



Sur quelques nouvelles phases oxygénées du tellure IV. Structure cristalline de NaVTeO₅

Gilles Guillaume

► To cite this version:

Gilles Guillaume. Sur quelques nouvelles phases oxygénées du tellure IV. Structure cristalline de NaVTeO₅. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1970. Français. NNT : 1970BORUS808 . tel-00163085

HAL Id: tel-00163085

<https://theses.hal.science/tel-00163085>

Submitted on 16 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.

3^{me} CYCLE
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 808

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN CHIMIE
MENTION CHIMIE MINÉRALE

PAR

Gilles GUILLAUME

MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Sur quelques nouvelles phases oxygénées du tellure IV.
Structure cristalline de NaVTeO_5

Soutenue le 17 juillet 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
J. GALY	} <i>Examineurs.</i>
R. NASLAIN	
B. FRIT	
S. ANDERSSON	<i>Invité.</i>



— 1970 —

Université
de
BORDEAUX.
--

FACULTE DES SCIENCES
-:-:-:-:-

Doyens honoraires : M. BRUS
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
M ^{le} JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. DAVID	Physiologie végétale

M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M. CLASTRE	Cristallographie physique

M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M ^{le} LAFFITTE	Physique
M. CLIN	Géologie
M. DESTRIAU	Chimie
M. BOTHOREL	Chimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. LOCHET	Physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. ANDRE	Zoologie et physiologie animale
M. AUROUZE	Hydrogéologie
M. HAUGAZEAU	Informatique
M. FRESNEL	Calcul infinitésimal
M. SOURISSEAU	Chimie
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie Physique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON	P. Chimie oenologique
M ^{le} DUTRIEU	Physiologie animale
M. MOYES	Géologie
M. BERNET	Génétique

M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. DRESS	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques

Maître de Conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT	Physique
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. DE MATHAN	Mathématiques
suppléé par M. DAMEY	
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques

Conseiller Administratif :

M. LLORENS.

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale et Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 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 J. DARRIET, Attaché de Recherches au C.N.R.S. nous a initié à la recherche et nous a guidé avec compétence dans l'élaboration de ce travail. Nous l'en remercions très vivement.

Monsieur J. GALY, Maître de Recherches au C.N.R.S. a suivi nos travaux avec enthousiasme et dynamisme, il nous a donné le goût de la cristallographie. Nous tenons à lui exprimer notre plus vive reconnaissance pour ses conseils amicaux et pour cette ardeur dans la recherche qu'il communique à tous ceux qui l'entourent.

Monsieur R. NASLAIN, Professeur et Monsieur B. FRIT Docteur ès-Sciences Physiques ont bien voulu participer à notre jury de thèse ; nous leur adressons nos très vifs remerciements.

Monsieur le Professeur S. ANDERSSON de l'Université de LUND (Suède) nous a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nos sentiments les meilleurs vont à tous les membres du groupe des "bronzes" pour l'esprit d'entraide qu'ils nous ont manifesté et pour l'ambiance très amicale qu'ils ont su faire régner.

Nous remercions toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit de camaraderie dont elle a toujours fait preuve.

- SOMMAIRE -

I - Représentation graphique des systèmes

II - Techniques expérimentales

A) Produits de départ

B) Mode de préparation

C) Analyse

- 1) Analyse radiocristallographique
- 2) Nombre de motifs par maille

III- Systèmes T_2O_5 - TeO_2 (T = V, Nb, Ta)

A) Système V_2O_5 - TeO_2

- 1) Rappels bibliographiques
- 2) Mode de préparation
- 3) Résultats expérimentaux
- 4) Etude radiocristallographique de $Te_2V_2O_9$
 - a) Système cristallin - Dimensions de maille
 - b) Groupe spatial - Densité - Nombre de motifs par maille.
- 5) Remarques

B) Systèmes Nb_2O_5 - TeO_2 et Ta_2O_5 - TeO_2

- 1) Mode de préparation
- 2) Résultats expérimentaux
 - a) Système Nb_2O_5 - TeO_2
 - b) Système Ta_2O_5 - TeO_2
 - c) Conclusion

IV - Système $\text{Li}_2\text{O} - \text{TeO}_2$

- 1) Rappels bibliographiques
- 2) Mode de préparation
- 3) Résultats expérimentaux
- 4) Etude de la phase Li_2TeO_3
- 5) Etude de la phase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$
 - a) Etude radiocristallographique
 - b) Densité - Nombre de motifs par maille.

V - Etude des composés MVTeO_5

- 1) Introduction
- 2) Technique de préparation
- 3) Etude de la phase LiVTeO_5
 - a) Symétrie - Dimensions de maille
 - b) Groupe spatial - Densité - Nombre de motifs par maille.
- 4) Etude de la phase NaVTeO_5
 - a) Système cristallin - Dimensions de maille
 - b) Groupe spatial - Densité - Nombre de motifs par maille
- 5) Phases isotypes de NaVTeO_5
- 6) Evolution des dimensions de maille dans la série MVTeO_5
- 7) Polymorphisme de la phase RbVTeO_5
- 8) Stabilité thermique et chimique des composés MVTeO_5

VI - Structure cristalline de NaVTeO_5

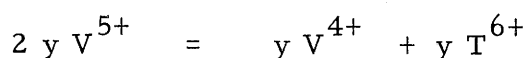
- 1) Obtention d'un monocristal
- 2) Etude radiocristallographique

- 3) Détermination de la structure
 - a) Etude de la fonction de Patterson
 - b) Détermination de la structure
- 4) Affinement de la structure
- 5) Description de la structure
- 6) Discussion

VII - Conclusions générales.

- INTRODUCTION -

Les bronzes mixtes de formule $M_x V_{2-y} T_y O_5$ étudiés par J. DARRIET (1 à 4) constituent une extension importante des bronzes oxygénés de vanadium $M_x V_2 O_5$ ou $M_x V_{2-x}^{5+} V_x^{4+} O_5$. T est un élément de transition au degré d'oxydation + VI (Mo^{6+} , W^{6+}) ; le bronze mixte correspond alors à la substitution couplée :



On peut envisager une série originale de composés non-stoechiométriques en substituant au vanadium + IV un autre élément. Nous nous sommes intéressés à ce dernier cas avec $T^{4+} = Te^{4+}$, dans le but de préparer une nouvelle série $M_x^{+1} V_{2-x}^{5+} Te_x^{4+} O_5$. Une telle substitution est susceptible d'entraîner des modifications importantes des propriétés physiques. Nous nous sommes proposés d'étudier les systèmes $V_2 O_5$ - " $M_2 Te_2 O_5$ ", $M_2 Te_2 O_5$ correspondant à la composition $2 TeO_2 + M_2 O$ (M = métal alcalin). Cette étude des phases $M_x V_{2-x} Te_x O_5$, replacées dans les systèmes ternaires correspondants $M_2 O - V_2 O_5 - TeO_2$, supposait une connaissance préalable des systèmes binaires $V_2 O_5 - TeO_2$ et $M_2 O - TeO_2$. L'étude du système $V_2 O_5 - TeO_2$ a été étendue par substitution du niobium et du tantale au vanadium.

Le système binaire $Li_2 O - TeO_2$ représentant les tellurites de lithium a fait l'objet d'investigations systématiques.

- I -

REPRESENTATION GRAPHIQUE DES SYSTEMES

Pour replacer les composés définis de formule $MVTeO_5$ dans le cadre plus général des systèmes $M_2O - V_2O_5 - TeO_2$, nous avons utilisé une représentation en coordonnées obliques. Les composés de base sont symbolisés par les trois sommets A, B, C, d'un triangle équilatéral (fig. 1) : V_2O_5 en A, M_2O en B et $(TeO_2)_2$ en C.

Le côté AB représente le binaire $M_2O - V_2O_5$ correspondant aux vanadates ; le côté BC est représentatif des tellurites ; le côté AC enfin, est le lieu des oxydes doubles de vanadium et de tellure susceptibles de se former.

Le point G barycentre du triangle, correspond à la composition : $V_2O_5 + M_2O + 2 Te O_2$. soit $MVTeO_5$.

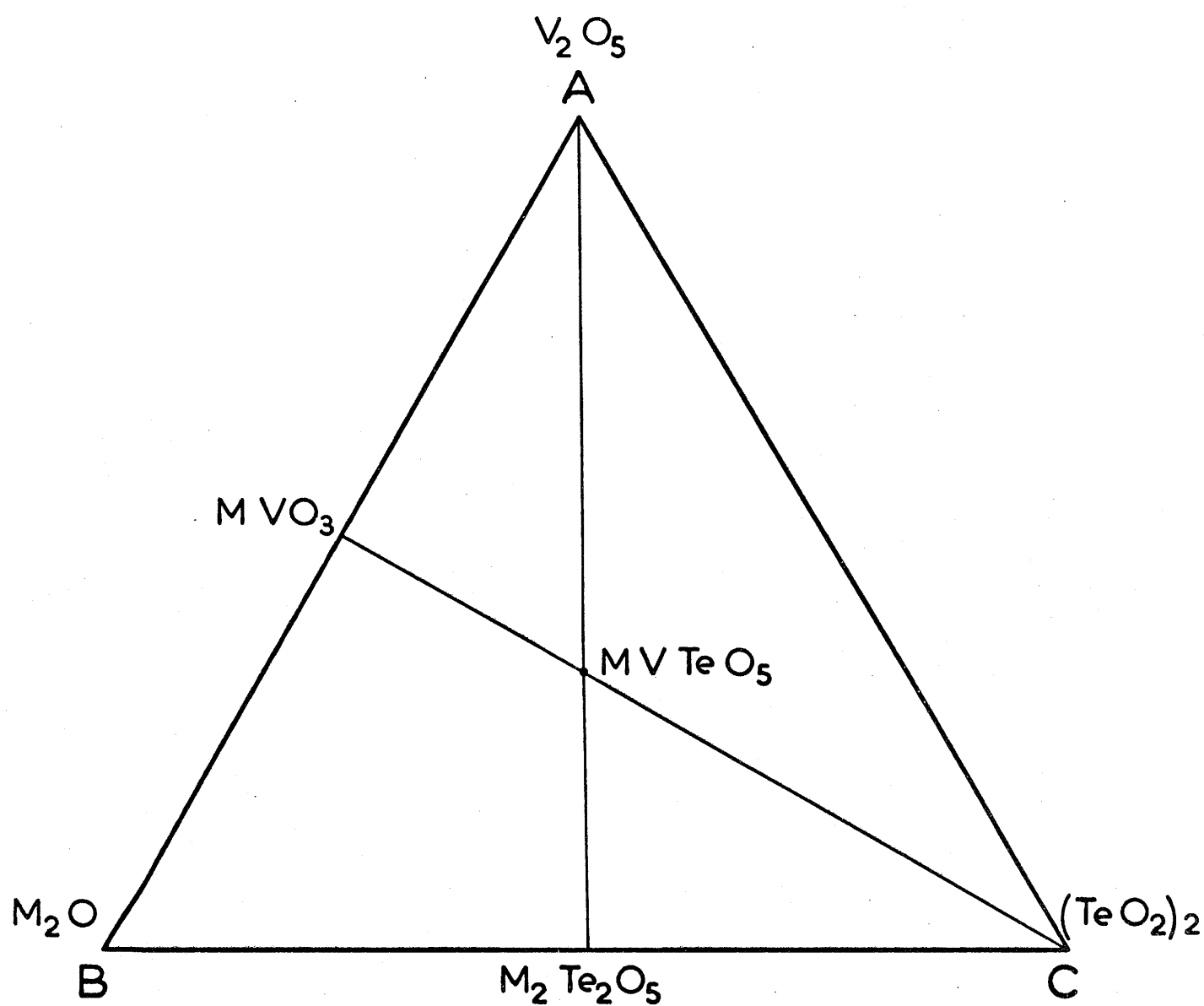


Fig. 1

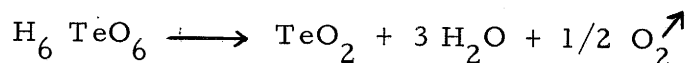
- II -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - PRODUITS DE DEPART -

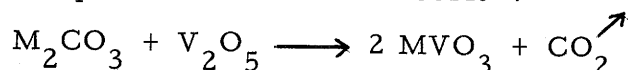
. Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 est un produit Merck qui sèche à $400^\circ C$ sous oxygène titre 99,5 %.

. Le bioxyde de tellure TeO_2 (5,6) est préparé par décomposition de l'acide tellurique H_6TeO_6 à $600^\circ C$ sous atmosphère d'oxygène en nacelle d'or :



. Les métavanadates MVO_3 de départ sont obtenus par action du carbonate M_2CO_3 , préalablement séché, sur l'anhydride vanadique sous atmosphère d'oxygène à $600^\circ C$.

L'équation de réaction s'écrit :



B - MODES DE PREPARATION -

Le degré d'oxydation + IV du tellure est stable sous pression d'une atmosphère d'oxygène, dans TeO_2 ; ceci n'est pas toujours le cas en particulier pour les tellurites de métaux alcalins et pour certains composés mixtes à base de vanadium. Lorsqu'il n'y avait pas de risque d'oxydation nous avons opéré en nacelle d'or et sous pression de 1/5 atm. d'oxygène.

Dans le cas contraire nous avons travaillé sous courant d'azote soigneusement séché et purifié.

L'appareillage alors utilisé est représenté à la figure 2.

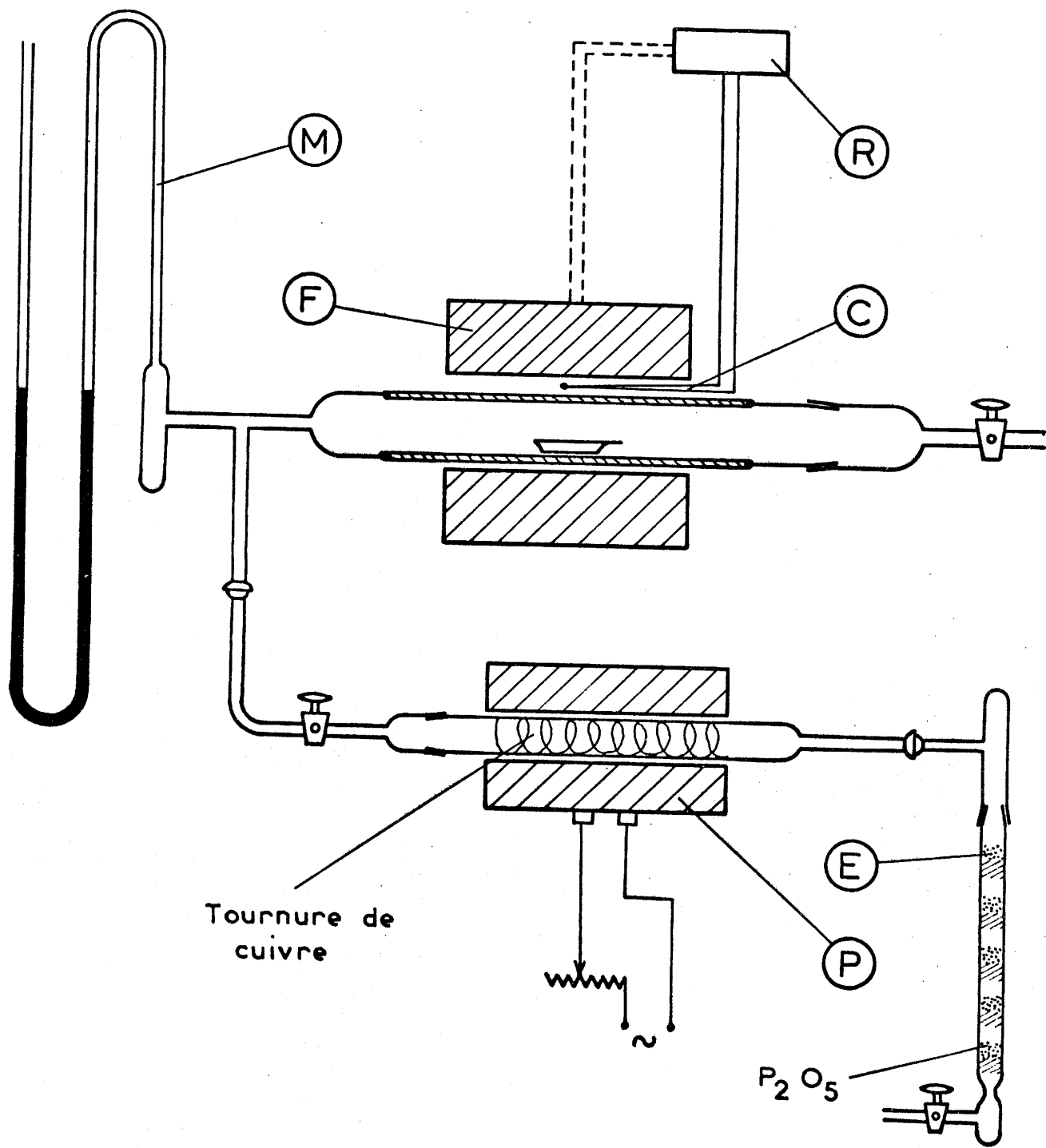


Fig. 2

Il se compose :

- d'un four F dont la température est repérée à l'aide d'un thermo-couple de chromel-alumel C relié à un régulateur de température R.
- d'un tube d'alumine A prolongé à ses deux extrémités par des pièces de verre munies de robinets permettant de faire le vide, puis d'introduire l'azote.
- un manomètre à mercure M permettant de contrôler les diverses opérations.

L'azote R employé était desséché par passage sur une colonne à P_2O_5 (partie E) ; le gaz débite ensuite dans un tube rempli de tournure de cuivre chauffée à $350^\circ C$ (partie P), ce traitement permettant de le débarrasser de ses dernières traces d'oxygène.

Nous avons également fait appel à la technique du tube de Vycor scellé. Le produit est isolé de la paroi du tube par une feuille d'or, pour éviter toute attaque de celui-ci. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir se prêter à des trempes brutales. La trempe permet de "saisir" une phase haute température lorsque la transformation polymorphique n'est pas trop rapide.

C - ANALYSE -

1) Analyse radiocristallographique

L'identification des phases a été réalisée systématiquement par analyse radiocristallographique à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips.

Le rayonnement X provenait d'un tube à anticathode de cuivre.

Pour mesurer avec précision les distances réticulaires, les spectres ont été calibrés intérieurement par du germanium très pur.

2) Nombre de motifs par maille

Le calcul du nombre de motifs par maille est un moyen précieux pour s'assurer de l'exactitude des paramètres proposés.

Le nombre de motifs par maille est donné par la relation :

$$Z = \frac{N \cdot V \cdot d}{M}$$

N = Nombre d'Avogadro

V = Volume de la maille

d = Densité expérimentale

M = Masse molaire

- III -

SYSTEMES T_2O_5 - TeO_2 (T = V, Nb, Ta)

A - SYSTEME V_2O_5 - TeO_2

1) Rappels bibliographiques

Dans le but d'une étude systématique des verres d'oxydes métalliques, E. P. DENTON, H. R. RAWSON et J. E. STANWORTH (7,8) ont exploré le domaine de formation des verres dans le binaire V_2O_5 - TeO_2 . Ces auteurs ont montré qu'un domaine étendu de formation de verres existe dans ce système. Ces verres sont caractérisés par de bas points de fusion et sont des semi-conducteurs.

Le diagramme d'équilibre solide-liquide relatif à ce système a fait l'objet d'une étude par G. A. CHASE et C. J. PHILLIPS (9).

L'étude aux R. X. leur a permis de montrer qu'un composé stable se formait approximativement pour 60 % de TeO_2 ; ils ont donné à ce composé la formule $Te_2 V_2 O_9$.

2) Mode de préparation

Nous avons repris l'étude de ce système en faisant réagir TeO_2 sur V_2O_5 en nacelle d'or, sous courant d'oxygène sec.

Nous avons fait varier systématiquement le rapport molaire $\frac{TeO_2}{V_2O_5}$. La température de réaction a été fixée à 480°C ; cette température qui se situe juste en dessous de la température de fusion, permet d'éviter la formation de verres amorphes aux R. X., tout en assurant une bonne réactivité.

3) Résultats expérimentaux

L'analyse radiocristallographique sur poudre nous a permis de

vérifier l'existence de la phase $\text{Te}_2\text{V}_2\text{O}_9$ à l'exclusion de toute autre dans ce système. Le spectre X de poudre obtenu (tab. 1) est en bon accord avec celui des auteurs cités ci-dessus.

4) Etude radiocristallographique de $\text{Te}_2\text{V}_2\text{O}_9$

Nous avons préparé un monocristal de $\text{Te}_2\text{V}_2\text{O}_9$ par fusion à 550°C , suivi d'un refroidissement lent, de la poudre correspondante. Il se présente sous forme d'une fine aiguille cristalline de couleur rouge.

- a) Système cristallin. Dimension de maille

Les diagrammes de LAUE montrent que l'oxyde $\text{Te}_2\text{V}_2\text{O}_9$ cristallise dans le système orthorhombique.

L'étude des diagrammes de BRAGG et de WEISSENBERG permet de déterminer les paramètres de la maille ; ceux-ci, affinés par indexation du spectre de poudre sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 28,08 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 6,794 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 7,218 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

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

L'examen des clichés de WEISSENBERG a permis de mettre en évidence les règles d'existence suivantes :

$$\begin{aligned} h k l \quad h + k, k + l &= 2n \\ o k l \quad k + l &= 4n \\ h o l \quad h + l &= 4n \end{aligned}$$

Ces conditions correspondent au groupe spatial $F d d 2, C_{2v}^{19}$.

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,80 \pm 0,03$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_x = 4,83$) calculée pour huit motifs par maille.

Le spectre de poudre est alors parfaitement indexé (tableau 1).

TABLEAU I

$\text{Te}_2 \text{V}_2 \text{O}_9$							
h k l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/I ₀	h k l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/I ₀
1 1 1	4,87	4,87	60	2 4 0	1,686	1,686	20
3 1 1	4,38	4,37	15	11 3 1	1,649	1,649	10
5 1 1	3,714	3,714	80	1 3 3	1,646	1,646	15
8 0 0	} 3,510	3,510	100	3 3 3	1,624	1,624	<2
2 0 2		3,495		8 0 4	1,605	1,605	15
2 2 0	3,301	3,302	50	6 4 0	1,597	1,597	<2
7 1 1	3,116	3,116	65	2 2 4	} 1,583	1,583	20
4 0 2	3,058	3,058	85	5 3 3		1,582	
6 2 0	2,751	2,749	15	13 1 3	1,564	1,564	10
9 1 1	2,641	2,639	20	16 2 0	1,559	1,559	10
0 2 2	2,473	2,474	30	4 2 4	1,554	1,554	10
2 2 2	2,435	2,436	55	2 4 2	} 1,528	1,528	<2
12 0 0	2,341	2,340	10	13 3 1		1,528	
1 1 3	2,261	2,261	10	4 4 2	1,501	1,501	15
10 0 2	2,217	2,216	10	6 4 2	} 1,458	1,460	8
3 1 3	2,204	2,204	10	9 3 3		1,458	
6 2 2	2,187	2,187	65	8 2 4	1,452	1,451	<2
10 2 0	2,164	2,164	20	15 1 3	1,444	1,444	<2
1 3 1	2,155	2,154	10	16 2 2	} 1,430	1,431	<2
3 3 1	} 2,104	2,105	25	12 0 4		1,429	
5 1 3		2,103		1 1 5	1,410	1,410	5
8 2 2	2,022	2,022	10	20 0 0	1,404	1,404	40
5 3 1	2,017	2,017	10	3 1 5	} 1,397	1,396	<2
13 1 1	1,979	1,980	15	3 3 4		1,396	
7 1 3	1,975	1,974	25	10 2 4	} 1,385	1,386	10
7 3 1	1,902	1,902	5	11 3 3		1,385	
9 1 3	1,834	1,835	25	5 1 5	1,370	1,369	<2
0 0 4	1,804	1,805	15	1 5 1	} 1,332	1,334	<2
9 3 1	1,776	1,776	10	7 1 5		1,332	
15 1 1	} 1,750	1,751	15	3 5 1	1,322	1,322	<2
4 0 4		1,748		17 3 1	1,312	1,312	<2
0 4 0	} 1,697	1,699	5				
11 3 1		1,695					

5) Remarques

Dans le système $\text{TeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ il est possible d'obtenir des verres, par trempe du produit fondu, dans un large domaine de composition allant de 10 % à 60 % de V_2O_5 .

Nous rapporterons brièvement quelques résultats de mesures physiques effectuées par E. P. DENTON, H. RAWSON et J. E. STANWORTH (1) (2) sur ces verres.

Alors que la poudre de composition $\text{Te}_2\text{V}_2\text{O}_9$ est de couleur ocre jaune, le verre obtenu est noir, donc opaque en lumière visible.

Il transmet bien par contre le rayonnement infra-rouge comme le montre la figure 3. Le spectre de transmission en infra-rouge présente une bande entre 2 et 3μ où le pourcentage de lumière transmise avoisine 90 %.

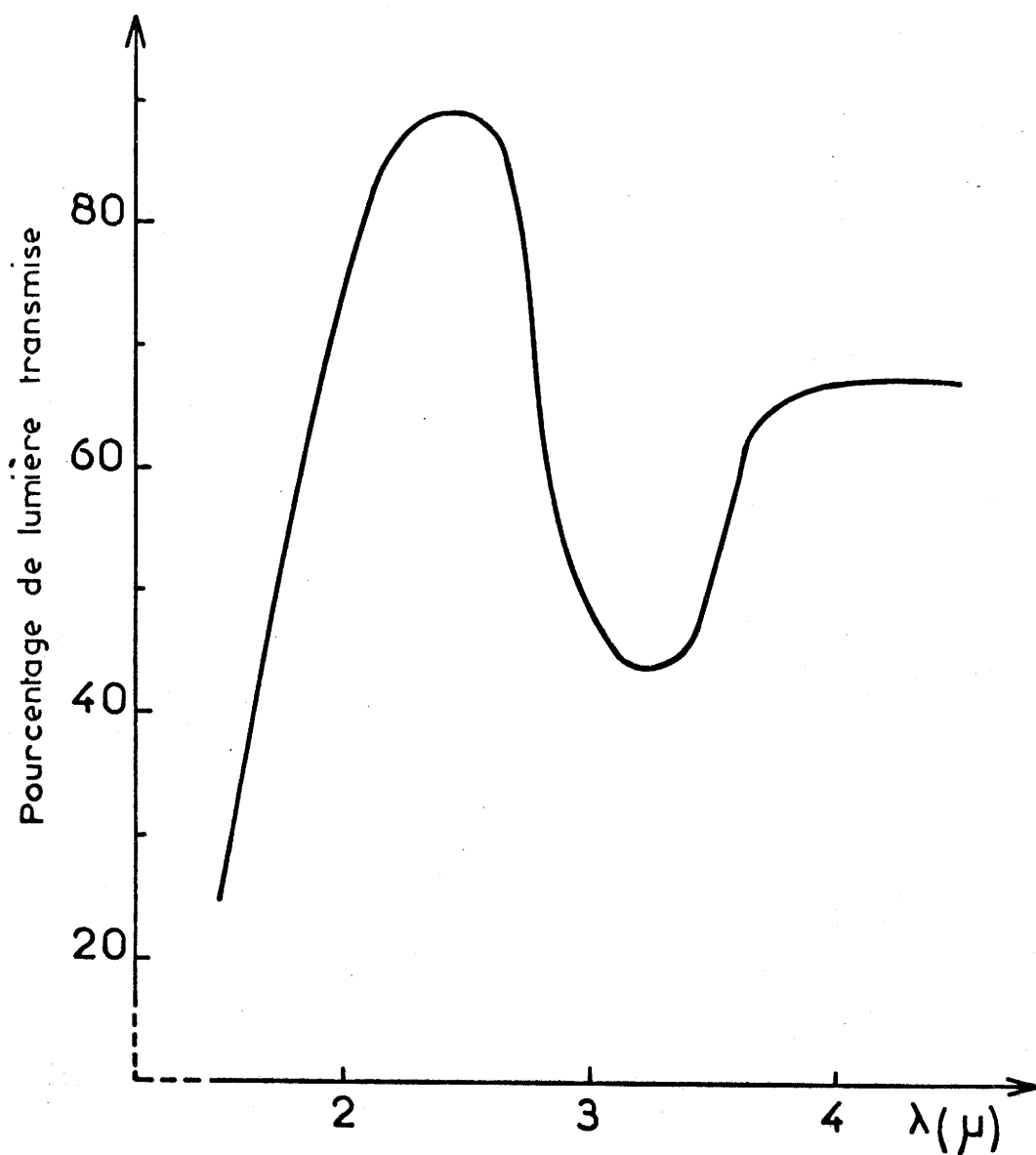
Des mesures de conductivité (figure 4) montrent que ces verres, comme V_2O_5 , sont semi-conducteurs et caractérisés par une conduction de type n.

B- SYSTEMES $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$

L'étude du système $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ nous a conduit à remplacer le vanadium par le niobium et le tantale. Nous donnerons les résultats de l'étude chimique de ces systèmes ; une analyse radiocristallographique approfondie des phases mises en évidence est en cours.

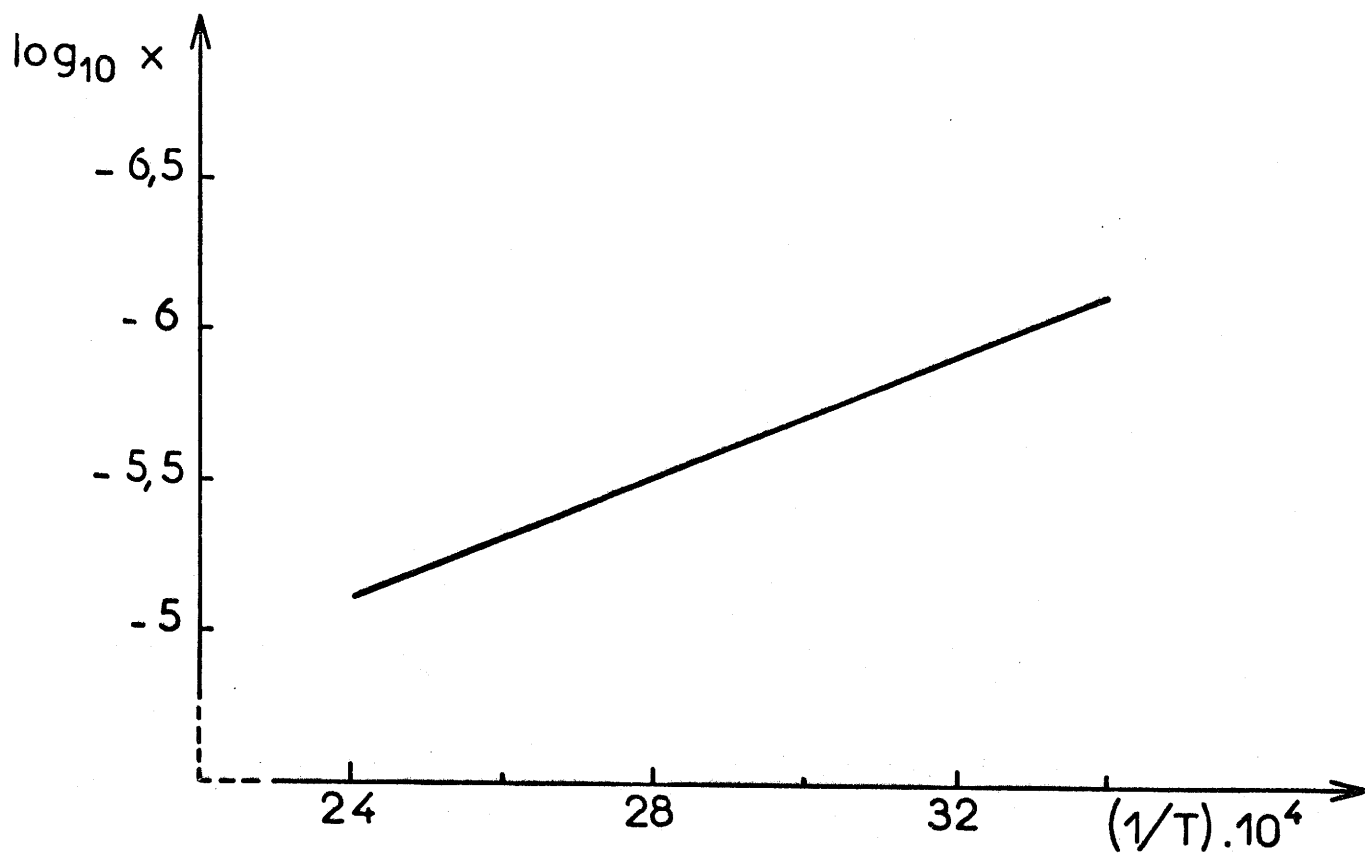
1) Mode de préparation.

Les préparations ont été effectuées en tube scellé de Vycor, à 750°C pour Nb_2O_5 et à 800°C pour Ta_2O_5 . A ces températures la pression partielle de TeO_2 est notable, aussi était-il exclu de faire les préparations sous atmosphère d'oxygène, technique qui eût entraîné un départ de TeO_2 . Après deux traitements thermiques de 12 heures séparés par un broyage, les produits subissent une trempe à l'eau.



Transmission en lumière infra-rouge pour
un échantillon : 90% TeO_2 et 10% V_2O_5
(épaisseur de l'échantillon 1,8 mm)

Fig. 3



$\log_{10}$ de la conductivité (x) porté en fonction de
 $1/T$ pour un verre de composition 60% V_2O_5
et 40% TeO_2

Fig. 4

2) Résultats expérimentaux.

- a) Système Nb_2O_5 - TeO_2

L'étude complète du système Nb_2O_5 - TeO_2 a permis de mettre en évidence trois phases, pour des rapports molaires $x = \frac{\text{TeO}_2}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$, respectivement égaux à 0,33, 2 et 4

. $x = 0,33$: correspond à la phase de formule $\text{Te Nb}_6\text{O}_{17}$.

Son spectre de poudre (tableau 2) présente un sous-réseau de type ReO_3 .

. $x = 2$: ce composé a pour formule $\text{Te}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Il n'est pas isotype de $\text{Te}_2\text{V}_2\text{O}_9$. Nous donnons son spectre de poudre au tableau 3.

. $x = 4$: correspond à une phase riche en tellure, de formule $\text{Te}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$. Le spectre de poudre est rapporté au tableau 3.

- b) Système binaire Ta_2O_5 - TeO_2

Avec Ta_2O_5 nous n'obtenons que deux phases pour des compositions $x = \frac{\text{TeO}_2}{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ égales à 2 et 4

. $x = 2$: la phase $\text{Te}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ a un spectre de poudre (tableau 4) ne présentant aucune analogie avec ses homologues du vanadium et du niobium.

. $x = 4$: la phase $\text{Te}_4\text{Ta}_2\text{O}_{13}$ est isotype de $\text{Te}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$. Nous comparons au tableau 3 leur spectre de poudre.

C - CONCLUSION -

L'étude des systèmes TeO_2 - TeO_5 avec $T = (\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})$ nous a permis de mettre en évidence :

TABLEAU II

Te Nb ₆ O ₁₇		Te ₂ Nb ₂ O ₉	
d _{obs} (Å)	I/I ₀	d _{obs} (Å)	I/I ₀
12,37	10	6,90	7
8,70	20	4,33	25
4,39	10	3,98	65
4,12	10	3,853	30
3,970	100	3,735	90
3,921	30	3,534	50
3,897	30	3,497	100
3,618	10	3,453	90
3,493	10	3,222	65
3,445	10	3,166	70
3,409	50	3,097	7
3,218	10	2,928	60
3,082	10	2,908	60
3,003	55	2,794	10
2,988	30	2,722	20
2,928	12	2,609	45
2,895	8	2,479	20
2,857	8	2,439	10
2,777	20	2,348	7
2,601	4	2,302	7
2,587	4	2,076	20
2,386	15	1,990	20
1,983	10	1,955	15
1,960	6	1,910	15
1,850	10	1,889	30
1,787	4	1,870	7
1,743	10	1,860	7
1,676	8	1,754	7
1,653	8	1,749	7
		1,727	7
		1,722	10

TABLEAU III

Te ₄ Nb ₂ O ₁₃		Te ₄ Ta ₂ O ₁₃	
d _{obs} (Å)	I/I ₀	d _{obs} (Å)	I/I ₀
4,19	3	5,72	10
3,779	16	5,42	6
3,573	100	3,78	7
3,386	9	3,604	100
3,346	15	3,536	5
3,276	75	3,356	20
3,193	27	3,267	95
2,842	15	3,204	30
2,803	15	2,851	20
2,510	3	2,796	15
2,421	25	2,454	6
2,336	3	2,419	30
2,268	3	2,160	5
2,151	5	1,888	10
1,894	9	1,869	5
1,858	5	1,841	5
1,833	4	1,800	15
1,814	10	1,766	5
1,796	10	1,692	6
1,783	5	1,676	3
1,646	7	1,660	3
1,576	7	1,577	6
1,496	5	1,486	7

TABLEAU IV

Te ₂ Ta ₂ O ₉			
d _{obs} (Å)	I/I ₀	d _{obs} (Å)	I/I ₀
6,61	15	2,720	25
5,67	5	2,688	20
5,18	20	2,583	15
4,57	25	2,561	15
4,52	25	2,533	5
3,863	3	2,462	5
3,754	5	2,408	10
3,630	50	2,348	6
3,740	20	2,284	10
3,514	28	2,250	6
3,466	20	2,212	5
3,437	20	2,184	5
3,299	65	2,066	10
3,218	100	2,027	7
3,179	30	1,939	15
3,125	40	1,856	8
2,951	10	1,829	8
2,879	30	1,808	10
2,825	6	1,782	20

- Trois phases de formule $\text{Te}_2\text{T}_2\text{O}_9$ avec $\text{T} = (\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})$;
chacune d'elle possède un type structural original.
- Deux phases isotypes riches en tellure : $\text{Te}_4\text{T}_2\text{O}_{13}$ avec
 $\text{T} = (\text{Nb}, \text{Ta})$
- Une seule phase riche en l'élément T, dans le cas du niobium :
 $\text{Te Nb}_6\text{O}_{17}$.

Ces résultats sont illustrés à la figure 5.

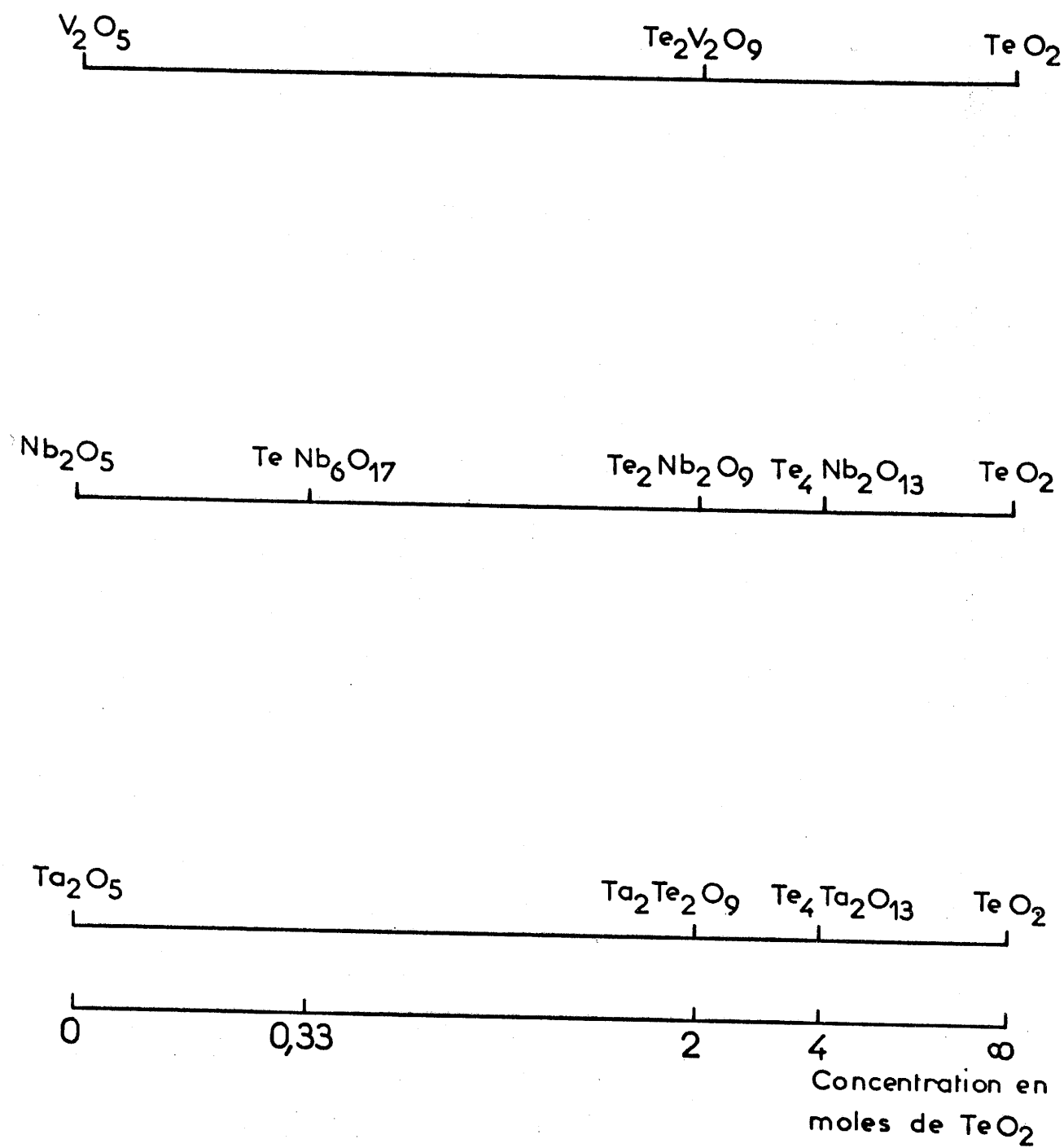


Fig. 5

- IV -

SYSTEME $\text{Li}_2\text{O} - \text{TeO}_2$

1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

A notre connaissance le système $\text{Li}_2\text{O} - \text{TeO}_2$ a fait l'objet jusqu'à aujourd'hui de travaux peu nombreux. Signalons les travaux de BREUSOV, O.N. ; REVZINA, T.V. et DRUZN' N.A. (10) qui ont préparé en solution un composé de formule Li_2TeO_3 . Ils indexent le spectre X du produit obtenu dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$\begin{array}{lcl} a & = & 8,79 \text{ \AA} \\ b & = & 10,52 \text{ \AA} \\ c & = & 7,10 \text{ \AA} \end{array}$$

2) MODE DE PREPARATION

Deux modes opératoires ont été utilisés :

- . action de l'oxyde Li_2O sur TeO_2 en tube scellé.
- . action du carbonate de lithium Li_2CO_3 sur TeO_2 en nacelle d'or sous courant d'azote desséché.

3) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié ce système pour des compositions riches en TeO_2 en faisant varier systématiquement le rapport moléculaire, $x = \frac{\text{TeO}_2}{\text{Li}_2\text{O}}$, pour des valeurs $x > 1$. La température de préparation est de 430°C . Les résultats sont les suivants :

- . $x = 1$. La phase Li_2TeO_3 se forme, et ceci dès 400°C ; elle fond vers 750°C .
- . $x = 2$. La phase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ apparaît ; Sa température de fusion est $T_f = 450^\circ\text{C}$. Par fusion prolongée, $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ se décompose en Li_2TeO_3 et une phase A plus riche en TeO_2 .

. $x = 2,5$. La phase $\text{Li}_4\text{Te}_5\text{O}_{12}$ se forme, mais ne peut être obtenue pure qu'après chauffage jusqu'à fusion, soit 470°C . Cette phase correspond à la phase A, observée lors de la décomposition de la phase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Le spectre de poudre de cette phase est donné au tableau 5.

4) ETUDE DE LA PHASE Li_2TeO_3

Nous avons préparé Li_2TeO_3 par les deux méthodes décrites précédemment. Le résultat est identique dans les deux cas et le spectre X obtenu est d'assez mauvaise qualité par suite d'une cristallisation insuffisante du produit. Nous pouvons comparer le spectre de poudre obtenu, à celui de BREUSOV, O.N. ; REVZINA, T.V. et DRUZN' N.A. au tableau 6.

Il apparaît clairement que la phase décrite par ces auteurs n'est pas identique à la notre ; le mode de préparation utilisé par BREUSOV, REVZINA et DRUZN conduit peut être à un hydrate $\text{Li}_2\text{TeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, et non pas au tellurite anhydre Li_2TeO_3 .

Nous avons reproduit l'expérience de ces auteurs ; le spectre du produit obtenu par nos soins présente de légères différences avec celui annoncé. Un affinement des paramètres cristallins proposés, à l'aide de nos données n'a pu être mené à bien. L'obtention d'un monocristal permettra seul de préciser la véritable maille.

5) ETUDE DE LA PHASE $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$

Il nous a été possible d'isoler un monocristal de cette phase, en portant pendant un temps très bref la poudre correspondante à la température de fusion, puis en refroidissant rapidement.

a) Etude radiocristallographique

Les diagrammes de LAUE montrent que $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ cristallise dans le système orthorhombique.

Les diagrammes de BRAGG et de WEISSENBERG donnent une première approximation des paramètres, que nous avons ensuite affinés par

TABLEAU V

Li ₄ Te ₅ O ₁₂	
d _{obs} (Å)	I/I ₀
8,70	20
4,350	100
3,465	60
3,398	60
3,043	25
2,984	15
2,901	30
2,556	10
2,049	5
1,903	10
1,872	10
1,740	10

TABLEAU VI

Li ₂ Te O ₃ par voie sèche		Li ₂ Te O ₃ Breusov, Revzina et Druzn'			Li ₂ Te O ₃ en solution	
d _{obs} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	I	d _{obs} (Å)	I/I ₀
6,79	50	1 2 0	4,56	5	6,80	35
4,77	<2	2 1 0	4,09	9	4,61	70
4,50	2	2 0 1	3,76	6	4,48	12
4,08	2	0 1 2)	3,37	10	4,38	10
3,76	2	2 2 0)			4,08	25
3,51	2	0 3 1)	3,15	2	3,811	30
3,394	100	1 1 2)			3,675	12
2,280	5	0 2 2)	2,94	2	3,424	55
2,665	10	3 0 0)			3,398	100
2,521	10	1 2 2	2,79	1	3,151	30
2,261	50	2 1 2	2,66	7	3,000	4
1,795	2	1 4 0	2,51	5	2,669	20
1,697	5	0 0 3)	2,37	2	2,656	25
		1 4 1)	2,25	3	2,593	3
		3 3 0)			2,523	15
		2 4 0)	2,181	2	2,453	4
		2 3 2	2,095	1	2,374	10
		1 2 3)	2,028	3	2,267	12
		4 0 1)	1,975	5	2,185	10
		4 2 0	1,929	6	2,054	2
		1 5 1)	1,885	1	2,040	5
		0 3 3)	1,831	2	2,028	7
		2 2 3	1,757	2	1,988	7
		3 4 1	1,731	3	1,938	8
		2 5 1	1,702	5	1,854	5
		5 0 0)	1,641	2	1,746	5
		0 4 3 (	1,580	6	1,733	2
		4 2 2)	1,543	2	1,584	7
		5 1 0	1,510	2		
		0 6 1				
		4 4 1				
		0 3 4)				
		5 0 2)				
		4 2 3				
		5 2 2)				
		3 4 3)				

indexation du spectre de poudre (tableau 7)

$$\begin{array}{rclcl} a & = & 24,170 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & \begin{array}{c} 0,005 \\ 0,005 \end{array} & \begin{array}{c} \text{\AA} \\ \text{\AA} \end{array} \\ b & = & 8,179 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & \begin{array}{c} 0,005 \\ 0,005 \end{array} & \begin{array}{c} \text{\AA} \\ \text{\AA} \end{array} \\ c & = & 5,193 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & \begin{array}{c} 0,005 \\ 0,005 \end{array} & \begin{array}{c} \text{\AA} \\ \text{\AA} \end{array} \end{array}$$

L'examen des extinctions systématiques sur les clichés de WEISSENBERG donne les trois règles d'existence :

$$h k o \quad h + k = 2n$$

$$o k l \quad l = 2n$$

$$h o l \quad l = 2n$$

Le groupe spatial est donc $P c c n, D_{2h}^{10}$

b) Densité - Nombre de motifs par maille

La densité mesurée, ($d_{\text{exp.}} = 4,52 \pm 0,03$) implique huit motifs $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ par maille. La densité calculée ($d_x = 4,52$) est en bon accord avec ce résultat.

TABLEAU VII

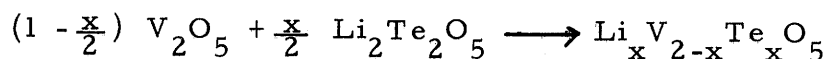
$\text{Li}_2 \text{Te}_2 \text{O}_5$							
h k l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/Io	h k l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/Io
1 1 0	7,76	7,75	50	7 3 0	2,142	2,140	10
1 1 1	4,31	4,31	17	10 1 1)	2,116	2,117	<2
5 1 0	4,16	4,16	4	3 2 2)		2,115	
0 2 0	4,09	4,09	100	4 2 2)		2,061	
4 1 1	3,550	3,549	28	9 2 1)	2,063	2,061	<2
4 2 0	3,388	3,387	5	0 4 0	2,046	2,045	<2
5 1 1	3,248	3,247	2	8 1 2)		1,915	
1 2 1	3,186	3,185	4	9 3 0)	1,915	1,913	4
2 2 1	3,105	3,105	12	2 3 2	1,859	1,858	5
8 0 0	3,025	3,021	23	3 4 1	1,854	1,852	8
3 2 1	2,986	2,984	9	3 3 1)		1,831	
7 1 1)		2,712		12 1 1)	1,833	1,830	2
1 3 0)	2,710	2,709	24	9 1 2)		1,820	
5 2 1	2,676	2,676	5	4 4 1)	1,817	1,815	3
3 3 0	2,584	2,583	3	8 2 2)		1,774	
6 2 1	2,514	2,512	3	5 4 1)	1,772	1,770	3
0 1 2)		2,475		6 4 1	1,722	1,720	3
3 0 2)	2,474	2,471	2	1 5 0)		1,632	
8 2 0	2,432	2,430	10	4 1 3)	1,634	1,631	3
5 3 0	2,378	2,375	3	15 1 0)		1,581	
4 1 2)		2,290		2 2 3)	1,851	1,580	<2
9 1 1 (	2,289	2,290	4				
5 0 2)		2,288					

- V -

ETUDE DES COMPOSES $MVTeO_5$, $M = Li, Na, K, Rb, Ag$

1) INTRODUCTION

L'idée de ce travail était au départ la préparation d'oxydes mixtes de formule $M_x^{+1} V_{2-x}^{5+} Te_x^{4+} O_5$, où M est un métal alcalin. Nous avons donc étudié, dans le cas du lithium, la droite $V_2O_5 - Li_2Te_2O_5$

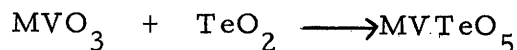


Malheureusement de tels composés non stoechiométriques n'existent pas avec le tellure. Par contre nous avons mis en évidence un composé défini de formule $Li VTeO_5$. Il nous a alors paru intéressant de substituer les autres alcalins au lithium. Nous avons ainsi mis en évidence une série de composés de formule $MVTeO_5$, ($M = Li, Na, K, Rb, Ag$). Ces phases présentent des structures originales dont le type dépend de l'élément M inséré.

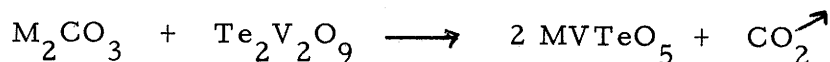
2) TECHNIQUE DE PREPARATION

Les phases $MVTeO_5$ étaient préparées en nacelle d'or sous courant d'azote sec suivant deux méthodes :

. action du bioxyde de tellure TeO_2 sur le métavanade MVO_3



. action du carbonate M_2CO_3 sur l'oxyde double $Te_2V_2O_9$



Deux traitements thermiques de 12 heures séparés par un broyage, étaient effectués à 500°C dans le cas du lithium et du sodium, à 380°C seulement dans le cas du potassium, de l'argent et du rubidium.

3) ETUDE DE LA PHASE LiVTeO_5

Nous avons obtenu un monocristal après fusion à 550°C , suivie d'un refroidissement lent, d'une poudre de composition correspondante.

a) Symétrie - Dimension de maille

Les diagrammes de LAUE montrent que LiVTeO_5 cristallise dans le système orthorhombique.

Les diagrammes de BRAGG et de WEISSENBERG nous ont permis de déterminer les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 9,509 \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 8,353 \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 5,285 \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le spectre de poudre (tableau 8) s'indexe parfaitement avec ces paramètres.

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

Les extinctions systématiques, relevées sur clichés de WEISSENBERG, portent uniquement sur les rangées :

$$\begin{aligned} h \ 0 \ 0 & \quad h = 2n \\ 0 \ k \ 0 & \quad k = 2n \\ 0 \ 0 \ l & \quad l = 2n \end{aligned}$$

Elles correspondent au seul groupe spatial $P2_12_12_1$, D_2^4 . La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,18 \begin{array}{c} + \\ - \end{array} 0,02$) implique quatre motifs LiVTeO_5 par maille. La densité calculée ($d_x = 4,20$) est en bon accord avec ce résultat.

Remarque :

La phase LiVTeO_5 se singularise de celles obtenues avec les autres alcalins par un type structural original. Les phases MVTeO_5 où $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}$ sont isotopes entre elles. Une étude radiocristallographique approfondie de la phase NaVTeO_5 a été réalisée.

TABLEAU VIII

Li VTe O ₅							
h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀
1 1 0	6,29	6,28	35	1 5 0)	1,645	1,645	15
2 0 0	4,75	4,75	25	5 2 1)		1,645	
1 0 1	4,62	4,62	70	0 2 3)	1,621	1,623	5
0 2 0	4,18	4,18	<2	2 1 3)		1,621	
1 1 1	4,04	4,04	50	1 2 3	1,599	1,600	5
1 2 0	3,821	3,824	45	6 0 0	1,584	1,585	5
2 0 1	3,535	3,535	60	1 5 1)	1,570	1,571	5
2 1 1	3,255	3,255	100	5 3 0)		1,570	
1 2 1	3,097	3,098	50	2 4 2	1,548	1,549	<2
3 1 0	2,963	2,964	30	3 1 3	1,514	1,514	5
2 2 1	2,698	2,698	3	5 3 1)	1,503	1,505	5
1 3 0	2,673	2,672	<2	4 4 1)		1,504	
0 0 2	2,644	2,643	20	0 3 3	1,488	1,489	6
3 1 1	2,583	2,585	20	3 5 0	1,477	1,478	<2
1 0 2	2,547	2,546	<2	3 2 3	1,444	1,445	8
0 1 2	2,518	2,519	25	3 5 1)	1,422	1,424	6
1 1 2	2,436	2,435	35	2 3 3)		1,421	
2 3 0	2,402	2,403	10	1 5 2)	1,396	1,397	<2
4 0 0	2,378	2,377	40	4 1 3)		1,396	
2 0 2	2,309	2,310	35	1 6 0)	1,377	1,377	3
3 2 1	2,279	2,278	<2	6 3 0)		1,377	
2 1 2	2,228	2,226	<2	6 0 2)	1,359	1,359	12
2 3 1	2,187	2,187	4	5 4 1)		1,359	
1 2 2	2,172	2,174	5	6 1 2)	1,341	1,342	5
4 1 1	2,099	2,099	7	7 1 0)		1,341	
4 2 0	2,067	2,066	2	1 4 3)	1,332	1,333	<2
1 4 0	2,037	2,040	2	1 6 1)		1,333	
3 0 2	2,029	2,030	7	6 3 1)	1,305	1,331	<2
3 1 2	1,972	1,972	8	0 1 4		1,305	
0 4 1	1,941	1,942	15	1 1 4)	1,292	1,293	<2
4 2 1	1,924	1,924	<2	6 2 2 (		1,292	
1 4 1	1,903	1,903	<2	5 0 3)	1,292	1,292	<2
1 3 2	1,878	1,879	2	7 2 0 (		1,292	
3 2 2	1,825	1,826	3	5 1 3	1,277	1,277	6
4 3 0	1,808	1,808	3	4 3 3	1,262	1,262	4
5 0 1	1,789	1,789	2	5 5 0)	1,255	1,255	<2
2 3 2	1,777	1,778	8	7 2 1)		1,255	
4 0 2	1,767	1,767	9	1 2 4	1,248	1,249	6
5 1 1	1,750	1,750	2	5 4 2	1,241	1,241	3
1 0 3)	1,731	1,732	10	6 4 1	1,228	1,228	5
5 2 0)		1,731		7 0 2)	1,208	1,208	4
1 1 3	1,694	1,696	6	3 1 4)		1,207	
2 0 3	1,652	1,652	9				

4) ETUDE DE LA PHASE NaVTeO_5

Un monocristal a été isolé, après fusion à 550°C , de la poudre de composition NaVTeO_5 .

a) Système cristallin - Dimensions de la maille

Cette phase cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 5,891 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 11,389 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 6,823 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ \beta &= 103,08 \pm 0,05^\circ \end{aligned}$$

Le spectre de poudre indexé à l'aide de ces paramètres est donné au tableau 9.

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

L'examen des clichés de WEISSENBERG et de BUERGER permet de relever les deux règles d'existence :

$$h \ 0 \ l \quad l = 2n$$

$$0 \ k \ 0 \quad k = 2n$$

Elles impliquent le groupe d'espace $P2_1/C$, C_{2h}^5 .

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,18 \pm 0,02$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_x = 4,19$), calculée pour quatre motifs NaVTeO_5 par maille.

5) PHASES ISOTYPES DE NaVTeO_5

Des phases isotypes de NaVTeO_5 ont été obtenues avec $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}$. Nous avons indexé leur spectre de poudre par analogie. Les paramètres ont été affinés par indexation des diffractogrammes de poudre étalonnés intérieurement avec de la poudre de germanium.

TABLEAU IX

Na V Te O ₅							
h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀
0 2 0	5,70	5,69	90	2 4 $\bar{2}$	1,864	1,864	<2
1 1 0	5,124	5,125	55	3 0 $\bar{2}$	1,848	1,848	4
1 1 $\bar{1}$	4,521	4,524	100	0 6 1)		1,825	
0 2 1	4,326	4,324	<2	3 1 $\bar{2}$ (	1,824	1,825	4
1 1 1	3,717	3,712	<2	1 2 3)		1,824	
0 0 2	3,324	3,323	<2	1 6 $\bar{1}$	1,770	1,771	5
0 3 $\bar{1}$	3,295	3,296	35	2 3 $\bar{3}$)	1,758	1,758	4
1 0 2	3,207	3,208	35	3 2 $\bar{2}$)		1,758	
1 3 0	3,163	3,166	80	0 4 3	1,747	1,748	3
1 1 $\bar{2}$	3,087	3,088	4	2 3 2)		1,744	
1 3 $\bar{1}$	3,009	3,008	5	3 3 $\bar{1}$)	1,743	1,741	8
2 0 0	2,868	2,869	55	1 3 3)		1,717	
1 2 $\bar{2}$)		2,795		3 1 1)	1,716	1,717	3
2 1 $\bar{1}$)	2,794	2,794	30	2 5 $\bar{2}$	1,672	1,673	3
1 3 1	2,729	2,729	10	3 3 $\bar{2}$)		1,662	
1 0 2	2,629	2,629	30	0 0 4 (	1,661	1,662	5
2 2 0)		2,562		3 2 1)		1,661	
1 1 2)	2,562	2,562	15	0 1 4)		1,644	
0 3 2	2,499	2,500	15	3 0 $\bar{3}$)	1,643	1,643	<2
1 4 $\bar{1}$)		2,466		2 4 $\bar{3}$)		1,628	
2 0 $\bar{2}$)	2,465	2,465	5	3 1 $\bar{3}$)	1,627	1,627	10
2 1 $\bar{2}$	2,410	2,409	<2	3 4 1	1,613	1,614	<2
1 2 2)		2,387		0 7 1)		1,580	
2 1 1)	2,385	2,387	15	3 3 $\bar{1}$)	1,578	1,579	5
1 4 1	2,305	2,305	5	3 2 3)		1,579	
2 2 $\bar{2}$	2,262	2,262	20	1 7 $\bar{1}$)		1,545	
1 1 $\bar{3}$	2,203	2,202	10	2 2 4)	1,543	1,544	<2
0 4 2)		2,162		2 6 $\bar{1}$)		1,498	
1 3 2)	2,163	2,161	<2	2 5 3)	1,497	1,496	2
1 5 0	2,117	2,117	4	1 1 4	1,494	1,494	2
1 2 $\bar{3}$	2,090	2,088	<2	3 4 1	1 481	1,483	3
1 5 $\bar{1}$)		2,068		2 3 3)		1,465	
2 3 $\bar{2}$)	2,067	2,067	20	3 2 2 (	1,464	1,465	<2
2 3 1	2,052	2,053	4	3 5 0)		1,465	
2 4 $\bar{1}$)		2,026		0 7 2)		1,461	
2 4 0)	2,024	2,021	3	1 4 4 (	1,460	1,461	<2
2 1 $\bar{3}$	1,955	1,955	<2	4 1 $\bar{1}$)		1,461	
1 3 $\bar{3}$)		1,932		1 2 4	1,457	1,457	<2
1 4 2 (	1,931	1,932	25	0 6 3)		1,441	
3 1 $\bar{1}$)		1,931		4 0 2)	1,441	1,441	<2
1 1 3)		1,899		4 2 $\bar{1}$)		1,426	
0 6 0)	1,897	1,898	<2	3 0 4 (	1,425	1,424	<2
				0 8 0)		1,424	

Les densités mesurées sont voisines des densités calculées pour quatre motifs MVTeO_5 par maille.

Ces résultats sont rassemblés au tableau 10. Nous donnons aux tableaux 11, 12 et 13, les divers spectres relatifs à ces phases.

6 - EVOLUTION DES DIMENSIONS DE MAILLE DANS LA SERIE MVTeO_5

L'examen des courbes de variation des paramètres et du volume de la maille (figure 7), en fonction du rayon ionique de l'élément M, montre une évolution continue pour $M = \text{Na}, \text{K}$ et Rb . Les dimensions de maille augmentent régulièrement avec la taille du cation M^+ inséré. L'argent ne vérifie plus cette continuité. On note une différence importante pour le paramètre a , l'angle β et le volume.

Dans cette série les paramètres de la maille cristalline de la phase AgVTeO_5 se rapprochent considérablement de ceux de la phase NaVTeO_5 .

Un tel phénomène a déjà été observé dans la série des phases de type brannérite MVMoO_6 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$) (12).

7 - POLYMORPHISME DE LA PHASE RbVTeO_5

Dans le cas du rubidium la phase isotype de NaVTeO_5 a été obtenue en travaillant à 380°C . Un traitement thermique à température plus élevée 410°C , terminé par une trempe, nous a permis d'isoler une forme β haute température ; RbVTeO_5 étant alors la forme dite de basse température. Ce phénomène n'existe pas dans le cas des autres composés.

Un monocristal de $\text{RbVTeO}_5\beta$ a été isolé de la masse fondue et refroidie lentement.

Le spectre de poudre du produit fondu correspond à celui de la phase étudiée.

$\text{RbVTeO}_5\beta$ cristallise dans le système orthorhombique.

Les paramètres de la maille, déterminés à partir des diagrammes de cristal tournant, et de WEISSENBERG, autour de l'axe Oz, sont les

TABLEAU X

Composé	r_{M^+} (Å) d'après L. H. AHRENS	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	$V_{(A)}^{\circ 3}$	d _{exp}	d _x	Z	Groupe Spatial
Na VTe O ₅	0, 97	5, 891	11, 389	6, 823	103, 08°	445, 9	4, 18	4, 19	4	P2 ₁ /C
KVTe O ₅	1, 33	6, 393	11, 608	6, 885	105, 09°	493, 3	3, 96	4, 00	4	P2 ₁ /C
RbVTe O ₅	1, 47	6, 700	11, 833	6, 945	106, 46°	528, 1	4, 23	4, 32	4	P2 ₁ /C
AgVTe O ₅	1, 26	5, 877	11, 400	6, 817	102, 63°	445, 7	5, 50	5, 46	4	P2 ₁ /C

TABLEAU XI

K V Te O ₅							
h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀
0 2 0)	5,81	5,80	100	3 1 $\bar{1}$	2,093	2,093	9
0 1 1)		5,77		2 4 1	1,919	1,918	5
1 1 0	5,45	5,45	25	1 1 3)	1,904	1,906	6
1 1 $\bar{1}$	4,79	4,79	45	2 2 2 (		1,904	
0 2 1	4,38	4,37	6	0 5 2)	1,889	1,903	4
1 1 1	3,805	3,807	2	1 5 $\bar{2}$)		1,900	
0 3 1	3,344	3,344	45	3 2 $\bar{2}$)	1,858	1,889	7
1 2 $\bar{1}$)	3,309	3,310	90	0 6 1)		1,858	14
1 0 2)		3,308		2 5 0)	1,817	1,855	
1 3 0	3,282	3,278	90	3 3 0)		1,817	7
1 1 $\bar{2}$	3,184	3,181	15	1 6 $\bar{1}$)	1,787	1,816	
1 3 $\bar{1}$	3,118	3,116	20	2 3 2	1,761	1,787	2
2 0 0	3,085	3,086	25	0 4 3	1,744	1,761	9
2 1 1	3,017	3,020	10	1 6 1	1,687	1,744	7
2 1 0	2,984	2,983	7	2 4 $\bar{3}$	1,646	1,687	3
1 2 2	2,873	2,874	15	3 4 $\bar{2}$)		1,645	
1 3 $\bar{1}$	2,786	2,791	25	2 6 $\bar{1}$ (	1,590	1,645	<2
2 2 $\bar{1}$	2,753	2,753	8	0 1 4)		1,645	
2 2 0	2,725	2,725	15	2 2 $\bar{4}$	1,572	1,591	2
1 0 2	2,650	2,652	20	3 0 2)	1,552	1,575	3
1 4 $\bar{1}$	2,539	2,541	5	1 3 $\bar{4}$)		1,573	
0 3 2	2,520	2,521	15	2 2 3)	1,541	1,553	6
2 1 1	2,496	2,497	10	3 4 1)		1,551	
2 2 $\bar{2}$	2,396	2,394	10	4 0 0)	1,520	1,543	3
1 4 1	2,354	2,355	4	2 6 1 (		1,543	
1 1 $\bar{3}$	2,239	2,240	12	4 2 $\bar{1}$)	1,520	1,540	3
0 1 3)	2,174	2,177	20	3 5 0		1,540	
2 3 $\bar{2}$ (		2,174		2 5 2)	1,520	1,522	3
1 5 0)	2,125	2,173	10	2 3 $\bar{4}$)		1,521	
2 4 $\bar{1}$)		2,127		3 2 2		1,520	
1 2 3 (	2,125	2,125	10				
1 5 $\bar{1}$)		2,124					

TABLEAU XII

Rb VTe O ₅ Basse Température							
h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀
0 2 0	5,92	5,92	35	2 4 1	1,961	1,961	<2
0 1 1	5,80	5,80	20	3 3 $\bar{1}$	1,942	1,942	4
1 1 $\bar{1}$	4,96	4,96	25	1 5 $\bar{2}$	1,936	1,937	6
0 2 1	4,42	4,42	20	2 2 2)	1,930	1,930	6
0 3 1	3,393	3,394	55	0 5 2)	1,929	1,929	6
1 3 0)	3,364	3,362	100	0 6 1	1,890	1,891	4
1 2 1)		3,360		1 6 $\bar{1}$	1,854	1,855	4
1 1 $\bar{2}$	3,241	3,244	20	2 3 2	1,812	1,813	4
2 0 0	3,212	3,213	40	3 2 $\bar{1}$)	1,800	1,800	15
1 3 $\bar{1}$	3,200	3,198	45	3 1 $\bar{3}$)	1,800	1,800	15
2 1 $\bar{1}$	3,162	3,161	3	1 6 1	1,776	1,776	7
2 1 0	3,098	3,101	15	1 3 3)	1,738	1,738	5
1 2 $\bar{2}$	2,929	2,930	15	1 0 $\bar{4}$)	1,738	1,736	5
2 2 $\bar{1}$	2,869	2,869	20	1 2 $\bar{4}$)	1,665	1,666	5
1 3 1	2,837	2,837	30	6 0 $\bar{4}$)	1,622	1,622	4
1 0 2	2,665	2,664	30	2 2 $\bar{4}$	1,622	1,622	4
1 4 $\bar{1}$)	2,599	2,601	3	4 0 0)	1,606	1,606	4
1 1 2)		2,599		3 0 2)	1,606	1,606	4
0 3 2	2,545	2,545	20	1 3 $\bar{4}$)	1,588	1,589	6
2 2 $\bar{2}$	2,479	2,480	15	3 5 0)	1,575	1,575	<2
1 1 $\bar{3}$	2,267	2,267	10	2 6 1	1,551	1,551	<2
2 3 $\bar{2}$	2,245	2,245	5	2 3 $\bar{4}$)	1,551	1,551	<2
1 5 0)	2,220	2,221	15	3 4 $\bar{3}$)	1,550	1,550	<2
0 0 3)		2,220		4 2 0 (	1,543	1,544	<2
3 1 $\bar{1}$	2,192	2,193	5	3 2 2)	1,474	1,474	3
0 1 3)	2,181	2,182	15	3 0 $\bar{4}$	1,354	1,354	<2
2 3 1)		2,181		0 6 3	1,330	1,329	3
1 2 $\bar{3}$	2,152	2,152	10	4 4 $\bar{3}$			
3 1 $\bar{2}$	2,058	2,059	4	4 5 0			
0 6 0)	1,971	1,972	<2				
3 2 $\bar{2}$)		1,972					

TABLEAU XIII

Ag VTe O ₅							
h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀
0 1 1)	5,74	5,75	25	3 1 $\bar{1}$	1,925	1,926	4
1 0 0)		5,74		0 3 3)		1,915	10
0 2 0)		5,70		3 0 0)	1,911	1,912	
1 1 0	5,12	5,12	2	2 4 $\bar{2}$)	1,859	1,859	5
1 1 $\bar{1}$	4,51	4,51	10	1 5 $\bar{2}$)		1,856	
0 2 1	4,33	4,33	20	1 2 3)	1,827	1,829	10
1 2 0	4,04	4,04	4	0 6 1)		1,827	
0 3 1	3,300	3,300	30	3 1 $\bar{2}$	1,816	1,817	10
1 2 1	3,237	3,240	12	1 6 $\bar{1}$	1,772	1,772	3
1 0 2)	3,196	3,197	55	0 4 3)	1,748	1,750	25
0 1 2)		3,193		2 3 2)		1,748	
1 3 0	3,168	3,168	100	1 1 4	1,681	1,681	<2
1 1 $\bar{2}$	3,081	3,078	25	2 5 1	1,667	1,668	7
1 3 1	3,003	3,004	25	3 2 1)	1,662	1,663	10
2 0 0	2,867	2,868	60	0 0 4)		1,663	
2 1 1)	2,781	2,784	20	0 1 4	1,646	1,646	6
2 1 0)		2,781		1 2 4	1,630	1,629	3
1 3 1	2,733	2,735	30	2 4 $\bar{3}$	1,624	1,624	8
1 0 2	2,639	2,638	30	2 4 $\bar{2}$)	1,619	1,620	7
2 2 1)	2,564	2,564	15	3 1 3)		1,619	
2 2 0)		2,562		2 6 1)	1,583	1,584	7
0 3 2	2,502	2,503	30	2 6 0)		1,584	
1 4 1	2,462	2,464	2	2 1 4)		1,583	
2 0 2	2,452	2,453	2	0 7 1)		1,582	
1 2 2)	2,390	2,394	10	3 2 3	1,573	1,572	<2
2 1 1)		2,392		1 3 4	1,551	1,552	<2
2 2 $\bar{2}$	2,253	2,253	20	1 6 2)	1,540	1,542	3
1 1 $\bar{3}$	2,198	2,197	15	2 2 4)		1,539	
0 5 1	2,157	2,157	5	3 0 2	1,519	1,520	3
1 5 0	2,118	2,119	15	2 6 2)	1,500	1,502	6
1 2 $\bar{3}$ (	2,084	2,084	5	2 6 1 (		1,500	
1 5 1)	2,067	2,068	15	1 1 4)		1,498	<2
0 2 3 (		2,067		3 4 1)	1,484	1,485	
2 3 $\bar{2}$	2,061	2,061	20	3 5 1)		1,484	
2 3 1	2,056	2,057	20	1 2 4	1,460	1,461	5
1 5 1	1,972	1,973	2	1 4 4		1,460	

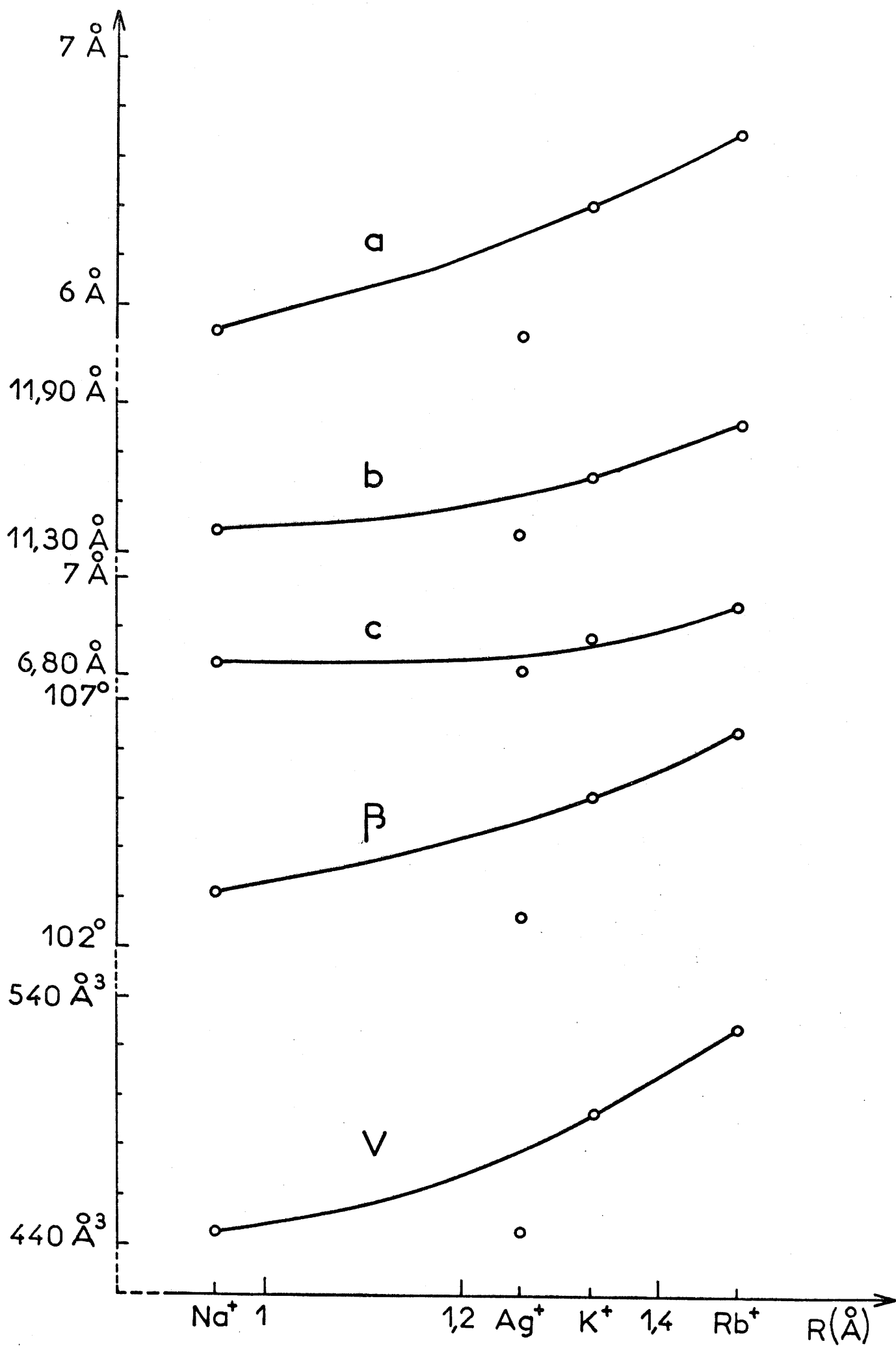


Fig. 6

suivants :

$$\begin{array}{rclcl} a & = & 21,70 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & \begin{array}{c} 0,01 \\ 0,01 \end{array} \text{ \AA} \\ b & = & 17,401 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & \begin{array}{c} 0,005 \\ 0,005 \end{array} \text{ \AA} \\ c & = & 6,015 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} & \begin{array}{c} 0,005 \\ 0,005 \end{array} \text{ \AA} \end{array}$$

L'indexation du spectre X de poudre est donnée au tableau 14.

Nous observons sur les clichés de WEISSENBERG des strates de taches faibles, s'intercalant dans un réseau de strates de taches intenses. Il semble donc que $\text{RbVTeO}_5 \beta$ possède un sous-réseau simple et peut être considéré comme une super-structure.

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,05 \pm 0,02$) implique 16 motifs RbVTeO_5 par maille.

La densité théorique ($d_x = 4,02$) est voisine de la densité mesurée.

Une étude radiocristallographique plus approfondie est encore nécessaire pour préciser le groupe spatial de manière définitive.

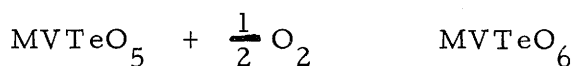
8) STABILITE THERMIQUE ET CHIMIQUE DES COMPOSES MVTeO_5

Les composés obtenus sont de couleur jaune et fondent sans se décomposer.

Vis à vis de l'oxygène, ces phases peuvent avoir deux comportements différents :

. dans le cas où M est le lithium, le sodium et l'argent, les produits sont stables et leur préparation, même sous courant d'oxygène, ne présente aucune difficulté.

. par contre lorsque M est le potassium et le rubidium, l'oxydation est très rapide, avec formation de phases dérivant de la structure de type pyrochlore MVTeO_6 (M = K, Rb). L'équation de réaction s'écrit :



Ces phases cubiques ont été étudiées par B. DARRIET et M. RAT (14). Le groupe spatial est $\text{Fd}3\text{m}$.

Les paramètres sont les suivants :

$$\begin{array}{rclcl} \text{KVTeO}_6 & a & = & 10,01 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} \begin{array}{c} 0,01 \\ 0,01 \end{array} \text{ \AA} \\ \text{RbVTeO}_6 & a & = & 10,05 & \begin{array}{c} + \\ - \end{array} \begin{array}{c} 0,01 \\ 0,01 \end{array} \text{ \AA} \end{array}$$

TABLEAU XIV

Rb VTe O ₅ Haute Température							
h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀
2 2 0	6,78	6,79	55	6 6 1	2,117	2,118	15
4 0 0	5,42	5,43	90	6 4 2)	2,040	2,042	15
2 0 1	5,25	5,26	7	10 0 1)	2,020	2,019	3
3 1 1	4,46	4,47	4	4 8 0	1,948	1,948	10
1 3 1	4,10	4,10	3	4 6 2	1,942	1,942	10
4 2 1	3,651	3,656	70	10 4 0	1,919	1,920	4
0 4 1	3,523	3,525	100	3 1 3	1,872	1,870	4
4 4 0	3,394	3,394	10	9 1 2	1,848	1,848	7
6 2 0	3,338	3,340	60	10 4 1	1,839	1,838	7
6 0 1	3,096	3,099	15	4 2 3	1,820	1,821	7
5 3 1)	3,007	3,009	100	0 4 3)	1,808	1,808	8
0 0 2)		3,008		5 0 3)	1,808	1,808	8
1 5 1	2,982	2,984	20	12 0 0)	1,795	1,796	<2
4 4 1	2,959	2,956	10	6 6 2)	1,783	1,784	4
6 2 1	2,921	2,920	65	2 4 3	1,770	1,771	4
3 0 2)	2,779	2,777	3	3 9 1)	1,719	1,719	5
3 5 1)		2,781		11 3 1)	1,632	1,633	8
2 2 2	2,750	2,750	10	12 2 0	1,632	1,631	8
8 0 0	2,712	2,713	10	6 2 3)	1,610	1,612	4
4 6 0	2,556	2,558	15	2 10 0)	1,609	1,609	4
4 2 2	2,516	2,518	5	8 8 1)	1,550	1,550	4
2 4 2)		2,412		10 4 2 (	1,550	1,550	4
9 0 0 (	2,410	2,411	6	2 6 3)			
5 6 0)		2,411		8 0 3)			
8 4 0	2,303	2,302	5	12 4 1)			
1 5 2)	2,262	2,263	<2	14 0 0)			
6 6 0)		2,263		13 3 1 (			
6 6 2	2,234	2,235	30	12 0 2)			

- VI -

STRUCTURE CRISTALLINE DE NaVTeO_5

1) OBTENTION D'UN MONOCRISTAL

Nous avons indiqué au chapitre V le processus technique utilisé, pour l'élaboration d'un monocristal de NaVTeO_5 .

2) ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les paramètres, le groupe spatial et le nombre de motifs par maille ont été précisés également au chapitre V.

3) DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Les intensités des diverses taches de reflexion ont été collectées à l'aide d'une chambre de WEISSENBERG munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement K_{α} du cuivre). Les intensités ont été mesurées grâce à un micro-densitomètre. Elles ont été corrigées du seul facteur de Lorentz - polarisation.

Les facteurs de diffusion atomique du sodium, du vanadium, du tellure et de l'oxygène ont été tirés ou interpolés à partir des valeurs des Tables Internationales (1962).

a) Fonctions de Patterson

Par déconvolution des projections de Patterson $P(u\ v\ o)$ et $P(o\ v\ w)$ la position des atomes lourds, vanadium et tellure, a pu être précisée.

Un calcul de facteurs de structure effectué à partir de cette hypothèse conduit à un facteur de reliabilité : $R = \frac{\sum |K F_o - |F_c||}{\sum |F_c|}$ de 0,19.

b) Détermination de la structure

Nous avons utilisé la méthode dite de "l'atome lourd".

En effet le vanadium et le tellure ont une contribution électronique importante dans la maille de NaVTeO_5 en regard de celle des cinq oxygènes et du sodium. On pouvait alors espérer que ces deux atomes imposent leurs signes à une majorité de facteurs de structure.

Sur ces bases, un calcul sur la répartition de la densité électronique dans la maille a été effectué :

$$\rho(x y z) =_{h k l} F_o(h k l) \cos 2 \pi (hx + ky + lz)$$

A partir de cette carte tridimensionnelle de Fourier nous avons pu placer l'atome de sodium et quatre atomes d'oxygène (O_1, O_2, O_4, O_5).

Le calcul donne alors un facteur de reliabilité satisfaisant : $R = 0,135$. La position du dernier atome d'oxygène (O_3) a été précisée par fonction différence tridimensionnelle.

4) AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Plusieurs cycles d'affinement ont alors été entrepris ; ils ont permis d'abaisser le facteur de reliabilité jusqu'à la valeur $R = 0,098$ pour les 322 taches observées sur les plans $h0l, h1l, h2l, h3l, h4l$, et $h5l$.

Les positions et les paramètres d'agitation thermique des divers atomes sont donnés au tableau XV. Les distances interatomiques figurent au tableau XVI, et au tableau XVII nous comparons les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

5) DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La projection de la structure sur le plan (100) est représentée à la figure 6.

Le vanadium se trouve au centre d'un tétraèdre aux sommets duquel se placent les atomes d'oxygène.

Le tellure Te^{4+} est également dans un environnement de type tétraédrique, mais assez distordu.

En fait le tellure "surplombe" un triangle oxygéné (O_3, O_4, O_5);

TABLEAU XV

Positions atomiques et paramètres d'agitation
thermique dans NaVTeO_5 .

Atomes	x	y	z	B_{eq} (en $\text{\AA}^2$)	Position
Na	0,8235	0,2023	0,3169	2,34	4 e
V	0,3260	0,3788	0,0892	0,66	4 e
Te	0,7580	0,5590	0,4041	0,53	4 e
O ₁	0,5353	0,2970	0,0404	1,36	4 e
O ₂	0,1400	0,2952	0,1807	1,56	4 e
O ₃	0,8777	0,4045	0,4840	1,31	4 e
O ₄	0,4392	0,4892	0,2761	0,83	4 e
O ₅	0,8316	0,5488	0,1417	1,89	4 e

TABLEAU XVI

Distances interatomiques dans NaVTeO_5 (Å)
 (Erreur maximum $\pm 0,05$ Å)

V - O ₁	1,64	Te - O _{3'}	2,15
V - O ₂	1,68	Te - Te	3,15
V - O ₄	1,81	O ₃ - O ₄	2,82
V - O _{5'}	1,83	O ₄ - O ₅	2,76
V - V	3,80	O ₃ - O ₅	2,82
O ₁ - O ₂	2,71	O _{3'} - O ₃	2,59
O ₁ - O _{5'}	2,84	O _{3'} - O ₅	2,79
O ₂ - O _{5'}	2,86	O _{3'} - O ₄	3,00
O ₁ - O ₄	2,85	Na - O ₂	2,50
O ₂ - O ₄	2,81	Na - O ₃	2,56
O ₄ - O _{5'}	2,97	Na - O _{5''}	2,65
Te - O ₃	1,93	Na - O _{1''}	2,53
Te - O ₄	2,04	Na - O _{3''}	2,66
Te - O ₅	1,94	Na - O _{4''}	2,87
		Na - O _{2''}	2,75

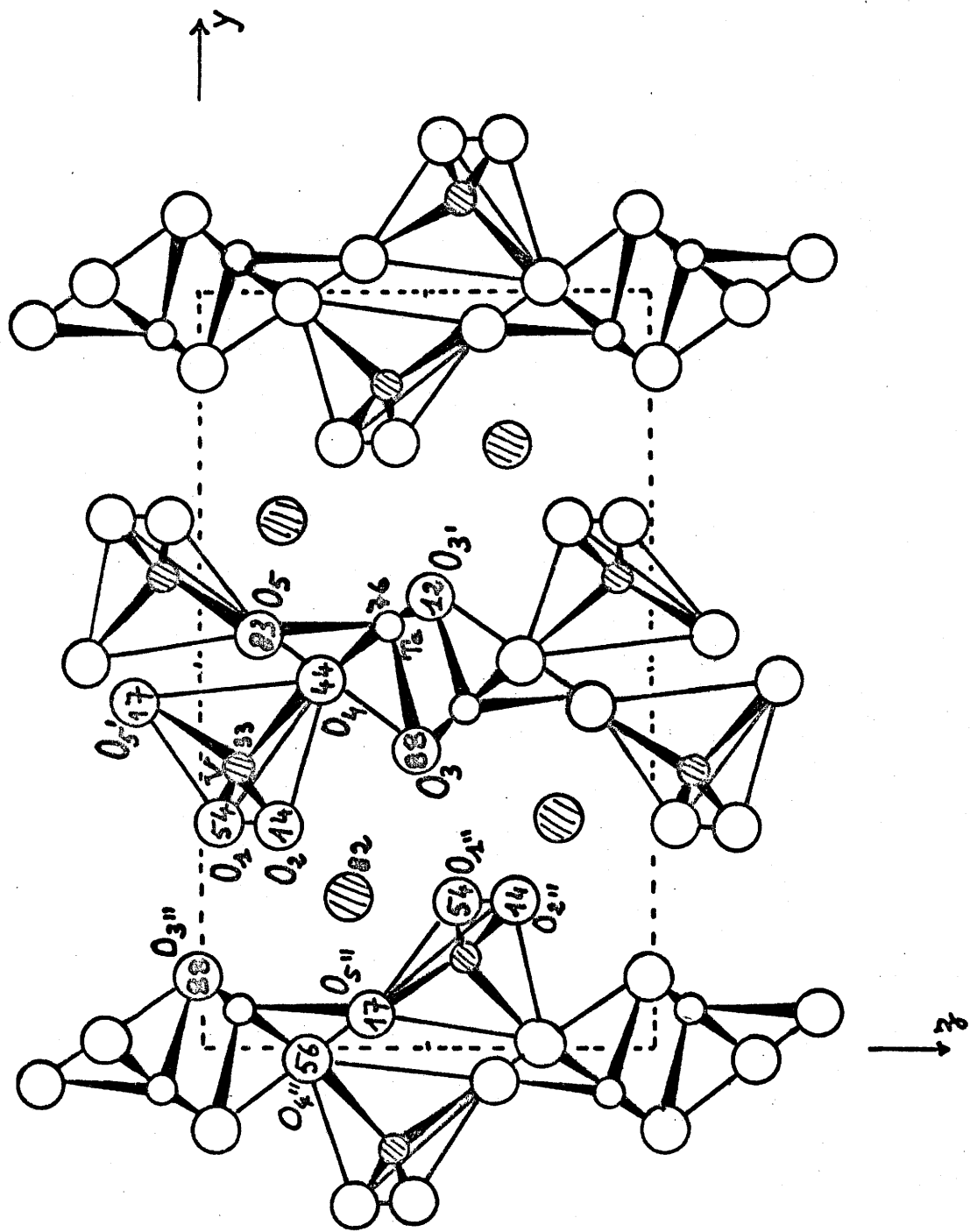
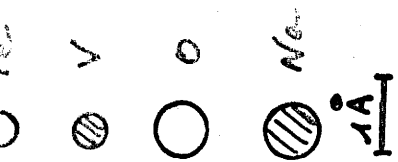
TABLEAU XVII

Comparaison entre les facteurs de structure observés Fo et calculés Fc

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	172.4	-194.2	2	1	-8	45.3	42.5	3	2	-4	39.5	-33.6
3	0	0	71.1	-56.7	2	1	-5	123.1	111.6	3	2	-3	73.0	-75.1
4	0	0	90.0	80.6	2	1	-4	57.9	-52.6	3	2	-2	94.0	-105.9
7	0	-2	63.5	-68.4	2	1	-3	55.6	53.5	3	2	-1	38.0	33.9
4	0	-2	60.8	60.5	2	1	-2	32.8	-36.6	2	2	-8	25.2	-21.3
3	0	-2	98.5	-112.1	2	1	-1	46.5	-44.2	2	2	-7	73.9	63.8
2	0	-2	44.2	-50.1	1	1	-7	74.5	-64.6	2	2	-6	78.7	65.4
1	0	-2	152.8	203.4	1	1	-6	59.8	54.5	2	2	-5	54.3	44.3
0	0	2	74.5	67.6	1	1	-4	45.2	41.4	2	2	-4	89.0	101.5
1	0	2	207.6	-224.5	1	1	-3	123.9	157.8	2	2	-3	48.1	-46.2
3	0	2	155.2	151.8	1	1	-2	55.0	-58.7	2	2	-2	82.5	-108.7
5	0	2	74.3	-70.3	1	1	-1	73.4	102.4	2	2	-1	71.5	-76.6
6	0	2	39.7	-36.7	6	1	1	101.7	-108.9	1	2	-8	58.4	-56.9
6	0	-4	51.2	48.4	5	1	3	95.3	-104.4	1	2	-6	44.1	-40.6
5	0	-4	44.6	41.7	4	1	5	73.5	-82.7	1	2	-5	53.4	49.8
4	0	-4	47.5	-43.3	4	1	1	113.0	109.9	1	2	-4	91.0	95.4
3	0	-4	102.6	-101.0	4	1	0	49.6	-38.2	1	2	-3	54.9	59.8
2	0	-4	104.4	94.2	3	1	3	86.1	78.3	1	2	-2	95.3	130.2
1	0	-4	100.4	95.9	3	1	1	47.3	41.4	6	2	3	56.6	77.4
0	0	4	109.3	-115.3	3	1	0	65.0	60.2	6	2	0	70.6	-72.9
1	0	4	115.2	-105.9	2	1	7	39.1	46.2	5	2	2	67.5	-67.8
2	0	4	149.0	155.4	2	1	5	69.7	74.2	5	2	1	114.5	-116.1
3	0	4	64.0	58.4	2	1	4	47.0	35.8	4	2	6	39.2	-54.1
4	0	4	88.1	-81.8	2	1	2	72.3	62.6	4	2	5	39.5	-42.6
5	0	4	45.3	-52.3	2	1	1	129.7	-135.7	4	2	3	83.1	-81.8
6	0	-6	57.5	48.4	2	1	0	34.8	29.1	4	2	0	83.8	85.8
5	0	-6	65.3	-54.2	1	1	7	54.3	54.5	3	2	5	52.6	-49.9
4	0	-6	104.8	-83.0	1	1	6	63.0	62.6	3	2	4	47.9	49.3
2	0	-6	147.4	130.6	1	1	4	84.8	81.4	3	2	2	82.3	77.5
0	0	6	111.3	-105.3	1	1	3	87.3	-81.8	3	2	1	120.3	117.2
1	0	6	76.9	68.7	1	1	1	37.7	-30.4	2	2	6	56.8	62.6
2	0	6	61.7	67.7	1	1	0	88.0	-90.6	2	2	5	49.8	42.6
3	0	6	63.0	-62.8	0	1	8	44.7	44.5	2	2	4	51.7	49.0
4	0	6	60.6	-70.6	0	1	5	67.4	-68.0	2	2	3	78.0	75.5
3	0	-8	92.2	86.1	0	1	4	73.7	-77.9	2	2	2	50.2	-45.0
1	0	8	77.6	96.8	0	1	2	89.8	-94.5	2	2	1	45.0	37.1
1	0	-8	107.4	-98.9	0	1	1	78.8	92.9	2	2	0	99.8	-109.1
1	0	8	93.4	96.8	7	2	-2	59.1	-64.4	1	2	8	52.6	59.5
7	1	-3	68.2	-73.9	7	2	-1	39.9	47.4	1	2	4	95.1	-99.9
7	1	-1	55.9	-67.5	6	2	-4	48.2	42.1	1	2	2	29.3	-11.7
6	1	-5	105.2	91.9	6	2	-3	84.7	-81.0	1	2	1	62.1	-53.2
6	1	-3	64.0	54.1	6	2	-1	66.7	-71.0	0	2	7	36.5	36.9
6	1	-1	76.2	-70.4	5	2	-6	56.3	-44.2	0	2	6	78.8	-80.9
5	1	-7	95.9	-92.6	5	2	-5	98.4	86.7	0	2	5	35.2	21.8
5	1	-3	104.7	106.8	5	2	-3	59.5	58.7	0	2	4	55.5	-69.2
5	1	-1	85.0	86.4	5	2	-2	86.6	91.8	0	2	3	31.5	-32.6
4	1	-5	118.2	-108.5	5	2	-1	60.4	-59.4	0	2	2	39.2	37.8
4	1	-4	44.5	36.0	4	2	-7	93.8	-81.1	0	2	1	36.3	-37.2
4	1	-3	103.3	-112.8	4	2	-6	57.1	-47.3	7	3	-4	54.3	-54.7
4	1	-1	79.5	76.7	4	2	-4	106.9	-99.1	6	3	-6	40.6	35.9
3	1	-7	123.2	101.5	4	2	-3	73.9	80.8	5	3	-6	62.2	51.3
3	1	-6	52.4	-41.5	4	2	-1	108.0	110.2	5	3	-4	47.4	40.4
3	1	-3	97.1	-111.8	3	2	-8	50.5	51.8	4	3	-4	56.2	53.7
3	1	-2	69.1	76.7	3	2	-6	59.3	48.2	4	3	-2	81.9	84.1
3	1	-1	116.7	-129.7	3	2	-5	74.5	-62.1	4	3	-1	37.8	42.1

TABLEAU XVII (suite)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	3	-7	42.1	32.9	7	4	-1	49.2	54.5	0	4	2	59.5	-60.4
3	3	-6	85.2	-71.3	6	4	-6	40.3	37.2	0	4	1	86.7	-94.8
3	3	-5	60.4	-52.6	6	4	-3	96.7	-88.3	6	5	-5	47.7	-50.7
3	3	-4	63.9	-55.6	6	4	-1	73.2	-75.9	6	5	-4	47.2	-41.3
3	3	-3	39.6	-39.4	5	4	-6	37.9	-32.6	6	5	-2	105.8	-107.7
3	3	-2	77.5	78.5	5	4	-5	105.1	89.4	6	5	-1	36.0	29.8
3	3	-1	48.7	-43.6	5	4	-3	67.3	60.1	5	5	-6	45.5	71.3
2	3	-8	78.1	78.0	5	4	-1	74.0	-76.3	5	5	-4	103.7	93.9
2	3	-7	50.0	40.2	4	4	-7	84.6	-80.3	4	5	-6	67.2	-70.6
2	3	-5	60.6	50.5	4	4	-4	32.1	-33.4	4	5	-5	56.3	48.2
2	3	-4	90.8	-80.4	4	4	-3	109.5	115.9	4	5	-4	46.3	39.0
2	3	-2	95.6	-115.4	4	4	-1	62.4	66.7	4	5	-2	121.4	121.3
2	3	-1	27.4	-18.7	3	4	-7	27.5	-23.3	3	5	-6	74.5	-67.4
1	3	-7	33.5	-30.4	3	4	-5	112.5	-105.1	3	5	-4	117.7	-111.1
1	3	-6	128.1	110.7	3	4	-4	34.8	29.0	3	5	-1	70.3	69.6
1	3	-4	103.4	114.9	3	4	-3	47.8	-43.4	2	5	-6	69.8	56.8
1	3	-3	72.2	76.8	3	4	-1	91.7	100.4	2	5	-4	35.0	-29.8
1	3	-2	57.2	-63.6	2	4	-8	30.4	-28.9	2	5	-3	78.7	-73.1
1	3	-1	51.5	60.0	2	4	-7	106.3	95.3	2	5	-2	92.3	-110.9
5	3	2	39.0	-35.9	2	4	-3	117.3	-125.9	2	5	-1	41.0	-38.0
5	3	0	70.1	-75.2	2	4	-2	56.6	56.9	1	5	-6	67.1	61.5
4	3	5	42.7	-48.8	2	4	-1	70.5	-75.7	1	5	-4	94.3	80.0
4	3	4	44.7	-43.8	1	4	-5	102.5	103.2	1	5	-3	36.9	37.7
4	3	2	91.0	-91.9	1	4	-4	68.0	-67.9	1	5	-1	60.4	-71.6
3	3	6	51.1	-64.0	1	4	-3	27.0	19.5	6	5	2	56.5	71.0
3	3	4	85.9	-85.2	1	4	-2	21.8	-27.7	5	5	4	20.8	33.0
3	3	3	66.0	57.2	1	4	-1	67.1	-80.6	5	5	3	42.7	42.1
3	3	1	63.7	55.3	5	4	4	28.2	-33.9	5	5	2	55.9	-62.7
3	3	0	129.8	135.3	5	4	1	79.2	-88.0	5	5	0	96.6	-102.5
2	3	6	45.2	-41.0	5	4	0	32.4	35.0	4	5	5	27.4	31.9
2	3	5	64.0	66.5	4	4	5	34.0	-38.0	4	5	4	77.5	-84.5
2	3	4	89.0	90.0	4	4	3	88.3	-94.9	4	5	2	85.4	-86.2
2	3	3	59.4	52.3	4	4	2	58.8	50.0	4	5	1	71.3	-63.9
2	3	2	175.4	168.4	4	4	1	49.8	-50.0	4	5	0	57.0	54.2
2	3	1	100.8	-96.5	3	4	6	23.0	29.9	3	5	6	56.9	-69.2
2	3	0	42.2	37.3	3	4	5	73.8	-86.4	3	5	4	33.5	-38.9
1	3	7	45.6	45.9	3	4	4	28.5	26.0	3	5	3	47.2	-44.2
1	3	6	79.5	92.7	3	4	3	27.8	19.1	3	5	2	74.3	71.3
1	3	4	117.9	118.2	3	4	1	122.5	124.5	3	5	1	63.0	54.9
1	3	3	103.2	-100.8	3	4	0	73.6	-70.3	3	5	0	111.9	111.7
1	3	2	32.9	-30.5	2	4	7	56.1	-63.9	2	5	4	89.8	84.6
1	3	1	128.2	-126.6	2	4	3	112.3	105.8	2	5	2	87.3	77.3
1	3	0	155.2	-204.8	2	4	2	49.1	-38.2	2	5	1	58.5	47.4
0	3	8	91.0	95.2	2	4	1	83.0	73.0	2	5	0	50.4	-48.7
0	3	7	51.2	-44.7	2	4	0	32.2	28.7	1	5	6	57.5	60.1
0	3	6	52.7	51.0	1	4	7	51.3	53.3	1	5	4	66.7	62.7
0	3	5	54.3	-50.0	1	4	5	107.1	116.4	1	5	2	48.7	-41.3
0	3	4	84.8	-94.3	1	4	3	28.7	23.4	1	5	0	115.9	-128.2
0	3	3	46.5	-43.7	1	4	2	41.9	36.7	0	5	6	37.1	34.4
0	3	2	128.1	-145.4	1	4	1	116.5	-106.0	0	5	4	63.0	-61.0
0	3	1	113.6	126.6	0	4	7	74.2	73.0	0	5	2	75.3	-79.5
7	4	-3	49.3	-48.4	0	4	3	131.1	-147.7	0	5	1	47.1	-51.4
7	4	-2	31.4	-35.4										



Projection de la structure de NaVTcO_5
sur le plan (100) -

Fig. 6

le quatrième atome d'oxygène est légèrement plus éloigné, $\text{Te} - \text{O}_{3'} = 2,15 \text{ \AA}$.

Ces tétraèdres sont liés entre eux par l'intermédiaire de l'arête $\text{O}_3 - \text{O}_{3'}$, et forment un polyèdre complexe de formule $[\text{Te}_2\text{O}_6]$. Ces polyèdres relient entre eux les tétraèdres oxygénés indépendants relatifs aux atomes de vanadium et donnent ainsi naissance à un feuillet de formule globale $[\text{TeVO}_5]_n^{n-}$, parallèle au plan XOZ.

Les atomes de sodium s'insèrent entre ces feuillets, assurant ainsi la cohésion de la maille.

b) Discussion

La structure de NaVTeO_5 présente certains traits particulièrement originaux.

Le tellure se trouve en coordinence tétraédrique, ce qui n'est pas sans rappeler l'environnement récemment mis en évidence par G. MEUNIER dans l'oxyde double d'uranium et de tellure UTe_3O_9 (Thèse de Docteur en chimie - Bordeaux 1970).

Ces tétraèdres sont groupés par deux, formant un polyèdre de coordinence $[\text{Te}_2\text{O}_6]$ assez inattendu.

L'ensemble des distances interatomiques est parfaitement cohérent ; nous rappellerons les distances V - O habituellement admises pour la coordinence 4 : $2(\text{V} - \text{O}) = 1,66 \text{ \AA}$ et $2(\text{V} - \text{O}) = 1,81 \text{ \AA}$, et pour le tellure la distance $\text{Te} - \text{O}$ est généralement de l'ordre de $2 \text{ \AA}$.

Cette structure explique très clairement les variations des paramètres observées dans le cas des autres alcalins, soient le potassium et le rubidium. Le paramètre c varie peu ; ceci s'explique par le fait que la chaîne $[\text{VTeO}_5]_n^{n-}$ se développe selon l'axe oz.

Les paramètres a et b sont par contre beaucoup plus sensibles à la variation de la taille du cation (K^+ ou Rb^+) inséré entre les feuillets ; b augmente car les cations de grandes dimensions écartent les feuillets qui sont en même temps distordus dans la direction de l'axe ox, avec accroissement du paramètre a.

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de ce travail nous avons mis en évidence et précisé sur le plan cristallographique plusieurs phases originales dans les systèmes TeO_2 - T_2O_5 avec $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$: $\text{Te}_2\text{V}_2\text{O}_9$, $\text{TeNb}_6\text{O}_{17}$, $\text{Te}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Te}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$, $\text{Te}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ et $\text{Te}_4\text{Ta}_2\text{O}_{13}$.

Le système $\text{Li}_2\text{O} - \text{TeO}_2$ a fait l'objet d'investigations systématiques qui en ont montré toute la complexité ; nous avons cependant isolé et caractérisé trois tellurites de lithium : Li_2TeO_3 , $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_4\text{Te}_5\text{O}_{12}$.

Dans les systèmes $\text{M}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ une phase originale de formule MVTeO_5 a été caractérisée : ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}$). RbVTeO_5 possède deux variétés allotropiques α et β .

Enfin la structure type des phases isotypes MVTeO_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ag}$) a été caractérisée dans le cas où M est le sodium. Il s'agit d'une structure entièrement originale constituée de feuillets $\left[\text{VTeO}_5 \right]_n^{n-}$ parallèles entre eux, enserrant les atomes de sodium.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) J. GALY, J. DARRIET et D. CANALS
C.R. Acad. Sc. 264 - 579 - 1967

- (2) J. DARRIET
Thèse de 3ème Cycle , Université de BORDEAUX , JUIN 1967

- (3) J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT and J.B. GOODENOUGH
J. Solid State Chem. , 1 - 339 - 1970

- (4) J. B. GOODENOUGH
J. Solid State Chem. , 1 - 349 - 1970

- (5) J. LECIEJEWICZ
Z. Krist. , 116 - 345 - 1961

- (6) O. LINDQUIST
Acta chem. Scand. , 22 - 977 - 1968

- (7) E.P. DENTON, H. RAWSON, and J.E. STANWORTH
Nature, 173 - 1030 - 1954

- (8) J. E. STANWORTH
J. Soc. Glass. Technol. , 38 - 425 - 1954

- (10) BREUSOV, O.N. ; REVZINA, T.V. et DRUZN' N.A.
Zh. Neorgan. Khim. SSSR , 10 - 1990 - 1965

- (11) L.H. AHRENS
Geochim. et Cosmochim. Acta, 2 - 155 - 1962

- (12) J. GALY, J. DARRIET et B. DARRIET
C.R. Acad. Sc. , 264 - 1477 - 1967

- (14) B. DARRIET et M. RAT
Mat. Res. Bull. , (en cours de parution)

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. VALADE.