

Etude structurale d'un nouveau tellurate alcalin: Na_2TeO_4 . Evolution de la coordination du tellure(VI) et du cation quand on passe du cation lithium au sodium

F. DANIEL, M. MAURIN, J. MORET ET E. PHILIPPOT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314, Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier
Cédex, France*

Received April 1, 1977

L'étude structurale du tellurate de sodium Na_2TeO_4 , obtenu par synthèse hydrothermale, montre que ce composé cristallise dans le système $P2_1/c$, $Z = 4$ avec $a = 10.632(5) \text{ \AA}$, $b = 5.161(2) \text{ \AA}$, $c = 13.837(11) \text{ \AA}$ et $\beta = 103.27(4)^\circ$. Le tellure reste en coordination octaédrique. Les octaèdres TeO_6 distordus forment des chaînes parallèles à l'axe [010] par partage d'arêtes entre deux octaèdres successifs. Les chaînes peuvent être formulées $[\text{TeO}_4]_n^{2n-}$. Tous les cations Na^+ sont en site octaédrique très distordus.

Single crystal Na_2TeO_4 has been prepared by hydrothermal synthesis and its structure determined from three dimensional X-ray analysis. The crystal is monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 10.632(5) \text{ \AA}$, $b = 5.161(2) \text{ \AA}$, $c = 13.837(11) \text{ \AA}$, and $\beta = 103.27(4)^\circ$. The crystal structure is built up of chains of Te(VI)O_6 octahedra parallel to the [010] axis which can be formulated as $[\text{TeO}_4]_n^{2n-}$. All sodium cations are in very distorted octahedral coordination.

Introduction

Dans le cadre de nos travaux sur les composés oxygénés du tellure, nous avons entrepris une étude systématique des systèmes TeO_3-M_2O (avec $M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$). En particulier nous nous attachons à déterminer les différents types de condensation des octaèdres $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_6$ et à vérifier si la coordination octaédrique persiste dans le cas de cation plus volumineux tels K^+ . En effet, certains auteurs, tel Tarte (1), prévoient une coordination tétraédrique dans ce cas.

Nous avons tout d'abord étudié le cation le plus petit, Li^+ (2) où l'arrangement structural est de type spinelle inverse $\text{Li}[\text{LiTe}]\text{O}_4$. Dans ce cas, l'environnement du tellure(VI) est octaédrique et l'enchaînement de ces octaèdres par partage d'une arête entre octaèdres successifs forme une hélice. Nous allons présenter ici les résultats pour un cation plus

volumineux, Na^+ et voir le rôle que joue ce cation sur l'environnement de l'atome de tellure.

Partie Experimentale

La préparation des monocristaux de tellurate de sodium, Na_2TeO_4 , a été conduite par synthèse hydrothermale à une température voisine de 580°C , sous une pression de 2000 kg/cm^2 . La synthèse a été réalisée dans un tube d'or scellé, en partant d'un mélange: $2\text{NaOH} + \text{Te}(\text{OH})_6$ en solution aqueuse. Le composé obtenu est entièrement cristallisé et se présente sous forme de longues aiguilles incolores de section parallélépipédique.

Dans une étude structurale préliminaire, mené à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une précession de Buerger, nous avons déterminé les principales constantes

TABLEAU I
DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES
A Na_2TeO_4

| Maille | Monoclinique avec |
|-----------------------------------|---|
| | $a = 10.632 (5) \text{ \AA}$ |
| | $b = 5.161 (2) \text{ \AA}$ |
| | $c = 13.837 (11) \text{ \AA}$ |
| | $\beta = 103.27 (4)^\circ$ |
| | $V = 738.9 \text{ \AA}^3$ |
| | $Z = 8$ |
| Masse molaire du motif | $M = 237.6$ |
| Groupe d'espace | $P2_1/c$ |
| Forme du cristal | Aiguille incolore |
| Coefficient d'absorption linéaire | $M = 84.7 \text{ cm}^{-1}$ $K\alpha\text{Mo} = 0.7107 \text{ \AA}$ |

radiocristallographiques de Na_2TeO_4 . Tableau I.

Les paramètres de la maille ont été affinés avec un programme de calcul, utilisant la méthode des moindres carrés, à l'aide des données de diffraction X sur poudre. Le Tableau II rassemble l'indexation des différents plans de diffraction, leur distance réticulaire et leurs intensités relatives.

La détermination de la structure cristalline de ce composé a été alors entreprise en utilisant un monocristal en forme d'aiguille de

dimensions $0.02 \times 0.02 \times 0.03 \text{ mm}$ et dont l'axe d'allongement est l'axe c .

La mesure des intensités diffractées a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS CAD 3 pour la radiation $K\alpha$ du molybdène. 1446 réflexions indépendantes ont été mesurées pour une valeur de $\sin \theta/\lambda < 0.7$. 247 réflexions de valeur de $\sigma(I)/I > 0.3$ ont été éliminées lors de la détermination et de l'affinement de la structure.

Dans un premier temps, les facteurs de structure ont été corrigés des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les corrections d'absorption et d'extinction secondaires isotropes n'ont été appliquées qu'en fin d'affinement (le facteur de transmission varie peu, voisin de 0.85, mais les corrections d'extinction secondaire isotrope sont conséquentes).

Détermination et affinement de la structure

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les deux atomes de tellure indépendants en position générale $4e$. Un affinement préliminaire tenant compte de ces deux atomes, suivi d'une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle permet alors de

TABLEAU II
INDEXATION ET INTENSITÉ RELATIVE DES PRINCIPALES RAIES DE DIFFRACTION X SUR POUDDRE DE Na_2TeO_4

| hkl | d_{calc} | d_{obs} | I | hkl | d_{calc} | d_{obs} | I |
|--------|-------------------|------------------|-----|--------|-------------------|------------------|-----|
| -1 0 2 | 6.3492 | 6.3428 | F | -5 1 2 | 1.9607 | 1.9600 | f |
| 2 0 0 | 5.1741 | 5.1688 | TF | 1 1 6 | 1.9421 | 1.9414 | f |
| 1 0 2 | 5.1312 | 5.1185 | AF | 3 2 2 | 1.9033 | 1.8993 | tf |
| -1 1 2 | 4.0047 | 4.0008 | tf | 5 0 2 | 1.8619 | 1.8604 | tf |
| -2 0 4 | 3.1746 | 3.1727 | m | -5 0 6 | 1.7326 | 1.7347 | tf |
| -3 1 2 | 2.8411 | 2.8376 | m | -2 0 8 | 1.7213 | 1.7229 | m |
| 0 1 4 | 2.8198 | 2.8150 | AF | 6 0 0 | 1.7247 | 1.7229 | m |
| 3 0 2 | 2.8187 | | | -6 0 4 | 1.7017 | 1.7024 | f |
| -2 1 4 | 2.7040 | 2.7024 | f | 0 0 8 | 1.6834 | 1.6839 | m |
| 4 0 0 | 2.5871 | 2.5865 | f | -2 1 8 | 1.6328 | 1.6342 | f |
| 2 0 4 | 2.5656 | 2.5622 | tf | 3 1 6 | 1.6236 | 1.6220 | tf |
| 1 2 2 | 2.3053 | 2.3046 | tf | | | | |
| -3 0 6 | 2.1164 | 2.1185 | f | | | | |
| -5 0 4 | 1.9772 | 1.9778 | tf | | | | |

TABLEAU III
PARAMÈTRES ATOMIQUES FINALS DE Na₂TeO₄^a

| | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | B | | |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Te(1) | 0.2231 (1) | 0.2775 (5) | 0.4226 (1) | 0.49 (4) | | |
| Te(2) | 0.7097 (1) | 0.2757 (6) | 0.1831 (1) | 0.46 (4) | | |
| Na(1) | 0.3580 (8) | 0.264 (3) | 0.1957 (6) | 0.6 (1) | | |
| Na(2) | 0.5667 (6) | 0.251 (3) | 0.4003 (5) | 1.0 (1) | | |
| Na(3) | 0.0442 (7) | 0.118 (1) | 0.6840 (5) | 1.1 (1) | | |
| Na(4) | 0.8695 (7) | 0.249 (2) | 0.4648 (5) | 0.5 (1) | | |
| O(1) | 0.3699 (11) | 0.050 (2) | 0.8792 (8) | 0.6 (2) | | |
| O(2) | 0.2811 (12) | 0.084 (3) | 0.0481 (9) | 0.5 (2) | | |
| O(3) | 0.5589 (13) | 0.083 (2) | 0.7032 (11) | 0.7 (2) | | |
| O(4) | 0.7679 (11) | 0.144 (2) | 0.3086 (9) | 0.6 (2) | | |
| O(5) | 0.0658 (11) | 0.151 (2) | 0.4412 (9) | 0.7 (2) | | |
| O(6) | 0.6769 (11) | 0.048 (2) | 0.5497 (8) | 0.5 (2) | | |
| O(7) | 0.8601 (11) | 0.096 (2) | 0.1452 (9) | 0.4 (2) | | |
| O(8) | 0.1853 (11) | 0.094 (2) | 0.2878 (9) | 0.5 (2) | | |
| | <i>U</i> ₁₁ | <i>U</i> ₂₂ | <i>U</i> ₃₃ | <i>U</i> ₁₂ | <i>U</i> ₁₃ | <i>U</i> ₂₃ |
| Te(1) | 0.0049 (6) | 0.0031 (9) | 0.0073 (8) | 0.001 (1) | 0.002 (1) | -0.001 (1) |
| Te(2) | 0.0049 (6) | 0.0037 (9) | 0.0073 (8) | -0.001 (1) | 0.003 (1) | 0.001 (1) |

^a Le Facteur de température anisotrope pour les atomes de tellure est de la forme: $\exp[2\pi^2(h^2a^*U_{11} + k^2b^*U_{22} + l^2c^*U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$.

localiser les atomes légers de sodium et d'oxygène. Trois cycles d'affinement isotrope tenant compte de tous les atomes convergent vers une valeur de $R = 0.10$.

A ce stade, les facteurs de structure observés sont corrigés des erreurs dues à l'absorption et pondérés en utilisant les déviations standards de nos mesures, calculées d'après Susa et Steinfink (3). La valeur de R_w pondéré s'abaisse alors à 0.036 en tenant compte d'un facteur d'extinction secondaire isotrope, g (4).

Dans un dernier stade, l'affinement tient compte des vibrations anisotropes des atomes lourds de tellure et converge vers une valeur de $R_w = 0.021$ (R non pondéré = 0,039). Le coefficient d'extinction secondaire isotrope prend alors la valeur $g = 0.41(1) \cdot 10^{-4}$.

Le Tableau III rassemble les coordonnées des atomes du motif assymétrique de la maille ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique isotrope (et anisotrope dans le cas du tellure). Pour le calcul des facteurs de structure, nous avons utilisé les facteurs de diffusion calculés par Doyle et Turner (5).

Description de la structure

La structure de Na₂TeO₄ est essentiellement constituée de chaînes infinies d'octaèdres TeO₆, Fig. 1. La cohésion entre ces chaînes est assurée par l'intermédiaire des cations Na⁺, Fig. 2.

Chaque octaèdre TeO₆ met en commun une arête avec les deux octaèdres voisins pour former ces chaînes dont l'axe d'allongement est parallèle à la direction de l'axe **b**. Comme le montre la Fig. 1, le motif de répétition de cette chaîne est constitué de deux octaèdres indépendants: Te(1)O₆ et Te(2)O₆, dont les distances et angles caractéristiques sont rassemblés dans le Tableau IV, cf. Fig. 3.

Les deux types d'octaèdres sont très déformés puisque d'une part les distances Te-O sont comprises entre 1.84 et 2.04 Å et d'autre part les angles O-Te-O s'écartent notablement des valeurs idéales de 90 et 180°, Tableau IV. Toutefois on constate deux groupes distincts de longueurs de liaison Te-O, un correspondant aux atomes d'oxygène

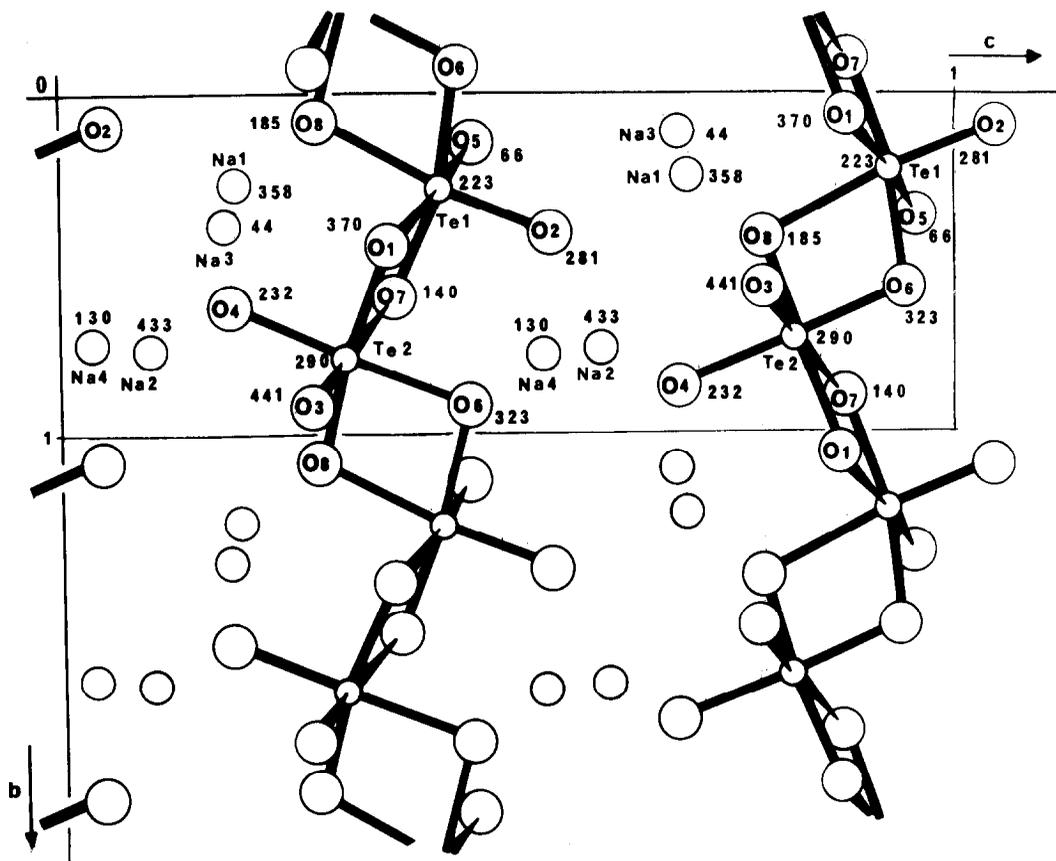
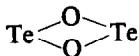


FIG. 1. Chaînes d'octaèdres TeO_6 parallèles à l'axe b .

“terminaux” (valeur moyenne 1.85 Å) et l'autre aux atomes d'oxygène impliqués dans les doubles ponts



(valeur moyenne 2.00 Å). Comme le montre la Fig. 1, les deux atomes d'oxygène terminaux sont en position *cis*. Le passage de deux de ces atomes à deux autres proches voisins s'obtient, en première approximation, par rotation de 180° autour d'une direction parallèle à l'axe b et translation de $b/2$, Fig. 1.

De même on peut remarquer que les angles $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$ correspondants à des atomes d'oxygène pontés sont les plus fermés (entre 76.7 et 77.4°) par contre ils sont nettement supérieurs à 90° dans le cas d'atomes terminaux (97.0 et 96.9°).

Le net raccourcissement des liaisons $\text{Te}-\text{O}$ terminales par rapport aux liaisons $\text{Te}-\text{O}$ des ponts $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ s'expliquent par un caractère de liaison π nettement marqué comme l'a montré Cruickshank (6) dans des exemples concernant des composés condensés d'oxo-anions tétraédriques et comme nous l'avons déjà rencontré dans d'autres composés oxygénés condensés du tellure(VI), Tableau V.

Il faut noter ici que l'ensemble de nos résultats sur les longueurs de liaisons $\text{Te}-\text{O}$ terminales et en pont s'intègre bien dans les prévisions de Lindqvist (9) d'une part pour le raccourcissement des liaisons terminales par rapport aux liaisons pontés par augmentation du caractère π , d'autre part sur le raccourcissement des divers types de liaisons $\text{Te}-\text{O}$ avec l'augmentation de la charge sur les anions tellurates simples ou condensés.

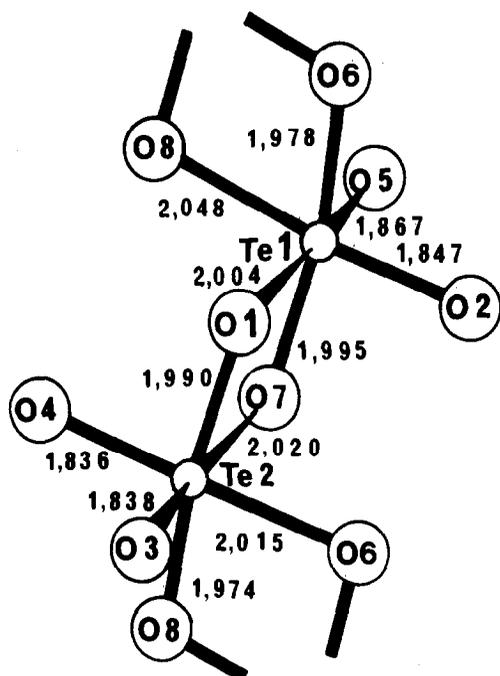


FIG. 2. Projection de la structure sur le plan (a, c) . En pointillés sont représentés les distances Na–O nettement supérieures à la somme des rayons ioniques.

Si une certaine communauté apparaît entre structure tellurate de sodium et tellurate de lithium pour les arrangements des octaédres de tellure TeO_6 , une différence caractéristique se présente pour l'environnement des cations.

Dans Li_2TeO_4 , structure de type spinelle inverse les atomes de lithium se partagent à égalité entre les deux types de sites: octaédrique et tétraédrique. Dans Na_2TeO_4 l'ion Na^+ plus volumineux n'admet plus qu'un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène, fortement distordu, en particulier pour les angles entre liaisons Te–O, Tableau VI.

On constate de plus que les distances Na–O sont de deux types pour les différents cations Na^+ indépendants. D'une part quatre distances Na–O voisines de la somme des rayons ioniques ($r_{\text{Na}^+} + r_{\text{O}^{2-}} = 0.95 + 1.40 = 2.35 \text{ \AA}$) et d'autre part deux autres nettement plus longues (entre 2.59 et 2.84 \AA). Les atomes d'oxygène correspondants à ces distances Na–O plus longues sont toujours en position *cis* et les angles O–Na–O correspondants sont très

TABLEAU IV

DISTANCES (EN \AA) ET ANGLES (EN $^\circ$) AU SEIN DES OCTAÈDRES TeO_6

| | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| Te(1)–O(2) = 1.847 (12) | Te(2)–O(4) = 1.836 (12) |
| –O(5) = 1.867 (11) | –O(3) = 1.838 (12) |
| –O(6) = 1.978 (12) | –O(8) = 1.974 (12) |
| –O(7) = 1.995 (12) | –O(1) = 1.990 (12) |
| –O(1) = 2.004 (11) | –O(6) = 2.015 (11) |
| –O(8) = 2.048 (12) | –O(7) = 2.020 (12) |
| O(1)–Te(1)–O(2) = 89.8 (5) | O(1)–Te(2)–O(3) = 95.8 (5) |
| –O(5) = 168.5 (5) | –O(4) = 96.5 (5) |
| –O(6) = 90.8 (5) | –O(6) = 91.1 (5) |
| –O(7) = 77.6 (5) | –O(7) = 77.4 (5) |
| –O(8) = 86.3 (5) | –O(8) = 163.0 (5) |
| O(2)–Te(1)–O(5) = 97.0 (5) | O(3)–Te(2)–O(4) = 96.9 (5) |
| –O(6) = 95.6 (5) | –O(6) = 89.2 (5) |
| –O(7) = 98.1 (5) | –O(7) = 172.3 (5) |
| –O(8) = 171.2 (5) | –O(8) = 96.4 (5) |
| O(5)–Te(1)–O(6) = 97.8 (5) | O(4)–Te(2)–O(6) = 169.7 (5) |
| –O(7) = 92.2 (5) | –O(7) = 87.7 (5) |
| –O(8) = 88.2 (5) | –O(8) = 93.6 (5) |
| O(6)–Te(1)–O(7) = 162.0 (5) | O(6)–Te(2)–O(7) = 87.2 (5) |
| –O(8) = 76.6 (5) | –O(8) = 77.4 (5) |
| O(7)–Te(1)–O(8) = 88.8 (5) | O(7)–Te(2)–O(8) = 89.5 (5) |

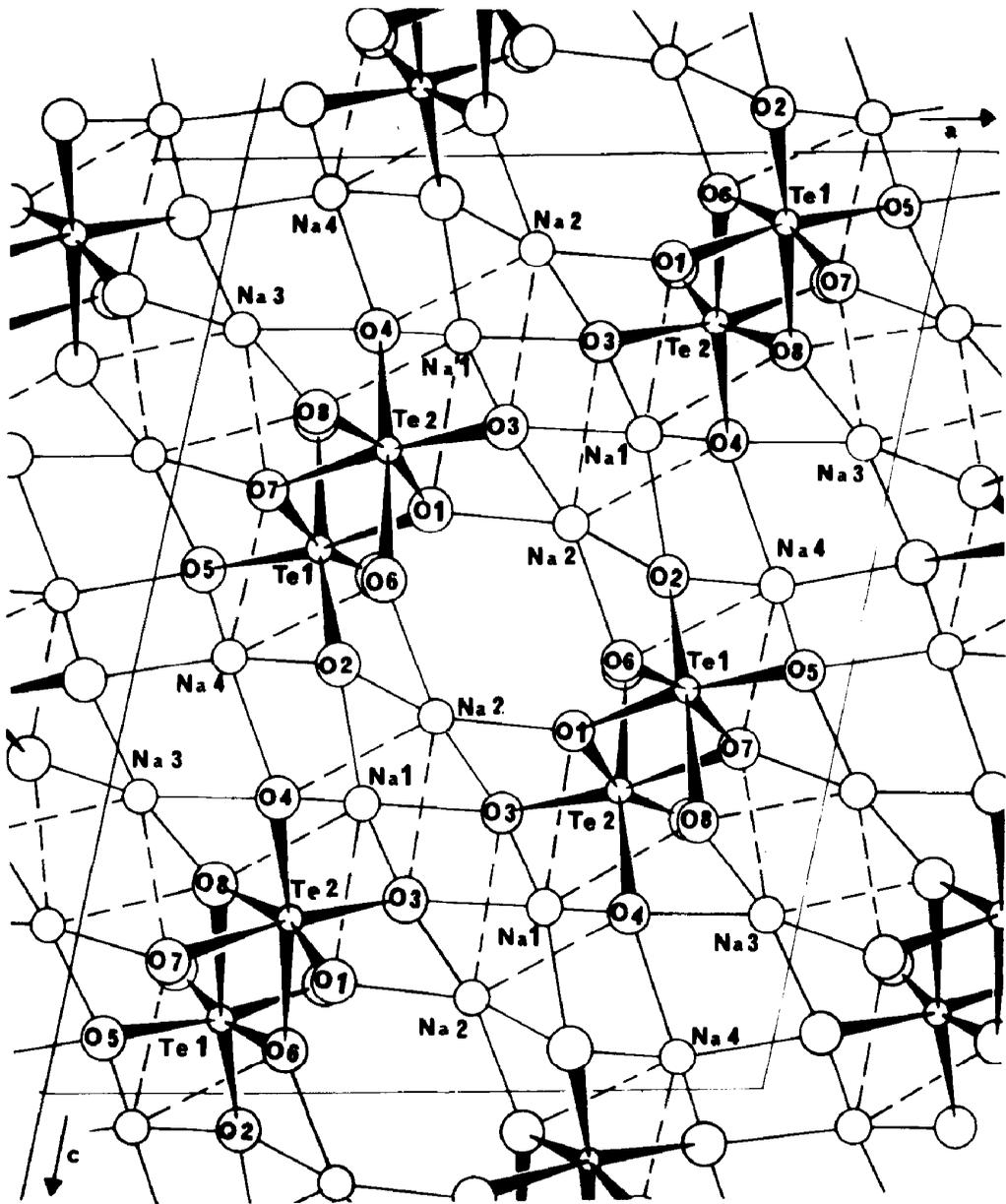


FIG. 3. Motif de répétition des chaînes $(\text{TeO}_4)_n^{2n-}$.

fermés (voisins de 60°) sauf pour Na(3) où l'angle atteint une valeur de 83.0° .

Comme prévisible la cohésion entre les chaînes $(\text{TeO}_4)_n^{2n-}$ se fait principalement par l'intermédiaire des atomes d'oxygènes terminaux. En effet chacun d'eux est dans le voisinage direct de 3 cations Na^+ (+1 dis-

tance Na-O voisine de 2.7 Å pour O(3) et O(4)) Fig. 1, tandis que les atomes de pont n'ont qu'un seul cation Na^+ à une distance courte (O(1)-Na(2), O(8)-Na(3), O(7)-Na(3) et O(6)-Na(2)). Ceci laisse prévoir que les charges de la chaîne anionique sont surtout reportées sur ces atomes d'oxygène terminaux

TABLEAU V
PRINCIPALES DISTANCES Te(VI)-O (EN Å) ET ANGLES Te-O-Te (EN°)

| Composé | Référence | Te-O _{libre} | Te-O _{ponté} | Te-O-Te | O-Te-O | Te-Te |
|---|-----------|-----------------------|-----------------------|-------------|-----------|-------------|
| K ₄ [Te ₂ O ₆ (OH) ₄] · 7.3H ₂ O | 7 | 1.86-1.89 | 1.99-2.03 | 102.0 | 78.0 | 3.119 |
| NaK ₄ [Te ₂ O ₈ (OH) ₂] · 14H ₂ O | 8 | 1.90-1.91 | 2.04 | 101.2 | 78.8 | 3.146 |
| KTeO ₃ (OH) | 9 | 1.843 | 1.945-1.997 | 101.7-102.1 | 78.3-77.9 | 3.058-3.066 |
| Li ₂ TeO ₄ | 2 | 1.833 | 1.937-2.004 | 101.9 | 77.7 | 3.093 |
| Na ₂ TeO ₄ | — | 1.863-1.867 | 1.978-2.048 | 102.0-103.5 | 76.6-77.7 | 3.121-3.136 |

TABLEAU VI
DISTANCES (EN Å) AU SEIN de DIFFÉRENTS TYPES
d'OCTAÈDRES NaO₆

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Na(1)-O(2) = 2.22 (2) | Na(2)-O(1) = 2.29 (1) |
| -O(3) = 2.26 (2) | -O(2) = 2.36 (2) |
| -O(3) = 2.32 (2) | -O(6) = 2.37 (1) |
| -O(4) = 2.36 (2) | -O(3) = 2.43 (2) |
| -O(8) = 2.62 (1) | -O(4) = 2.78 (1) |
| -O(1) = 2.69 (1) | -O(3) = 2.84 (2) |
| Na(3)-O(5) = 2.32 (1) | Na(4)-O(5) = 2.24 (1) |
| -O(8) = 2.35 (1) | -O(4) = 2.25 (1) |
| -O(4) = 2.39 (1) | -O(2) = 2.34 (2) |
| -O(7) = 2.41 (1) | -O(5) = 2.45 (2) |
| -O(7) = 2.59 (1) | -O(7) = 2.65 (1) |
| -O(8) = 2.78 (1) | -O(6) = 2.79 (1) |

et explique de ce fait à la fois les distances O-Te plus courtes par un caractère de liaison π plus poussé, et les interactions électrostatiques avec les ions sodium plus forte dans leur voisinage.

Les octaèdres NaO₆ forment des couches parallèles à la direction $\bar{2}01$ entre lesquelles se situent les chaînes (TeO₄)_n²ⁿ⁻. Cet empilement n'est toutefois pas compact car il subsiste des tunnels, parallèles aux chaînes (TeO₄)_n²ⁿ⁻, Fig. 2.

Ces résultats qui démontrent la conservation de la coordination octaédrique du

tellure par les atomes d'oxygène lorsqu'on passe du tellurate de lithium au tellurate de sodium viennent étayer les conclusions spectroscopiques avancées par Erikson et Maddock sur la coordination octaédrique du tellure dans le tellurate de sodium (10).

Il demeure encore à confirmer ou infirmer les hypothèses de Tarte (1) sur la coordination tétraédrique du tellure dans un tellurate de potassium. Ceci fait actuellement l'objet de nos recherches structurales.

Bibliographie

1. P. TARTE ET J. PREUDHOMME, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **272**, 212 (1971).
2. F. DANIEL, J. MORET, E. PHILIPPOT ET M. MAURIN, en cours de parution.
3. K. SUSA ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
4. P. J. BECKER ET P. COPPENS, *Acta Crystallogr. A* **30**, 129 (1974).
5. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. A* **24**, 390 (1968).
6. D. W. J. CRUICKSHANK, *J. Chem. Soc.*, 5486 (1961).
7. O. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2138 (1966).
8. O. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **23**, 3062 (1970).
9. O. LINDQVIST, Thèse, Chalmers Institut of Technology, Univ. Of Gothenburg, Goteborg, Suede (1973).
10. N. E. ERIKSON ET A. G. MADDOCK, *J. Chem. Soc. (A)*, 1665 (1970).