



**HAL**  
open science

## Tantalates et oxyfluorotantalates de sodium

Jean-Pierre Chaminade, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

Jean-Pierre Chaminade, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller. Tantalates et oxyfluorotantalates de sodium. *Revue de Chimie Minerale*, 1972, 9, pp.381-402. hal-00125096

**HAL Id: hal-00125096**

**<https://hal.science/hal-00125096>**

Submitted on 17 Apr 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.

# Tantalates et oxyfluorotantalates de sodium

par

Jean-Pierre CHAMINADE, Michel POUCHARD  
et Paul HAGENMULLER

Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I  
associé au C. N. R. S., 351 cours de la Libération, 33-Talence

RÉSUMÉ. — L'étude d'une partie du système pseudoquaternaire Na-Ta<sup>V</sup>-O-F a permis de mettre en évidence et de préciser les données structurales de neuf phases nouvelles : une phase orthorhombique de structure apparentée à celle de Ta<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F (b. t.) et caractérisée par un très large domaine de non stœchiométrie — une phase NaTa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub> — une phase quadratique Na<sub>x</sub>TaO<sub>2+x</sub>F<sub>1-x</sub> dont le réseau dérive progressivement de celui du métatantalate NaTaO<sub>3</sub> — une phase Na<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> dont le réseau de symétrie monoclinique dérive de celui d'un pyrochlore — une phase quadratique, de type TKWB, caractérisée par un domaine d'existence qui s'étend entre les compositions Na<sub>2</sub>Ta<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>O<sub>19</sub>F<sub>4</sub> — les phases orthorhombiques NaTa<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F, Na<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F<sub>5</sub> et Na<sub>4</sub>Ta<sub>5</sub>O<sub>10</sub>F<sub>9</sub> — ainsi qu'une phase monoclinique NaTaO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Une nouvelle indexation du tantalate Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> a par ailleurs été proposée.

## Tantalates and oxyfluorotantalates of sodium

SUMMARY. — Partial investigation of the pseudoquaternary system Na-Ta<sup>V</sup>-O-F shows off and allows to specify the structural data of nine new phases : an orthorhombic phase with a Ta<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F (low temp.) parent structure and a wide range of non stoichiometry — a phase NaTa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F<sub>2</sub> — a tetragonal Na<sub>x</sub>TaO<sub>2+x</sub>F<sub>1-x</sub> phase the lattice of which progressively derives from the NaTaO<sub>3</sub> metatantalate one — a Na<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> phase the monoclinic lattice of which derives from the pyrochlore one — a TKWB-type tetragonal phase with an existence range from Na<sub>2</sub>Ta<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F<sub>2</sub> to Na<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>O<sub>19</sub>F<sub>4</sub> — the three orthorhombic phase NaTa<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F, Na<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F<sub>5</sub> and Na<sub>4</sub>Ta<sub>5</sub>O<sub>10</sub>F<sub>9</sub> — and a monoclinic phase NaTaO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. A new indexation is proposed for the tantalate Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub>.

Les études antérieures relatives aux tantalates et fluorotantalates V de sodium sont peu nombreuses, les résultats mentionnés sont souvent contradictoires. Il semblait intéressant de préciser les rares données bibliographiques et d'ouvrir un nouveau champ d'investigations en étudiant systématiquement l'influence de la substitution anionique oxygène-fluor sur ces phases. Ce mémoire porte sur l'étude chimique et radiocristallographique de tantalates V de sodium et de phases oxyfluorées susceptibles d'apparaître dans le système pseudoquaternaire sodium-tantale V-oxygène-fluor [1].

## 1. Travaux antérieurs

Les résultats obtenus par les auteurs antérieurs sur le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$  sont consignés au tableau I.

La diversité de ces résultats nous a amenés à étudier à nouveau la droite de composition  $\text{NaTaO}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

TABLEAU I

Phases	Références		
	B. W. King et coll. [2]	A. Reisman [3]	C. D. Whiston et A. J. Smith [4]
$\text{Na}_3\text{TaO}_4$ .....	Hexagonal $a = 16,40 \text{ \AA}$ $c = 16,81$	-	Monoclinique $a = 12,23 \text{ \AA}$ $b = 12,85$ $c = 5,732$ $\beta = 121,5^\circ$
$\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ .....	Quadratique $a = 7,806 \text{ \AA}$ $c = 7,66$	Orthorhombique $a = 6,00 \text{ \AA}$ $b = 7,66$ $c = 5,08$	Quadratique $a = 7,86 \text{ \AA}$ $c = 7,152$
$\text{NaTa}_3\text{O}_8$ .....	Quadratique $a = 7,795 \text{ \AA}$ $c = 7,60$	Orthorhombique $a = 7,74 \text{ \AA}$ $b = 7,74$ $c = 5,97$	-
$\text{Na}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ .....	-	-	Quadratique $a = 12,5 \text{ \AA}$ $c = 3,92$

Trois fluotantalates ont également été signalés antérieurement.  $\text{Na}_3\text{TaF}_8$  a été mis en évidence par J. L. Hoard et coll. [5]. Cet octofluotantalate cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :  $a = 11,52 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,38 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,21 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120,55^\circ$ .

R. E. Eberts et F. X. Pink [6] ont isolé un hexafluotantalate de sodium  $\text{NaTaF}_6$  de symétrie cubique et de paramètre :  $a = 8,27 \text{ \AA}$ , et un heptafluotantalate  $\text{Na}_2\text{TaF}_7$  isotype du dérivé homologue du potassium et qui cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :  $a = 5,40 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,83 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,98 \text{ \AA}$ .

## 2. La droite de composition $\text{NaTaO}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$

Le métatantalate de sodium et l'oxyde de tantale mélangés en proportions convenables sont pastillés afin d'assurer une meilleure réactivité. Les traitements thermiques ont été réalisés à l'air en creuset d'alumine

jusqu'à équilibre, à des températures comprises entre 900 et 1300°C. Une pesée de l'échantillon avant et après réaction permet de contrôler l'absence de volatilisation de l'oxyde Na<sub>2</sub>O.

Nous avons mis deux phases en évidence Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> et Na<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>O<sub>21</sub>, la première dès 900°C, la seconde à 1300°C.

Le diffractogramme de Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> n'a pu être indexé avec les paramètres des auteurs antérieurs. Par contre, la phase Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> obtenue présente de grandes similitudes avec la phase Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> préparée par S. Andersson [7]. Nous avons pu l'indexer en effet dans une maille monoclinique avec les paramètres suivants :  $a = 10,760 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,200 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,720 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,35^\circ$  (Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>,  $a = 10,840 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,162 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,745 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,22^\circ$ ).

Toutefois l'analyse précise du diffractogramme montre qu'à une seule raie correspondent souvent plusieurs indexations possibles, suggérant ainsi une maille de plus grande symétrie.

Très récemment, L. Jahnberg [8] décrivant les structures de Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> et CaTa<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, signalait également l'existence de la phase homologue

TABLEAU II

Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

$h$	$k$	$i$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h$	$k$	$i$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$
0	0	0	6...	6,10	6,11	50	1	2	$\bar{3}$	7...	1,894	1,894	<5
0	1	$\bar{1}$	2...	5,16	5,16	45	1	2	$\bar{3}$	8...	1,859	1,858	<5
0	1	$\bar{1}$	4...	4,63	4,64	10	0	3	$\bar{3}$	0...	1,792	1,792	23
0	1	$\bar{1}$	8...	3,487	3,487	5	1	2	$\bar{3}$	10...	1,777	1,777	<5
0	0	0	12...	3,054	3,055	47	0	2	$\bar{2}$	16...	1,743	1,744	<5
1	1	$\bar{2}$	3...	3,009	3,008	100	1	2	$\bar{3}$	11...	1,734	1,735	<5
1	1	$\bar{2}$	6...	2,767	2,767	80	0	1	$\bar{1}$	20...			
0	2	$\bar{2}$	4...	2,580	2,579	7	0	3	$\bar{3}$	6...	1,720	1,720	5
1	1	$\bar{2}$	9...	2,469	2,469	25	1	1	$\bar{2}$	18...	1,702	1,703	30
0	1	$\bar{1}$	14...	2,354	2,354	<5	2	1	$\bar{3}$	13...	1,649	1,649	<5
0	2	$\bar{2}$	8...	2,319	2,319	5	1	2	$\bar{3}$	14...	1,605	1,605	<5
0	2	$\bar{2}$	10...	2,169	2,168	<5	0	3	$\bar{3}$	12...	1,546	1,546	23
0	0	0	18...	2,035	2,036	5	2	2	$\bar{4}$	3...	1,540	1,539	15
1	2	$\bar{3}$	0...	2,032	2,032	<5	2	1	$\bar{3}$	16...	1,521	1,520	12
1	2	$\bar{3}$	1...	2,029	2,029	7	0	2	$\bar{2}$	20...	1,514	1,514	6
1	2	$\bar{3}$	2...	2,019	2,019	<5	2	2	$\bar{4}$	6...	1,504	1,504	7
1	2	$\bar{3}$	5...	1,958	1,958	5	1	3	$\bar{4}$	2...	1,486	1,486	5
1	1	$\bar{2}$	15...	1,920	1,921	20	1	3	$\bar{4}$	5...	1,461	1,461	<5

$\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ , pour laquelle elle proposait une maille rhomboédrique de paramètres :  $a = 12,722 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 28,25^\circ$  et de groupe spatial  $R\bar{3}c$ ,  $D_{3d}^6$ .

De notre côté nous n'avons pu indexer cette phase que dans le système hexagonal avec les paramètres :  $a = 6,208 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ,  $c = 36,659 \pm 0,010 \text{ \AA}$ .

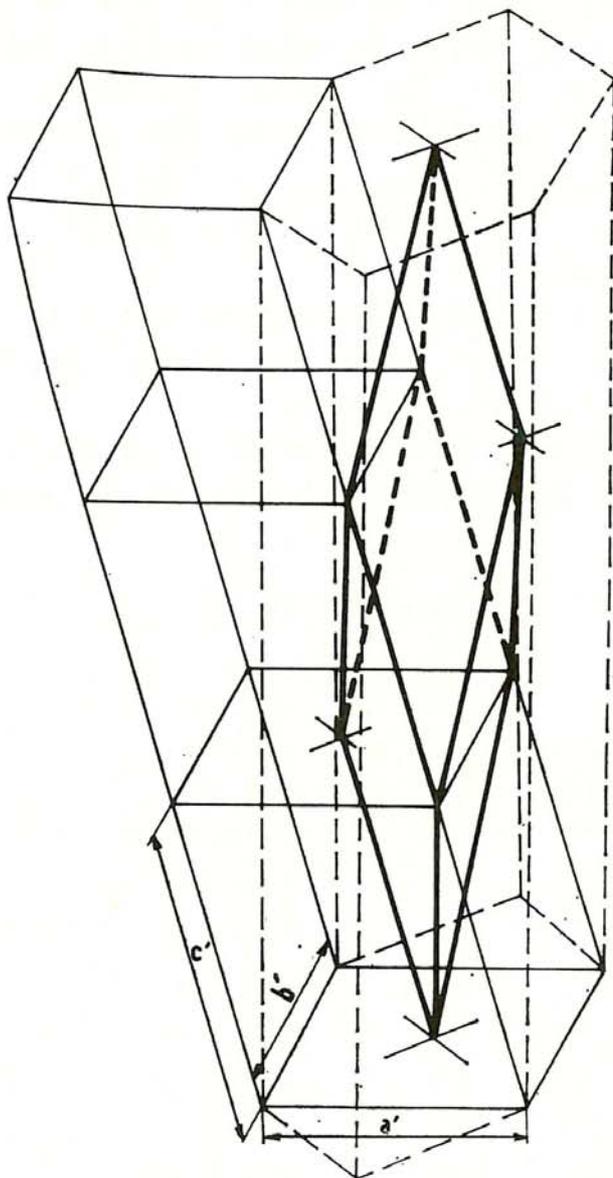


Fig. 1. — Passage de la maille monoclinique aux mailles hexagonale et rhomboédrique de  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ .

Maille monoclinique :  $a' = 10,76 \text{ \AA}$ ;  $b' = 6,20 \text{ \AA}$ ;  $c' = 12,72 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 106,35^\circ$ ;  $\frac{a}{b'} \simeq \sqrt{3}$ ;

Maille hexagonale :  $a = 6,208 \text{ \AA} \simeq b'$ ;  $c = 36,659 \text{ \AA} \simeq 3 c' \sin \beta$ ;

Maille rhomboédrique :  $a = 12,734 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 28,21^\circ$ .

Les extinctions systématiques relevées sur les diffractogrammes ne correspondent pas en effet à celles du groupe  $R\bar{3}c$ ,  $D_{3d}^6$  proposé par Jahnberg.

Nous avons regroupé au tableau II les distances réticulaires et les indexations relatives à la maille hexagonale.

La densité mesurée ( $d_{\text{mes}} = 7,67 \pm 0,03$ ) est en bon accord avec la densité théorique ( $d_{\text{calc}} = 7,881$ ); elle impose six motifs  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  par maille hexagonale.

Sur la figure 1, nous montrons les relations entre la maille monoclinique primitivement choisie, la maille rhomboédrique et la maille hexagonale que nous mentionnons.

La structure de  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  qui apparaît ainsi comme plus symétrique que celle de son homologue  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , peut être décrite également comme formée de couches de bipyramides pentagonales ( $\text{TaO}_7$ ), liées entre elles par des arêtes communes d'une manière analogue à celles rencontrées dans  $\text{U}_3\text{O}_8\alpha$  et  $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$  de basse température; les couches sont reliées entre elles par des atomes de tantale et de sodium en coordination octaédrique.

Le second tantalate, de formule  $\text{Na}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ , présente une grande similitude de spectre X avec la phase quadratique  $\text{K}_{0,60}\text{WO}_3$  décrite par A. Magnéli [9] [TKWB (1)].

Cependant, une étude plus fine réalisée avec une chambre Guinier montre la présence de raies supplémentaires de faible intensité impliquant une surstructure et le triplement du paramètre  $b$ .  $\text{Na}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$  a été indexé dans une maille orthorhombique de paramètres (tableau III) :

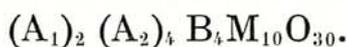
$$a = a' = 12,430 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad b = 3 a' = 37,290 \pm 0,015 \text{ \AA}, \\ c = c' = 3,900 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Les règles d'existence relevées sur le diagramme de poudre :

$$0kl : k = 2n, \quad h0l : h = 2n$$

imposent une symétrie au moins égale à celle des groupes  $Pba2$ ,  $C_{2v}^8$  et  $Pbam$ ,  $D_{2h}^9$ .

Le réseau comporte un arrangement d'octaèdres légèrement distordus ( $\text{WO}_6$ ) liés entre eux par des sommets communs, les octaèdres laissant entre eux des cavités de trois types que nous appellerons  $A_1$ ,  $A_2$  et B, caractérisées par les coordinences 12, 15 et 9. Juxtaposées l'une au-dessus de l'autre dans la direction de l'axe  $c$ , les larges cavités  $A_1$  et  $A_2$  forment de véritables tunnels où viennent s'insérer les gros atomes métalliques tels que le sodium et le potassium; les sites B à coordinence 9, beaucoup plus petits ne sauraient être occupés que par des éléments de taille plus restreinte, tel que le lithium. La formule structurale des phases de type TKWB s'écrit généralement :




---

(1) TKWB (tetragonal potassium tungsten bronzes) est le sigle utilisé par les auteurs anglophones pour désigner la structure des bronzes quadratiques de potassium et de tungstène décrite pour la première fois par A. Magnéli.

TABLEAU III



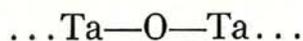
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	$\frac{I}{I_0}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	$\frac{I}{I_0}$				
1	2	0...	10,33	10,33	<5	1	6	1...	3,193	{ 3,193 }	7				
0	4	0...	9,30	9,32	<5	2	3	1...							
1	3	0...	8,81	8,79	<5	0	12	0...	3,108	{ 3,108 }	5				
1	4	0...	7,45	7,46	<5	4	0	0...	3,105	{ 3,105 }	7				
1	5	0...	6,41	6,40	<5	1	12	0...	3,011	3,012	70				
2	1	0...	6,14	6,12	<5	4	3	0...							
1	6	0...	5,58	{ 5,56 }	12	3	9	0...	2,928	2,929	20				
2	3	0...				{ 5,55 }	2	6	1...	2,915	2,917	10			
2	4	0...	5,17	5,17	<5	3	1	1...	2,830	2,830	<5				
2	6	0...	4,39	4,39	<9	4	6	0...	2,770	{ 2,777 }	50				
3	1	0...	4,13	4,11	5	1	9	1...							
2	7	0...	4,04	{ 4,04 }	5	0	10	1...	2,695	2,695	<5				
3	2	0...				{ 4,04 }	2	9	1...	2,582	{ 2,583 }	45			
1	9	0...	3,929	{ 3,932 }	68	3	6	1...	{ 2,582 }	0	12		1...	2,430	{ 2,430 }
3	3	0...				{ 3,927 }	4	0	1...	2,430	{ 2,429 }	5			
0	0	1...	3,900	3,900	100	1	12	1...	2,384	{ 2,385 }	30				
0	10	0...	3,731	3,730	<5	4	3	1...				{ 2,384 }	35		
1	1	1...	2,702	3,702	<5	3	9	1...	2,342	2,342	7				
1	2	1...	3,648	3,649	<5	2	12	1...	2,264	{ 2,264 }	9				
3	5	0...	3,619	3,619	<5	4	6	1...				{ 2,262 }	5		
0	4	1...	3,600	3,598	<5										
3	6	0...	3,447	3,447	70										

Dans le cas de Na<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>O<sub>21</sub>, le triplement du paramètre *b* du réseau fondamental impose une formule structurale : [(A<sub>1</sub>)<sub>2</sub> (A<sub>2</sub>)<sub>4</sub> B<sub>4</sub>M<sub>10</sub>X<sub>30</sub>]<sub>3</sub>.

Une mesure précise de densité conduit à la valeur  $d_{mes} = 7,56 \pm 0,03$ , celle-ci impose pour la maille orthorhombique la formule statistique Na<sub>9</sub>Ta<sub>36</sub>O<sub>94,5</sub>. La formule chimique Na<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>O<sub>21</sub> de ce tantalate, dans lequel le rapport O/Ta ne correspond pas à 3 comme dans la phase K<sub>0,60</sub>WO<sub>3</sub>, implique une modification importante du réseau TKWB.

Nous disposons de 6 tunnels à section carrée et de 12 tunnels à section pentagonale pour répartir les 9 atomes de sodium, les 6 atomes de tantale et les 4,5 atomes d'oxygène excédentaires, les sites B n'étant pas assez spacieux pour contenir Na<sup>+</sup> ou Ta<sup>5+</sup>.

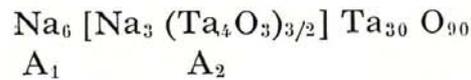
Si l'on suppose que chacun des 6 sites A<sub>1</sub> de coordinence 12 est occupé par un atome de sodium, il reste donc pour les 12 sites A<sub>2</sub>, de coordinence 15, 3 atomes de sodium, 6 atomes de tantale et 4,5 atomes d'oxygène; ces derniers constituent alors les chaînons :



qui se développent dans le tunnel  $A_2$  selon l'axe  $c$ , le rapport Ta/O conditionnant leur longueur dans les limites :

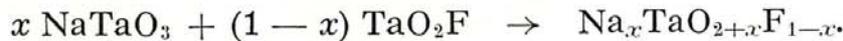
- Ta/O = 1/2 : groupement  $TaO_2$  isolés;
- Ta/O = 1 : chaînons infinis;
- Ta/O = 2 : groupements  $Ta_2O$  isolés.

Dans le cas de  $Na_2Ta_8O_{21}$ , le rapport Ta/O est égal à 1,33 au sein des chaînons. Leur formule globale  $(Ta_4O_3)_n$  peut, soit s'interpréter comme une longueur moyenne, soit correspondre à des chaînons tous identiques, 4 atomes de tantale étant séparés par 3 atomes d'oxygène. L'observation par N. C. Stephenson [10] de chaînons de formule  $(Nb_4O_3)$  lors de l'étude d'une phase de structure voisine  $9 Nb_2O_5$ ,  $16 WO_3$  pourrait valider cette seconde hypothèse. La phase  $Na_2Ta_8O_{21}$  peut s'écrire sous la forme :



### 3. La droite de composition $NaTaO_3$ - $TaO_2F$

L'étude du système  $Na_xTaO_{2+x}F_{1-x}$  a été effectuée par synthèse directe en tube scellé d'or à 700°C selon la réaction :



L'étude radiocristallographique des échantillons obtenus après trempe conduit aux résultats suivants (*fig. 2*) :

- $0 < x < 0,125$  : un domaine biphasé caractérisé par la coexistence des spectres X de l'oxyfluorure  $TaO_2F$  et d'une phase A;
- $0,125 \leq x \leq 0,17$  : un domaine monophasé où seul subsiste le spectre de la phase A;
- $0,17 < x \leq 0,27$  : un domaine biphasé où coexistent la phase A précédente et une nouvelle phase que nous appellerons B;
- $0,27 < x < 0,29$  : un domaine triphasé où coexistent la phase A, la phase B et une nouvelle phase C;
- $0,29 < x < 0,33$  : un domaine triphasé où l'on observe A, C et une nouvelle phase D qui n'existe que pour la composition  $Na_{0,33}TaO_{2,33}F_{0,66}$ ;
- $x = 0,33$  : la phase D seule;
- $0,33 < x < 0,35$  : un domaine triphasé où sont présentes la phase D, une phase E de type TKWB et une phase que nous appellerons F;
- $0,35 \leq x \leq 0,42$  : un domaine biphasé où coexistent la phase E et la phase F;
- $0,42 < x < 0,50$  : un domaine triphasé où sont présentes la phase E, la phase F et une nouvelle phase G;

- $0,50 < x < 0,66$  : un autre domaine triphasé avec la phase E, la phase G et le tantalate  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ;
- $0,66 < x < 0,95$  : un domaine triphasé avec la phase G, le tantalate  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  et une phase quadratique H qui dérive de  $\text{NaTaO}_3$ ;
- $0,95 \leq x \leq 1$  : un domaine monophasé relatif à la phase H.

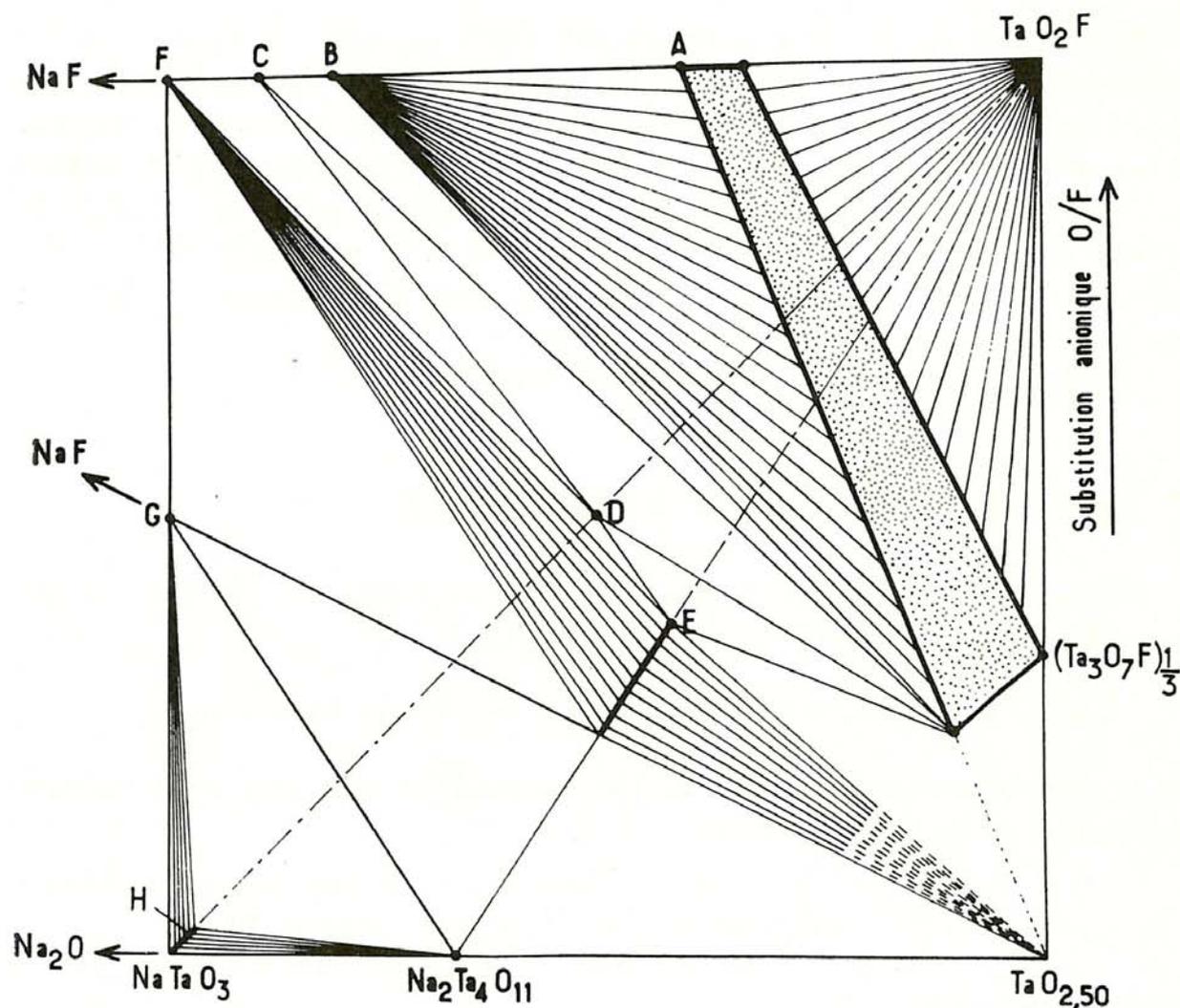


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre relatif à une partie du système Na-Ta-O-F à 700°C.

La complexité de ce système et la présence de nombreux domaines biphasés et triphasés qui excluent la localisation de certaines des phases observées sur la droite de composition  $\text{NaTaO}_3$ - $\text{TaO}_2\text{F}$  nous ont amenés à étudier de nouvelles droites afin de préciser leur formule. Nous avons étudié en particulier les droites de composition  $\text{NaF}$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaF}$ - $\text{TaO}_2\text{F}$  et  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ - $\text{TaO}_2\text{F}$ .

Nous ne mentionnerons cependant dans ce paragraphe que les phases localisées sur la droite  $\text{NaTaO}_3$ - $\text{TaO}_2\text{F}$ , c'est-à-dire les phases A, D et H.

a. *La phase A.* — Cette phase du système  $\text{Na}_x\text{TaO}_{2+x}\text{F}_{1-x}$  est obtenue pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0,13 et 0,166.  $\text{Na}_{0,16}\text{TaO}_{2,16}\text{F}_{0,84}$

crystallise dans le système orthorhombique. La comparaison de son spectre avec celui de la variété basse température de l'oxyfluorure  $Ta_3O_7F$  a permis de conclure à leur isotypie et de proposer également l'un des groupes spatiaux :

$C 222$ ,  $C mm 2$  et  $C mmm$

Les paramètres cristallins correspondent d'ailleurs, aux erreurs expérimentales près, à ceux de  $Ta_3O_7F$  [12] :  $a = 6,478 \pm 0,003 \text{ \AA}$  ;  $b = 10,497 \pm 0,005 \text{ \AA}$  ;  $c = 3,907 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

La densité observée ( $d_{mes} = 7,20 \pm 0,03$ ) diffère cependant notablement de celle de l'oxyfluorure de basse température ( $d_{mes} = 8,35$ ).

La similitude des paramètres de  $Na_{0,16}Ta(O, F)_3$  et de  $Ta_3O_7F$  pose évidemment le problème suivant :

La phase A est-elle bien une phase pure ou un mélange de deux phases dont une seule apparaîtrait par analyse radiocristallographique? La synthèse de ces compositions s'effectuant en tube scellé d'or, sans variation de masse, exclut le départ d'une phase volatile laissant comme résidu l'oxyfluorure  $Ta_3O_7F$ .

On peut cependant supposer l'existence à côté de  $Ta_3O_7F$  d'une phase Z amorphe.

Un certain nombre d'arguments nous permet de rejeter cette hypothèse :

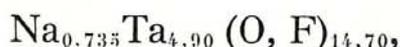
— l'examen microscopique des échantillons obtenus caractérise une phase homogène et bien cristallisée;

— la mise en évidence d'une phase de type  $Ta_3O_7F$  a pu être réalisée non seulement dans le système  $NaTaO_3-TaO_2F$ , mais encore dans les systèmes  $KTaO_3-TaO_2F$ ,  $RbTaO_3-TaO_2F$  et  $CsTaO_3-TaO_2F$  [11]. Elle supposerait donc l'existence d'une même phase amorphe dans tous ces systèmes;

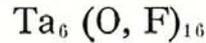
— La transformation allotropique de  $Ta_3O_7F$  (variété basse température de type  $U_3O_8\alpha \rightarrow$  variété haute température de type  $LiNb_6O_{15}F$ ) ([13], [14]) observée vers  $900^\circ C$  pour l'oxyfluorure n'a pu être mise en évidence dans le cas de  $Na_{0,16}Ta(O, F)_3$  même après chauffage prolongé jusqu'à  $1150^\circ C$ .

La présence enfin sur le diffractogramme de  $Na_{0,16}Ta(O, F)_3$  de raies supplémentaires, de faible intensité, toutes compatibles cependant avec les paramètres et les groupes d'espace possibles pour  $Ta_3O_7F$ , montre par surcroît que la phase A diffère très légèrement de l'oxyfluorure (tableau IV).

La valeur observée de la densité ( $d_{mes} = 7,20 \pm 0,03$ ) conduit pour la maille élémentaire à la formule statistique :



la comparaison de celle-ci avec celle de la forme basse température de l'oxyfluorure  $Ta_3O_7F$  ( $Z = 2$ ) :



suppose l'apparition dans le réseau de lacunes de tantale et d'oxygène dans un rapport  $O/Ta = 1,18$ ; ces lacunes, créant dans le réseau compact de  $Ta_3O_7F$  de véritables canaux à section pentagonale, de longueur limitée,

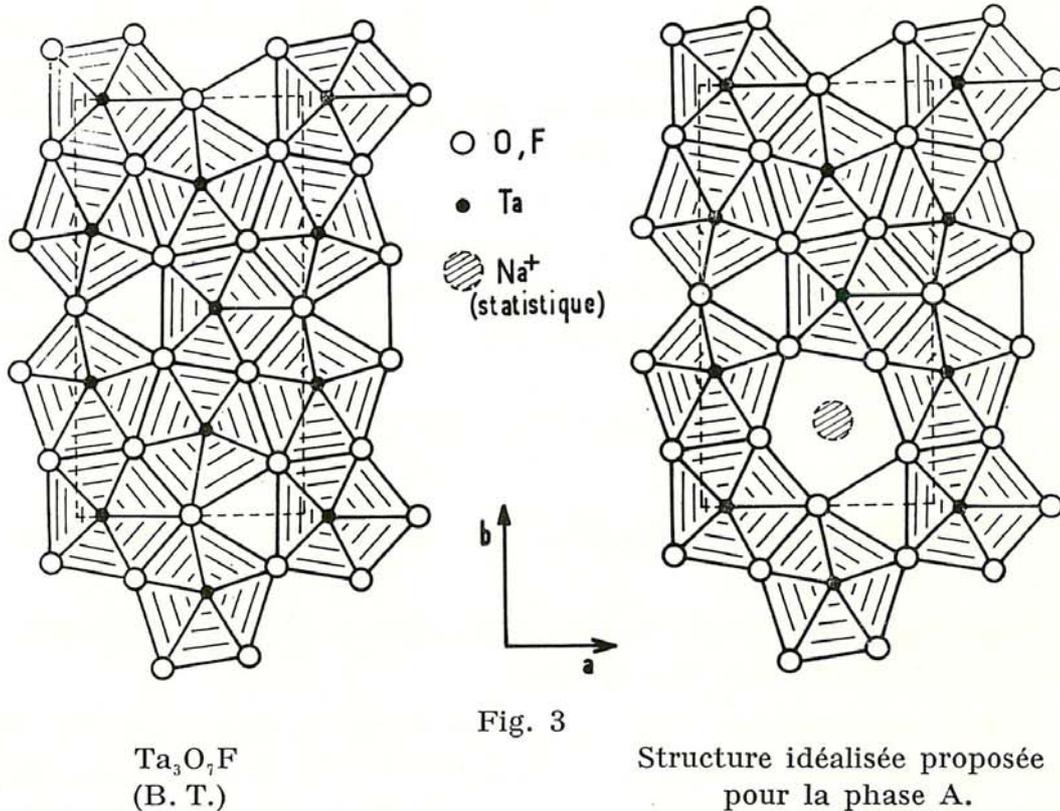


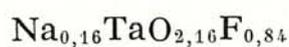
Fig. 3

puisque  $O/Ta \neq 1$  (fig. 3), permettent alors l'insertion d'atomes de sodium en coordination 16, 0,735 Na pour 1,10 Ta enlevés dans le cas de la phase  $Na_{0,16}Ta(O, F)_3$ .

*b. La phase D.* — La phase qui ne semble pas posséder de domaine d'homogénéité, est localisée sur la droite  $NaTaO_3$ - $TaO_2F$  pour la composition  $Na_{0,33}TaO_{2,33}F_{0,66}$ . Il lui correspond la formule  $NaTa_3O_7F_2$ . Nous n'avons pu jusqu'à présent obtenir de monocristaux; en l'absence d'isotypie avec des phases de même formulation, nous ne pouvons proposer d'indexation. Le tableau V réunit les distances réticulaires observées et les intensités correspondantes.

*c. La phase H.* — Cette phase H dérive du métatantalate de sodium  $NaTaO_3$ , dont la structure présente une symétrie orthorhombique avec les paramètres [15] :  $a = 5,513 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,750 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,494 \text{ \AA}$ . La maille perovskite multiple comporte quatre groupements  $NaTaO_3$ .

TABLEAU IV



$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$\frac{I}{I_0}$	$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$\frac{I}{I_0}$
1 1 0...	5,51	5,51	<5	1 5 1...	1,778	1,778	5
0 2 0...	5,24	5,24	5	0 6 0...	1,749	1,749	9
0 0 1...	3,908	3,907	100	2 0 2...	1,673	1,673	16
2 0 0...	3,238	3,239	55	3 3 1...	1,663	1,663	22
1 1 1...	3,187	3,187	<5	1 3 2...	1,649	1,649	22
0 2 1...	3,133	3,134	<5	4 0 0...	1,619	1,620	8
1 3 0...	3,078	3,078	80	0 6 1...	1,597	1,597	9
2 2 0...	2,756	2,756	<5	0 4 2...	1,5671	1,5669	<5
0 4 0...	2,625	2,624	5	2 6 0...	1,5395	1,5393	7
2 0 1...	2,494	2,493	34	3 5 0...	1,5050	1,5052	<5
1 3 1...	2,418	2,418	48	4 0 1...	1,4963	1,4961	8
0 4 1...	2,177	2,178	<5	1 7 0...	1,4604	1,4609	5
2 4 0...	2,039	2,039	8	2 6 1...	1,4319	1,4321	7
1 5 0...	1,997	1,997	5	2 4 2...	1,4106	1,4108	7
0 0 2...	1,953	1,953	19	3 5 1...	1,4046	1,4046	<5
3 3 0...	1,838	1,838	22	1 5 2...	1,3966	1,3965	<5
2 4 1...	1,808	1,808	7	1 7 1...	1,3689	1,3684	5

L'apparition de lacunes de sodium dans le réseau du métatantalate et la substitution d'atomes d'oxygène par des atomes de fluor laissant le tantale à son degré d'oxydation maximal + V entraînent progressivement un accroissement de symétrie qui, pour  $x = 0,95$ ,

TABLEAU V



$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$\frac{I}{I_0}$						
13,80	30	2,794	5	2,225	<5	1,707	5
6,90	50	2,774	<5	2,169	5	1,689	5
4,61	100	2,651	<5	2,023	<5	1,664	5
4,45	5	2,558	<5	1,982	47	1,622	12
3,46	100	2,506	11	1,947	<5	1,607	8
3,23	15	2,421	19	1,836	11	1,584	12
3,21	25	2,366	<5	1,750	<5	1,555	5
3,062	46	2,295	<5	1,737	10	1,530	6
2,906	5						

TABLEAU VI

$\text{Na}_{0,95}\text{TaO}_{2,95}\text{F}_{0,05}$				$\text{NaTaO}_3$			
$h$	$k$	$l$	$\frac{I}{I_0}$	$h$	$k$	$l$	$\frac{I}{I_0}$
$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$			$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$		
0 1 0...	3,892	3,897	100	1 0 1...	3,891	3,891	100
0 1 0...		3,892		0 2 0...	3,875	3,875	
1 1 0...	2,754	2,756	80	2 0 0...	2,756	2,756	80
0 1 1...		2,754		0 0 2...	2,746	2,747	70
1 1 1...	2,249	2,249	10	1 2 1...		2,746	
0 2 0...	1,946	1,948	25	2 2 0...	2,246	2,246	12
0 0 2...		1,946		0 2 2...	2,241	2,241	15
1 2 0...	1,742	1,743	30	2 0 2...	1,946	1,946	27
0 2 1...		1,742		0 4 0...	1,937	1,937	20
0 1 2...		1,741		3 0 1...	1,742	1,743	32
1 2 1...	1,589	1,590	20	2 2 2...	1,739	1,738	22
1 1 2...		1,589		1 0 3...		1,738	
2 2 0...	1,376	1,378	12	1 4 1...	1,734	1,734	15
0 2 2...		1,377		3 2 1...	1,589	1,589	20
0 3 0...	1,299	1,299	12	1 2 3...	1,586	1,586	24
2 2 1...		1,299		2 4 0...		1,585	
0 0 3...	1,297	1,297	10	0 4 2...	1,583	1,583	19
1 3 0...	1,232	1,232	7	4 0 0...	1,378	1,378	10
0 3 1...		1,231		1,231	7	0 0 4...	1,373
0 1 3...	1,231	1,231	7	2 4 2...	1,373	1,373	

devient quadratique avec les paramètres (tableau VI) :

$$a = 3,897 \pm 0,002 \text{ Å}; \quad c = 3,892 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

Ce résultat est en bon accord avec les données récentes concernant la substitution oxygène/fluor dans les réseaux distordus de certains oxydes de transition ([16], [17], [18]).

#### 4. La droite de composition $\text{NaF-Ta}_2\text{O}_5$

L'étude de cette droite a permis de mettre en évidence trois phases inédites :  $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$  (phase G),  $\text{Na}_2\text{Ta}_6\text{O}_{15}\text{F}_2$  (phase E) et à 1100°C une phase de composition  $\text{NaTa}_6\text{O}_{15}\text{F}$ .

*a. La phase G.* — La phase G, de formule  $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$  présente une formule de type  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$  et nous avons cherché à l'indexer par isotypie avec des composés de même formulation. Les phases de type  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$  mentionnées par les auteurs antérieurs cristallisent dans le système cubique ou pseudo-cubique de type pyrochlore — il en est ainsi pour

$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (cubique) ou  $\text{Pb}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  (rhomboédrique) — ou encore dans le système orthorhombique de type wébérite (c'est le cas de  $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$  ou de  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ).

L'obtention d'un monocristal a permis une étude cristallographique sur goniomètre de précession de Buerger <sup>(2)</sup>.  $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$  cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :  $a = 12,771 \pm 0,005 \text{ \AA}$  ;

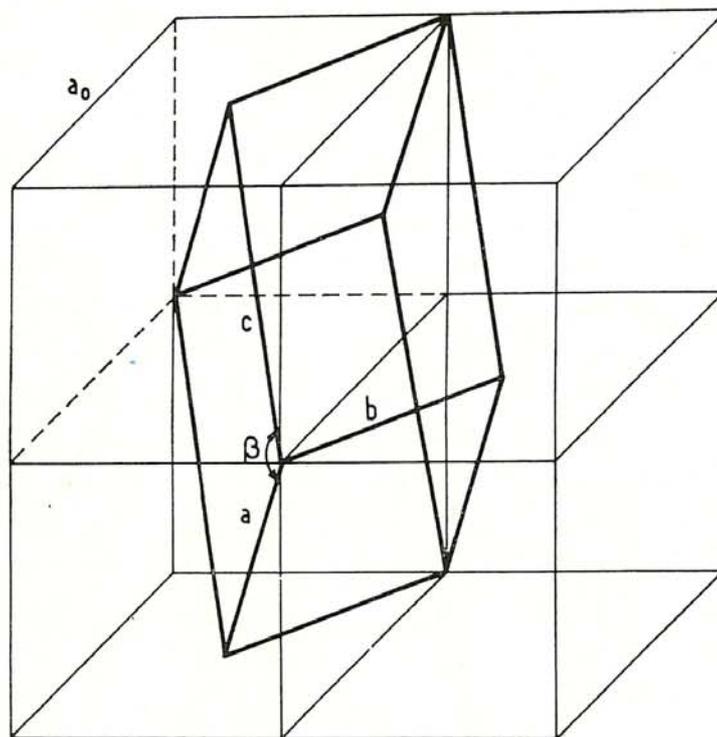


Fig. 4. — Relations entre la maille d'un pyrochlore cubique et celle de la phase  $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$ .

$b = 7,428 \pm 0,004 \text{ \AA}$  ;  $c = 12,860 \pm 0,005 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 108,79^\circ \pm 0^\circ,05$ . Les raies de diffraction obéissent aux règles d'existence :

$$hkl : h + k = 2n ; \quad h0l : l = 2n$$

impliquant l'un des groupes spatiaux  $C 2/c$ ,  $C_2^6$  et  $C c$ ,  $C_s^4$ .

La densité mesurée ( $d_{\text{mes}} = 6,02 \pm 0,03$ ) est en bon accord avec la densité calculée ( $d_{\text{calc}} = 6,048$ ), elle impose huit motifs par maille.

Nous avons représenté à la figure 4 les relations liant cette maille monoclinique à la maille cubique de type pyrochlore.

Si nous appelons  $a_0$  le paramètre de la maille cubique du pyrochlore, nous avons, en effet :

$$— a \simeq c \simeq \frac{a_0 \sqrt{3}}{\sqrt{2}}, \text{ soit la distance joignant un sommet du cube}$$

au milieu de la face opposée;

<sup>(2)</sup> Nous remercions M. G. Perez pour l'aide qu'il nous a apportée au cours de l'étude de cette phase.

—  $b = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ , soit la demi-diagonale d'une face;

— l'angle  $\beta$  mesuré entre ces deux directions est très peu différent de  $110^\circ$ .

Le tableau VII rassemble les distances réticulaires, les indexations et les intensités relatives.

TABLEAU VII



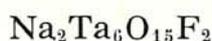
$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$\frac{I}{I_0}$	$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$\frac{I}{I_0}$
1 1 0...	6,32	6,32	50	1 1 4...	2,576	2,578	5
0 0 2...	6,08	6,08	100	2 0 4...	2,424	2,423	<5
1 1 $\bar{1}$ ...		6,05		4 0 2...	2,415	2,415	<5
2 0 0...		6,05		1 3 $\bar{1}$ ...	2,409	2,409	5
1 1 1...	5,26	5,26	15	2 2 $\bar{4}$ ...	2,406	2,406	5
1 1 $\bar{2}$ ...	4,81	4,81	20	4 2 $\bar{2}$ ...	2,398	2,398	<5
1 1 2...	4,06	4,06	6	3 1 3...	2,359	2,358	<5
1 1 $\bar{3}$ ...	3,714	3,714	10	0 2 4...	2,356	2,354	<5
0 2 1...	3,554	3,552	6	4 2 0...	2,343	2,344	<5
3 1 0...	3,547	3,543	9	2 2 3...	2,314	2,313	<5
3 1 1...	3,168	3,169	47	1 1 5...	2,154	2,154	<5
3 1 $\bar{3}$ ...		3,147		3 3 $\bar{1}$ ...	2,140	2,140	<5
0 0 4...	3,043	3,044	100	4 2 $\bar{4}$ ...	2,134	2,133	5
2 2 $\bar{2}$ ...	3,022	3,024	100	3 3 $\bar{2}$ ...	2,105	2,106	5
4 0 0...		3,022		1 1 $\bar{6}$ ...	2,033	2,034	8
2 2 1...	2,943	2,944	<5	2 2 4...	2,029	2,029	15
1 1 $\bar{4}$ ...		2,943		0 0 6...	2,028	2,029	15
3 1 2...	2,744	2,743	5	4 2 2...	2,024	2,025	7
2 2 $\bar{3}$ ...	2,728	2,728	<5	6 0 0...	2,015	2,015	5
2 2 2...	2,631	2,632	20				

*b. La phase E.* — Lors de l'étude de la droite  $\text{NaTaO}_3\text{-TaO}_2\text{F}$  nous avons mis en évidence l'existence d'une phase E de type TKWB. Nous avons cherché à préciser le domaine d'existence de cette phase sur la droite  $\text{NaF-Ta}_2\text{O}_5$ , nous ne l'avons isolée que pour la seule composition  $2 \text{NaF}, 3 \text{Ta}_2\text{O}_5$  correspondant à la formule  $\text{Na}_2\text{Ta}_6\text{O}_{15}\text{F}_2$ . Son spectre de poudre s'indexe dans le système quadratique avec les paramètres (tableau VIII :  $a = b = 12,343 \pm 0,005 \text{ Å}$ ,  $c = 3,918 \pm 0,002 \text{ Å}$ ).

Les règles d'extinction sont compatibles avec celles du groupe  $P 4/mbm, D_{4h}^5$ , qui caractérise la phase TKWB.

Nous avons été amenés à envisager un mécanisme structural semblable à celui du tantalate  $\text{Na}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$  également de type TKWB, pour

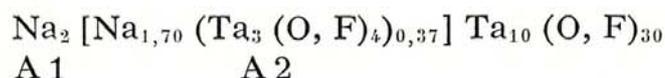
TABLEAU VIII



<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	$\frac{I}{I_0}$	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	$\frac{I}{I_0}$
2 0 0...	6,17	6,17	<5	2 4 1...	2,256	2,256	10
2 1 0...	5,52	5,52	15	5 3 0...	2,116	2,117	<5
2 2 0...	4,36	4,36	13	0 0 2...	1,9600	1,959	20
0 0 1... } 3 1 0... }	3,914	{ 3,918 } { 3,903 }	100	6 2 0...	1,953	1,952	27
3 2 0...	3,424	3,423	55	5 4 0...	1,928	1,928	<5
1 2 1...	3,195	3,197	10	3 5 1...	1,862	1,862	<5
4 0 0...	3,086	3,086	6	6 3 0...	1,840	1,840	20
4 1 0...	2,992	2,993	64	1 3 2...	1,752	1,751	15
2 2 1... } 3 3 0... }	2,909	{ 2,915 } { 2,909 }	25	2 6 1...	1,746	1,746	40
3 1 1... } 4 2 0... }	2,761	{ 2,765 } { 2,760 }	50	4 5 1...	1,731	1,730	5
3 2 1...	2,580	2,578	35	2 3 2...	1,701	1,700	22
0 4 1...	2,425	2,424	5	3 6 1...	1,666	1,666	18
1 4 1...	2,378	2,378	40	1 4 2...	1,639	1,639	22
3 3 1...	2,336	2,336	7	3 3 2...	1,626	1,625	5
				2 4 2...	1,598	1,598	15
				5 5 1...	1,595	1,595	35

lequel le rapport O/Ta est différent de 3 également et dans le réseau duquel se forment des chaînons ...Ta — O — Ta... au sein des tunnels à section pentagonale.

La mesure précise de la densité de cette phase  $d_{mes} = 7,26 \pm 0,03$  impose pour la maille élémentaire la formule statistique Na<sub>3,70</sub>Ta<sub>11,11</sub>(O, F)<sub>31,47</sub>. La comparaison de celle-ci avec la formule d'une phase de type TKWB (A<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(A<sub>2</sub>)<sub>4</sub>B<sub>10</sub>X<sub>30</sub> montre l'existence d'atomes de tantale et d'anions (O ou F) susceptibles de former dans les tunnels à section pentagonale des chaînons de formule [Ta (O, F)<sub>1,33</sub>]<sub>n</sub>, soit [Ta<sub>3</sub>(O, F)<sub>4</sub>]<sub>n'</sub>. Nous proposerons donc la formule structurale suivante correspondant à la répartition statistique :



*c. La phase NaTa<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F.* — Une phase inédite de formule NaTa<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F a également été mise en évidence à 1100°C sur la droite de composition NaF-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Des phases homologues de formule MA<sub>6</sub>O<sub>15</sub>X ont déjà été signalées par S. Andersson : NaNb<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F et NaNb<sub>6</sub>O<sub>15</sub>OH [19]. Nous avons pu indexer NaTa<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F dans le système orthorhombique par isotypie avec NaNb<sub>6</sub>O<sub>15</sub>F avec les paramètres :  $a = 3,912$  Å;  $b = 10,204$  Å;  $c = 14,776$  Å.

Les règles d'existence relevées sur le diagramme de poudre sont compatibles avec le groupe d'espace  $Amm2$ ,  $C_{2v}^{14}$  proposé par S. Andersson pour  $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$ . La densité observée ( $d_{\text{mes}} = 7,50 \pm 0,03$ ) implique 10 motifs par maille ( $d_{\text{calc}} = 7,70$ ). Le tableau IX réunit les données relatives au spectre de poudre.

TABLEAU IX  
 $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{F}$

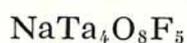
$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$\frac{I}{I_0}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$\frac{I}{I_0}$
0	1	1....	8,38	8,39	27	0	4	4....	2,101	2,100	12
0	0	2....	7,38	7,38	<5	0	1	7....	2,068	2,067	7
0	2	0....	5,10	5,10	<5	0	5	1....	2,023	2,023	5
0	1	3....	4,43	4,43	23	0	5	3....	1,887	1,886	8
0	2	2....	4,20	4,19	<5	0	0	8....	1,847	1,847	8
0	0	4....	3,964	3,964	44	1	5	1....	} 1,795	1,795	12
1	0	0....	3,910	3,912	<5	0	3	7....			
0	3	1....	3,315	3,315	100	2	2	2....	1,773	1,773	<5
1	2	0....	3,100	3,104	<5	0	2	8....	1,767	1,767	12
0	2	4....	2,992	2,992	69	0	6	0....	1,702	1,701	21
1	3	3....	2,935	2,934	<5	0	5	5....	1,680	1,679	18
0	1	5....	2,838	2,838	27	0	1	9....	1,621	1,621	5
0	3	3....	2,800	2,799	42	1	2	8....	1,587	1,587	<5
1	0	4....	2,686	2,686	<5	0	6	4....	1,545	1,545	9
0	4	0....	2,553	2,551	7	0	4	8....	1,496	1,496	<5
1	3	1....	2,532	2,529	5	0	0	10...	1,478	1,478	5
0	0	6....	2,462	2,462	5	0	5	7....	} 1,467	{ 1,467 }	5
1	2	4....	2,376	2,376	<5	2	2	6....			
1	1	5....	2,298	2,297	<5	0	7	1....	1,451	1,4507	<5
1	1	3....	2,278	2,276	<5	0	2	10...	1,419	1,419	<5
0	3	5....	2,230	2,230	7	0	6	6....	1,399	1,399	<5
0	2	6....	2,219	2,218	6						

La structure consiste en un assemblage de blocs formés d'une bipyramide pentagonale liée par arête commune à cinq octaèdres adjacents; ces blocs associés entre eux par des sommets communs laissent dans le réseau de larges cavités où viennent s'insérer des atomes de sodium.

### 5. La droite de composition $\text{NaF-TaO}_2\text{F}$

L'étude du système  $\text{NaF-TaO}_2\text{F}$  réalisée à 700°C permet de mettre en évidence quatre phases inédites que nous avons appelées A, B, C et F. Seule la phase A comporte un domaine d'homogénéité, qui correspond à des rapports  $x = \frac{\text{NaF}}{\text{TaO}_2\text{F}}$  compris entre 1/5 et 1/4. Les phases B, C et F répondent aux rapports de composition respectifs  $x = 2/3, 4/5$  et 1/1.

TABLEAU X



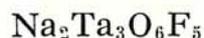
$h k l$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$\frac{I}{I_0}$	$h k l$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$\frac{I}{I_0}$
1 1 0...	5,51	5,51	<5	2 4 1...	1,808	1,807	5
0 2 0...	5,24	5,24	5	1 5 1...	1,778	1,777	<5
0 0 1...	3,904	3,905	100	0 6 0...	1,749	1,749	5
2 0 0...	3,240	3,240	39	2 0 2...	1,672	1,672	13
1 1 1...	3,186	3,187	<5	3 3 1...	1,663	1,663	24
0 2 1...	3,133	3,132	<5	1 3 2...	1,650	1,650	22
1 3 0...	3,078	3,078	66	4 0 0...	1,620	1,620	5
2 2 0...	2,757	2,757	<5	0 6 1...	1,596	1,596	8
0 4 0...	2,624	2,623	6	0 4 2...	1,566	1,566	<5
2 0 1...	2,494	2,494	25	2 6 0...	1,539	1,539	8
1 3 1...	2,417	2,417	44	3 5 0...	1,506	1,505	<5
2 2 1...	2,253	2,252	<5	4 0 1...	1,496	1,496	7
0 4 1...	2,178	2,177	<5	1 7 0...	1,461	1,460	5
2 4 0...	2,039	2,039	7	2 6 1...	1,432	1,432	6
1 5 0...	1,996	1,996	5	2 4 2...	1,410	1,410	6
0 0 2...	1,953	1,953	32	1 5 2...	1,396	1,396	<5
1 1 2... } 3 3 0... }	1,838	{ 1,840 } { 1,838 }	19	4 4 0...	1,378	1,378	<5
0 2 2...	1,830	1,830	<5	1 7 1...	1,368	1,368	7

*a. La phase A.* — La phase A possède un diffractogramme analogue à celui mentionné sur la droite NaTaO<sub>3</sub>-TaO<sub>2</sub>F pour les compositions variant de Na<sub>0,125</sub>Ta(O, F)<sub>3</sub> à Na<sub>0,17</sub>Ta(O, F)<sub>3</sub>. Nous l'avons indexé pour la composition NaTa<sub>4</sub>O<sub>8</sub>F<sub>5</sub> dans le système orthorhombique avec les paramètres (tableau X) :  $a = 6,481 \pm 0,003$  Å ;  $b = 10,496 \pm 0,005$  Å ;  $c = 3,905 \pm 0,002$  Å.

Ceux-ci ne varient pas sensiblement avec la composition ; ils correspondent, aux erreurs de mesures près, à ceux des phases Na<sub>*x*</sub>Ta(O, F)<sub>3</sub>A et de Ta<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F. Une détermination précise de la densité ( $d_{\text{mes}} = 6,50 \pm 0,03$ ) conduit à une formule statistique Na<sub>1,07</sub>Ta<sub>4,28</sub>(O, F)<sub>13,91</sub>. La comparaison de celle-ci avec celle de la phase Ta<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F de basse température, Ta<sub>6</sub>(O, F)<sub>16</sub>, montre que la phase NaTa<sub>4</sub>O<sub>8</sub>F<sub>5</sub> est lacunaire en tantale et en oxygène, comme Na<sub>*x*</sub>Ta(O, F)<sub>3</sub>A, ces lacunes permettant l'insertion d'atomes de sodium (1,07 par maille). Ce phénomène de substitution Ta(O, F)/Na est d'ailleurs beaucoup plus important que dans le cas de la composition Na<sub>0,16</sub>Ta(O, F)<sub>3</sub> : la longueur moyenne des canaux à section pentagonale formés est en revanche très voisine puisque le rapport O/Ta des atomes disparus est de 1,21 (il était de 1,18 pour la phase Na<sub>0,16</sub>Ta(O, F)<sub>3</sub>).

*b. La phase B.* — La phase B correspond à la formule Na<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F<sub>5</sub>. Aucun domaine d'homogénéité n'a pu être décelé. Par refroidissement

TABLEAU XI



$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$\frac{I}{I_0}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$\frac{I}{I_0}$			
2	0	0	10,54	10,55	55	9	0	1	2,002	2,002	5			
4	0	0	5,27	5,27	37	0	0	2	1,922	1,922	10			
1	1	0	5,25	5,25		8	2	0	1,892	1,892	32			
3	1	0	4,29	4,29	100	2	0	2				1,810	1,806	19
1	0	1	3,788	3,783	32	1	1	10	1,805	1,805	19			
6	0	0	3,516	3,518	15	4	0	2				1,797	1,802	19
5	1	0	3,335	3,332	80	1	1	2	1,759	1,760	10			
0	1	1	3,137	3,137	7	1	3	0				1,749	1,751	5
2	1	1	3,007	3,008	5	3	1	2	1,687	1,687	<5			
5	0	1	2,844	2,843	<5	6	0	2				1,663	1,665	7
0	2	0	2,713	2,713	45	5	1	2	1,663	1,663	<5			
4	1	1	2,697	2,697	5	5	3	0				1,638	1,637	<5
8	0	0	2,638	2,636	55	0	3	1	1,619	1,617	5			
7	1	0				4	2	0				2,413	2,413	5
2	2	0	7	0	1	2,374	2,373	<5	0	2	2	1,568	1,568	11
4	2	0	2,413	2,413	5	2	3	1	1,563	1,563	27			
7	0	1	2,374	2,373	<5	9	2	1				1,556	1,556	27
1	2	1	2,204	2,205	13	2	3	1	1,554	1,554	27			
9	1	0	2,151	2,153	5	9	2	1				1,568	1,568	11
6	2	0				2,148	2,148	5	0	2	2			
3	2	1	2,111	2,144	21	4	3	1	1,556	1,556	27			
1	0	0				2,111	2,111	21				1	3	10
8	1	1	2,019	2,019	5	8	0	2	1,554	1,554	27			

lent d'échantillons chauffés vers 750°C nous avons pu isoler un petit cristal; l'étude radiocristallographique permet de lui attribuer la symétrie orthorhombique et les paramètres :  $a = 21,110 \pm 0,010$  Å;  $b = 5,426 \pm 0,003$  Å;  $c = 3,845 \pm 0,002$  Å.

Les raies de diffraction obéissent aux règles d'existence :

$$hkl : h + k + l = 2n; \quad hk0 : (h + k = 2n),$$

impliquant l'un des quatre groupes spatiaux :  $I 222$ ,  $I 2_1 2_1 2_1$ ,  $I mm 2$ ,  $I mmm$ . La densité ( $d_{\text{mes}} = 5,81 \pm 0,03$ ) impose deux motifs par maille ( $d_{\text{calc}} = 5,878$ ). Nous avons reporté au tableau XI les distances réticulaires, leur indexation et les intensités relatives des raies observées.

*c. La phase C.* — La phase C correspond à la formule  $\text{Na}_4\text{Ta}_5\text{O}_{10}\text{F}_9$ . Ici encore nous n'avons pu mettre en évidence de domaine d'homogénéité. Dans des conditions semblables à celles décrites pour  $\text{Na}_2\text{Ta}_3\text{O}_6\text{F}_5$  nous avons obtenu un monocristal, dont l'étude permet d'attribuer à C la

symétrie orthorhombique avec les paramètres :  $a = 36,905 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,438 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,620 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . L'examen des clichés de Bragg montre que le paramètre  $c$  correspond en fait à une surstructure  $c = 2 c_0$  ( $c_0 = 3,810 \text{ \AA}$ ).

Les conditions d'existence qui découlent de l'étude des diagrammes de Weisseberg sont les suivantes :

$$hkl : h + k = 2n; \quad h0l : l = 2n \quad (h = 2n).$$

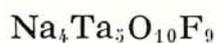
Elles correspondent à deux groupes spatiaux,  $C mcm$  et  $C mc 2_1$ .

La densité mesurée ( $d_{\text{mes}} = 5,68 \pm 0,02$ ) entraîne quatre motifs par maille ( $d_{\text{calc}} = 5,766$ ).

Le tableau XII réunit les distances réticulaires et les indexations correspondantes.

*d. La phase F.* — Comme les deux précédentes, la phase F ne possède pas de domaine d'homogénéité décelable. Elle correspond à la formule  $\text{NaTaO}_2\text{F}_2$ .

TABLEAU XII



$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\frac{I}{I_0}$
4	0	0...	9,22	9,22	80	14	0	0...	2,636	2,636	30
6	0	0...	6,15	6,15	22	4	2	0...	2,608	2,608	<5
1	1	0...	5,38	5,38	<5	13	1	0...	2,516	2,516	<5
3	1	0...	4,97	4,97	<5	6	2	0...	2,486	{ 2,487 } { 2,483 }	<5
8	0	0...	4,612	4,613	12	9	1	2...			
1	1	1...	4,377	{ 4,395 } { 4,378 }	100	12	0	2...	2,393	2,393	<5
5	1	0...				8	2	0...	2,342	2,342	<5
0	0	2...	3,810	{ 3,810 } { 3,796 }	<5	16	0	0...	2,302	2,302	<5
5	1	1...				0	2	2...	2,213	2,213	<5
7	1	0...	3,785	3,785	5	5	1	3...	2,195	{ 2,197 } { 2,197 }	7
2	0	2...	3,730	3,731	5	2	2	2...			
10	0	0...	3,690	3,690	17	10	2	0...	2,190	2,188	5
9	1	0...	3,271	3,274	60	7	1	3...	2,10	{ 2,109 } { 2,009 }	<5
6	0	2...	3,239	3,239	<5	13	1	2...			
1	1	2...	3,112	3,109	5	18	0	0...	2,051	2,050	10
12	0	0...	3,074	3,075	<5	12	2	0...	2,037	2,037	<5
3	1	2...	3,025	3,024	6	17	1	0...	2,016	2,016	<5
9	1	1...	3,007	3,008	5	9	1	3...	2,007	2,007	<5
5	1	2...	2,876	2,874	<5	8	2	2...	1,995	1,995	5
11	1	0...	2,855	2,855	<5	0	0	4...	1,905	1,906	5
0	2	0...	2,718	2,719	13	10	2	2...	1,896	{ 1,898 } { 1,897 } { 1,895 }	17
2	2	0...	2,690	{ 2,690 } { 2,685 }	15	11	1	3...			
7	1	2...				2	0	4...			
11	1	1...	2,671	2,673	8						

TABLEAU XIII

Symétrie	Monoclinique P 2 <sub>1</sub> /c, C <sub>2h</sub> <sup>5</sup>
Paramètres . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} a = 8,013 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b = 5,405 \pm 0,003 \\ c = 7,626 \pm 0,003 \\ \beta = 101,70 \pm 0,05^\circ \end{array} \right.$
Densité . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} d_{\text{mes}} = 5,62 \pm 0,02 \\ d_{\text{calc}} = 5,643 (Z = 4) \end{array} \right.$

L'obtention d'un monocristal a permis de déterminer ses caractères cristallographiques qui sont rassemblés au tableau XIII.

Ces données montrent que NaTaO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> est isotype de la phase homologue du niobium NaNbO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> dont la structure a été déterminée par S. Andersson et J. Galy [20]. Ces auteurs ont montré que le réseau est formé de feuillets de formule (NbO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>n-</sup> entre lesquels s'insèrent les

TABLEAU XIV

NaTaO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	$\frac{I}{I_0}$	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	$\frac{I}{I_0}$
1 0 0 . . .	7,90	7,90	100	0 2 2 . . .	2,184	2,183	5
1 1 0 . . .	4,47	4,47	58	1 2 $\bar{2}$ . . .	2,176	1,175	8
2 0 0 . . .	3,955	3,955	60	4 0 0 . . .	1,978	1,977	20
0 0 2 . . .	3,666	3,665	27	3 0 2 . . .	1,954	1,954	5
1 0 $\bar{2}$ . . .	3,633	3,634	35	4 0 $\bar{2}$ . . .	1,917	1,9170	10
2 1 0 . . .	3,199	3,198	60	4 1 $\bar{1}$ . . .	1,892	1,982	10
0 1 2 . . .	3,037	3,038	8	3 2 0 . . .			
1 1 $\bar{2}$ . . .	3,025	3,024	5	3 1 $\bar{3}$ . . .	1,890	1,890	10
2 0 $\bar{2}$ . . .	3,017	3,018	5	4 1 0 . . .	1,858	1,859	8
0 2 0 . . .	2,718	2,717	12	2 2 2 . . .	1,818	1,817	5
1 1 2 . . .	2,682	2,684	16	0 2 $\bar{3}$ . . .			
2 1 $\bar{2}$ . . .	2,642	2,642	44	2 0 $\bar{4}$ . . .	1,814	1,814	12
3 0 0 . . .				3 2 $\bar{2}$ . . .	1,795	1,795	<5
1 2 0 . . .	2,567	2,569	<5	3 2 1 . . .	1,768	1,768	<5
2 0 2 . . .	2,445	2,444	5	1 3 $\bar{1}$ . . .	1,735	1,735	5
3 1 $\bar{1}$ . . .	2,392	2,393	5	2 1 $\bar{4}$ . . .	1,721	1,722	<5
3 0 $\bar{2}$ . . .				1 2 3 . . .	1,715	1,714	<5
1 1 $\bar{3}$ . . .	2,260	2,261	<5	1 1 4 . . .	1,629	1,629	10
2 2 0 . . .	2,241	2,239	<5	4 0 2 . . .	1,604	1,604	5
2 1 2 . . .	2,229	2,229	<5	3 1 $\bar{4}$ . . .			
0 1 3 . . .				4 2 0 . . .	1,599	1,599	9
3 1 2 . . .	2,189	2,189					

ions  $\text{Na}^+$ . Les feuillets sont eux-mêmes constitués d'octaèdres ( $\text{NbO}_4\text{F}_2$ ) liés entre eux par quatre sommets communs.

Au tableau XIV sont réunies les distances réticulaires, les indexations et les intensités relatives de  $\text{NaTaO}_2\text{F}_2$ .

## 6. La droite de composition $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ - $\text{TaO}_2\text{F}$

La phase E mise précédemment en évidence sur la droite de composition  $\text{NaF}$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pour la seule composition  $2 \text{NaF}$ ,  $3 \text{Ta}_2\text{O}_5$  étant susceptible de posséder un domaine d'homogénéité hors de cette droite, nous avons

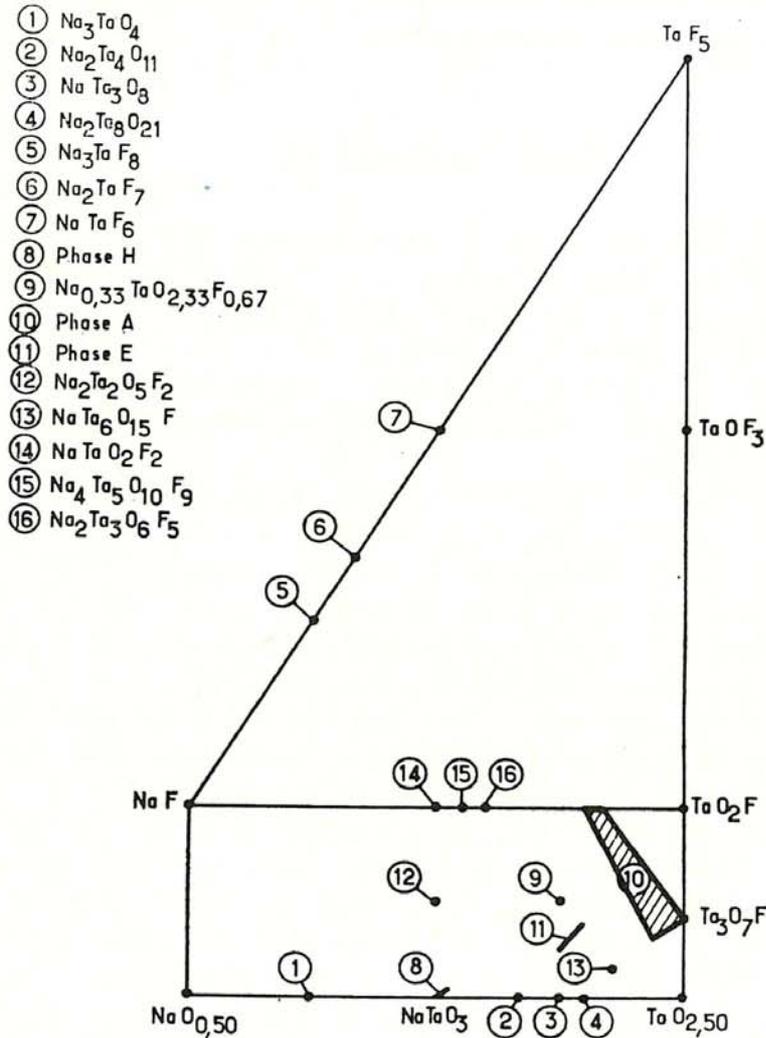


Fig. 5. — Phases mises en évidence dans le système  $\text{Na-Ta}^{\text{V}}\text{-O-F}$ .

entrepris l'étude des diverses phases situées entre le tantalate  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$  et l'oxyfluorure  $\text{TaO}_2\text{F}$ .

Cette nouvelle droite de composition est en effet presque perpendiculaire à la droite précédente ainsi que le montre le diagramme de la figure 5.

Nous avons pu isoler la phase E pour des compositions globales allant de  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ,  $2 \text{TaO}_2\text{F}$ , soit  $\text{Na}_2\text{Ta}_6\text{O}_{15}\text{F}_2$  déjà mentionnée, à  $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ ,

4 TaO<sub>2</sub>F, correspondant à la formule Na<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>O<sub>19</sub>F<sub>4</sub>. Tout au long de ce domaine d'homogénéité, nous n'avons pu noter de variations appréciables des paramètres de la maille quadratique :  $a = 12,343 \pm 0,005$  Å ;  $c = 3,918 \pm 0,002$  Å. Une étude par mesures de densité des diverses compositions est en cours ; elle permettra de préciser la nature de sa non-stœchiométrie.

## 7. Résumé

La figure 5 schématise l'ensemble des phases mises en évidence dans le système Na-Ta<sup>V</sup>-O-F, soit au cours de ce travail soit antérieurement. La plupart de ces phases sont nouvelles.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sc.* (à paraître).
- [2] B. W. KING, S. S. SCHULTZ, E. A. DURBIN et W. H. DUCKWORTH, United States Atomic Energy Commission, Report BMI-1106.
- [3] A. REISMAN, *J. Phys. Chem.*, t. 66, 1962, p. 15.
- [4] C. D. WHISTON et A. J. SMITH, *Acta Cryst.*, t. 19, 1965, p. 169.
- [5] J. L. HOARD, W. J. MARTIN, A. J. SMITH et J. F. WHITNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 76, 1954, p. 3820.
- [6] R. E. EBERTS et F. X. PINK, *J. Inorg. Chem.*, t. 30, 1968, p. 457.
- [7] S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.*, t. 21, 1967, p. 1777.
- [8] L. JAHNBERG, *J. Solid. State Chem.*, t. 1, 1970, p. 454.
- [9] A. MAGNELI, *Arkiv. för Kemi*, t. 24, 1949, p. 321.
- [10] N. C. STEPHENSON, *Acta Cryst.*, t. B 24, 1968, p. 637.
- [11] R. DE PAPE et J. L. FOURQUET, Communication privée.
- [12] S. ANDERSSON et L. JAHNBERG, *Acta Chem. Scand.*, t. 21, 1967, p. 615.
- [13] S. ANDERSSON et M. LUNGBERG, *Acta Chem. Scand.*, t. 19, 1965, p. 1376.
- [14] M. LUNGBERG, *Acta Chem. Scand.*, t. 19, 1965, p. 2274.
- [15] H. F. KAY et J. L. MILES, *Acta Cryst.*, t. 10, 1957, p. 273.
- [16] A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.*, t. 8, 1969, p. 1764.
- [17] J. P. DOUMERC et M. POUCHARD, *C. R. Acad. Sc.*, t. 240, série C, 1970, p. 547.
- [18] J. W. PIERCE, H. L. MC KINZIE, M. VLASSE et A. WOLD, *J. Solid State Chem.*, t. 1, 1970, p. 332.
- [19] S. ANDERSSON, *Acta Cryst.*, t. 19, 1965, p. 2285.
- [20] S. ANDERSSON et J. GALY, *Acta Cryst.*, t. B. 25, 1969, p. 847.