HAL
open science

Cristallochimie des composés oxygénés, oxyfluorés et fluorés du tantale et des alcalins ou de l'argent

Jean-Pierre Chaminade, Michel Pouchard

To cite this version:

Jean-Pierre Chaminade, Michel Pouchard. Cristallochimie des composés oxygénés, oxyfluorés et fluorés du tantale et des alcalins ou de l'argent. Annales de Chimie, 1975, 10, pp.75-99. hal-00131254

HAL Id: hal-00131254

https://hal.science/hal-00131254v1

Submitted on 30 Sep 2008

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.

Ann. Chim., 1975, t. *10*, p. 75 à 99

LABORATOIRE DE CHIMIE DU SOLIDE DU C. N. R. S., UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I
351, cours de la Libération, F 33405 Talence

CRISTALLOCHIMIE DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS, OXYFLUORÉS ET FLUORÉS DU TANTALE ET DES ALCALINS OU DE L'ARGENT

Par

J.-P. CHAMINADE et M. POUCHARD

RÉSUMÉ

L'étude des systèmes pseudo-quaternaires élément alcalin ou argent, tantale, oxygène, fluor a permis la mise en évidence de nombreuses phases inédites. Celles-ci ont été caractérisées soit par isotypie, soit par une étude structurale complète. Une classification structurale basée sur la nature des polyèdres de coordination du tantale a été proposée ; elle rend compte du caractère ionocovalent des liaisons métal-anion faisant apparaître l'accroissement du caractère ionique, de la coordinence et de la régularité du polyèdre de coordination lorsqu'on passe du niobium au tantale, ainsi que l'augmentation du caractère ionique et de la coordinence par passage de l'oxygène au fluor.

SUMMARY

Crystal chemistry of tantalum alkali or tantalum silver oxides, oxyfluorides and fluorides

A detailed investigation of the pseudo-quaternary system A-Ta^{V}-O-F (A = Li, Na, K, Ag) has contributed to the preparation of a number of previously unknown phases. These phases have been identified and characterized either by isomorphism or by a complete structural determination. A structural classification is proposed based on the nature of the tantalum coordination polyhedra. It takes into account the increasing ionic character, coordination and regularity of the polyhedra as one goes from niobium to tantalum and from oxygen to fluorine.

INTRODUCTION

L'étude cristallochimique des composés oxygénés et oxyfluorés des éléments de la colonne VA (vanadium, niobium, tantale) révèle des disparités importantes que ne peuvent justifier les seuls critères stériques relatifs aux « ions » M^{5+} (tableau I).

TABLEAU I

M^{5+}	Structure électronique		Rayons ioniques (coord. VI) Pauling [1]	Ahrens [2]	Shannon et Prewitt (3)	$I_{M^{+5}}$ (eV)
V^{5+}	$3s^2$	p^6	0,59	0,59	0,54	65
Nb^{5+}	$4s^2$	p^6	0,70	0,69	0,64	52
Ta^{5+}	$5s^2$	p^6		0,68	0,64	45

Dans bon nombre de composés oxygénés, le vanadium + V est susceptible de comporter un environnement tétraédrique (par exemple BaV_2O_6 [4], $Ba_3(VO_4)_2$ [5], bipyramidal à base triangulaire (par exemple CaV_2O_6 [6] et $CdV_2O_6\alpha$ [6]), pyramidal à base carrée (par exemple CuV_2O_6 [7]) ou même octaédrique (par exemple $CdV_2O_6\beta$ [6], $NaVMoO_6$ [8]) correspondant aux coordinences quatre, cinq ou six. En revanche le niobium + V et le tantale + V ne se rencontrent qu'au sein de polyèdres oxygénés ou oxyfluorés correspondant à des coordinences six, sept ou huit.

Cette évolution de la coordinence s'explique non seulement par l'accroissement de taille observé du vanadium au tantale mais également par l'affaiblissement du caractère covalent de la liaison M — O.

En témoigne l'accroissement du potentiel d'ionisation correspondant au degré d'oxydation + V mentionné au tableau I [9].

Par ailleurs les orbitales t_{2g} vides des « ions » M^{5+} forment avec les orbitales anioniques $2p$ pleines des liaisons π qui se superposent aux liaisons σ et dont l'importance croît du tantale au vanadium. Cet effet implique, en plus d'une diminution de la coordinence,

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

une distorsion importante du polyèdre de coordination ; il est particulièrement net dans la cristallochimie du vanadium + V.

Ces considérations permettent donc de prévoir :

— l'accroissement du caractère ionique, de la coordinence et de la régularité du polyèdre de coordination lorsqu'on passera du niobium au tantale ;

— l'accroissement du caractère ionique, de la coordinence et de la régularité du polyèdre de coordination lorsqu'on remplacera l'oxygène par le fluor.

Une classification structurale basée sur le polyèdre de coordination du tantale dans les phases que nous avons préparées rendra compte de la nature ionocovalente de la liaison métal-anion.

I. — PHASE DANS LAQUELLE LE TANTALE POSSÈDE LA COORDINENCE 8

Structure de Na_3TaF_8

J. L. Hoard *et al.* [10] ont établi la structure de l'octafluorotantalate de sodium. Les données cristallographiques relatives à Na_3TaF_8 sont les suivantes :

$$a = 11{,}52 \text{ Å} \quad b = 5{,}38 \text{ Å} \quad c = 11{,}21 \text{ Å} \quad \beta = 120^\circ\, 55'.$$

Groupe d'espace $C2/c$, nombre de motifs par maille $Z = 4$.

Les atomes de tantale sont au centre d'un antiprisme à base carrée quasi régulier d'atomes de fluor (fig. 1 *a*). Les distances Ta — F varient de 1,93 à 2,01 Å. La cohésion du réseau est assurée par des atomes de sodium en coordinence 6 et 8 situés entre les groupements $(TaF_8)^{3-}$.

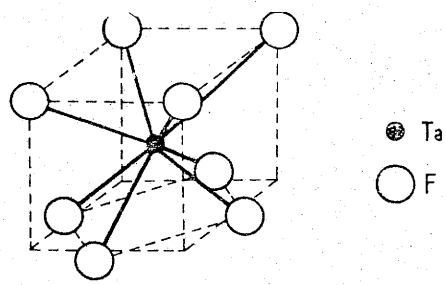


FIG. 1 *a*. — *Polyèdre de coordination du tantale dans* Na_3TaF_8, *d'après* J. L. HOARD *et al.* [10].

L'absence d'un composé homologue du niobium de formule Na_3NbF_8 montre bien que cette coordinence élevée est inusuelle et qu'elle convient mieux au tantale + V qu'au niobium + V.

II. — PHASES DANS LESQUELLES LE TANTALE POSSÈDE LA COORDINENCE 7

1) Structure de K_2TaF_7

J. L. Hoard [11] a isolé et étudié le fluoroniobate K_2NbF_7 et le fluorotantalate K_2TaF_7. K_2TaF_7 cristallise dans le système monoclinique pseudo-orthorhombique (groupe d'espace $P2_1/c$, $Z = 4$) avec les paramètres :

$$a = 5{,}85 \text{ Å} \quad b = 12{,}67 \text{ Å} \quad c = 8{,}50 \text{ Å} \quad \beta \simeq 90^\circ$$

Cet auteur décrit le réseau de K_2TaF_7 comme formé d'un assemblage d'ions K^+ et d'ions $(TaF_7)^{2-}$. L'environnement anionique du tantale est de sept au sein d'un prisme déformé à base triangulaire, le septième anion étant proche de l'une des faces du prisme (fig. 1 *b*). Le polyèdre de coordination est très régulier, les distances Ta — F variant de 1,94 à 2,01 Å. Les groupements $(TaF_7)^{2-}$ sont isolés les uns des autres ; les atomes de potassium assurent la cohésion du réseau en s'insérant entre les groupements $(TaF_7)^{2-}$; la coordinence du potassium est égale à 9.

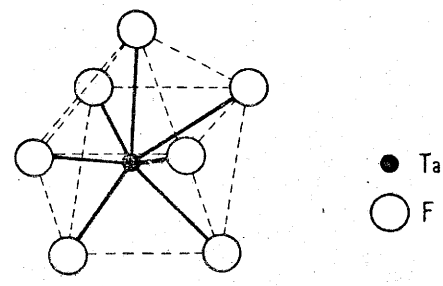


FIG. 1 *b*. — *Polyèdre de coordination du tantale dans* K_2TaF_7, *d'après* J. L. HOARD [10].

2) Structure de K_3TaOF_6

L'étude d'un monocristal nous a permis de déterminer les caractères cristallographiques de K_3TaOF_6. Nous les avons rassemblés au tableau II.

TABLEAU II

K_3TaOF_6 [12]	
Symétrie	cubique
Paramètre	$a = 8{,}906 \pm 0{,}003$ Å
Groupe spatial	Fm3, F 432, F $\bar{4}$3m ou Fm3m
Densité exp.	$3{,}97 \pm 0{,}03$
Nombre de motifs par maille	$Z = 4 (d_{calc.} = 4{,}026)$

Les données cristallographiques révèlent l'isotypie de K_3TaOF_6 avec son homologue du niobium K_3NbOF_6 préparé et étudié par M. B. Williams et J. L. Hoard [13]. Ces auteurs indexaient le spectre de K_3NbOF_6 dans le système cubique avec le paramètre $a = 8{,}87$ Å (groupe d'espace Fm3m, $Z = 4$). Ils ont décrit K_3NbOF_6 comme un assemblage d'ions K^+ et $(NbOF_6)^{3-}$.

Deux hypothèses ont été émises pour le polyèdre de coordination du niobium. Celui-ci serait soit un octaèdre distordu d'atomes de fluor, l'atome d'oxygène venant occuper statistiquement 1/8 des positions 32 (*f*) sur un axe d'ordre 3 de l'octaèdre, soit une bipyramide à base pentagonale aux sommets de laquelle les anions seraient répartis statistiquement.

III. — PHASES DANS LESQUELLES LE TANTALE POSSÈDE LES COORDINENCES 7 ET 6

1. Phases dérivant de $UO_3\alpha$

1.1. Phases de type $U_3O_8\alpha$. — 1.1.1. Description de la structure de $U_3O_8\alpha$. — De nombreux auteurs ont mentionné que la structure de $U_3O_8\alpha$ dérivait de celle de l'oxyde $UO_3\alpha$ [14-18]. Celle-ci est caractérisée par un réseau hexagonal d'atomes d'uranium situés au centre de bipyramides à base hexagonale, formant des feuillets du type de ceux représentés à la figure 2 *a* ; cette structure est particulièrement dense.

Si l'on considère deux types d'anions X et X′ situés respectivement aux sommets de l'hexagone et en position *trans*, on peut représenter par la formule $(AX')_2X_4$ la pseudo-maille orthorhombique issue de la maille hexagonale de $UO_3\alpha$ (fig. 2 *a*).

La structure de $U_3O_8\alpha$ dérive alors de cette pseudo-maille par suppression ordonnée d'un anion X sur deux dans un tiers des plans réticulaires (010) (fig. 2 *b*). Cette modification impose un triplement du paramètre *b* pour la maille orthorhombique réelle de U_3O_8. Elle entraîne un changement de coordinence pour l'atome métallique qui occupe désormais le centre d'une bipyramide à base pentagonale (fig. 2 *c*).

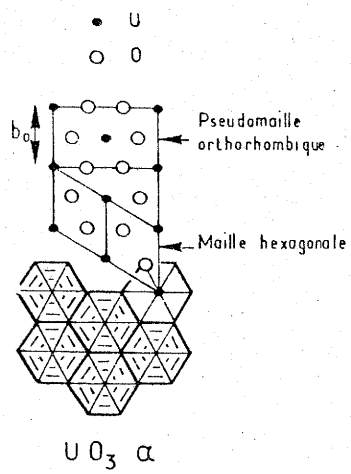


FIG. 2 *a*.

Les bipyramides pentagonales sont liées par des arêtes communes dans le plan (001) et par des sommets communs selon l'axe [001]. Ce type structural est remarquable, dans la mesure où le réseau est constitué uniquement de bipyramides pentagonales, l'atome métallique se trouvant donc toujours en coordinence sept.

1.1.2. Les phases $A_2Ta_4O_{11}$ (A = Na, K, Ag). — 1.1.2.1. *La phase* $Na_2Ta_4O_{11}$. — $Na_2Ta_4O_{11}$ comporte de grandes similitudes avec $Na_2Nb_4O_{11}$ préparé par S. Andersson [19].

Nous avons indexé le spectre de $Na_2Ta_4O_{11}$ dans le

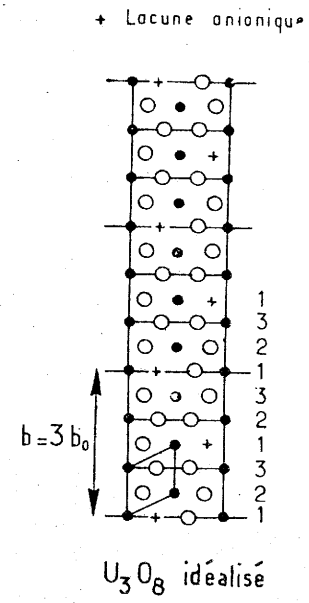


FIG. 2 *b*.

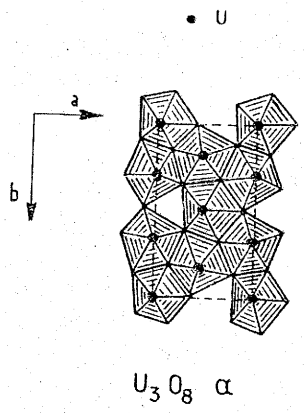


FIG. 2 *c*.

système hexagonal [20]. Les données cristallographiques sont rassemblées au tableau III.

Très récemment L. Jahnberg [21], décrivant les structures de $Na_2Nb_4O_{11}$ et de $CaTa_4O_{11}$, signalait l'existence d'une phase homologue $Na_2Ta_4O_{11}$ pour laquelle elle proposait une maille rhomboédrique de paramètres : $a = 12{,}722$ Å, $\alpha = 28{,}25°$ et de groupe spatial $R\bar{3}c$. Ces valeurs sont en parfait accord avec nos propres données. R. S. Roth *et al.* ont d'ailleurs confirmé ce résultat lors de leur étude en 1972 du système $NaTaO_3 - Ta_2O_5$ [22].

1.1.2.2. *La phase* $K_2Ta_4O_{11}$. — Cette phase comporte à basse température une variété α isotype de $Na_2Ta_4O_{11}$. Les paramètres cristallins sont donnés au tableau III.

1.1.2.3. *La phase* $Ag_2Ta_4O_{11}$. — Le spectre X du tantalate d'argent $Ag_2Ta_4O_{11}$ a pu être indexé par isotypie avec celui des phases $Na_2Ta_4O_{11}$ et $K_2Ta_4O_{11}$. Les paramètres figurent au tableau III.

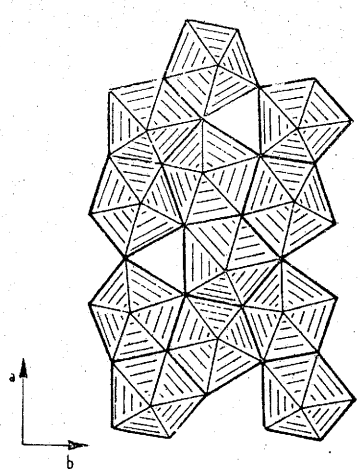
TABLEAU III

Phases	$Na_2Ta_4O_{11}$ [11]	$Ag_2Ta_4O_{11}$	$K_2Ta_4O_{11}\alpha$
Symétrie	hexagonale	hexagonale	hexagonale
Groupe d'espace	R3*c* ou R$\bar{3}$*c*	R3*c* ou R$\bar{3}$*c*	R3*c* ou R$\bar{3}$*c*
Paramètres	$a = 6{,}208 \pm 0{,}003$ Å $c = 36{,}659 \pm 0{,}010$ Å	$a = 6{,}214 \pm 0{,}003$ Å $c = 36{,}867 \pm 0{,}010$ Å	$a = 6{,}280 \pm 0{,}003$ Å $c = 36{,}879 \pm 0{,}010$ Å
$d_{exp.}$ ($\pm$ 0,03)	7,67	8,82	7,58
$d_{calc.}$	7,88	9,03	7,73
Z	6	6	6

1.1.3. **Structure des phases $A_2Ta_4O_{11}$.** — La structure des phases $A_2Ta_4O_{11}$ (A = Na, K, Ag) qui est plus symétrique que celle du niobate $Na_2Nb_4O_{11}$ peut être décrite comme formée de couches de bipyramides pentagonales (TaO_7) liées entre elles par quatre arêtes communes d'une manière analogue à celle décrite pour $U_3O_8\alpha$; mais alors que ces couches sont empilées les unes sur les autres selon l'axe *c* dans $U_3O_8\alpha$, elles sont séparées ici, donnant naissance à des sites octaédriques distordus, dont les deux tiers sont occupés par des atomes alcalins et le dernier tiers par des atomes de tantale.

La composition d'une telle couche correspond à la formulation : $Ta_3O_{8+6/2} = Ta_3O_{11}$. Un atome de tantale et deux atomes alcalins assurent la cohésion entre deux couches successives, d'où la formule $A_2Ta_4O_{11}$ de la phase.

Le réseau peut être décrit également comme une succession selon l'axe *c* de couches de bipyramides pentagonales (TaO_7) et d'octaèdres (AO_6) et (TaO_6) (fig. 3 *a* et *b*).

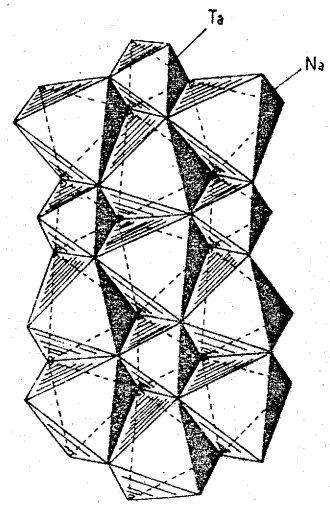


Couche de bipyramides pentagonales

FIG. 3 *a*.

On peut considérer toutefois que la coordinence réelle des atomes alcalins est de sept, un septième atome d'oxygène n'étant pas très éloigné.

1.1.4. **Discussion.** — L'examen du tableau IV, où nous avons rassemblé les divers niobates et tantalates comportant un réseau de formule $(M_4O_{11})^{2-}$, montre



Couche d'octaèdres

FIG. 3 *b*.

que celui-ci est plus stable dans le cas du tantale qui, comme nous l'avons déjà souligné, a une tendance plus marquée que le niobium à la coordinence sept.

TABLEAU IV

$(M_4O_{11})^{2-}$ \ A	A	Na	K	Ag	Ca
$(Nb_4O_{11})^{2-}$		+	−	+	−
$(Ta_4O_{11})^{2-}$		+	+	+	+

1.2. **Phases de type U_3O_8B.** — 1.2.1. **Description de la structure de $U_3O_8\beta$.** — De même que celle de $U_3O_8\alpha$, la structure de $U_3O_8\beta$ peut être considérée comme dérivant de celle de $UO_3\alpha$ [17, 23].

Si on considère à nouveau la pseudo-maille orthorhombique unitaire de UO_3 (fig. 4 *a*) et qu'on remplace deux atomes d'oxygène par un seul dans un plan (010) sur trois, on obtient la structure de $U_3O_8\beta$. Cette modification impose comme pour $U_3O_8\alpha$ le triplement du paramètre *b* de la maille orthorhombique réelle. Les atomes métalliques sont à la fois en coordinence 7

(bipyramides pentagonales) et en coordinence 6 (octaèdres), comme le montre la figure 4 *b*.

Dans le plan (001) une bipyramide pentagonale échange deux arêtes communes avec deux autres bipyramides pentagonales, une arête commune avec un octaèdre et un sommet commun avec une autre bipyramide pentagonale (fig. 4 *b*).

La couche ainsi formée est liée selon l'axe *c* par des sommets communs à une couche analogue, mais décalée selon O*y* de 2 *b*/3, de telle sorte qu'il y a succession selon l'axe *c* tantôt de bipyramides pentagonales et d'octaèdres, tantôt uniquement de bipyramides (fig. 4 *c*). Cette alternance implique le doublement du paramètre *c*.

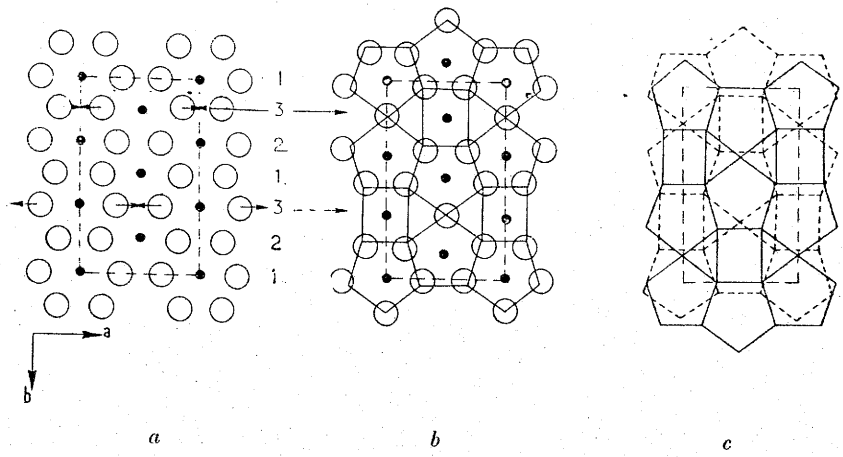


FIG. 4. — a) *Pseudo-maille orthorhombique unitaire de* $UO_3\alpha$. b) *Couche d'octaèdres et de bipyramides dans* $U_3O_8\beta$. c) *Succession selon l'axe* c *des couches d'octaèdres et de bipyramides.*

REMARQUE. — Les données cristallographiques relatives aux variétés α et β de l'oxyde U_3O_8, qui correspondent à des coordinences cationiques différentes — 7 pour α, 7 ou 6 pour β — sont relativement voisines. Malgré le doublement du paramètre *c* pour la variété β, et le changement de groupe d'espace qui en découle (C2mm pour α, Cmcm pour β), il est relativement malaisé de différencier α et β. En revanche le rapport *b*/*a* permet de caractériser les deux types de coordinence [23]. Pour α, ce rapport est supérieur ou égal à $\sqrt{3}$, il est notablement inférieur dans le cas de β.

Le tableau V donne les caractères cristallographiques des phases $U_3O_8\alpha$ et β.

TABLEAU V

	$U_3O_8\alpha$ [18]	$U_3O_8\beta$ [17]
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	C2mm	Cmcm
Paramètres	a = 6,716 Å b = 11,960 Å c = 4,147 Å b/a = 1,78	a = 7,069 Å b = 11,445 Å c = 8,303 Å b/a = 1,63
Nombre de motifs par maille	Z = 2	Z = 4

1.2.2. **La structure de $Ta_3O_7F\alpha$ et de Nb_3O_7F de haute pression.** — L. Jahnberg et S. Andersson [24] avaient mis en évidence par décomposition de TaO_2F, un oxyfluorure de composition Ta_3O_7F pouvant d'ailleurs exister sous deux formes allotropiques α et β. Nous avons nous-même obtenu cet oxyfluorure par synthèse directe à partir de Ta_2O_5 et de TaO_2F en tubes scellés d'or à des températures comprises entre 700 et 800° C.

La forme de basse température $Ta_3O_7F\alpha$ correspond à une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 6{,}478 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$
$$b = 10{,}496 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$
$$c = 3{,}907 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$
$$b/a = 1{,}62$$

Les raies de diffraction obéissent à la règle d'existence :

$$h\,k\,l : h + k = 2\,n$$

impliquant l'un des quatre groupes spatiaux : C222, Cmm2, C2mm ou Cmmm.

La densité mesurée ($d_{exp.} = 8{,}35 \pm 0{,}03$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc.} = 8{,}423$). Elle impose un nombre de motifs par maille Z = 2.

K. A. Wilhelmi, L. Jahnberg et S. Andersson [25] ont isolé récemment une forme de haute pression de l'oxyfluorure Nb_3O_7F isotype de $Ta_3O_7F\alpha$: Nb_3O_7F était préparé à partir de Nb_2O_5 et NbO_2F sous pression de 20 kb à 900° C environ.

La maille de symétrie orthorhombique et de groupe d'espace C222, Cmm2, C2mm ou Cmmm, comporte les paramètres :

$$a = 6{,}475 \text{ Å} \quad b = 10{,}514 \text{ Å} \quad c = 3{,}927 \text{ Å} \quad b/a = 1{,}62$$

Les données structurales relatives à ces deux oxyfluorures permettaient de penser que leurs mailles dérivaient de celle de $U_3O_8\beta$.

Une description succincte de la structure de Nb_3O_7F de haute pression a été donnée par L. Jahnberg [23]. Son réseau serait constitué de couches de type $U_3O_8\beta$ qui se superposeraient parfaitement dans la direction de l'axe *c*, elles formeraient donc dans cette direction

des chaînes contenant exclusivement soit des bipyramides pentagonales, soit des octaèdres, à la différence de ce que l'on pouvait observer dans $U_3O_8\beta$ lui-même. Cette simplification du réseau expliquerait que, dans Nb_3O_7F et $Ta_3O_7F\alpha$, le paramètre c ne soit pas doublé comme dans $U_3O_8\beta$.

Une couche de type $U_3O_8\beta$ peut être décrite également comme formée de chaînes de bipyramides pentagonales échangeant deux arêtes communes dans la direction de l'axe a (fig. 5 a) et reliées entre elles dans le plan (001) par des sommets communs (fig. 5 b). Entre ces chaînes apparaissent des tunnels, qui sont occupés par des atomes métalliques et des anions formant des octaèdres MX_6 (fig. 5 c).

ment par N. C. Stephenson et R. S. Roth [26, 27] grâce à l'obtention de monocristaux de qualité suffisante.

N. C. Stephenson et R. S. Roth décrivent le réseau de $Ta_2O_5\beta$ à partir de chaînes de bipyramides pentagonales régulières échangeant des arêtes communes, de telle manière que deux pentagones adjacents pointent dans des directions opposées (fig. 6 a). Les chaînes sont liées entre elles par des sommets communs, délimitant ainsi des sites octaédriques (fig. 6 b). La maille élémentaire ainsi construite correspond à celle de $U_3O_8\beta$ décrite précédemment (fig. 6 b). Le rapport $O/M = 2{,}67$ y est supérieur à celui de Ta_2O_5 : $O/M = 2{,}50$. Pour pouvoir diminuer ce rapport il faut plier les chaînes de

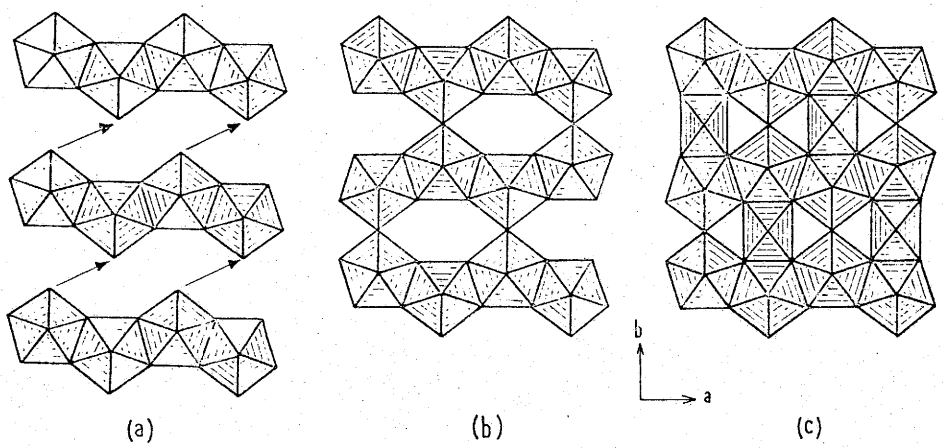


FIG. 5. — *Structure idéalisée de* Nb_3O_7F *de haute pression, d'après* L. JAHNBERG [23].

1.2.3. **La structure de $Ta_2O_5\beta$.** — L'oxyde de tantale Ta_2O_5 peut exister sous deux formes allotropiques. La forme de basse température β a été décrite par plusieurs auteurs comme isotype de la forme T de basse température du pentoxyde de niobium Nb_2O_5. Sa structure n'a pu être précisée toutefois que très récem-

façon à ce que deux octaèdres présentent un sommet commun (fig. 6 c). Le procédé de pliage introduit un miroir (110) dans le réseau. La structure idéalisée ainsi obtenue contient 22 atomes métalliques et 58 anions, elle correspond à onze mailles pseudo-orthorhombiques de $UO_3\alpha$.

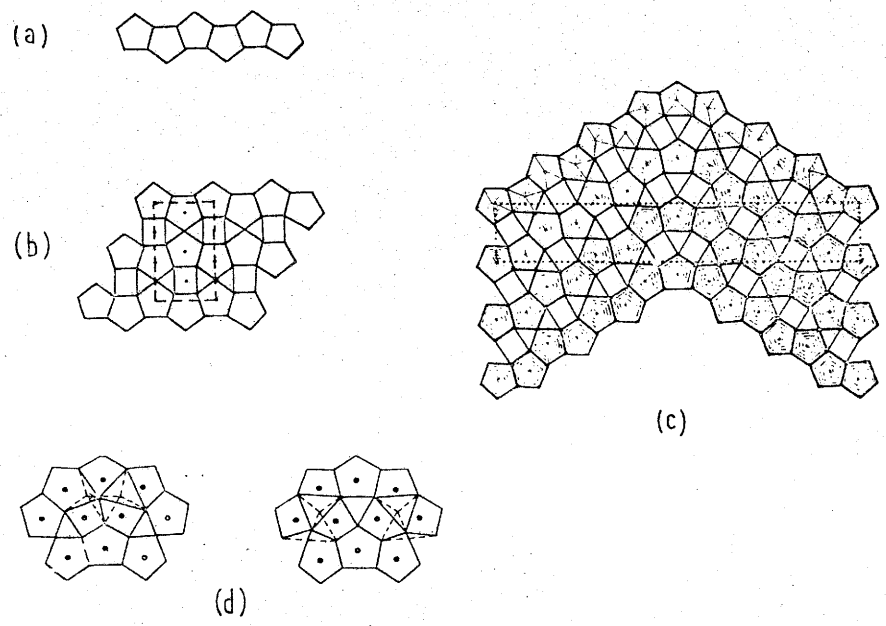


FIG. 6. — *Structure idéalisée de* $Ta_2O_5\beta$, *d'après* R. S. ROTH *et* N. C. STEPHENSON [27].

La maille réelle qui ne contient que 55 anions s'obtient par une diminution de la coordinence cationique au voisinage des plans de pliage suivant les mécanismes représentés à la figure 6 *d*.

On peut constater que l'oxyde Nb_2O_5 — T [28], isotype de la variété β de Ta_2O_5, est la seule forme allotropique de Nb_2O_5 qui comporte des bipyramides à base pentagonale, les structures des autres variétés se déduisant d'un réseau de type ReO_3 par formation de plans de cisaillement. Cette variété T de Nb_2O_5 est la moins stable et s'obtient généralement sous pression de quelques bars. Cette remarque justifie donc la tendance croissante du niobium au tantale à la coordinence sept déjà mentionnée.

Remarque. — Les phases $UTeO_5$ [29], UVO_5 [30], $Zr_7O_9F_{10}$ [31], celles comprises entre WO_3 — Ta_2O_5 [32-35] et les phases intermédiaires entre Ta_3O_7F et Ta_2O_5 [24] possèdent des structures susceptibles d'être décrites également à l'aide des modèles précédents.

1.2.4. **Les phases $A_xTaO_{2+x}F_{1-x}$** (A = Na, K) [20]. — L'étude des droites de composition TaO_2F — $ATaO_3$ pour le sodium et le potassium a permis de mettre en évidence pour des valeurs de x comprises entre 0,13 et 0,17 une phase caractérisée par un diffractogramme très proche de celui de l'oxyfluorure $Ta_3O_7F\alpha$. L'obtention d'un monocristal a permis de confirmer la symétrie orthorhombique de la maille et les groupes spatiaux C222, Cmm2, C2mm ou Cmmm.

Le tableau VI résume les données structurales relatives aux phases $Na_{0,16}TaO_{2,16}F_{0,84}$ et $K_{0,15}TaO_{2,15}F_{0,85}$. Nous y avons ajouté celles portant sur $Ta_3O_7F\alpha$.

L'existence pour les compositions indiquées d'un mélange biphasé d'oxyfluorure Ta_3O_7F et d'une phase amorphe aux rayons X serait en contradiction avec les observations suivantes :

— l'examen au microscope des échantillons obtenus laisse apparaître une phase homogène unique et bien cristallisée.

— la transformation allotropique irréversible $\alpha \rightarrow \beta$ observée vers 900° C pour l'oxyfluorure Ta_3O_7F n'a pas été observée.

— la présence de quelques raies supplémentaires indexables avec la maille orthorhombique définie au tableau VI révèle une très légère différence avec le spectre de l'oxyfluorure.

Ces remarques nous amènent à supposer que les phases obtenues, dont la densité est bien inférieure à celle de $Ta_3O_7F\alpha$, contiennent dans leurs réseaux des atomes de sodium qui se substituent partiellement à des chaînes $[Ta(O, F)]_\infty$ ou des chaînons isolés $[Ta(O, F)]_n$.

Dans les couches d'octaèdres et de bipyramides pentagonales qui caractérisent la variété basse température de Ta_3O_7F, les atomes de sodium pourraient donc occuper des tunnels pentagonaux ou hexagonaux déformés (fig. 5 *c*).

Une étude structurale complète est en cours pour vérifier la validité de cette hypothèse. L'absence de raies de surstructure suppose une répartition statistique des atomes alcalins substitutionnels.

2. Phases contenant des chaînes $(M_6X_{21})_n$

Les phases décrites précédemment étaient caractérisées par la présence simultanée du tantale aux coordinences sept (bipyramides pentagonales) et six (octaèdres).

Dans les phases ci-dessous la bipyramide pentagonale échange ses cinq arêtes équatoriales avec cinq octaèdres, formant ainsi le bloc élémentaire représenté à la figure 7, qui se développe dans une direction perpendiculaire en formant des chaînes $(M_6X_{21})_n$. A partir de ce bloc élémentaire plusieurs types de structure peuvent être décrits. Comme nous le verrons dans un paragraphe ultérieur, certaines phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques », dans lesquelles les ions métalliques occupent partiellement ou totalement les tunnels à section pentagonale avec la coordinence 15, peuvent être rattachées à ce groupe structural.

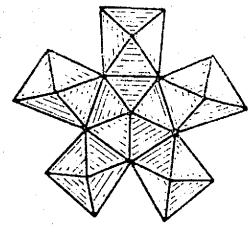
2.1. **Rappels structuraux sur les phases Mo_5O_{14}, $Mo_{17}O_{47}$, $W_{18}O_{49}$.** — Plusieurs oxydes signalés antérieurement comme Mo_5O_{14}, $Mo_{17}O_{47}$ et $W_{18}O_{49}$ sont susceptibles par exemple d'être décrits à partir de ce bloc élémentaire.

Les structures des deux oxydes Mo_5O_{14} et $Mo_{17}O_{47}$ ont été déterminées par L. Kihlborg [36, 37, 38] :

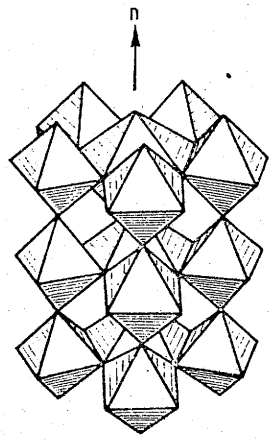
— Mo_5O_{14} peut être décrit comme formé de chaînes de type $(M_6O_{21})_n$ et de type ReO_3, les octaèdres de ces deux types de chaînes mettant en commun leurs som-

Tableau VI

	$Na_{0,15}TaO_{2,16}F_{0,84}$		$K_{0,15}TaO_{2,15}F_{0,85}$		$Ta_3O_7F\alpha$	
Paramètres	a = 6,478 ± 0,003 Å b = 10,497 ± 0,005 Å c = 3,907 ± 0,002 Å		a = 6,480 ± 0,003 Å b = 10,502 ± 0.005 Å c = 3,907 ± 0,002 Å		a = 6,478 ± 0,003 Å b = 10,496 ± 0,005 Å c = 3,907 ± 0,002 Å	
Groupes spatiaux	C222, Cmm2 Cmmm, C2mm		C222, Cmm2, Cmmm, C2mm		C222, Cmm2 Cmmm, C2mm	
$d_{exp.}$	720 ± 0,83		7,19 ± 0,03		8,35 ± 0,03	
Nombre d'atomes observés par maille de type $Ta_3O_7F\alpha$	Na	0,735	K	0,720		
	Ta	4,90	Ta	4,80	Ta	6
	O	10,584	O	10,32	O	14
	F	4,116	F	4,08	F	2



Bloc élémentaire



Chaîne $(M_6O_{21})_n$

FIG. 7.

mets. La structure de cette phase est représentée à la figure 8 *a* ;

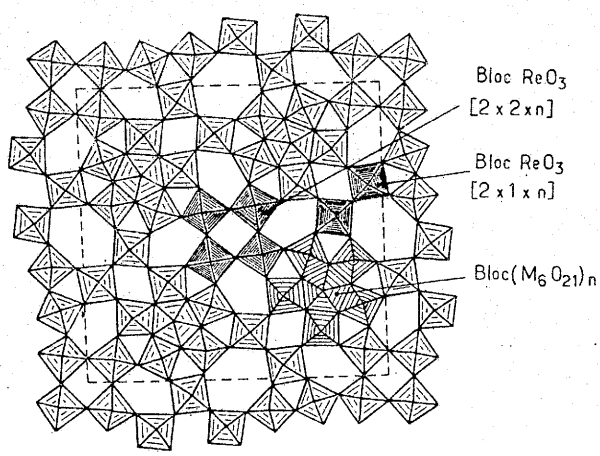


FIG. 8 *a*. — *Structure de* Mo_5O_{14}, *d'après* L. KIHLBORG [36].

— la structure de $Mo_{17}O_{47}$, dont la projection sur le plan (001) est représentée à la figure 8 *b*, est également à base de chaînes $(M_6O_{21})_n$. Deux d'entre elles comportent une arête d'octaèdre commune ; elles forment, avec l'appoint de deux octaèdres supplémentaires, des chaînes doubles de composition $(M_{14}O_{44})_n$. Ces chaînes sont reliées entre elles par des files d'octaèdres de type ReO_3 grâce à des sommets communs.

Dans le cas de $W_{18}O_{49}$, dont la structure a été déterminée par A. Magneli [39], puis L. Kihlborg [40] ;

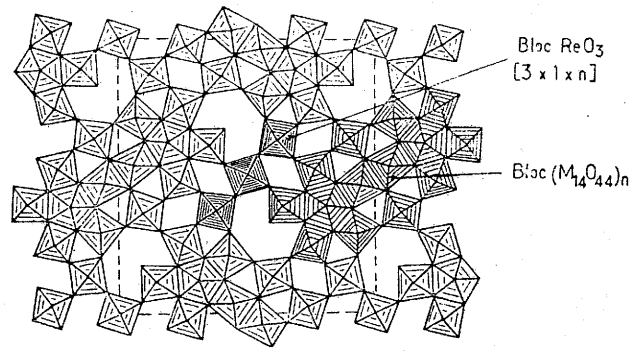


FIG. 8 *b*. — *Structure de* $Mo_{17}O_{17}$, *d'après* L. KIHLBORG [37, 38].

le réseau peut être construit également à partir des chaînes doubles $(M_{14}O_{44})_n$ que nous venons de mentionner ces dernières étant liées entre elles par des files d'octaèdres de type ReO_3 et de tailles différentes (fig. 8 *c*).

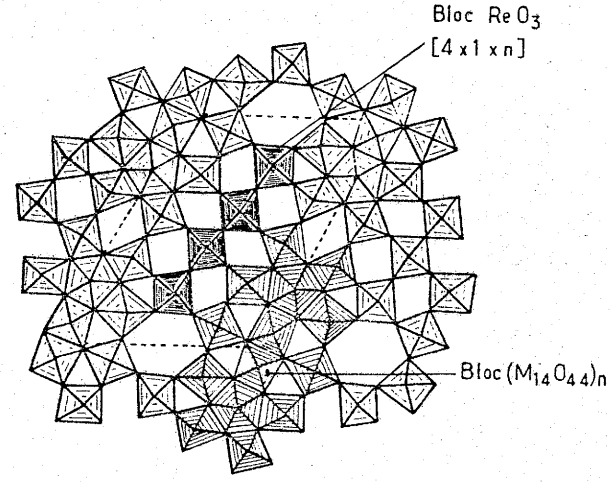


FIG. 8 *c*. — *Structure de* $W_{18}O_{49}$, *d'après* A. MAGNELI [39].

Toutes ces structures sont caractérisées par la présence de tunnels de forme et de taille différentes qui se développent selon un axe parallèle aux chaînes $(M_6X_{21})_n$. Ces tunnels présentent la particularité ici d'être vacants.

2.2. Les phases $Ta_3O_7F\beta$, $LiTa_6O_{15}F$ et $LiTa_3O_8\beta$. — **2.2.1. La phase $Ta_3O_7F\beta$.** — Nous avons mis en évidence la transformation irréversible vers 900° C de la forme α de Ta_3O_7F en une forme β. Cette dernière cristallise en petits bâtonnets incolores. L'étude radiocristallographique permet de proposer une symétrie orthorhombique, avec le groupe d'espace $P2_1ma$, Pm2a ou Pmma et les paramètres suivants :

$$a = 16{,}690 \pm 0{,}008 \text{ Å}$$
$$b = 3{,}935 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$
$$c = 8{,}915 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$

La densité mesurée ($d_{exp.} = 7{,}64 \pm 0{,}03$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc.} = 7{,}643$) pour quatre motifs Ta_3O_7F par maille.

2.2.2. **La phase $LiTa_6O_{15}F$** [41]. — Un oxyfluorotantalate de formule $LiTa_6O_{15}F$ a été isolé dans le système $LiF - Ta_2O_5$. L'obtention d'un monocristal et l'examen des diagrammes de Laüe, de cristal tournant et de Weissenberg permettent de retenir une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 16{,}680 \pm 0{,}008 \text{ Å}$$
$$b = 3{,}915 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$
$$c = 8{,}930 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$

et de groupe spatial $P2_1ma$, Pm2a ou Pmma correspondant aux règles d'existence :

$$h\,k\,0 : h = 2\,n$$

Ces données confirment l'isotypie de $LiTa_6O_{15}F$ avec son homologue du niobium $LiNb_6O_{15}F$ dont les paramètres sont d'ailleurs très voisins :

$$a = 16{,}635 \text{ Å} \quad b = 3{,}964 \text{ Å} \quad c = 8{,}888 \text{ Å}$$

Nous retiendrons le groupe Pmma, proposé par M. Lundberg pour $LiNb_6O_{15}F$ [42].

La densité mesurée ($d_{exp.} = 7{,}59 \pm 0{,}03$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc.} = 7{,}65$) ; elle impose deux motifs $LiTa_6O_{15}F$ par maille.

2.2.3. **La phase $LiTa_3O_8\beta$.** — La forme β du tritantalate de lithium $LiTa_3O_8$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 16{,}714 \pm 0{,}008 \text{ Å}$$
$$b = 3{,}849 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$
$$c = 8{,}949 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$

La densité mesurée ($d_{exp.}$ $7{,}82 \pm 0{,}03$) est en parfait accord avec la densité calculée ($d_{calc.} = 7{,}818$), elle implique quatre motifs par maille.

Les règles d'existence relevées sur le spectre de poudre de $LiTa_3O_8\beta$ sont compatibles avec le groupe spatial Pmma des phases $Ta_3O_7F\beta$ et $LiTa_6O_{15}F$.

$LiTa_3O_8\beta$ s'avère donc isotype de l'oxyfluorure $Ta_3O_7F\beta$ et de l'oxyfluorotantalate $LiTa_6O_{15}F$. L'expérience montre d'ailleurs que $LiTa_3O_8\beta$ forme une solution solide sans lacune de miscibilité avec $Ta_3O_7F\beta$ [41].

2.2.4. **Structure des phases $Ta_3O_7F\beta$, $LiTa_6O_{15}F$ et $LiTa_3O$ β.** — La structure de $LiNb_6O_{15}F$ déterminée par M. Lundberg [42] peut être décrite à partir de chaînes $(M_6X_{21})_n$. Les blocs élémentaires sont liés entre eux par des sommets communs tant dans la direction Oy que dans le plan xOz. Ils laissent entre eux des cavités qui forment des tunnels parallèles à l'axe Oy où peuvent s'insérer les atomes de lithium. Nous donnons à la figure 9 la projection de la structure sur le plan xOz.

Dans la maille de $LiNb_6O_{15}F$ ou de $LiTa_6O_{15}F$ qui lui est isotype, le nombre de motifs Z est égal à 2. Nous disposons pour les deux atomes de lithium de six sites à coordinence 12 (positions 4 (j) et 2 (d)) et de deux sites à coordinence 9 (positions 2 (f)).

Dans la maille de leur homologue $LiTa_3O_8\beta$ où $Z = 4$, les quatre ions lithium peuvent occuper très facilement les huit sites vacants.

L'oxyfluorure $Ta_3O_7F\beta$ forme à 1 250° C une solution solide continue avec le tantalate $LiTa_3O_8\beta$. De formule $Li_xTa_3O_{7+x}F_{1-x}$ elle correspond à un remplissage progressif, mais partiel, des tunnels par les ions lithium.

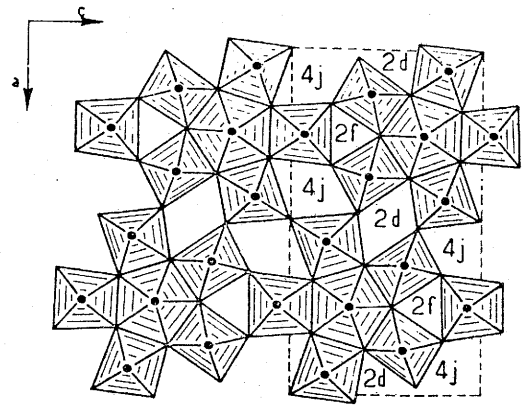


FIG. 9. — *Projection de la structure de* $LiTa_6O_{15}F$ *sur le plan* (010).

REMARQUES. — 1) Dans $Ta_3O_7F\beta$ le réseau existe sans que soient occupés les tunnels. Un exemple analogue est celui des phases Nb_2WO_8 [43] et Ta_2WO_8 [44]. La présence de lithium, bien que stabilisante, n'est donc pas indispensable à la formation de ce type de phases.

2) Nous remarquerons également qu'aucune phase Nb_3O_7F ou $LiNb_3O_8$ isotype de $Ta_3O_7F\beta$ et de $LiTa_3O_8\beta$ n'a pu être isolée. Les composés du niobium existent bien, mais le niobium s'y trouve exclusivement en coordinence octaédrique. Cette remarque confirme l'évolution déjà décrite antérieurement à propos du passage des composés du tantale à ceux du niobium.

2.3. **La phase $NaTa_6O_{15}F$.** — Nous avons obtenu un monocristal de la phase $NaTa_6O_{15}F$ [20]. L'examen des diagrammes de Laüe, de cristal tournant et de Weissenberg permet de retenir une maille orthorhombique de groupe spatial A222, A2mm, Amm2 ou Ammm conformément aux règles d'existence :

$$h\,k\,l : k + l = 2\,n$$

Ces données confirment l'isotypie de $NaTa_6O_{15}F$ avec les phases correspondantes de S. Andersson $NaNb_6O_{15}F$ et $NaNb_6O_{15}(OH)$ [45].

Le tableau VII donne les paramètres des mailles cristallines de ces trois phases.

TABLEAU VII

	$NaTa_6O_{15}F$ [20]	$NaNb_6O_{15}F$ [45]	$NaNb_6O_{15}(OH)$ [45]
a (Å)	$3{,}912 \pm 0{,}002$	3,949	3,955
b (Å)	$10{,}204 \pm 0{,}004$	10,192	10,186
c (Å)	$14{,}776 \pm 0{,}006$	14,721	14,753

Nous retiendrons donc pour $NaTa_6O_{15}F$ le groupe spatial Amm2 proposé par S. Andersson pour $NaNb_6O_{15}F$.

La densité mesurée ($d_{exp.} = 7{,}50 \pm 0{,}03$) implique deux motifs par maille ($d_{calc.} = 7{,}70$).

Le réseau de $NaTa_6O_{15}F$ est constitué d'un assemblage de chaînes $(M_6X_{21})_n$ associées par des sommets communs et laissant subsister de larges cavités où viennent s'insérer les ions sodium (fig. 10). Cette structure est donc construite à partir des mêmes blocs élémentaires que celle de $LiTa_6O_{15}F$, seule diffère la manière dont sont liés les blocs élémentaires : dans le réseau de $NaTa_6O_{15}F$, nous trouvons des cavités plus larges, donc plus favorables à la présence de sodium, plus volumineux que le lithium.

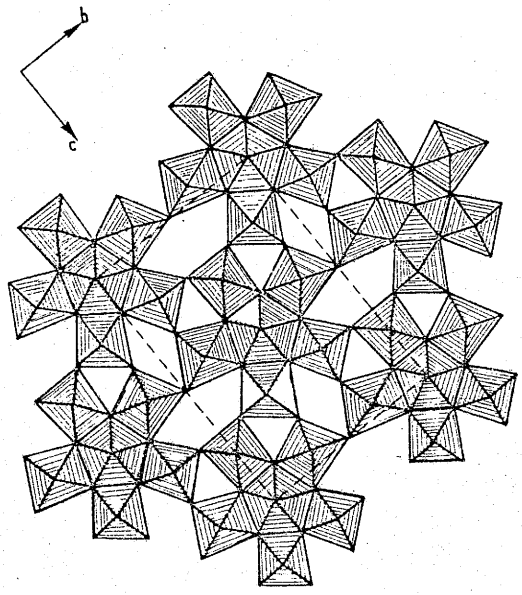


FIG. 10. — *Projection de la structure de* $NaTa_6O_{15}F$ *sur le plan* (100).

IV. — PHASES DANS LESQUELLES LE TANTALE POSSÈDE LA COORDINENCE 6 OU QUI EN DÉRIVENT

1. Phases dérivant de la pérovskite

1.1. Les phases de type « bronzes oxygénés de tungstène ». — 1.1.1. Les phases de type « bronzes quadratiques de tungstène ». — 1.1.1.1. *Description de la structure.* — La figure 11 représente la projection sur le plan $(h\,k\,0)$ de la structure idéalisée du bronze quadratique de tungstène $K_{0,57}WO_3$ déterminée à partir d'un monocristal par A. Magneli [46].

La structure est formée d'octaèdres (WO_6) légèrement distordus, liés entre eux par des sommets communs, les octaèdres laissant entre eux des cavités de trois types caractérisées par les coordinences anioniques douze, quinze et neuf. Nous les appellerons A_1, A_2, et C.

Juxtaposées l'une au-dessus de l'autre dans la direction de l'axe c, les cavités de sections carrée et pentagonale A_1 et A_2 forment de véritables tunnels dans lesquels viennent s'insérer les gros atomes métalliques tels que le sodium et le potassium. Les cavités C de coordinence 9 beaucoup plus étroites qui constituent des tunnels à section triangulaire, ne peuvent prétendre être occupées que par des ions de taille plus restreinte, tel le lithium (fig. 11).

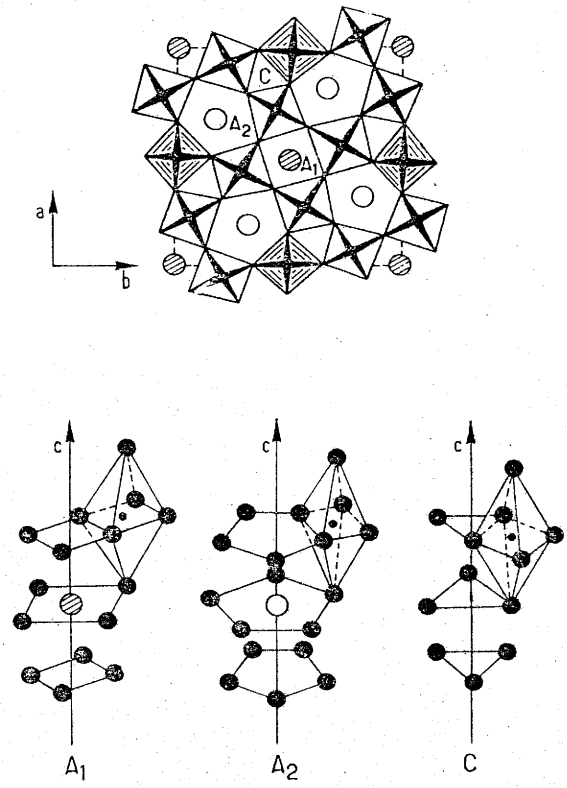


FIG. 11. — *Structure cristalline du bronze quadratique de tungstène* $K_{0,57}WO_3$ [46]. *Tunnels anioniques au sein du réseau.*

La formule structurale des phases de ce type peut s'écrire :

$$(A_1)_2(A_2)_4C_4M_{10}O_{30}.$$

De nombreux bronzes A_xWO_3 ont été isolés, en particulier pour A = Na, K, Sr, Ba, Pb [47-51].

Toutes ces phases sont caractérisées par l'insertion d'un élément A au sein d'un réseau iono-covalent $(MX_3)_n$ dans lequel M est un élément de transition. Cette insertion est compensée par une diminution du nombre d'oxydation de l'élément de transition.

En fait l'existence de phases possédant ce type de structure, mais pour lesquelles l'élément de transition possède son degré d'oxydation maximum n'est pas rare. Nous citerons les oxydes doubles ou triples comme $PbNb_2O_6$ [52], $BaTa_2O_6$ [53], $Ba_2NaNb_5O_{15}$ [54] et $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ [55].

Toutes ces phases sont caractérisées par un rapport X/M = 3. Celui-ci implique l'occupation des tunnels à sections carrée et pentagonale par les seuls atomes métalliques A. Les phases que nous avons isolées et qui comportent un rapport X/M = 3, seront regroupées dans un paragraphe intitulé : phases « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques de type I ».

La structure de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » est remarquable par sa stabilité, même en l'absence d'élément d'insertion A. A Sleight et A. Magneli [56], R. S. Roth et J. L. Waring [44] et N. C. Stephenson [57], étudiant les systèmes $Nb_2O_5 - WO_3$ et $Ta_2O_5 - WO_3$, ont montré en effet

que la structure bronze quadratique pouvait être stabilisée par la présence de chaînes ou de chaînons — M — O — M — dans les tunnels à section pentagonale.

Plus récemment encore, A. Deschanvres, L. Parmentier et B. Raveau ont obtenu des phases $Pb_\alpha(MO)_\beta MO_3$ et $Bi_\alpha(MO)_\beta MO_3$ (M = Ta, W ou Nb, W) dans lesquelles les canaux pentagonaux peuvent être simultanément occupés par des chaînes M — O — M et des atomes de plomb et de bismuth [58, 59].

La phase « $NaNb_3O_8$ » isolée par S. Andersson [45], à laquelle une détermination structurale de D. C. Craig et N. C. Stephenson [60] a permis en fait d'attribuer la formule $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$, entre également dans ce cadre.

Toutes ces phases sont caractérisées par un rapport X/M différent de 3, celui-ci implique que le réseau d'hôte $M_{10}X_{30}$ contient dans ses tunnels pentagonaux ou carrés des chaînes ou des chaînons M — O — M. Les phases isolées dans nos systèmes et comportant un rapport X/Ta = 3, seront regroupées sous la rubrique : phases « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques de type II ».

1.1.1.2. *Les phases « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques de type I ».* — 1.1.1.2.1. Les phases $K_xTaO_{2+x}F_{1-x}(0{,}26 \leqslant x \leqslant 0{,}60)$ à 700° C. — Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance de la publication de R. de Pape *et al.* [61] concernant l'étude de la droite $KTaO_3$ — TaO_2F. Les résultats relatifs à la phase quadratique sont en assez bon accord avec les nôtres.

Nous avons trouvé un large domaine d'existence qui s'étend à 700° C de la composition $K_{0,26}TaO_{2,26}F_{0,74}$ à la composition $K_{0,60}TaO_{2,60}F_{0,40}$. Le taux d'occupation global des sites A_1 et A_2 varie donc de 43 à 100 p. 100.

Pour $x = 0{,}60$ la phase quadratique possède les caractères cristallographiques qui figurent au tableau VIII.

Tableau VIII

Symétrie	Quadratique
Groupe d'espace	P4/mbm
Paramètres	$a = 12{,}594 \pm 0{,}005$ Å $c = 3{,}952 \pm 0{,}002$ Å
Densité et nombre de motifs par maille	$d_{exp.} = 6{,}66 \pm 0{,}03$ Z = 10 ($d_{calc.} = 6{,}71$)

Les raies de diffraction obéissent à la règle d'existence :

$$0\,k\,l : k = 2n$$

Celle-ci entraîne l'un des groupes spatiaux P4bm, $P\bar{4}b2$ ou P4/mbm.

La similitude des diffractogrammes des phases $K_xTaO_{2-x}F_{1-x}$ avec ceux des phases quadratiques K_xWO_3 nous conduit à proposer le même groupe spatial, soit P4/mbm.

1.1.1.2.2. Les phases $Ag_xTaO_{2+x}F_{1-x}(0{,}50 \leqslant x \leqslant 0{,}60)$ à 700° C. — La similitude du diffractogramme de la phase $Ag_{0,50}TaO_{2,50}F_{0,50}$ avec celui de la phase « bronze oxygéné de tungstène quadratique » $K_{0,57}WO_3$ a permis de conclure à une isotypie et de proposer le même groupe spatial P4/mbm. Les caractères cristallographiques relatifs à la phase $Ag_{0,50}TaO_{2,50}F_{0,50}$ sont rassemblés au tableau IX.

Tableau IX

Symétrie	Quadratique
Groupe d'espace	P4/mbm
Paramètres	$a = 12{,}335 \pm 0{,}005$ Å $c = 3{,}902 \pm 0{,}002$ Å
Densité et nombre de motifs par maille	$d_{exp.} = 7{,}90 \pm 0{,}03$ Z = 10 ($d_{calc.} = 7{,}95$)

1.1.1.2.3. Les phases

$$K_3Li_2Ta_5O_{15} \text{ et } K_{0,6x}Li_{0,4x}TaO_{2+x}F_{1-x}.$$

Par analogie avec la phase $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, nous avons effectué la synthèse de $K_3Li_2Ta_5O_{15}$ par interaction de quantités calculées de $KTaO_3$ et de $LiTaO_3$ à 900° C.

L'étude radiocristallographique réalisée sur diagramme de poudre a permis d'indexer cette phase dans le système quadratique avec les paramètres suivants :

$$a = 12{,}590 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$
$$c = 3{,}937 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$

La densité mesurée ($d_{exp.} = 6{,}74 \pm 0{,}03$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc.} = 6{,}79$), elle implique deux motifs $K_3Li_2Ta_5O_{15}$ par maille.

Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance d'une publication de T. Fukuda [62] sur le système $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$. Cet auteur étudiait l'influence de la substitution du niobium par le tantale sur les propriétés ferroélectriques de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$.

Une étude sur un monocristal lui a permis de montrer que cette phase cristallisait à température ambiante dans le système orthorhombique (tableau X).

Tableau X

Paramètres [62]	$a_{orth.} = 17{,}78$ Å $\simeq a_{quadr.}\sqrt{2}$ $b_{orth.} = 17{,}83$ Å $\simeq a_{quadr.}\sqrt{2}$ $c_{orth.} = 3{,}931$ Å $\simeq c_{quadr.}$
Groupe d'espace	Cmmm
Densité et nombre de motifs par maille	$d_{exp.} = 6{,}75 \pm 0{,}03$ Z = 4 ($d_{calc.} = 6{,}79$)

Nous avons également porté notre attention sur la droite $K_3Li_2Ta_5O_{15}$ — TaO_2F en vue de préparer des phases de composition $K_{0,6x}Li_{0,4x}TaO_{2+x}F_{1-x}$. L'action à 700° C de quantités croissantes d'oxyfluorure TaO_2F sur $K_3Li_2Ta_5O_{15}$ provoque sa décomposition partielle et l'apparition du tantalate $LiTaO_3$. Pour des valeurs de x comprises entre 0,50 et 0,60, on peut observer cependant l'existence d'une phase unique de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ».

Pour la composition $K_{0,30}Li_{0,20}TaO_{2,50}F_{0,50}$ elle possède les paramètres :

$$a = 12{,}448 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$
$$c = 3{,}948 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$

La similitude de son diffractogramme avec celui de la phase $K_{0,57}WO_3$ nous a permis de conclure à leur isotypie et de proposer le même groupe spatial P4/mbm. La densité mesurée ($d_{exp.} = 6{,}60 \pm 0{,}03$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc.} = 6{,}64$), elle implique dix motifs par maille.

1.1.1.3. *Les phases « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques de type II ».* — Ces phases sont caractérisées par l'occupation des tunnels A_2 à section pentagonale par des atomes métalliques qui, alternant avec des atomes d'oxygène, forment des chaînons — M — O — M — selon l'axe *c*. L'atome M prend alors la coordinence sept au centre d'une bipyramide à base pentagonale.

Dans de telles phases M comporte donc à la fois la coordinence six au sein d'octaèdres et sept dans des bipyramides pentagonales. Nous aurions d'ailleurs pu décrire ces phases avec les phases $LiTa_6O_{15}F$ et $NaTa_6O_{15}F$ dans lesquelles le motif de base était constitué également d'une bipyramide pentagonale échangeant ses cinq arêtes équatoriales avec cinq octaèdres.

Seul un souci de cohésion nous a amené à les traiter ici au sein d'un développement consacré aux phases de type « bronzes quadratiques » et dérivées de celles-ci.

1.1.1.3.1. Rappels structuraux sur le système Nb_2O_5 — WO_3 et le niobate de sodium $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$. — Dans un travail récent, N. C. Stephenson [57] faisait le point sur les divers travaux effectués dans le système Nb_2O_5 — WO_3 et rappelait l'existence des phases de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » suivantes :

$4Nb_2O_5$, $9WO_3$	($Nb_8W_9O_{47}$)	(56, 63)
$2Nb_2O_5$, $7WO_3$	($Nb_4W_7O_{31}$)	(44)
$6Nb_2O_5$, $11WO_3$	($Nb_{12}W_{11}O_{63}$)	(44)
$3Nb_2O_5$, $8WO_3$	($Nb_6W_8O_{39}$)	(44)

L'auteur montrait que ces phases ne possédaient pas en fait de domaine d'homogénéité mais pouvaient comporter des microdomaines de compositions différentes et dans chacun desquels l'occupation des tunnels pentagonaux s'effectuait de manière ordonnée. N. C. Stephenson signalait que la phase $6Nb_2O_5$, $11WO_3$ correspondait en fait à la syncristallisation (intergrowth) de deux phases voisines, l'une orthorhombique de composition $9Nb_2O_5$, $16WO_3$($Nb_{18}W_{16}O_{93}$) (fig. 12) et l'autre monoclinique de composition $9Nb_2O_5$, $17WO_3$($Nb_{18}W_{17}O_{96}$). Ces deux phases de compositions voisines présentent en fait des mailles unitaires triples de la maille quadratique simple ($b_{orth.} \simeq 3b_{quadr.}$) et sont caractérisées l'une par l'occupation de huit sites sur les douze sites pentagonaux disponibles par des chaînons M_4O_3, soit $(M_4O_3)_{1/8}$ atomes par site, l'autre M — O — M soit (MO) atomes par site et de huit sites par des chaînons M_3O_4, soit $(M_3O_4)_{1/8}$ atomes par site, sur les douze sites disponibles.

De son côté le niobate $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ présente des possibilités supplémentaires d'insertion. Une publication très récente de D. G. Craig et N. C. Stephenson [60] montre que les tunnels à section pentagonale peuvent

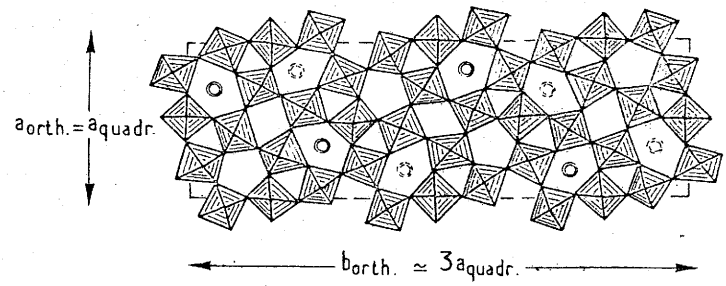


FIG. 12. — *Projection sur le plan* (001) *de la structure de* $Nb_{18}W_{16}O_{93}$, *d'après* N. C. STEPHENSON [57]. ○ *Chaînons* (Nb, W)$_4$O$_3$ *selon l'axe* c.

accueillir non seulement des chaînes Nb — O — Nb mais également des atomes de niobium isolés. Ceux-ci quittant la position centrale du tunnel en côte $c = 0$, viennent se placer en côte $c = 1/2$ pour former 4 liaisons Nb — O courtes (2,1 Å) et 2 liaisons Nb — O longues (2,7 Å). Nous avons représenté à la figure 13 *a*, ces diverses possibilités d'insertion. La formule structurale de la phase $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$ correspond à :

$$\underset{A_1}{(Na_6)} \quad \underset{A_2}{(Na_7,\ Nb(NbO)_4)} \quad Nb_{30}O_{90}$$

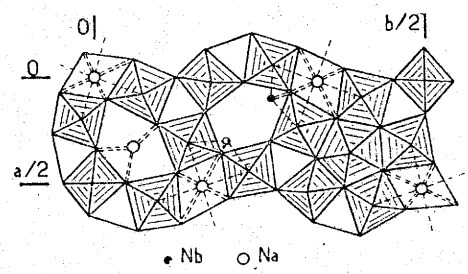


FIG. 13 *a*. — *Projection sur le plan* (001) *d'un quart de maille de* $Na_{13}Nb_{35}O_{94}$, *d'après* D. C. CRAIG *et* N. C. STEPHENSON [60].

1.1.1.3.2. La phase $Na_2Ta_8O_{21}$ [20]. — Le tantalate $Na_2Ta_8O_{21}$ présente une grande similitude de spectre X avec le bronze quadratique $K_{0,57}WO_3$. Cependant une étude fine réalisée sur diffractogramme et sur spectre Guinier-Hagg permet de détecter la présence de raies supplémentaires de faible intensité impliquant une surstructure et le triplement du paramètre *b*.

Le spectre de $Na_2Ta_8O_{21}$ a donc été indexé dans une maille orthorhombique de paramètres :

$$a_{orth.} \simeq a_{quadr.} = 12{,}430 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$
$$b_{orth.} \simeq 3\, a_{quadr.} = 37{,}290 \pm 0{,}010 \text{ Å}$$
$$c_{orth.} \simeq c_{quadr.} = 3{,}990 \pm 0{,}002 \text{ Å}$$

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

$$0\,k\,l : k = 2n$$
$$h\,0\,l : h = 2n$$

imposent une symétrie au moins égale à celles des groupes Pba2 et Pbam.

Le triplement du paramètre b du sous-réseau quadratique entraîne une formule structurale :

$$(A_1)_6(A_2)_{12} \quad C_{12} \quad M_{30}O_{90}$$

La mesure de la densité conduit à la valeur $d_{exp.} = 7{,}56 \pm 0{,}03$. Celle-ci implique pour la maille orthorhombique la formule structurale $Na_9Ta_{36}O_{94,5}$.

La comparaison de ces deux formules nous conduit à faire les constatations suivantes :

— Nous disposons de 6 sites A_1 à section carrée et de 12 sites A_2 à section pentagonale, les sites trigonaux étant de trop faible dimension pour des cations comme Na^+.

— Nous avons à placer 9 atomes de sodium, 6 atomes de tantale et 4,5 atomes d'oxygène dans les sites A_1 et A_2. On peut raisonnablement penser que chaque site A_1 est occupé par un atome de sodium. Il reste donc pour les 12 sites A_2, 3 atomes de sodium, 6 atomes de tantale et 4,5 atomes d'oxygène.

Ces derniers peuvent constituer des chaînons Ta — O — Ta qui se développent dans le réseau selon l'axe c, le rapport Ta/O conditionnant leur longueur dans les limites :

— Ta/O = 1/2 : groupements TaO_2 isolés
— Ta/O = 1 : chaînes infinies
— Ta/O = 2 : groupements Ta_2O isolés

Leur formule globale $(Ta_4O_3)_n$ peut s'interpréter soit comme une répartition de chaînons tous identiques correspondant à la succession de 4 atomes de tantale séparés par 3 atomes d'oxygène, soit comme la juxtaposition de chaînons infinis $(TaO)_n$ et d'atomes de tantale interstitiels (fig. 13 *b* et *c*). Les deux hypothèses correspondraient respectivement aux résultats de N. C. Stephenson sur la phase $9Nb_2O_5 - 16WO_3$ et à ceux de D. C. Craig et N. C. Stephenson relatifs au niobate $Na_{13}Nb_{35}O_{91}$. Nous écrirons donc la phase $Na_2Ta_8O_{21}$ avec les deux formes possibles :

$$(Na_6)(Na_3,\ (Ta_4O_3)_{3/2})Ta_{30}O_{90}$$
$$(Na_6)(Na_3,\ Ta_{3/2},\ (TaO)_{9/2}Ta_{30}O_{90}$$
$$A_1 \qquad\qquad A_2$$

Seule une étude structurale sur monocristal permettrait de trancher entre ces deux hypothèses.

1.1.1.3.3. Les phases xK_2O, yTa_2O_5. — L'étude du système $K_2O - Ta_2O_5$ à 1 100° C montre un vaste domaine de solutions solides de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » entre les compositions

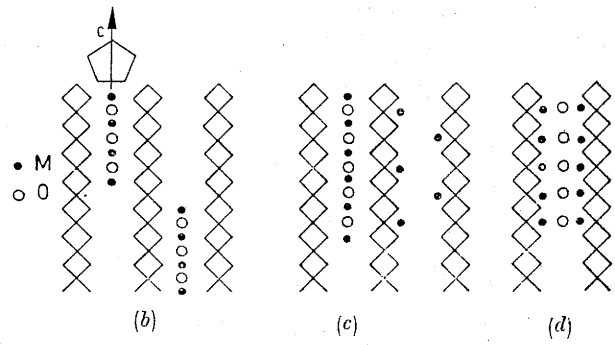


FIG. 13.

limites $K_2Ta_4O_{11}$ et KTa_3O_8, ainsi que d'une variété haute température β d'un tantalate KTa_5O_{13} de même type structural.

L'examen des spectres de poudre permet d'attribuer à ces phases les données cristallographiques regroupées au tableau XI.

Les valeurs expérimentales des densités permettent de connaître dans chaque cas le nombre d'atomes présents dans la maille.

— Dans le cas de la solution solide limite inférieure de composition $K_2Ta_4O_{11}$, l'existence d'un très petit nombre seulement de lacunes de potassium suppose une concentration importante des atomes de tantale excédentaires par rapport au squelette $Ta_{10}O_{30}$, dans les tunnels pentagonaux. Si l'on admet que, par analogie avec le niobate $Na_{13}Nb_{35}O_{91}$, un atome de tantale isolé peut remplacer un atome de potassium nous pouvons écrire la formule suivante :

$$K_{6-x}Ta_xTa_{10}O_{30}$$

La neutralité électrique du réseau entraîne $x = 1$. La phase se formulerait alors $K_5Ta_{11}O_{30}$, sa densité théorique serait $d_{théor.} = 7{,}077$, valeur nettement trop faible.

Si l'on admet en revanche que les tunnels pentagonaux exempts d'atomes de potassium sont occupés par des chaînons Ta_2O disposés transversalement à l'axe des tunnels (fig. 13 *d*), les dimensions des tunnels pentagonaux étant compatibles avec les distances Ta — O — Ta qu'implique cette hypothèse, nous pouvons écrire la formule suivante :

$$K_{6-x}(Ta_2O)_xTa_{10}O_{30}.$$

TABLEAU XI

	$K_2Ta_4O_{11}\beta$	KTa_3O_8	$KTa_5O_{13}\beta$
Paramètres	$a = 12{,}564 \pm 0{,}005$ Å $c = 3{,}962 \pm 0{,}002$ Å	$a = 12{,}535 \pm 0{,}005$ Å $c = 3.928 \pm 0{,}002$ Å	$a = 12.525 \pm 0{,}005$ Å $b = 37{,}600 \pm 0{,}010$ Å $c = 3.918 \pm 0{,}002$ Å
Groupes spatiaux	P4bm, $P\bar{4}b2$ ou P4/mbm	P4bm, P4b2 ou P4/mbm	Pbam ou Pba2
Densités mesurées	7,23 ± 0,03	7,35 ± 0.03	7,66 ± 0,03
Nombre d'atomes par maille	K 5,56 Ta 11,12 O 30,58	K 3,85 Ta 11,55 O 30,80	K 7,38 Ta 36,90 O 95,94

La neutralité électrique du réseau impose maintenant à x la valeur 0,571. La phase se formulerait donc :

$$K_{5,429}(Ta_2O)_{0,571}Ta_{10}O_{30}$$

la densité théorique devenant alors $d_{\text{théor.}} = 7,215$.

Le tableau XII permet de comparer les valeurs théoriques et expérimentales du rapport Ta/K et des densités qui caractérisent la limite inférieure de la solution solide.

TABLEAU XII

	Valeurs expérimentales	Valeurs théoriques 1re hypothèse	Valeurs théoriques 2e hypothèse
Ta/K	2,00	2,20	2,05
Densités	7,23 (± 0,03)	7,077	7,215

L'examen de ces valeurs montre que la seconde hypothèse est de loin la plus vraisemblable. La phase $K_2Ta_4O_{11}\alpha$ se décomposerait donc en dessous de 1 100° C pour donner naissance à une phase de formule $K_{5,429}Ta_{11,42}O_{30,571}$ et à de très faibles quantités de tantalate $KTaO_3$. Cette dernière phase n'a cependant pu être mise en évidence compte tenu de la superposition des raies les plus intenses de son spectre X avec celles de la phase de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ».

1.1.1.3.4. La phase $Ag_2Ta_8O_{21}$. — Nous avons indexé le spectre de cette phase dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 12,400 \pm 0,010 \text{ Å}$$
$$b = 37,300 \pm 0,020 \text{ Å}$$
$$c = 3,887 \pm 0,003 \text{ Å}$$

Les conditions d'existence relevées sur le spectre de poudre :

$$0\,k\,l : k = 2n$$
$$h\,0\,l : h = 2n$$

sont compatibles avec le groupe spatial Pba2 ou Pbam.

Compte tenu d'un état de pureté moins satisfaisant que pour la phase homologue du sodium, nous n'avons pas effectué de mesure de sa densité. Il est probable cependant que les mécanismes d'insertion envisagés pour $Na_2Ta_8O_{21}$ s'appliquent également à cette phase.

REMARQUE. — L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence de larges domaines d'homogénéité caractérisés par un très fort sous-réseau de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Cette étude n'autorise pas cependant à conclure à l'existence de solutions solides à distribution statistique plus ou moins déficitaire en cations ou en anions. Il s'agit très certainement de microdomaines juxtaposés ; seule une étude systématique sur des monocristaux parfaitement recuits permettrait de préciser des mécanismes de non-stœchiométrie extrêmement complexes.

1.1.2. **Les phases de type « bronze hexagonal de tungstène ».** — 1.1.2.1. **Description de la structure.** — La structure de la phase hexagonale a été déterminée par A. Magneli [64] pour la composition $Rb_{0,27}WO_3$. La figure 14 représente sa projection sur le plan (001). Son réseau est constitué d'octaèdres WO_6 mettant tous leurs sommets en commun de manière à former des tunnels de sections hexagonale et triangulaire qui se développent dans la direction Oz. Il leur correspond des sites dont la coordinence est respectivement 18 ou 9. En fait, seuls les sites de section hexagonale sont susceptibles d'être occupés par des cations de grande taille, tels que le potassium, le rubidium, le césium ou le thallium qui se situent en position (0, 0, 0) à la même cote suivant Oz que les sommets des octaèdres. Lorsque tous les sites disponibles sont occupés, la formule de la maille unitaire correspond à AM_3X_9.

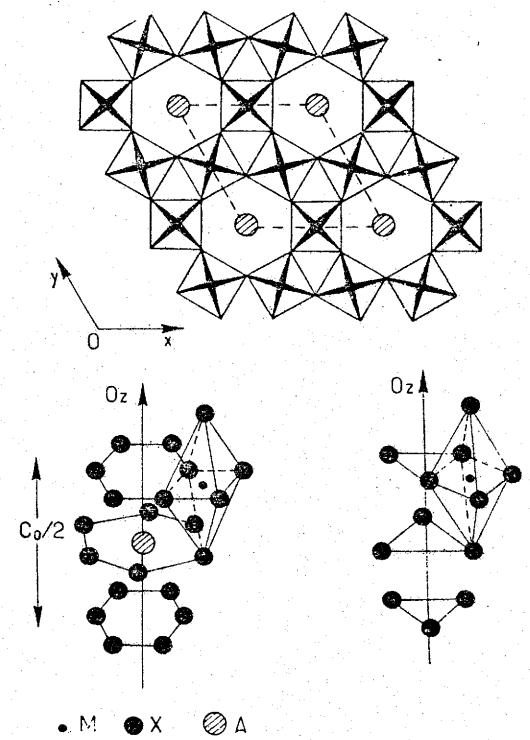


FIG. 14. — *Projection de la structure idéalisée du bronze hexagonal de tungstène sur le plan* (001). a) *Site à coordinence 18.* b) *Site à coordinence 9.*

Une structure analogue a été mise en évidence pour les phases de formule $MoW_{11}O_{36}$ et $MoW_{14}O_{45}$ [65]. La répartition des atomes de molybdène et de tungstène est ordonnée, donnant naissance à une maille orthorhombique. Les tunnels sont totalement vides. L'existence de ces phases montre donc que la présence d'ions insérés n'est pas indispensable à la stabilité du réseau.

1.1.2.2. **Structures apparentées.** — Si le squelette M_3X_9 de la structure de type « bronzes hexagonaux » reste souvent inaltéré, la taille des tunnels à section hexagonale autorise l'insertion à des niveaux différents d'ions parfois très divers.

C'est ainsi que A. Carpy *et al.* [66] étudiant la phase hexagonale $K_{0,25}VO_{0,75}F_{2,25}$ ont montré l'existence de

deux sites possibles pour les atomes de potassium au sein des tunnels hexagonaux.

D'autre part un tungstate de potassium de formule $K_2W_6O_{19}(O/W \neq 3)$ a été isolé par M. Reau [67]. A. Deschanvres, G. Desgardin, B. Raveau et J. C. Thomazeau [68], puis B. Darriet [69] ont confirmé l'existence de cette phase de type « bronze hexagonal de tungstène ». L'excès d'oxygène par rapport à la formule structurale AM_3O_9 laisse penser que l'atome d'oxygène supplémentaire est inséré dans les tunnels hexagonaux.

A. Deschanvres, L. Leparmentier et B. Raveau [70] étudiant le composé $BiTaW_2O_{10}$, de type « bronze hexagonal de tungstène » également, ont conclu à l'existence de chaînes infinies $(BiO)_n$ au sein des tunnels hexagonaux, les atomes d'oxygène occupant les positions (0, 0, 0) ceux du bismuth les positions (0, 0, 1/2).

Plus récemment R. Salmon *et al.* [71] ont isolé une phase présentant un diffractogramme caractéristique des bronzes hexagonaux de tungstène comportant la formule $Na_{0,29}Cr_{0,14}(Cr_{0,25}W_{0,75})O_{3,14}$. Les auteurs envisageaient la présence de chaînes en zigzag $(NaO)_n^{n-}$ à l'intérieur des tunnels à section hexagonale, l'oxygène inséré donnant ainsi naissance à de nouveaux sites oxygénés tétraédriques susceptibles d'accueillir des atomes de chrome + VI.

Tous ces exemples montrent de manière frappante les diverses possibilités d'insertion qu'offrent les tunnels à section hexagonale de telles phases.

Toutefois ces variantes ne sont pas les seules observables dans ce type de phases, dont le réseau M_3X_9 lui-même est susceptible de réorganisations.

Si on considère un motif élémentaire constitué d'octaèdres liés par des sommets communs et disposés en une double couronne délimitant un tunnel hexagonal et six tunnels triangulaires (fig. 15 *a*), on peut à partir de tels blocs de composition $M_{12}X_{54}$ décrire plusieurs structures.

En effet si on relie ces blocs en mettant en commun

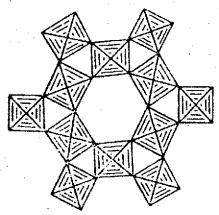


FIG. 15 *a*. — *Bloc élémentaire* $[M_{12}X_{54}]$.

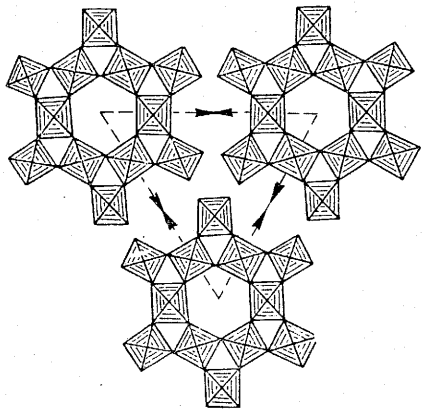


FIG. 15 *b*. — *Construction de la maille « bronze hexagonal » à partir des blocs* $[M_{12}X_{54}]$.

tous leurs sommets dans le plan xOy (selon les directions Ox et Oy) et dans la direction Oz, on obtient le réseau caractéristique du « bronze hexagonal de tungstène » (fig. 15 *b*).

La structure du tétratungstate de potassium $K_2W_4O_{13}$ a été déterminée par M. Seleborg [72]. Elle peut être décrite à partir de blocs élémentaires $(M_{12}X_{54})$ mettant en commun un sommet sur deux de la couronne double d'octaèdres dans le plan xOy. Ils sont alors empilés dans la direction [001] de façon à former des chaînes d'octaèdres à sommets communs. Nous avons représenté à la figure 16 *a* la projection du réseau sur le plan (001). Il apparaît ici en plus des tunnels hexagonaux propres à chaque bloc, de vastes cavités entre les blocs.

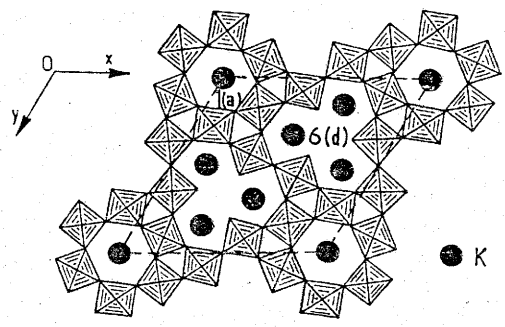


FIG. 16 *a*. — *Projection de la structure de* $K_2W_4O_{13}$ *sur le plan* (001).

G. K. Layden de son côté a isolé et étudié la variété hexagonale de $BaTa_2O_6$ [73]. Son réseau est constitué de blocs $(M_{12}X_{54})$ liés entre eux par l'intermédiaire de blocs formés eux-mêmes de deux octaèdres accolés par une arête commune. La figure 16 *b* représente la projection de cette structure sur le plan (001). Les

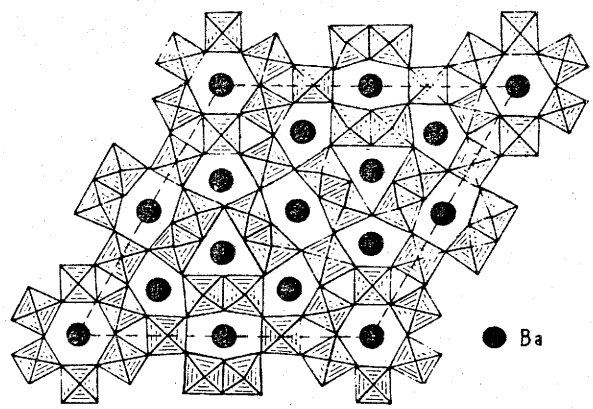


FIG. 16 *b*. — *Projection de la structure de* $BaTa_2O_6$ *sur le plan* (001).

atomes de baryum en occupent tous les tunnels. Nous avons rassemblé les caractères cristallographiques des phases $K_2W_4O_{13}$ et $BaTa_2O_6$ que nous comparons à ceux de $Rb_{0,27}WO_3$, au tableau XIII.

TABLEAU XIII

	$Rb_{0,27}WO_3$ [64]	$K_2W_4O_{13}$ [72]	Ba_2TaO_6 [73]
Paramètres	$a = 7,38$ Å $c = 7,56$ Å	$a = 15,53$ Å $c = 3,85$ Å	$a = 21,14$ Å $c = 3,917$ Å
Z	6	3	12
Groupe spatial	$P6_3/mcm$	P6	$P\bar{6}2m$ ou P6/mmm

Plusieurs structures hypothétiques pouvaient être construites à partir des modèles que nous venons de décrire.

On peut noter par exemple que les phases de type pyrochlore ou wébérite présentent des blocs ($M_{12}X_{54}$) généralement distordus. Elles diffèrent toutefois des phases précédentes par l'empilement des blocs comme nous le verrons d'ailleurs dans un paragraphe suivant.

1.1.2.3. Les phases hexagonales du système K — Ta + V — O — F. — R. S. Roth *et al.* [22] ont signalé récemment lors de leur étude du système $KTaO_3 - Ta_2O_5$ l'existence à haute température de plusieurs phases hexagonales de type « bronze hexagonal de tungstène ».

Nous avons de notre côté isolé un oxyfluorotantalate de formule $K_2Ta_4O_9F_4$ comportant un domaine d'existence qui s'étend jusqu'à la composition $K_7Ta_{12}O_{28}F_{11}$. Nous avons indexé son spectre X dans le système hexagonal par isotypie avec le tétratungstate de potassium $K_2W_4O_{13}$.

Les paramètres cristallins relatifs aux phases limites $K_2Ta_4O_9F_4$ et $K_7Ta_{12}O_{28}F_{11}$ sont rassemblés au tableau XIV [12].

TABLEAU XIV

	$K_2Ta_4O_9F_4$ [12]	$K_7Ta_{12}O_{28}F_{11}$ [12]
a (Å)	15,999 ± 0,007	15,968 ± 0,007
c (Å)	3,892 ± 0,002	3,893 ± 0,002
Z	3	1
$d_{exp.}$ (± 0,03)	5,90	5,91
$d_{calc.}$	5,91	5,99

Aucune extinction systématique n'a été relevée sur le spectre de poudre, nous retiendrons donc le groupe P6 proposé par M. Seleborg pour $K_2W_4O_{13}$.

Dans le réseau de $K_2Ta_4O_9F_4$ les atomes de potassium ne peuvent occuper que deux sortes de sites, les sites 6 (d) situés au sein des vastes cavités du réseau et les sites 1 (a) des tunnels à section hexagonale (fig. 16 a).

Pour la composition limite $K_7Ta_{12}O_{28}F_{11}$ tous les sites disponibles de la structure sont donc occupés. Dans le réseau de $K_2Ta_4O_9F_4$, les six atomes de potassium peuvent soit occuper préférentiellement les sites 6 (d) qui correspondent en fait à de véritables tunnels pentagonaux, soit se répartir statistiquement dans les sept sites disponibles.

1.2. Les phases $A_2M_2O_5F_2$. — **1.2.1. Rappels structuraux.** — Les composés de formule générale $A_2M_2X_7$ répondent essentiellement à deux types de structure : le type pyrochlore et le type wébérite.

La pyrochlorite est un composé naturel qui répond à la formule $CaNaNb_2O_6F$. La structure pyrochlore correspond, lorsque tous les sites sont occupés, à la formulation $A_2M_2X_6X'$, elle est de symétrie cubique et de groupe spatial Fd3m, O_h^7. La maille cristalline possède un paramètre légèrement supérieur à 10 Å avec huit motifs par maille.

L'origine de la maille étant choisie en $3\,\bar{m}$, les positions cristallographiques sont alors les suivantes :

$$\begin{array}{lll} A\ 16(d) & & 1/2\ \ 1/2\ \ 1/2 \\ M\ 16(c) & M_2X_6 \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. & \begin{array}{l} 0\ \ \ 0\ \ \ 0 \\ x\ \ \ 1/8\ \ 1/8 \end{array} \\ X\ 4\ (f) & & \\ X'\ 8(b) & & 3/8\ \ 3/8\ \ 3/8 \end{array}$$

La structure pyrochlore a donné lieu à plusieurs descriptions, chacune destinée à mettre en évidence une particularité structurale.

— Une première description due à Y. A. Piatenko [74] montre que la structure pyrochlore peut être considérée comme une fluorine déficitaire $A_2M_2X_6X'\square$ avec une maille double de la maille CaF_2, due à un ordre entre cations A et M d'une part, anions et lacunes d'autre part.

— Une seconde description due à J. Jona, G. Shirane et P. Pepinski [75] montre que l'enchaînement des octaèdres dans les plans (111) est analogue à celui décrit par A. Magneli dans les bronzes hexagonaux de tungstène. Les feuillets $(MX_4)_n$ ainsi formés sont réunis entre eux par des octaèdres (MX_6) qui mettent en commun avec chaque feuillet, trois de leurs sommets d'où la formulation $(M_2X_6)_n$.

Récemment B. Darriet, M. Rat, J. Galy et P. Hagenmuller ont montré qu'il était possible de décrire tout le réseau $(M_2X_6)_n$ en faisant glisser successivement les feuillets $(MX_4)_n$ d'un vecteur $|\vec{a}_{hex.} \cdot \sqrt{3}/3|$ dans la direction [120] à partir de l'origine de la maille hexagonale [76].

— A. W. Sleight [77] a proposé un troisième modèle basé sur l'interprétation de deux sous-réseaux, l'un octaédrique (M_2X_6), l'autre anticristobalite (A_2X').

— J. Lucas et J. Pannetier [78, 79] de leur côté décrivent la structure pyrochlore comme l'imbrication de deux sous-réseaux de type anticristobalite.

Nous retiendrons ici les descriptions de J. Jona *et al.* relatives au réseau (M_2X_6) et celle de A. W. Sleight relative à l'interprétation de ce réseau par un second (A_2X') de type anticristobalite. La figure 17 décrit l'édification du réseau (M_2X_6) à partir des plans d'octaèdres de type « bronze hexagonal de tungstène ».

La wébérite dont la structure est celle du minéral de composition Na_2MgAlF_7, mise en évidence et étudiée par A. Byström [80], cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 7,05\ \text{Å} \quad b = 9,97\ \text{Å} \quad c = 7,29\ \text{Å}$$

Le groupe spatial est Imm2, le nombre de motifs par maille $Z = 4$.

La structure de Na_2MgAlF_7 comporte un réseau tridimensionnel d'octaèdres fluorés distordus. Elle est caractérisée par un enchaînement ordonné d'octaèdres

(AlF_6) et (MgF_6) qui forment dans le plan (011) un feuillet analogue à celui observé au sein des phases hexagonales Rb_xWO_3 et à celui des plans (111) de pyrochlore [81, 82]. Les feuillets de composition $(Mg_{2/3}Al_{1/3}F_4)_n$ sont liés entre eux dans la direction [001] par l'intermédiaire d'octaèdres (AlF_6) mettant en commun deux sommets avec chaque feuillet (fig. 17). Le squelette du réseau wébérite pourra donc se formuler :

$$(Mg_{2/3}Al_{1/3}F_4),\ (AlF_2)_{1/3} = 2/3\ MgAlF_7.$$

Les atomes de sodium occupent les sites 4 (*c*) et 4 (*d*) de la structure et comportent la coordinence 6 + 2 = 8.

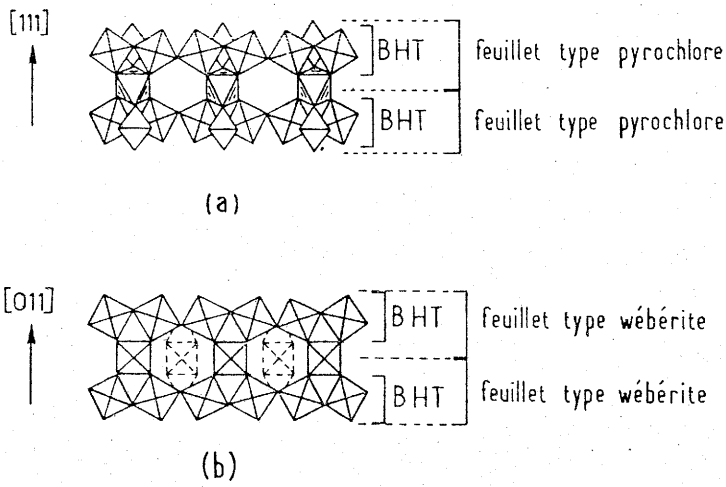


FIG. 17.

1.2.2. **Les phases $A_2M_2O_5F_2$** (A = Na, Ag ; M = Nb, Ta). — Une phase de formule $Na_2Nb_2O_5F_2$ a été préparée par S. Andersson qui a indexé son spectre X dans le système monoclinique pseudo-orthorhombique de paramètre :

$$a = 12{,}91\ \text{Å} \quad b = 7{,}45\ \text{Å} \quad c = 18{,}24\ \text{Å} \quad \beta \simeq 90^\circ$$

Le groupe spatial retenu par cet auteur est C2/c ou Cc [19].

Nous avons pour notre part préparé trois nouveaux composés de formule $A_2M_2O_5F_2$: $Na_2Ta_2O_5F_2$, $Ag_2Nb_2O_5F_2$ et $Ag_2Ta_2O_5F_2$ [83].

L'examen des spectres de poudre relatifs à ces phases révèle la présence de raies supplémentaires à côté des raies caractéristiques du pyrochlore ou de la wébérite ; cette remarque nous a conduit à préparer des monocristaux afin de préciser l'appartenance de ces phases au type pyrochlore ou wébérite et leurs distorsions éventuelles.

1.2.2.1. *Le composé* $Na_2Ta_2O_5F_2$. — $Na_2Ta_2O_5F_2$ comporte deux variétés allotropiques. La variété de basse température α se transforme irréversiblement en une variété de haute température β vers 780° C.

Nous n'avons pu obtenir de monocristaux de la phase α ; son spectre X présente toutefois une certaine analogie avec ceux des deux autres phases $A_2M_2O_5F_2$ préparées. Nous avons pu l'indexer dans le système monoclinique. L'absence systématique des réflexions $h\,k\,l$ lorsque $h + k \neq 2n$ nous fait retenir les groupes spatiaux C2, Cm ou C2/m. Les données cristallographiques relatives à $Na_2Ta_2O_5F_2\alpha$ sont rassemblées au tableau XV.

— L'obtention à 950° C d'un monocristal de $Na_2Ta_2O_5F_2$ de forme β a permis une étude cristallographique sur goniomètre de précession de Buerger.

Les caractères cristallographiques de cette phase figurent au tableau XV.

TABLEAU XV

	$Na_2Ta_2O_5F_2\alpha$ [83]	$Na_2Ta_2O_5F_2\beta$ [83]
Symétrie	monocl.	monocl.
Groupe d'espace	C2, Cm ou C2/m	C2, Cm ou C2/m
Paramètres	a = 12,89 ± 0,03 Å b = 7,42 ± 0,01 Å c = 25,12 ± 0,05 Å β = 105,0 ± 0,1°	a = 12,855 ± 0,008 Å b = 7,349 ± 0,005 Å c = 12,833 ± 0,008 Å β = 108,97 ± 0,05°
Z	16	8
$d_{exp.}$ (± 0,03)	5,79	6,02
$d_{calc.}$	6,019	6,091

1.2.2.2. *Structure de* $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$. — La structure de $Na_2Ta_2O_5F_3\beta$ peut être décrite à partir de deux sous-réseaux qui s'interpénètrent. Le premier, de formule globale $Ta_{16}X_{52}$, est constitué d'octaèdres TaX_6, le second, de formule globale $Na_{14}X_4$, est constitué de tétraèdres Na_4X. Deux atomes de sodium supplémentaires occupent le centre de bipyramides à base hexagonale gauche [84, 85].

— Le sous-réseau $Ta_{16}X_{52}$. — Le tantale occupe le centre d'octaèdres d'anions $Ta(O, F)_6$; nous avons représenté à la figure 18 la projection d'une demi-maille sur le plan xOz, elle montre l'enchaînement des octaèdres TaX_6.

L'enchaînement de ceux-ci au sein des plans (001) et (002) est analogue à celui rencontré dans les bronzes hexagonaux de tungstène. Toutefois l'association des

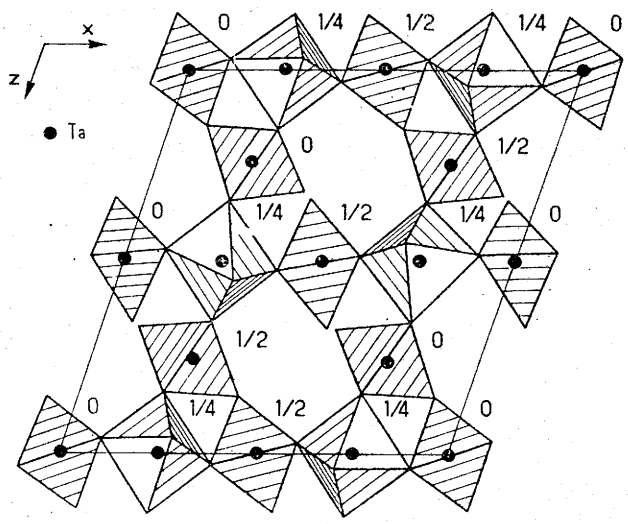


FIG. 18. — *Projection de la demi-maille du réseau octaédrique selon l'axe Oy.*

divers feuillets de ce type s'effectue par l'intermédiaire de plans moins riches en octaèdres.

Dans ces derniers plans, les octaèdres sont liés par trois sommets à trois octaèdres du plan d'hexagones (001) et par deux sommets seulement aux octaèdres du plan (002), le sixième sommet restant libre.

Tous les octaèdres du plan (001) ont donc leurs sommets liés, tandis qu'il existe deux types d'octaèdres dans le plan (002) les uns ont tous leurs sommets liés à d'autres octaèdres, les autres ont deux sommets libres. L'enchaînement tridimensionnel des octaèdres délimite alors de vastes tunnels qui se développent dans les directions parallèles aux axes [001], [110] et [010]. Ces larges cavités sont occupées par des atomes de sodium isolés et par des tétraèdres Na_4X centrés autour de l'anion X.

— Le sous-réseau inséré $Na_{14}X_4$. — Les tétraèdres Na_4X qui occupent les larges cavités du sous-réseau octaédrique sont groupés par deux. Nous avons représenté à la figure 19 ce groupement de deux tétraèdres accolés par un sommet (Na_7X_2) ainsi que leurs distances interatomiques.

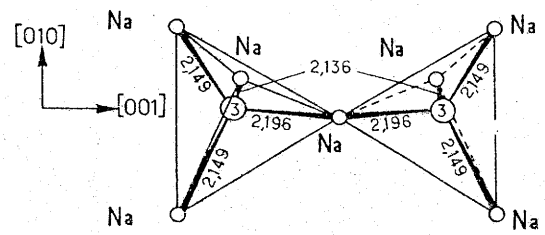


FIG. 19. — *Réseau* Na_7X_2 *constitué par deux tétraèdres* Na_4X *liés par un sommet (distances en Å).*

— Les atomes de sodium interstitiels.

Ils occupent les sites à section hexagonale du plan (002). Leurs polyèdres de coordination ne comportent que des anions appartenant au sous-réseau $Ta_{16}X_{50}$.

1.2.2.3. *Relations structurales.* — Les structures pyrochlore et wébérite sont caractérisées par la présence de feuillets de formule $(MX_4)_n$ analogues à ceux des « bronzes hexagonaux de tungstène ». Elles ne diffèrent que par l'empilement de ces feuillets et le sous-réseau cationique.

Le réseau de l'oxyfluorotantalate $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$ peut être décrit à partir d'un squelette anionique dérivé de feuillets « bronzes hexagonaux de tungstène » dans lequel s'insérera un sous-réseau cationique comme dans le cas du pyrochlore et des atomes de sodium comme dans le cas de la wébérite. Le squelette anionique de $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$ peut être considéré comme la succession parallèlement au plan (001), de feuillets qui seraient alternativement de type pyrochlore et de type wébérite (fig. 17). Il s'ensuit une composition globale $M_2X_6 + M_2X_7 = M_4X_{13}$ entraînant la formule unitaire $Ta_{16}X_{52}$.

Le feuillet de type pyrochlore qui correspond aux plans (001) possède donc dans ses tunnels une fraction du réseau cationique anticristobalite $(A_2X)_n$ inséré qui se limitera ici à deux tétraèdres A_4X associés par un sommet commun, soit un groupement A_7X_2.

Le feuillet de type wébérite qui correspond aux plans (002) contient au sein de ses tunnels deux atomes interstitiels A dont la position est analogue à celle rencontrée dans la wébérite elle-même.

Nous pourrons donc attribuer à $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$ la formule structurale $Na_2(Na_7X_2)_2Ta_{16}X_{52}$ avec X = O, F.

On peut raisonnablement prévoir l'existence d'une série de phases nouvelles correspondant à des périodicités variables des deux types de feuillets wébérite et pyrochlore.

1.2.2.3. *Les composés* $Ag_2M_2O_5F_2$ (M = Nb, Ta). — Nous avons obtenu des monocristaux des phases $Ag_2Ta_2O_5F_2$ et $Ag_2Nb_2O_5F_2$. Transparents l'un et l'autre, ceux-ci possèdent une faible coloration grise dans le cas de $Ag_2Ta_2O_5F_2$ et ocre pâle dans le cas de $Ag_2Nb_2O_5F_2$.

Les données cristallographiques relatives à $Ag_2Nb_2O_5F_2$ et $Ag_2Ta_2O_5F_2$ sont groupées au tableau XVI.

TABLEAU XVI

	$Ag_2Nb_2O_5F_2$ [83]	$Ag_2Ta_2O_5F_2$ [83]
Symétrie	orthorh.	monocl.
Groupe d'espace	Imma ou Ima2	C2, Cm ou C2/m
Paramètres	a = 7,455 ± 0,004 Å b = 10,500 ± 0,005 Å c = 7,720 ± 0,004 Å	a = 12,87 ± 0,01 Å b = 7,469 ± 0,005 Å c = 25,02 ± 0,02 Å β = 98,95 ± 0,10°
Z	4	16
$d_{exp.}$ (± 0,03)	5,67	7,50
$d_{calc.}$	5,71	7,77

La grande similitude des paramètres de l'oxyfluoroniobate d'argent avec ceux de la wébérite ne peut cependant nous conduire à conclure à une isotypie parfaite, les groupes spatiaux différant sensiblement : Imma ou Ima2 pour $Ag_2Nb_2O_5F_2$ et Imm2 pour Na_2MgAlF_7.

1.3. La phase $LiTaO_2F_2$. Structure cristalline. — Lors de l'étude de la droite de composition LiF — TaO_2F une seule phase a été isolée, elle correspondait à la composition $LiTaO_2F_2$ [86].

1.3.1. Données cristallographiques. — Une étude préliminaire dénotait une symétrie de Laüe 4/mmm. Les conditions d'existence déterminées à partir des diagrammes de Weissenberg et de Buerger relatifs aux plans ($h0l$), ($h1l$) et ($h2l$) sont :

$$h\,k\,l : h + k + l = 2n$$

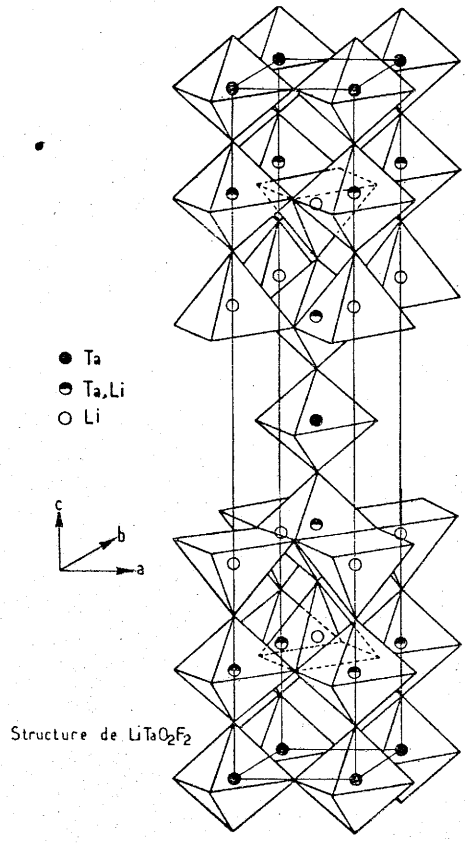
Ces conditions sont compatibles avec les groupes spatiaux : I422, I4mm, $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$ et I4/mm.

Les paramètres de la maille cristalline déterminés à partir des diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont été affinés à l'aide d'une méthode des moindres carrés. $LiTaO_2F_2$ cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 3{,}903 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$
$$c = 25{,}380 \pm 0{,}008 \text{ Å}$$

La densité mesurée ($d_{exp.} = 5,53 \pm 0,03$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc.} = 5,54$) ; elle implique cinq motifs par maille.

1.3.2. **Description de la structure. Discussion.** — La structure déduite de l'analyse effectuée est représentée à la figure 20.



Structure de $LiTaO_2F_2$

FIG. 20.

La structure peut être décrite comme un empilement selon l'axe c de couches triples d'octaèdres de type ReO_3 parallèles au plan (001) ; les couches successives sont décalées d'une demi-maille dans la direction [110]. Les couches de type ReO_3 sont liées entre elles par des atomes de lithium en coordinence 5 au centre d'une pyramide d'anions à base carrée.

Les atomes de tantale occupent les sites 2 (a) et sont distribués statistiquement avec les atomes de lithium dans les sites 4 (e) dans le rapport 3/1. Dans chaque couche la succession des octaèdres s'effectue suivant la séquence (Ta — Li) — Ta — (Ta — Li), comme le montre la figure 20. Le tantale comporte ici la coordinence 6.

La similitude des données structurales relatives à $LiTaO_2F_2$ et à des phases telles que $Sr_4Ti_3O_{10}$ [87] dont le réseau est constitué par une succession selon l'axe c de couches de type pérovskite et de type NaCl apparaît au tableau XVII.

$Sr_4Ti_3O_{10}$ appartient à une famille de formule structurale $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 3$) dont les termes limites sont respectivement SrO ($n = 0$) et $SrTiO_3$ ($n = \infty$). Pour $n = 1$ on obtient la phase Sr_2TiO_4 de type K_2NiF_4 [88], pour $n = 2$ la formule devient $Sr_3Ti_2O_7$ [88]. Cette famille est caractérisée par l'existence de feuillets de

TABLEAU XVII

$Sr_4Ti_3O_{10}$	$LiTa_2O_2F_2$
$a = 3,90$ Å $c = 28,10$ Å I4/mmm Z = 2	$a = 3,903$ [3] Å $c = 25,380$ [8] Å I4/mmm Z = 5

type pérovskite dont l'épaisseur correspond à n octaèdres qui subissent des glissements de (1/2, 1/2) dans une direction [110]. La cohésion entre feuillets est assurée par des atomes de strontium, qui occupent également au sein des feuillets la position centrale de la maille pérovskite.

On peut de même envisager une famille AB_mX_{3m+1} comprise entre l'oxyfluorure TaO_2F de type ReO_3($m = \infty$) et le fluorure LiF($m = 0$) et dont le premier terme ($m = 1$) serait $LiTaO_2F_2$.

1.4. **Phases dérivant de la famille structurale $A_nB_nX_{3n+2}$** [20]. — 1.4.1. **La phase $Na_2Ta_3O_6F_5$.** — Cette phase appartient à la droite de composition NaF — TaO_2F. Aucun domaine d'homogénéité n'a pu être décelé. Par refroidissement lent d'échantillons chauffés vers 750° C, nous avons pu isoler un petit cristal. L'étude radiocristallographique effectuée à l'aide de diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg permet de lui attribuer la symétrie orthorhombique et les paramètres :

$$a = 3,845 \pm 0,002 \text{ Å}$$
$$b = 21,110 \pm 0,010 \text{ Å}$$
$$c = 5,426 \pm 0,003 \text{ Å}$$

Les taches de diffraction obéissent aux règles d'existence :

$$h\,k\,l : h + k + l = 2n$$

impliquant l'un des quatre groupes spatiaux I222, $I222_1$, Imm2 ou Immm.

La densité mesurée ($d_{exp.} = 5,81 \pm 0,03$) impose deux motifs par maille ($d_{calc.} = 5,878$).

1.4.2. **La phase $Na_4Ta_5O_{10}F_9$.** — Dans des conditions semblables à celles décrites pour $Na_2Ta_3O_6F_5$, nous avons obtenu un cristal, auquel on peut attribuer la symétrie orthorhombique et les paramètres :

$$a = 7,620 \pm 0,003 \text{ Å}$$
$$b = 36,905 \pm 0,010 \text{ Å}$$
$$c = 5,438 \pm 0,003 \text{ Å}$$

L'examen des diagrammes de cristal tournant montre que le paramètre a correspond en fait à une surstructure, $a = 2a_0$ ($a_0 = 3,810$ Å). Les conditions d'existence qui se déduisent des diagrammes de Weissenberg sont les suivantes :

$$h\,k\,l : k + l = 2n$$
$$h\,k\,0 : h = 2n \ (k = 2n)$$

Elles correspondent aux trois groupes spatiaux $A2_1ma$, Am2a et Amma.

La densité mesurée ($d_{exp.} = 5,68 \pm 0,03$) entraîne 4 motifs par maille ($d_{calc.} = 5,766$).

Nous nous étions proposé d'effectuer une étude structurale complète des deux phases $Na_2Ta_3O_6F_5$ et

$Na_4Ta_5O_{10}F_9$. Cependant toutes les tentatives pour obtenir des cristaux de bonne qualité se sont soldées par un échec. Un examen au microscope polarisant a montré que les cristaux des deux phases étaient maclés.

1.4.3. **Hypothèses structurales relatives aux phases $Na_2Ta_3O_6F_5$ et $Na_4Ta_5O_{10}F_9$.** — Il était intéressant de noter toutefois que les paramètres des deux phases présentaient certaines analogies et pouvaient être reliés d'une manière simple à celui d'une maille pérovskite.

Le paramètre $a_0 \simeq 3{,}8$ Å de celle-ci correspond à la hauteur d'un octaèdre $Ta(O, F)_6$, $c_0 \simeq 5{,}4$ Å $\simeq a_0\sqrt{2}$ mesurant le double d'une arête.

Récemment A. Carpy, P. Amestoy et J. Galy [89] étudiant le système $Ca_2Nb_2O_7$ — $NaNbO_3$, et M. Nanot, F. Queyroux et J. C. Gilles [90] le système $La_2Ti_2O_7$ — $CaTiO_3$ mettaient simultanément en évidence une famille structurale $A_nB_nX_{3n+2}$ dont ils obtenaient respectivement les termes $n = 5$ et 6 et $n = 4{,}5$, 5 et 6.

Les réseaux de ces phases sont constitués de feuillets d'octaèdres liés par des sommets communs, parallèles au plan xOz et dont l'épaisseur variable correspond à n octaèdres. Les atomes A assurent d'une part la cohésion entre les feuillets et remplissent d'autre part les positions centrales au sein du feuillet de structure pérovskite.

Dans une telle hypothèse la phase $Na_2Ta_3O_6F_5$ semble correspondre au terme $n = 3$ de cette série, les positions centrales du feuillet pérovskite étant toutefois vacantes ici (fig. 21 *a*).

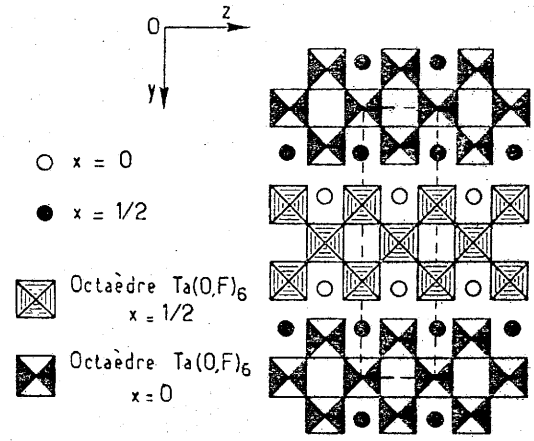
Alors que dans les exemples précédents les termes limites ($n \to \infty$) étaient les pérovskites $NaNbO_3$ et $CaTiO_3$, dans notre cas le terme limite $n \to \infty$ correspondrait en fait à TaO_2F de type ReO_3 donc de structure pérovskite lacunaire.

La phase $Na_4Ta_5O_{10}F_9$ correspondrait de même au terme $n = 2{,}5$ de la série ; elle serait donc constituée d'une alternance de feuillets de deux types, l'un répondant à $n = 2$, l'autre à $n = 3$. Dans le réseau de $Na_4Ta_5O_{10}F_9$ également les positions centrales des feuillets pérovskite seraient vacantes (fig. 21 *b*).

1.5. **La phase $K_3TaO_2F_4$.** — L'obtention d'un monocristal de $K_3TaO_2F_4$ par refroidissement lent d'un échantillon porté à 750° C a permis la détermination de ses caractères cristallographiques qui sont rassemblés au tableau XVIII.

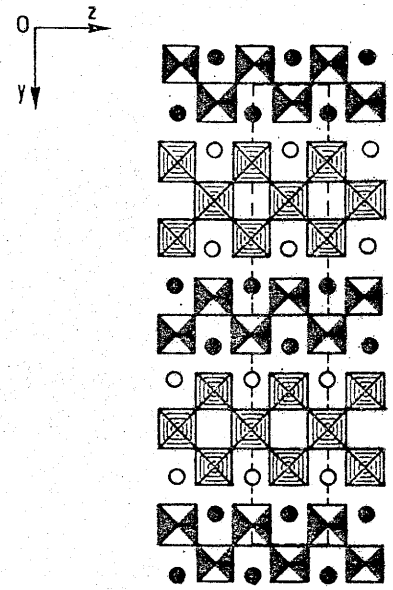
TABLEAU XVIII

$K_3TaO_2F_4$ [12]	
Symétrie	quadr.
Paramètres	$a = 6{,}158 \pm 0{,}003$ Å $\simeq c\sqrt{2}$ $c = 8{,}790 \pm 0{,}004$ Å
Groupe spatial	I4/mmm, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, I4mm ou 1422
$d_{exp.}$	$3{,}94 \pm 0{,}02$
Z	2 ($d_{calc.} = 3{,}983$)



(a) $Na_2Ta_3O_6F_5$

FIG. 21 *a*.



(b) $Na_4Ta_5O_{10}F_9$

FIG. 21 *b*.

La phase $K_3TaO_2F_4$, ainsi que son homologue du niobium $K_3NbO_2F_4$, mise en évidence par G. Pausewang et W. Rüdorff [91], s'avèrent isotypes de Rb_3TlF_6, dont la structure a été déterminée par H. Bode et E. Voss (groupe spatial I4/mmm) [92]. G. Pausewang *et al.* proposaient d'ailleurs une maille quadratique analogue pour les phases $A_3^IMeO\ F_{6-x}$ avec $x = 1$, 2 ou 3 (A_I = K, Rb ; Me = Ti IV, V V, Nb V, Mo VI, W VI) A. Tressaud, J. Portier, S. Turrel, J. L. Dupin et P. Hagenmuller [93] ont étendu cette remarque aux hexafluoferrites de potassium, de rubidium, de césium et d'argent.

L'étude par ATD de $K_3TaO_2F_4$ laisse apparaître vers 130° C un point de transformation réversible. Nous n'avons cependant pu mettre en évidence par trempe la forme de haute température, dont on pouvait raisonnablement penser toutefois qu'elle présentait la

symétrie cubique caractéristique des pérovskites doubles telles que $(NH_4)_3AlF_6$ [94]. Nous avons représenté par analogie sa pseudo-maille à la figure 22 *a* : le réseau de $(NH_4)_3AlF_6$ correspond à celui d'une pérovskite dont les sites octaédriques sont occupés tantôt par des ions NH_4^+ tantôt par des groupements $(AlF_6)^{3-}$, les ions NH_4^+ remplissant également les sites centraux. On peut également décrire $(NH_4)_3AlF_6$ comme formé d'un réseau anionique cubique à faces centrées d'octaèdres $(AlF_6)^{3-}$ dont toutes les lacunes tant tétraédriques qu'octaédriques seraient occupées par des ions NH_4^+.

La structure de la phase de basse température de $K_3TaO_2F_4$ se déduit de la variété haute température en faisant pivoter les octaèdres TaX_6 d'un angle $\pi/4$ autour de l'axe [001] comme le montre la figure 22 *b*. On obtient alors un réseau quadratique centré d'octaèdres TaX_6 ; il en résulte un changement de coordinence pour les ions K^+. Celle-ci passe de 6 à 8 + 2 pour les ions K^+(I) en sites octaédriques, de 12 à 4 + 4 pour les ions K^+(II) en sites dodécaédriques.

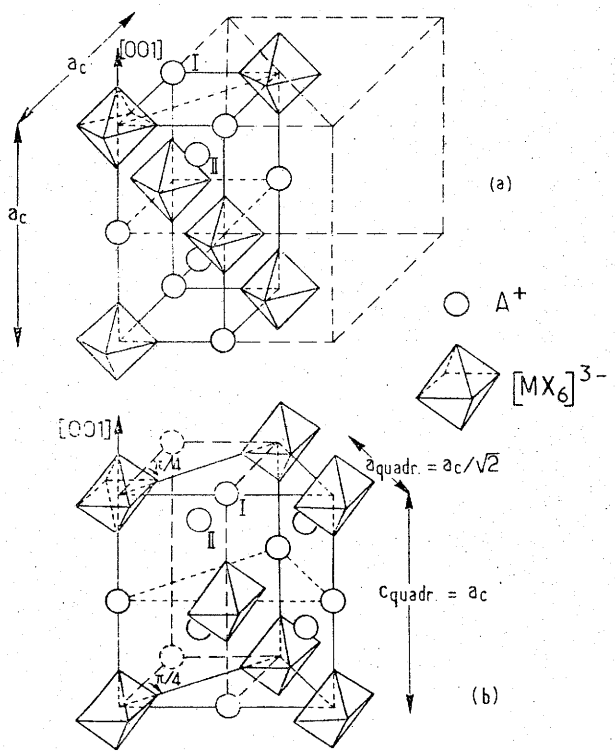


FIG. 22.

2.1. Phases dérivant de la structure de $PbO_2\alpha$

2.1. **Description de la structure de $PbO_2\alpha$.** — Cette structure est caractérisée par un réseau oxygéné de type hexagonal compact dont la moitié des sites octaédriques est occupée. Les octaèdres (MO_6) forment alors des chaînes $(MO_4)_n$ en zigzag par mise en commun d'arêtes, ces chaînes sont reliées entre elles par des sommets communs. Nous avons représenté à la figure 23 *a*, les couches successives de la structure idéalisée du réseau $PbO_2\alpha$ [95].

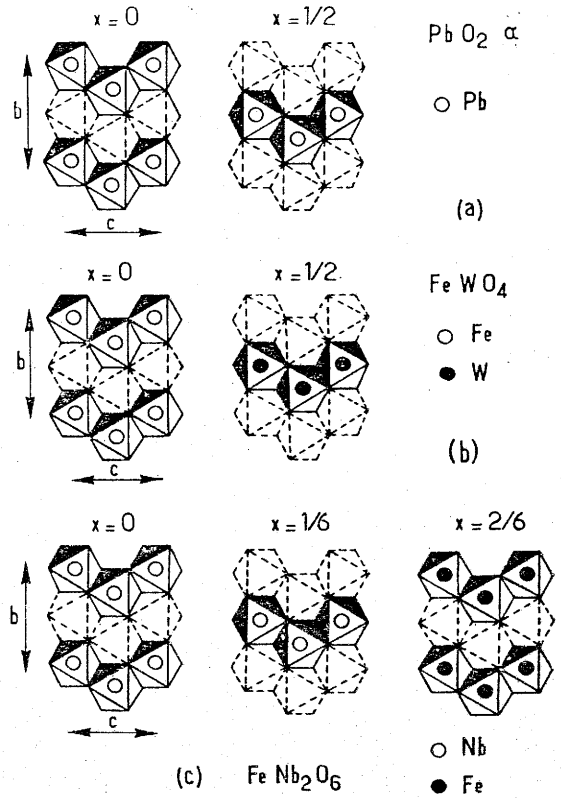


FIG. 23.

2.2. **Structures dérivant de $PbO_2\alpha$.** — Un nombre important de phases oxygénées comporte un empilement hexagonal compact d'anions, certaines dérivant de $PbO_2\alpha$. Tel est le cas de la wolframite $FeWO_4$ [96] et de la columbite $FeNb_2O_6$ [97] qui correspondent chacune à un ordre cationique différent au sein des octaèdres du réseau oxygéné (fig. 23 *b* et *c*).

Nous pouvons rattacher à ces types structuraux plusieurs séries de phases étudiées au laboratoire : $LiV_{0,5}W_{1,5}O_6$ [98], Fe_2WO_6 [99], les tungstates doubles $AB(WO_4)_2$ (A = Li, Na ; B = Sc, V, Cr, Fe, Ga, In, Ln) [100].

2.3. **Les phases LiM_3O_8 (M = Nb, Ta).** — 2.3.1. **$LiNb_3O_8$.** — $LiNb_3O_8$ a été signalé pour la première fois par M. Lundberg et S. Andersson [101] lors de l'étude de la décomposition thermique de l'oxyfluorure $LiNb_6O_{15}F$. La synthèse directe de cette phase a été réalisée au laboratoire par M. Rat [102]. M. Lundberg [103] puis B. M. Gatehouse et P. Leverett en ont déterminé la structure [104].

$LiNb_3O_8$ comporte une symétrie monoclinique (groupe d'espace $P2_1/a$) avec les paramètres :

$a = 15{,}262$ Å $\quad b = 5{,}033$ Å $\quad c = 7{,}457$ Å $\quad \beta = 107{,}34°$

La structure de $LiNb_3O_8$ est une surstructure de $PbO_2\alpha$. Les atomes d'oxygène forment un empilement quasi hexagonal compact. Les atomes métalliques qui occupent la moitié des sites octaédriques, forment des chaînes en zigzag qui se développent selon l'axe *b* (fig. 24). Ces chaînes sont de deux types : l'une est constituée uniquement d'atomes de niobium, l'autre alternativement de niobium et de lithium.

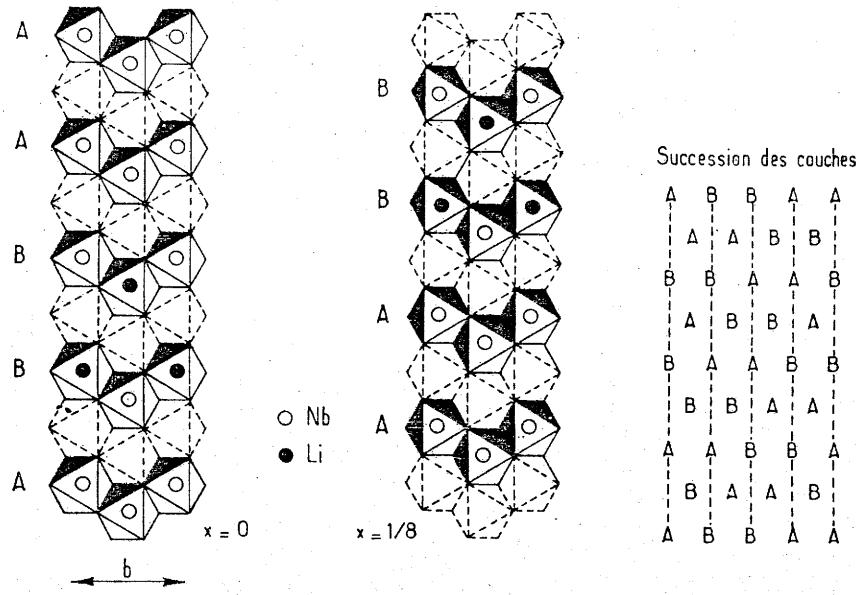


FIG. 24.

2.3.2. **$LiTa_3O_8\alpha$.** — La comparaison du spectre X de $LiTa_3O_8\alpha$ avec celui de la phase $LiFeW_2O_8$ [100, 105] nous a amené à conclure à leur isotypie et à proposer les mêmes groupes spatiaux Cc ou C2/c. Les paramètres cristallins de $LiTa_3O_8\alpha$ sont rassemblés au tableau XIX et sont comparés à ceux des wolframites $FeWO_4$ et $LiFeW_2O_8$.

TABLEAU XIX

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°
$FeWO_4$	4,73	5,703	4,952	90,00°
$LiFeW_2O_8$	9,288	11,414	4,901	90,66°
$LiTa_3O_8\alpha$	9,413±0,005	11,525±0,005 Å	5,050±0,002	91,15°

La densité mesurée ($d_{exp.} = 8,08 + 0,03$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc.} = 8,097$), elle implique 4 motifs par maille.

Par analogie avec les phases ABW_2O_8 telles que $LiFeW_2O_8$, nous écrirons le tritantalate de lithium $(LiTa)Ta_2O_8$. Cette formulation implique un ordre dans les directions Ox et Oy entre les ions Li^+ et Ta^{5+} de taille d'ailleurs très proche ($r_{Li^+} = 0,68$ Å, $r_{Ta^{5+}} = 0,68$ Å d'après L. H. Ahrens [2], $r_{Li^+} = 0,74$ Å, $r_{Ta^{5+}} = 0,64$ Å d'après R. D. Shannon et C. T. Prewitt [3]. Cet ordre explique le doublement des paramètres a et b par rapport à ceux de la wolframite $FeWO_4$.

Deux types de distribution peuvent cependant être envisagés. Nous les avons représentés à la figure 25. Ils correspondent soit à des chaînes cationiques homogènes (distribution I) soit à des chaînes occupées alternativement par le lithium et le tantale (distribution II). Cette dernière apparaît comme la plus plausible puisqu'elle réduit au maximum le nombre d'octaèdres TaO_6 à arêtes communes, donc les répulsions coulombiennes entre atomes de tantale + V proches voisins.

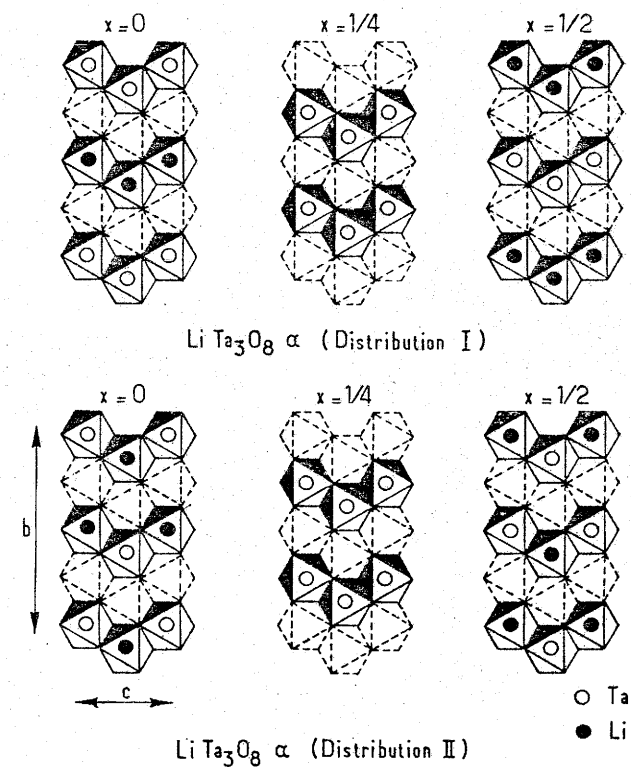


FIG. 25.

2.4. **La phase $NaTaO_2F_2$** [20]. — Cette phase ne possède pas de domaine d'homogénéité décelable. L'obtention d'un monocristal par refroidissement lent d'un échantillon porté à 700° C a permis de déterminer ses caractères cristallographiques qui sont rassemblés au tableau XX. Nous les avons comparés à ceux de la phase homologue du niobium $NaNbO_2F_2$ [106] et à ceux de la phase $NaFeF_4$ [107] de même formulation.

Cette comparaison montre que $NaTaO_2F_2$ est isotype de $NaNbO_2F_2$ dont l'étude structurale a été effectuée

Tableau XX

Phases	$NaTaO_2F_2$ [20]	$NaNbO_2F_2$ [106]	$NaFeF_4$ [107]
Symétrie	monocl.	monocl.	monocl.
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Paramètres	a = 8,091 ± 0,003 Å b = 5,434 ± 0,003 Å c = 7,498 ± 0,003 Å β = 102,15° ± 0,05°	a = 8,013 Å b = 5,405 Å c = 7,626 Å β = 101,70°	a = 7,321 Å b = 5,353 Å c = 7,543 Å β = 101,88°
Densité Nombre de motifs par maille	$d_{exp.}$ = 5,62 ± 0,03 Z = 4($d_{calc.}$ = 5,64)	Z = 4	Z = 4

par S. Andersson et J. Galy [106]. Ces auteurs ont montré que le réseau est formé de feuillets de formule $(NbO_2F_2)_n^{n-}$ constitués d'octaèdres à sommets communs, entre lesquels s'insèrent les ions Na^+.

Mais cette structure peut également être décrite comme dérivant de $PbO_2\alpha$, donc d'un empilement anionique de type hexagonal compact. La moitié des sites octaédriques est occupée de manière à former des chaînes contenant alternativement le niobium et le sodium qui se développent en zigzag parallèlement à l'axe b. Les octaèdres $Nb(O, F)_6$ ne sont liés entre eux que par des sommets communs. Il en est de même pour les octaèdres $Na(O, F)_6$, d'ailleurs très distordus. En revanche, ces deux types d'octaèdres échangent mutuellement des arêtes communes dans la direction b. Nous avons représenté à la figure 26 les chaînes idéalisées d'octaèdres $Ta(O, F)_6$ et $Na(O, F)_6$.

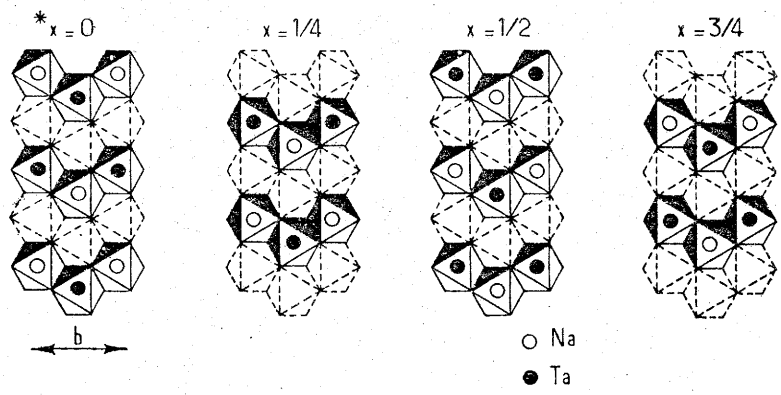


FIG. 26. — *Succession des couches de type* $PbO_2\alpha$ *dans la structure idéalisée de* $NaTaO_2F_2$ (*X *représente la cote de la couche dans la direction* [101] *de la maille monoclinique).*

CONCLUSIONS

L'étude cristallochimique des composés oxygénés, fluorés ou oxyfluorés du tantale + V et des éléments alcalins et de l'argent montre que le tantale peut comporter les coordinences 8, 7 et 6. Celles-ci sont maximales dans les phases fortement fluorées, c'est-à-dire celles dont le caractère ionique est le plus marqué (tableau XXI).

Une comparaison des coordinences moyennes des atomes de niobium et de tantale au sein de phases isostructurales montre que les coordinences élevées sont plus stables dans le cas du tantale (tableau XXI). Elle confirme donc le caractère plus ionique de la liaison tantale-anion. Celui-ci entraînant une charge positive plus grande sur l'atome métallique justifie la difficulté que comporte le tantale + V à former des chaînes d'octaèdres à arêtes communes.

Il est bien connu en fait que la structure columbite lorsqu'elle contient des enchaînements d'octaèdres d'atomes pentavalents à arêtes communes est beaucoup plus courante pour les niobates que les tantalates [9, 108, 109], dont bon nombre prennent la structure trirutile. De même, alors que le niobate $LiNb_3O_8$ dont la structure dérive de $PbO_2\alpha$ est stable, son homologue le tantalate $LiTa_3O_8$ se transforme irréversiblement à haute température en une forme β plus dense contenant des enchaînements $(Ta_6O_{21})_n$, dans lesquels le

motif élémentaire est une bipyramide à base pentagonale qui partage ses arêtes avec des octaèdres.

Le caractère ionique plus marqué du tantale + V lui permet également de se faire remplacer plus aisément par l'ion Li^+. Au sein du réseau de la phase $LiTaO_2F_2$ par exemple, dont l'homologue pour le niobium n'existe pas, une partie des atomes de lithium et de tantale sont distribués de manière statistique.

Le tableau XXI donne à titre d'illustration quelques-uns des résultats obtenus par nous-même ou des auteurs antérieurs pour divers composés du niobium ou du tantale.

TABLEAU XXI

Compositions	Coordinence moyenne de l'atome M	M = Nb	M = Ta
A_3MF_8(A = Na)	8	−	+
A_2MF_7	7	+	+
A_3MOF_6		+	+
$Na_2M_4O_{11}$	6,75	+	+
$Ag_2M_4O_{11}$		+	+
$K_2M_4O_{11}$		−	+
CaM_4O_{11}		−	+
M_3O_7F	6,67	(H. P.)	+
$A_xMO_{2+x}F_{1-x}$(A = Na, K)	6,67 ± ε	−	+
M_2O_5 (B. T.)	6,36	(H. P.)	+
M_2O_5 (H. T.)	6,33	−	+
$AM_6O_{15}F$(A = Li, Na)	6,17	+	+
LiM_3O_8		−	+

* * *

BIBLIOGRAPHIE

[1] PAULING (L.). — Nature of the Chemical Bond, *Cornell University Press*, Ithaca, N. Y., 1960.

[2] AHRENS (L. H.). — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1952, *2*, 155.

[3] SHANNON (R. D.), PREWITT (C. T.). — *Acta Cryst.*, 1969, *25*, 925.

[4] LAUNAY (S.), THORET (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1973, *277*, 541.

[5] SÜSSE (P.), BUERGER (M. J.). — *Zeitschr. fur Krist.*, 1970, *131*, 161.

[6] BOULOUX (J. C.). — *Thèse*, Bordeaux, I, 1973.

[7] LAVAUD (D.), GALY (J.). — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 1972, *95*, 134.

[8] DARRIET (B.), GALY (J.). — *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 1968, *91*, 325.

[9] BLASSE (G.). — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, *26*, 1191.

[10] HOARD (J. L.), MARTIN (W. J.), SMITH (A. E.), WHITNEY (J. F.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, *76*, 3820.

[11] HOARD (J. L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, *61*, 1252.

[12] CHAMINADE (J. P.), VLASSE (M.), POUCHARD (M.), HAGENMULLER (P.). — *Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître)*.

[13] WILLIAMS (M. B.), HOARD (J. L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, *64*, 1139.

[14] ZACHARIASEN (W. H.). — *Manhattan Project*. Report CK, 1945, 2667.

[15] ANDRESEN (A. F.). — *Acta Cryst.*, 1958, *11*, 612.

[16] LOOPSTRA (B. O.). — *Acta Cryst.*, 1964, *17*, 651.

[17] LOOPSTRA (B. O.). — *Acta Cryst.*, 1970, *B 26*, 656.

[18] LOOPSTRA (B. O.). — *J. Appl. Cryst.*, 1970, *3*, 94.

[19] ANDERSSON (S.). — *Acta Chem. Scand.*, 1967, *21*, 1777.

[20] CHAMINADE (J. P.), POUCHARD (M.), HAGENMULLER (P.). — *Rev. Chim. Minér.*, 1972, *9*, 381.

[21] JAHNBERG (L.). — *J. Solid State Chem.*, 1970, *1*, 54.

[22] ROTH (R. S.), PARKER (H. S.), BROWER (W. S.), WARING (J. L.). — « Fast ion transport in solids », Ed. W. van Gool, *North-Holland*, 1973.

[23] JAHNBERG (L.). — *Chem. Comm.*, 1971, *13*.

[24] JAHNBERG (L.), ANDERSSON (S.). — *Acta Chem. Scand.*, 1967, *21*, 617.

[25] WILHELMI (K. A.), JAHNBERG (L.), ANDRESSON (S.). — *Acta Chem. Scand.*, 1970, *24*, 1472.

[26] STEPHENSON (N. C.), ROTH (R. S.). — *Acta Cryst.*, 1971, *B 27*, 1037.

[27] ROTH (R. S.), STEPHENSON (N. C.). — « The Chemistry of extended defects in non-metallic Solids », ed. Le Roy Eyring and M. O'Keeffe, *North-Holland*, 1970.

[28] SHAFER (M. W.), ROY (R.). — *Z. Kristallogr.*, 1958, *110*, 241.

[29] MEUNIER (G.), GALY (J.). — *Acta Cryst.*, 1973, *B 29*, 1251.

[30] CHEVALIER (R.), GASPERIN (M.). — *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, 1970, *93*, 18.

[31] HOLMBERG (B.). — *Acta Cryst.*, 1970, *B 26*, 830.

[32] STEPHENSON (N. C.), ROTH (R. S.). — *Acta Cryst.*, 1971, *B 27*, 1010.

[33] STEPHENSON (N. C.), ROTH (R. S.). — *Acta Cryst.*, 1971, *B 27*, 1018.

[34] STEPHENSON (N. C.), ROTH (R. S.). — *Acta Cryst.*, 1971, *B 27*, 1025.

[35] STEPHENSON (N. C.), ROTH (R. S.). — *Acta Cryst.*, 1971, *B 27*, 1031.

[36] KIHLBORG (L.). — *Arkiv Kemi*, 1963, *21*, 427.

[37] KIHLBORG (L.). — *Acta Chem. Scand.*, 1960, *14*, 1612.

[38] KIHLBORG (L.). — *Acta Chem. Scand.*, 1963, *17*, 1485.

[39] MAGNELI (A.). — *Arkiv Kemi*, 1949, *1*, 223.

[40] KIHLBORG (L.). — *Arkiv Kemi*, 1963, *21*, 223.

[41] POUCHARD (M.), CHAMINADE (J. P.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1972, *274*, 1739.

[42] LUNDBERG (M.). — *Acta Chem. Scand.*, 1965, *19*, 2274.

[43] LUNDBERG (M.). — *Acta Chem. Scand.*, 1972, *26*, 2932.

[44] ROTH (R. S.), WARING (J. L.). — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1966, *A 70*, 281.

[45] ANDERSSON (S.). — *Acta Chem. Scand.*, 1965, *19*, 2085.

[46] MAGNELI (A.). — *Arkiv. för Kemi*, 1949, *24*, 213.

[47] RIBNICK (A. S.), POST (B.), BANKS (E.). — « Non-Stoichiometric Compounds » Advance in chemistry series, *Amer. Chem. Soc.*, 1963, *39*, 246.

[48] BIERSTEDT (P. F.), BITHER (T. A.), DARNELL (F. I.). — *Solid State Comm.*, 1966, *4*, 25.

[49] BITHER (T. A.), GILLSON (S. L.), YOUNG (H. S.). — *Inorg. Chem.*, 1966, *9*, 1559.

[50] CONROY (L. E. E.), YOKOKAWA. — *Inorg. Chem.*, 1965, *4*, 994.

[51] BERNOFF (R. A.), CONROY (L. E.). — *Inorg. Chem.*, 1960, *82*, 6261.

[52] FRANCOMBE (M. R.). — *Acta Cryst.*, 1956, *9*, 683.

[53] LAYDEN (G. K.). — *Mat. Res. Bull.*, 1967, *2*, 533.

[54] SCOTT (B. A.), GIESS (E. A.), BURNS (G.), O'KANE (D. F.). — *Mat. Res. Bull.*, 1968, *3*, 831.

[55] STEPHENSON (N. C.). — *Acta Cryst.*, 1965, *18*, 496.

[56] SLEIGHT (A.), MAGNELI (A.). — *Acta Chem. Scand.*, 1964, *18*, 2007.

[57] STEPHENSON (N. C.). — *Acta Cryst.*, 1968, *B 24*, 637.

[58] LEPARMENTIER (L.). — *Rev. Chim. Minér.*, 1972, *9*, 519.

[59] Deschanvres (A.), Leparmentier (L.), Raveau (B.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, *4*, 1316.
[60] Craig (D. C.), Stephenson (N. C.). — *J. Solid State Chem.*, 1971, *3*, 89.
[61] de Pape (R.), Fourquet (J. L.), Gauthier (G.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1969, *269*, 1298.
[62] Fukuda (T.). — *Jap. J. Appl. Phys.*, 1970, *9* (6), 559.
[63] Sleight (A. W.). — *Acta Chem. Scand.*, 1966, *20*, 1102.
[64] Magneli (A.). — *Acta Chem. Scand.*, 1953, *7*, 315.
[65] Graham (J.), Wadsley (A. D.). — *Acta Cryst.*, 1961, *14*, 379.
[66] Carpy (A.), Galy (J.). — *Acta Chem. Scand.*, 1970, *25*, 1918.
[67] Reau (J. M.), Fouassier (C.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, *2*, 388.
[68] Deschanvres (A.), Desjardin (G.), Raveau (B.), Thomazeau (J. C.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1967, *12*, 4537.
[69] Darriet (B.). — *Thèse*, Bordeaux I, 1972.
[70] Deschanvres (A.), Leparmentier (L.), Raveau (B.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, *10*, 3459.
[71] Salmon (R.), Le Flemm (G.), Hagenmuller (P.). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, *5*, 1889.
[72] Seleborg (M.). — *Chem. Comm.*, 1967, 1126.
[73] Layden (G. K.). — *Mat. Res. Bull.*, 1968, *3*, 349.
[74] Piatenko (Y. A.). — *Kristallografiya*, 1959, *4*, 204.
[75] Jona (J.), Shirane (G.), Pepinski (P.). — *Phys. Rev.*, 1955, *18*, 903.
[76] Darriet (B.), Rat (M.), Galy (J.), Hagenmuller (P.). — *Mat. Res. Bull.*, 1971, *6*, 1305.
[77] Sleight (A. W.). — *Inorg. Chem.*, 1968, *7*, 1704.
[78] Pannetier (J.). — *Thèse*, Rennes, 1970.
[79] Pannetier (J.), Lucas (J.). — *Mat. Res. Bull.*, 1970, *5*, 797.
[80] Byström (A.). — *Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, 1944, *18*, 1.
[81] Cosier (R.), Wise (A.), Tressaud (A.), Grannec (J.), Olazcuaga (R.), Portier (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1970, *271*, 142.
[82] Miranday (J. P.). — *Thèse*, Caen, 1972.
[83] Chaminade (J. P.), Vlasse (M.), Pouchard (M.), Hagenmuller (P.). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1973, *277*, 1141.
[84] Vlasse (M.), Chaminade (J. P.), Massies (J. C.), Pouchard (M.). — *J. Solid State Chem. (à paraître)*.
[85] Vlasse (M.), Massies (J. C.), Chaminade (J. P.), Pouchard (M.). — *C. R. Acad. Sci. (à paraître)*.
[86] Vlasse (M.), Chaminade (J. P.), Pouchard (M.). — *Mat. Res. Bull.*, 1973, *8*, 117.
[87] Ruddlesden (S. N.), Popper (P.). — *Acta Cryst.*, 1958, *11*, 54.
[88] Ruddlesden (S. N.), Popper (P.). — *Acta Cryst.*, 1957, *10*, 538.
[89] Carpy (A.), Amestoy (P.), Galy (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1973, *277*, 501.
[90] Nanot (M.), Queyroux (F.), Gilles (J. C.). — *C. R. Acad. Sci.*, 1973, *277*, 505.
[91] Pausewang (G.), Rüdorf (W.). — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1969, *364*, 69.
[92] Bode (H.), Voss (E.). — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1956, *286*, 136.
[93] Tressaud (A.), Portier (J.), Turrel (S.), Dupin (J. L.), Hagenmuller (P.). — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, *32*, 2179.
[94] Steward (E. G.), Rooksby (H. P.). — *Acta Cryst.*, 1953, *6*, 49.
[95] Zaslavskii (A. I.), Kondrashov (Y. D.), Tolkachev (S. S.). — *Dokl. Akad, Nauk SSSR*, 1950, *75*, 559.
[96] Dresdner (H. Cid.), Escobar (C.). — *Z. Kristall.*, 1968, *127*, 61.
[97] Brandt (K.). — *Arkiv Kemi Min. Geol.*, 1943, *17 A*, 15.
[98] Galy (J.), Meunier (G.), Senegas (J.), Hagenmuller (P.). — *J. Inorg. Nucl., Chem.*, 1971, *33*, 2043.
[99] Senegas (J.), Galy (J.). — *J. Solid State Chem.*, 1974, *10*, 5.
[100] Salmon (R.), Casalot (A.), Le Flem (G.), Hagenmuller (P.). — *Mat. Res. Bull.*, 1970, *5*, 341.
[101] Lundberg (M.), Andersson (S.). — *Acta Chem. Scand.*, 1965, *19*, 1376.
[102] Rat (M.). — *Thèse*, Bordeaux I, 1970.
[103] Lundberg (M.). — *Acta Chem. Scand.*, 1971, *25*, 3337.
[104] Gatehouse (B. M.), Leverett (P.). — *Cryst. Struct. Comm.*, 1972, *1*, 83.
[105] Klevtsov (P. V.), Klevtsova (R. F.). — *Kristallografyia*, 1970, *15*, 294.
[106] Andersson (S.), Galy (J.). — *Acta Cryst.*, 1969, *B 25*, 847.
[107] Tressaud (A.), Portier (J.), de Pape (R.), Hagenmuller (P.). — *J. Solid State Chem.*, 1970, *2*, 269.
[108] Bayer (G.). — *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1962, *39*, 538.
[109] Felten (E. J.), Sprang (P. G.), Rosen (S.). — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1966, *49* (5), 273.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL