



**HAL**  
open science

## Sur de nouvelles phases oxygénées de types pyrochlore lacunaire

Gilles Le Flem, Roger Salmon

► **To cite this version:**

Gilles Le Flem, Roger Salmon. Sur de nouvelles phases oxygénées de types pyrochlore lacunaire. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques, 1970, 271, pp.1182-1184. hal-00120357

**HAL Id: hal-00120357**

**<https://hal.science/hal-00120357>**

Submitted on 14 Dec 2006

**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.

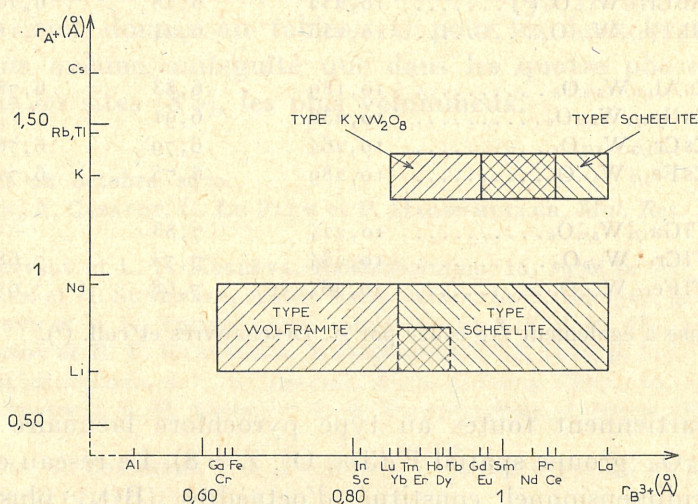
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles phases oxygénées de type pyrochlore lacunaire*. Note (\*) de MM. GILLES LE FLEM et ROGER SALMON, présentée par M. Henri Moureu.

Une nouvelle famille de composés de formule générale  $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$  a été préparée pour les éléments  $A = K, Rb, Cs, Tl$  et  $B = Al, Ga, Cr, Fe$ . Leur structure dérive de la structure pyrochlore (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m, O_h^h$ ). Les caractères cristallographiques et la distribution des cations  $A^+$  ont été précisés.

Les tungstates doubles de formule  $ABW_2O_8$  cristallisent dans divers types structuraux [(<sup>1</sup>) à (<sup>7</sup>)] qui sont liés aux dimensions respectives des ions  $A^+$  et  $B^{3+}$  (*fig.*).

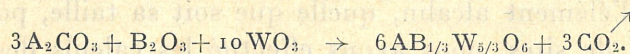
Aucune étude ne portait jusqu'ici sur la nature des phases obtenues lorsqu'un ion de grande taille tel le potassium, le rubidium, le césium ou le



thallium coexiste avec un ion trivalent beaucoup plus petit, tel l'aluminium, le gallium, le chrome ou le fer.

En fait, nos tentatives pour préparer des phases de type  $ABW_2O_8$  pour ces éléments sont restées sans succès. Mais pour tous les couples A-B indiqués au tableau I nous avons identifié dans les produits de réaction une phase cubique de structure pyrochlore. Une étude systématique a montré qu'elle répondait à la formule générale  $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$  pour laquelle elle a pu être isolée.

Les phases  $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$  ont été obtenues en faisant réagir, sous courant d'oxygène, en proportions stœchiométriques, le carbonate alcalin sur un mélange d'anhydride tungstique  $WO_3$  et d'oxyde trivalent  $B_2O_3$  suivant la réaction



Lorsque  $A = K, Rb, Cs$  la réaction est totale après deux traitements thermiques de 15 h à 750°C suivis d'une trempe. Lorsque  $A$  est le thallium le premier traitement a lieu à 550°C, de manière à amorcer la réaction sans pour autant occasionner un départ de  $Tl_2O$ .

L'hygroscopicité des phases obtenues exige une atmosphère rigoureusement anhydre. Le tableau I donne les caractères cristallographiques des phases obtenues.

TABLEAU I.

$AB_{1/3}W_{5/3}O_6$	$a (\pm 0,005) \text{ \AA}$	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{exp}} (\pm 0,03)$
$KAl_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,169	5,69	5,65
$KCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,227	5,70	5,65
$KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,252	5,67	5,64
$RbAl_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,176	6,28	6,26
$RbGa_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,223	6,36	—
$RbCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ (*) .....	10,232	6,28	6,20
$RbFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,256	6,24	6,18
$CsAl_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,189	6,83	6,78
$CsGa_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,238	6,91	—
$CsCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,264	6,79	6,76
$CsFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,289	6,75	6,72
$TlGa_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,224	7,83	—
$TlCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,234	7,73	7,68
$TlFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	10,264	7,68	7,64

(\*) Cette phase a également été isolée par A. Deschavres et coll. (9).

Elles appartiennent toutes au type pyrochlore lacunaire de formule générale  $AB_2O_6$  (groupe spatial  $Fd\bar{3}m$ ,  $O_h^7$ ,  $Z = 8$ ). Le réseau comporte un squelette tridimensionnel constitué d'octaèdres ( $BO_6$ ) plus ou moins déformés liés par leurs sommets de manière à former des tunnels distordus à section hexagonale. Au sein de ces tunnels deux types de sites sont susceptibles d'accueillir les cations  $A$ , qui sont plus gros que les cations  $B$  :

1° le premier est situé au centre d'un hexagone gauche oxygéné (positions 16  $d$ );

2° le second est placé au centre d'un tétraèdre constitué par 4 atomes situés en (16  $d$ ) (positions 8  $b$ ).

Les tailles maximales des ions susceptibles d'occuper ces sites sont respectivement de 1,30 et 1,80 Å (8). On peut donc s'attendre à ce que le rubidium ( $r_{Rb^+} = 1,47$  Å), le césium ( $r_{Cs^+} = 1,67$  Å) et le thallium ( $r_{Tl^+} = 1,47$  Å) se placent en (8  $b$ ), le potassium ( $r_{K^+} = 1,33$  Å) ayant théoriquement la possibilité d'occuper les deux types de sites.

Mais de Pape et coll. (8) ayant montré sur des phases isotypes de formule  $AMM'X_6$  que l'élément alcalin, quelle que soit sa taille, pouvait occuper les deux types de sites, nous avons effectué les calculs des distributions

cationiques pour toutes les phases  $ACr_{1/3}W_{5/3}O_6$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl$ ) en formulant les deux hypothèses simplificatrices suivantes :

1° les ions  $Cr^{3+}$  et  $W^{6+}$  se répartissent statistiquement dans les sites octaédriques;

2° les octaèdres oxygénés sont réguliers, ce qui implique pour les positions (48 *f*) du groupe  $Fd\bar{3}m$ ,  $O_h^7 : x, 1/8, 1/8$ , l'abscisse  $x = 0,3125$ .

TABLEAU II.

$AB_{1/3}W_{5/3}O_6$	A en (8 <i>b</i> ).	A en (16 <i>d</i> ).
$KCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	R = 0,05	R = 0,16
$RbCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	R = 0,10	R = 0,39
$CsCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	R = 0,08	R = 0,59
$TlCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ .....	R = 0,13	R = 0,78

Nous avons utilisé des spectres Debye-Scherrer qui comportent 16 raies. Les résultats sont donnés au tableau II pour les deux hypothèses. Ils montrent sans aucune ambiguïté que dans les quatre phases l'élément alcalin occupe les sites (8 *b*), les plus volumineux.

(\*) Séance du 28 octobre 1970.

(1) R. SALMON, A. CASALOT, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 341.

(2) P. V. KLEVTSOV et L. P. KOSEVA, *Kristallografiya*, 15, 1970, p. 57.

(3) L. G. SILLEN et H. SUNDVALL, *Arkiv. Kemi. Miner. Geol.*, 10, 1943, p. 1.

(4) V. I. SPITSYN et V. K. TRUNOV, *Dokl. Akad. Naouk S. S. S. R.*, 183, 1968, p. 129.

(5) S. V. BORISOV et R. F. KLEVTSOVA, *Kristallografiya*, 13, 1968, p. 517.

(6) Z. YA. POL'SHCHIKOVA et V. K. TRUNOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15, 1970, p. 139.

(7) Y. A. VELIKODNYI, L. M. KOVBA et V. K. TRUNOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14, 1969, p. 1202.

(8) C. JACOBONI, G. COURBION, J. L. FOURQUET, G. GAUTHIER et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1455.

(9) A. DESCHANVRES, G. DESGARDIN, M. HERVIEU, C. MICHEL et B. RAVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7b, 1970, p. 41.

(Service de Chimie minérale structurale  
de la Faculté des Sciences de Bordeaux  
associé au C. N. R. S.,  
351, cours de la Libération,  
33-Talence, Gironde.)