

Structure cristalline des hydroxytellurites de nickel et de cobalt

G. PEREZ ET F. LASSERRE

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale 6, boulevard de Broglie. 76130-Mont Saint Aignan

ET

J. MORET ET M. MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314 Chimie des matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060-Montpellier, France

Received March 13, 1975; in revised form July 24, 1975

Les hydroxytellurites de nickel et de cobalt cristallisent dans le système hexagonal, les paramètres sont respectivement $a = 12.993 \text{ \AA}$, $c = 4.958 \text{ \AA}$ et $a = 13.034 \text{ \AA}$, $c = 5.016 \text{ \AA}$. Le groupe spatial est $P6_3mc (C_{6v}^4)$. Les atomes de nickel et de cobalt se trouvent à l'intérieur d'octaèdres d'atomes d'oxygène liés deux à deux par une face commune. Les chaînes d'octaèdres ainsi constituées sont reliées entre elles par les sommets et disposées autour de l'axe sénaire. Les atomes de tellure sont placés au dessus d'un triangle équilatéral formé par 3 atomes d'oxygène.

The hydroxytellurites of nickel and cobalt crystallize in the hexagonal system. Parameters are $a = 12.693$, $c = 4.958 \text{ \AA}$ and $a = 13.034$, $c = 5.016 \text{ \AA}$, respectively. The space group is $P6_3mc (C_{6v}^4)$. The Ni and Co atoms are located in oxygen octahedra sharing common faces. The chains of octahedra are joined to each other through corner sharing and are disposed about the sixfold axis. The tellurium atoms are placed above an equilateral triangle formed by three oxygen atoms.

Dans un précédent article relatif à l'étude du système NiO-TeO₂ (1) nous avons mis en évidence deux phases Ni₂Te₃O₈ isotype de Zn₂Te₃O₈ préparé et étudié par Hanke (2) et NiTe₂O₅. L'étude par synthèse hydrothermale a permis d'isoler outre les phases précédemment signalées un composé nouveau de formule Ni₃Te₂O₆(OH)₂. Le remplacement du nickel par le cobalt conduit à une phase isotype de même composition.

Synthèse des hydroxytellurites de nickel et de cobalt

L'étude qualitative des systèmes TeO₂-NiO-H₂O et TeO₂-CoO-H₂O permet d'isoler

de nombreux composés nouveaux, en particulier les hydroxytellurites de nickel et de cobalt. Des monocristaux de ces dernières phases ont été obtenus par synthèse hydrothermale (3).

Dans un tube d'or, soudé à sa partie inférieure, on introduit des quantités appropriées d'oxyde de nickel NiO ou de cobalt CoO avec l'oxyde de tellure TeO₂. On complète le remplissage du tube en versant une solution légèrement acide (HCl) de telle façon que la pression intérieure atteigne 900 bars lorsque la température du tube est de 380°C. Le tube est alors fermé à l'arc et placé dans une bombe de type "Bridgman." La température moyenne de la bombe est maintenue à 380°C

pendant cinq jours. Après refroidissement, on recueille à l'intérieur du tube scellé des cristaux ayant la forme de fines aiguilles.

Analyse chimique de l'hydroxytellurite de nickel

L'analyse du tellure et du nickel a été effectuée suivant les méthodes gravimétriques décrites dans le Traité de Chimie Analytique Quantitative de G. Charlot (12) pages 453 et 509.

Les résultats obtenus sont les suivants: $\text{Te} = 44 \pm 2\%$ $\text{Ni} = 31.8 \pm 1\%$.

La teneur en hydrogène a été déterminée par le service de Chimie Analytique du C.N.R.S. $\text{H} = 0.3 \pm 0.1\%$.

Les teneurs théoriques en tellure, nickel et hydrogène pour la composition $3\text{NiO}, 2\text{TeO}_2, \text{H}_2\text{O}$ sont respectivement: $\text{Te} = 45.5\%$; $\text{Ni} = 31.4\%$; $\text{H} = 0.36\%$.

L'analyse thermogravimétrique montre que l'hydroxytellurite de nickel est très stable et ne se décompose qu'au dessus de 600°C . Ce résultat conduit à considérer que les groupes OH sont fortement liés.

Etude radiocristallographique

Le monocristal choisi se présente sous forme d'une aiguille dans le cas du nickel et d'un petit prisme de section hexagonale dans celui du cobalt. La distance séparant deux faces opposées de l'hexagone est de 0.04 mm, la longueur du prisme de 0.12 mm.

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg effectués suivant l'axe Oz ont permis de déterminer la symétrie et les paramètres cristallins. $\text{Ni}_3\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ et $\text{Co}_3\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ cristallisent dans le système hexagonal avec les paramètres:

$\text{Ni}_3\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$	$\text{Co}_3\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$
$a = 12.993 \pm 0.006 \text{ \AA}$	$a = 13.034 \pm 0.006 \text{ \AA}$
$c = 4.958 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$c = 5.016 \pm 0.003 \text{ \AA}$

Ces paramètres ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir des diagrammes de poudre.

La seule condition d'existence relevée sur les diagrammes de Weissenberg: $hh.l, l = 2n$ correspond aux groupes spatiaux $P\bar{6}2c, D_{3h}^4; P6_3/mmc, D_{6h}^4$ et $P6_3mc, C_{6v}^4$. L'examen des diagrammes de Laue montre que le cristal possède le groupe de Laue $6/mmm$, en conséquence le groupe $P\bar{3}1c$ peut être éliminé.

Les densités mesurées par pycnométrie dans l'orthophthalate de diéthyle sont respectivement $d_{\text{exp}} = 5.12$ et $d_{\text{exp}} = 4.99$ pour les composés du nickel et du cobalt. Les densités calculées $d_x = 5.14$ et 5.06 correspondent à 4 motifs $\text{Ni}_3\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ ou $\text{Co}_3\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ par maille élémentaire.

Détermination de la structure

Les diverses réflexions hkl ont été recueillies dans le cas du composé du nickel avec une chambre de Weissenberg en utilisant la technique des films multiples. Les mesures des intensités diffractées ont été effectuées avec un microdensitomètre Vassy.

Pour le composé du cobalt, ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD 3 au laboratoire de chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Les réflexions retenues satisfont au test portant sur l'intensité mesurée $I > \sigma(I)$. La radiation utilisée est celle d'une anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha$) pour $\text{Ni}_3\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ et d'une anticathode de molybdène ($\text{MoK}\alpha$) rendue monochromatique par une lame de graphite dans le cas du composé cobaltifère.

Les facteurs de diffusion relatifs au cobalt, au nickel, au tellure et à l'oxygène ont été tirés des tables publiées par Cromer et Waber (4).

La correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée. Les dimensions des cristaux étaient suffisamment petites pour que les corrections dues à l'absorption puissent être négligées ($\mu = 148 \text{ cm}^{-1}$).

Les tests statistiques de Wilson (5) et de Howells, Phillips et Rogers (6) conduisent à envisager une structure non centrée permettant d'éliminer le groupe $P6_3/mmc$.

Tous les calculs ont été réalisés sur ordinateur IBM 370-165 (CIRCE) à l'aide de programmes mis au point par Saux et Galy (7).

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de situer la position des atomes lourds (Ni et Te ou Co et Te):

Ni ou Co	en	12(<i>d</i>)
Te ₁	en	6(<i>c</i>)
Te ₂	en	2(<i>b</i>)

Un premier calcul de facteurs de structure montre un assez bon accord entre facteurs de structure calculés et observés. Les coordonnées réduites des atomes d'oxygène ont été déduites de la carte de densité électronique $\rho(xyz)$ obtenue en appliquant la méthode de l'atome lourd.

Affinement de la structure

Après plusieurs cycles d'affinement, le facteur d'incertitude se stabilise à la valeur $R = 0.09$ dans le cas du nickel et $R = 0.04$ dans celui du cobalt.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes sont rassemblés dans le Tableau I. Les valeurs numériques entre parenthèses représentent les déviations standard des diverses positions.

Une étude par spectrométrie infrarouge menée parallèlement nous indique la présence des groupements OH au sein des composés. Il existe en effet une bande d'absorption située à 3420 cm^{-1} pouvant être attribuée à la vibration de valence du groupement OH. L'existence de ces groupements OH a pu être confirmée en réalisant la synthèse hydrothermale en présence d'eau lourde D₂O. Les diffractogrammes de poudre des composés préparés avec l'eau lourde sont identiques à ceux préparés avec H₂O. Par contre, la substitution isotopique fait apparaître sur le spectre infrarouge une bande située vers 2540 cm^{-1} caractéristique de la vibration OD.

Nous avons effectué une fonction différence, dans l'espoir de localiser les atomes d'hydrogène. Cette fonction différence montre une densité électronique monotone et pratiquement nulle dans l'ensemble de la maille, nous n'avons donc pas pu placer les atomes d'hydrogène correspondant au groupement OH. Néanmoins comme il y a 8 atomes d'hydrogène à placer, il faut nécessairement une position à 6 équivalents et une position à 2 équivalents. La position à 2 équivalents

TABLEAU I
COORDONNÉES RÉDUITES DES ATOMES

Atomes	Positions	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å ²)
Ni₃Te₂O₆(OH)₂					
Te ₁	6(<i>c</i>)	0.1435 (3)	-0.1435 (3)	0.0000	0.50 (2)
Te ₂	2(<i>b</i>)	2/3	1/3	0.9090 (10)	0.64 (2)
Ni	12(<i>d</i>)	0.4308 (5)	0.3550 (6)	0.9550 (10)	0.51 (10)
O ₁	6(<i>c</i>)	0.208 (6)	-0.208 (6)	0.276 (6)	0.9 (3)
O ₂	12(<i>d</i>)	0.335 (2)	0.051 (2)	0.311 (6)	0.9 (2)
O ₃	6(<i>c</i>)	0.399 (3)	-0.399 (3)	0.589 (8)	0.7 (3)
O ₄	6(<i>c</i>)	0.473 (3)	-0.473 (3)	0.147 (6)	1.4 (3)
O ₅	2(<i>a</i>)	0	0	0.152 (5)	1.9 (3)
CO₃Te₂O₆(OH)₂					
Te ₁	6(<i>c</i>)	0.1420 (1)	-0.1420 (1)	0.0000	0.51 (2)
Te ₂	2(<i>b</i>)	2/3	1/3	0.9064 (4)	0.52 (2)
Co	12(<i>d</i>)	0.4299 (2)	0.3545 (2)	0.9453 (3)	0.53 (2)
O ₁	6(<i>c</i>)	0.2088 (10)	-0.2088 (10)	0.2272 (10)	0.80 (10)
O ₂	12(<i>d</i>)	0.3299 (5)	0.0548 (7)	0.2718 (10)	0.90 (10)
O ₃	6(<i>c</i>)	0.4054 (10)	-0.4054 (10)	0.6084 (12)	0.96 (10)
O ₄	6(<i>c</i>)	0.4733 (10)	-0.4733 (10)	0.1328 (12)	0.95 (10)
O ₅	2(<i>a</i>)	0	0	0.1426 (48)	1.34 (20)

TABLEAU II

Distances	Cobalt	Nickel
Distances et angles pour Te-O		
Te ₁ -O ₁	1.890 (0.010)	1.995 (0.025)
Te ₁ -O ₂	1.908 (0.007)	1.860 (0.053)
Te ₂ -O ₃	1.916 (0.01)	1.726 (0.036)
Angles pour O-Te-O		
O ₁ -Te ₁ -O ₂ = 98.34 (0.35)		97.72 (1.97)
O ₂ -Te ₁ -O ₂ = 97.62 (0.41)		108.91 (1.63)
O ₃ -Te ₂ -O ₃ = 94.63 (0.70)		95.69 (2.82)
Distances et angles pour Ni-O et Co-O		
Co-O _{1d}	2.127 (0.01)	2.026 (0.062)
Co-O _{2e}	2.070 (0.08)	1.929 (0.024)
Co-O _{4b}	2.230 (0.011)	2.231 (0.034)
Co-O _{3h}	2.072 (0.011)	2.096 (0.035)
Co-O _{2j}	2.026 (0.06)	2.090 (0.028)
Co-O ₄	2.120 (0.009)	2.081 (0.032)
Angles		
O _{2j} -Co-O _{1d}	102.57 (0.35)	101.48 (1.66)
O _{2j} -Co-O _{2e}	86.12 (0.22)	85.56 (0.89)
O _{2j} -Co-O _{4b}	87.01 (0.31)	82.85 (1.05)
O _{2j} -Co-O ₃	98.24 (0.28)	99.61 (1.27)
O ₄ -Co-O _{1d}	91.35 (0.37)	96.43 (1.74)
O ₄ -Co-O _{2e}	88.87 (0.33)	90.97 (1.23)
O ₄ -Co-O _{4b}	79.50 (0.22)	79.56 (0.66)
O ₄ -Co-O ₃	85.13 (0.38)	82.44 (1.39)
O _{1d} -Co-O _{2e}	90.74 (0.23)	95.14 (1.23)
O _{2e} -Co-O _{4b}	94.03 (0.33)	91.38 (1.14)
O _{4b} -Co-O ₃	79.07 (0.41)	83.93 (1.30)
O ₃ -Co-O _{1d}	95.30 (0.33)	89.19 (1.32)
O _{1d} -Co-O _{4b}	169.57 (1.26)	172.42 (10.43)
O _{2e} -Co-O ₃	171.57 (0.37)	172.49 (1.24)
O _{2j} -Co-O ₄	165.25 (0.39)	161.98 (1.16)
Distance métal-métal		
	2.810 (0.005)	2.783 (0.012)

la plus probable est celle située sur l'axe senaire 6₃.

Le Tableau II rassemble les distances interatomiques et les angles entre les différents atomes de la maille. La moyenne des distances Co-O est égale à 2.10 Å. Les distances O-O comprises entre 2.74 et 3.15 Å correspondent à une moyenne de 2.90 Å.

Description de la structure

Les deux structures des hydroxytellurites de nickel et de cobalt étant isotopes, nous

décrivons seulement celle qui contient du cobalt (mesures effectuées au diffractomètre automatique). Cependant, les tableaux présentant les distances et les angles contiennent également les résultats pour l'hydroxytellurite de nickel (mesures moins précises obtenues avec une chambre de Weissenberg par la technique des films multiples).

La Fig. 1 représente une projection du contenu de la maille sur le plan $x0y$.) La nomenclature utilisée pour numéroter les atomes a été établie à partir des positions équivalentes déduites des positions des atomes indépen-

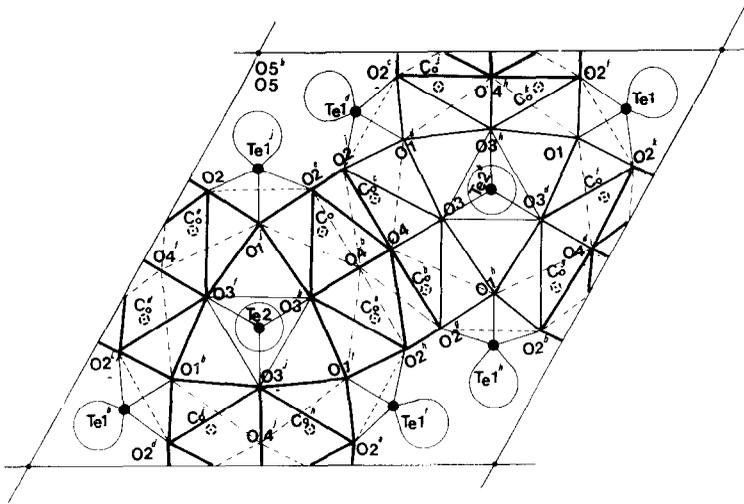


FIG. 1. Projection du contenu de la maille sur le plan $x0y$.

dants figurant au Tableau I. Ainsi Co conduit à $Co, Co_a, Co_b, Co_c, \dots, Co_j, Co_k$.

On peut considérer que cette structure comporte une ossature formée par des octaèdres CoO_6 liés en chaînes infinies de formule $(Co_2O_6)_n$ parallèles à l'axe \vec{c} . L'une de ces chaînes, qui se projette au milieu de la maille, est délimitée par les atomes: $O_{1j}, O_{2e}, O_{2j}, O_{1d}, O_3, O_{1h}, O_{2g}, O_{2h}, O_{1f}, O_{3b}, O_4, O_{4b}, Co, Co_a, Co_b, Co_c$. Afin de décrire cette chaîne, nous avons considéré les quatre octaèdres immédiatement situés au dessus de la cote $z = 0$. Les deux premiers octaèdres, les plus proches du plan $z = 0$, ont pour atomes centraux Co_b et Co_c ($z = 0.445$). Ils présentent une face commune O_4, O_{4b}, O_3 située dans le plan de symétrie m . Ces deux octaèdres mettent en commun les côtés O_{2g}, O_{4b}, O_{2j} avec les deux octaèdres situés immédiatement au dessus (atomes centraux Co_a et Co de côte $z = 0.945$). La face commune de ces octaèdres contient les atomes O_{3b}, O_4, O_{4b} . Ces deux derniers octaèdres se déduisent des deux précédents par les plans avec glissement c . Sur la Fig. 1 nous avons représenté une vue de dessus des deux derniers octaèdres (Co et Co_a) en trait fort. Ceux-ci masquent partiellement les deux octaèdres situés immédiatement en dessous (Co_b et Co_c) représentés en trait plus fin.

On retrouve la même représentation sur les Figs. 2 et 3 où les octaèdres ont une forme idéalisée: Fig. 3a: Vue de face. Projection sur le plan (110) . Fig. 3b: Vue de dessus. Projection sur la plan $x0y$. Fig. 3c: Vue de côté. Projection sur le plan $(1\bar{1}0)$.

Ce type de chaîne d'octaèdres, constitué à partir du motif de base Co_2O_6 formé de deux octaèdres accolés par une face peut être formulé $(Co_2O_6)_n$. Il présente un caractère structural original bien qu'on ait déjà décrit dans la littérature des groupements complexes

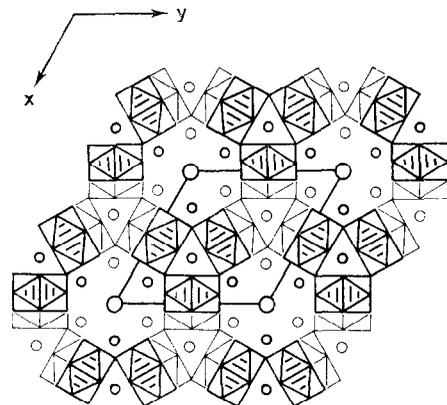


FIG. 2. Projection de contenu de la maille sur le plan $x0y$.

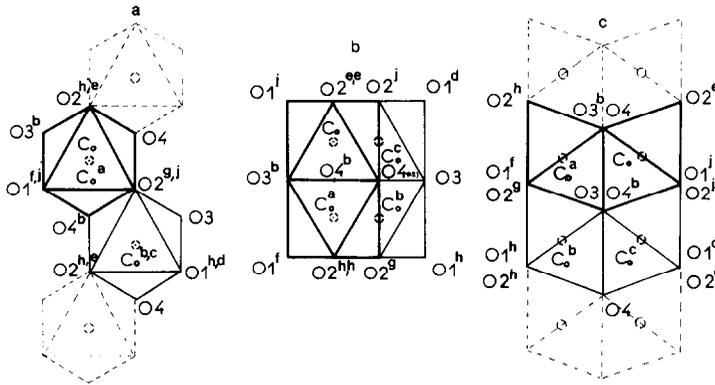


FIG. 3a. Projection sur le plan (110).

FIG. 3b. Projection sur le plan $x0y$.FIG. 3c. Projection sur le plan $(1\bar{1}0)$.

isolés $M_2X_9^{3-}$ [$M^{III} = W, Cr, Mo, Tl$) et $X = Cl$] et des structures tridimensionnelles dans lesquelles des octaèdres mettent en commun une face (Fe_2O_3).

Les distances et les angles des octaèdres de cette chaîne avec leurs déviations standard sont représentés dans le Tableau II (voir Fig. 4 et 5). Ce motif de coordination octaédrique

du nickel et du cobalt est semblable à celui qui a déjà été rencontré dans d'autres composés contenant du tellure par exemple $Ni_2Te_3O_8$ (8). Les valeurs du tableau II montrent le degré de déformation de cet octaèdre. Les distances Co-Co et Ni-Ni (2.81 et 2.78 Å) ne laissent pas prévoir une forte interaction entre les atomes métalliques, cependant une étude détaillée des propriétés magnétiques est en cours.

Les chaînes d'octaèdres $(Co_2O_6)_n$ mettent en commun les atomes d'oxygène de type O_1 conduisant à un arrangement de formule $(Co_2O_5)_n$, et créant dans la structure deux types de canaux à sections sensiblement triangulaire et hexagonale comme le montrent les Figs. 1 et 2. Les atomes de tellure IV se placent à l'intérieur de ces canaux: atomes de tellure Te_1 à l'intérieur des canaux à section hexagonale, atomes de tellure Te_2 sur les axes ternaires. Tous ces atomes de tellure sont tricoordonnés par les atomes d'oxygène suivant une configuration pyramidale à base triangulaire (Fig. 5) le doublet libre des atomes de tellure occupe une partie opposée au plan des trois oxygènes par rapport à l'atome de tellure et se dirige vers le centre des canaux à section hexagonale et le long de l'axe central des canaux à section triangulaire. (Ces doublets sont représentés schématiquement par des cercles sur la Fig. 1).

Les distances et les angles rencontrés dans ces pyramides à base triangulaire ont des valeurs identiques à celles déjà rencontrées

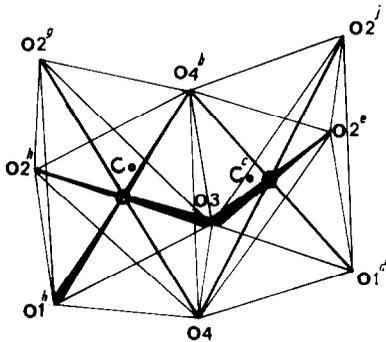


FIG. 4. Sites octaédriques des atomes de cobalt.

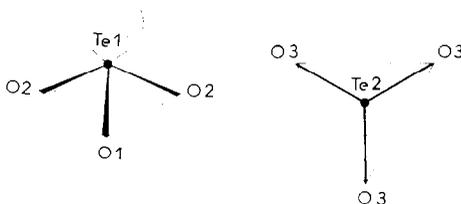
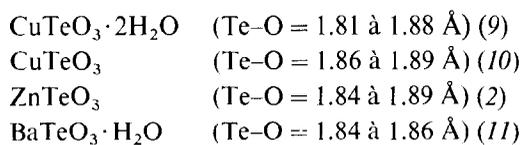


FIG. 5. Site pyramidal à base triangulaire des atomes de tellure.

dans des structures où le motif de coordination du tellure IV est comparable:



Les distances Te-O de ces motifs de coordination sont légèrement plus courtes que celles rencontrées couramment dans les structures contenant l'atome de tellure tétracoordonné par les atomes d'oxygène (moyenne à 1.98 Å) on peut donc admettre un certain caractère π pour ces liaisons Te-O.

Si l'arrangement essentiel et particulièrement original de la structure paraît bien établi il demeure encore quelques doutes sur la position précise des atomes d'oxygène O5 et une incertitude totale sur celle des atomes d'hydrogène.

Il nous paraît donc indispensable de réaliser une étude complémentaire par diffraction neutronique.

Bibliographie

1. G. PEREZ, F. LASSERRE, J. MORET, ET B. FRIT, *C.R. Acad. Sci.*, **272**, 77 (1971).
2. K. HANKE, *Naturwissenschaften* **53**, 273 (1966); **54**, 199 (1967).
3. J. MORET, Thèse U.S.T.L., Laboratoire de Chimie Minérale C, No. C.N.R.S. AO 7530.
4. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
5. A. J. C. WILSON, *Acta Crystallogr.* **2**, 318 (1949).
6. E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS, ET D. ROGERS, *Acta Crystallogr.* **3**, 210 (1950).
7. M. SAUX ET J. GALY, communication privée.
8. F. LASSERRE, Thèse Université de Bordeaux I, Service de Chimie Minérale et Structurale (1971).
9. A. ZEMANN ET P. ZEMANN, *Acta Crystallogr.* **15**, 698 (1962).
10. O. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1423 (1972).
11. B. R. NIELSEN, R. G. HAZELL, ET S. E. RAMUSSEN, *Acta Chem. Scand.* **25**, 3037 (1971).
12. G. CHARLOT, Chimie Analytique Quantitative II Masson (1974).