

Structure de l'Oxyfluorure de Tantale et de Sodium $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2\beta$

MARCUS VLASSE, JEAN-PIERRE CHAMINADE, JEAN-CLAUDE MASSIES, ET MICHEL POUCHARD

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

Received January 28, 1974

The crystal structure of sodium tantalum oxyfluoride, $\beta\text{-Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$ has been determined from single crystal diffraction data. The symmetry is monoclinic, space group $C2/m$ with a cell having dimensions: $a = 12.855 \pm 0.008$, $b = 7.349 \pm 0.005$, $c = 12.833 \pm 0.003$ Å, $\beta = 108.97 \pm 0.05^\circ$ and containing eight formula units. The structure was refined by full-matrix least-squares to a final R value of 0.072. The structure consists of two interpenetrating sublattices: the first, which has the overall formula $\text{Ta}_{16}\text{X}_{52}$, is made up of TaX_6 octahedra and the second with an overall formula Na_{14}X_4 is composed of Na_4X tetrahedra. The two remaining sodium atoms occupy the center of a hexagonal bipyramid. This arrangement can be described as a succession of weberite and pyrochlore type slabs parallel to the [100] direction.

Introduction

Dans le cadre de l'étude des systèmes pseudoquaternaires de type $\text{A}^I\text{-B}^V\text{-O-F}$ ($\text{A} = \text{Li, Na, K, Ag}$; $\text{B} = \text{Nb, Ta}$) actuellement effectuée au laboratoire (1-4) plusieurs nouveaux composés de formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{F}_2$ ont été isolés.

L'étude des composés fluorés, oxygénés et oxyfluorés de formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ ou $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_7$ montre que ceux-ci peuvent comporter trois types structuraux:

1. Le type wébérîte ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$) de symétrie orthorhombique (5, 6). Tous les sommets des octaédres BX_6 et quatre sommets des octaédres $\text{B}'\text{X}_6$ sont mis en commun de manière à constituer un réseau $(\text{BB}'\text{X}_7)_n$.

2. Le type $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (8, 9) constitué octaédres BX_6 partageant tous leurs sommets pour la moitié d'entre eux et quatre sommets pour les autres, et formant des feuillets $(\text{B}_2\text{X}_7)_n$ de type ReO_3 fortement distordus.

3. Le type pyrochlore ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) de symétrie cubique (7), dans lequel les octaédres BX_6 mettent tous leurs sommets en commun pour donner un réseau tridimensionnel de formule $(\text{BX}_3)_n$.

La plupart des phases de type pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ ou $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_7$ cristallisent avec une symétrie cubique, plus rarement rhomboédrique. Deux exemples de distorsion monoclinique ont cependant été mis en évidence, $\text{Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-II}$ (10) et $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (11). L'étude du système Na-Ta-O-F nous a permis d'isoler une phase $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2\beta$ de symétrie monoclinique également, mais de structure inédite. L'intérêt grandissant des propriétés physiques et cristallographiques de ce type de composés nous a amené à en entreprendre une étude structurale approfondie.

Partie Expérimentale

Nous avons préparé ce composé $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$ à partir d'un mélange stoechiométrique de NaF et Ta_2O_5 en tube scellé d'or, à des températures comprises entre 700 et 950°C. $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$ comporte deux variétés allotropiques, la variété basse température α se transforme irréversiblement en une variété haute température β vers 780°C (12).

Les monocristaux de la variété β ont été

obtenus par refroidissement lent des échantillons portés à 950°C.

Une étude préliminaire indiquait une symétrie de Laüe $2/m$. Les conditions d'existence déterminées à partir des diagrammes de Weissenberg et Buerger relatifs aux plans $(h0l)$, $(h1l)$ et $(h2l)$, sont pour hkl : $h + k = 2n$. Ces conditions sont compatibles avec les groupes spatiaux $C2$, Cm , $C2/m$.

Les paramètres de la maille ont été obtenus sur clichés de Weissenberg et de précession, ainsi qu'à l'aide d'un diffractomètre automatique. Un calcul d'affinement par la méthode des moindres carrés donne les résultats suivants: $a = 12.855 \pm 0.008$, $b = 7.349 \pm 0.005$, $c = 12.833 \pm 0.008$ Å, $\beta = 108.97 \pm 0.05^\circ$. La masse volumique mesurée ($d_{\text{exp}} = 6.02 \pm 0.03$ g cm⁻³) est en bon accord avec la masse volumique calculée ($d_{\text{calculé}} = 6.09$ g cm⁻³) pour un nombre de motifs par maille $Z = 8$. La déviation moyenne sur les valeurs observées des paramètres de la maille a été prise comme écart-type.

Un petit cristal de forme parallélépipédique et de dimension maximale 0.05 mm, a été retenu pour l'enregistrement des données de diffraction. Il a été réglé selon l'axe b et les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius à trois cercles avec la radiation monochromatique MoK_α ($\lambda = 0.7107$ Å) jusqu'à $\theta = 45^\circ$ (balayage $\theta - 2\theta$). L'intensité du fond continu a été mesurée de part et d'autre des réflexions observées durant la moitié du temps de balayage. Une réflexion était considérée comme observée lorsque le comptage net était deux fois plus intense au moins que la déviation standard. Au total 1351 réflexions ayant une intensité significative (supérieure à zéro) ont ainsi été mesurées. Ces enregistrements ont été corrigés des facteurs de Lorentz-polarisation, mais non d'absorption ($\mu t_{\text{max}} = 1.05$). Du fait de cette absorption, certaines réflexions sont entachées d'une erreur que nous estimons à 5% environ.

Détermination et Affinement de la Structure

Le fait qu'il y ait huit motifs $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$ par maille nous a conduit à utiliser comme hypothèse de départ le groupe $C2/m$, qui seul

possède une position 8(j) à huit équivalents parmi les trois groupes spatiaux possibles. Un test piézoélectrique s'est avéré négatif, ce qui est conforme à cette hypothèse.

Les positions du tantale ont été déterminées à partir d'un calcul tridimensionnel de la fonction de Patterson. Les vecteurs Ta-Ta indiquent que les atomes de tantale occupent les positions préliminaires 4(i) ($x0z$) avec $x \simeq 0.24$ et $z = 0.25$, 4(e) (1/4, 1/4, 0), 4(f) (1/4, 1/4, 1/2), 2(c) (0, 0, 1/2) et 2(a) (0, 0, 0). Un calcul de facteurs de structure effectué avec ces positions donne une valeur du facteur de véracité R :

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} = 0.13$$

et confirme l'emplacement des atomes de tantale. Les positions spéciales 4(f), 4(e), 2(c), 2(a) adoptées pour le tantale vérifient le choix du groupe spatial $C2/m$. Une synthèse de Fourier effectuée à partir de ces positions a permis de placer les atomes de sodium et d'oxygène. Plusieurs cycles d'affinement isotrope aboutissent à une valeur de R égale à 0.103. Aucune distinction n'a pu être faite entre atomes d'oxygène et de fluor, étant donné la présence d'atomes lourds comme le tantale. L'existence d'un ordre anionique éventuel n'est donc pas exclu cependant.

Un affinement ultérieur des positions atomiques, utilisant pour le tantale des facteurs d'agitation thermique anisotropes, a permis d'abaisser R jusqu'à 0.072.

L'affinement a été effectué grâce à un algorithme des moindres carrés utilisant une matrice complète (13) modifié pour permettre une correction de dispersion anormale. Les facteurs de diffusion atomiques pour l'oxygène, le fluor, le sodium et le tantale sont ceux de Cromer et Waber (14). Les paramètres nécessaires à la correction de dispersion anormale sont ceux donnés par Dauben et Templeton (15). Nous avons minimisé la fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, où F_o et F_c sont les amplitudes des facteurs de structure observés et calculés et w la pondération, que nous avons choisie égale à 1 pour toutes les réflexions. Un facteur d'échelle général a été utilisé pendant tout l'affinement. Les valeurs finales des paramètres positionnels et thermiques sont données au Tableau I. Les valeurs finales des

TABLEAU I
VALEURS FINALES DE PARAMÈTRES POSITIONNELS ET THERMIQUES POUR $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2^a$

Positions	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ta(1) 4(<i>i</i>)	0.2467(1)	0	0.2461(2)	11(7)	444(45)	118(8)	0	-5(4)	0
Ta(2) 4(<i>e</i>)	1/4	1/4	0	140(11)	532(84)	364(25)	-11(7)	107(12)	387(17)
Ta(3) 4(<i>f</i>)	1/4	1/4	1/2	97(9)	533(76)	112(20)	-53(13)	69(10)	-52(14)
Ta(4) 2(<i>a</i>)	0	0	0	118(14)	532(52)	39(8)	0	-41(12)	0
Ta(5) 2(<i>c</i>)	0	0	1/2	70(13)	193(46)	118(15)	0	51(11)	0
								B (Å ²)	
Na(1) 8(<i>j</i>)	0.4873(15)			0.2366(27)		0.2350(17)		1.820(69)	
Na(2) 4(<i>i</i>)	0.7288(25)			0		0.2521(33)		2.230(75)	
Na(3) 2(<i>b</i>)	0			1/2		0		2.090(79)	
Na(4) 2(<i>d</i>)	0			1/2		1/2		2.150(83)	
O(1) ^b 4(<i>i</i>)	0.4064(22)			0		0.3251(24)		0.318(45)	
O(2) ^b 4(<i>i</i>)	0.7046(22)			0		0.4526(24)		0.341(46)	
O(3) ^b 4(<i>i</i>)	0.5537(26)			0		0.1809(28)		0.738(56)	
O(4) ^b 4(<i>i</i>)	0.7185(23)			0		0.0369(25)		0.361(47)	
O(5) ^b 8(<i>j</i>)	0.2807(15)			0.1901(33)		0.1583(17)		0.302(31)	
O(6) ^b 8(<i>j</i>)	0.2239(19)			0.1894(40)		0.3437(22)		1.024(46)	
O(7) ^b 8(<i>j</i>)	0.0959(16)			0.1898(34)		0.4800(17)		0.459(35)	
O(8) ^b 4(<i>i</i>)	0.0918(19)			0		0.1564(20)		0.484(43)	
O(9) ^b 4(<i>i</i>)	0.9274(20)			0		0.3364(21)		0.672(45)	
O(10) ^b 8(<i>j</i>)	0.4079(14)			0.3111(30)		0.3064(15)		0.890(35)	

^a Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses, le facteur d'agitation thermique est égal à :

$$\exp [-10^{-5}(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

et les contraintes imposées aux facteurs β_{ij} sont pour Ta(1), Ta(4), Ta(5): $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$.

^b Le symbole O représente ici les atomes d'oxygène et de fluor.

facteurs de structure pour les réflexions observées sont reportées au Tableau II.¹ Les réflexions trop faibles pour être observées ont des facteurs de structure dont l'amplitude n'excède pas la valeur minimale observable dans la région avoisinante de l'espace réciproque.

Afin de justifier le choix du groupe spatial, nous avons effectué des affinements avec les groupes *C2* et *Cm*. Ils entraînent un accroissement significatif de la valeur de *R*.

Les valeurs relativement importantes obtenues pour les facteurs d'agitation thermique

¹ "A table of calculated and observed structure factors has been deposited with the National Auxiliary Publications Service. Order NAPS document # 02424 from ASIS/NAPS, c/o Microfiche Publications, 304 E. 46th Street, New York, New York 10017. Remit in advance \$1.50 for microfiche or \$5.00 for photocopy. Make checks payable to Microfiche Publications."

des atomes de sodium, particulièrement Na(2), Na(3) et Na(4) peuvent s'expliquer par les erreurs de fin de série qui font apparaître autour de l'atome de tantale des harmoniques de charge. Un de ces harmoniques se trouve sur les sites occupés par les atomes de sodium.

Résultats et Discussion

La structure déduite de l'analyse effectuée est représentée sur les Figs. 1 et 2. Les distances et angles interatomiques sont donnés au Tableau III.

La structure de $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2\beta$ peut être décrite à partir de deux sous-réseaux qui s'interpénètrent. Le premier, de formule globale $\text{Ta}_{16}\text{X}_{32}$, est constitué d'octaèdres TaX_6 , le second, de formule globale Na_{14}X_4 , est constitué de tétraèdres Na_4X . Deux

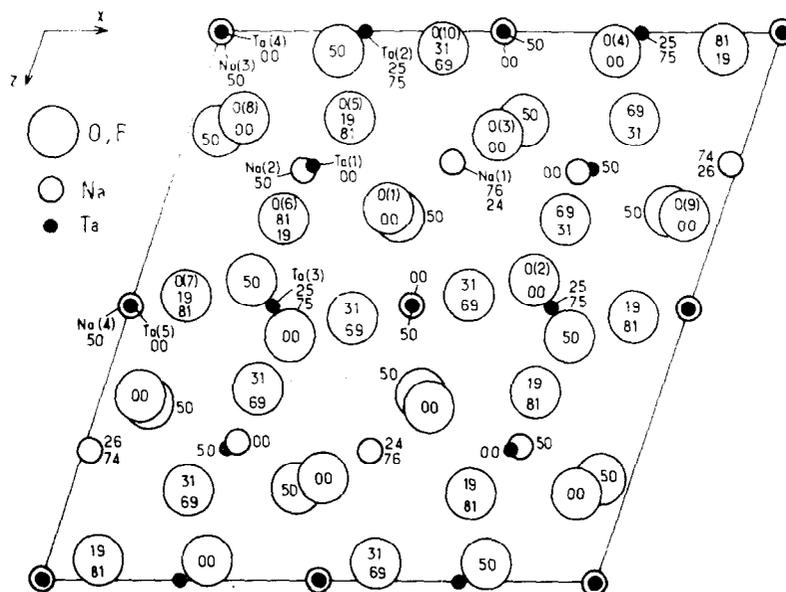


FIG. 1. Projection de la structure sur le plan xOz .

atomes de sodium restants occupent le centre de bipyramides à base hexagonale gauche.

Le Sous-Réseau $Ta_{16}X_{52}$

Le tantale occupe le centre d'octaédres formés par les anions; nous avons représenté à la Fig. 2 la projection d'une demi-maille sur le plan xOz , elle montre l'enchaînement des octaédres TaX_6 .

L'enchaînement de ceux-ci au sein des plans (001) et (002) est analogue à celui rencontré dans les bronzes hexagonaux de tungstène (BHT). Toutefois l'association des divers

plans BHT s'effectue par l'intermédiaire de plans moins riches en octaédres. Dans ces derniers plans les octaédres sont liés par trois sommets à trois octaédres du plan BHT (001) et par deux seulement aux octaédres du plan (002), le sixième sommet restant libre.

Tous les octaédres du plan (001) ont donc leurs sommets liés, tandis qu'il existe deux types d'octaédres dans le plan (002): les uns Ta(3) ont tous leurs sommets liés, les autres ont deux sommets libres. L'enchaînement tridimensionnel des octaédres délimite alors de vastes tunnels qui se développent dans des directions parallèles aux directions [001], [110] et [010]. Ces larges cavités sont occupées par des atomes de sodium isolés Na(4) et par des tétraédres Na_4X .

Nous avons représenté à la Fig. 3 les divers types d'octaédres rencontrés, ainsi que les distances interatomiques. Ces octaédres, en particulier les octaédres Ta(2), Ta(3), Ta(4) et Ta(5) sont particulièrement réguliers, les distances Ta-X variant de 2.001(7) à 1.963(7) Å. L'octaèdre Ta(1), qui joint les plans (001) et (002), est plus déformé, il comporte une distance courte (1.886(7) Å) et une distance longue (2.040(7) Å). Toutefois, ces distances sont comparables à celles trouvées dans $LiTaO_2F_2$ (3) et $LiTaO_3$ (16) (1.845(8) à

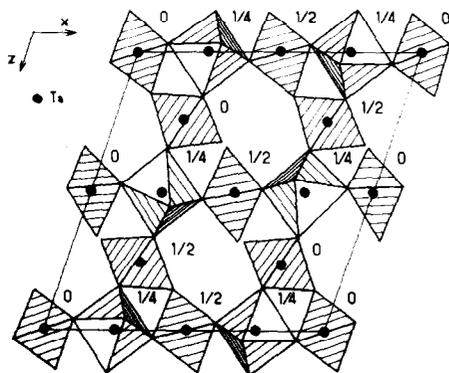


FIG. 2. Projection d'une demi-maille du réseau octaédrique selon l'axe b .

TABLEAU III

DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES DANS $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2^a$

	(Å)		(Å)		(Å)
Ta(1)–Ta(2)	3.689(3)	Ta(1)–O(1)	2.040(7)	Na(2)–O(5)	2.757(9)
Ta(1)–Ta(3)	3.709(3)	Ta(1)–O(8)	1.886(7)	Na(2)–O(4)	2.722(9)
Ta(1)–Ta(4)	3.632(3)	Ta(1)–O(5)	1.965(7)	Na(2)–O(6)	2.578(9)
Ta(1)–Na(1)	3.659(5)	Ta(1)–O(6)	1.931(7)	Na(2)–O(3)	2.136(9)
Ta(1)–Na(2)	3.680(5)	Ta(2)–O(10)	1.989(7)	Na(2)–O(9)	2.427(9)
Ta(1)–Na(4)	3.830(5)	Ta(2)–O(5)	1.989(7)	Na(3)–O(3)	2.196(9)
Ta(2)–Ta(2)	3.675(3)	Ta(2)–O(4)	1.972(7)	Na(3)–O(10)	2.662(9)
Ta(2)–Ta(4)	3.702(3)	Ta(3)–O(2)	1.963(7)	Na(3)–O(4)	2.692(9)
Ta(2)–Na(1)	3.525(5)	Ta(3)–O(6)	1.974(7)	Na(4)–O(1)	2.175(9)
Ta(2)–Na(2)	3.807(5)	Ta(3)–O(7)	1.963(7)	Na(4)–O(7)	2.644(9)
Ta(3)–Ta(3)	3.675(5)	Ta(4)–O(8)	1.970(7)	Na(4)–O(2)	2.886(9)
Ta(3)–Ta(5)	3.702(3)	Ta(4)–O(10)	1.946(7)		
Ta(3)–Na(1)	3.939(5)	Ta(5)–O(9)	2.001(7)		
Ta(3)–Na(2)	3.606(5)	Ta(5)–O(7)	1.933(7)		
Ta(4)–Na(3)	3.675(5)	Na(1)–O(1)	2.495(9)		
Ta(4)–Na(1)	3.632(5)	Na(1)–O(3)	2.149(9)		
Ta(5)–Na(1)	3.870(5)	Na(1)–O(5)	2.538(9)		
Ta(5)–Na(2)	3.881(5)	Na(1)–O(6)	2.955(9)		
Ta(5)–Na(4)	3.675(5)	Na(1)–O(7)	3.045(9)		
Na(1)–Na(1)	3.478(7)	Na(1)–O(8)	2.729(9)		
Na(1)–Na(2)	3.502(7)	Na(1)–O(9)	2.585(9)		
Na(1)–Na(3)	3.531(7)	Na(1)–O(10)	2.546(9)		
Na(1)–Na(4)	3.775(7)	Na(2)–O(2)	2.690(9)		
Na(2)–Na(3)	3.596(7)				
O(1)–Ta(1)–O(8)	172.78(0.08)°	O(6)–Ta(3)–O(7)	90.84(0.08)°		
O(5)–Ta(1)–O(6)	171.71(0.08)	O(2)–Ta(3)–O(7)	89.10(0.08)		
O(5)–Ta(1)–O(1)	81.92(0.08)	O(8)–Ta(4)–O(8)	180.00		
O(5)–Ta(1)–O(5)	90.61(0.08)	O(10)–Ta(4)–O(10)	88.96(0.08)		
O(5)–Ta(1)–O(6)	87.98(0.08)	O(8)–Ta(4)–O(10)	89.81(0.08)		
O(4)–Ta(2)–O(4)	180.00	O(10)–Ta(4)–O(10)	91.04(0.08)		
O(4)–Ta(2)–O(5)	87.08(0.08)	O(9)–Ta(5)–O(6)	70.17(0.08)		
O(4)–Ta(2)–O(10)	88.95(0.08)	O(7)–Ta(5)–O(7)	180.00		
O(5)–Ta(2)–O(10)	90.15(0.08)	O(9)–Ta(5)–O(7)	87.75(0.08)		
O(2)–Ta(3)–O(6)	92.23(0.08)	O(7)–Ta(5)–O(7)	92.37(0.08)		
O(6)–Ta(3)–O(6)	180.00				

^a Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses.

2.114(8) Å), elles sont parfaitement compatibles avec la somme des rayons ioniques (17).

Le Sous-Réseau Inséré Na_4X_4

Les tétraèdres Na_4X sont groupés par deux. Nous avons représenté à la Fig. 4(b) ce groupement de deux tétraèdres accolés par un sommet (Na_7X_2), ainsi que leurs distances interatomiques.

Celles-ci varient de 2.136(9) à 2.196(9) Å, elles sont plus courtes que les distances Na–O ou Na–F généralement rencontrées dans la littérature, elles sont inférieures en fait à la somme des rayons ioniques $r_{\text{Na}^+} + r_{\text{O}^{2-}} = 2.35$ Å et $r_{\text{Na}^+} + r_{\text{F}^-} = 2.30$ Å (17). Cependant il faut mentionner que les distances particulièrement courtes se retrouvent dans d'autres réseaux de type pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ où l'atome A dans un site analogue est fortement lié également

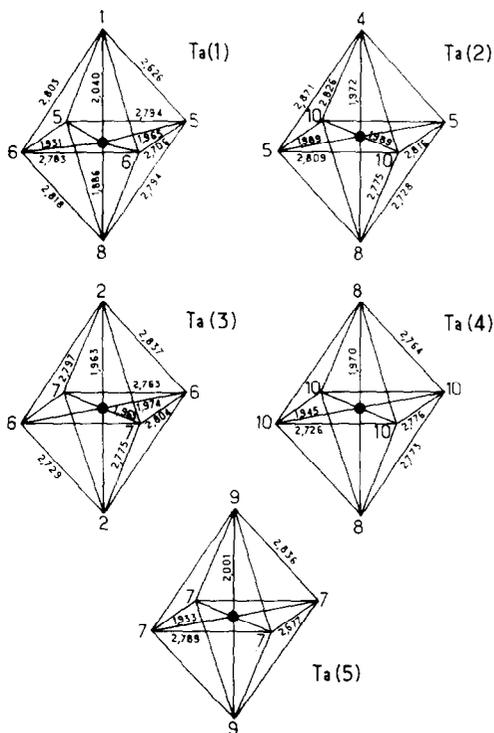


FIG. 3. Polyèdres de coordination du tantale dans $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2\beta$ (distances en Å).

à deux anions hybridés sp^3 . Des distances Na–(O, F) particulièrement courtes sont observées également dans certains silicates ou fluorosilicates où l'hybridation sp^3 de l'anion est également favorable: $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Na–O = 2.1 Å (18), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Na–O = 2.14 Å (19), et Na_2SiF_6 , Na–F = 2.14 Å (20).

Les Figs. 4(a) et 5 donnent les polyèdres de coordination du sodium. L'environnement de Na(2) et Na(3) est du type bipyramidal à base hexagonale gauche, il comporte six distances longues et deux distances courtes. Un arrangement analogue apparaît dans le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (7) les ions Cd^{2+} sont entourés par six oxygènes à 2.50 Å et deux oxygènes à 2.25 Å. Il en est de même pour une des positions du sodium au sein du réseau de la wébérite $\text{Na}_2\text{AlMgF}_7$ (5, 6). La coordinence de Na(1) est plus complexe avec cinq anions à distances moyennes (2.495(9)–2.729(9) Å), deux anions à distances longues (2.955(9)–

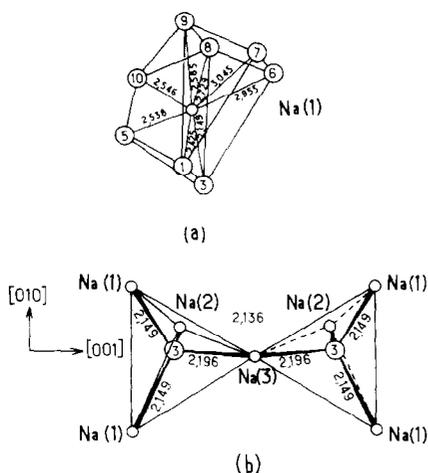


FIG. 4. (a) Polyèdre de coordination du sodium Na(1) dans $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2\beta$. (b) Réseau Na_7X_2 constitué par deux tétraèdres Na_4X liés par un sommet (distances en Å).

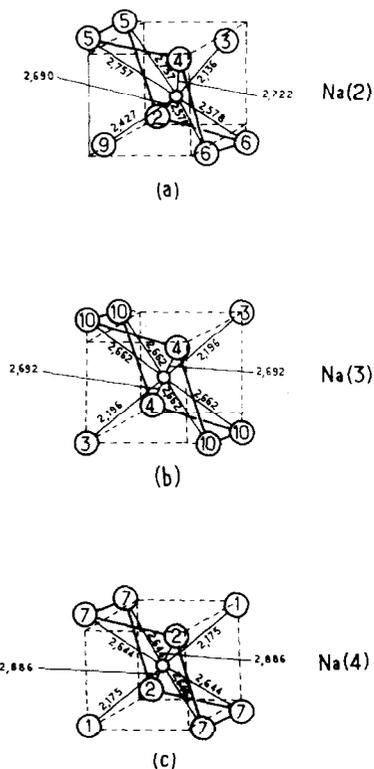


FIG. 5. Polyèdres de coordination du sodium dans $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2\beta$ (distances en Å).

3.045(9) Å), et un anion à distance courte 2.149(9) Å.

Les Atomes de Sodium Interstitiels Na(4)

Ils occupent les sites à section hexagonale du plan (002). Leur polyèdre de coordination ne comporte que des anions appartenant au sous-réseau $Ta_{16}X_{52}$. La Fig. 5(c) décrit ce polyèdre avec les distances interatomiques correspondantes. Six distances longues (2.644–2.886(9) Å) correspondent à l'hexagone gauche, les deux distances courtes (2.175(9) Å) font intervenir les anions de sommets non liés du sous-réseau octaédrique. Cette configuration (6 + 2) se retrouve dans la wébérite Na_2MgAlF_7 où l'atome de sodium est entouré de six atomes de fluor à 2.57–2.70 Å et de deux situés à 2.21 Å (5).

Les distances Ta–Na (3.525(3)–3.939(3) Å) et Na–Na (3.478(7)–3.775(7) Å) sont normales, ainsi que les distances Ta–Ta (3.632(3)–3.708(3) Å) d'ailleurs comparables à celles trouvées dans $LiTaO_2F_2$ et $LiTaO_3$.

Relations Structurales

Les phases de formule $A_2B_2X_7$ ou $A_2BB'X_7$ adoptent principalement les types structuraux wébérite et pyrochlore. Ceux-ci comportent de grandes analogies qui nous conduisent à envisager l'existence d'une structure intermédiaire construite à partir d'éléments de structures appartenant aux deux types.

En effet, la structure pyrochlore (Fig. 6(a)) est construite à partir d'un enchaînement d'octaèdres (BX_6) à sommets communs

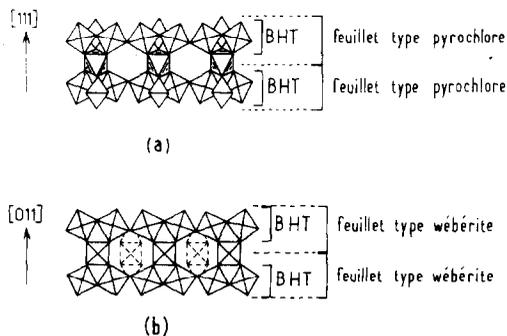


FIG. 6. (a) Enchaînement des octaèdres perpendiculairement à la direction [111] du pyrochlore. (b) Enchaînement des octaèdres perpendiculairement à la direction [011] de la wébérite.

parallèlement au plan (111), analogue à celui des bronzes hexagonaux de tungstène (BHT). Les feuillets BHT de formule $(BX_6)_n$ ainsi formés sont liés entre eux, perpendiculairement à la direction [111] par des octaèdres BX_6 dont l'axe ternaire est parallèle à cette direction. Ces octaèdres partagent trois de leurs sommets avec chaque feuillet BHT, conduisant à un réseau octaédrique tridimensionnel de formulation $(B_2X_6)_n$. Le septième anion X se place alors au centre des cages à faces hexagonales délimitées par le réseau octaédrique et forment avec quatre cations A, qui occupent le centre de ces hexagones, un tétraèdre A_4X . L'enchaînement de tels tétraèdres par mise en commun de sommets conduit à un réseau $(A_2X)_n$ de type anticristobalite (21, 22).

La wébérite est caractérisée par des feuillets BHT $(B_{2/3}B'_{1/3}X_4)_n$ (Fig. 6(b)) parallèles au plan (011) de sa maille orthorhombique. Ces feuillets sont liés entre eux perpendiculairement à l'axe [011] par des octaèdres (BX_6) dont l'axe binaire est parallèle à cette direction; ces octaèdres mettent en commun avec chaque plan BHT deux seulement de leurs sommets, les deux autres restant libres. La formulation du réseau est donc $(B_{2/3}B'_{1/3}X_4) + (B'X_2)_{1/3} = (BB'X_7)_{2/3}$. Les cations A occupent alors les sites bipyramidaux à base hexagonale gauche, et cubiques déformés.

Dans cette perspective le réseau de l'oxyfluorotantalate $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$ pourra être décrit à partir d'un squelette anionique dérivé de feuillets BHT, dans lequel s'insèrera un sous-réseau cationique comme dans le cas du pyrochlore et des atomes de sodium comme dans le cas de la wébérite. Le squelette anionique de $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$ peut être considéré comme la succession, parallèlement à la direction [100], de feuillets qui seraient alternativement de type pyrochlore et de type wébérite (Fig. 2). Il s'en suit une composition globale $B_2X_6 + B_2X_7 = B_4X_{13}$ entraînant la formule unitaire $Ta_{16}X_{52}$ précédemment mentionnée. Le feuillet de type pyrochlore qui correspond aux plans (001) possède donc dans ses tunnels une fraction du réseau anticristobalite $(A_2X)_n$ inséré, qui se limitera ici à deux tétraèdres A_4X associés par un sommet commun, c'est-à-dire un groupement (A_7X_2) .

Le feuillet de type wébérite qui correspond aux plans (002) contient au sein de ses tunnels deux atomes interstitiels A dont la position est analogue à celle rencontrée dans wébérite elle-même.

Nous pourrions donc attribuer à $\text{Na}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2\beta$ la formulation structurale $\text{Na}_2\text{-(Na}_7\text{X}_2)_2\text{Ta}_{16}\text{X}_{52}$ avec $\text{X} = \text{O, F}$. On peut raisonnablement prévoir l'existence d'une série de phases nouvelles correspondant à des périodicités variables des deux types de feuillets wébérite et pyrochlore. C'est dans cette optique que seront examinées les structures des phases $\text{Ag}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{F}_2$ ($\text{B} = \text{Nb, Ta}$) que nous avons isolées par ailleurs (4).

Remerciements

Nous remercions la D.R.M.E. pour le soutien matériel à ce travail.

Références

1. J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Minéral.* **9**, 381 (1972).
2. M. POUCHARD ET J. P. CHAMINADE, *C.R. Acad. Sci.* **274**, 1739 (1972).
3. M. VLASSE, J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **8**, 117 (1973).
4. J. P. CHAMINADE, M. VLASSE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim.* (en cours de parution, 1974).
5. A. BYSTRÖM, *Arkiv. fur Kem.* **18b**, 1 (1944).
6. R. COSIER, A. WISE, A. TRESSAUD, J. GRANNEC, R. OLAZCUAGA, ET J. PORTIER, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 142 (1970).
7. F. JONA, G. SHIRANE, ET R. PEPINSKY, *Phys. Rev.* **98**, 903 (1955).
8. J. K. BRANDON ET H. D. MEGAW, *Phil. Mag.* **21**, 189 (1970).
9. A. CARPY, P. AMESTOY, ET J. GALY, *C.R. Acad. Sci.* **275**, 833 (1972).
10. A. W. SLEIGHT, *Mater. Res. Bull.* **7**, 827 (1972).
11. H. BRUSSET, R. MAHE, ET V. AUNG KYI, *C.R. Acad. Sci.* **275**, 327 (1972).
12. J. P. CHAMINADE, M. VLASSE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **277**, 1141 (1973).
13. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, *ORFLS-ORNL-TM-305*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1962).
14. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Cryst.* **18**, 104 (1965).
15. C. H. DAUBEN ET D. H. TEMPLETON, "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. III, p. 214, Kynoch Press, Birmingham (1962).
16. S. C. ABRAHAMS ET J. L. BERNSTEIN, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1685 (1967).
17. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
18. N. N. NERONOVA ET N. V. BELOV, *Kristallog.* **9**, 828 (1964).
19. L. BROUSSAND ET D. P. SHOEMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1041 (1960).
20. C. CIPRIANI, *Rend. Soc. Mineral Ital.* **11**, 58 (1955).
21. A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **7**, 1704 (1968).
22. J. PANNETIER ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **5**, 797 (1970).