

## Force de la liaison Te-O: Coordination et localisation de la paire libre de l'atome de tellure IV dans les tellurites

E. PHILIPPOT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France*

Received July 3, 1980

Le calcul des valences de liaison ( $S$ ) à partir des longueurs de liaison ( $R$ ) observées dans les nombreuses déterminations structurales précises de tellurites,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ , d'après la relation  $S = S_0(R/R_0)^{-N}$  permet d'affiner les valeurs  $R_0$  et  $N$  proposées par Brown. Si on classe les différents environnements  $\text{TeO}_y$  en tenant compte des trois plus fortes valences de liaison Te-O en fonction de toutes les plus faibles, on constate que la variation observée permet de prévoir la coordination de l'atome de tellure IV en fonction des autres constituants de la structure. D'autre part la localisation probable de la paire libre  $5s^2$  de l'atome de tellure IV peut être reliée à l'évolution de sa coordination.

The calculation of bond valences ( $S$ ) from the bond lengths ( $R$ ) observed in many accurate structure determinations of tellurites,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ , using the relation  $S = S_0(R/R_0)^{-N}$  allows us to refine the  $R_0$  and  $N$  values proposed by Brown. If we classify the different  $\text{TeO}_y$  surroundings by taking into account the three strongest bond valences in their relation to the weakest ones, it can be verified that the observed variation allows us to foresee the atomic coordination of tellurium IV atom with respect to the other components of the structure. On the other hand, the probable location of the lone pair  $5s^2$  of tellurium IV atom can be related to the evolution of its coordination.

### Introduction

Depuis quelques années des travaux de plus en plus nombreux ont été consacrés à l'étude cristallographique des composés oxygénés du tellure: tellure au degré d'oxydation IV:  $\text{Te}^{\text{IV}}$  (oxydes, oxoacides et tellurites), tellure au degré d'oxydation VI:  $\text{Te}^{\text{VI}}$  (oxydes, oxoacides et tellurates) ainsi que tellure aux deux degrés d'oxydation IV et VI dans les phases mixtes.

Dans ce travail nous nous proposons sur la base des résultats structuraux connus, de relier la configuration oxygénée de l'atome central de tellure IV aux autres constituants de la structure (molécules d'eau d'hydratation, cations métalliques, présence de tellure VI, etc. . .).

De nombreux auteurs ont déjà rendu compte de la distorsion des motifs de coordination  $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_y$  par l'effet stéréochimique de la paire libre  $5s^2$  de l'atome de tellure au degré d'oxydation IV. A la suite de Pauling (1), on peut citer les travaux d'Alcock (2), Gillespie (3), Andersson (4), et Brown (5). Ce dernier a proposé une relation empirique quantitative reliant la longueur des liaisons  $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$  à leur "force" de liaison. Toutefois, à notre point de vue ces propositions se sont révélées imparfaites du fait de l'insuffisance des études cristallographiques connues à l'époque de ce travail et aussi, dans certains cas, de leur manque de précision.

Nous allons tout d'abord présenter l'ensemble des résultats structuraux ac-

tuellement connus pour les composés oxygénés du tellure IV dont la précision paraît satisfaisante. Nous rappellerons brièvement dans le Tableau I les divers types de condensation rencontrés pour les motifs  $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_v$  et les grandeurs de liaison qui les caractérisent.

A partir des diverses données nous nous proposons d'affiner le modèle quantitatif empirique de Brown et d'établir un classement des différents types d'environnement du tellure permettant la prévision d'une part de la coordination probable de l'atome de tellure IV dans les phases de structure encore inconnue, d'autre part de la direction probable de la paire libre non liée,  $E$ , dans les structures bien établies.

### Resultats Experimentaux

Nous nous sommes volontairement limités dans notre choix des données du Tableau I aux environnements oxygénés dont les longueurs de liaison Te-O étaient avancées avec une précision inférieure ou égale à  $\pm 0,01$  Å pour éviter d'entacher d'erreur systématique l'affinement du modèle proposé par Brown (5) comme nous le montrerons plus loin. Toutefois, nous avons considéré  $\text{TeO}_2$  (longueurs Te-O connues avec une précision de  $\pm 0,02$  Å),  $\text{TeO}_2$  apportant le seul exemple connu de condensation tridimensionnelle de groupements  $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_v$ .

D'une manière générale, la tendance à la condensation de  $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_v$  est faible, puisque outre  $\text{TeO}_2$  présentant un exemple de condensation tridimensionnelle on ne connaît que trois exemples de condensation en couche dans les deux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$  (12) et  $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$  (30) et quelques exemples de condensation en chaînes dont les motifs de répétition,  $\text{TeO}_3$  (23, 24) ou  $\text{Te}_2\text{O}_5$  (12, 15) sont reliés par l'intermédiaire de ponts Te-O-Te très asymétriques. Il est plus fréquent de rencontrer le tellure IV sous forme d'anions

discrets: simples,  $\text{TeO}_3^{2-}$  (6-10), faiblement condensés:  $\text{Te}_2\text{O}_6$  (31),  $\text{Te}_6\text{O}_{16}$  (31),  $\text{Te}_6\text{O}_{18}$  (21) ou reliés à des octaédres  $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ :  $\text{TeO}_5^{6-}$  (28, 29), et  $\text{Te}_2\text{O}^{8-}$  (26).

Pour étudier les longueurs de liaisons Te-O rencontrées dans ces différents types d'environnements du tellure IV par les atomes d'oxygène, il nous a paru indispensable de rappeler brièvement le raisonnement de BROWN qui relie la longueur de la liaison Te-O à sa "valence de liaison".<sup>1</sup> Plusieurs auteurs (32-34) avaient montré que la longueur d'une liaison était inversement proportionnelle à sa valence de liaison. Cette remarque a été élargie par Brown et Shannon (34) qui considèrent que la "somme des valences de liaison autour d'un atome doit être égale à la valence de l'atome", soit ici 4 pour Te au degré d'oxydation IV. Sur cette base on peut définir une valence de liaison empirique ( $S$ ) de la forme

$$S = S_0(R/R_0)^{-N}, \quad (a)$$

où  $S_0$ ,  $R_0$ , et  $N$  sont des constantes pour un couple d'atomes donnés (en l'occurrence ici Te et O) et  $R$  la longueur de la liaison observée. Pour sa part, Brown avait proposé  $S_0 = 1,333$ ;  $R_0 = 1,813$ , et  $N = 4,5$ .

Dans notre étude, nous nous sommes limités, comme Brown, aux distances Te-O  $< 3,1$  Å. On peut, pour les distances supérieures, négliger alors les interactions tellure-oxygène; la valence de liaison calculée étant alors dans notre cas inférieure à 0,09.

Comme le montre le Tableau I, le nombre plus élevé de déterminations précises connues depuis les travaux de Brown en 1974 permet d'affiner la relation (a) sur une variété beaucoup plus importante de types de coordination. Depuis cette date il a en effet été montré que la coordination du tellure IV

<sup>1</sup> Le terme de "valence de liaison" a été préféré par Brown à celui de "force de liaison" pour éviter toute ambiguïté avec cette définition déjà utilisée en thermodynamique (33).

TABLEAU I

"VALENCES DE LIAISON" TELLURE IV-OXYGÈNE POUR LES COORDINATIONS 3 À 5<sup>e</sup>

Coordination 3 théorique		Te-O	1,854	1,854	1,854			
		V.L.	1,333	1,333	1,333			
		<i>Référence</i>						<i>Valeur totale</i>
Na <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O	(6)	1,850	1,858	1,862				
		1,35	1,32	1,30			3,97	
K <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	(7)	1,848	1,852	1,852				
		1,37	1,34	1,34			4,05	
BaTeO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(8)	1,847	1,858	1,858				
		1,36	1,32	1,31			3,99	
Li <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> , LiOH	(9)	1,857	1,857	1,857				
		1,325	1,325	1,300			3,95	
CuTeO <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O	(10)	1,857	1,862	1,885	2,983	3,017		
		1,32	1,30	1,21	0,11	0,09	4,02	
Co <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>16</sub> (Te3)	(11)	1,858	1,858	1,894	2,593			
		1,32	1,32	1,19	0,23		4,06	
Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2H <sub>2</sub> O(Te1)	(12)	1,843	1,855	1,917	2,551			
		1,37	1,33	1,12	0,25		4,07	
Cu(NH <sub>3</sub> )TeO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(13)	1,870	1,877	1,885	2,950	3,08		
		1,27	1,25	1,22	0,12	0,10	3,96	
Co <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>16</sub> (Te1)	(11)	1,866	1,866	1,863	2,615			
		1,29	1,21	1,30	0,22		4,02	
Li <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Te1)	(14)	1,847	1,853	1,961	2,422			
		1,36	1,34	1,00	0,33		4,03	
Co <sub>6</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>16</sub> (Te2)	(11)	1,833	1,904	1,904	2,805	2,805		
		1,42	1,16	1,16	0,15	0,15	4,04	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2H <sub>2</sub> O(Te2)	(15)	1,840	1,870	1,971	2,506	3,010		
		1,39	1,27	1,00	0,28	0,11		
CuTe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Te1)	(16)	1,877	1,883	1,931	2,607	2,733		
		1,25	1,23	1,07	0,22	0,17	3,94	
Fe <sub>2</sub> TeO <sub>5</sub>	(17)	1,868	1,890	1,950	2,632	2,641		
		1,28	1,20	1,02	0,21	0,21	3,92	
Cu <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Te2)	(16)	1,859	1,866	2,019	2,402	3,070		
		1,31	1,29	0,88	0,35	0,009	3,92	
Li <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Te2)	(14)	1,855	1,910	1,968	2,288			
		1,33	1,14	0,98	0,45		3,90	
MgTe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(18)	1,84	1,86	1,97	2,40	2,96		
		1,39	1,31	0,97	0,35	0,12	4,14	
Li <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Te1)	(14)	1,840	1,869	1,993	2,250			
		1,39	1,28	0,92	0,49		4,08	
Li <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Te2)	(14)	1,849	1,882	1,971	2,327	2,969		
		1,35	1,23	0,97	0,41	0,12	4,08	
In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (Te1)	(19)	1,889	1,899	1,899	2,694	2,727	2,727	
		1,21	1,17	0,17	0,19	0,17	0,17	4,08
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2H <sub>2</sub> O(Te1)	(15)	1,834	1,899	2,034	2,214			
		1,41	1,17	0,82	0,53		3,93	
Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2H <sub>2</sub> O(Te2)	(12)	1,837	1,905	2,206	2,153			
		1,39	1,16	0,84	0,61		4,00	

TABLEAU I—Continué

Coordination 3 théorique								
	Te-O	1,854	1,854	1,854				
	V.L.	1,333	1,333	1,333				
	<i>Référence</i>							<i>Valeur totale</i>
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	(20)	1,902	1,902	1,939	2,567	2,567	2,705	
		1,16	1,16	1,05	0,24	0,24	0,19	4,04
Zn <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Te1)	(35)	1,83	1,83	2,10	2,10			
		1,43	1,43	0,70	0,70			4,26
In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (Te2)	(19)	1,887	1,935	1,943	2,482	2,541	2,734	
		1,21	1,06	1,04	0,30	0,26	0,17	4,04
Te <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	(21)	1,883	1,902	2,020	2,144	2,820		
		1,21	1,16	0,85	0,63	0,15		4,00
Te <sub>8</sub> O <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (Te1)	(22)	1,894	1,941	1,987	2,282	2,552	2,827	
		1,19	1,14	0,93	0,45	0,23	0,15	4,09
Co <sub>6</sub> Te <sub>5</sub> O <sub>16</sub> (Te4)	(11)	1,888	1,921	2,060	2,060			
		1,21	1,10	0,77	0,77			3,85
Te <sub>8</sub> O <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (Te2)	(22)	1,898	1,921	2,029	2,201	2,394		
		1,18	1,10	0,83	0,54	0,35		4,00
Coordination 4 théorique								
	Te-O	1,906	1,906	2,02	2,02			
	V.L.	1,15	1,15	0,85	0,85			
Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(23)	1,892	1,913	2,072	2,08	2,706		
		1,19	1,13	0,75	0,73	0,18		3,98
Te <sub>8</sub> O <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (Te3)	(22)	1,858	1,981	2,079	2,161	2,653	2,736	
		1,32	0,94	0,73	0,60	0,21	0,17	3,97
H <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	(24)	1,861	1,937	2,065	2,107	2,837	2,850	
		1,30	1,06	0,74	0,69	0,15	0,14	4,08
TeO <sub>2</sub> α	(25)	1,90	1,90	2,08	2,08	2,88	2,88	
		1,17	1,17	0,73	0,73	0,13	0,13	4,06
Ag <sub>r</sub> Na <sub>2-r</sub> Te <sub>5</sub> O <sub>14</sub> (Te3)	(26)	1,879	1,935	2,076	2,183	2,449	3,006	
		1,24	1,06	0,74	0,57	0,31	0,10	4,02
Ag <sub>r</sub> Na <sub>2-r</sub> Te <sub>5</sub> O <sub>14</sub> (Te4)	(26)	1,847	2,007	2,090	2,160	2,332	3,034	
		1,36	0,88	0,71	0,60	0,35	0,10	4,00
K <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	(27)	1,920	2,017	2,017	2,275	2,75	2 × (2,963)	
		1,11	0,86	0,86	0,46	0,46	0,11	3,97
BaTe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	(28)	1,830	2,126	2,126	2,126	2,126		
		1,43	0,65	0,65	0,65	0,65		4,03
(NH <sub>4</sub> )Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH)	(29)	1,92	2,088	2,088	2,091	2,091		
		1,11	0,72	0,72	0,71	0,71		3,97
Coordination 5 théorique								
	Te-O	1,915	2,090	2,090	2,090	2,090		
	V.L.	1,12	0,72	0,72	0,72	0,72		4,00

<sup>a</sup> Distances Te-O retenues ≤ 3,10 Å.

par les atomes d'oxygène peut dépasser 4 et même atteindre 5 (Fig. 1A) dans NH<sub>4</sub>Te<sup>IV</sup>Te<sup>VI</sup>O<sub>5</sub>(OH) (29) et BaTe<sup>IV</sup>Te<sup>VI</sup>O<sub>6</sub>

(28), composés mettant en jeu les degrés d'oxydation IV et VI de l'atome de tellure.

Parmi ces divers environnements de

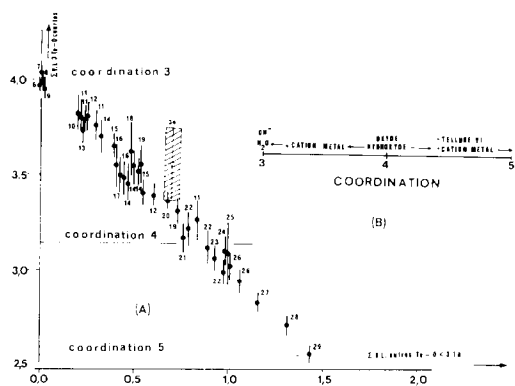


FIG. 1: (A) Somme des trois plus fortes "liaisons de valence" Te-O en fonction de la somme de toutes les plus faibles à 3,1 Å. En pointillé  $\cdots \Sigma V.L. = 4$ . (B) Evolution de la coordination de l'atome de tellure IV par les atomes d'oxygène en fonction des autres constituants de la structure.

l'atome de tellure IV, le plus simple et le plus symétrique est composé seulement de trois atomes d'oxygène à des distances Te-O équivalentes. La somme des valences de liaison,  $V_{Tot}$ , devant être égale à la valence de l'atome,  $V_{Te} = 4$ , on peut en déduire la valeur de  $S_0 = \frac{4}{3} = 1,333$  comme l'avait déjà proposé Brown. De même, en prenant la moyenne des liaisons Te-O des trois premières phases présentées dans le tableau I, on peut extrapoler la valeur de  $R_0 = 1,854$ .

Pour la détermination de  $N$ , nous avons calculé cette valeur en utilisant des environnements très symétriques:  $H_2Te_2O_6$  ((24) =  $Te^{IV}$  voisin de la coordinance 4) et  $(NH_4)Te^{IV}Te^{VI}O_5(OH)$  ((29) =  $Te^{IV}$  en coordinance 5). Le meilleur accord est obtenu pour  $N = 5,2$  d'où la nouvelle relation proposée

$$S = 1,333 (R/1,854)^{-5,2},$$

C'est à l'aide de cette relation quantitative empirique que nous avons calculé l'ensemble des valences de liaison avancé au Tableau I. On constate que dans tous les cas la somme des valences de liaison est très voisine de 4 et justifie les nouvelles constantes proposées pour la relation (a).

Pour mettre en évidence l'évolution de la

coordination de l'atome de tellure IV en fonction des autres variables de l'arrangement structural (molécules d'eau, cations métalliques, tellure VI, etc. . .) nous avons représenté dans la Fig. 1A, la variation de la somme des trois liaisons de valence les plus fortes en fonction de la somme des autres valences de liaison significatives calculées ( $Te-O < 3,1 \text{ \AA}$ ).

Dans cette figure, nous avons reporté autour de chaque point l'incertitude calculée sur la précision des trois liaisons les plus courtes excepté pour (35) où nous avons aussi tenu compte de l'incertitude sur les liaisons plus faibles. Ce dernier exemple, dont les longueurs de liaison Te-O sont connues avec une précision voisine de  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ , illustre le danger d'utiliser dans le calcul des constantes  $R_0$  et  $N$  des déterminations de longueur de liaison Te-O insuffisamment précises. Pour tous les autres exemples on constate un accord parfait à la précision des mesures près.

Plusieurs constatations ressortent de l'examen de la Fig. 1A:

—Tout d'abord, la coordination 3 régulière, sans autre interaction tellure-oxygène significative, ne se rencontre qu'avec des phases fortement hydratées par des molécules d'eau ou basique. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau ou des groupements hydroxyles sont fortement polarisés par les cations métalliques  $M$ , de la structure et conduisent à de gros groupements  $[M(OH_2)_n]$  ou  $M[(OH)_n]^{z-}$  qui augmentent la distance entre anions tellurites voisins et donc diminuent les interactions tellure-oxygène. C'est ainsi que dans  $Na_2TeO_3 \cdot 5H_2O$  (6), et  $Li_2TeO_3 \cdot LiOH$  (9) la quatrième distance Te-O est supérieure à 3,6 Å.

Les phases à cation métallique, quant à elles, présentent toujours des atomes de tellure IV avec une coordination intermédiaire de type 3 + 1.

—Ensuite tous les oxydes et oxoacides simples ou mixtes présentent systématique-

ment une coordination voisine de 4 bien que la coordination 4 pure n'ait encore jamais été rencontrée.

—Enfin l'association des deux degrés d'oxydation de l'atome de tellure dans une phase à cation métallique favorise une coordination supérieure à 4, pouvant atteindre 5 dans  $(\text{NH}_4)\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{OH})$  (29) et  $\text{BaTe}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$  (28).

Nous avons schématisé ces considérations à la Fig. 1B. Elles permettent de prévoir avec une bonne approximation la coordination probable des atomes de tellure IV par les atomes d'oxygène dans toutes les phases de structure inconnue.

La déformation des environnements oxygénés du tellure IV est directement reliée à la présence de la paire libre,  $E$ , de cet atome. Nous allons envisager sa localisation probable en tenant compte de la minimisation des interactions répulsives  $E-O$  (atomes d'oxygène d'un même groupement  $\text{TeO}_y$ ). Ainsi pour les trois coordinations pures 3, 4, et 5, Fig. 2, on aura des groupements de géométrie:

3— $\text{ETeO}_3$ , pyramide à base triangulaire, la direction de  $E$ , étant perpendiculaire et opposée à celle de la base triangulaire.

4— $\text{ETeO}_4$ , bipyramide à base triangulaire, la direction de  $E$ , étant celle du troisième sommet de la base.

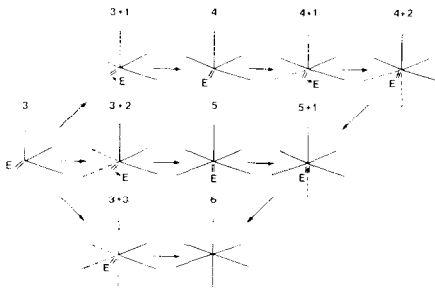


FIG. 2. Evolution schématique de la coordination de l'atome de tellure IV par les atomes d'oxygène ainsi que de la localisation probable de la paire libre  $E$ . Les flèches ( $\rightarrow E$ ) indiquent le sens de déplacement de la paire libre quand apparaît une ou des liaisons faibles perturbant la symétrie des liaisons fortes.

5— $\text{ETeO}_5$ , pyramide à base carrée, la direction de  $E$ , étant opposée à celle de la liaison axiale  $\text{Te}-\text{O}$ .

Suivant ce même principe de minimisation des interactions répulsives  $E-O$ , on peut prévoir l'évolution de la direction de  $E$  quand on passe progressivement d'une coordination à une autre.

Brown admettait que l'environnement de l'atome de tellure était toujours constitué de 6 atomes d'oxygène. Les résultats présentés ici montrent que cette condition n'est pas nécessaire mais que l'apparition d'une liaison faible se fait toujours, en première approximation, à l'opposé d'une liaison forte. Le rapport des valences de liaison  $V_f/V_r$  ( $V_f$  = liaison forte,  $V_r$  = liaison faible) peut varier de l'infini (quand il n'y a pas de liaison faible:  $\text{ETeO}_3$ ) à 1 quand les deux liaisons sont équivalentes ( $\text{Te}-\text{O}$  axiales dans  $\text{ETeO}_4$  et équatoriales dans  $\text{ETeO}_5$ ). D'autre part, on constate que la somme  $V_f + V_r$  reste sensiblement constante  $\approx 1,333$ .

Ces remarques permettent de comprendre le mécanisme de l'évolution de la direction probable de la paire libre pour les coordinations intermédiaires dont nous avons schématisé les exemples caractéristiques à la Fig. 2. On remarque que la coordination 6, octaédrique régulière, n'a pas été encore isolée pour les phases oxygénées du tellure IV. Elle correspondrait d'ailleurs à la perte d'activité stéréochimique de la paire libre  $5s^2$  rencontrée seulement pour les halogénures lourds, tels brome et iode:  $\text{TeBr}_6$ ,  $\text{TeI}_6$ .

Dans les cas intermédiaires, la direction de  $E$ , dépend essentiellement des composantes des couples  $\text{O}-\text{Te} \dots \text{O}$ . Les résultats des 1, 2, ou 3 couples possibles permettent de prévoir le basculement de la direction de la paire libre  $E$ , à partir des cas limites. On peut suivre ainsi l'évolution parallèle de la coordination de l'atome de tellure IV et de la direction probable de la paire libre  $5s^2$  accompagnée d'une diminu-

tion progressive de l'activité stéréochimique de cette paire libre. En effet, le passage de la coordination 3 à la coordination 5 s'accompagne d'une diminution progressive, Fig. 2, de la localisation spatiale possible de la paire non liée  $E$ . Cette variation peut d'ailleurs être très facilement suivie à la Fig. 1a.

### Conclusion

Ce travail apporte un complément aux travaux préliminaires de Brown, car il repose sur un ensemble de données plus riche et plus précis.

D'autre part, il ne se limite pas à l'environnement strict tellure-oxygène, mais il tient compte de la paire libre de l'atome de tellure ainsi que de tout l'édifice structural (cation, solvatation, etc. . .). Cette dernière considération permet de prévoir la coordination de l'atome de tellure IV dans une phase de structure inconnue.

Toutefois, si la déformation des environnements oxygénés du tellure IV est due à l'activité stéréochimique de sa paire libre  $5s^2$ , cette dernière n'a encore pu être localisée avec certitude. La seule possibilité, mesure de la densité électronique autour de l'atome de tellure IV, se heurte à la concentration élevée d'électrons autour de cet atome.

Stevens et Coppens (36) ont proposé une relation:

$$S = \frac{V}{\sum n^2}$$

permettant de prévoir la possibilité de conduire à bien une telle étude ( $V$  = volume de la maille et  $n$  = nombre des électrons de coeur). Plus la valeur de  $S$  est élevée, plus la mesure est facilitée. La plus petite valeur de  $S$  connue est de 0,05. Dans les composés du tellure IV cette valeur est généralement plus faible, toutefois, elle atteint, 0,06 dans la phase très hydratée  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (6). Il serait donc intéressant d'entreprendre

dans ce dernier cas une mesure de la densité électronique autour de l'atome de tellure IV pour préciser l'existence et la localisation de sa paire libre  $5s^2$ .

### Remerciement

L'auteur tient à remercier le Professeur M. Maurin, Directeur de l'Equipe de Recherche Associée au Centre National de la Recherche Scientifique Française, ERA 314, pour ses discussions fructueuses tout au long de la rédaction de ce mémoire.

### Références

1. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., p. 548, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960).
2. N. W. ALCOCK, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1972).
3. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry," Van Nostrand-Reinhold, London (1972).
4. S. ANDERSSON, A. ÅSTROM, J. GÁLY, ET G. MEUNIER, *J. Solid State Chem.* **6**, 187 (1973).
5. I. D. BROWN, *J. Solid State Chem.* **11**, 214 (1974).
6. E. PHILIPPOT, M. MAURIN, ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 1337 (1979).
7. G. JOHANSSON ET O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 2959 (1978).
8. B. ROTTSTEN-NIELSEN, R., GRÖNBAEK-HAZELL, ET S. E. RASMUSSEN, *Acta Chem. Scand.* **25**, 3037 (1971).
9. D. CACHAU, A. NORBERT, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, en cours de parution.
10. H. EFFENBERGER, *Tshermaks Miner. Petrog. Mitt.* **24**, 287 (1977).
11. M. TRÖMEL ET T. SOHELLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 229 (1976).
12. E. PHILIPPOT, M. MAURIN, ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 1337 (1979).
13. G. JOHANSSON ET O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 2418 (1977).
14. D. CACHAU, A. NORBERT, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, en cours de parution.
15. G. JOHANSSON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 2830 (1978).
16. K. HANKE, V. KUPCIK, ET O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 963 (1973).
17. R. ASTIER, E. PHILIPPOT, J. MORET, ET M. MAURIN, *Rev. Chimie Miner.* **13**, 359 (1976).
18. M. TRÖMEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 141 (1975).
19. E. PHILIPPOT, R. ASTIER, W. LOEKSMANTO, M.

- MAURIN, ET J. MORET, *Rev. Chimie Miner.* **15**, 283 (1978).
20. G. JOHANSSON ET O. LINDQVIST, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 407 (1976).
21. O. LINDQVIST, W. MARK, ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 1255 (1975).
22. H. MAYER ET G. PUPP, *Z. Kristallogr.* **145**, 21 (1977).
23. O. LINDQVIST ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 643 (1973).
24. O. LINDQVIST ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 956 (1973).
25. O. LINDQVIST, *Acta Chem. Scand.* **22**, 977 (1968).
26. W. LOEKSMANTO, J. MORET, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, *J. Solid State Chem.* **33**, 209 (1980).
27. F. DANIEL, J. MORET, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1782 (1978).
28. M. KOÇAK, C. PLATTE, ET M. TRÖMEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 93 (1979).
29. E. PHILIPPOT, L. BENMILOUD, M. MAURIN, ET J. MORET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 1986 (1978).
30. F. PERTLIK, *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.* **18**, 39 (1972).
31. F. PERTLIK, *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.* **13**, 219 (1969).
32. W. H. ZACHARIASEN, *Z. Kristallogr.* **80**, 137 (1931).
33. G. DONNAY ET R. ALLMAN, *Amer. Mineral.* **55**, 1003 (1970).
34. I. D. BROWN ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **29**, 266 (1973).
35. K. HANKE, *Naturwiss.* **53**, 273 (1966).
36. E. D. STEVENS ET P. COPPENS, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 915 (1976).