

## Stéréochimie des Eléments Comportant des Paires Non Liées: Ge (II), As (III), Se (IV), Br (V), Sn (II), Sb (III), Te (IV), I (V), Xe (VI), Tl (I), Pb (II), et Bi (III) (Oxydes, Fluorures et Oxyfluorures)

JEAN GALY ET GEORGES MEUNIER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, Associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

ET

STEN ANDERSSON ET ANDERS ÅSTRÖM

*Inorganic Chemistry 2, Chemical Centre, Lund, Suède*

Received March 29, 1974

A la suite de nos études sur les composés oxygénés ou oxyfluorés du tellure et de l'antimoine (1-13), nous avons pu dégager quelques principes généraux tant sur le plan des relations structurales (11, 12) que sur celui du comportement stéréochimique des éléments possédant une paire non liée (13).

De l'étude approfondie des structures cristallines de nombreuses phases contenant des éléments comme le germanium +II, l'arsenic +III, le sélénium +IV, le brome +V, l'étain +II, l'antimoine +III, le tellure +IV, l'iode +V, le xénon +VI, le thallium +I, le plomb +II et le bismuth +III une systématique rendant compte de l'activité stéréochimique des paires non liées a été formulée.

Dans la suite de ce mémoire les atomes comportant une paire non liée sont désignés par  $M^*$ , la paire elle-même étant désignée par  $E$ .

### I. Mise en Evidence de l'Activité Stéréochimique de la Paire Non Liée $E$

#### (1) *Volume Occupé par E*

Dans les structures comportant un atome  $M^*$  les anions (O, F) qui lui sont liés se trouvent tous d'un même côté, celui-ci étant par corollaire excentré de son polyèdre de coordinence. D'autres anions sont situés à une distance de l'ordre de 3 Å, mais celle-ci paraît excessive pour être considérée comme une liaison. Il reste donc entre ces anions et  $M^*$  un certain volume disponible; il est logique de penser que ce volume est occupé par la paire non liée  $E$ .

Andersson et Åström (11) ont montré que la comparaison du volume par anion dans les structures compactes et dans les structures comportant une paire non liée  $E$  permettait

de mettre clairement en évidence l'activité stéréochimique de celle-ci.

Dans la première colonne du Tableau I est donné le volume  $V_1$  par anion dans un certain nombre de structures, calculé selon un mode très simple consistant à diviser le volume de la maille par le nombre total d'anions qu'elle contient. Pour les structures ayant un empilement quasi hexagonal compact,  $V_1$  évolue entre 15.6 Å<sup>3</sup> dans le cas de TiO<sub>2</sub> à 20.2 Å<sup>3</sup> pour PbO<sub>2-α</sub>; dans ce dernier cas il faut tenir compte de la taille importante du cation Pb + IV qui perturbe sensiblement l'empilement anionique. Pour d'autres structures aussi diverses que BaNiO<sub>3</sub>, TiTe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, SbOF-L . . . le volume par anion est supérieur à 20 Å<sup>3</sup>.

Si nous *considérons* maintenant que le baryum ou la paire  $E$  comme un ion oxygène ou fluor, le volume par "anion"  $V_2$  devient

TABLEAU I

	$V_1$ (Å <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	$V_2$ (Å <sup>3</sup> ) <sup>b</sup>
TiO <sub>2</sub> rutile (50)	15.6	15.6
BaNiO <sub>3</sub> (51)	21.8	16.3
BaTiO <sub>3</sub> (52)	21.4	16.0
TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (E <sub>3</sub> ) <sup>c</sup> (1)	20.5	15.0
TeVO <sub>4</sub> (E) <sup>c</sup> α (6)	19.2	15.3
TeVO <sub>4</sub> (E) <sup>c</sup> β (6, 7)	20.1	16.1
SbOF (E) <sup>c</sup> -L (3)	24.9	16.6
SbOF (E) <sup>c</sup> -M (4)	25.1	16.7
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (E) <sup>c</sup> β (53)	19.0	15.2
SbF <sub>3</sub> (E) <sup>c</sup> (24)	22.3	16.8
KTeF <sub>5</sub> (54)	24.4	17.4
PbO <sub>2</sub> α (55)	20.2	20.2
PbO (E) <sup>c</sup> jaune (56)	38.8	19.4

<sup>a</sup>  $V_1$ : volume par anion.

<sup>b</sup>  $V_2$ : volume par anion en considérant les atomes de Ba, K, et les paires non liées  $E$  comme des anions au point de vue taille.

<sup>c</sup>  $E$ : symbolise la paire non liée.

alors tout à fait comparable à celui des structures compactes (deuxième colonne du Tableau I).

Il apparaît ainsi que la paire  $E$  joue un rôle stéréochimique comparable à celui d'un anion  $O^{2-}$  ou  $F^-$ ; cette remarque conduit à l'approximation suivante: les orbitales des paires  $4s^2$ ,  $5s^2$ ,  $6s^2$  ont des extensions voisines.

### (2) Effet de la Pression

Il est important de noter, que l'effet d'une pression de plusieurs dizaines de Kbar sur des phases comportant un élément  $M^*$  n'entraîne pas de condensations importantes des réseaux cristallins. La valeur du volume  $V_2$  reste aux environs de  $16 \text{ Å}^3$ .

### (3) Rôle des Paires Non Liées dans les Empilements Compacts d'Anions

Les anions dans TiO<sub>2</sub> rutile, les atomes de baryum et d'oxygène dans BaNiO<sub>3</sub> forment un empilement hexagonal compact.

Andersson et Åström (11) ont montré, entre autres exemples, que dans l'oxyde PbO jaune, l'empilement des atomes d'oxygène et des paires du plomb +II est très voisin de celui des atomes d'oxygène dans PbO<sub>2</sub> α, ces deux

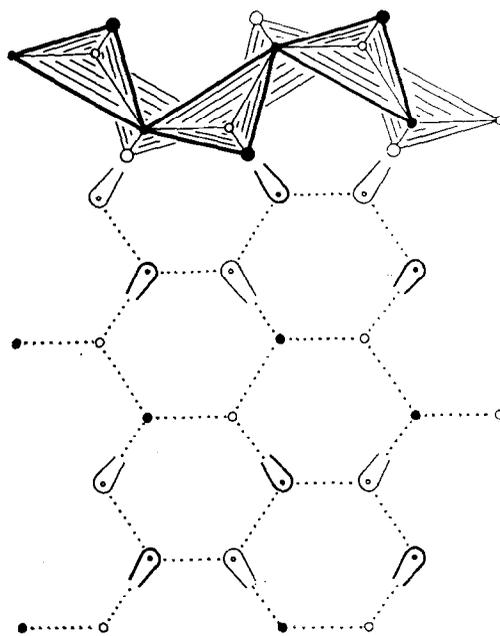


FIG. 1. Projection du réseau de PbO jaune; les grands cercles représentent les atomes de plomb Pb, les petits les atomes d'oxygène O et les paires  $E$  sont schématisées par  $\subset$ ; les atomes O et les paires  $E$  forment un réseau approximativement hexagonal compact.

structures présentant des analogies structurales remarquables (Fig. 1).

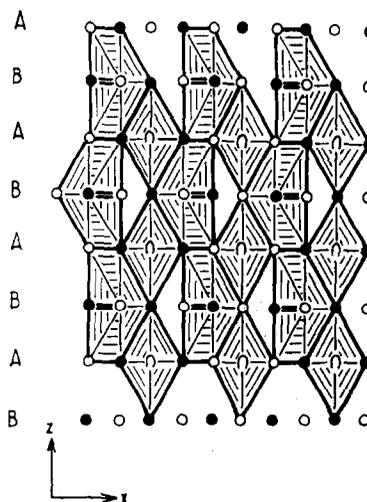


FIG. 2. Réseau hexagonal compact légèrement idéalisé des atomes d'oxygène et des paires  $E$  dans UTeO<sub>5</sub>.  $\cap$  paire non liée.

Un autre exemple légèrement plus complexe peut être cité. Considérons en effet la structure cristalline de  $UTeO_5$  (10) dont une projection légèrement idéalisée selon l'axe  $Oy$  est donnée à la Fig. 2. Les anions représentés par les cercles forment un réseau hexagonal compact lacunaire; ce réseau est absolument complet si l'on tient compte de la paire non liée du tellure qui prend alors la place d'un atome d'oxygène.

Remarquons, enfin, que la coordinence 3, 4, ou 5 des éléments  $M^*$  peut être décrite comme un tétraèdre, une bipyramide à base triangulaire ou un octaèdre si la paire  $E$  est assimilée à un anion. Ces trois figures géométriques s'intègrent parfaitement dans un empilement hexagonal compact.

#### (4) Influence de la Paire $E$ sur les Environnements des Atomes $M^*$

(a) *Hypothèse de Gillespie et Nyholm* (14). En 1957 Gillespie et Nyholm (14) avaient envisagé le problème des paires non liées en se basant sur une théorie électrostatique simple; les répulsions électrostatiques entre les paires électroniques de valence d'un atome décroissent dans l'ordre: paire non engagée-paire non engagée > paire non engagée-paire liée > paire liée-paire liée. Cette théorie permet d'expliquer l'environnement des éléments possédant un doublet non engagé en se plaçant dans l'hypothèse de l'hybridation.

Illustrons ceci par un exemple: considérons la coordinence 4 du tellure habituellement décrite par une bipyramide à base triangulaire résultant d'une hybridation  $sp^3d$ . Dans le plan équatorial une telle hybridation doit conduire à trois liaisons à  $120^\circ$  les unes des autres. Or, une des orbitales hybrides est occupée par le doublet électronique (considéré comme non engagé) il s'ensuit que la répulsion entre le doublet et les paires liées est plus forte que la répulsion entre les paires liées et par là même explique la valeur plus faible de l'angle

$\widehat{O-Te-O}$ ,  $100^\circ$  au lieu de  $120^\circ$ .

Très récemment Gillespie dans son ouvrage "Molecular Geometry" (15) a développé cette théorie en considérant les électrons de cœur de l'atome d'une part et les électrons externes engagés dans les liaisons d'autre part. L'espace occupé par les électrons de liaison est

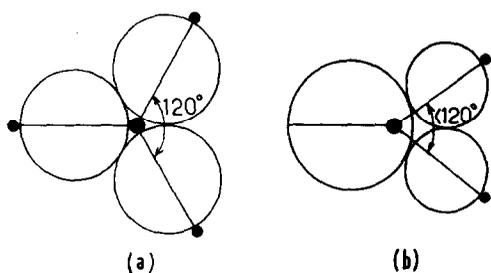


FIG. 3. Illustration d'après Gillespie (15) de l'effet stéréochimique produit par la substitution d'une paire non liée à une paire liée: (a) 3 paires liées, (b) 2 paires liées + 1 paire non liée

représenté par les grands cercles et les électrons de cœur des atomes par des petits cercles noirs (Fig. 3). A la Fig. 3a est représenté l'arrangement de trois paires d'électrons formant trois liaisons. A la Fig. 3b une paire d'électrons est non engagée; d'après Gillespie cette dernière occupe un volume supérieur aux paires expliquant ainsi la distorsion observée pour un tel arrangement.

(b) *Nouvelle hypothèse*. Une autre hypothèse également très simple permet d'expliquer l'allure de l'environnement d'un atome  $M^*$ . Dans un empilement compact régulier nous faisons l'approximation que  $E$  occupe un volume sphérique égal à celui de l'oxygène ou du fluor; les deux atomes d'oxygène et  $E$  forment un triangle équilatéral (Fig. 4).

La Fig. 4a représente un cation entouré par trois anions. Dans le cas des atomes  $M^*$  le cation n'est pas au centre de ce triangle mais se trouve plus près de la paire  $E$ .

Ce déplacement de l'atome  $M^*$  du centre du triangle à sa position réelle permet d'expliquer

que l'angle  $\widehat{O-M^*-O}$  est inférieur à  $120^\circ$ .

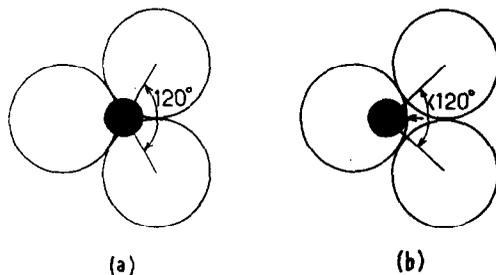


FIG. 4. Résultats analogues (à la Fig. 3) obtenus par déplacement du cation.

Ce déplacement du cation hors du centre du "polyèdre anions-paire" a été rencontré dans le cas du tétraèdre, de la bipyramide à base triangulaire et de l'octaèdre.

## II. Modèle Théorique pour la Coordinence 4

### (1) Remarques sur la Bipyramide à Base Triangulaire

Gillespie et Nyholm (14, 15) étudiant la stéréochimie de cet environnement ont remarqué que les distances cations-anions dans le plan équatorial sont plus courtes que les distances axiales, les conduisant ainsi à déterminer deux rayons pour le cation, un équatorial et un axial de telle manière que le rapport  $r_{ax}/r_{eq}$  soit compris entre 1.06 et 1.20.

Au lieu de définir deux rayons différents pour le cation il nous a paru préférable d'envisager deux types de distances anion-anion (ou paire non liée) dans une bipyramide légèrement distordue:  $a_1$  dans le plan équatorial et  $a_2$  distance axiale avec  $a_1 = ka_2$ .

La valeur moyenne de  $k$  basée sur l'examen d'un grand nombre de structure est de  $k = 1.05$ .

La Fig. 5a représente la projection de la bipyramide sur un plan parallèle à sa base

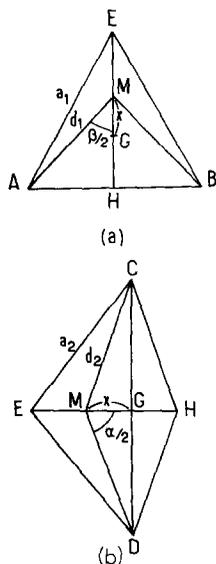


FIG. 5. Projections d'une bipyramide à base triangulaire: (a) sur le plan équatorial; (b) sur le plan médian axial.

triangulaire  $AEB$ , les sommets  $C$  et  $D$  sont confondus avec le point  $G$ .

A la Fig. 5b est représentée la projection de la bipyramide sur un plan perpendiculaire à sa base triangulaire. Les points  $A$  et  $B$  se projettent en  $H$ .

$$a_1 = AB = AE = BE;$$

$$a_2 = CA = CB = CE = DA = DB = DE$$

### (2) Détermination des Rayons Ioniques de $M^*$

A ce stade, il devient indispensable de définir et de préciser les rayons ioniques des éléments  $M^*$  considérés.<sup>1</sup>

Le rayon des anions a été choisi pour la coordination la plus élevée d'après la table publiée par Shannon et Prewitt (16), soit:

$$rO^{2-} = 1.42 \text{ \AA}$$

$$rF^- = 1.33 \text{ \AA}$$

Le rayon des cations  $M^*$  a été obtenu à partir de structures dans lesquelles le cation possède la coordinence 3, la paire  $E$  formant avec les anions un tétraèdre quasi régulier. Le calcul a été effectué pour les éléments possédant un doublet  $4s^2$ ,  $5s^2$ , et  $6s^2$ . Les résultats sont groupés au Tableau II.

Les structures ayant servi à la détermination des rayons ioniques sont les suivantes:

$GeF_2$  (17),  $As_2O_3$  (18),  $Mn_3(OH)_9(H_2O)_2-(As_2O_3)$  ( $AsO_4$ )<sub>2</sub> (19),  $CuSeO_3, 2H_2O$  (20),  $SeO_2$  (21),  $SeNbF_9$  (22),  $NH_4BrO_3$  (23)  $SbF_3$  (24),  $KSb_2F_7$  (25),  $CuTeO_3, 2H_2O$  (26),  $(Zn, Fe)_2(TeO_3)_3Na_xH_{2-x}, yH_2O$  (27),  $Fe(OH)-TeO_3, H_2O$  (28),  $BaTeO_3, H_2O$  (29),  $ZnTeO_3$  (30),  $Te_2V_2O_9$  (8),  $HI_3O_8$  (31),  $Zr(IO_3)_4$  (32),

TABLEAU II

RAYONS IONIQUES DES ÉLÉMENTS, OBTENUS DANS LE CAS DE LA COORDINENCE 3

$Ga^{+I}$	$Ge^{+II}$	$As^{+III}$	$Se^{+IV}$	$Br^{+V}$	
—	0.60	0.38	0.38	0.22	
$In^{+I}$	$Sn^{+II}$	$Sb^{+III}$	$Te^{+V}$	$I^{+V}$	$Xe^{+VI}$
—	0.80	0.60	0.46	0.42	0.33
$Tl^{+I}$	$Pb^{+II}$	$Bi^{+III}$	$Po^{+IV}$		
1.10	0.86	0.77	—		

<sup>1</sup> Ce modèle ionique a été choisi bien que le caractère covalent de certaines liaisons soit plus ou moins marqué.

XeO<sub>3</sub> (33), Ti<sub>2</sub>O (34), Ti<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> (35), Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36), Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (37), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α (38), et Bi<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (39).

Remarquons que dans l'ensemble ces rayons ioniques sont voisins de ceux donnés par Arhens (40) et Shannon et Prewitt (16) pour les ions correspondant à un degré d'oxydation supérieur de  $M^*$  de deux unités. Pour l'antimoine par exemple le rayon ionique pour Sb<sup>+III</sup> (coordinnence 3) est de:  $r_{\text{Sb}^{+III}} = 0,60 \text{ \AA}$ ; Arhens (40) propose la valeur de 0.62 Å et Shannon et Prewitt (16) de 0.61 Å pour Sb<sup>+V</sup> en coordinnence 6.

Les résultats indiqués au Tableau II suscitent quelques remarques.

Au sein d'une même ligne le rayon ionique décroît lorsque le numéro atomique  $Z$  augmente; bien entendu le degré d'oxydation croît avec  $Z$ .

Deux exceptions apparaissent toutefois:

- l'arsenic et le sélénium d'une part;
- Le tellure et l'iode, d'autre part, qui présentent un rayon ionique très voisin.

Pour une même colonne le rayon ionique augmente de manière sensible lorsqu'on passe de la quatrième à la sixième période par suite du remplissage des couches 4d, 5p, 4f, et 5d.

### (3) Principe de Calcul du Modèle Théorique

Ce calcul est envisagé dans le cas de la bipyramide à base triangulaire. Nous possédons comme données le rayon  $r$  de l'anion ( $O^{2-}$  et  $F^-$ ) et le rayon ionique du cation soit  $r_{M^*n+}$ ; par ailleurs,  $a_1$  et  $a_2$  représentent, respectivement, les distances anion-anion équatoriales et axiales (avec  $k = a_1/a_2 = 1.05$ ). Nous pouvons calculer  $a_1$  et  $a_2$  en posant que la moyenne de  $a_1$  et  $a_2$  est égale à 2 fois le rayon de l'anion, soit:

$$(a_1 + a_2)/2 = 2r$$

d'où l'on tire:

$$a_2 = 4r/(k + 1) \text{ et } a_1 = ka_2$$

$d_1 = MA = MB$  (distance équatoriale Fig. 5 (a))

$$d_1 = r + r_{M^*n+}$$

$d_2 = MC = MD$  (distance axiale Fig. 5 (b)) soit  $h = CG$ , dans le triangle  $CEG$  on tire

$$h = (a_2^2 - ((a_1^3)/3))^{1/2}$$

Dans les triangles  $AMH$  et  $CMG$  on tire, respectivement, les valeurs:

$$x = (d_1^2 - (a_1^2)/4)^{1/2} - (a_1 (3)^{1/2})/6$$

$$\text{et } d_2 = (h^2 + x^2)^{1/2}$$

Enfin: les angles de liaisons axiales  $\alpha$  et équatoriales  $\beta$ :

$$\text{et } \begin{cases} \sin \beta/2 = a_1/2d_1 \\ \text{tg } \alpha/2 = h/x \end{cases}$$

### (4) Résultats

Les calculs ont été effectués pour les éléments  $M^*$  possédant la coordinnence 4: étain, antimoine, tellure, iode, et plomb. Les résultats sont rassemblés aux tableau III. Les valeurs calculées avec ce modèle sont comparées aux valeurs relevées dans un certain nombre de structures. L'accord satisfaisant enregistré justifie le modèle adopté et montre qu'il est raisonnable d'envisager pour la plupart des structures un empilement compact des anions et des paires. Ces résultats montrent sans ambiguïté l'activité stéréochimique de la paire non liée.

## III. "Localisation" de la Paire Non Liée dans les Structures

### (1) Modèles

Les résultats encourageants obtenus ci-dessus nous ont incités à tenter de localiser le centre du volume occupé par la paire non liée  $E$  dans les structures et ceci quel que soit le type de l'environnement de l'atome  $M^*$ . Des modèles simples, basés sur l'empilement compact d'anions et de paires  $E$ , pour les coordinnences 3, 4, et 5 ont été élaborés; ils sont schématisés à la Fig. 6.

En vue de cette étude systématique le traitement des données a été effectué sur ordinateur; un programme en Fortran IV permettant de déterminer les coordonnées de la paire  $E$  a été mis au point en collaboration avec Saux et Sénégal. Un tel programme couplé ensuite avec un programme classique de distances interatomiques et d'angles de liaison a permis d'obtenir les valeurs désirées.

TABLEAU III  
COMPARAISON ENTRE DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°) OBSERVÉS DANS LES STRUCTURES ET CALCULÉS AVEC LE MODÈLE THÉORIQUE (C.N.4, BIPYRAMIDE À BASE TRIANGULAIRE)

Sn <sup>+II</sup>		Sb <sup>+III</sup>						
Calculs fluorures	Observations					Calculs fluorures	KSb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> Sb <sub>2</sub> (25)	
	Na <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> F <sub>10</sub> Sn <sub>2</sub> (57)	KSnF <sub>3</sub> , 1/2H <sub>2</sub> O (58)	Calculs oxydes	SbNbO <sub>4</sub> (59)	Observations Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> β (53)			SbPO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O (60)
a <sub>1</sub>	2.73	2.78	2.80	2.81	2.82	2.89	2.79	2.73
a <sub>2</sub>	2.60	2.83	2.80	—	—	2.75	2.82	2.60
d <sub>1</sub>	2.13	2.04	2.02	2.02	2.02	1.97	2.01	1.93
d <sub>2</sub>	2.23	2.26	2.27	2.23	2.22	2.22	2.18	2.14
α	135.2	158.3	155.1	150.7	148.1	156.0	164.8	148.6
β	79.6	85.7	87.5	92.1	87.9	94.4	87.9	89.9

Sb <sup>+III</sup>		Te <sup>+IV</sup>						
Calculs fluorures	Observations					Calculs oxydes	TeVO <sub>4</sub> β (6, 7)	
	CsSb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (62)	SbOF-L (3)	SbOF-M (4)	Calculs oxydes	Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Te <sub>1</sub> (65)			TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (1)
a <sub>1</sub>	2.74	2.93	2.91	2.91	2.96	2.92	2.88	2.82
a <sub>2</sub>	2.61	2.63	2.67	2.77	2.74	2.75	2.65	2.68
d <sub>1</sub>	1.94	1.97	2.00	1.88	1.90	1.83	1.85	1.90
d <sub>2</sub>	2.11	2.16	2.19	2.23	2.08	2.10	2.12	2.16
α	151.6	142.9	145.0	162.0	168.5	174.7	158.6	156.6
β	90.5	95.9	93.7	101.5	102.1	106.2	102.2	95.8

Te <sup>+IV</sup>		I <sup>+V</sup>					Pb <sup>+II</sup>	
Calculs fluorures	Observations					Calculs fluorures	Calculs oxydes	Observé PbO jaune (56)
	Fe <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>11</sub> Te <sub>4</sub> (66)	Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (67)	Calculs oxydes	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (I <sub>2</sub> ) (68)	HI <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (I <sub>2</sub> ) (31)			
a <sub>1</sub>	2.97	2.71	2.91	2.66	2.65	2.73	2.91	3.15
a <sub>2</sub>	2.71	2.70	2.77	2.83	2.85	2.60	2.77	3.00
d <sub>1</sub>	1.96	1.90	1.84	1.81	1.79	1.75	2.28	2.22
d <sub>2</sub>	2.16	2.08	2.22	2.09	2.17	2.09	2.38	2.49
α	149.9	165.9	165.2	171.0	173.7	162.9	134.9	147.5
β	98.7	91.0	104.6	94.8	96.0	102.3	79.3	90.4

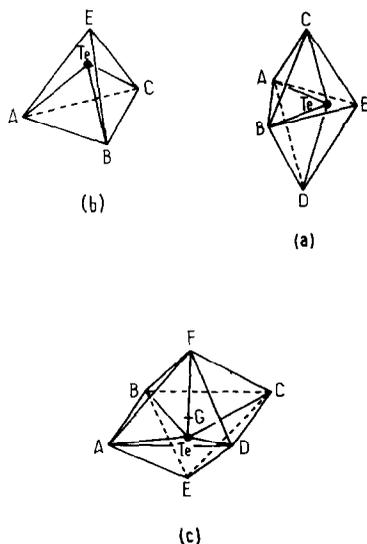


FIG. 6. Les trois types de coordinence du tellure ( $E$  paire non liée): (a) bipyramidal à base triangulaire; (b) tétraédrique; (c) octaédrique.

(a) *Modèle Bipyramidal*. La bipyramide à base triangulaire est représentée à la Fig. 6a. Pour déterminer la position du point  $E$ , nous avons d'abord défini le plan contenant ce point  $E$  (plan  $ABE$ ) comme étant le plan bissecteur du dièdre  $ABC$ ,  $ABD$ . Puis dans ce plan nous avons construit un triangle équilatéral de côté  $AB = a_1$ .

Il est important de remarquer que la position du cation n'intervient pas dans le calcul.

Les grandeurs calculées sont les suivantes.

$a_1$ : Distance oxygène-oxygène dans le plan équatorial

$a_2$ : Moyenne des autres distances oxygène-oxygène

$d_1$ : Moyenne des distances équatoriales  $M^*-O$

$d_2$ : Moyenne des distances axiales  $M^*-O$

$l$ : Distance entre les deux atomes d'oxygène en position axiale ( $CD$ )

$M^*-E$  = Distance  $M^*$ -paire  $E$  non liée

$\alpha$  = Angle  $C-M^*-D$  dans le plan équatorial

$\beta$  = Angle  $A-M^*-B$  dans le plan axial

$\theta$  = Angle  $C-E-M^*$

$\varphi$  = Angle  $D-E-M^*$ .

Ces deux derniers angles permettent de situer  $M^*$  par rapport au plan équatorial.

(b) *Modèle tétraédrique*. Ce modèle est représenté à la fig. 6b. Nous pouvons calculer la position du doublet en construisant un tétraèdre quasi régulier avec une seule valeur expérimentale soit la moyenne des trois distances oxygène-oxygène =  $(AB + BC + AC)/3 = a$ .

La position du point  $E$  est obtenue de telle manière que  $AE = BE = CE = a$ .

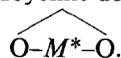
Nous avons calculé les grandeurs suivantes:

$a$  = Distance moyenne oxygène-oxygène

$d$  = Distance moyenne  $M^*-O$

$M^*-E$  = Distance  $M^*$ -paire non liée

$\gamma$  = Moyenne des trois angles



(c) *Modèle octaédrique*. L'octaèdre est représenté à la Fig. 6c. Les coordonnées du point  $E$  ont été calculées de façon très simple: nous avons déterminé  $G$ , barycentre des quatre points  $A, B, C, D$  formant le plan de base de l'octaèdre, le point  $E$  est obtenu en prolongeant  $FG$  d'une longueur égale telle que  $FG = GE$ . Nous construisons ainsi un octaèdre presque régulier. Les grandeurs calculées sont les suivantes.

$a_1$  = Distance moyenne fluor-fluor dans le plan équatorial

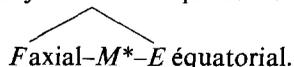
$a_2$  = Moyenne des autres distances fluor-fluor

$d_1$  = Distance équatoriale moyenne  $M^*-F$

$d_2$  = Distance axiale  $M^*-F$

$M^*-E$  = Distance  $M^*$ -paire non liée

$\psi$  = Moyenne des quatre angles



## (2) Cas du Tellure: $Te^{+IV}$

Au tableau IV sont données les coordonnées réduites des atomes de tellure et de leur paire  $E$  pour un certain nombre de structures. Les résultats des calculs obtenus à partir de ces positions sont rassemblés aux tableaux V, VI et VII pour les divers modes de coordinence du tellure.

Pour la coordinence 3 + 1, à laquelle s'est

TABLEAU IV  
COORDONNÉES RÉDUITES DU TELLURE ET DE LA PAIRE *E* DANS UNE SÉRIE DE STRUCTURES

		(Zn,Fe) <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Na <sub>x</sub> H <sub>2-x</sub> , yH <sub>2</sub> O (27)	BaTeO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O (29)	CuTeO <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O (26)	Te <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (8)	Fe <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3H <sub>2</sub> O (Te <sub>1</sub> ) (72)	
	Te	0.4978	0.5042	0.7100	0.0474	0.5000	
		0.4571	0.6868	0.3886	0.1835	0.3996	
		0.2500	0.7112	0.4763	0.0000	0.2198	
<i>M.3</i>	<i>E</i>	0.354	0.507	0.537	0.037	0.473	
		0.315	0.774	0.355	0.292	0.324	
		0.250	0.549	0.579	-0.140	0.163	
<i>M.4</i>	<i>E</i>	0.349	0.483	0.535			
		0.311	0.758	0.331			
		0.252	0.559	0.543			
Coordinance 3							
		Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Te <sub>2</sub> ) (65)	Fe <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (Te <sub>3</sub> ) (66)	LiVTeO <sub>5</sub> (73)	TeVO <sub>4</sub> α (6)		
	Te	0.1368	0.6042	0.0999	0.1807		
		0.6960	0.4024	0.0609	0.1940		
		0.5544	0.3562	0.1980	0.1675		
<i>M.4</i>	<i>E</i>	0.055	0.679	0.065	0.095		
		0.741	0.537	0.021	0.394		
		0.480	0.371	0.382	0.134		
<i>M.3</i>	<i>E</i>	0.074	0.668	0.085	0.069		
		0.767	0.539	0.007	0.428		
		0.480	0.373	0.423	0.140		
Coordinance 3 + 1							
		TeO <sub>2</sub> (63)	TeO <sub>2</sub> (64)	Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (67)	TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (1)	UTe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (2)	Fe <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (Te <sub>4</sub> ) (66)
	Te	0.4800	0.4721	0.1416	0.2500	0.2636	-0.0020
		0.5200	0.5279	0.6130	0.2897	0.2155	0.2570
		0.2500	0.2500	0.3817	0.5000	0.5474	0.4763
<i>M.4</i>	<i>E</i>	0.666	0.673	0.256	0.250	0.260	-0.042
		0.334	0.327	0.438	0.168	0.302	0.206
		0.250	0.250	0.407	0.500	0.487	0.373
Coordinance 4							
			TeF <sub>4</sub>	KTeF <sub>5</sub>			
		Te	0.3473	0.1128			
			0.0047	0.0558			
			0.1240	0.2500			
	<i>M.5</i>	<i>E</i>	0.476	-0.041			
			-0.018	-0.031			
			0.023	0.250			
Coordinance 5							

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°); CAS DU MODÈLE BIPYRAMIDAL

	TeO <sub>2</sub> (63)	TeO <sub>2</sub> (64)	Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (67)	TiTe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (1)	UTe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (2)	Fe <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (Te <sub>4</sub> ) (66)
<i>a</i> <sub>1</sub>	2.90	2.96	2.71	2.88	2.82	2.97
<i>a</i> <sub>2</sub>	2.70	2.74	2.70	2.65	2.68	2.71
<i>d</i> <sub>1</sub>	1.92	1.90	1.90	1.85	1.90	1.96
<i>d</i> <sub>2</sub>	2.09	2.08	2.08	2.12	2.16	2.17
<i>l</i>	4.13	4.15	4.12	4.17	4.22	4.18
Te-E	1.26	1.37	1.02	1.33	1.20	1.31
<i>α</i>	163.9	168.5	165.9	158.6	156.6	149.9
<i>β</i>	98.3	102.1	91.0	102.2	95.8	98.7
<i>θ</i>	53.1	52.8	57.8	50.3	56.5	45.2
<i>φ</i>	53.1	52.8	59.3	50.3	50.6	55.4

Coordinance 4

également particulièrement intéressé Zemann (41), les calculs ont été effectués dans les deux cas : coordinnce 3 pure et 4 pure. Les résultats sont tout à fait comparables.

Ces investigations ont porté sur toutes les structures contenant du tellure tétravalent rapportées dans la littérature.

Les valeurs extrêmes des distances Te-E sont 1.02 et 1.42 Å; ces valeurs constituent cependant des exceptions, la quasi totalité des distances sont voisines de la valeur moyenne :

$$(Te-E)_{\text{moy}} = 1.25 \text{ \AA}.$$

Ceci démontre clairement que le tellure n'est pas au centre du triangle de base puisque les distances tellure-oxygène dans ce triangle sont environ : Te-O = 1.90 Å. L'hypothèse en-

visagée précédemment et illustrée à la Fig. 4b paraît donc confirmée.

Par ailleurs le fait que les angles *θ* et *γ* soient très voisins dans le cas de la coordinnce 4, indique que l'atome de tellure se trouve dans le plan équatorial.

Lorsque le cas de la coordinnce 3 + 1 est décrite avec le modèle bipyramidal, l'angle *θ* diminue et l'angle *γ* augmente; l'atome de tellure n'est plus dans le plan équatorial ABE, il se rapproche de l'oxygène C migrant ainsi vers le centre du tétraèdre ABEC (Fig. 6). On peut décrire ce déplacement d'une façon imagée en disant que le tellure "pivote" par rapport à la paire non liée et émette l'hypothèse que ce basculement est dû aux répulsions effectuées sur la paire électronique par l'empilement des atomes d'oxygène voisins (Fig. 7).

(3) Autres Éléments: Ge<sup>+II</sup>, As<sup>+III</sup>, Se<sup>+IV</sup>, Br<sup>+V</sup>, Sn<sup>+II</sup>, Sb<sup>+III</sup>, I<sup>+V</sup>, Xe<sup>+VI</sup>, Tl<sup>+I</sup>, Pb<sup>+II</sup>, et Bi<sup>+III</sup>

Les résultats précédents constituant un ensemble cohérent, l'extension de ces calculs aux autres cations possédant une paire non liée était décidée afin d'essayer de dégager une systématique.

Malgré les données en quantités inégales de la littérature, celles relatives au germanium sont peu nombreuses et pour le gallium +I, l'indium +I et le polonium +IV pratiquement inexistantes (les valeurs entre parenthèses sont extrapolées), l'effort de systématization a été entrepris.

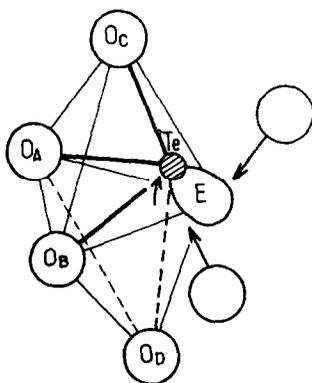


FIG. 7. Hypothèse sur le mécanisme de déformation pour le passage de la coordinnce 4 → 3 + 1 → 3.

TABLEAU VI

COMPARAISON DES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET DES ANGLES DE LIAISON (°) DANS LE CAS DES MODÈLES BIPYRAMIDAL ET TÉTRAÉDRIQUE

	Modèle bipyramidal					Modèle tétraédrique				
	Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Te <sub>2</sub> ) (65)	Fe <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (Te <sub>3</sub> ) (66)	LiVTeO <sub>5</sub> (73)	TeVO <sub>4</sub> α (6)		Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Te <sub>2</sub> ) (65)	Fe <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (Te <sub>3</sub> ) (66)	LiVTeO <sub>5</sub> (73)	TeVO <sub>4</sub> α (6)	
a <sub>1</sub>	2.88	2.86	2.69	2.71	a	2.74	2.72	2.77	2.82	
a <sub>2</sub>	2.73	2.70	2.86	2.87	d	1.93	1.92	1.87	1.92	
d <sub>1</sub>	1.91	1.90	1.88	1.88	Te-E	1.14	1.16	1.28	1.29	
d <sub>2</sub>	2.20	2.14	2.25	2.29	γ	90.6	90.2	95.2	94.5	
l	4.29	4.17	4.38	4.52						
Te-E	1.27	1.23	1.08	1.11						
α	156.1	154.5	154.5	164.1						
β	98.2	97.1	91.4	92.0						
θ	44.6	46.2	48.7	47.0						
φ	61.5	60.6	74.9	74.3						

	Modèle bipyramidal					Modèle tétraédrique				
	(Zn, Fe) <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Na <sub>x</sub> H <sub>2-x</sub> γH <sub>2</sub> O (27)	BaTeO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O (29)	CuTeO <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O (26)	(Zn, Fe) <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Na <sub>x</sub> H <sub>2-x</sub> γH <sub>2</sub> O (27)		BaTeO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O (29)	CuTeO <sub>3</sub> 2H <sub>2</sub> O (26)	Te <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (8)	Fe <sub>2</sub> (TeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3H <sub>2</sub> O (Te <sub>1</sub> ) (72)	
a <sub>1</sub>	2.87	2.75	2.87	2.84	a	2.83	2.82	2.74	2.76	
a <sub>2</sub>	2.88	3.05	3.03	1.91	d	1.86	1.86	1.87	1.92	
d <sub>1</sub>	1.91	1.84	1.85	1.35	Te-E	1.42	1.41	1.28	1.19	
d <sub>2</sub>	2.41	2.44	2.43	96.3	γ	98.8	98.7	95.2	91.9	
l	4.74	4.86	4.71							
Te-E	1.39	1.26	1.38							
α	160.0	167.1	150.5							
β	97.3	96.9	102.0							
θ	33.9	45.6	45.6							
φ	74.6	83.1	72.6							

Coordinance 3 + 1

Coordinance 3

TABLEAU VII

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET  
ANGLES DE LIAISON (°); CAS DU MODÈLE  
OCTAÉDRIQUE

	Modèle Octaédrique	
	TeF <sub>4</sub> (70)	KTeF <sub>5</sub> (71)
$a_1$	2.85	2.72
$a_2$	2.52	2.41
$d_1$	2.03	1.96
$d_2$	1.80	1.84
Te-E	1.21	1.07
$\psi$	82.0	78.8

Les coordonnées calculées des paires  $E$  dans divers cas sont données au Tableau VIII.

L'ensemble des distances interatomiques et des angles de liaisons obtenus est rapporté au Tableau IX pour la coordinence 4 et au

Tableau X pour la coordinence 3.

Pour les gros cations tels le  $Tl^{+I}$ ,  $Pb^{+II}$  et  $Bi^{+III}$ , les structures ne sont plus tout à fait compactes; les distances oxygène-oxygène, point de départ de nos calculs, sont un peu trop grandes si bien que les modèles proposés ne sont plus applicables. Dans  $PbO$  jaune par exemple la distance  $a_1 = 3.15$  Å alors que dans le cas d'un empilement hexagonal compact elle devrait être de 2.91 Å comme indiqué au Tableau III. Dans certains oxydes mixtes tels que  $PbWO_4$  (42) et  $Bi_2Ti_4O_{11}$  (39) les petits cations (W et Ti) sont en site octaédrique impliquant ainsi un empilement anionique plus compact; dans ces cas particuliers le modèle proposé est encore applicable.

Dans le cas du thallium monovalent les structures ne possèdent pas une compacité suffisante pour effectuer ce type de calcul. Cette difficulté a été contournée en considérant la phase  $TlNb_2O_5F$ ; sa structure déterminée à partir de spectre X de poudre (43) puis confir-

TABLEAU VIII

COORDONNÉES RÉDUITES DES ATOMES  $M^*$  ET DES PAIRES  $E$  DANS QUELQUES STRUCTURES

	Na <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> F <sub>10</sub> (57)		KSnF <sub>3</sub> , 1/2H <sub>2</sub> O (58)	SbOF-L (9)	CsSb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (62)	KSb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (25)
	Sn <sub>1</sub>	Sn <sub>2</sub>				
$M^*$	0.2522	0.0000	0.1734	0.4293	0.4181	0.1021
	0.0814	0.1569	0.5170	0.7500	0.2673	0.6733
	0.6690	0.2500	0.5000	0.7124	0.9650	0.3467
$E$	0.199	0.056	0.111	0.467	0.447	0.023
	0.042	0.098	0.481	0.750	0.261	0.692
	0.626	0.046	0.500	0.927	1.122	0.262

Coordinence 4

	SbPO <sub>4</sub> (61)	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (68)		PbO jaune (56)	PbWO <sub>4</sub> (42)
		$I_1$	$I_2$		
$M^*$	0.1802	0.1260	0.3730	0.9792	0.0000
	0.2500	0.1143	0.6825	0.2500	0.0000
	0.2053	0.2136	0.1597	0.2309	0.5000
$E$	0.008	0.115	0.365	1.085	0.000
	0.250	0.336	0.669	0.250	0.000
	0.280	0.144	0.023	0.404	0.546

Coordinence 4

TABLEAU VIII—*continued*

	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GeF <sub>2</sub> (17)	(claudedite) (18)		Mn <sub>9</sub> (OH) <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (AsO <sub>3</sub> )(AsO <sub>4</sub> ) (19)	SeO <sub>2</sub> (21)	SeNbF <sub>9</sub> <sup>a</sup> (22)	
		(As <sub>1</sub> )	(As <sub>2</sub> )			(Se <sub>1</sub> )	(Se <sub>2</sub> )
<i>M</i> *	0.7340	0.2580	0.3630	-0.0328	0.6330	-0.2412	0.0000
	0.4917	0.1020	0.3520	0.7500	0.2930	0.0334	0.0000
	0.8689	0.0400	0.0070	0.3618	0.0000	0.7890	1.1218
<i>E</i>	0.943	0.347	0.145	0.045	0.727	-0.168	0.000
	0.567	0.023	0.378	0.750	0.403	0.012	0.000
	0.863	0.216	0.023	0.485	0.000	0.813	1.044

## Coordinece 3

	CuSeO <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O (20)	NH <sub>4</sub> BrO <sub>3</sub> <sup>a</sup> (23)	NaSn <sub>2</sub> F <sub>5</sub> (74)	SnHPO <sub>4</sub> (75)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (76)	SbF <sub>3</sub> (24)	KSb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (Sb <sub>1</sub> ) (25)
<i>M</i> *	0.7310	0.0000	0.5698	0.0517	0.0440	0.0000	0.2543
	0.3920	0.0000	0.4155	0.1571	0.1280	0.2138	0.1816
	0.4600	0.5000	0.1192	0.1100	1.1790	0.2500	0.5127
<i>E</i>	0.595	0.000	0.652	0.056	-0.180	0.096	0.171
	0.353	0.000	0.338	0.098	0.134	0.091	0.211
	0.589	0.682	0.114	0.046	1.257	0.250	0.532

## Coordinece 3

	HI <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (31)			Zr(IO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (32)	XeO <sub>3</sub> (33)	TiNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F <sup>b</sup> (43)	Bi <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (39)
	(I <sub>1</sub> )	(I <sub>2</sub> )	(I <sub>3</sub> )				
<i>M</i> *	0.2415	0.3376	0.2558	-0.0061	0.9438	0.413	0.3211
	0.2274	0.7362	0.4527	-0.0302	0.1496	0.413	0.1747
	0.0953	0.1035	0.6915	0.2699	0.2192	0.413	0.1798
<i>E</i>	0.179	0.416	0.138	0.100	0.775	0.375	0.372
	0.081	0.597	0.345	-0.132	0.247	0.375	0.336
	0.070	0.092	0.652	0.282	0.357	0.375	0.168

## Coordinece 3

<sup>a</sup> SeNbF<sub>9</sub> et NH<sub>4</sub>BrO<sub>3</sub> ont été décrits en hexagonal.

<sup>b</sup> Le calcul n'a pas été effectué avec le modèle tétraédrique.

mée par étude sur monocristal (44) dérive du type pyrochlore. Le thallium est situé dans un site à 32 équivalents (32e) dont il occupe statistiquement le quart des positions. Il paraît tout à fait raisonnable de centrer le volume occupé par la paire *E* sur le site (8b) entouré par dix-huit anions dont six à 3.20 Å et les douze autres à 3.70 Å; elle est alors soumise à un ensemble de répulsions électro-

statiques isotropes. Dans ce cas la distance thallium-paire non liée est: Tl-E = 0.69 Å.

## (4) Récapitulation

A partir des résultats obtenus les distances moyennes cation-paire non liée ont été calculées. Ces distances sont rapportées au Tableau XI. L'examen de ce tableau suscite plusieurs remarques.

TABLEAU IX  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°); CAS DU MODÈLE BIPYRAMIDAL

	Sn <sup>+II</sup>			Sb <sup>+III</sup>	
	Na <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> F <sub>10</sub> (57)		KSnF <sub>3</sub> , 1/2H <sub>2</sub> O (58)	SbOF-L (9)	CsSb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (62)
	(Sn <sub>1</sub> )	(Sn <sub>2</sub> )			
<i>a</i> <sub>1</sub>	2.83	2.78	2.80	2.94	2.75
<i>a</i> <sub>2</sub>	2.75	2.83	2.82	2.63	2.61
<i>d</i> <sub>1</sub>	2.04	2.04	2.02	1.98	1.94
<i>d</i> <sub>2</sub>	2.22	2.26	2.27	2.16	2.11
<i>l</i>	4.43	4.44	4.43	4.10	4.09
<i>M</i> *- <i>E</i>	1.00	0.91	0.96	1.22	1.04
<i>α</i>	146.03	158.2	155.1	142.9	151.6
<i>β</i>	87.8	85.7	87.5	96.1	90.5
<i>θ</i>	45.3	59.0	57.8	48.6	45.6
<i>φ</i>	61.4	59.0	57.8	48.6	60.6

	Sb <sup>+III</sup>		I <sup>+V</sup>		Pb <sup>+II</sup>	
	KSb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (Sb <sub>2</sub> ) (25)	SbPO <sub>4</sub> (61)	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (68)		PbO jaune (56)	PbWO <sub>4</sub> (42)
			(I <sub>1</sub> )	(I <sub>2</sub> )		
<i>a</i> <sub>1</sub>	2.73	2.79	2.71	2.66	3.15	3.08
<i>a</i> <sub>2</sub>	2.60	2.82	2.84	2.83	2.99	3.11
<i>d</i> <sub>1</sub>	1.92	2.01	1.78	1.81	2.22	2.60
<i>d</i> <sub>2</sub>	2.07	2.18	2.18	2.14	2.49	2.59
<i>l</i>	4.04	4.32	4.36	4.17	4.77	4.86
<i>M</i> *- <i>E</i>	1.01	0.97	1.25	1.09	1.16	0.55
<i>α</i>	155.2	164.8	172.8	171.0	147.5	139.3
<i>β</i>	90.4	87.9	99.6	95.0	90.4	72.2
<i>θ</i>	53.3	59.8	51.4	59.9	52.1	59.1
<i>φ</i>	55.2	59.8	73.8	72.0	52.1	59.1

Au sein d'une même ligne nous constatons que la distance cation-paire croît nettement, lorsque, avec le numéro atomique *Z* le degré d'oxydation croît. Nous relevons deux exceptions: pour le sélénium la distance est légèrement plus courte que pour l'arsenic, il en est de même pour l'iode et le tellure.

Dans une même colonne la distance *M*\*-*E* diminue lorsque *Z* augmente. Cette distance est constante pour deux éléments situés sur la diagonale du tableau périodique par exemple Ge<sup>+II</sup> et Sb<sup>+III</sup> ou As<sup>+III</sup> et Te<sup>+IV</sup>. Il est alors

possible de prévoir la distance approximative cation-paire non liée pour le gallium soit 0.95 Å, pour l'indium soit 0.86 Å, et pour le polonium soit 1.06 Å. Cette correspondance suivant la diagonale permet en outre de retrouver la séparation entre les métaux et les non métaux, nous l'avons représentée en trait fort sur le Tableau XI.

De façon à rendre l'évolution de la distance cation-doublet plus sensible, les cations associés à leur paire non liée ont été représentés à la Fig. 8. Cette dernière a été dessinée sous

TABLEAU X  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (°); CAS DU MODÈLE TÉTRAÉDRIQUE

	Ge <sup>+II</sup>	As <sup>+III</sup>		Mn <sub>9</sub> (OH) <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (AsO <sub>3</sub> )(AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (19)	Se <sup>+IV</sup>		
	GeF <sub>2</sub> (17)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> claudetite (18)			SeO <sub>2</sub> (21)	SeNbF <sub>9</sub> (22)	
		(As <sub>1</sub> )	(As <sub>2</sub> )			(Se <sub>1</sub> )	(Se <sub>2</sub> )
<i>a</i>	2.67	2.73	2.58	2.62	2.62	2.55	2.53
<i>d</i>	1.93	1.81	1.77	1.77	1.78	1.73	1.73
<i>M*–E</i>	1.05	1.35	1.20	1.23	1.21	1.18	1.14
<i>γ</i>	87.4	98.2	94.9	95.8	95.1	95.2	94.2

	Se <sup>+IV</sup>	Br <sup>+V</sup>	Sn <sup>+II</sup>		Sb <sup>+III</sup>		
	CuSeO <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O (20)	NH <sub>4</sub> BrO <sub>3</sub> (23)	NaSn <sub>2</sub> F <sub>5</sub> (74)	SnHPO <sub>4</sub> (75)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (76)	SbF <sub>3</sub> (24)	KSb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> (Sb <sub>1</sub> ) (25)
<i>a</i>	2.68	2.61	2.86	2.90	2.84	2.67	2.63
<i>d</i>	1.76	1.64	2.16	2.26	2.00	1.93	1.94
<i>M*–E</i>	1.36	1.47	1.02	0.88	1.18	1.03	0.95
<i>γ</i>	99.6	105.1	84.9	79.9	90.8	87.9	85.5

	I <sup>+V</sup>			Xe <sup>+VI</sup>	Tl <sup>+I</sup>	Bi <sup>+III</sup>	
	HI <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (31)			Zr(IO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (32)	XeO <sub>3</sub> (33)	TlNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F <sup>a</sup> (43)	Bi <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (39)
	(I <sub>1</sub> )	(I <sub>2</sub> )	(I <sub>3</sub> )				
<i>a</i>	2.72	2.70	2.76	2.69	2.78	4.50	2.94
<i>d</i>	1.85	1.84	1.83	1.83	1.75	2.84	2.21
<i>M*–E</i>	1.25	1.23	1.29	1.24	1.49	0.69	0.98
<i>γ</i>	94.5	94.2	96.2	94.8	103.1	104.8	83.4

<sup>a</sup> Le calcul n'a pas été effectué avec le modèle tétraédrique.

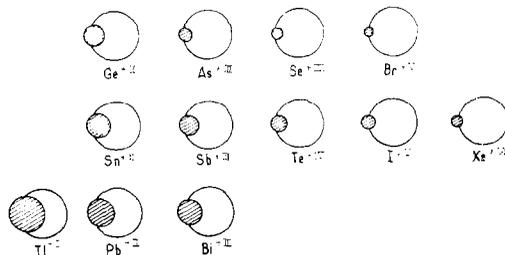


FIG. 8. Schéma idéalisant l'évolution du cation *M\** et sa paire *E* en fonction du numéro atomique.

TABLEAU XI  
DISTANCES MOYENNES  $M^*-E$  (EN Å)

Ga <sup>+I</sup> (0.95)	Ge <sup>+II</sup> 1.05	As <sup>+III</sup> 1.26	Se <sup>+IV</sup> 1.22	Br <sup>+V</sup> 1.47		
In <sup>+I</sup> (0.86)	Sn <sup>+II</sup> 0.95	Sb <sup>+III</sup> 1.06	Te <sup>+IV</sup> 1.25	I <sup>+V</sup> 1.23	Xe <sup>+VI</sup> 1.49	
Tl <sup>+I</sup> 0.69	Pb <sup>+II</sup> 0.86	Bi <sup>+III</sup> 0.98	Po <sup>+IV</sup> (1.06)			

← Métaux      Non métaux →

forme de cercle par souci de simplicité. Plus le cation est volumineux, plus il est proche du doublet; une remarque identique a été formulée récemment par Gillespie (15).

### Conclusions

A ce stade de ce travail, il paraît important d'essayer de préciser si la paire non liée est suivant les cas une paire non engagée ou une paire inerte.

Une définition par Durrant et Durrant (45) concernant ces deux notions particulièrement importantes semble parfaitement adaptée; il existe deux possibilités essentielles:

Soit que la paire électronique reste sur une orbitale atomique initiale non hybridée, la paire non liée est alors appelée *paire inerte*;

Soit que l'orbitale atomique initiale occupée par la paire non liée est engagée dans une hybridation, une des orbitales hybrides étant occupée par une paire d'électrons qui proviennent de l'atome considéré. La paire non liée est alors appelée *paire non engagée*.

Si la paire est non engagée, l'orbitale hybride qui la contient devrait avoir une extension voisine de celle d'une orbitale hybride liée à un anion. Il paraît alors raisonnable d'envisager comme distance cation-doublet non engagé, la somme du rayon du cation et du rayon de  $O^{2-}$ . Dans ces conditions nous pouvons tenter d'évaluer le taux

TABLEAU XII

TENTATIVE D'APPROCHE DU TAUX EN PAIRE NON ENGAGÉE

Ga <sup>+I</sup> —	Ge <sup>+II</sup> 0.52	As <sup>+III</sup> 0.70	Se <sup>+IV</sup> 0.70	Br <sup>+V</sup> 0.90		
In <sup>+I</sup> —	Sn <sup>+II</sup> 0.43	Sb <sup>+III</sup> 0.52	Te <sup>+IV</sup> 0.67	I <sup>+V</sup> 0.67	Xe <sup>+VI</sup> 0.85	
Tl <sup>+I</sup> 0.27	Pb <sup>+II</sup> 0.38	Bi <sup>+III</sup> 0.45	Po <sup>+IV</sup> —			

de paire non engagée pour un cation donné; il suffit de faire le rapport

$$\frac{\text{distance cation-paire non liée}}{\text{distance cation-oxygène}}$$

Les résultats de ce calcul pour tous les cations étudiés sont rassemblés au Tableau XII.

On peut remarquer par ailleurs que le volume de la maille de  $BiCl_3$  (46) est inférieur au volume de la maille de  $SbCl_3$  (47).

$$V_{BiCl_3} = 440.9 \text{ Å}^3$$

$$V_{SbCl_3} = 489.8 \text{ Å}^3.$$

Ces deux structures sont isotypes; le bismuth et l'antimoine y possèdent le même environnement, schématisé à la Fig. 9. Les

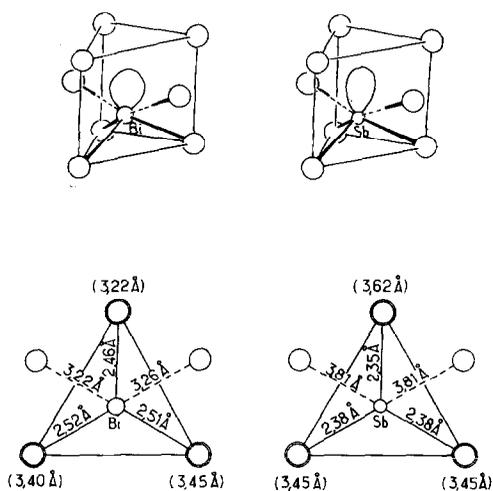


Fig. 9. Comparaison des environnements du bismuth et de l'antimoine dans les trichlorures  $BiCl_3$  et  $SbCl_3$ .

TABLEAU XIII

COMPARAISON DES VOLUMES DE MAILLES (Å) DE QUELQUES STRUCTURES TYPE D'ÉLÉMENTS APPARTENANT À UNE MÊME COLONNE

SbCl <sub>3</sub> (47)	489.8	SbOF-L (9)	997.1 × 2	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> valentinite (76)	332.2	SnSO <sub>4</sub> (79)	333.0
BiCl <sub>3</sub> (48)	440.9	BiOF (77)	874.3	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α (78)	329.8	PbSO <sub>4</sub> (80)	318.5

atomes de chlore forment un prisme droit à base triangulaire; le cation situé près d'une base est lié à trois anions, la paire *E* occupe sensiblement le centre du prisme. Deux autres atomes de chlore sont à proximité du centre de deux faces de ce prisme. Le rayon ionique de Bi<sup>+III</sup> étant nettement plus gros que celui de Sb<sup>+III</sup> on devrait s'attendre à ce que le volume de la maille de BiCl<sub>3</sub> soit supérieur à celui de SbCl<sub>3</sub>, or on constate l'inverse. Une explication raisonnable de cette anomalie est que la paire non liée est plus inerte dans BiCl<sub>3</sub> que dans SbCl<sub>3</sub> et de ce fait est plus sphérique s'intégrant ainsi plus aisément dans un empilement de sphères, ce dernier devenant plus compact. Les distances longues Sb-Cl (3.45, 3.45, 3.62, 3.81, et 3.81 Å) sont nettement plus importantes que les distances longues Bi-Cl (3.22, 3.22, 3.26, 3.40, et 3.45 Å) ce qui tend à prouver que le doublet perturbe davantage l'empilement anionique de la structure de SbCl<sub>3</sub>.

Cette anomalie des volumes de maille se rencontre également lorsqu'on compare un certain nombre de composés homologues non-isotypes. Les volumes sont donnés au Tableau XIII.

Pour le thallium un calcul basé sur le modèle tétraédrique n'a pu être effectué car les structures ne sont pas suffisamment compactes. Dans TlNb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F (44) la distance cation-paire *E* obtenue, soit 0.69 Å, laisse penser que le doublet est relativement inerte. Dans Tl<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (48) un atome de thallium a cinq atomes d'oxygène proches voisins distants de 2.71 à 2.83 Å. Dans TlAlF<sub>4</sub> (49) le thallium possède une coordination cubique, les huit fluors sont distants de 2.88 Å et dans Tl<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub> (49) le thallium est lié à six fluors distants de 2.82 à 2.94 Å. Or la longueur habituelle Tl-O est de l'ordre de

2.52 Å pour la coordinence 3. Le fait que le nombre de coordination augmente et que la distance thallium-anion soit comprise entre 2.71 et 2.94 Å incite à penser que le thallium a une symétrie sphérique avec un rayon voisin de 1.40 Å donc que le doublet peut être considéré comme totalement inerte.

Pour un même élément certaines distances cation-doublet s'écartent sensiblement de la valeur moyenne, il est possible, selon les structures que le doublet puisse être plus ou moins non engagé.

En conclusion, une paire sera bien entendu d'autant plus inerte que le cation est plus bas et plus à gauche dans le tableau périodique des éléments, c'est le cas du thallium. Seuls le brome (Br<sup>+V</sup>) et le xénon (Xe<sup>+VI</sup>) semblent posséder un doublet presque totalement non engagé. Pour tous les autres cations, la paire se trouve dans un "état intermédiaire"; cette raison justifie le terme de paire non liée utilisé tout au long de ce travail, cette dénomination étant plus générale que paire non engagée ou paire inerte.

Ce travail constitue une première étape dans une approche nouvelle des implications stéréochimiques des éléments *M\** dans les réseaux cristallins d'oxydes, de fluorures et d'oxyfluorures.

## Références

1. G. MEUNIER ET J. GALY, *Acta Cryst.* **B27**, 602 (1971).
2. J. GALY ET G. MEUNIER, *Acta Cryst.* **B27**, 608 (1971).
3. A. ÅSTRÖM ET S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1519 (1971).
4. A. ÅSTRÖM, *Acta Chem. Scand.*

5. J. DARRIET, G. GUILLAUME, K. A. WILHELMI, ET J. GALY, *Acta Chem. Scand.* **26**, 59 (1972).
6. G. MEUNIER, J. DARRIET, ET J. GALY, *J. Solid State Chem.* **5**, 314 (1972).
7. G. MEUNIER, J. DARRIET, ET J. GALY, *J. Solid State Chem.* **6**, 67 (1973).
8. J. DARRIET ET J. GALY, *Cryst. State Commun.* **2**, 237 (1973).
9. A. ÅSTRÖM ET S. ANDERSSON, *J. Solid State Chem.* **6**, 191 (1973).
10. G. MEUNIER ET J. GALY, *Acta Cryst.* **B29**, 1251 (1973).
11. S. ANDERSSON ET A. ÅSTRÖM, *NBS Special publication, 364, Solid State Chemistry, Proceedings of the 5th Material Research Symposium*, p. 3, 1972.
12. J. GALY, *NBS Special publication 364, Solid State Chemistry, Proceedings of the 5th Material Research Symposium*, p. 29, 1972.
13. S. ANDERSSON, A. ÅSTRÖM, J. GALY, ET G. MEUNIER, *J. Solid State Chem.* **6**, 187 (1973).
14. R. J. GILLESPIE ET R. S. NYHOLM, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339 (1957).
15. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry," Van Nostrand Reinhold, London, 1972.
16. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
17. J. TROTTER, N. AKHTAR, ET N. BARTLETT, *J. Chem. Soc. A*, 30 (1966).
18. K. A. BECKER, K. PLIETH, ET J. N. STRANSKI, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **275**, 297 (1954).
19. P. B. MOORE, *Amer. Mineral.* **55**, 2023 (1970).
20. V. G. GATTOW, *Acta Cryst.* **11**, 377 (1958).
21. J. D. McCULLOUGH, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 789 (1937).
22. A. J. EDWARDS ET G. R. JONES, *J. Chem. Soc. A*, 1891 (1970).
23. H. E. SWANSON, N. T. GILFRICH, ET M. I. COOK, *NBS Circular* **7**, 38; 539 (1957).
24. A. J. EDWARDS, *J. Chem. Soc. A*, 2751 (1970).
25. S. H. MASTIN ET R. R. RYAN, *Inorg. Chem.* **10**, 1757 (1971).
26. A. ZEMANN ET J. ZEMANN, *Acta Cryst.* **15**, 698 (1962).
27. E. MATZAT, *Tschermaks Min. Petrog. Mitt.* **12**, 108 (1967).
28. G. DONNAY, J. M. STEWART, ET H. PRESTON, *Tschermaks Min. Petrog. Mitt.* **14**, 27 (1970).
29. B. R. NIELSEN, R. G. HAZELL, ET S. E. RAMUSSEN, *Acta Chem. Scand.* **25**, 3037 (1971).
30. K. HANKE, *Naturwiss.* **54**, 199 (1967).
31. Y. D. FEIKEMA ET A. AFJEVOS, *Acta Cryst.* **20**, 769 (1966).
32. A. C. LARSON ET D. T. CROMER, *Acta Cryst.* **14**, 128 (1961).
33. D. H. TEMPLETON, A. ZALKIN, J. D. FORRESTER, ET S. M. WILLIAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 817 (1963).
34. H. SABROWSKY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **381**, 266 (1971).
35. R. MARCHAND, Y. PIFFARD, ET M. TOURNOUX, *C.R. Acad. Sci.* **276**, 177 (1973).
36. J. BOUVAIS ET D. WEIGEL, *Acta Cryst.* **A26**, 501 (1970).
37. M. K. FAYEK ET J. LECIEJWICZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336**, 104 (1965).
38. G. MALMROS, *Acta Chem. Scand.* **24**, 384 (1970).
39. G. JENSEN, *Technical Report 198, Laboratory of Insulation Research M.I.T. Avril 1965*.
40. L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1962).
41. J. ZEMANN, *Monatshefte für Chemie* **102**, 1209 (1971).
42. L. SILLEN ET A. NYLANDER, *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.* **17A**, 4 (1943).
43. G. ORY, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle Université de Bordeaux I, 1972.
44. J. L. FOURQUET, C. JOCOBINI, ET R. DE PAPE, *Mater. Res. Bull.* **8**, 393 (1973).
45. P. J. DURRANT ET B. DURRANT, *General and Inorganic Chemistry* Longmans Green and Co, Ltd, 647 (1962).
46. S. C. NYBURG, G. A. OZIN, ET J. T. SZYMANSKI, *Acta Cryst.* **B27**, 2298 (1971).
47. I. LINDQVIST ET A. NIGGLI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 345 (1956).
48. R. L. CARTER ET T. N. MARGULIS, *J. Solid State Chem.* **5**, 75 (1972).
49. V. C. BROSSET, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **235**, 139 (1937).
50. W. H. BAUR, *Acta Cryst.* **9**, 515 (1956).
51. J. J. LANDERS, *Acta Cryst.* **4**, 120 (1951).
52. G. SIRANE, H. DANNER, ET R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **105**, 1856 (1957).
53. D. ROGERS ET A. C. SKAPSKI, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 400 (1964).
54. A. J. EDWARDS ET M. A. MOUTY, *J. Chem. Soc. A*, 703 (1969).
55. A. I. ZASLAVSKII ET S. S. TOLKACHEV, *Zh. Fiz. Khim.* **26**, 743 (1952).
56. M. J. KAY, *Acta Cryst.* **14**, 80 (1961).
57. V. G. BERGERHOFF ET L. GOOST, *Acta Cryst.* **B26**, 19 (1970).
58. V. G. BERGERHOFF, L. GOOST, ET E. SCHULTZE RHONHOF, *Acta Cryst.* **B24**, 803 (1968).
59. A. C. SKAPSKI ET D. ROGERS, *Chem. Commun.* **23**, 611 (1965).
60. C. SÄRNSTRAND (en cours de parution)
61. B. KINBERGER, *Acta Chem. Scand.* **24**, 330 (1970).
62. R. R. RYAN, S. H. MASTIN, ET A. C. LARSON, *Inorg. Chem.* **10-12**, 2793 (1971).
63. J. LECIEJWICZ, *Z. Krist.* **116**, 345 (1961).

64. O. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **22**, 977 (1968).  
65. K. HANKE, *Naturwiss.* **53**, 273 (1966).  
66. F. PERTLIK, *Tschermaks. Min. Petrog. Mitt.* **18**, 157 (1972).  
67. O. LINDQVIST ET J. MORET, *Acta Cryst.* **B29**, 643 (1973).  
68. K. SELTE ET A. KJESKSHUS, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1912 (1970).  
69. J. W. VIERS ET H. W. BAIRD, *Chem. Commun.* 1093 (1967).  
70. A. J. EDWARDS ET F. I. EWALDI, *J. Chem. Soc. A* 2977 (1968).  
71. A. J. EDWARDS ET M. A. MOUTY, *J. Chem. Soc. A*, 703 (1969).  
72. F. PERTLIK, *Tschermaks Min. Petrog. Mitt.* **15**, 279 (1971).  
73. J. DARRIET, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallog.* (en cours de parution).  
74. R. C. McDONALD, A. C. LARSON, ET D. T. CROMER, *Acta Cryst.* **17**, 1104 (1964).  
75. A. F. BERNDT ET R. LAMBERG, *Acta Cryst.* **B27**, 1902 (1971).  
76. C. SVENSSON, *Acta Cryst.* **B30**, 458 (1974).  
77. B. AURIVILLIUS, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1823 (1964).  
78. G. MALMROS, *Acta Chem. Scand.* **24**, 384 (1970).  
79. J. D. DONALDSON ET D. C. PUXLEY, *Acta Cryst.* **B28**, 864 (1972).  
80. K. SAHL, *Beitr. Mineral. Petrog.* **9**, 111 (1963).