

Étude Cristallographique de l'Arsénotellure de Zirconium Quadratique

A. MOSSET ET Y. JEANNIN

U.E.R. de Chimie Inorganique, et Laboratoire Associé au CNRS n° 160, Université P. Sabatier, Toulouse, Cedex 31077, France

Received September 20, 1972

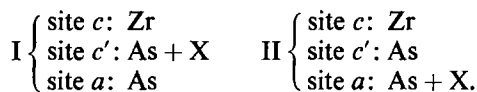
Les monocristaux d'arsénotellure de zirconium (type PbFCl) sont préparés par synthèse directe à partir des éléments. L'analyse chimique donne $As/Zr = 1.43 \pm 0.02$ et $Te/Zr = 0.46 \pm 0.01$, en atomes. Les paramètres sont: $a = 3.82 \pm 0.01$ Å et $c = 8.17 \pm 0.02$ Å. La densité mesurée est égale à 7.14 ± 0.05 . La maille correspond ainsi à $Zr_{2.00}As_{2.86}Te_{0.92}$. La structure a été résolue à partir de 227 observations faites, à température ambiante, sur un monocristal. Le rapport R final est égal à 0.081, en excluant les taches nulles. Une partie de l'arsenic occupe entièrement un site et le reste un second dont l'occupation est complétée par le zirconium. Le troisième site est occupé, mais non rempli, par le reste de zirconium et le tellure.

Single crystals of zirconium arsenotelluride (PbFCl type) have been prepared by direct synthesis from the elements. Chemical analysis gives: $As/Zr = 1.43 \pm 0.02$ and $Te/Zr = 0.46 \pm 0.01$, in atoms. Lattice constants are: $a = 3.82 \pm 0.01$ Å and $c = 8.17 \pm 0.02$ Å. Experimental density is equal to 7.14 ± 0.05 . Unit cell thus contains $Zr_{2.00}As_{2.86}Te_{0.92}$. The structure has been solved with 227 reflections of a single crystal recorded at room temperature. The final R factor is 0.081, excluding zero reflections. Part of the arsenic atoms fills a site and the remainder is located in a second site, the occupation of which is completed by a part of zirconium atoms. The third site is occupied, but not filled, by the tellurium atoms and the remainder of zirconium atoms.

Introduction

Le zirconium se combine avec deux éléments non-métalliques, l'un de la Colonne IV ou V et l'autre de la Colonne VI, pour donner des combinaisons ternaires. Onken, Vierheilig, et Hahn (1), Klein, Haneveld et Jellinek (2) ont ainsi étudié les silico et germanochalcogénures de zirconium. Barthelat, Jeannin, et Rancurel (3) se sont intéressés aux arsénochalcogénures. Dans le système Zr-As-chalcogène, il existe deux phases pour chaque système ternaire: une phase quadratique cristallisant comme PbFCl et une phase orthorhombique. Les structures de l'arsénosulfure et de l'arsénoséléniure quadratiques ainsi que la structure caractéristique de la phase orthorhombique, étudiée sur l'arsénotellure, ont été décrites dans des publications précédentes (4, 5).

L'étude de l'arsénosulfure et de l'arsénoséléniure quadratiques n'a pas permis de choisir avec certitude entre les deux solutions suivantes:



En effet la répartition des atomes est telle que les nombres d'électrons placés sur les sites c' et a sont très voisins. Il a donc paru intéressant de résoudre la structure de l'arsénotellure quadratique pour essayer de lever cette ambiguïté, le tellure possédant beaucoup plus d'électrons. Cette étude permet par ailleurs d'avoir une vue d'ensemble sur l'évolution de la structure des arsénochalcogénures de zirconium dans la série soufre, sélénium, tellure.

Méthodes Expérimentales

Les cristaux d'arsénotellure de zirconium quadratique sont préparés par synthèse directe à partir des éléments en poudre. Ceux-ci sont pesés dans les rapports en atomes: $As/Zr = 1.5$ et $Te/Zr = 0.5$. Ces rapports, vérifiés par des essais

préliminaires, ont été choisis parce qu'ils conduisent à un produit homogène. Les éléments sont placés dans un tube de silice recouvert intérieurement d'une mince pellicule de carbone. Cette pellicule est obtenue par craquage d'acétone à 1000°C; elle permet d'éviter l'attaque de la paroi de silice qui conduit notamment à la formation de zircon ou de silicotellurure de zirconium. L'enceinte réactionnelle est vidée de toute atmosphère puis scellée. La pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-5} Torr.

Le traitement thermique comporte un préchauffage de 24 h à 500°C, suivi d'un chauffage d'homogénéisation de 15 jours à 1000°C. La croissance des monocristaux est favorisée par l'introduction de 30 mg d'iode bisublimé dans l'enceinte réactionnelle (6) et par l'établissement d'un faible gradient de température: 950–1000°C.

Afin de s'assurer que le composé préparé correspond bien aux proportions initiales, l'analyse chimique des cristaux est réalisée par spectrophotométrie d'absorption. 100 mg de cristaux, c'est à dire environ 100 cristaux, sont nécessaires. La mise en solution est effectuée par attaque sulfonitrique. L'arsenic est dosé à l'état d'arsénimolybdate après complexation du zirconium par des ions fluorures. Le zirconium est dosé par l'alizarine S et le tellure par la thiourée. Cette analyse conduit aux rapports en atomes suivants: $As/Zr = 1.43 \pm 0.02$ et $Te/Zr = 0.46 \pm 0.01$. Si ces rapports sont comparés aux proportions initiales, il apparait que les cristaux ont presque la composition de départ. Deux causes peuvent être invoquées pour expliquer cette légère différence. D'une part, l'arsenic n'est pas entièrement consommé par la réaction, quelle que soit la quantité de cet élément présente au départ. D'autre part, une quantité non négligeable de zirconium est consommée par des réactions parasites qui ne peuvent pas être totalement évitées.

La mesure de la densité des cristaux est réalisée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans le 1,1,2,2-tétrabromoéthane. La valeur trouvée, 7.14 ± 0.05 , conduit, si l'on tient compte des rapports trouvés par analyse chimique, au contenu de la maille: $Zr_{2.00}As_{2.86}Te_{0.92}$. Il semble donc que cette structure ait un caractère lacunaire.

Les paramètres du cristal étudié sont: $a = 3.82 \pm 0.01$ Å et $c = 8.71 \pm 0.02$ Å.

Le cristal utilisé, ayant à l'origine la forme d'une plaquette rectangulaire, est érodé jusqu'à obtenir un ellipsoïde. En effet, le tellure et

l'arsenic absorbent très fortement le rayonnement du molybdène. Il en résulte pour μ la valeur de 315 cm^{-1} particulièrement élevée. Or les corrections d'absorption sont plus valablement calculées pour un cristal ayant une forme bien définie, ce qui n'est pas le cas d'un cristal trouvé dans un tube de préparation. Les dimensions de l'ellipsoïde à trois axes obtenus sont: $2a = 0.35 \text{ mm}$, $2b = 0.47 \text{ mm}$, $2c = 0.22 \text{ mm}$.

Cet ellipsoïde est monté sur un cercle d'Euler-STOE d'un diamètre de 300 mm. 227 observations (hkl) indépendantes sont enregistrées à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre manuel à quatre cercles. L'enregistrement se fait avec un balayage $\theta-2\theta$, à la vitesse de $0.41^\circ/100 \text{ sec}$. Le balayage en θ est variable et calculé de façon à tenir compte de la dispersion $K\alpha_1-K\alpha_2$ en fonction de l'angle de Bragg. Le fond continu est mesuré, en position fixe, pendant 20 sec avant la tache et pendant 20 sec après la tache. L'intensité diffractée est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillations devant lequel est placée une pastille de pentoxyde de diniobium afin de filtrer le rayonnement $K\beta$. A ce compteur est associé un analyseur d'impulsions centré sur l'énergie $K\alpha$ du molybdène et réglé pour compter 90% de l'intensité. L'angle de "take off" est égal à 2° . Pendant les mesures, les intensités de trois taches prises comme étalons sont enregistrées périodiquement afin de s'assurer que le cristal ne se dérègle pas. Pour chaque facteur de structure calculé, un écart standard est déterminé (7), écart dont l'inverse sert de pondération dans les calculs par moindres carrés.

Détermination de la Structure

Les positions atomiques déterminées grâce à une série tridimensionnelle de Patterson sont les mêmes que celles déjà trouvées pour l'arsénosulfure et l'arsénoséléniure. Rappelons que, pour ces deux composés, il n'a pas été possible de choisir entre les deux solutions:

$$\text{I} \begin{cases} \text{site } c: \text{Zr} \\ \text{site } c': \text{As} + \text{X} \\ \text{site } a: \text{As} \end{cases} \quad \text{II} \begin{cases} \text{site } c: \text{Zr} \\ \text{site } c': \text{As} \\ \text{site } a: \text{As} + \text{X} \end{cases}$$

Dans le cas de l'arsénotellurure, on aurait pu penser lever cette ambiguïté. En effet, la répartition I conduit à un facteur R égal à 0.226. La répartition II conduit à un facteur R égal à 0.175. Dans ce calcul d'affinement et dans ceux qui suivent (8), on considère que le site occupé

statistiquement par l'arsenic et le chalcogène est en fait occupé par un atome fictif dont le facteur atomique de diffusion est égal à :

$$(\text{FAD})_{\text{AsX}} = \frac{\alpha(\text{FAD})_{\text{As}} + \beta(\text{FAD})_{\text{X}}}{\alpha + \beta},$$

α et β étant le nombre d'atomes de chaque espèce sur le site considéré.

Une série d'essais systématiques est alors entreprise afin de préciser la meilleure répartition des différents atomes. Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus pour la répartition suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \text{site } c' : 2.00 \text{ Zr} \\ \text{site } c : 1.35 \text{ As} \\ \text{site } a : 0.77 \text{ As} + 0.51 \text{ Te} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2.66 \text{ atomes} \\ \text{non métalliques} \end{array}$$

Mais les quantités d'arsenic et de tellure (2.12 As et 0.51 Te) occupant ce site sont très différentes de celles déterminées par l'analyse et les mesures de densité (2.86 As et 0.92 Te). Par ailleurs, le facteur R se stabilise à 0.163, valeur élevée.

On a pensé améliorer ces résultats en reconsidérant les corrections d'absorption. La méthode de calcul de ces corrections [Wehe, Busing, et Levy (9)] est fondée sur l'utilisation des polynômes de Legendre. Si on augmente l'ordre n de ces polynômes, la précision du calcul augmente et ce d'autant plus que le coefficient d'absorption μ est élevé. C'est pourquoi plusieurs corrections avec des valeurs de n croissantes ont été faites. On constate que l'accroissement de n entraîne une diminution très nette du facteur R (Fig. 1). La suite des calculs est conduite avec $n = 15$, la capacité de mémoire de l'ordinateur utilisé ne permettant pas d'aller au-delà de cette valeur.

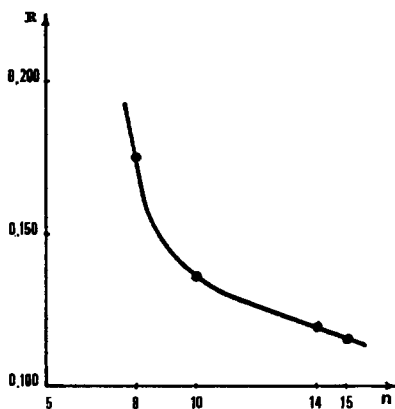


FIG. 1. Variation du facteur R en fonction de n .

Le facteur R se stabilise à 0.100 et la répartition des atomes est la suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \text{site } c' : 2.00 \text{ Zr} \\ \text{site } c : 1.84 \text{ As} \\ \text{site } a : 1.47 (\text{As} + \text{Te}) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3.31 \text{ atomes} \\ \text{non métalliques} \end{array}$$

Ces valeurs sont fort différentes de ce qu'elles étaient avec des corrections d'absorption moins poussées. S'il en était besoin, ceci vérifie l'importance de ces corrections.

Mais une difficulté surgit alors : le facteur de température isotrope du site c' , occupé par le zirconium, devient négatif ($\beta = -0.055$), indiquant que le nombre d'électrons placés sur ce site est trop faible. Le tellure étant l'espèce la plus riche en électrons, trois hypothèses sont envisageables pour l'occupation de ce site c' :

- occupation de ce site par le tellure seul ;
- occupation statistique par le zirconium et le tellure ;
- occupation statistique par l'arsenic et le tellure.

L'analyse chimique et les mesures de densité conduisent à 0.92 atome de tellure par maille. Le nombre d'électrons apportés par cette espèce est inférieur au nombre d'électrons déjà présents (deux atomes de zirconium soit 80 électrons). Donc la première solution ne convient pas. Deux séries d'essais systématiques ont été faites à partir des deux autres hypothèses. Pour l'occupation statistique du site c' par l'arsenic et le tellure, le facteur de température isotrope reste négatif : $\beta = -0.037$. Pour l'occupation statistique par le zirconium et le tellure, β devient positif et égal à 0.121. Par conséquent, la deuxième hypothèse a été retenue comme la solution la plus acceptable. On arrive ainsi à la répartition :

$$\left. \begin{array}{l} \text{site } c' : 0.86 \text{ Zr} + 0.91 \text{ Te} + 0.23 \square \\ \text{site } c : 1.15 \text{ Zr} + 0.85 \text{ As} \\ \text{site } a : 2.00 \text{ As} \end{array} \right\}$$

Le facteur R , égal à 0.093, s'abaisse peu par rapport aux essais précédents, mais le fait que le facteur de température isotrope du site c' se soit stabilisé à une valeur positive convenable paraît être une preuve suffisante de l'exactitude de cette répartition.

Il n'est évidemment pas possible, dans ces calculs par moindres carrés, de faire varier en même temps les occupations des trois sites. Des essais ont montré que le site a est rempli. Donc, dans le calcul d'affinement final, son occupation correspondant à deux atomes d'arsenic est maintenue fixe. Les occupations des sites c et c' ,

TABLEAU III
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

	Zr-Te	Zr-Te	Zr-As	As-As	Zr-Zr Te-Te
Arsénosulfure ^a	2.814(7) ^b	2.708(12)	2.830(1)	2.563(7)	3.624(5)
Arsénoséléniure	2.886(5)	2.805(14)	2.847(2)	2.647(4)	3.744(5)
	(Zr,As)-(Zr,Te) ^c	(Zr,As)-(Zr,Te)	(Zr,As)-As		(Zr,Te)-(Zr,Te) (Zr,Te)-(Zr,Te)
Arsénotellurure	2.935(8)	2.876(6)	2.856(2)	2.701(7)	3.82(2) 3.330(4)

^a Les distances interatomiques dans l'arsénosulfure et l'arsénoséléniure ont été déterminées par Barthelat et Jeannin (4).

^b L'écart standard, mentionné entre parenthèses, affecte le dernier chiffre de la valeur indiquée.

^c Les symboles du type (Zr,As) signifient que le site est occupé statistiquement par les deux espèces atomiques Zr et As.

Discussion

Le contenu de la maille, trouvé par rayons X, est $Zr_{2,00}As_{2,85 \pm 0,02}Te_{0,91 \pm 0,02}$, ce qui donne une densité calculée égale à 7.10. Rappelons que l'analyse des cristaux et les mesures de densité donnent $Zr_{2,00 \pm 0,04}As_{2,86 \pm 0,04}Te_{0,92 \pm 0,02}$ et $d = 7.14 \pm 0.05$. Nous avons ainsi une très bonne concordance entre ces deux groupes de résultats.

Il est intéressant de comparer ce contenu de maille avec ceux déterminés pour l'arsénosulfure et l'arsénoséléniure (Tableau IV). Le nombre d'atomes de métal par maille reste constant dans la série soufre \rightarrow sélénium \rightarrow tellure, alors que le nombre d'atomes de non-métal augmente régulièrement: 2.87 \rightarrow 3.45 \rightarrow 3.75. Cette variation est due à une augmentation de la teneur en arsenic tandis que la quantité de chalcogène reste, en première approximation, constante. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la taille du chalcogène qui se traduit par un agrandissement de la maille entraînant des possibilités accrues pour l'arsenic de se placer dans la maille.

En effet, dans les trois cas, le plan de base de la

maille quadratique (Fig. 2) est occupé uniquement par de l'arsenic à raison de:

- 1.15 atomes dans l'arsénosulfure;
- 1.56 atomes dans l'arsénoséléniure;
- 2.00 atomes dans l'arsénotellurure.

Or le paramètre a , qui correspond à un contact As-As s'établissant suivant la diagonale du plan de base, augmente en même temps que la taille

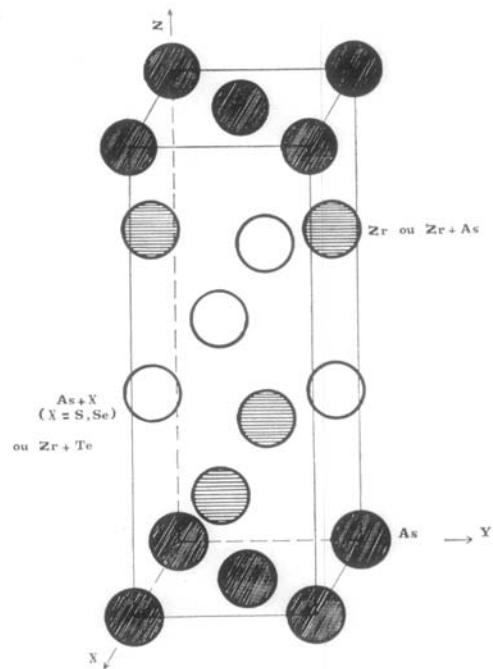


FIG. 2. Structure cristalline des arsénochalcogénures de zirconium quadratiques.

TABLEAU IV

CONTENUS DE MAILLE DES ARSÉNOCHALCOGÉNURES
DE ZIRCONIUM QUADRATIQUES

Analyse	Rayons X
$Zr_{2,00}As_{2,14}S_{1,02}$	$Zr_{2,00}As_{1,87}S_{1,00}$
$Zr_{2,00}As_{2,36}Se_{1,18}$	$Zr_{2,00}As_{2,30}Se_{1,15}$
$Zr_{2,00}As_{2,86}Te_{0,92}$	$Zr_{2,00}As_{2,85}Te_{0,91}$

du chalcogène (Tableau V). Par conséquent, il est clair que, dans la série soufre → sélénium → tellure, la place disponible pour l'arsenic augmente, et il est logique que l'occupation du site correspondant augmente en conséquence. Nous allons maintenant discuter les environnements des différents atomes.

1. Environnement du site *a*

Dans le plan de base, la distance As-As soulève une question intéressante. Pour les trois arsénochalcogénures, elle reste sensiblement comparable à celle trouvée pour le réalgar. Ceci se maintient en dépit de la grande variation du remplissage du site *a*. On peut en conclure qu'il existe une liaison chimique arsenic-arsenic, analogue à celle du réalgar, liaison qui serait à la base de la construction du cristal. Toutefois, dans l'arsenic élémentaire, la longueur de liaison, d'ordre 1 puisque l'arsenic est tricoordiné, est égale à 2.51 Å. Par conséquent, dans les arsénochalcogénures, l'ordre de la liaison entre les atomes d'arsenic est sensiblement plus faible, sans doute parce que la coordinence de cet élément *y* est beaucoup plus élevée. Hulliger (10) fait une constatation analogue en parlant de demi-liaison entre les atomes de silicium dans le silicosulfure de zirconium quadratique.

À cet égard, l'environnement de l'atome d'arsenic d'un site *a* présente des traits remarquables. Ses plus proches voisins sont les quatre atomes d'arsenic situés dans le plan de base à 2.70 Å. Mais l'arsenic est également lié à quatre sites *c* ($x = 0; y = 1/2; z = 0.27$) situés à 2.856 Å. Un site *c* est occupé statistiquement par 1.15 atome de zirconium et 0.85 atome d'arsenic. C'est dire que, en première approximation, la probabilité d'y trouver un atome de métal est égale à 0.5. Donc, en moyenne, l'arsenic du site *a* est lié à deux atomes de zirconium et à deux atomes d'arsenic. Lorsque la distance entre le

site *a* et le site *c* correspond à une distance As-As, l'interaction As-As est certainement très faible car la longueur retrouvée (2.856 Å) est très supérieure à celle rencontrée dans l'arsenic élémentaire: 2.51 Å. En résumé, un atome d'arsenic du plan de base est lié à quatre autres atomes d'arsenic du même plan et, en moyenne, à deux atomes de métal et à deux atomes d'arsenic du plan $z = 0.27$.

2. Environnement du métal dans le site *c* ($x = 0; y = 0.5; z = 0.27$)

Dans la suite de la discussion, pour des raisons de simplicité, les sites occupés statistiquement par deux espèces atomiques sont désignés en juxtaposant les symboles de ces deux éléments. Par exemple, les sites occupés statistiquement par le zirconium et l'arsenic sont appelés sites (Zr,As).

L'atome de métal est lié à neuf atomes non-métalliques (Fig. 3). Huit d'entre eux sont situés aux sommets d'un antiprisme d'Archimède. Les quatre sites coplanaires inférieurs sont occupés par l'arsenic. Les quatre sites coplanaires supérieurs (sites c' : $x = 0.5; y = 0; z = 0.38$, notés X_1) sont occupés statistiquement par le zirconium et le tellure. L'antiprisme ainsi défini est déformé. En effet, pour des raisons de symétrie inhérentes au groupe spatial et aux sites atomiques, les carrés formant les faces supérieure et inférieure de l'antiprisme ne sont pas égaux. Le carré supérieur a pour côté le paramètre a tandis que le côté du carré inférieur vaut $a/\sqrt{2}$. Il en résulte que le zirconium ne se trouve pas au centre de l'antiprisme; il est plus rapproché du

TABLEAU V
LIAISONS ARSENIC-ARSENIC DANS LES
ARSÉNOCHALCOGÉNURES

	<i>a</i> (Å)	Contact As-As (Å)	Occupation du site (%)
Arsénosulfure	3.62	2.56	57.5
Arsénoséléniure	3.74	2.64	78
Arsénotellurure	3.82	2.70	100
Réalgar		2.59	100

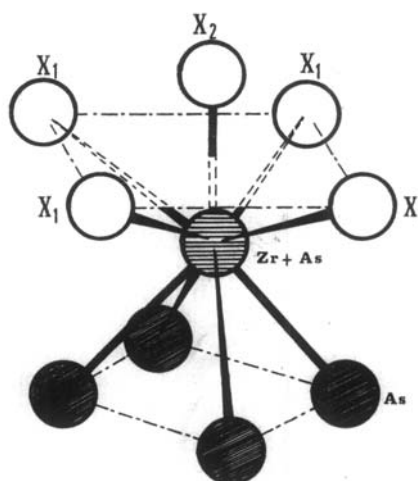


FIG. 3. Environnement du zirconium dans le site *c*.

plan supérieur. Par ailleurs, les distances (Zr,As)–(Zr,Te), c'est à dire distance du zirconium aux atomes du plan supérieur, et (Zr,As)–As, c'est à dire distance du zirconium aux atomes du plan inférieur, sont pratiquement égales. Ceci traduit l'établissement de liaisons chimiques entre l'atome de zirconium et tous les sommets de l'antiprisme.

En plus des huit liaisons avec les atomes situés aux sommets de l'antiprisme, le zirconium échange une neuvième liaison, dirigée suivant l'axe de l'antiprisme c'est à dire parallèlement à l'axe cristallographique c . Ce neuvième site (noté X_2) est équivalent aux sites X_1 ; il s'agit d'un site c' , comme X_1 ($x = \frac{1}{2}$; $y = 0$; $z = 0.38$) mais correspondant à la deuxième position équivalente ($x = 0$; $y = \frac{1}{2}$; $z = 0.62$). La longueur de cette neuvième liaison (2.935 Å) est légèrement supérieure aux longueurs des liaisons du zirconium avec les sites X_1 (2.876 Å).

L'environnement ainsi décrit est identique d'un point de vue géométrique à celui observé pour l'arsénosulfure et l'arsénosélénure de zirconium quadratiques (4). Toutefois, pour ces composés, le zirconium se trouve placé plus près du plan supérieur de l'antiprisme. On observe d'ailleurs une variation régulière de la distance métal — plan supérieur dans la série soufre → sélénium → tellure. En effet, ces distances sont respectivement: 0.676 Å → 0.926 Å → 0.99 Å. Ceci est lié au fait que le plan supérieur contient le chalcogène.

Cependant il faut insister sur le fait qu'il existe une différence importante entre l'arsénotellure d'une part et l'arsénosulfure et l'arsénosélénure d'autre part. Dans ces deux derniers composés, le métal est localisé uniquement sur les sites c ($x = 0$; $y = \frac{1}{2}$; $z = 0.26$) qu'il occupe seul. Dans l'arsénotellure, au contraire, le métal se répartit sur les deux sites des faces latérales de la maille. Dans le site c ($x = 0$; $y = \frac{1}{2}$; $z = 0.26$), on trouve à la fois le zirconium et l'arsenic. Le site c' ($z = 0$; $y = \frac{1}{2}$; $z = 0.62$) est occupé statistiquement par le zirconium et le tellure. Le fait que le métal soit ainsi réparti sur deux sites ne se rencontre pas dans les autres composés de type PbFCl. Il serait donc peut-être préférable de classer ce composé dans le type anti-Fe₂As, comme certains composés analogues des lanthanides (11). En effet, dans ce type structural (groupe d'espace $P4/nmm$), on trouve deux atomes d'arsenic en position a (0–0–0), deux atomes de fer en position c ($0-\frac{1}{2}-z$) et deux autres en position c' ($0-\frac{1}{2}-z'$). Cette répartition

est donc assez semblable à celle observée dans le composé étudié, à ceci près que, dans l'arsénotellure, l'occupation des sites c et c' est statistique: métal + non-métal.

Cette répartition du métal sur deux sites introduit une conséquence quant aux interactions métal–métal dans l'arsénotellure. Les distances zirconium–zirconium dans l'arsénosulfure et l'arsénosélénure — où, rappelons-le, cet élément est sur le seul site c respectivement-égales à 3.62 et 3.74 Å, ne permettent pas d'envisager une telle interaction. En effet, les valeurs trouvées pour les variétés allotropiques du zirconium sont nettement inférieures: 3.18 et 3.23 Å pour la variété hexagonale et 3.12 Å pour la variété cubique.

Dans l'arsénotellure, la distance correspondante entre les sites c , égale à 3.82 Å, entraîne la même conclusion. Mais, du fait que le zirconium se répartit sur les deux sites c et c' et que ces sites sont distants de:

$$\begin{aligned} c(x=0; y=\frac{1}{2}; z=0.26)-c'(x=\frac{1}{2}; \\ y=0; z=0.38) &= 2.876 \text{ \AA} \\ c(x=0; y=\frac{1}{2}; z=0.26)-c'(x=0; \\ y=\frac{1}{2}; z=0.62) &= 2.935 \text{ \AA} \end{aligned}$$

il y a possibilité d'établissement de liaisons métal–métal.

Voyons quel est le nombre de ces liaisons. La répartition des différents atomes dans les sites c et c' est la suivante:

$$\begin{aligned} \text{site } c' : 0.86 \text{ Zr} + 0.91 \text{ Te} + 0.23 \square \\ \text{site } c : 1.15 \text{ Zr} + 0.85 \text{ As.} \end{aligned}$$

En première approximation, la probabilité pour qu'il y ait un atome de zirconium dans un site c est égale à 0.5. Il en est de même pour le site c' . Deux cas se présentent: premièrement, le site c est occupé par un atome de zirconium; deuxièmement, le site c est occupé par un atome d'arsenic.

Dans le premier cas, atome de zirconium en c , il y a au moins deux liaisons métal–métal dans le groupe formé par un site c et les cinq sites c' voisins. Les autres liaisons du zirconium sont des liaisons zirconium–tellure et zirconium–arsenic.

Dans le second cas, atome d'arsenic en c , il n'y a pas possibilité de liaison métal–métal. Les liaisons de l'atome d'arsenic avec le plan supérieur sont des liaisons arsenic–zirconium et des liaisons arsenic–tellure. Par contre, la distance arsenic du site c –arsenic du site a , égale à 2.856 Å, n'autorise pas de liaisons avec le plan

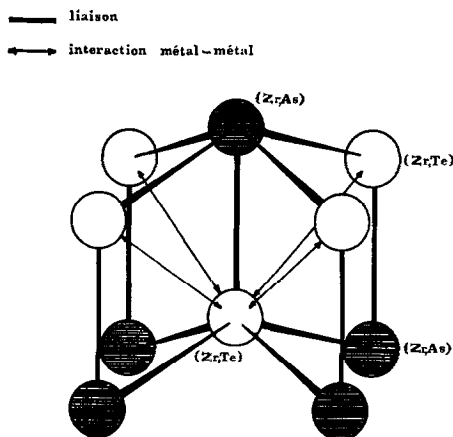


FIG. 4. Environnement du zirconium dans le site c' .

inférieur, tout au plus de faibles interactions. En effet, cette distance est très supérieure à celles rencontrées dans le réalgar (2.59 Å) et dans l'arsenic élémentaire (2.51 Å).

3. Environnement du métal dans le site c' ($0-\frac{1}{2}-0.62$) (Fig. 4)

Le site c' est lié à quatre sites c coplanaires ($\frac{1}{2}-0-0.74$) et à un cinquième site c équivalent ($0-\frac{1}{2}-0.26$) situé à l'opposé des quatre premiers. Les plus proches voisins du site c' forment donc un environnement en pyramide à base carrée. Les possibilités d'établissement de liaisons métal-métal entre ces sites ont été étudiées dans le paragraphe précédent.

À 3.33 Å du site c' considéré ($x = 0; y = \frac{1}{2}; z$) on trouve quatre sites c' coplanaires correspondant à la deuxième position ($x = \frac{1}{2}; y = 0; \bar{z}$). Cette distance autorise, avec une probabilité de 0.25, l'établissement d'interactions métal-métal plus faibles que les précédentes étant donnée la longueur trouvée. Lorsque le site c' ($x = 0; y = \frac{1}{2}; z = 0.62$) est occupé par un atome de tellure, il y a possibilité de liaisons tellure-tellure entre les sites c' .

Conclusion

L'état de liaison dans l'arsénotellure quadratique est donc extrêmement complexe puisqu'on a d'une part des liaisons métal-métal (longueur: 2.876 et 2.935 Å), des interactions métal-métal plus faibles (longueur: 3.33 Å) et d'autre part des liaisons métal-non-métal et non-métal-non-métal.

Dans l'arsénosulfure et l'arsénosélénure de zirconium quadratiques, la situation est beaucoup plus simple puisqu'il n'y a pas de possibilités de liaisons métal-métal, les distances entre les atomes de zirconium étant toujours supérieures à 3.60 Å.

Ainsi dans la série des arsénocalcogénures de zirconium quadratiques, le dernier terme, l'arsénotellure, montre des différences notables avec les deux premiers. En effet, le zirconium est réparti sur deux sites qu'il occupe statistiquement avec les atomes de non-métal. Sur un de ces sites, le métal présente l'environnement antiprisme d'Archimède rencontré dans les autres composés. Mais, sur le second site, l'environnement du métal est une pyramide à base carrée. Par ailleurs, le zirconium échange des liaisons métal-métal d'intensités différentes étant données les longueurs observées.

Comme tous les arsénocalcogénures, tant quadratiques qu'orthorhombique, l'arsénotellure quadratique présente une occupation statistique de certains sites. Cette statistique, associée au fait que le remplissage de ces sites n'est pas complet, établit un phénomène de non-stoechiométrie.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Centre de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

Références

1. H. ONKEN, K. VIERHEILIG, ET H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **233**, 267 (1964).
2. A. J. KLEIN HANEVELD ET F. JELLINEK, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **83**, 776 (1964).
3. J. C. BARTHELAT, Y. JEANNIN, ET J. F. RANCUREL, *C. R. Acad. Sci.* **268**, 1756 (1969).
4. J. C. BARTHELAT ET Y. JEANNIN, *J. Less-Common Metals* **26**, 273 (1972).
5. A. MOSSET ET Y. JEANNIN, *J. Less-Common Metals* **26**, 285 (1972).
6. H. SCHÄFER ET W. FUHR, *J. Less-Common Metals* **8**, 375 (1965).
7. J. J. BONNET ET Y. JEANNIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 318 (1970).
8. W. R. BUSING ET H. A. LEVY, ORNL-TM-305 (1964).
9. D. J. WEHE, W. R. BUSING, ET H. A. LEVY, ORNL-TM-229 (1962).
10. F. HULLIGER, "Structure and Bonding," Vol. 4. Springer-Verlag, New York (1968).
11. J. FLAHAUT, communication personnelle.