

Mise au point sur le système binaire Tl–Te et affinement des structures de TlTe et Tl_5Te_3

ABDOULAYE ABBA TOURE, GABRIELLE KRA, ET ROSE EHOIE

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques,
22 B.P. 582 Abidjan 22, République de Côte d'Ivoire*

ET JOSETTE OLIVIER-FOURCADE ET JEAN-CLAUDE JUMAS

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA DO407 CNRS),
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène
Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France*

Received September 27, 1989; in revised form March 27, 1990

The Tl–Te system has been reinvestigated by thermal analysis and X-ray diffraction and the crystal structures of TlTe ($R = 0.059$) and Tl_5Te_3 ($R = 0.054$) have been redetermined. TlTe is tetragonal, space group $I4/mcm$ with $a = 12.961$ (4) Å, $c = 6.18$ (7) Å, and $Z = 16$. Tl_5Te_3 is tetragonal, space group $I4/m$ with $a = 8.917$ (3) Å, $c = 12.613$ (3) Å, and $Z = 4$. The TlTe structure can be described in terms of chains $[Te]_n$ (with short Te–Te atomic distances of 3.026 and 3.085 Å) connected by the Tl^I polyhedra coordination. The Tl_5Te_3 structure is built from TlTe₆ layers perpendicular to the c -axis and shows the simultaneous presence of Tl^I and Tl^{III}. The expanded formula of Tl_5Te_3 can be written as $Tl_5^I Tl^{III} Te_6$. © 1990 Academic Press, Inc.

1. Introduction

Dans le cadre d'une étude globale du système ternaire thallium–germanium–tellure, nous avons été amené à faire une mise au point sur le système binaire thallium–tellure. En effet, le diagramme de phases de ce système a été étudié par différents auteurs (1–9) dont les résultats ne sont pas toujours en accord sur la composition des phases présentes et sur la nature de leur fusion.

Les structures des trois phases Tl_2Te_3 (10), TlTe (11, 12) et Tl_5Te_3 (10, 13) ont été résolues antérieurement. Dans tous les cas, les facteurs de fiabilité R sont élevés et des désaccords sont mis en évidence.

Pour TlTe (11, 12), si le système cristallin (quadratique) et le groupe d'espace ($I4/$

mcm) ne sont pas controversés, il n'en est pas de même pour la répartition des atomes de tellure sur les sites $4b$ et $4d$. Pour Tl_5Te_3 deux groupes d'espace ont été publiés, $I4$ (13) et $I4/mcm$ (10), avec des répartitions atomiques différentes.

Nos résultats confirment ceux de Rabenau *et al.* (4). Nous retrouvons les composés:

- Tl_5Te_3 à fusion congruente à 450°C
- TeTe à décomposition péritectique à 298°C
- Tl_2Te_3 à décomposition péritectique à 230°C.

Les paramètres cristallographiques des différentes phases que nous avons obtenus sont comparés à ceux de la bibliographie dans le tableau I.

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES
BINAIRES DU SYSTÈME Tl-Te

Composé et type de fusion	Auteurs	Système cristallin et groupe d'espace	Paramètres (Å)	Z
Tl ₅ Te ₃ fc 450°C	Man <i>et al.</i> (13)	Quadratique $\bar{I}4$	$a = 8,92$ $c = 12,63$	4
	Burkhardt et Schubert (11)	Quadratique $I4/mcm$	$a = 8,829$ $c = 12,620$	4
	Nos travaux	Quadratique $I4/m$	$a = 8,917(3)$ $c = 12,613(3)$	4
TlTe dp 298°C	Burkhardt et Schubert (11)	Quadratique $I4/mcm$	$a = 12,954(3)$ $c = 6,178(3)$	16
	Weiss <i>et al.</i> (12)	Quadratique $I4/mcm$	$a = 12,95(1)$ $c = 6,18(1)$	16
	Nos travaux	Quadratique $I4/mcm$	$a = 12,961(4)$ $c = 6,18(7)$	16
Tl ₂ Te ₃ dp 230°C	Bhan et Schubert (10)	Monoclinique Cc	$a = 17,413$ $b = 6,552$ $c = 7,910$ $\beta = 133,16^\circ$	4
	Nos travaux	Monoclinique Cc	$a = 13,31$ $b = 6,55$ $c = 7,91$ $\beta = 107,42^\circ$	4

Note. fc indique fusion congruente; dp indique décomposition péritectique.

L'indexation des diffractogrammes de poudre des différents composés est donnée dans les tableaux II, III et IV.

2. Affinement des structures de TlTe et Tl₅Te₃

Les structures de TlTe et Tl₅Te₃ ont été affinées à partir des données de diffraction X sur monocristal.

Les monocristaux ont été obtenus par refroidissement lent (1°C/hr) des mélanges stoechiométriques depuis une température supérieure de 50°C à leurs températures de fusion (350°C pour TlTe et 500°C pour Tl₅Te₃) jusqu'à la température de 200°C où ils subissent un recuit d'une semaine.

TABLEAU II

DISTANCES RÉTICULAIRES OBSERVÉES (d_{obs}), CALCULÉES (d_{cal}), INTENSITÉS RELATIVES (I/I_0) DES DIFFÉRENTS PLANS DE DIFFRACTION DU DIAGRAMME DE POU-DRE RELATIF À Tl₂Te₃

$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0
$\bar{2} 0 2$	3,78	3,78	30
0 0 2	3,78	3,77	
0 2 0	3,28	3,27	10
4 0 0	3,176	3,172	9
$\frac{3}{2} 1 2$	2,9895	2,9873	
$1 \bar{1} 2$	2,9895	2,9849	34
$\frac{1}{2} 1 1$	2,9471	2,9446	44
2 0 2	2,8861	2,8864	58
$\frac{1}{2} 2 1$	2,8499	2,8482	100
$\frac{3}{2} 2 1$	2,5991	2,5992	8
$\frac{2}{2} 1 3$	2,4353	2,4339	25

TABLEAU III

DISTANCES RÉTICULAIRES OBSERVÉES (d_{obs}), CALCULÉES (d_{cal}), INTENSITÉS RELATIVES (I/I_0) DES DIFFÉRENTS PLANS DE DIFFRACTION DU DIAGRAMME DE POU-DRE RELATIF À TITE

hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0
2 1 1	4,20	4,22	8
4 0 0	3,23	3,24	15
3 2 1	3,10	3,11	62
0 0 2	3,084	3,091	43
3 3 0	3,049	3,055	12
1 1 2	2,9226	2,9285	10
4 2 0	2,8937	2,8981	89
4 1 1	2,7977	2,8081	100
2 0 2	2,7977	2,7895	
2 2 2	2,5577	2,5622	9
3 1 2	2,4641	2,4676	10
4 3 1	2,3841	2,3904	<5
5 2 1	2,2389	2,2427	21
3 3 2	2,1692	2,1726	14
6 0 0	2,1573	2,1601	<5
4 2 2	2,1103	2,1140	11
6 2 0	2,0459	2,0493	<5
6 3 1	1,8414	1,8441	8
5 5 0	1,8309	1,8329	19
7 1 0	1,8309	1,8329	
4 1 3	1,7209	1,7232	12
5 5 2	1,5747	1,5765	21
7 1 2	1,5747	1,5765	
8 2 0	1,5709	1,5717	18
8 1 1	1,5545	1,5558	5

Toutes les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD4 en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène rendue monochromatique par une lame de graphite. La stabilité des mesures d'intensité et de l'orientation du cristal dans le temps a été périodiquement contrôlée à l'aide de réflexions standards distribuées dans tout l'espace réciproque. Pour minimiser les erreurs dues à l'absorption, l'enregistrement des intensités a été effectué au minimum d'absorption en tenant compte de la morphologie des monocristaux utilisés.

Les données ainsi enregistrées ont été

corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et des erreurs dues à l'absorption, à l'aide du programme de calcul DATAPH (14) qui tient compte de la morphologie et des dimensions du cristal utilisé. Les facteurs de diffusion atomiques que nous avons utilisés sont ceux donnés par "International Tables for X-Ray Crystallography" (15).

Les conditions expérimentales d'enregistrement des intensités de diffraction et les résultats des affinements relatifs à TITE et Tl_5Te_3 sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU IV

DISTANCES RÉTICULAIRES OBSERVÉES (d_{obs}), CALCULÉES (d_{cal}), INTENSITÉS RELATIVES (I/I_0) DES DIFFÉRENTS PLANS DE DIFFRACTION DU DIAGRAMME DE POU-DRE RELATIF À Tl_5Te_3

hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0
2 1 1	3,80	3,80	<5
1 0 3	3,80	3,80	
2 2 0	3,15	3,15	<5
0 0 4	3,15	3,15	
3 0 1	2,891	2,893	100
2 1 3	2,891	2,893	
3 1 0	2,8189	2,8198	
2 2 2	2,8189	2,8198	72
1 1 4	2,8189	2,8199	
3 1 2	2,5732	2,5742	6
2 0 4	2,5732	2,5744	
4 0 0	2,2285	2,2292	18
2 2 4	2,2285	2,2295	
4 1 1	2,1303	2,1316	<5
3 2 3	2,1303	2,1317	
3 3 0	2,1019	2,1017	8
4 0 2	2,1019	2,1018	
3 1 4	2,1019	2,1019	
4 1 3	1,9231	1,9232	12
3 0 5	1,9231	1,9233	
4 0 4	1,8202	1,8203	<5
5 1 2	1,6852	1,6852	
4 2 4	1,6852	1,6852	10
3 1 6	1,6852	1,6852	
5 2 1	1,6415	1,6418	
4 3 3	1,6415	1,6418	<5
5 0 3	1,6415	1,6418	

TABLEAU V
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES D'ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS DE DIFFRACTION ET
RÉSULTATS DES AFFINEMENTS RELATIFS À TITe ET Tl_5Te_3

Mesures d'intensités	TITe	Tl_5Te_3
Morphologie du cristal	Bâtonnet	Bâtonnet
Balayage	$\omega - 4/3\theta$	$\omega - \theta$
Largueur de balayage (°)	$1,20 + \text{tg } \theta$	$1,20 + \text{tg } \theta$
Vitesse de balayage	Variable avec l'intensité	Variable avec l'intensité
Mode	"bisect"	"bisect"
Domaine angulaire ($2\theta^\circ$)	4-60	4-60
Nombre de réflexions mesurées	437	455
Stabilité des intensités des réflexions standards (%)	± 4	± 4
Résultats des affinements		
Nombre de réflexions utilisées avec $\sigma(I)/I \leq 0,30$	198	175
Affinement isotrope		
Nombre de variables	8	12
R	0,076	0,070
Affinement anisotrope		
Nombre de variables	15	22
R	0,059	0,054

(2.a) TITe

La structure de TITe a été affinée dans le groupe d'espace $I4/mcm$ en utilisant comme données de base les positions atomiques données par Weiss *et al.* (12). En fin d'affinement, la valeur de R converge vers 0,059

TABLEAU VI
PARAMÈTRES FINALS POUR TITe (ÉCARTS-TYPES
ENTRE PARENTHÈSES)

Atomes:	Tl	Te(1)	Te(2)	Te(3)
Positions:	16k	8h	4d	4a
x/a:	0,7704(1)	0,1655(3)	0,5	0
y/b:	0,0796(1)	0,3345(3)	0	0
z/c:	0,5	0	0	0,25
$B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle $ (Å ²):	2,32(7)	1,7(1)	1,2(1)	1,5(1)
U_{11} :	237(17)	161(17)	85(20)	178(20)
U_{22} :	237(17)	161(17)	85(20)	178(20)
U_{33} :	347(19)	173(19)	173(19)	231(19)
U_{12} :	153(17)	119(17)	119(17)	0
U_{13} :	0	0	0	0
U_{23} :	0	0	0	0

Note. Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp(-2\pi^2(k^2a^*U_{11} + k^2b^*U_{22} + l^2c^*U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23}))$. Les coefficients U_{ij} sont $\times 10^4$.

pour les 198 réflexions utilisées (tableau V). Les paramètres atomiques finals et les facteurs de température correspondants sont consignés dans le tableau VI.

(2.b) Tl_5Te_3

Au cours de l'étude cristallographique préliminaire, les conditions d'existence relevées pour hkl ($h + k + l = 2n$) compatibles avec les seuls groupes d'espaces possibles $I4/m$, $I4$, $I\bar{4}$, $I422$, $I4mm$, $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$ et $I4mmm$ ont permis d'éliminer le groupe d'espace $I4/mcm$ proposé antérieurement (9).

Afin de choisir entre les divers groupes d'espaces possibles, nous avons analysé la distribution statistique des modules des facteurs de structures normalisés (16). Les tests statistiques reportés dans le tableau VII permettent d'éliminer tous les groupes d'espaces noncentrosymétriques et notamment le groupe $I\bar{4}$ proposé par Man *et al.* (13).

TABLEAU VII
TESTS STATISTIQUES SUR LES VALEURS DES FAC-
TEURS DE STRUCTURE NORMALISÉS E POUR Tl₅Te₃

	Valeurs observées	Valeurs calculées	
		Groupe centrosymétrique	Groupe noncentrosymétrique
$\langle E \rangle$	0,719	0,798	0,886
$\langle E^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000
$\langle E^3 \rangle$	1,889	1,596	1,329
$\langle E^4 \rangle$	4,297	3,000	2,000
$\langle E^5 \rangle$	10,954	6,383	3,323
$\langle E^6 \rangle$	30,082	15,000	6,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	1,134	0,968	0,736
$\langle (E^2 - 1)^2 \rangle$	3,297	2,000	1,000
$\langle (E^2 - 1)^3 \rangle$	19,192	8,000	2,000
$\langle (E^2 - 1 ^3) \rangle$	20,062	8,691	2,415

Parmi les deux groupes d'espace possibles $I4/m$ et $I4/mmm$, seul le groupe $I4/m$ permet la répartition relative des atomes proposée antérieurement. L'affinement a donc été conduit dans le groupe d'espace centrosymétrique $I4/m$ et la répartition des atomes Tl et Te dans les différents sites occupés a été réalisée de sorte que les facteurs de température aient des valeurs homogènes. En fin d'affinement, la valeur de R converge vers 0,054 et une synthèse différence de Fourier tridimensionnelle ne laisse

apparaître que des résidus faibles, correspondants à $2,6 e/\text{Å}^3$, au voisinage des atomes de thallium. Les paramètres atomiques finals sont rassemblés dans le tableau VIII avec les facteurs de température correspondants.

On remarque que la répartition des atomes correspond à celle proposée par Man *et al.* (13) avec réduction des deux sites 8g [0,324 0,143 0,170 et 0,153 0,364 0,334] du groupe d'espace $I\bar{4}$ en un seul site 16i [0,3257 0,1475 0,1590] dans le groupe d'espace $I4/m$.

3. Description et discussion des structures de TlTe et Tl₅Te₃

(3.a) TlTe

Les distances interatomiques caractéristiques sont reportées dans le tableau IX.

En ne retenant pour les distances Te-Te que les valeurs inférieures ou égales à 3,085 Å, il est possible de décrire la structure de TlTe à partir d'enchaînements Te-Te. Ainsi, les atomes Te(3) forment des chaînes infinies $[\text{Te}(3)]_n$, linéaires, parallèles à l'axe c et se projetant sur le plan (a, b) aux sommets et au centre de la maille (fig. 1a). Les distances Te(3)-Te(3) le long de ces chaînes

TABLEAU VIII
PARAMÈTRES FINALS POUR Tl₅Te₃ (ÉCARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

Atomes:	Tl(1)	Tl(2)	Tl(3)	Te(1)	Te(2)
Positions:	16i	2b	2a	4e	8h
x/a :	0,3527(3)	0	0	0	0,3410(6)
y/b :	0,1475(3)	0	0	0	0,1596(5)
z/c :	0,1590	0,50	0	0,2493(7)	0,50
$B = [8\pi^2 \langle U^2 \rangle]$ (Å ²):	2,51(6)	2,0(1)	2,0(1)	1,7(1)	1,6(1)
U_{11} :	318(12)	241(40)	241(40)	161(40)	165(28)
U_{22} :	314(16)	241(40)	241(40)	161(40)	145(28)
U_{33} :	338(16)	265(32)	273(32)	290(32)	282(34)
U_{12} :	129(24)	0	0	0	64(48)
U_{13} :	34(23)	0	0	0	0
U_{23} :	57(23)	0	0	0	0

Note. $U_{ij} \times 10^4$.

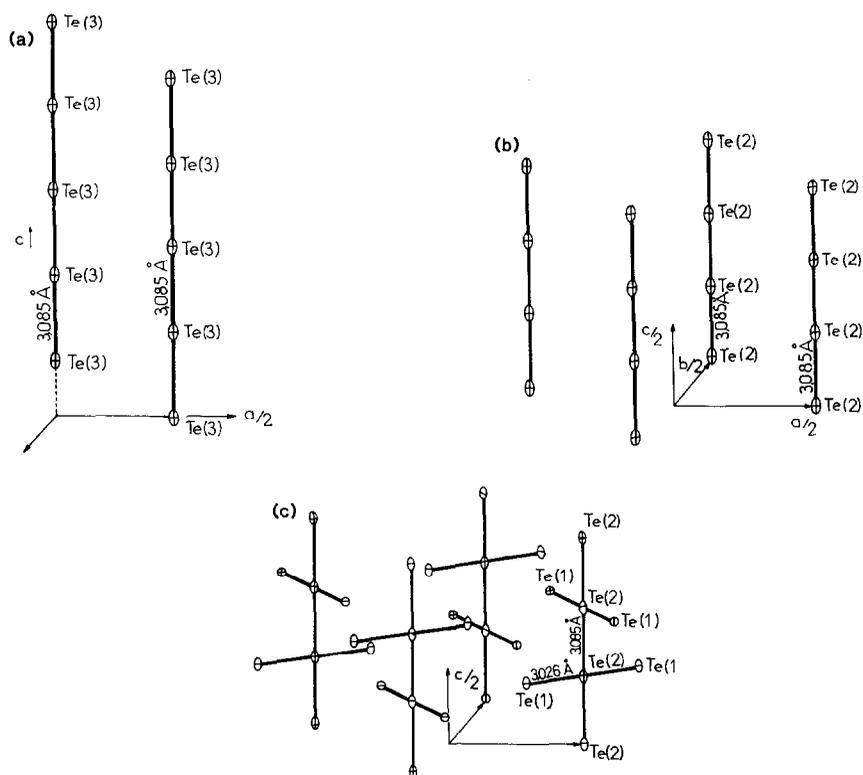


FIG. 1. (a) Chaînes $[\text{Te}(3)]_n$ dans la structure de TlTe . (b) Chaînes $[\text{Te}(2)]_n$ dans la structure de TlTe . (c) Fragments de chaînes $\text{Te}(1)\text{-Te}(2)\text{-Te}(1)$ dans la structure de TlTe .

TABLEAU IX

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DE LA STRUCTURE DE TlTe (ÉCARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

$\text{Te}(1)\text{-Te}(2)$	3,026(5)		
$\text{Te}(1)\text{-Tl}$	$3,398(5) \times 2$		
$\text{Te}(1)\text{-Tl}$	$3,449(5) \times 2$	$\text{Tl}\text{-Te}(1)$	3,398(5)
$\text{Te}(1)\text{-Tl}$	$3,550(5) \times 4$	$\text{Tl}\text{-Te}(1)$	3,449(5)
		$\text{Tl}\text{-Tl}$	3,494(4)
$\text{Te}(2)\text{-Te}(1)$	$3,026(5) \times 2$	$\text{Tl}\text{-Te}(3)$	$3,497(3) \times 2$
$\text{Te}(2)\text{-Te}(2)$	$3,085(5) \times 2$	$\text{Tl}\text{-Te}(1)$	$3,550(5) \times 2$
$\text{Te}(2)\text{-Tl}$	$3,648(3) \times 4$	$\text{Tl}\text{-Te}(2)$	3,648(3)
		$\text{Tl}\text{-Tl}$	$3,709(4) \times 2$
$\text{Te}(3)\text{-Te}(3)$	$3,085(5) \times 2$		
$\text{Te}(3)\text{-Tl}$	$3,497(3) \times 8$		

TABLEAU X

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DE LA STRUCTURE DE Tl_5Te_3 (ÉCARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

$\text{Tl}(1)\text{-Te}(2)$	3,155(5)	$\text{Tl}(2)\text{-Te}(1)$	$3,158(9) \times 2$
$\text{Tl}(1)\text{-Te}(2)$	3,389(5)	$\text{Tl}(2)\text{-Te}(2)$	$3,356(5) \times 4$
$\text{Tl}(1)\text{-Te}(2)$	3,392(5)		
$\text{Tl}(1)\text{-Tl}(1)$	3,458(5)	$\text{Tl}(3)\text{-Te}(1)$	$3,142(9) \times 2$
$\text{Tl}(1)\text{-Tl}(1)$	$3,488(4) \times 2$	$\text{Tl}(3)\text{-Te}(2)$	$3,349(5) \times 4$
$\text{Tl}(1)\text{-Te}(1)$	3,593(4)		
$\text{Tl}(1)\text{-Te}(1)$	3,596(4)		
$\text{Te}(1)\text{-Tl}(3)$	3,142(9)	$\text{Te}(2)\text{-Tl}(1)$	$3,155(5) \times 2$
$\text{Te}(1)\text{-Tl}(2)$	3,158(9)	$\text{Te}(2)\text{-Tl}(3)$	3,349(5)
$\text{Te}(1)\text{-Tl}(1)$	$3,593(4) \times 4$	$\text{Te}(2)\text{-Tl}(2)$	3,356(5)
$\text{Te}(1)\text{-Tl}(1)$	$3,596(4) \times 4$	$\text{Te}(2)\text{-Tl}(1)$	$3,389(5) \times 2$
		$\text{Te}(2)\text{-Tl}(1)$	$3,392(4) \times 2$

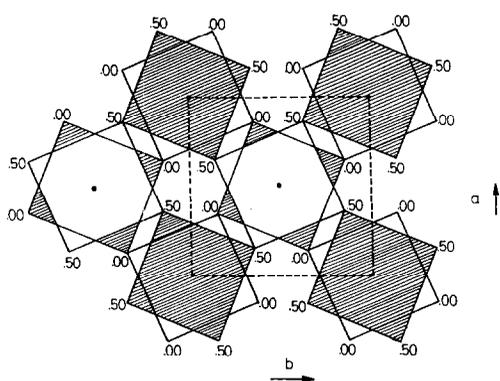


FIG. 2. Enchaînement d'octaèdres de tellure dans la structure de Tl_5Te_3 . (□) Base de l'octaèdre de Te autour de Tl (2); (▨) base de l'octaèdre de Te autour de Tl(3).

ont pour valeur la moitié du paramètre c , soit $3,085 \text{ \AA}$.

Les atomes de Te(2) forment des chaînes équivalentes également linéaires et parallèles à l'axe c avec des distances Te(2)–Te(2) de $3,085 \text{ \AA}$. Ces chaînes $[Te(2)]_n$, se projettent sur le plan (a, b) aux milieux des arêtes (fig. 1b). Perpendiculairement à ces chaînes $[Te(2)]_n$ et alternativement tournées de 90° , des fractions linéaires Te(1)–Te(2)–Te(1) se développent avec des

longueurs de liaison Te(2)–Te(1) encore plus courtes: $3,026 \text{ \AA}$ (fig. 1c).

Les chaînes infinies $[Te(3)]_n$, et $[Te(2)]_n$ sont reliées par l'intermédiaire des polyèdres de coordination des atomes de thallium qui contribuent à assurer la cohésion de la structure.

(3.b) Tl_5Te_3

Les distances interatomiques caractéristiques sont rassemblées dans le tableau X.

Les environnements des atomes Tl(2) et Tl(3) peuvent être décrits de façon identique: ils sont constitués par six atomes de tellure qui forment un octaèdre légèrement déformé.

La structure peut être considérée comme un enchaînement d'octaèdres disposés en couches perpendiculaires à l'axe c , le passage d'une couche à l'autre étant obtenue par rotation de 45° (fig. 2). Dans une couche, un octaèdre d'un type donné partage quatre sommets avec quatre octaèdres de l'autre type, les deux autres sommets servant à relier les couches entre elles.

La charpente ainsi constituée (fig. 2) délimite dans le réseau des tunnels à l'intérieur desquels se placent les atomes de Tl(1). Ces derniers présentent alors un environnement plus complexe constitué par cinq atomes de tellure situés à des distances comprises entre $3,155$ et $3,596 \text{ \AA}$ et trois atomes de thallium à des distances comprises entre $3,458$ et $3,488 \text{ \AA}$ (tableau X et figure 3).

Les environnements des atomes de tellure sont représentés sur la figure 4. Pour Te(1), il est constitué par 10 atomes de thallium situés à des distances comprises entre $3,142$ et $3,596 \text{ \AA}$ (fig. 4a). Pour Te(2), il est constitué par 8 atomes de thallium situés à des distances comprises entre $3,155$ et $3,389 \text{ \AA}$ (fig. 4b).

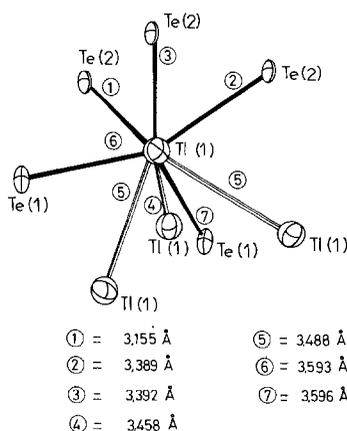


FIG. 3. Environnements de Tl(1) dans la structure de Tl_5Te_3 .

4. Conclusions

Dans la structure de TlTe l'existence de liaisons Te–Te de longueurs légèrement su-

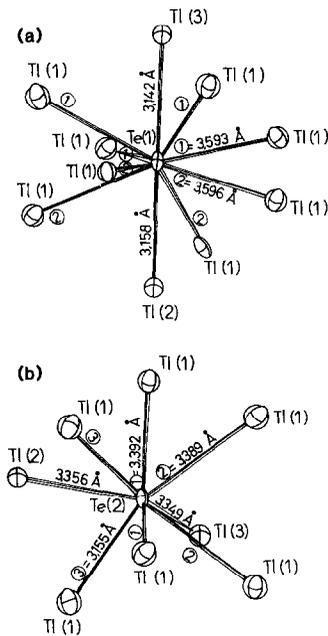


FIG. 4. Environnements des atomes de tellure dans la structure de Tl_5Te_3 .

périeures à celles rencontrées de 2,835 Å dans la structure du tellure élément (17) permet d'expliquer la présence exclusive du thallium au degré d'oxydation I. En effet dans chaque maille il existe deux chaînes $[Te(3)]_2^{2-}$ et deux "barreaux d'échelle" $[Te(1)-Te(2)-Te(1)]_2^{6-}$ qui conduisent à un total de 16 charges négatives. L'équilibre est alors réalisé par les 16 thallium +I présents dans la structure. Leurs environnements, caractéristiques des éléments à paire électronique non liée confirme cette hypothèse.

Dans le cas de Tl_5Te_3 l'absence de liaisons Te-Te implique la présence des deux degrés d'oxydation +I et +III pour le thallium et conduit à écrire la formule développée $Tl_5^{III}Tl^{I}Te_6$. Les 16 Tl(1) correspondant alors au degré d'oxydation I du Tl avec des environnements caractéristiques (fig. 3) d'élé-

ments à paire électronique non liée. Dans les deux sites octaédriques on doit alors envisager la présence simultanée de deux atomes de thallium au degré +I et deux au degré +III. Cette hypothèse est actuellement en cours de vérification d'un point de vue chimique par l'étude de substitutions Tl^{III} , Sb^{III} ou Tl^{I} , Bi^{III} .

References

1. M. HANSEN, "Constitution of Binary Alloys," 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1958).
2. M. CHIKASHIGE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **78**, 68 (1912).
3. H. HAHN ET W. KLINGLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **260**, 110 (1949).
4. A. RABENAU, A. STEGHERR, ET P. ECKERLIN, *Z. Metallkde.* **51**, 295 (1960).
5. T. S. KKABRE, Thèse de Doctorat ès Science, No. CNRS A O 10 112, Université Paris VI (1974).
6. R. CASTANET, C. BERGMAN, M. L. MICHEL, ET H. V. KEHIAIAN, *Z. Metallkde.* **68**, 342 (1977).
7. M. M. ASADOV, M. B. BABANLY, ET A. A. KULIEV, *Neorg. Mater.* **13**(8), 1407 (1977).
8. R. CHAMI, Thèse de Spécialité, USTL Montpellier (1983).
9. M. B. BABANLY, A. A. GOTUK, ET A. A. KULIEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **15**, 1292 (1979).
10. S. BHAN ET K. SCHUBERT, *J. Less-Common Met.* **20**, 229 (1970).
11. K. BURKHARDT ET K. SCHUBERT, *J. Less-Common Met.* **18**, 426 (1969).
12. J. WEIS, H. SCHAFFER, B. EISENMANN, ET G. SCHON, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **29**, 585 (1974).
13. L. I. MAN, R. M. IMAMOV, ET Z. G. PINSKER, *Sov. Phys. Crystallogr. Engl. Transl.* **16**(1), 94 (1971).
14. P. COPPENS ET W. C. HAMILTON, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973 (1968).
15. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. I, Kynoch Press, Birmingham, England (1965).
16. J. KARLE ET I. L. KARLE, *Acta Crystallogr.* **21**, 849 (1966).
17. P. CHERIN ET P. UNGER, *Acta Crystallogr.* **23**, 670 (1967).