HAL
open science

Le système NiO-TeO2 à 700°C

Guy Perez, Francis Lasserre, Jacques Moret, Bernard Frit

To cite this version:

Guy Perez, Francis Lasserre, Jacques Moret, Bernard Frit. Le système NiO-TeO2 à 700°C. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques, 1971, 272, pp.77-79. hal-00120427

HAL Id: hal-00120427

https://hal.science/hal-00120427v1

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.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 272, p. 77-79 (4 janvier 1971). Série C

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* $NiO-TeO_2$ *à* 700°C. Note (*) de MM. **Guy Perez**, **Francis Lasserre**, **Jacques Moret** et **Bernard Frit**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude du système $NiO-TeO_2$ à 700°C a permis de mettre en évidence deux phases nouvelles de formules $Ni_2Te_3O_8$ et $NiTe_2O_5$, dont les données cristallographiques ont été précisées.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude générale entreprise à Bordeaux sur l'environnement du tellure +IV dans les tellurites. A notre connaissance les seuls travaux d'ordre chimique effectués sur les composés oxygénés du tellure +IV avec les cations divalents de la première famille de transition sont ceux de K. Hanke [(1), (2)] sur le système $ZnO-TeO_2$ et de J. Moret sur le système $CuO-TeO_2$ (5).

Les réactions sont effectuées en tube scellé d'or porté à 700°C, puis trempé, à partir de mélanges d'oxydes NiO et TeO_2 en proportions variables.

TABLEAU I.

$Ni_2Te_3O_8$.

$h\ k\ l$.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	$h\ k\ l$.	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
2 0 0	6,124	6,124	7	5 1 1	2,121	2,121	26
1 1 0	4,787	4,787	51	6 0 $\bar{2}$	2,023	2,021	10
1 1 $\bar{1}$	4,510	4,508	32	2 2 3	1,972	1,973	16
1 1 1	4,321	4,321	5	4 2 $\bar{2}$	1,931	1,931	9
2 0 2	3,883	3,882	46	2 2 $\bar{4}$	1,887	1,886	21
3 1 $\bar{1}$	3,191	3,191	84	4 2 2	1,817	1,817	8
4 0 0	3,061	3,062	5	3 1 5	1,758	1,758	17
1 1 $\bar{3}$		3,059		2 0 6	1,737	1,736	10
3 1 1	2,995	2,998	4	1 3 0	1,717	1,716	13
3 1 $\bar{2}$	2,951	2,951	3	7 1 $\bar{2}$	1,659	1,657	3
1 1 3	2,886	2,888	100	1 3 $\bar{2}$	1,653	1,653	2
4 0 $\bar{2}$		2,884		7 1 $\bar{3}$	1,606	1,606	20
2 0 $\bar{4}$	2,740	2,740	40	6 2 0		1,606	
3 1 $\bar{2}$	2,663	2,662	16	4 2 $\bar{5}$	1,572	1,572	21
0 2 0	2,599	2,600	18	1 1 $\bar{7}$	1,566	1,565	26
4 0 2	2,540	2,539	19	1 3 3	1,550	1,551	5
1 1 $\bar{4}$	2,510	2,509	12	6 0 4		1,550	
1 1 4	2,384	2,381	6	6 2 $\bar{3}$	1,546	1,546	6
2 2 $\bar{1}$	2,372	2,370	25	7 1 4	1,531	1,531	9
5 1 $\bar{1}$	2,233	2,233	7	8 0 0		1,530	
5 1 $\bar{2}$	2,168	2,168	10	0 2 6		1,530	
2 2 2	2,160	2,160	9	0 2 $\bar{6}$		1,530	
0 2 3	2,144	2,143	20	3 3 2	1,513	1,513	24
0 2 $\bar{3}$				1 3 $\bar{4}$	1,484	1,484	10

L'analyse radiocristallographique a permis d'isoler deux nouvelles phases correspondant aux titres molaires $x = NiO/NiO + TeO_2$), 0,33 et 0,40.

1. Étude de la phase $Ni_2Te_3O_8$ (tableau I). — $Ni_2Te_3O_8$ se présente sous forme de poudre verte; le point de fusion congruente se place vers 850°C. Une étude radiocristallographique a été réalisée sur monocristal obtenu par fusion et refroidissement lent. La symétrie est monoclinique. Les paramètres sont : $a = 12{,}393 \pm 0{,}007$ Å; $b = 5{,}200 \pm 0{,}003$ Å; $c = 11{,}495 \pm 0{,}006$ Å; $\beta = 98°73' \pm 0°09'$.

L'examen des diagrammes de Weissenberg des strates $h0l$, $h1l$, $h2l$ conduit aux règles d'existence : hkl, $h + k = 2n$; $h0l$, $l = 2n$ ($h = 2n$). Ces conditions sont compatibles avec le groupe spatial C_s^4, Cc, ou C_{2h}^6, $C\,2/c$. La densité ($d_{exp} = 5{,}73 \pm 0{,}05$) implique quatre motifs $Ni_2Te_3O_8$ par maille ($d_{calc} = 5{,}69$).

Tableau II.

$NiTe_2O_5$.

$h\ k\ l$.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	$h\ k\ l$.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
1 1 1.....	5,460	5,460	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					

Nous avons préparé par ailleurs la phase $Zn_2Te_3O_8 . Ni_2Te_3O_8$ est isotype de $Zn_2Te_3O_8$: les deux phases forment une solution solide sans lacune de miscibilité. Ce résultat confirme d'ailleurs celui obtenu par Hanke [1].

L'action de l'oxygène sur $Ni_2Te_3O_8$ à 900°C conduit au tellurate de nickel Ni_3TeO_6 [4] avec volatilisation de TeO_2 :

$$3\ Ni_2Te_3O_8 + O_2 \rightarrow 2\ Ni_3TeO_6 + 7\ \nearrow TeO_2.$$

2. Étude de la phase $NiTe_2O_5$ (tableau II). — $NiTe_2O_5$ est une poudre de couleur vert-jaune, qui fond de manière non congruente vers 850°C. Un monocristal a cependant pu être isolé.

L'étude radiocristallographique effectuée sur monocristal montre que $NiTe_2O_5$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 8{,}868 \pm 0{,}005$ Å; $b = 8{,}452 \pm 0{,}005$ Å; $c = 12{,}126 \pm 0{,}006$ Å.

L'examen des diagrammes obtenus au goniomètre de précession de Buerger pour les plans $hk0$, $hk1$, $hk2$ et $h0l$ permet de relever les règles d'existence : $0kl$, $k + l = 2n$; $h0l$, $h = 2n$. Elles sont compatibles avec le groupe spatial $Pna2_1$, C_{2v}^{9} ou Pnam, D_{2h}^{16}. La densité expérimentale ($d_{exp} = 5{,}71 \pm 0{,}05$) implique huit motifs $NiTe_2O_5$ par maille ($d_{calc} = 5{,}75$).

$NiTe_2O_5$, dont les paramètres a et b sont voisins, peut être considérée comme une déformation orthorhombique d'un réseau quadratique. Sa structure pourrait alors dériver de celle de la denningite naturelle de formule $(Mn, Ca, Zn)Te_2O_5$ déterminée par J. A. Mandarino, S. J. Williams, R. S. Mitchell ([3]). Celle-ci cristallise dans le système quadratique avec les paramètres : $a = 8{,}82 \pm 0{,}05$ Å; $c = 13{,}04 \pm 0{,}05$ Å.

Son groupe spatial est $P\,4_2/nbc$, D_{4h}^{11}. La maille contient huit motifs élémentaires. L'étude de la structure de $NiTe_2O_5$, qui permettra de confirmer éventuellement cette hypothèse, est actuellement en cours.

L'action de l'oxygène conduit comme dans le cas de $Ni_2Te_3O_8$ au tellurate Ni_3TeO_6.

L'étude du système NiO-TeO_2 effectuée à 700°C permet donc de mettre en évidence les phases originales $Ni_2Te_3O_8$ et $NiTe_2O_5$. Ces composés ont été également préparés à l'état monocristallin par voie hydrothermale.

L'extension aux composés du cobalt est actuellement en cours et fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) K. Hanke, *Naturwiss.*, 53, 1966, p. 273.
(2) K. Hanke, *Naturwiss.*, 54, 1967, p. 199.
(3) J. A. Mandarino, S. J. Williams et R. S. Mitchell, *Canad. Mineralogist*, 7, 1963, p. 443.
(4) G. Bayer, *Z. Kristall.*, 124, 1967, p. 131.
(5) J. Moret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 830.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault*
et *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.*)