HAL
open science

Sur quelques nouvelles phases du tellure - IV

Francis Lasserre

To cite this version:

Francis Lasserre. Sur quelques nouvelles phases du tellure - IV. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1971. Français. NNT : 1971BOR10639 . tel-00163238

HAL Id: tel-00163238

https://theses.hal.science/tel-00163238v1

Submitted on 17 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

3me CYCLE
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 938

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN CHIMIE

MENTION CHIMIE MINÉRALE

PAR

Francis LASSERRE

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Sur quelques nouvelles phases du tellure + IV

Soutenue le 22 décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président*

G. PEREZ .....
J. GALY ..... *Examinateurs*
M. VLASSE .....

— 1971 —

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale et Structurale de l'Université de Bordeaux I, dirigé par Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé.

Monsieur G. PEREZ, Maître de Conférences à l'Université de Rouen, a dirigé ce travail. Notre reconnaissance lui est acquise pour ses conseils, sa bienveillance et l'expérience qu'il a su nous communiquer.

Nous tenons à remercier Monsieur J. GALY, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt amical avec lequel il a suivi ce travail et pour la qualité des conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Monsieur M. VLASSE, Professeur associé, nous a fait l'honneur de participer à notre commission d'examen, nous l'en remercions vivement.

Que tous nos camarades du laboratoire soient assurés de notre amicale sympathie pour le climat chaleureux qu'ils ont su créer.

- SOMMAIRE -

I - Techniques Expérimentales

A - Produits de départ

B - Modes de préparation

1. Synthèse directe à partir des oxydes
2. Synthèse hydrothermale

C - Analyses chimique et radiocristallographique

II - Résultats Obtenus

A - Synthèse directe à partir des oxydes

1. Système NiO - TeO_2 à 700°C
2. Système CoO - TeO_2 à 700°C

B - Synthèse hydrothermale

1. Oxyhydroxytellurite de nickel
2. Oxyhydroxytellurite de cobalt

III - Etude Structurale des Phases $M_2Te_3O_8$ (M = Ni, Co)

A - Isotypie des phases $M_2Te_3O_8$ (M = Zn, Ni, Co)

B - Etude radiocristallographique de la phase $Ni_2Te_3O_8$

1. Système cristallin. Dimensions de la maille
2. Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

C - Structure cristalline de la phase $Ni_2Te_3O_8$

1. Détermination de la structure
2. Description de la structure

D - Etude radiocristallographique de la phase $Co_2Te_3O_8$

1. Système cristallin. Dimensions de la maille
2. Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

IV - Etude Radiocristallographique de $NiTe_2O_5$

1. Système cristallin. Dimensions de la maille
2. Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

V - Etude Chimique et Structurale des Oxyhydroxytellurites de Nickel et de Cobalt

A - Analyses spectrographique et chimique des cristaux d'oxyhydroxytellurite de nickel

1. Analyse spectrographique
2. Analyse chimique

B - Analyse radiocristallographique

1. Monocristaux d'oxyhydroxytellurite de nickel
a) Système cristallin. Dimensions de la maille
b) Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

2. Oxyhydroxytellurite de nickel obtenu par augmentation du rapport Ni/Te des constituants initiaux

3. Oxyhydroxytellurite de cobalt

C - Structure cristalline de l'oxyhydroxytellurite de nickel

1. Détermination de la structure
2. Affinement
3. Description de la structure
4. Discussion

Les travaux relatifs aux composés du tellure sont relativement récents et peu nombreux. L'étude systématique des propriétés chimiques et structurales de composés oxygénés du tellure + IV a été entreprise au laboratoire de manière à préciser les caractéristiques de la liaison tellure-oxygène et notamment d'apprécier l'influence du doublet inerte $5s^2$ sur l'architecture du réseau cristallin.

C'est dans ce but que G. MEUNIER et J. GALY (1) ont mis en évidence et étudié les phases de formule $M\,Te_3O_8$ (M = Ti, Sn, Zr, Hf). Ces auteurs ont précisé la structure de ces phases (2).

Par ailleurs, G. MEUNIER, J. GALY et P. HAGENMULLER (3) ont isolé 14 phases nouvelles isotypes de $TiTe_3O_8$ et de formule $A_{1/2}\,B_{1/2}\,Te_3O_8$ (A = Sc, Cr, Fe, Ga, Rh, In, Bi et B = Nb, Ta).

Deux phases, $U\,Te_3O_9$ et $U\,TeO_5$ appartenant au système $U\,O_3$ - TeO_2 ont également été caractérisées sur le plan chimique et structural par J. GALY et G. MEUNIER [(4), (5)].

D'autre part, J. DARRIET, G. GUILLAUME et J. GALY (6) ont précisé les caractères structuraux d'une série de composés nouveaux de formule $M\,V\,TeO_5$ (M = Li, Na, K, Ag)

De son côté, au cours de l'étude du système $ZnO - TeO_2$, K. HANKE a isolé les phases $Zn_2Te_3O_8$ et $ZnTeO_3$ dont il a déterminé la structure cristalline [(7), (8)].

Signalons enfin les travaux de J. MORET [(9), (10)] qui, étudiant le système binaire $CuO - TeO_2$ par analyse thermique différentielle, a mis en évidence deux composés de formules $CuTeO_3$ et $CuTe_2O_5$. O. LINDQUIST (11) a précisé les données structurales de $CuTeO_3$.

Dans ce travail, abordé dans l'intention de contribuer à l'élaboration d'une systématique, nous nous sommes intéressés à l'aspect chimique et structural des systèmes $NiO - TeO_2$ et $CoO - TeO_2$.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - PRODUITS DE DEPART

Le dioxyde de tellure TeO_2 utilisé est la paratellurite; elle est obtenue par dégradation thermique à 600 °C sous courant d'oxygène de l'acide tellurique pur selon la réaction :

$$H_6TeO_6 \longrightarrow TeO_2 + 3\,H_2O\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$$

L'oxyde de nickel NiO et l'oxyde de cobalt CoO sont des produits commerciaux qui titrent respectivement 99,75 % et 99,80 %.

Le sulfate de nickel hydraté $NiSO_4$, 7 H_2O le sulfate de cobalt hydraté $CoSO_4$, 7 H_2O et le chlorure de nickel $NiCl_2$, utilisés possèdent un degré de pureté supérieur à 99,7 %.

B - MODES DE PREPARATION

1. Synthèse directe à partir des oxydes

Après constitution d'une masse homogène par broyage prolongé, les produits de départ, placés dans des tubes d'or scellés par la suite, sont chauffés dans des fours électriques régulés.

Les réactions sont complètes après deux traitements thermiques de 12 heures à 700°C séparés par un broyage fin.

2. Synthèse hydrothermale

Les tubes scellés d'or contenant les constituants initiaux additionnés d'eau, sont placés à l'intérieur d'une bombe à fermeture sphère-cône de type MOREY et INGURSON (12).

L'appareillage utilisé permet de créer des conditions expérimentales pouvant atteindre une pression de 400 bars pour une température de l'ordre de 400°C.

Le volume total du milieu réactionnel est calculé de façon à obtenir à l'intérieur du tube d'or une pression légèrement inférieure à celle régnant dans la bombe. Les conditions expérimentales sont alors pratiquement déterminées par les abaques de G.C. KENNEDY (13). Ces abaques (fig 1) représentent les variations de la pression en fonction de la température pour différentes valeurs du volume spécifique du fluide critique obtenu à partir d'eau pure dans une enceinte close.

C - ANALYSES CHIMIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1. Analyse chimique

Les phases étudiées étant insolubles dans les acides minéraux, nous procédons préalablement à une fusion alcaline en creuset d'or. Le produit obtenu, repris à l'acide chlorhydrique

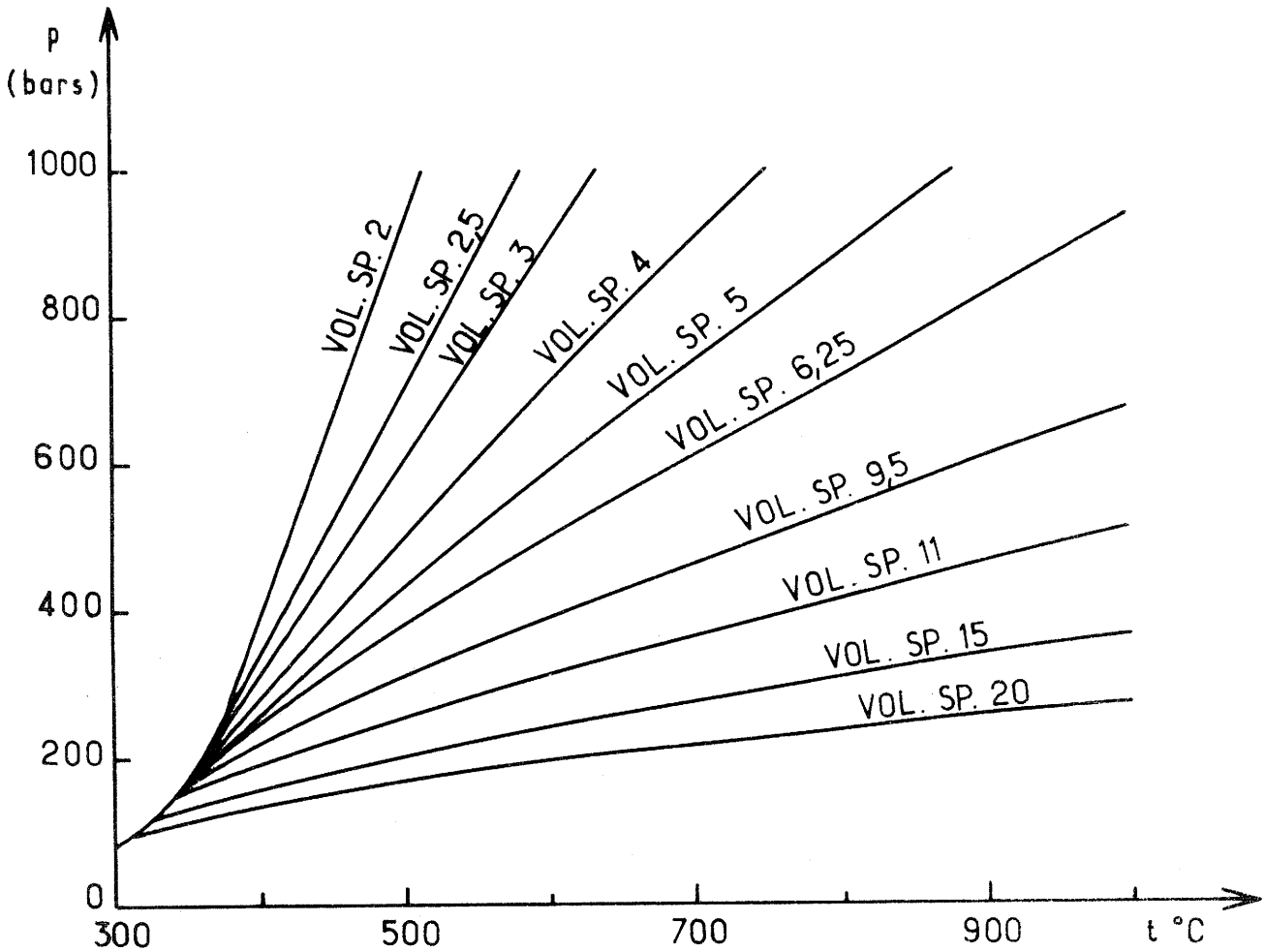

p
(bars)
1000
800
600
400
200
0
300
500
700
900
t °C
VOL. SP. 2
VOL. SP. 2,5
VOL. SP. 3
VOL. SP. 4
VOL. SP. 5
VOL. SP. 6,25
VOL. SP. 9,5
VOL. SP. 11
VOL. SP. 15
VOL. SP. 20

Fig. 1

est alors dissous.

Le nickel est dosé par gravimétrie après précipitation par la diméthylglyoxime pour un pH voisin de 6.

Après réduction du filtrat obtenu par une solution de chlorhydrate d'hydrazine à 15 % saturée de SO_2, le tellure est dosé par gravimétrie à l'état d'élément métallique.

2. Analyse radiocristallographique

L'analyse radiocristallographique sur poudre des produits de réaction a été effectuée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips; le rayonnement X utilisé provenait d'un tube à anticathode de cuivre (Cu Kα).

L'étalonnage des diffractogrammes par dopage des échantillons avec du germanium ou du silicium très pur a permis de mesurer les distances réticulaires des raies de diffraction avec une très bonne précision.

II - RESULTATS OBTENUS

A - SYNTHESE DIRECTE A PARTIR DES OXYDES

1. Système NiO - TeO_2 à 700°C

Le système NiO - TeO_2 a été étudié pour toutes les valeurs du rapport molaire x = NiO/NiO + TeO_2 comprises entre 0 et 1 (14). L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence :

Pour $0 < x < 0,33$: un domaine diphasé constitué de dioxyde de tellure et d'une phase correspondant à x = 0,33

x = 0,33 : la phase de formule $NiTe_2O_5$

$0,33 < x < 0,40$: un domaine diphasé où apparaissent les phases $NiTe_2O_5$ et $Ni_2Te_3O_8$ correspondant à x = 0,40

x = 0,40 : le composé défini de formule $Ni_2Te_3O_8$

$0,40 < x < 1$: un domaine diphasé dans lequel coexistent la phase $Ni_2Te_3O_8$ et l'oxyde de nickel NiO.

2. Système CoO - TeO_2 à 700°C

Nous avons fait varier systématiquement le rapport molaire x = CoO/CoO + TeO_2 entre 0 et 1. L'examen des spectres de diffraction X des produits de réaction a permis de relever :

Pour $0 < x < 0,40$: la coexistence de TeO_2 et de la phase $Co_2Te_3O_8$ correspondant au rapport molaire $x = 0,40$.

$x = 0,40$: la phase $Co_2Te_3O_8$.

$0,40 < x < 0,50$: la présence de deux phases correspondant aux valeurs $x = 0,40$ et $x = 0,50$.

$x = 0,50$: le composé $CoTeO_3$ (l'étude radiocristallographique n'ayant pas abouti, les distances réticulaires relevées sur le diffractogramme de poudre sont présentées au tableau I).

$0,50 < x < 1$: un domaine diphasé où coexistent $CoTeO_3$ et CoO.

Les phases $Ni_2Te_3O_8$, $Co_2Te_3O_8$ et $NiTe_2O_5$ ont été étudiées par la suite.

B - SYNTHESE HYDROTHERMALE

Les préparations par synthèse hydrothermale ont été effectuées en collaboration avec J. MORET.*

Les produits de départ sont intimement mélangés en proportions voulues d'oxyde de nickel ou de cobalt et de dioxyde de tellure. Nous avons fait varier de manière systématique les conditions de température et de pression de 200° à 400°C et de 100 à 400 bars respectivement.

* Laboratoire de Chimie Minérale C. Faculté des Sciences de Montpellier.

TABLEAU I

d_{obs}(Å)	I/Io	d_{obs}(Å)	I/Io
4,80	5	1,931	19
4,53	3	1,921	21
4,18	13	1,864	3
3,99	18	1,857	9
3,93	6	1,701	3
3,43	4	1,649	10
3,23	8	1,642	19
3,16	48	1,639	19
3,14	100	1,582	4
2,93	12	1,570	8
2,91	10	1,559	3
2,78	5	1,391	4
2,73	47	1,383	2
2,68	5	1,362	2
2,66	2	1,251	3
2,36	9	1,230	1
2,151	10	1,221	2
2,088	14	1,216	2

L'analyse radiocristallographique des produits de réaction a permis de mettre en évidence un certain nombre de phases cristallines, dont celles précédemment obtenues par voie sèche, telles que $Ni_2Te_3O_8$, $Co_2Te_3O_8$, $NiTe_2O_5$ et $CoTeO_3$, ainsi que plusieurs autres phases inédites.

En ce qui concerne les nouvelles phases isolées, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à un oxyhydroxytellurite soit de cobalt soit de nickel. Le spectre de poudre de la phase préparée avec NiO présente une certaine similitude avec celui de la phase obtenue à partir de CoO.

1. Oxyhydroxytellurite de nickel

L'oxyhydroxytellurite de nickel est préparé à partir de sulfate de nickel hydraté $NiSO_4$, 7 H_2O, de dioxyde de tellure, de soude et d'eau distillée en quantités convenables de façon à obtenir une molarité M/10 pour l'ensemble des constituants à l'intérieur du tube d'or.

Le système réactionnel est maintenu à la température de 310°C et à la pression de 100 bars pendant 24 heures. Après refroidissement lent de l'autoclave on obtient de petits monocristaux vert-jaunes.

Le TeO_2 en excès est éliminé par lavage dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle le composé cristallisé est insoluble. Ce dernier est ensuite lavé à l'eau puis séché à l'étuve à une température de 140°C.

Cette phase a également pu être obtenue en remplaçant la soude par la potasse ou la lithine et le sulfate de nickel par le chlorure de nickel sans qu'on observe de déplacement des raies sur le diffractogramme.

Des résultats identiques ont été obtenus par préparation à partir des seuls constituants NiO, TeO_2 et H_2O à des pressions supérieures à 500 bars au moyen d'une bombe de type BRIDGMAN (15).

Nous avons noté que par augmentation du rapport Ni/Te au sein du mélange initial, au-delà de 1,5, nous obtenons une phase dont le diffractogramme est très voisin de celui de la phase précédente. Nous observons simplement un léger décalage des raies dans le spectre X. La nouvelle phase se présente cependant sous forme de poudre, alors que pour un rapport Ni/Te égal à 1 on obtenait des monocristaux de quelques millimètres.

Ces diverses préparations semblent prouver que ces phases contiennent uniquement du nickel, du tellure, de l'oxygène ou des groupements OH.

Les monocristaux vert-jaunes ont fait l'objet d'une étude chimique et structurale complète.

2. Oxyhydroxytellurite de cobalt

Les conditions expérimentales choisies sont identiques à celles obtenues lors de la préparation des monocristaux renfermant du nickel; nous avons simplement remplacé le sulfate de

nickel hydraté par celui de cobalt soit $CoSO_4 . 7 H_2O$.

Les monocristaux obtenus se présentent sous forme de petites aiguilles très brillantes de couleur violette.

III - ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $M_2Te_3O_8$ (M = Ni, Co)

A - ISOTYPIE DES PHASES $M_2Te_3O_8$ (M=Zn, Ni, Co)

Les spectres de poudre des phases $Zn_2Te_3O_8$ (tableau II), $Ni_2Te_3O_8$ (tableau IV) et $Co_2Te_3O_8$ (tableau VII) présentent entre eux une analogie certaine. Il était raisonnable d'en envisager l'isotypie. Ce fait est confirmé par l'existence de solutions solides sans lacunes de miscibilité de formules $(Zn_{1-x}Ni_x)_2\ Te_3O_8$ et $(Zn_{1-x}Co_x)_2\ Te_3O_8$, x variant entre 0 et 1. Elles sont obtenues par interaction directe des tellurites correspondants.

$$(1 - x)\ Zn_2Te_3O_8 + x\ Ni_2Te_3O_8 \longrightarrow (Zn_{1-x}Ni_x)_2\ Te_3O_8$$

$$(1 - x)\ Zn_2Te_3O_8 + x\ Co_2Te_3O_8 \longrightarrow (Zn_{1-x}Co_x)_2\ Te_3O_8$$

Les paramètres cristallins de la phase $Zn_2Te_3O_8$ précédemment étudiée par K. HANKE (7) ont été affinés par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I.B.M. 1130. $Zn_2Te_3O_8$ cristallise dans le système monoclinique. Ses paramètres sont les suivants :

$$a = 12,684 \pm 0,007\ \text{Å}$$
$$b = 5,183 \pm 0,003\ \text{Å}$$
$$c = 11,607 \pm 0,006\ \text{Å}$$
$$\beta = 99,58° \pm 0,09°$$

L'indexation des distances réticulaires relevées sur les diffractogrammes X de poudre des solutions solides de formule $(Zn_{1-x}M_x)_2\ Te_3O_8$ (M = Ni, Co) a permis de suivre en fonction de x l'évolution des paramètres a, b, c, et du volume V

TABLEAU II

h k l	d_{obs}(Å)	d_{calc}(Å)	I/Io	h k l	d_{obs}(Å)	d_{calc}(Å)	I/Io
200	6,258	6,253	15	511	2,151	2,152	24
110	4,793	4,788	70	$60\bar{2}$	2,074	2,075	9
$11\bar{1}$	4,536	4,531	25	$31\bar{5}$	2,019	2,020	6
111	4,332	4,332	10	223	1,983	1,981	8
202	3,941	3,945	54	$42\bar{2}$	1,952	1,952	6
112	3,589	3,587	6	602	1,866	1,866	4
$31\bar{1}$	3,243	3,239	96	422	1,829	1,828	8
$31\bar{2}$	3,010	3,007	6	315	1,784	1,785	6
$40\bar{2}$	2,969	2,968	30	$31\bar{6}$	1,768	1,769	12
113	2,929	2,924	100	$51\bar{5}$	1,755	1,755	12
$20\bar{4}$	2,823	2,823	40	$42\bar{4}$	1,732	1,733	4
312	2,692	2,692	13	025		1,731	
020	2,596	2,591	15	130	1,715	1,711	6
402	2,579	2,581	18	$71\bar{3}$	1,646	1,646	8
$11\bar{4}$	2,559	2,559	12	$42\bar{5}$	1,601	1,601	21
021	2,531	2,529	5	$62\bar{3}$	1,573	1,572	8
114	2,418	2,418	4	026	1,554	1,552	6
220	2,396	2,394	5	332	1,516	1,514	11
$22\bar{1}$	2,379	2,375	15	622		1,514	
313	2,344	2,345	3	$13\bar{4}$	1,492	1,490	3
$31\bar{4}$	2,322	2,322	3	$71\bar{5}$	1,482	1,482	4
$51\bar{1}$	2,276	2,276	11	226	1,461	1,462	5
$51\bar{2}$	2,213	2,215	6	134		1,460	

de la maille élémentaire.

Les variations des paramètres cristallins, représentés aux figures 2 et 3 suivent sensiblement une loi de Végard.

Les paramètres des phases $M_2Te_3O_8$ (M = Zn, Ni, Co) évoluent de la même façon que le rayon ionique donné par L.H. AHRENS (16) du métal divalent correspondant. Ces données sont groupées au tableau III.

B - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE $Ni_2Te_3O_8$

Nous avons obtenu un monocristal après fusion à 850°C, suivie d'un refroidissement lent, d'une poudre de composition $Ni_2Te_3O_8$. Il se présente sous forme d'une plaquette prismatique verte.

1. Système cristallin. Dimensions de la maille

Les diagrammes de Laue montrent que $Ni_2Te_3O_8$ cristallise dans le système monoclinique. L'étude des diagrammes de Bragg et de Weissenberg permet de déterminer les paramètres de la maille; ceux-ci, affinés par indexation des distances réticulaires relevées sur le spectre de poudre (tableau IV) sont les suivants :

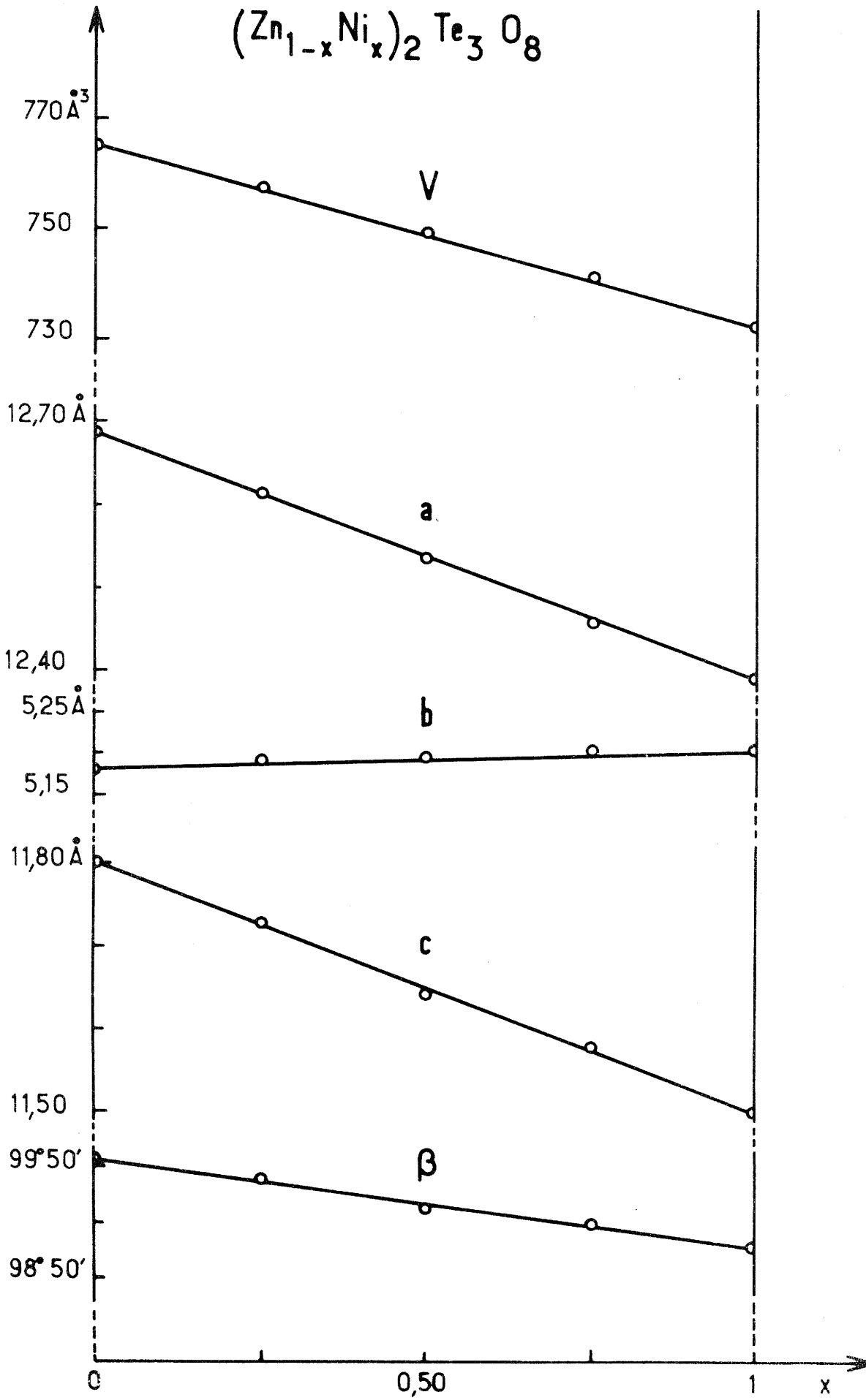

$(Zn_{1-x}Ni_x)_2Te_3O_8$
770 Å³
750
730
V
12,70 Å
a
12,40
5,25 Å
b
5,15
11,80 Å
c
11,50
99°50'
β
98° 50'
0
0,50
1
x

Fig. 2

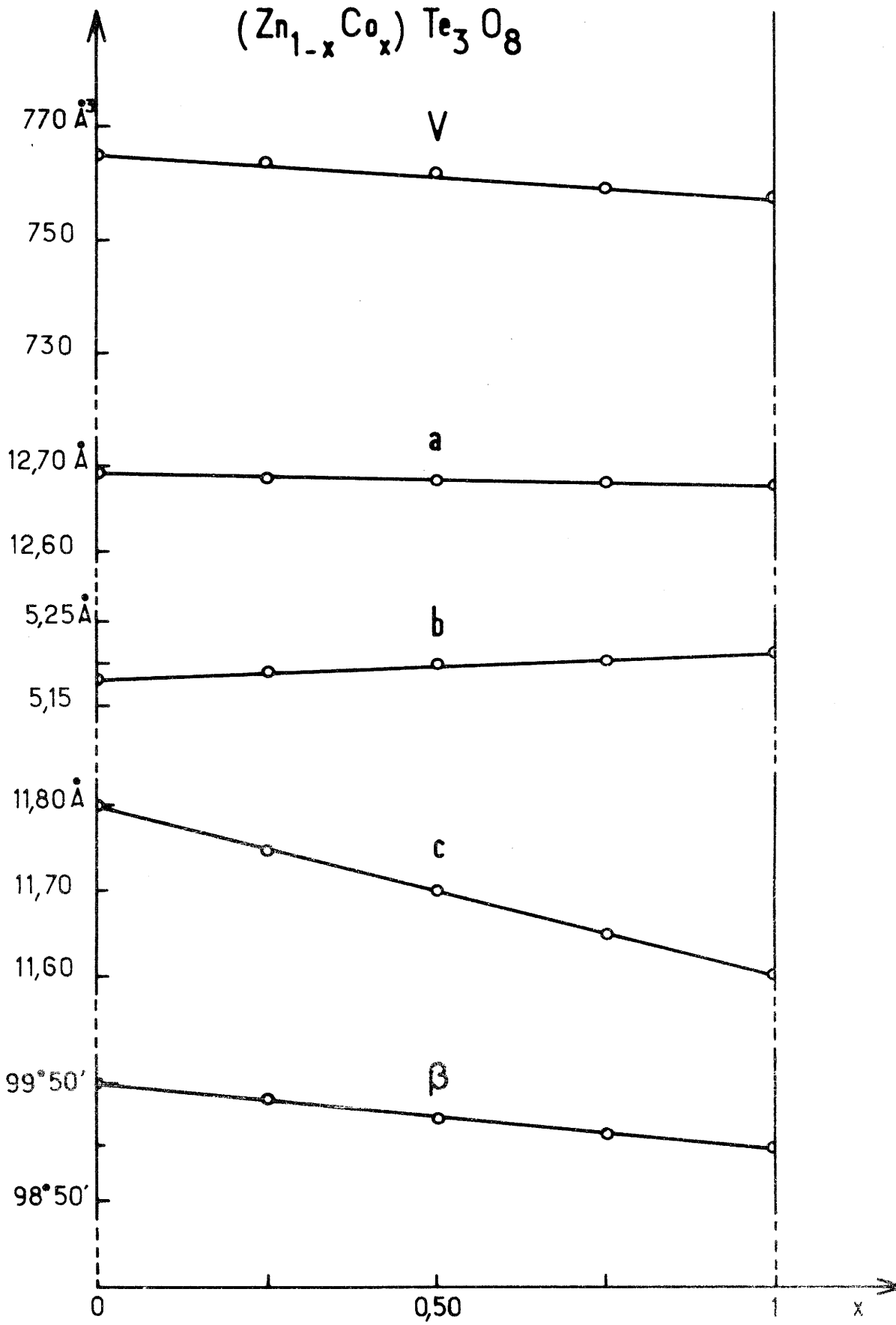

$(Zn_{1-x}Co_x)Te_3O_8$
770 Å³
750
730
V
12,70 Å
12,60
a
5,25 Å
5,15
b
11,80 Å
11,70
11,60
c
99°50'
98°50'
β
0
0,50
1
x

Fig. 3

TABLEAU III

Phases	r_{M^+} (Å) d'après L.H. AHRENS (16)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V	d_{obs}	d_{calc}	Z	Groupe Spatial
$Zn_2 Te_3 O_8$ (7)	0,74	12,71	5,21	11,82	100,0°	770		5,52	4	$C_{2/c}$
$Zn_2 Te_3 O_8$	0,74	12,684	5,183	11,802	99,58°	765,1	5,57	5,60	4	$C_{2/c}$
$Co_2 Te_3 O_8$	0,72	12,677	5,208	11,607	98,97°	757	5,48	5,51	4	$C_{2/c}$
$Ni_2 Te_3 O_8$	0,69	12,393	5,200	11,495	98,73°	732	5,73	5,69	4	$C_{2/c}$

TABLEAU IV

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Fo	|Fc|	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Fo	|Fc|
200	6,124	6,124	140	178	602	1,834	1,834	369	341
110	4,787	4,787	468	533	$42\bar{3}$	1,831	1,831		
$11\bar{1}$	4,510	4,508	391	341	422	1,817	1,817	550	543
202	3,883	3,882	547	574	315	1,758	1,758	692	672
$31\bar{1}$	3,191	3,191	925	1004	206	1,737	1,736	598	621
311	2,995	2,998	212	164	130	1,717	1,716	904	910
$31\bar{2}$	2,851	2,951	170	170	025	1,711	1,711		
113	2,886	2,888	1184	1227	$51\bar{5}$	1,709	1,708		
$40\bar{2}$		2,884			$71\bar{3}$	1,606	1,606	1091	950
$20\bar{4}$	2,740	2,740	695	740	620		1,605		
312	2,663	2,662	439	436	$62\bar{2}$		1,595		
020	2,599	2,600	469	473	$42\bar{5}$	1,572	1,572	1371	1267
402	2,540	2,539	462	496	$11\bar{7}$	1,566	1,565		
$11\bar{4}$	2,510	2,509	446	450	133	1,550	1,551	862	855
114	2,384	2,381	675	695	604		1,550		
$22\bar{1}$	2,372	2,370			$51\bar{6}$	1,546	1,548		
$40\bar{4}$	2,262	2,260	347	392	$62\bar{3}$		1,546		
$22\bar{2}$	2,254	2,254			$80\bar{2}$	1,538	1,538	365	295
$51\bar{1}$	2,233	2,233	374	458	714	1,531	1,531	746	656
$51\bar{2}$	2,168	2,168	572	522	800		1,530		
222	2,160	2,160			026		1,530		
023	2,144	2,143	662	707	$02\bar{6}$		1,530		
$02\bar{3}$					332	1,513	1,513		
511	2,121	2,121	667	699	406		1,511		
$60\bar{2}$	2,023	2,023	415	435	117	1,509	1,510	1218	1192
223	1,972	1,973	639	730	$60\bar{6}$		1,507		
$31\bar{5}$		1,969			$33\bar{3}$	1,503	1,503		
$42\bar{2}$	1,931	1,931	504	497	515	1,488	1,488	854	810
$22\bar{4}$	1,887	1,886	681	677	$13\bar{4}$	1,484	1,484		

$a = 12,393 \pm 0,007$ Å
$b = 5,200 \pm 0,003$ Å
$c = 11,495 \pm 0,006$ Å
$\beta = 98,73° \pm 0,09°$

2. Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

Les conditions d'existence qui découlent de l'examen des clichés de Weissenberg sont les suivantes :

h k l	$h + k = 2n$
h o l	$l = 2n$ $(h = 2n)$

Elles correspondent à deux groupes spatiaux possibles, C_s^4, Cc et C_{2h}^6, $C_{2/c}$.

La densité mesurée ($d_{exp} = 5,73 \pm 0,05$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_{calc} = 5,69$) calculée pour quatre motifs $Ni_2Te_3O_8$ par maille.

C - STRUCTURE CRISTALLINE DE $Ni_2Te_3O_8$

1. Détermination de la structure

Nous avons entrepris l'étude structurale de cette phase à partir des intensités des raies relevées sur diffractogramme.

Les valeurs des facteurs de diffusion atomique du nickel, du tellure et de l'oxygène sont données par les

Tables Internationales (17) ou interpolées à partir de celles-ci.

Les intensités ont été relevées par mesure planimétrique sur diffractogramme. 56 réflexions h k l correspondant à des raies bien isolées, d'indexation simple ou multiple , ont été utilisées pour cette étude.

L'étude précédente a montré l'isotypie des phases $M_2Te_3O_8$ (M = Zn, Ni, Co). Nous nous sommes donc appuyés sur les résultats structuraux obtenus par K. HANKE (7) lors de l'étude de $Zn_2Te_3O_8$.

Les calculs d'affinement ont été effectués sur ordinateur I.B.M. 1130 à l'aide d'un programme mis au point par G. PEREZ et M. SAUX (18).

La faible valeur du facteur de reliabilité R = 0,063 justifie les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes présentés au tableau V. Ces données sont comparées avec celles obtenues par K. HANKE pour $Zn_2Te_3O_8$.

Les distances interatomiques dans $Ni_2Te_3O_8$ et $Zn_2Te_3O_8$ sont groupées au tableau VI.

Les facteurs de structure observés et calculés sont rassemblés au tableau IV.

TABLEAU V

Coordonnées réduites des atomes au sein des phases

$Ni_2 Te_3 O_8$ et $Zn_2 Te_3 O_8$

Atomes		$Ni_2 Te_3 O_8$	$Zn_2 Te_3 O_8$ (7)	Positions
M	x	0,231	$0,228_0$	(8 f)
	y	0,293	$0,288_8$	
	z	0,341	$0,345_5$	
	$B(\mathring{A})^2$	0,39	0,65	
Te 1	x	0,000	0,000	(4 e)
	y	0,350	$0,361_5$	
	z	0,750	0,75	
	$B(\mathring{A})^2$	0,44	0,9	
Te 2	x	0,135	$0,136_8$	(8 f)
	y	0,688	$0,696_0$	
	z	0,559	$0,554_4$	
	$B(\mathring{A})^2$	0,4	0,9	
O 1	x	0,093	$0,078_8$	(8 f)
	y	0,450	$0,428_0$	
	z	0,321	$0,356_6$	
	$B(\mathring{A})^2$	0,6	1,2	
O 2	x	0,115	$0,112_0$	(8 f)
	y	0,369	$0,380_0$	
	z	0,644	$0,638_6$	
	$B(\mathring{A})^2$	0,4	1,2	
O 3	x	0,222	$0,239_0$	(8 f)
	y	0,012	$0,000_0$	
	z	0,479	$0,465_0$	
	$B(\mathring{A})^2$	0,9	1,2	
O 4	x	0,201	$0,197_0$	(8 f)
	y	0,847	$0,876_0$	
	z	0,704	$0,688_3$	
	$B(\mathring{A})^2$	0,5	1,2	

TABLEAU VI

Distances interatomiques (en Å) au sein des phases $Ni_2 Te_3 O_8$ et $Zn_2 Te_3 O_8$

	$Ni_2 Te_3 O_8$ *	$Zn_2 Te_3 O_8$ K. HANKE (7)
$Te_1 - O_1$	1,71	1,83
$Te_1 - O_2$	2,01	2,10
$Te_2 - O_2$	1,96	1,98
$Te_2 - O_3$	2,26	2,41
$Te_2 - O_{3'}$	2,15	1,93
$Te_2 - O_4$	1,92	1,88
$M - O_1$	1,87	2,05
$M - O_2$	2,07	2,19
$M - O_3$	2,13	2,05
$M - O_{3'}$	2,24	2,47
$M - O_4$	1,77	2,02
$M - O_{4'}$	2,15	2,06

(* erreur maximale = ± 0,05 Å)

2. Description de la structure

La projection de la maille cristalline sur le plan (001) est représentée à la figure 4.

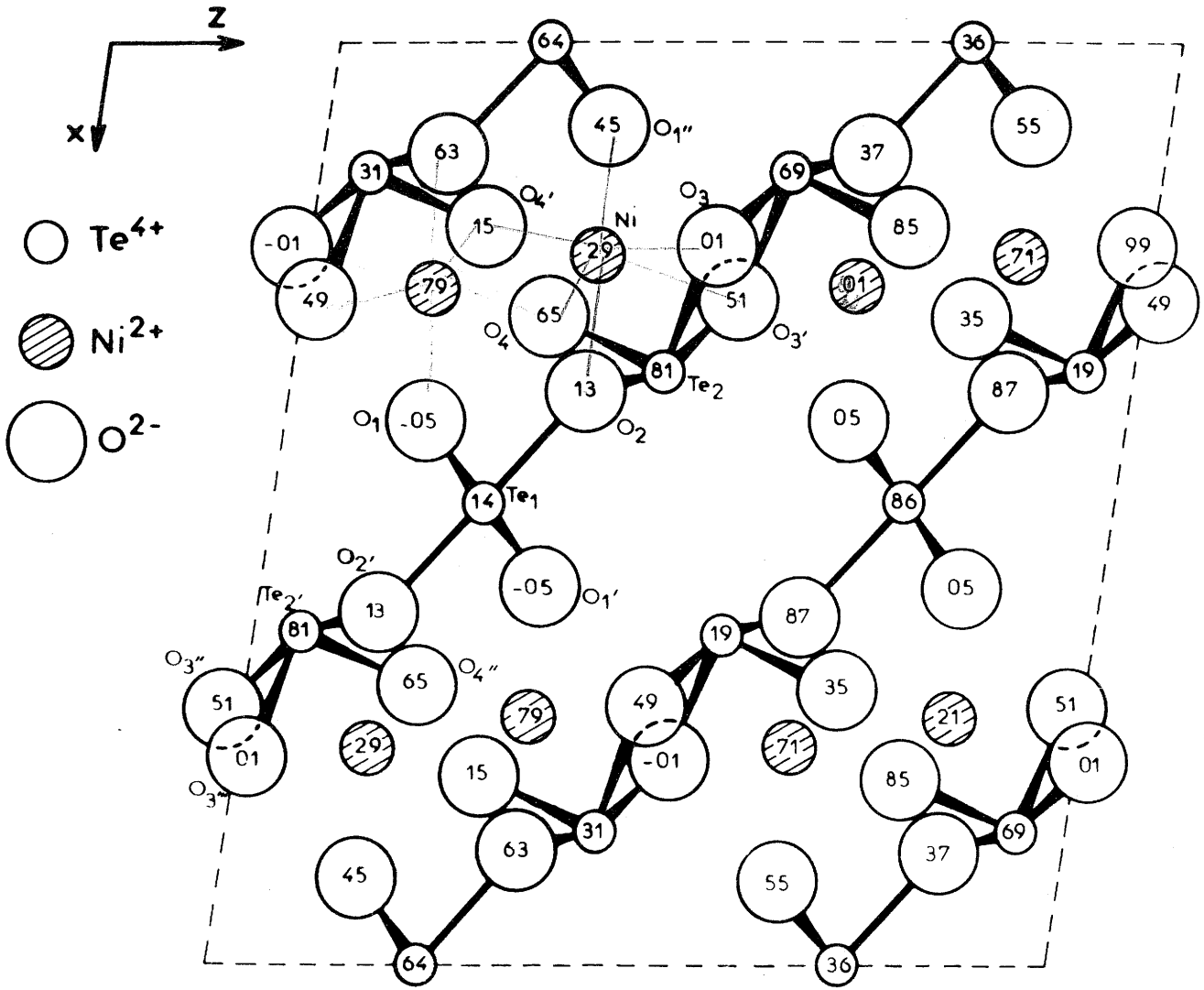
L'atome de tellure est placé au-dessus d'un plan distordu constitué par les quatre atomes d'oxygène auxquels il est relié. Le polyèdre de coordinence peut être décrit comme une bipyramide à base triangulaire (fig 5 a.) dont l'un des sommets équatoriaux est inoccupé. Cet environnement s'explique évidemment par l'existence du doublet non engagé pointant dans la direction du sommet inoccupé et repoussant les quatre atomes d'oxygène.

Ces polyèdres, groupés par trois grâce aux sommets communs O_2 et $O_{2'}$ constituent des groupements $\left[Te_3O_8\right]^{4-}$ (fig 5 b).

Les motifs $\left[Te_3O_8\right]$, reliés entre eux par les arêtes communes opposées O_3 - $O_{3'}$, donnent naissance à des chaînes de formule $\left[Te_3O_8\right]_n^{4n-}$.

Notons que la plus courte distance tellure-oxygène entre atomes de chaînes différentes est de 2,89 Å.

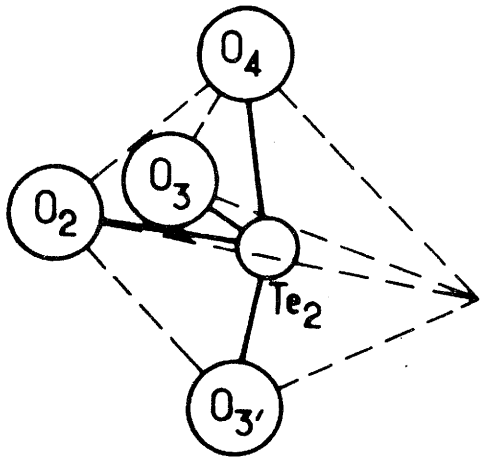
L'octaèdre oxygéné entourant le nickel est légèrement déformé, l'un des atomes d'oxygène $O_{3'}$ étant nettement plus éloigné que les autres (fig 6).

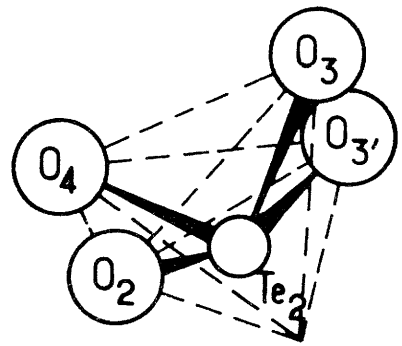


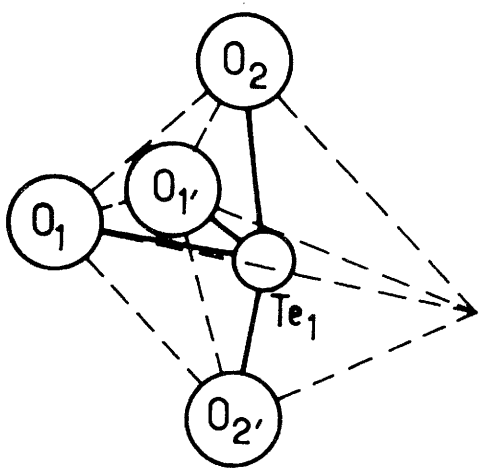
a = 12,39
b = 5,20
c = 11,995
β = 99,°73

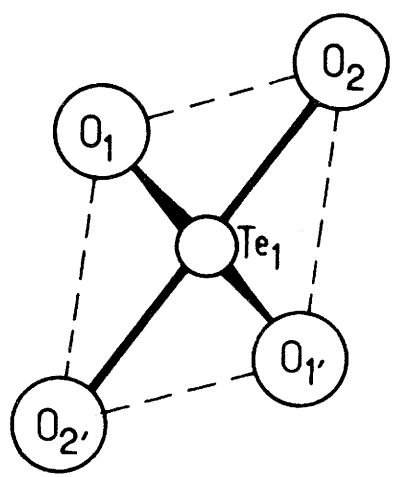
$Ni_2Te_3O_8$

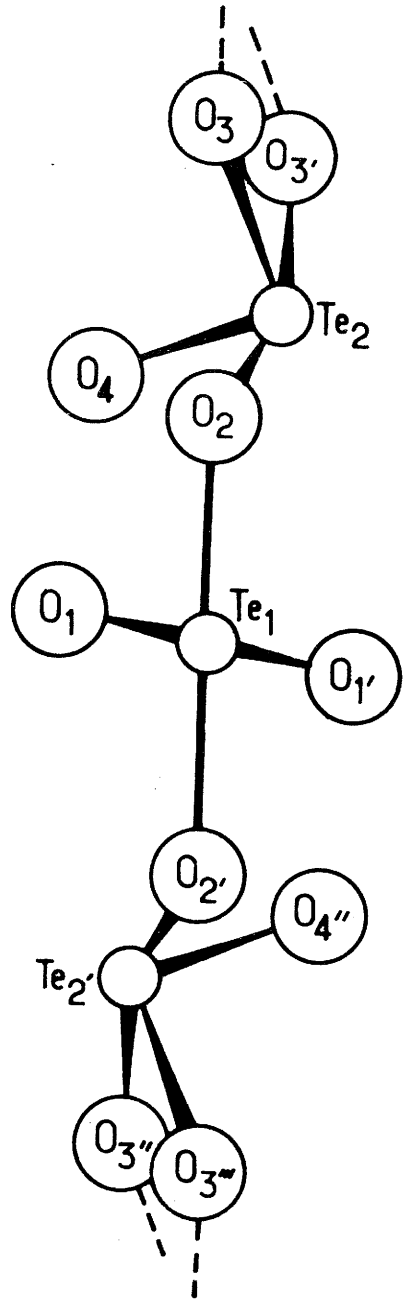
Fig. 4


O4
O3
O2
Te2
O3'


O3
O3'
O4
O2
Te2


O2
O1'
O1
Te1
O2'


O2
O1
Te1
O1'
O2'


O3
O3'
Te2
O4
O2
O1
Te1
O1'
O2'
O4''
Te2'
O3''
O3'''

a

Fig. 5

b

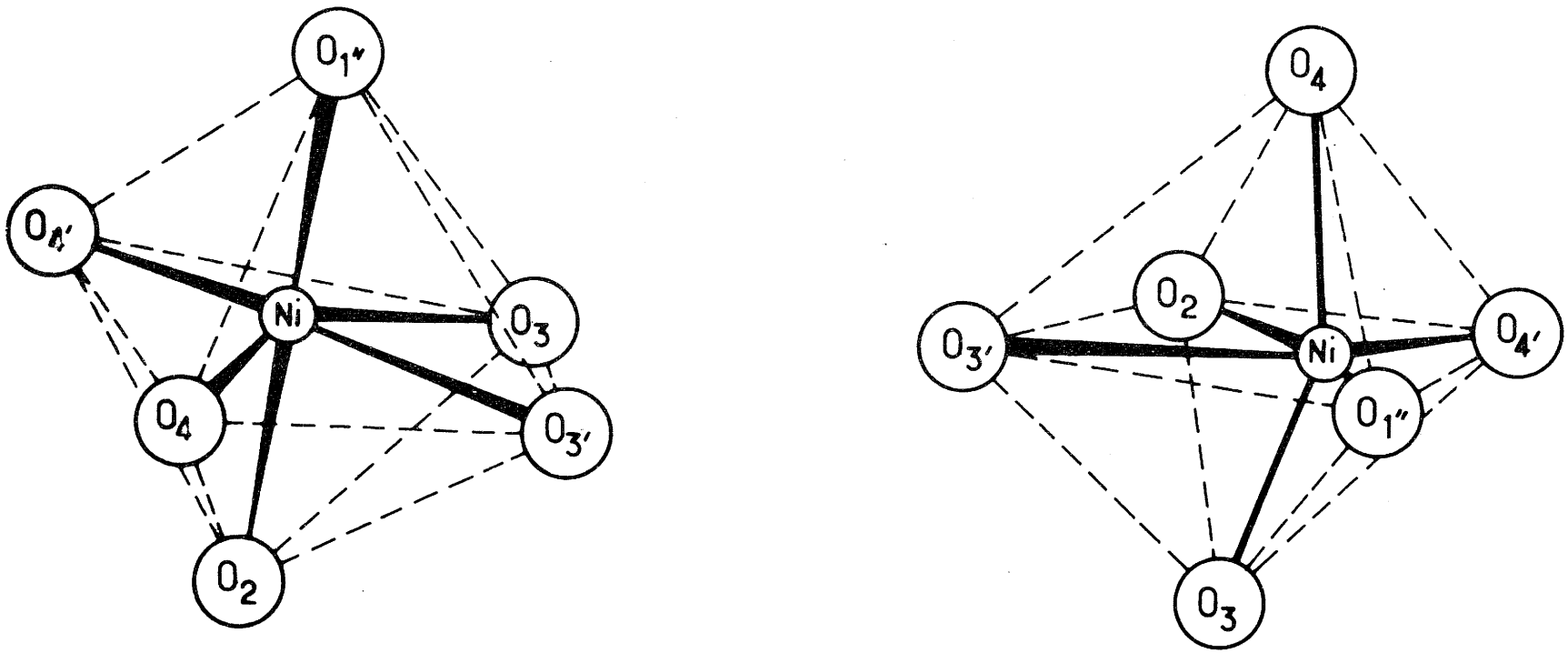


Fig. 6

D - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE $Co_2Te_3O_8$

La phase $Co_2Te_3O_8$ se présente sous forme d'une poudre de couleur violette. Un monocristal a été préparé par fusion et refroidissement lent de la poudre de composition correspondante.

1. Système cristallin. Dimensions de la maille

Les diagrammes obtenus au goniomètre de précession de Burger montrent comme prévu que $Co_2Te_3O_8$ cristallise avec une symétrie monoclinique.

Les paramètres de la maille cristalline, affinés par indexation du spectre de poudre (tableau VII), sont les suivants :

$$a = 12,677 \pm 0,007 \text{ Å}$$
$$b = 5,208 \pm 0,003 \text{ Å}$$
$$c = 11,607 \pm 0,006 \text{ Å}$$
$$\beta = 98,97° \pm 0,09°$$

2. Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

L'examen des diagrammes de Weissenberg permet de relever les règles d'existence suivantes :

TABLEAU VII

h k l	d_{obs}(Å)	d_{calc}(Å)	I/Io	h k l	d_{obs}(Å)	d_{calc}(Å)	I/Io
2 0 0	6,262	6,261	6	2 2 3	1,983	1,982	15
0 0 2	5,744	5,732	4	4 2 2	1,834	1,834	6
1 1 0	4,817	4,809	63	5 1 3		1,834	
1 1 $\bar{1}$	4,543	4,532	26	3 1 $\bar{5}$	1,778	1,776	11
1 1 1	4,345	4,343	9	4 0 $\bar{6}$	1,755	1,757	17
2 0 2	3,941	3,933	44	3 1 $\bar{6}$	1,742	1,743	7
3 1 $\bar{1}$	3,242	3,238	43	4 2 $\bar{4}$	1,724	1,724	4
4 0 $\bar{2}$	2,946	2,947	16	1 3 0	1,719	1,719	12
1 1 3	2,913	2,908	100	1 3 1	1,695	1,695	3
2 0 $\bar{4}$	2,779	2,775	23	7 1 $\bar{2}$	1,690	1,691	4
3 1 2	2,696	2,694	12	5 1 4	1,663	1,663	10
3 1 $\bar{3}$	2,642	2,642	4	4 2 $\bar{5}$	1,589	1,588	5
0 2 0	2,603	2,604	10	3 3 1	1,574	1,574	30
4 0 2	2,581	2,583	14	6 0 4			
1 1 $\bar{4}$	2,530	2,529	11	5 1 $\bar{6}$	1,570	1,571	
2 2 0	2,401	2,404	5	4 2 4		1,569	
1 1 4	2,398	2,399	8	8 0 0	1,564	1,562	
2 2 $\bar{1}$	2,382	2,382	24	3 3 2	1,519	1,520	22
5 1 $\bar{1}$	2,276	2,276	9	6 2 2		1,518	
2 2 $\bar{2}$	2,270	2,266	11	5 1 5	1,506	1,506	8
5 1 $\bar{2}$	2,210	2,208	8	1 3 $\bar{4}$	1,488	1,488	5
2 2 2	2,171	2,171	12	7 1 3	1,469	1,469	4
0 2 3	2,154	2,152	30	7 1 $\bar{5}$		1,468	
2 2 $\bar{3}$	2,091	2,092	5	4 2 $\bar{6}$	1,455	1,456	12
6 0 $\bar{2}$	2,067	2,067	8	2 2 6		1,454	
3 1 4	2,029	2,032	5	4 2 5	1,439	1,438	13
3 1 $\bar{5}$	1,992	1,992	8				

h k l	$h + k = 2n$
h o l	$l = 2n \quad (h = 2n)$

Ces conditions sont compatibles avec les groupes spatiaux C_s^4 , Cc et C_{2h}^6, $C_{2/c}$.

La densité mesurée ($d_{exp} = 5,48 \pm 0,05$) implique quatre motifs $Co_2Te_3O_8$ par maille. Ce résultat est en bon accord avec la densité théorique ($d_{calc} = 5,51$).

IV - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE $NiTe_2O_5$

La phase $NiTe_2O_5$ se présente sous forme d'une poudre de couleur vert-jaune qui fond vers 850°C en se décomposant :

$$2\ NiTe_2O_5 \longrightarrow Ni_2Te_3O_8 + TeO_2$$

Un monocristal a cependant pu être isolé.

1. Système cristallin. Dimensions de la maille

L'examen des diagrammes obtenus au goniomètre de précession de Burger montre que $NiTe_2O_5$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 8,868 \pm 0,005\ \text{Å}$$
$$b = 8,452 \pm 0,005\ \text{Å}$$
$$c = 12,126 \pm 0,006\ \text{Å}$$

L'indexation du spectre de poudre est présenté au tableau VIII.

2. Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

L'étude des diagrammes de Burger des plans h k 0, h k 1, h k 2 et h o l permet de relever les règles

TABLEAU VIII

h k l	d_{obs}(Å)	d_{calc}(Å)	I/Io	h k l	d_{obs}(Å)	d_{calc}(Å)	I/Io
1 1 1	5,46	5,46	6	3 1 3	2,297	2,296	2
0 2 0	4,226	4,226	10	3 2 2	2,249	2,249	5
1 2 0	3,813	3,814	3	4 0 0	2,217	2,217	6
2 1 1	3,735	3,735	7	4 0 1	2,180	2,180	4
1 2 1	3,642	3,639	5	2 2 4	2,152	2,153	3
2 0 2	3,577	3,579	2	3 1 4	2,052	2,052	2
0 2 2	3,468	3,467	4	3 3 0	2,038	2,039	2
2 1 2	3,298	3,295	100	4 1 2	2,021	2,021	3
1 2 2	3,229	3,229	48	0 0 6		2,021	
2 2 0	3,058	3,059	9	1 3 4	2,008	2,010	6
0 0 4	3,034	3,031	13	4 2 0	1,962	1,963	8
2 1 3	2,820	2,816	6	4 0 3	1,943	1,943	17
3 1 0	2,792	2,790	10	2 1 6	1,797	1,797	15
3 1 1	2,719	2,719	13	4 0 4	1,789	1,789	11
1 3 0	2,684	2,685	8	1 2 6	1,785	1,785	13
2 0 4	2,503	2,502	4	0 4 4	1,732	1,733	2
0 2 4	2,464	2,463	19	3 3 4	1,691	1,692	24
2 2 3	2,441	2,439	2	5 2 2	1,578	1,578	8
2 3 0	2,376	2,378	6	4 2 5	1,526	1,526	6
3 2 1		2,375		5 2 3	1,515	1,516	6
2 3 1	2,332	2,333	2	0 0 8		1,515	
0 1 5		2,331					

d'existence suivantes :

o k l	k + l = 2n
h o l	h = 2n

Elles correspondent aux deux groupes spatiaux $Pna2_1$, C_{2v}^{9} et Pnam, D_{2h}^{16}.

La densité expérimentale (d_{exp} = 5,71 ± 0,05) implique huit motifs $NiTe_2O_5$ par maille. La densité calculée (d_{calc} = 5,75) est très voisine.

La maille cristalline de $NiTe_2O_5$, dont les paramètres a et b sont très voisins, peut être considérée comme une déformation orthorhombique d'un réseau quadratique. Sa structure cristalline pourrait alors dériver par distorsion de celle de la denningite naturelle de formule (Mn, Ca, Zn) Te_2O_5 étudiée par J.A. MANDARINO, S.J. WILLIAMS et R.S. MITCHELL (19). La denningite cristallise dans le système quadratique avec les paramètres suivants :

$$a = 8,82 \pm 0,05 \text{ Å}$$
$$c = 13,04 \pm 0,05 \text{ Å}$$

Le groupe spatial de cette phase est $P4_2/nbc$, D_{4h}^{11}. La maille contient huit motifs élémentaires.

L'étude structurale de $NiTe_2O_5$ est actuellement en cours.

V - ETUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES OXYHYDROXYTELLURITES DE NICKEL ET DE COBALT

A - ANALYSES SPECTROGRAPHIQUE ET CHIMIQUE DES CRISTAUX D'OXYHYDROXYTELLURITE DE NICKEL

1. Analyse spectrographique

L'impossibilité d'obtenir cette phase par voie sèche laisse supposer la présence de groupements OH au sein de la maille. Celle-ci a été effectivement vérifiée par spectrométrie infra-rouge.

Les cristaux correspondant à la phase étudiée sont finement broyés. La poudre obtenue est soit mise en suspension dans le nujol, soit pastillée en présence de bromure de potassium.

L'étude des spectres infra-rouge montre l'existence d'une bande d'absorption située à 3420 cm^{-1} (fig 7 a) pouvant être attribuée à la vibration de valence d'un groupement OH.

Afin de conclure avec certitude à la présence de liaisons OH dans ce composé nous en avons également réalisé la synthèse hydrothermale en présence d'eau lourde D_2O. Les diffractogrammes X de poudre des composés préparés avec de l'eau ou de l'eau lourde sont identiques. Par contre la substitution isotopique fait apparaître sur le spectre infra-rouge une nouvelle bande située à 2540 cm^{-1} (fig 7 b). Le rapport de ces deux fréquences, voisin de la valeur $\sqrt{2}$ caractéristique de la substitution de l'hydrogène

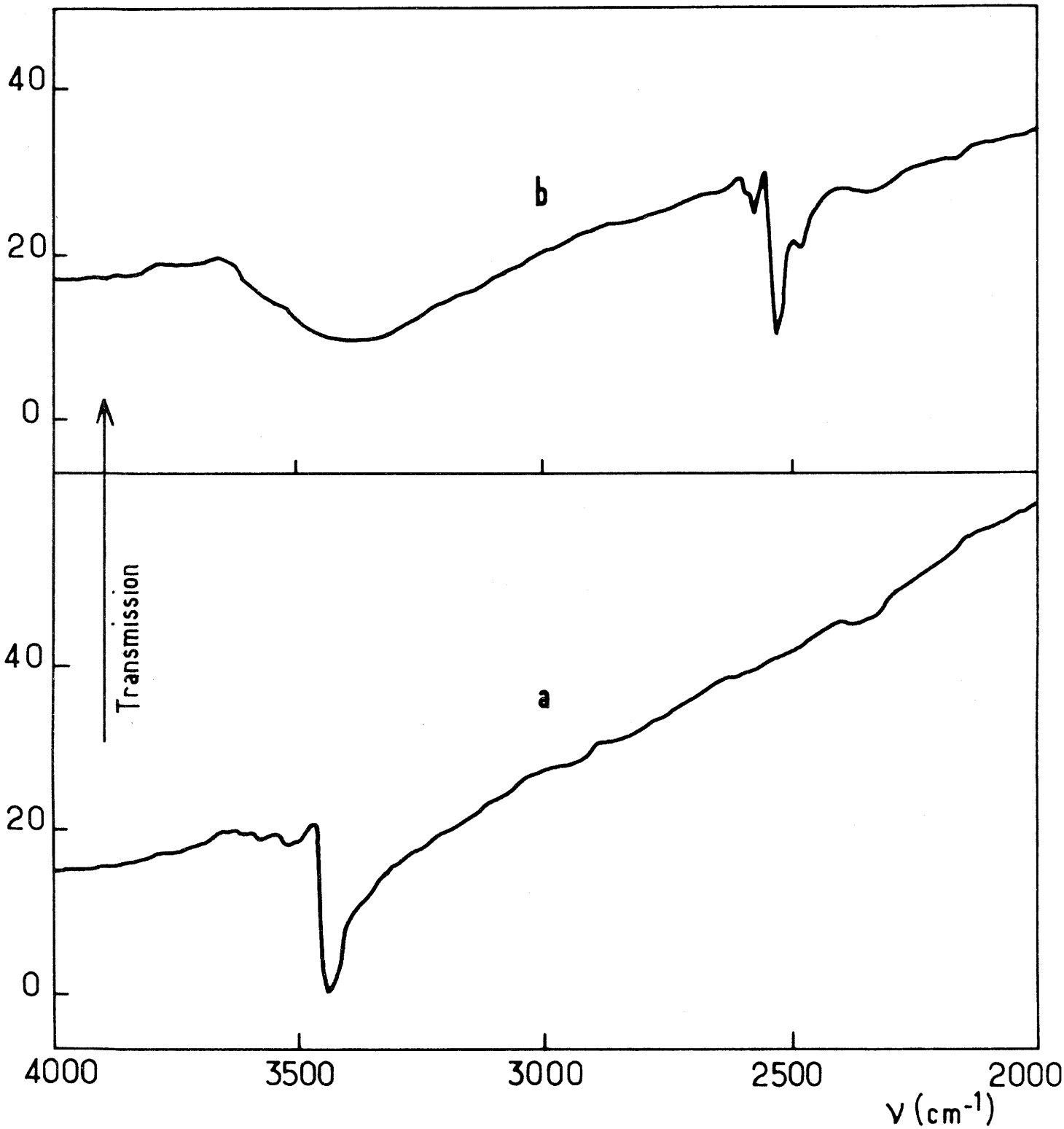


Fig. 7

par le deutérium confirme l'existence de groupements OH au sein de ce composé.

D'autre part, une analyse de cette phase par R M N à bande large montre l'absence de tout signal pour les intensités du champ magnétique correspondant au proton hydrogène. Ce résultat semble prouver la proximité du cation divalent et de l'atome d'hydrogène impliquant une liaison forte entre les groupements OH et le nickel.

2. Analyse chimique

Le tellure et le nickel sont dosés par les méthodes gravimétriques déjà décrites.

Les teneurs en poids, respectivement de 31,8 ± 0,7 % et 44 ± 2 % correspondent à un rapport molaire Ni/Te voisin de 3/2. Le dosage de l'hydrogène a été réalisé par le service de Chimie Analytique du C.N.R.S. Le taux d'hydrogène décelé est 0,3 ± 0,1 %.

A partir de la densité mesurée (d_{exp}= 5,12 ± 0,05) du volume de la maille élémentaire déduit de l'analyse radiocristallographique présentée par la suite, il est raisonnable de penser que la composition de cette phase est voisine de $Ni_{12}Te_8O_{24}(OH)_8$.

L'imprécision des dosages ne nous permet pas de déterminer la formule chimique exacte susceptible d'expliciter la variation des paramètres de la maille élémentaire consécutive à l'augmentation du rapport Ni/Te des constituants initiaux.

Cependant, les calculs d'incertitude relatifs aux résultats de l'analyse chimique et à la mesure de densité nous ont conduit à préciser que la composition de la phase étudiée est intermédiaire entre $Ni_{11,8}Te_8O_{23,3}(OH)_{8,9}$ et $Ni_{12,4}Te_8O_{26,5}(OH)_{3,8}$; nous supposons que les atomes de tellure occupent complètement leurs sites cristallographiques.

Une étude structurale complète sur monocristal devrait nous permettre de préciser sa structure cristalline et par là même d'apporter des éléments complémentaires quant à sa composition. Une étude à la microsonde de Castaing pourrait également être envisagée.

B - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1. Monocristaux d'oxyhydroxytellurite de nickel

Les monocristaux obtenus par synthèse hydrothermale se présentent sous forme de petites aiguilles de couleur vert-jaune.

a) Système cristallin. Dimensions de la maille

L'étude des diagrammes obtenus au goniomètre de précession de Burger montre que cette phase cristallise dans le système hexagonal.

Les paramètres cristallins, affinés par indexation du spectre de poudre (tableau IX), sont les suivants :

$$a = 12,993 \pm 0,005 \ \mathring{A}$$
$$c = 4,958 \pm 0,003 \ \mathring{A}$$

b) Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

L'examen des diagrammes de Weissenberg ne permet de relever qu'une seule condition d'existence :

$$h\,h\,2\bar{h}\,l \qquad l = 2\,n$$

compatible avec les trois groupes spatiaux $P\bar{6}2c$, $D_{3}^{4}h$, $P6_3/mmc$, $D_{6}^{4}h$ et $P6_3mc$, C_{6v}^{4}.

La densité mesurée ($d_{exp} = 5,12 \pm 0,05$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_{calc} = 5,14$) correspondant à un motif $Ni_{12}Te_8O_{24}(OH)_8$ par maille.

2. Oxyhydroxytellurite de nickel obtenu par augmentation du rapport Ni/Te au sein des constituants initiaux

L'augmentation du rapport Ni/Te dans le milieu réactionnel semble entraver l'apparition de monocristaux. Le spectre de diffraction X de la poudre obtenue est très voisin de celui du composé précédemment étudié.

L'indexation des distances réticulaires relevées sur le diffractogramme de poudre (tableau X) nous a permis de déterminer les constantes cristallographiques de la phase qui présente une

TABLEAU IX

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/Io	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/Io
1 1 1	6,505	6,496	19	3 0 2	2,068	2,068	8
2 0 0	5,639	5,626	9	5 0 1	2,047	2,049	4
1 0 1	4,552	4,537	31	5 1 0	2,021	2,021	3
2 1 0	4,262	4,253	9	2 2 2	1,970	1,970	7
2 0 1	3,726	3,720	100	4 2 1	1,952	1,954	4
2 2 0	3,246	3,248	88	4 0 2	1,859	1,859	9
2 1 1	3,233	3,228		3 2 2	1,787	1,788	20
3 0 1	2,991	2,991	13	6 0 1	1,755	1,754	6
4 0 0	2,813	2,813	27	4 1 2	1,743	1,744	9
3 1 1	2,642	2,641	13	5 2 1	1,962	1,693	22
3 2 0	2,581	2,581	20	4 4 0	1,623	1,624	10
0 0 2	2,479	2,479	14	6 1 1	1,621	1,621	
4 0 1	2,446	2,446	72	5 3 1	1,528	1,528	14
3 2 1	2,288	2,289	10	7 0 1		1,528	
5 0 0	2 247	2,250	6	6 2 1	1,488	1,488	10
4 1 1	2,199	2,200	15	5 2 2	1,457	1,457	6
2 1 2	2,141	2,141	3	4 0 3	1,424	1,425	8

TABLEAU X

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/Io	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/Io
1 1 0	6,420	6,390	7	5 1 0	1,990	1,988	2
2 0 0	5,555	5,534	3	2 2 2	1,977	1,977	8
0 0 1	5,023	5,034	4	3 1 2	1,945	1,946	3
1 0 1	4,585	4,582	11	4 0 2	1,861	1,862	11
2 1 0	4,175	4,183	3	3 2 2	1,787	1,787	26
2 0 1	3,726	3,724	91	4 1 2	1,749	1,743	9
2 1 1	3,218	3,217	100	6 0 1	1,730	1,732	7
3 0 1	2,978	2,976	14	0 0 3	1,678	1,678	14
4 0 0	2,770	2,767	16	5 2 1	1,671	1,672	10
3 1 1	2,622	2,621	7	3 3 2	1,625	1,626	2
3 2 0	2,539	2,539	17	4 2 2	1,607	1,606	11
0 0 2	2,517	2,517	17	2 0 3			
4 0 1	2,427	2,425	58	2 1 3	1,557	1,557	8
1 1 2	2,342	2,342	7	6 2 0	1,535	1,535	2
2 0 2	2,290	2,291	2	5 2 2	1,449	1,449	3
3 2 1	2,271	2,267	6	5 4 0	1,414	1,417	10
4 1 1	2,179	2,178	10	6 3 1	1,344	1,344	7
2 1 2	2,158	2,157	5	5 3 2	1,339	1,339	8
3 0 2	2,080	2,079	7	7 0 2			
5 0 1	2,026	2,026	4	8 0 1	1,334	1,334	6

symétrie hexagonale. Les paramètres sont les suivants :

$$a = 12,781 \pm 0,005 \text{ Å}$$
$$c = 5,034 \pm 0,003 \text{ Å}$$

La légère variation de paramètres consécutive à une concentration plus riche en nickel des constituants initiaux semble indiquer que cette phase possède un domaine d'homogénéité. Nous essaierons de confirmons cette hypothèse dans la suite de notre étude.

3. Oxyhydroxytellurite de cobalt

Les spectres de poudre correspondant aux monocristaux renfermant soit le nickel soit le cobalt sont analogues. Nous avons pu indexer ainsi les distances réticulaires relevées sur le diffractogramme de cette phase (tableau XI), dans le système hexagonal, avec les paramètres suivants :

$$a = 13,073 \pm 0,005 \text{ Å}$$
$$c = 5,026 \pm 0,003 \text{ Å}$$

La densité mesurée ($d_{exp} = 4,99 \pm 0,05$) indique une composition de la maille $Co_{12}Te_8O_{24}(OH)_8$; elle est en bon accord avec la densité théorique ($d_{calc} = 5,02$).

D - STRUCTURE CRISTALLINE DE L'OXYHYDROXYTELLURITE DE NICKEL

L'intensité des diverses réflexions h k l recueillies à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante, par la technique des films multiples, a été mesurée au microdensitomètre.

TABLEAU XI

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/Io	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/Io
1 1 0	6,548	6,537	56	4 3 0	1,861	1,861	9
2 0 0	5,668	5,661	43	5 2 0	1,812	1,812	5
1 0 1	4,594	4,594	29	3 2 2	1,806	1,805	16
2 1 0	4,281	4,279	21	6 0 1	1,767	1,766	6
2 0 1	3,760	3,758	99	4 1 2	1,761	1,761	12
2 2 0	3,268	3,268	100	4 3 1	1,743	1,745	5
3 0 1	3,017	3,018	13	6 1 0	1,726	1,726	12
4 0 0	2,829	2,830	95	5 2 1	1,705	1,705	33
2 2 1	2,742	2,740	4	4 4 0	) 1,632	1,634	) 28
3 1 1	2,662	2,663	20	6 1 1	)	1,632	)
3 2 0	2,597	2,597	60	5 3 0	1,616	1,617	15
0 0 2	2,512	2,513	11	2 0 3	1,605	1,606	9
4 0 1	2,466	2,466	93	5 1 2	1,580	1,580	6
1 1 2	2,346	2,345	7	2 1 3	1,560	1,560	7
3 2 1	2,307	2,304	18	5 3 1	1,539	1,539	23
2 0 2	2,295	2,297	40	6 2 1	1,498	1,498	) 26
5 0 0	2,264	2,264	18	4 3 2	1,495	1,495	)
4 1 1	2,217	2,217	16	3 1 3	1,477	1,478	7
3 3 0	2,177	2,178	10	6 3 1	1,371	1,372	) 12
2 1 2	2,168	2,166	10	4 4 2	1,369	1,370	)
3 0 2	2,091	2,091	7	5 0 3	1,346	1,346	6
5 0 1	2,064	2,064	7	7 2 1	1,334	1,333	) 10
5 1 0	2,032	2,033	12	6 2 2	1,331	1,331	)
2 2 2	1,991	1,991	7	5 5 0	1,306	1,307	13
4 2 1	1,968	1,968	8	6 4 0	1,298	1,298	5
4 0 2	1,880	1,878	11	8 1 1	1,281	1,281	5

Seule la correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée. La radiation utilisée était CuKα .

Les facteurs de diffusion relatifs aux atomes d'oxygène, de tellure + IV et de nickel + II sont ceux donnés par les Tables Internationales (17) ; le facteur de diffusion atomique de nickel divalent a été corrigé du coefficient de dispersion anomale. Ces calculs ont été réalisés sur ordinateur I.B.M. 360-44 (Programmes M. SAUX et J. GALY).

1 Détermination de la structure

Nous avons vu que trois groupes spatiaux pouvaient convenir : $P\bar{6}2c$, D^4_{3h}, $P6_3/mmc$, D^4_{6h} et $P6_3mc$, C^4_{6v}. Pour tenter de lever cette ambiguïté, nous avons utilisé le test de E.R. HOWELLS, PHILLIPS et ROGERS (20); la valeur obtenue est caractéristique d'un groupe d'espace non-centrosymétrique. C'est le cas des groupes $P\bar{6}2c$ et $P6_3mc$. Cependant ce test ne pouvait être considéré comme suffisamment probant pour écarter le groupe spatial $P6_3/mmc$.

Les coordonnées réduites x et y des atomes de tellure et de nickel ont été déterminées par déconvolution de la projection de la fonction de Patterson P (u, v, o,), puis précisées à l'aide de calculs d'affinement limités aux réflexions h k o dans le seul cas du groupe d'espace $P6_3/mmc$; les trois groupes spatiaux possibles donnent en effet la même projection sur le plan (0 0 1).

Un calcul des facteurs de structure effectué avec la seule contribution des atomes lourds en projection sur le plan x o y conduit à un facteur de reliabilité

$$R = \frac{\sum \left| KFo - |Fc| \right|}{\sum |Fc|} = 0,19.$$

A partir de la fonction de Patterson P (u, v, w), les cotes des atomes lourds ont été précisées. Les valeurs du facteur de reliabilité R = 0,65 et R = 0,61 obtenues au cours des calculs d'affinement tridimensionnels, respectivement par les groupes $P\bar{6}2c$ et $P6_3/mmc$, nous ont conduit à choisir le groupe d'espace non centro-symétrique $P6_3mc$. Dans ce cas, pour 8 atomes de tellure et 12 atomes de nickel mis en évidence dans la maille, le facteur de reliabilité prend la valeur R = 0,17.

Un calcul de la répartition de la densité électronique dans la maille a été effectué sur ces bases, quatre atomes d'oxygène O_1, O_2, O_3 et O_4 ont pu être placés. Le facteur de reliabilité est alors abaissé à R = 0,11.

Les atomes d'oxygène O_1, O_3 et O_4 occupent des positions à 6 équivalents, l'atome O_2 est à 12 équivalents. Ces 30 sites anioniques mis en évidence peuvent être occupés soit par des atomes d'oxygène soit par des groupements OH auxquels nous avons attribué le même facteur de diffusion atomique.

L'ambiguïté peut être levée si l'on considère l'équilibre des charges anioniques et cationiques; il impose en effet 4 groupements OH pour 26 atomes d'oxygène et conduit à la formule globale $Ni_{12}Te_8O_{26}(OH)_4$. Cette composition est compatible avec les résultats de l'analyse chimique et la mesure de densité.

La fonction différence tridimensionnelle effectuée avec les atomes précédemment placés laisse apparaître une certaine densité électronique à l'origine de la maille, et une autre plus faible sur une position à 6 équivalents autour de l'origine.

Rappelons que l'analyse radiocristallographique sur poudre nous avait permis de mettre en évidence une variation des paramètres de la maille élémentaire pour une concentration plus riche en nickel des constituants initiaux.

Nous avons supposé la position cristallographique à 2 équivalents située sur l'axe Oz étant occupée par des atomes de nickel supplémentaires, et la position à 6 équivalents autour de l'origine par l'oxygène ou des groupements OH.

L'équilibre des charges électriques portées par les atomes supplémentaires introduits dans la maille conduit pour la solution solide à la formule $Ni_{12+x}Te_8O_{26-x}(OH)_{4+4x}$ où x est le nombre d'atomes de nickel par maille placés suivant l'axe Oz; x étant compris entre les limites théoriques x = 0 et x = 2.

Dans cette hypothèse le taux d'occupation $\mathcal{C}$ des sites à l'origine par les atomes de nickel a été déterminé en essayant de minimiser la valeur du facteur de reliabilité. La plus faible valeur R = 0,104 pour $\mathcal{C}$ = 0,2 correspond à la composition du monocristal étudié

$$Ni_{12,4}Te_8O_{25,6}(OH)_{5,6}$$

2. Affinement de la structure

Plusieurs cycles d'affinement utilisant une méthode de moindres carrés nous ont permis d'abaisser le facteur de reliabilité jusqu'à la valeur R = 0,097 pour l'ensemble des 200 réflexions h k l observées.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents atomes sont rassemblés au tableau XII.

Les distances interatomiques sont présentées au tableau XIII.

Nous comparons au tableau XIV les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

3. Description de la structure envisagée

La projection de la maille sur le plan x O y, telle qu'elle résulte de nos hypothèses actuelles, est représentée à la figure 8.

L'atome de tellure Te_1, en coordinence 4 est situé au-dessus d'un plan distordu formé par les quatre atomes d'oxygène O_1, O_2, $O_{2'}$ et O_5 auxquels il est relié. Les atomes d'oxygène O_2 et $O_{2'}$ étant symétriques par rapport au miroir où sont placés les atomes de tellure Te_1 et d'oxygène O_1 et O_5, le polyèdre de coordinence formant l'environnement de l'atome de tellure Te_1 (fig 9 a) possède un plan de symétrie.

L'atome de tellure Te_2, en coordinence 3 situé sur l'axe ternaire, est placé au-dessus d'un triangle équilatéral formé par les atomes d'oxygène O_3, $O_{3'}$ et $O_{3''}$ (fig 9 b).

TABLEAU XII

Atomes	x	y	z	B $(Å)^2$	Positions
Te 1	0,2870 ± 0,0003	0,1435 ± 0,0003	0,5	0,501 ± 0,003	(6 c)
Te 2	2/3	1/3	0,909 ± 0,001	0,64 ± 0,02	(2 b)
Ni 1	0,4308 ± 0,0005	0,3550 ± 0,0006	0,955 ± 0,001	0,512 ± 0,009	(12 d)
Ni 2	0	0	0,100 ± 0,008	0,9 ± 0,5	(2 a)
O 1	0,417 ± 0,003	0,208 ± 0,003	0,576 ± 0,006	0,9 ± 0,3	(6 c)
O 2	0,335 ± 0,002	0,051 ± 0,002	0,311 ± 0,006	0,9 ± 0,2	(12 d)
O 3	0,799 ± 0,003	0,399 ± 0,003	0,089 ± 0,008	0,7 ± 0,3	(6 c)
O 4	0,527 ± 0,003	0,473 ± 0,003	0,647 ± 0,006	1,4 ± 0,6	(6 c)
O 5	0,14 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,83 ± 0,04	1,9 ± 0,9	(6 c)

TABLEAU XIII

	Distances (en Å)		Distances (en Å)
$Te_1 - O_1$	1,99 ± 0,03	$Ni_1 - O_{2'}$	1,92 ± 0,03
$Te_1 - O_2$	1,85 ± 0,03	$Ni_1 - O_3$	2,06 ± 0,04
$Te_1 - O_5$	1,77 ± 0,09	$Ni_1 - O_4$	2,09 ± 0,03
$Te_2 - O_3$	1,76 ± 0,03	$Ni_1 - O_{4'}$	2,22 ± 0,03
$Ni_1 - O_1$	2,03 ± 0,03	$Ni_2 - O_5$	1,99 ± 0,09
$Ni_1 - O_2$	2,09 ± 0,03	$Ni_1 - N_{1''}$	2,78 ± 0,03

TABLEAU XIV

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	58.16	65.74	11	3	0	67.54	69.15
3	0	0	75.02	78.41	10	4	0	50.08	51.28
4	0	0	205.52	218.58	14	1	0	21.53	19.84
5	0	0	119.43	119.71	1	0	1	87.64	117.10
6	0	0	70.09	71.04	2	0	1	209.01	250.70
7	0	0	100.26	89.04	3	0	1	108.33	113.80
8	0	0	63.77	61.66	4	0	1	316.52	324.88
10	0	0	123.91	127.48	5	0	1	89.65	88.06
11	0	0	64.62	50.72	6	0	1	166.62	146.66
14	0	0	142.97	183.03	7	0	1	61.94	56.82
1	1	0	92.86	89.32	8	0	1	192.11	189.84
2	1	0	33.80	51.28	9	0	1	139.17	118.17
4	1	0	78.83	70.77	10	0	1	122.34	115.37
5	1	0	75.04	87.37	2	1	1	126.02	118.92
6	1	0	137.02	126.68	3	1	1	80.24	107.17
7	1	0	174.84	177.97	4	1	1	116.83	99.76
8	1	0	66.64	59.77	3	2	1	97.19	98.50
12	1	0	78.69	83.62	5	2	1	203.29	209.25
13	1	0	59.77	75.64	6	2	1	81.66	62.72
2	2	0	225.52	226.07	7	2	1	164.08	133.59
3	2	0	167.33	151.85	11	2	1	120.20	95.69
4	2	0	67.10	67.07	5	3	1	175.18	185.62
5	2	0	75.32	72.71	6	3	1	123.36	116.15
6	2	0	59.16	39.32	7	5	1	172.59	190.46
7	2	0	134.86	136.36	9	5	1	90.89	100.28
9	2	0	149.22	141.61	9	7	1	127.75	139.88
10	2	0	70.36	50.26	10	4	1	148.00	143.99
12	2	0	49.69	42.52	11	3	1	90.12	94.11
13	2	0	66.58	74.86	11	1	1	122.07	116.97
3	3	0	81.18	88.14	12	3	1	62.41	66.88
4	3	0	90.53	90.10	8	1	1	100.03	100.48
5	3	0	110.84	107.09	9	1	1	85.79	79.19
7	3	0	73.71	75.04	1	0	2	38.50	32.50
9	3	0	183.97	192.07	2	0	2	46.28	62.41
4	4	0	235.69	243.57	3	0	2	113.45	125.64
5	4	0	84.89	70.31	4	0	2	189.18	203.28
6	4	0	106.69	98.56	5	0	2	106.72	107.13
8	4	0	71.62	71.48	6	0	2	42.39	51.50
5	5	0	219.50	218.76	7	0	2	153.30	147.25
6	5	0	91.14	96.41	10	0	2	117.58	117.29
7	5	0	87.84	94.68	1	1	2	57.02	52.36
8	5	0	56.71	42.05	2	1	2	52.13	53.68
9	5	0	68.27	62.68	3	1	2	61.98	69.55
11	5	0	114.36	155.08	4	1	2	99.51	102.50
7	6	0	75.44	59.22	5	1	2	60.60	58.86
10	6	0	40.71	53.25	6	1	2	100.35	93.52
7	7	0	146.81	142.58	7	1	2	114.66	121.74
8	7	0	50.97	45.42	12	1	2	67.49	79.12
9	7	0	57.93	83.61	3	2	2	196.89	206.23
8	8	0	46.92	45.72	4	2	2	93.78	92.47

TABLEAU XIV (suite)

H	K	L	FO	FC
7	2	2	119.51	114.84
9	2	2	145.69	141.69
10	2	2	81.14	77.34
7	3	2	78.74	68.44
9	3	2	151.09	160.36
5	4	2	82.59	72.19
6	4	2	104.42	93.05
5	5	2	73.68	87.02
7	5	2	89.45	92.81
9	5	2	74.18	68.02
7	7	2	114.45	124.70
8	7	2	56.35	53.28
10	4	2	65.24	62.15
13	1	2	41.16	54.44
8	1	2	51.86	56.66
2	2	2	141.25	148.47
5	2	2	110.90	96.81
11	2	2	85.01	50.08
4	3	2	80.01	83.48
5	3	2	87.47	85.29
4	4	2	188.72	200.21
6	2	2	58.30	47.50
8	2	2	52.82	46.28
3	3	2	43.22	40.47
8	4	2	72.42	61.25
6	5	2	45.86	60.65
8	5	2	58.48	58.69
7	6	2	68.22	59.72
8	0	2	66.69	70.27
9	0	2	78.97	66.49
1	0	3	47.66	70.87
2	0	3	110.87	119.50
3	0	3	86.66	70.57
4	0	3	245.92	257.29
5	0	3	162.29	170.31
6	0	3	86.80	75.59
8	0	3	106.36	101.52
9	0	3	107.75	101.18
10	0	3	146.46	144.31
11	0	3	80.69	92.59
12	0	3	69.32	77.43
2	1	3	126.87	133.16
3	1	3	98.53	96.51
4	1	3	71.82	70.21
8	1	3	88.65	73.03
4	2	3	54.98	39.25
5	2	3	146.85	141.72
7	2	3	157.19	144.65
9	2	3	55.05	52.77
11	2	3	66.37	73.29
4	3	3	105.55	105.07
5	3	3	98.81	95.55
6	3	3	85.98	87.71
7	4	3	66.17	57.97
8	4	3	72.11	75.89
6	5	3	99.89	101.46
7	5	3	120.70	126.99
9	5	3	75.09	83.51
9	4	3	63.09	71.58
10	4	3	84.18	108.76
11	1	3	59.48	85.71
9	1	3	69.31	70.12
5	4	3	48.17	49.17
8	5	3	46.31	17.23
5	1	3	48.19	46.68
6	1	3	55.49	44.83
7	1	3	47.78	23.28
4	2	3	40.61	39.25
7	0	3	38.03	45.54
1	0	4	52.96	80.85
2	0	4	75.91	65.37
3	0	4	91.48	99.87
4	0	4	103.36	98.34
5	0	4	66.50	54.49
7	0	4	152.51	148.79
9	0	4	86.38	87.81
10	0	4	70.98	73.06
1	1	4	82.13	108.76
4	1	4	88.92	94.71
6	1	4	80.06	76.21
7	1	4	71.42	66.03
2	2	4	76.64	71.90
3	2	4	140.60	146.86
5	2	4	98.39	109.30
7	2	4	66.67	65.75
9	2	4	97.27	115.35
6	3	4	67.49	69.67
8	3	4	41.05	50.95
9	3	4	107.51	91.60
4	4	4	103.76	111.86
5	4	4	138.72	120.45
6	4	4	77.44	75.06
7	4	4	81.36	84.29
8	4	4	70.20	36.17
5	5	4	58.37	47.64
7	5	4	60.46	56.84
6	6	4	44.59	62.90
7	3	4	60.28	42.34
3	1	4	64.49	57.49
8	0	4	45.38	52.54

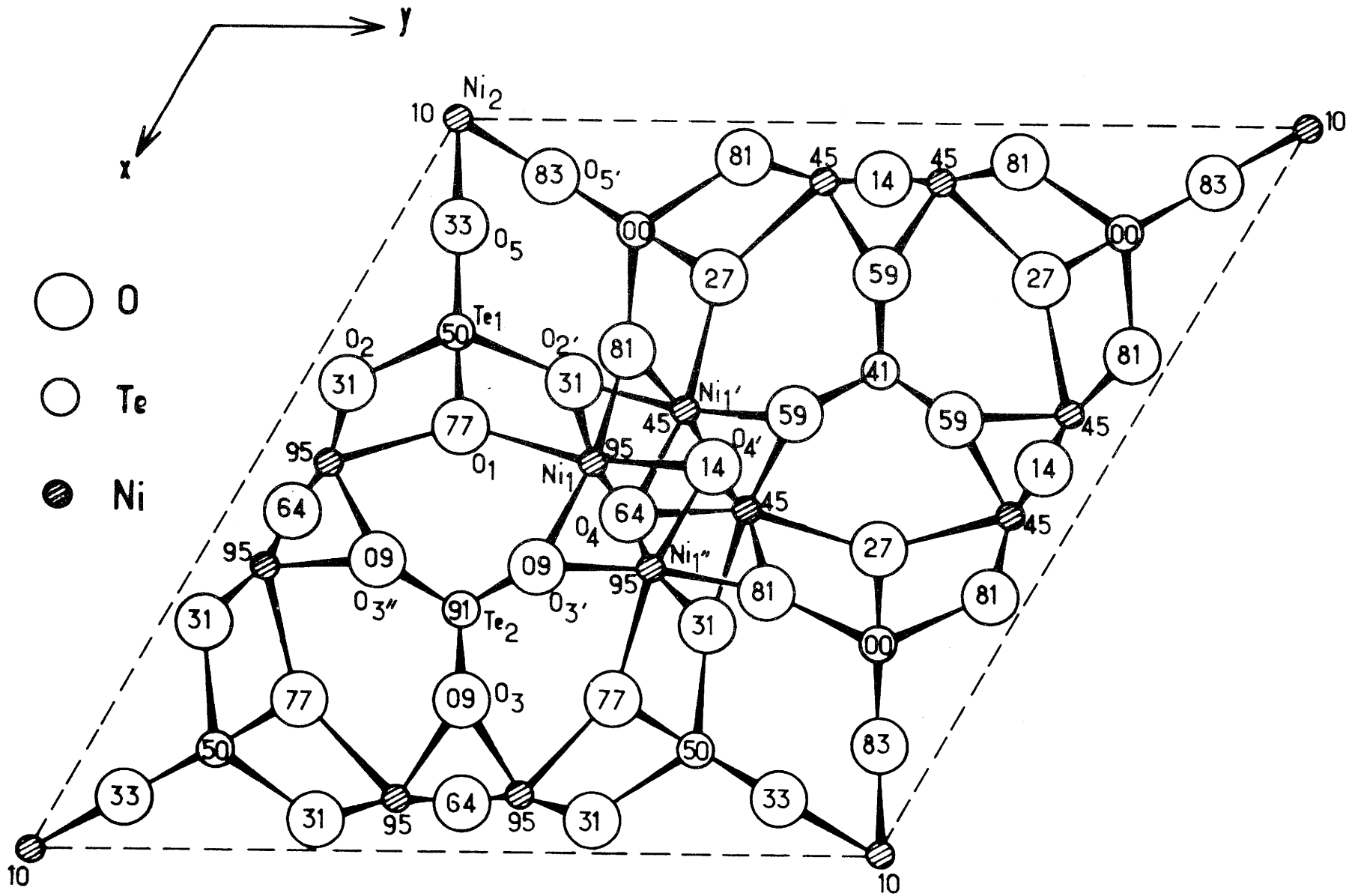
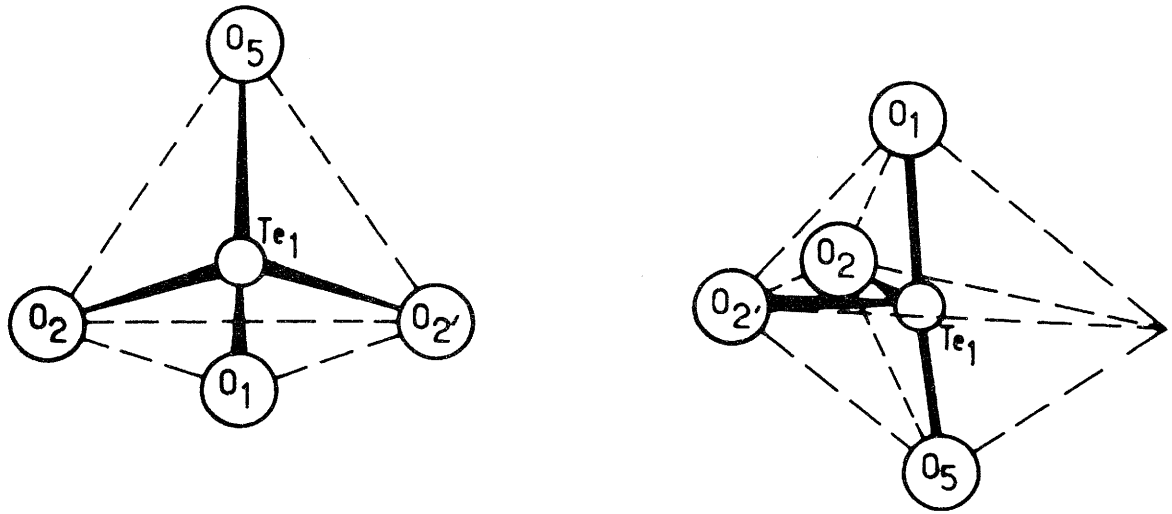
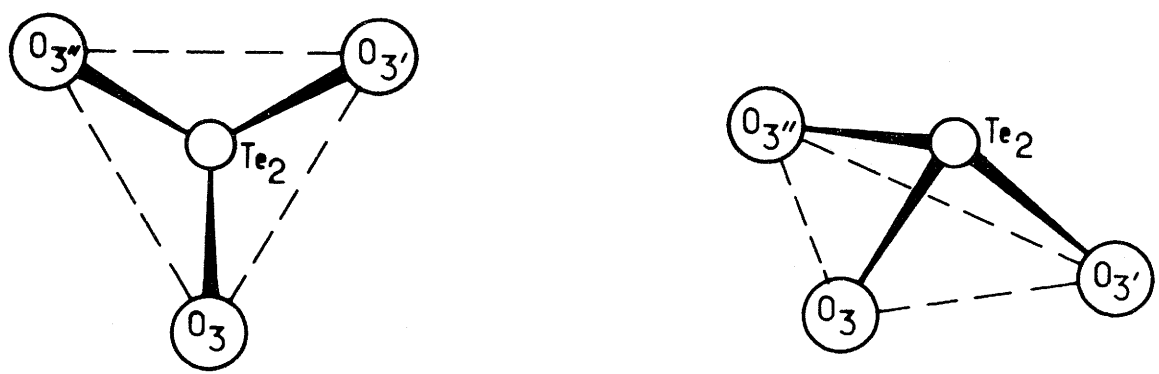

y
x
O
Te
Ni
Ni2
10
83
O5'
81
45
14
45
81
83
33
O5
00
27
59
27
00
Te1
50
O2
O2'
81
31
31
Ni1'
41
81
77
45
59
59
45
95
O1
Ni1
95
14
O4'
14
64
64
45
45
O4
95
09
09
Ni1''
27
95
81
81
31
O3''
91
Te2
O3'
31
00
77
09
O3
77
50
50
83
33
31
95
64
95
31
33
10
10

Fig. 8



a



b

Fig. 9

Les atomes de nickel Ni_1 se trouvent à l'intérieur d'octaèdres oxygénés. Ces octaèdres, accolés deux à deux par une face commune $O_{3'}$ O_4 $O_{4'}$ sont reliés par les arètes $O_{2''}$ - $O_{4'}$ et $O_{4'}$ - $O_{2''}$ à leurs homologues décalés d'une demi-période suivant Oz. Les chaînes doubles d'octaèdres ainsi constituées sont disposées autour de l'axe senaire situé à l'origine de la maille. Elles sont reliées entre elles par mise en commun de sommets.

Les polyèdres de coordinence des atomes de nickel et de tellure sont agencés autour de l'axe senaire de manière à former des tunnels suivant cet axe (fig 10), dans lesquels viennent s'insérer les atomes de nickel Ni_2.

Les atomes d'oxygène O_5 qui constituent l'environnement des atomes de nickel Ni_2, forment sur l'axe Oz une chaîne d'octaèdres reliés entre eux par les faces communes perpendiculaires à l'axe senaire (fig 10).

4. Discussion

La composition $Ni_{12,4}Te_8O_{25,6}(OH)_{5,6}$ résultant de l'étude structurale sur monocristal est comprise dans les limites des erreurs afférentes aux méthodes utilisées lors des dosages des éléments et des mesures de densité effectuées sur ce composé.

De même le facteur de reliabilité est très peu affecté par l'insertion des atomes de nickel et leur environnement dans les tunnels suivant l'axe Oz. En effet, les densités électroniques mises en évidence par fonction différence tridimensionnelle sont faibles et mal localisées : en ce qui concerne la position à

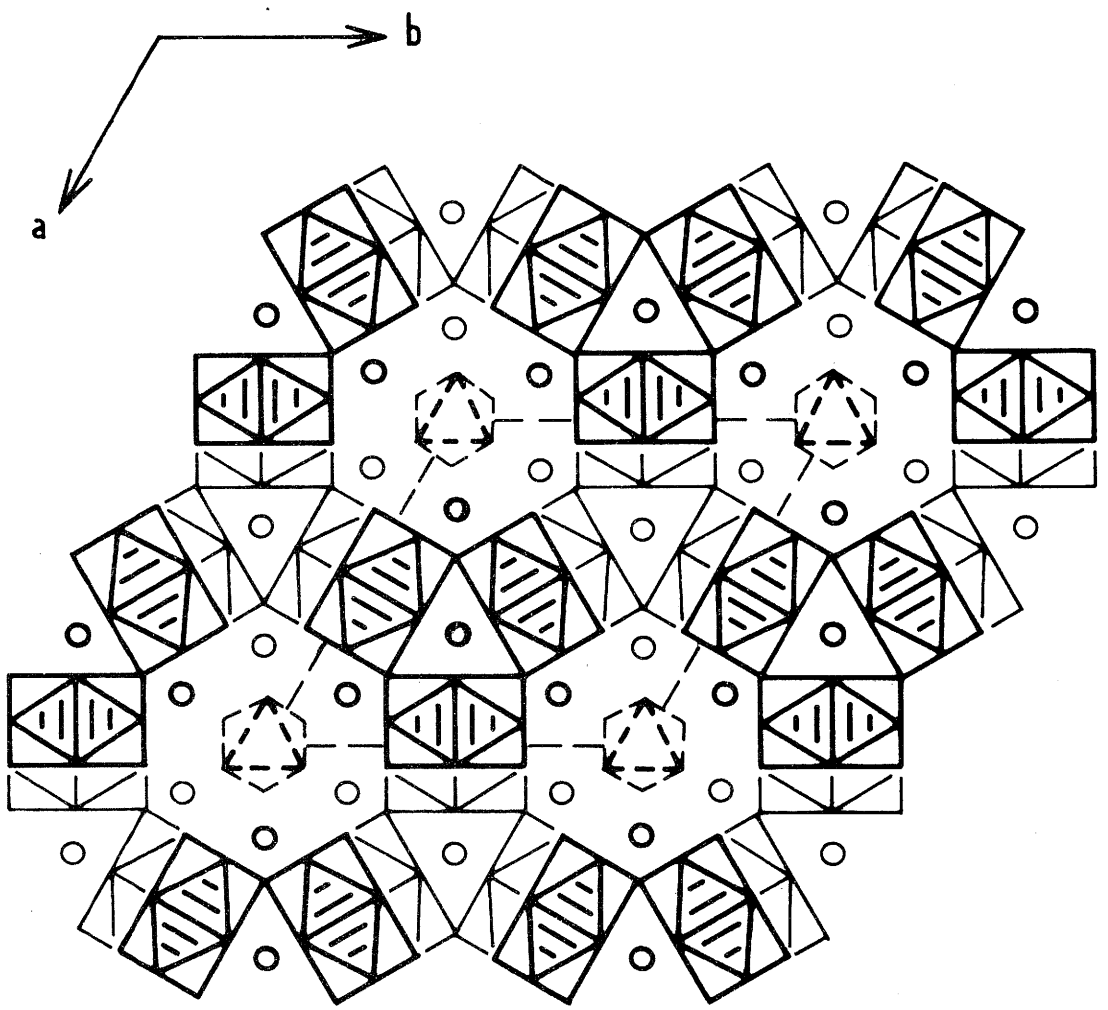


Fig. 10

6 équivalents autour de l'origine. Cette imprécision provient certainement de l'imperfection des mesures d'intensité et surtout du nombre relativement peu élevé des réflexions h k l observées.

Cette étude appelle donc un complément de travaux, notamment l'obtention d'un monocristal dans des conditions hydrothermales rigoureusement définies. Elle implique également une nouvelle étude structurale sur diffractomètre automatique seule susceptible de fournir des mesures d'intensité des réflexions h k l en quantité et qualité suffisantes ainsi qu'un examen plus critique des données disponibles.

Ces travaux devraient permettre de préciser le contenu des "tunnels oxygénés" de cette structure inédite.

CONCLUSION

L'étude des systèmes MO - TeO_2 (M = Ni, Co) par interaction directe des oxydes correspondants nous a permis de mettre en évidence quatre phases nouvelles : $Ni_2Te_3O_8$ et $Co_2Te_3O_8$ monocliniques, $NiTe_2O_5$ orthorhombique et $CoTeO_3$ dont l'étude radiocristallographique est en cours.

L'existence de solutions solides de formule $(Zn_{1-x}M_x)_2Te_3O_8$ (M = Ni, Co) et l'étude structurale de $Ni_2Te_3O_8$ a partir de diffractogramme X de poudre nous ont permis de conclure à l'isotypie des phases $M_2Te_3O_8$ (M = Zn, Ni, Co).

L'étude structurale d'un monocristal obtenu par synthèse hydrothermale à partir de NiO et de TeO_2 nous a permis de déterminer le squelette de la maille.

Une étude plus approfondie devrait nous permettre de préciser le contenu des tunnels et confirmer la formule $Ni_{12+x}Te_8O_{26-x}(OH)_{4+4x}$ susceptible de rendre compte du domaine d'existence de la phase.

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) J. GALY et G. MEUNIER
C.R. Acad. Sc. 268 - 1249 - 1969

(2) G. MEUNIER et J. GALY
Acta Cryst. B 27 - 602 - 1971

(3) G. MEUNIER, J. GALY et P. HAGENMULLER
C.R. Acad. Sc. 270 - 1987 - 1970

(4) J. GALY et G. MEUNIER
Acta Cryst. B 27 - 608 - 1971

(5) G. MEUNIER et J. GALY
Communication privée

(6) J. DARRIET, G. GUILLAUME et J. GALY
C.R. Acad. Sc. 269 - 23 - 1969

(7) K. HANKE
Naturwiss. 53 - 273 - 1966

(8) K. HANKE
Naturwiss. 54 - 199 - 1967

(9) J. MORET
C.R. Acad. Sc. 269 - 123 - 1969

(10) J. MORET
C.R. Acad. Sc. 269 - 830 - 1969

(11) O. LINQVIST
Acta Chem. Scand. 25 - 740 - 1971

(12) G. W. MOREY et INGURSON
Am. Mineralogist 22 - 1121 - 1937

(13) G. C. KENNEDY
American J. of Sc. 248 - 540 - 1950

(14) G. PEREZ, F. LASSERRE, J. MORET et B. FRIT
C.R. Acad. Sc. 272 - 77 - 1971

(15) P. W. BRIDGMAN
"The Physics of High Pressure" Bell London 1949

(16) L. H. AHRENS
Geochim. et Cosmochim. Acta 2 - 155 - 1952

(17) International Tables of X-Ray Cristallography
Vol. IV Birmingham Kynoch Press, 1962

(18) G. PEREZ et M. SAUX
Bull. Soc. Chim. Fr. 10 - 3408 - 1970

(19) J. A. MANDARINO, S. J. WILLIAMS et R. S. MITCHELL
Canad. Mineralogist 7 - 443 - 1963

(20) E. R. HOWELLS, PHILLIPS et ROGERS
Acta Cryst. 3 - 210 - 1950

Vu et approuvé,

TALENCE, le

Pour le Président de l'Université
de BORDEAUX I,