HAL
open science

Un nouveau composé oxygéné du titane trivalent : NaTiO2

Paul Hagenmuller, André Lecerf, Marc Onillon

To cite this version:

Paul Hagenmuller, André Lecerf, Marc Onillon. Un nouveau composé oxygéné du titane trivalent : NaTiO2. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 1962, 255 (5), 928 (3 p.). hal-00271211

HAL Id: hal-00271211

https://hal.science/hal-00271211

Submitted on 8 Apr 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.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé oxygéné du titane trivalent :* $NaTiO_2$. Note de MM. **Paul Hagenmuller**, **André Lecerf** et **Marc Onillon**, présentée par M. Paul Pascal.

Un oxyde double inédit de sodium et de titane trivalent, de formule $NaTiO_2$, est obtenu par action du sodium sur TiO_2 en tube scellé à 900°C. $NaTiO_2$ est rhomboédrique, isotypique du ferrite $NaFeO_2\alpha$ et de paramètres hexagonaux $a = 3{,}02$ et $c = 16{,}2$ Å.

Dans un travail récent effectué au laboratoire, A. Lecerf [1] a montré que l'oxyde Ti_2O_3 réagissait à 900°C avec Li_2O en formant un oxyde double $LiTiO_2$:

$$Ti_2O_3 + Li_2O \rightarrow 2LiTiO_2. \quad (1)$$

Dans des conditions analogues, l'oxyde Na_2O, loin de conduire à un oxyde mixte, est réduit par Ti_2O_3 avec formation de TiO_2 et départ de sodium :

$$Ti_2O_3 + Na_2O \rightarrow 2TiO_2 + 2Na. \quad (2)$$

La variation d'énergie libre correspondante ΔG est effectivement négative à 900°C. En supposant que Ti_2O_3, Na_2O et TiO_2 sont des phases condensées non miscibles et que la vapeur de sodium n'est miscible à aucune des phases précédentes, ΔG est en effet égale à $\Delta G^0 + 2\,RT \operatorname{Log} p_{Na}$. A 900°C, selon les tables de J. Elliot et M. Gleiser [2], $\Delta G^0 = -5{,}0$ kcal, avec une approximation inférieure à cette valeur; d'autre part, l'expérience étant effectuée dans un tube chaud et froid, la tension de vapeur du sodium est inférieure à l'atmosphère et l'expression $2\,RT \operatorname{Log} p_{Na}$ est elle-même négative.

Étant donné la faible valeur de ΔG, nous avons tenté d'inverser la réaction (2) en faisant réagir le sodium sous pression sur TiO_2 en vue d'obtenir un oxyde mixte de titane trivalent et de sodium.

Nous avons opéré à 900°C dans un tube scellé de fer doux; le temps de chauffe était de 7 h. Après refroidissement et ouverture du tube, le sodium était distillé à 300°C sous vide inférieur à 10^{-4} mm de mercure.

Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre d'un noir intense, très oxydable à l'air. L'analyse chimique permet de lui attribuer la formule $NaTiO_2$ (Na : théor. 22,35 %, exp. 22,2 %; Ti : théor. 46,55 %, exp. 46,3 %; O par différence : théor. 31,10 %, exp. 31,5 %).

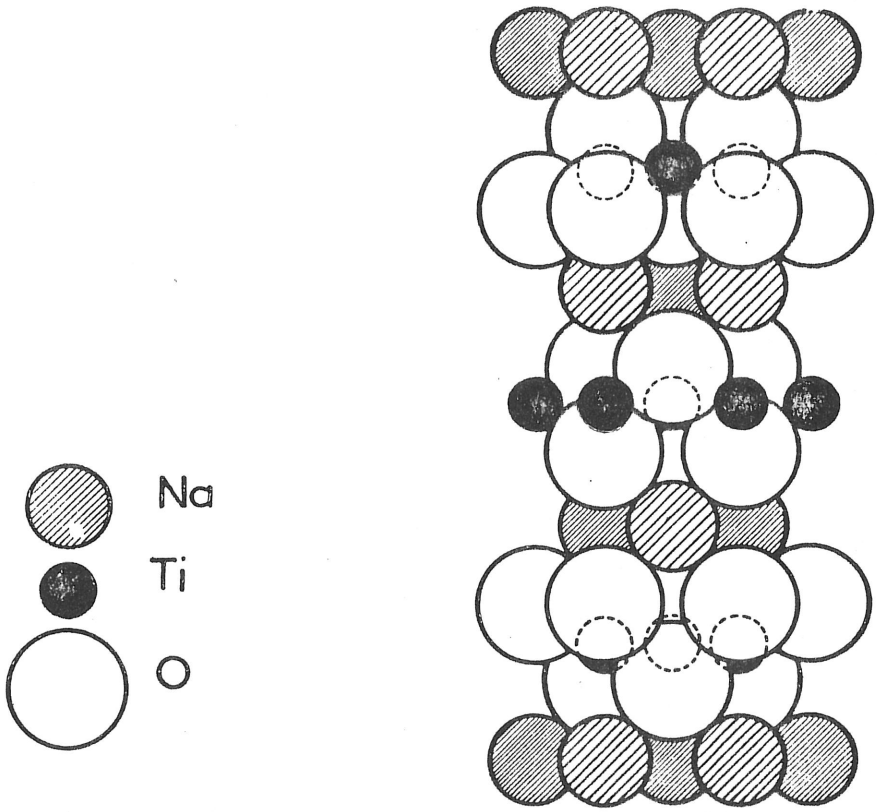
Le spectre Debye-Scherrer indique que $NaTiO_2$ est isotypique de la variété rhomboédrique du ferrite $NaFeO_2$ ($NaFeO_2\alpha$), dont la structure a été déterminée par Goldsztaub [3].

62005

Le groupe d'espace est D^5_{3d}; en notation hexagonale seules existent en effet les raies telles que : $-h + k + l = 3\,n$. Les valeurs des paramètres hexagonaux sont : $a = 3{,}02$ Å, $c = 16{,}2$ Å.

d (Å).	$h\ k\ l$.	I_{obs}.	I_{calc}.	d (Å).	$h\ k\ l$.	I_{obs}.	I_{calc}.
5,370.....	0 0 3	F	68	1,289.....	2 0 2	f	4
2,712.....	0 0 6	f	19	1,246.....	0 2 4	M	11
2,562.....	1 0 1	M	3	1,140.....	0 2 7	f	2
2,480.....	0 1 2	M	23	1,101.....	2 0 8	f	5
2,194.....	1 0 4	TF	100	1,062.....	0 1 14	f	7
1,740.....	1 0 7	M	11	1,020.....	0 2 10	f	4
1,604.....	0 1 8	F	21	1,010.....	1 1 12	f	6
1,509.....	1 1 0	F	28	0,981.....	1 2 2	f	9
1,451.....	1 1 3	f	6	0,963.....	2 1 4	M	23
1,381.....	1 0 10	f	12	0,949.....	1 2 5	f	1
1,355.....	0 0 12	f	2	0,892.....	1 2 8	M	17
1,320.....	1 1 6	f	12	0,883.....	1 1 15	f	2

Les coordonnées dans la maille hexagonale sont 0, 0, 0 pour le sodium, 0, 0, 1/2 pour le titane, 0, 0, 2/9 pour l'oxygène (*fig.*).



Les ions oxygène constituent un réseau pseudo-compact, d'arrangement cubique à faces centrées. Les ions Ti^{3+} et Na^{+}, disposés selon des plans perpendiculaires à l'axe ternaire, s'insèrent alternativement entre les plans d'oxygène.

La structure du nouveau composé dérive de celle de $LiTiO_2$, qui était désordonnée de type NaCl. La substitution du sodium au lithium entraîne une dilatation du cube élémentaire selon une diagonale principale et une répartition des cations selon des plans parallèles.

Nous avons essayé de mettre en évidence, par trempe à l'eau de 1000°C à 20°C, une variété de haute température de $NaTiO_2$, qui eût pu être isotypique de $NaFeO_2\beta$ étudié par Bertaut et Blum ([4]), puis par Collongues et Théry ([5]). Seule la variété rhomboédrique se formait.

Dans le nouveau composé, les ions Ti^{3+} occupent donc toujours des sites octaédriques. La coordinence 6 caractérisait déjà le titane trivalent dans tous les composés oxygénés antérieurement préparés par nous-mêmes ou par d'autres auteurs.

([1]) A. Lecerf, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2003.
([2]) J. Elliot et M. Gleiser, *Thermoch. for Steel Mak*, Addisson Wesley Publ. Co Inc. Reading, Massach., U. S. A.
([3]) S. Goldsztaub, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 58, 1935, p. 44-48.
([4]) Bertaut et Blum, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 429.
([5]) R. Collongues et J. Théry, *Bull. Soc. Chim.*, 186, 1959, p. 1141-1144.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.*)