



HAL
open science

Contribution à l'étude des structures cristallines de sulfates anhydres de métaux de la série magnésienne et de leurs monohydrates $MSO_4 \cdot H_2O$. Structure magnétique de $CoSO_4 \cdot B$.

Jean Coing-Boyat

► **To cite this version:**

Jean Coing-Boyat. Contribution à l'étude des structures cristallines de sulfates anhydres de métaux de la série magnésienne et de leurs monohydrates $MSO_4 \cdot H_2O$. Structure magnétique de $CoSO_4 \cdot B$. Physique [physics]. Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, 1966. Français. NNT: . tel-03695751

HAL Id: tel-03695751

<https://hal.science/tel-03695751>

Submitted on 15 Jun 2022

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.

T H E S E S

Top 25
1966 IDS

présentées à la
FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par
Jean COING-BOYAT

1^{re} THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES STRUCTURES CRISTALLINES
DE SULFATES ANHYDRES DE METAUX DE LA SERIE MAGNESIENNE
ET DE LEURS MONOHYDRATES, $MSO_4 \cdot H_2O$.
STRUCTURE MAGNETIQUE DE $CoSO_4 - \beta$.

2^e THESE : Propositions données par la Faculté

Soutenues devant la Commission d'Examen
le 18 Octobre 1966

MM. L. NEEL	Président
E.F. BERTAUT	
L. WEIL	Examineurs
E. BONNIER	

LISTE DES PROFESSEURSDOYEN HONORAIRE

M. MORET

DOYEN

M. WEIL L. Chaire de Thermodynamique

PROFESSEURS TITULAIRES

:	MM. NEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale
	HELLMANN R.	Chaire de Chimie
	KRAVTCHENKO J.	Chaire de Mécanique Rationnelle
	CHABAUPY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
	PARDE M.	Chaire d'Hydrologie Fluviale
	BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité
	CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière
	BESSON J.	Chaire de Chimie
	FELICI N.	Chaire d'Electrostatique
	KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées
	BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée
	SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides
	OZENDA P.	Chaire de Botanique
	FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle
	GALVANI O.	Professeur à titre personnel
	MOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire
	TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale
	SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale
	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique
	REULOS R.	Professeur à titre personnel
	AYANT Y.	Professeur à titre personnel
	GALLISSOT F.	Professeur à titre personnel
Melle	LUTZ E.	Professeur à titre personnel
	BLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques
	BOUCHEZ R.	Professeur à titre personnel
	LLIBOUTRY L.	Professeur à titre personnel
	MICHEL R.	Chaire de Géologie et Minéralogie
	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie
	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale
	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
	DEBELMAS J.	Chaire de Géologie Générale
	GERBER R.	Professeur à titre personnel
	PAUTHENET R.	Professeur à titre personnel
	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
	SILBER R.	Professeur à titre personnel
	BARBIER J.C.	Chaire de Physique
	KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques MPC
	BUYLE-BODIN M.	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Professeur à titre personnel
	KLEIN J.	Professeur à titre personnel
	VAILLANT F.	Professeur à titre personnel

.../

	ARNAUD P.	Chaire de Chimie MPC
	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
	BARJON R.	Professeur à titre personnel
	BRISSONNEAU P.	Professeur à titre personnel
Mme	KOFLER L.	Professeur à titre personnel
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Collu
	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
	GIRAUD P.	Professeur sans chaire
	GIDON P.	Professeur sans chaire
	PERRET R.	Professeur sans chaire
Mme	BARBIER M.J.	Professeur sans chaire
Mme	SOUTIF J.	Professeur sans chaire
	COHEN J.	Professeur sans chaire
	DEPASSEL R.	Professeur sans chaire
	ANGLES D'AURIAC	Professeur sans chaire
	DUCROS P.	Professeur sans chaire
	GASTINEL A.	Professeur sans chaire
	GLENAT R.	Professeur sans chaire
	LACAZE A.	Professeur sans chaire
	BARRA J.	Professeur sans chaire
	COULIES A.	Professeur sans chaire
	DEGRANGE C.	Professeur sans chaire
	PEBAY-PEROULA	Professeur sans chaire
	PERRIAUX J.	Professeur sans chaire
	RASSAT A.	Professeur sans chaire
	ROBERT A.	Professeur sans chaire

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN
	DUTTON Guy
	MATSUSHIMA Yozo

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BIAREZ J.P.
	DODU J.
	HACQUES G.
	LANCIA R.
Mme	KAHANE J.
	POLOUJADOFF M.
	DEPOMMIER P.
	DEPORTES C.
Mme	BOUCHE L.
	SARROT-REYNAULD
	CAUQUIS G.
	BONNET G.
	BONNIER M.J.
	KAHANE A.
	DOLIQUE J.M.
	BRIERE G.
	DESRE P.
	LAJZEROWICZ J.
	VALENTIN J.
	BERTRANDIAS J.P.
	BONNETAIN L.
	LAURENT P.
	CAUBET J.P.

PAYAN J.J.
Mme BERTRANDIAS F.
FONTANGES R.
LONGEQUEUE J.P.
NIVAT M.
SOHM J.C.
ZADWORNY F.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. RADELLI
KEYSTON J.
WAKIYAMA T.

A mes parents

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electro-Statique et de physique du Métal, C.N.R.S. Grenoble;

Que Monsieur le Professeur NEEL, Membre de l'Institut, sache quelle a été ma satisfaction de travailler dans son Laboratoire. Je tiens à le remercier d'avoir bien voulu présider le jury de ma thèse.

Que Monsieur BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S. trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour la sollicitude dont il a fait preuve à mon égard et pour les conseils éminents qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Que Monsieur le Professeur WEIL, Doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble, soit tout particulièrement remercié pour ses conseils éclairés et pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Monsieur le Professeur BONNIER pour la haute qualité de l'enseignement dont il m'a fait bénéficier et pour avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur CURIEN, d'avoir accepté d'être mon parrain au C.N.R.S. et de s'être toujours vivement intéressé à mes travaux.

Ma vive reconnaissance va à Monsieur DURIF, Directeur de recherche au C.N.R.S., qui, tout au long de ces travaux m'a fait bénéficier de ses conseils.

Enfin c'est à tous ceux qui, tant au Service des Rayons X que dans les différentes autres sections du C.N.R.S., ont contribué à me permettre de soutenir aujourd'hui cette thèse, que j'exprime mes sentiments de chaleureuse reconnaissance.

-1-

I N T R O D U C T I O N

A. PRESENTATION ET HISTORIQUE.

1) La première partie comporte l'étude radiocristallographique de sulfates anhydres, MSO_4 , de métaux divalents de la série dite magnésienne. Cette série comprend l'ion Mg^{++} , les cations divalents des métaux de transition du groupe du fer (Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Zn^{++}) et le cation Cd^{++} .

Les structures de ces sulfates n'ont été déterminées que récemment en raison des difficultés de préparation de monocristaux ; ces sulfates sont en effet généralement hygroscopiques, donc instables en atmosphère libre.

Cependant, les premiers travaux des radiocristallographes portaient sur des monocristaux de $CoSO_4$ et $ZnSO_4$, tous deux orthorhombiques. En 1931, Hocart ⁽¹⁾ détermina les paramètres de réseau de la forme dite octaédrique de $CoSO_4$. En 1934, Schiff ⁽²⁾ détermina le groupe d'espace, D_{2h}^{16} , du sulfate de zinc et sa maille, d'ailleurs voisine de celle de $CoSO_4$ ⁽¹⁾.

Puis, en 1936, Hammel ⁽³⁾ crut pouvoir conclure à l'isomorphie de tous les sulfates anhydres de Mg à Zn, en se basant sur les analogies de leurs clichés de poudre *.

Mais il ne nous a pas été possible, à partir des données de Hammel, d'attribuer des indices aux raies des diagrammes de poudre de $NiSO_4$, $FeSO_4$ et $MnSO_4$. Ce fait a aussi été noté par d'autres auteurs, notamment Dimaras ⁽⁵⁾ qui a déterminé en 1957 la

* Conclusions reprises dans son mémoire de 1939 ⁽⁴⁾.

première structure d'un sulfate de la série, celle de NiSO_4 . Dimaras, puis Poljak ⁽⁶⁾, ont confirmé la nature orthorhombique de NiSO_4 dont la structure obéit aux symétries du groupe d'espace $\text{Cmcm} - (\text{D}_{2h}^{17})$; aucune similitude, autre que l'identité du système cristallin, n'apparaissait avec le sulfate de cobalt (selon Hocart) ou avec ZnSO_4 .

En 1958, Rentzeperis et Soldatos ⁽⁷⁾ ont montré que la variété courante du sulfate de magnésium est isotype de NiSO_4 et ont rapporté une remarque de J. Zemann selon qui NiSO_4 a le même type de structure que l'orthovanadate de chrome-III, dont la structure a été déterminée par Brandt ⁽⁸⁾ en 1943.

Par ailleurs, après que nous eussions commencé notre étude, Kokkoros et Rentzeperis ⁽⁹⁾ ont établi les structures isotopes de CuSO_4 et de ZnSO_4 qui obéissent aux symétries du groupe $\text{Pnma} - \text{D}_{2h}^{16}$.

Nos travaux, commencés en 1958, eurent initialement pour but de montrer à quels types (NiSO_4 selon Dimaras ou CoSO_4 selon Hocart) se rattachaient les sulfates MSO_4 ($\text{M} = \text{Mn-II}, \text{Fe-II}, \text{Co-II}, \text{Cu-II}, \text{Zn}$ et Cd), de déterminer éventuellement de nouveaux types de structure et d'étudier les transitions en cas de polymorphisme, ce que, d'ailleurs, le travail de Hocart suggérait pour CoSO_4 .

Ces travaux, et ceux d'autres chercheurs, ont permis de montrer que les sulfates anhydres de la série magnésienne, tous orthorhombiques, appartiennent à deux types de structure, exception faite pour une variété du sulfate de cadmium qui présente une structure originale.

Plusieurs de ces sulfates sont dimorphes : outre les variétés dites basses températures (nous les avons désignées par la lettre α) qui apparaissent immédiatement lorsque les monohydrates sont décomposés par chauffage, on rencontre des formes "hautes températures" (désignées par la lettre β). Ce polymorphisme

s'observe pour $MgSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, ~~$CuSO_4$, $ZnSO_4$~~ et $CdSO_4$ *.

- La forme α de $MgSO_4$, $MnSO_4$, $FeSO_4-\alpha$, $CoSO_4-\alpha$, $NiSO_4$, les formes instables $CuSO_4-II$, $ZnSO_4-II$ et $CdSO_4-\beta$ sont isotypes ; elles cristallisent dans le groupe d'espace $Cmcm - (D_{2h}^{17})$, les paramètres homologues de leurs mailles sont voisins et leur structure est semblable à celle de $CrVO_4$, S-VI et M-II remplaçant respectivement le vanadium - V et Cr-III. Ces sulfates, notés *A*, font l'objet du chapitre I.

- Les formes β de $MgSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, et les formes courantes de $CuSO_4$ et $ZnSO_4$ obéissent aux symétries du groupe d'espace D_{2h}^{16} ($Pbnm$ selon notre choix d'axes), leurs mailles ont des dimensions homologues voisines et leurs structures sont semblables. Nous choisissons celle de $ZnSO_4$ comme structure type, car ce sulfate a fait l'objet, dans la série, du premier travail radiocristallographique approfondi ⁽²⁾. Ces sulfates, notés *B*, font l'objet du chapitre II.

- Par ailleurs, $CdSO_4-\alpha$ présente une structure très différente de celles de $CrVO_4$ et de $ZnSO_4$, mais analogue à celle de $HgSO_4$ ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. (Chapitre III).

- Les sulfates anhydres peuvent généralement former des solutions solides. (Chapitre IV).

2) La seconde partie traite des monohydrates des sulfates précédents.

Les sulfates monohydratés des métaux divalents de la série magnésienne, $MSO_4 \cdot H_2O$ ($M = Mg, Mn \text{ à } Zn \text{ et } Cd$), existent rarement à l'état naturel. Seuls le sulfate de magnésium, $MgSO_4 \cdot H_2O$ (la kieserite) et celui de fer, la szomolnokite, ont fait l'objet d'une étude minéralogique ⁽¹³⁾ complète : leurs cristaux appartiennent au système monoclinique et à la classe $2/m$ dite prismatique.

* En outre $CuSO_4$ et $ZnSO_4$ présentent chacun une forme "hautes pressions", désignée au moyen du chiffre II par Pistorius ⁽¹⁰⁾.

En 1938, Weinert⁽¹⁴⁾ a déterminé le groupe d'espace $C 2/c - (C_{2h}^6)$ et la maille de la kieserite. Puis, en 1939, il a donné une description différente de la maille⁽¹⁵⁾.

Simultanément, Hammel⁽¹⁶⁾ a montré, d'après les diagrammes de poudre, l'isomorphie de tous les sulfates monohydratés de la série (sauf celui de Cd).

Récemment (1960-61), Pistorius, exploitant les résultats de Weinert⁽¹⁵⁾, a indexé dans le groupe C_{2h}^6 les diagrammes de poudre des sulfates monohydratés de Mn⁽¹⁷⁾, Fe⁽¹⁸⁾, Co⁽¹⁹⁾, Ni⁽¹⁸⁾, Cu⁽²⁰⁾, et Zn⁽²⁰⁾, isotypes, selon lui, de celui de magnésium⁽¹⁵⁾.

Nous avons été conduits tout naturellement à l'étude des monohydrates (1959) en cherchant à identifier les impuretés qui souillaient parfois nos échantillons de sulfates anhydres. Afin d'en établir des diagrammes de référence, nous avons essayé de les préparer sous forme de poudre, par décomposition thermique d'hydrates plus riches en eau, en nous fiant d'abord aux conditions relevées dans la littérature.

Mais, dans plusieurs cas, les diagrammes obtenus correspondaient mal aux dépouillements antérieurs à ceux de Pistorius, consignés dans le fichier A.S.T.M.⁽²¹⁾. Les différences provenaient au moins de deux causes :

1^{ère} - Imprécision des diagrammes de l'A.S.T.M., non indexés, et généralement anciens ;

2^{ième} - Incertitude sur la nature de nos premières préparations ; en effet, nous avons constaté que les températures indiquées dans les recueils comme limites du domaine de stabilité des monohydrates étaient souvent erronées.

Pour identifier avec certitude un sulfate monohydraté, il nous fallait non seulement étudier ses conditions exactes de formation, mais aussi déterminer son système cristallin et les dimensions de sa maille.

A la suite des premières publications de Pistorius, nous avons indexé nos diagrammes des sulfates monohydratés de Mn, Fe et Co en nous basant comme lui sur la seconde description de Weinert ⁽¹⁵⁾ de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Or, sur un diagramme de poudre de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nous avons constaté une prédominance nette des réflexions dont les indices sont de même parité, ce qui, à priori, pouvait faciliter la recherche de la structure. Cette simple constatation nous a effectivement aidé de façon décisive à résoudre la structure ⁽²²⁾ ; cf. Chapitre V.

Nous avons ensuite montré, en collaboration avec Mme Le Fur ⁽²³⁾, que les sulfates monohydratés de Mn, Fe-II, Ni et Zn sont isotypes de celui de cobalt et que $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a une structure distincte mais qui résulte d'une déformation triclinique de celle de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; cf. Chap. VII, § B. Puis nous avons précisé par affinement ⁽¹⁰⁵⁾ les structures des sulfates monohydratés de Mn, Fe, Ni et Zn ; cf. Chap. VI.

Nous montrons que, par contre, le sulfate de cadmium monohydraté a une maille cristalline orthorhombique différente de celles des autres sulfates monohydratés ; cf. Chap. VII, § C.

En outre, nous avons découvert que les sulfates monohydratés de nickel et de magnésium sont dimorphes : pour chacun d'eux, outre la variété monoclinique déjà mentionnée, il existe une forme quadratique centrée ; cf. Chap. VII, § A.

3) La troisième partie enfin traite de la structure magnétique de $\text{CoSO}_4 \cdot \beta$; l'arrangement des composantes des moments magnétiques des cations Co^{++} a été déterminé au moyen d'expériences de diffraction neutronique ⁽²⁴⁾. Nous avons tiré des relations entre la symétrie cristalline et les arrangements possibles des spins.

B. NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES DANS LES SULFATES METALLIQUES CRISTALLISES.

Nous avons vérifié au cours de nos travaux un caractère reconnu dans les structures de tous les sulfates : l'existence de groupements rigides SO_4 tétraédriques, indépendants les uns des autres.

Les sulfates métalliques étant classés, dans les ouvrages de cristallographie⁽²⁵⁾, parmi les composés ioniques, nous avons initialement admis que les sulfates anhydres, MSO_4 , sont constitués par l'assemblage de cations M^{++} et d'anions $SO_4^{=}$ réunis par des liaisons électrostatiques.

1) Liaisons dans l'anion $SO_4^{=}$.

a) Certains cristallographes, tel qu'Evans⁽²⁵⁾ ont même donné une interprétation entièrement ionique de ces structures puisqu'ils les considéraient comme formées d'anions $O^{=}$ et deux sortes de cations, M^{++} et S^{6+} , par analogie avec les oxydes doubles vrais, par exemple les spinelles AB_2O_4 , où il existe des ions $O^{=}$, A^{2+} , B^{3+} .

Cependant la forme tétraédrique presque régulière de l'anion $SO_4^{=}$ est due, non pas comme on l'a supposé autrefois à la petite taille du cation S^{6+} apte à se loger dans une lacune tétraédrique d'un empilement compact d'anions $O^{=}$, mais au caractère stérique particulier des liaisons, essentiellement covalentes, que l'atome de soufre forme avec ses 4 voisins O .

b) Selon Durrant⁽²⁶⁾ qui utilise la théorie des orbitales moléculaires, l'établissement des liaisons entre atomes dans l'anion $SO_4^{=}$ est le suivant : l'atome S a d'abord une configuration électronique excitée ; les six électrons de valence sont célibataires et occupent l'orbitale $3s$, les trois orbitales $3p$ et deux orbitales $3d$. Les quatre orbitales $3s$ et $3p$ se combinent

en quatre orbitales hybrides sp^3 équivalentes, disposées tétraédriquement, dont chacune, par recouvrement avec une orbitale 2p (à un électron) d'un atome d'oxygène, forme une orbitale interatomique occupée. Ainsi sont établies quatre liaisons covalentes simples σ entre S et quatre atomes O. En outre, chacune des deux orbitales 3d demi-occupées du soufre forme, par recouvrement avec la dernière orbitale 2p encore demi-occupée d'un atome O, une liaison covalente π qui se superpose à la liaison σ .

Les deux électrons dont résulte la charge -2^* de l'anion $SO_4^{=}$ complètent chacun la dernière orbitale 2p d'un des deux atomes O non réunis par liaisons π à l'atome S.

Les deux liaisons π sont en réalité en résonance entre les quatre couples S-O ; tous les atomes d'oxygène sont donc reliés de façon identique à l'atome de soufre par une liaison σ et, en moyenne, par une demie liaison π , c'est-à-dire, statistiquement, par trois électrons.

c) Application des conceptions de Pauling⁽²⁷⁾ au schéma de structure électronique de l'anion $SO_4^{=}$.

Pauling définit la charge nominale (formal charge) de deux atomes liés par covalence comme la charge qu'aurait chacun d'eux si les électrons communs étaient également répartis entre ces deux atomes.

Dans le cas de l'anion $SO_4^{=}$, pour chaque liaison S-O, 1,5 électrons doivent être attribués à l'atome S, soit 6 au total ; la charge nominale de l'atome S est donc nulle ; celle de chaque atome O est de $-1/2$.

Mais selon Pauling⁽²⁷⁾, du fait de la différence d'électro-négativité des atomes O et S ($3,5 - 2,5 = 1$), les liaisons

* Nous prenons comme unité de charge électrique la charge de l'électron changée de signe.

covalentes S-O ont 22 % de caractère ionique ; il s'ensuit une répartition dissymétrique des électrons, plus précisément un transfert de $1,5 \times 0,22 = 0,33$ électron vers chaque atome O. Inversement, une charge de $+ 0,33 \times 4 = + 1,32$ est transférée sur l'atome S. Les charges atomiques qui en résultent sont : pour S, $+ 1,32$; pour O, $- 0,5 - 0,33 = - 0,83$. Ce sont les "charges résiduelles" qui, suivant Pauling⁽²⁷⁾, représentent des valeurs approchées des charges réelles.

Leur connaissance permet le choix des facteurs de diffusion aux rayons X de S et de O. L'approximation la plus simple consiste à adopter les facteurs de diffusion relatifs aux ions O^- et S^{2+} .

2) Liaisons entre anions $SO_4^{=}$ et cations M^{++} .

Les liaisons électrostatiques entre anions $SO_4^{=}$ et cations M^{++} s'exercent plus précisément entre les cations M^{++} et les anions $O^{-0,83}$. Pour simplifier nous considérerons désormais les oxygènes comme des anions O^- .

Les distances interatomiques M-O doivent être proches de la somme des rayons ioniques de M^{++} et de O^- .

a) Pour les rayons des cations M^{++} , il existe trois séries importantes de valeurs, relatives à la coordinence 6 : celles de Pauling⁽²⁷⁾, celles d'Ahrens⁽²⁸⁾, basées toutes deux sur la valeur 1,40 Å du rayon de l'anion O^- , et celles de Goldschmidt⁽²⁵⁾ qui correspondent à la valeur 1,32 Å du rayon de O^- . Ahrens ayant montré que la valeur la plus vraisemblable du rayon de O^- est 1,40 Å, nous adoptons un système de rayons basé sur cette valeur.

Nous comparons dans le tableau 1 : - les différences entre, d'une part, les distances M-O (relatives à la coordinence 6)

indiquées dans les "International Tables"⁽²⁹⁾ et, d'autre part, la valeur 1,40 de $r(O^{\ominus})$ - les rayons de Goldschmidt (r_G) diminués de 0,08 Å - les rayons de Pauling (r_P) - les rayons d'Ahrens (r_A) - et enfin, les valeurs que nous retenons.

Tableau 1 : Rayons des cations M^{++} (Å)

Cations	Ni ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Co ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cd ⁺⁺
Distances M-O	2,085		2,10	2,14		2,14	2,21	2,346
- 1,40 Å	0,685		0,70	0,74		0,74	0,81	0,946
	0,78		0,78	0,82	0,83	0,83	0,91	1,03
- 0,08 Å	0,70		0,70	0,74	0,75	0,75	0,83	0,95
	0,72		0,65	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97
	0,69	0,72	0,66	0,72	0,74	0,74	0,80	0,97
us	0,685	0,69 [*]	0,70	0,73	0,74	0,76	0,83	0,95

b) Le rayon de l'anion O^{\ominus} ne se trouve dans aucun recueil ; il doit être inférieur au rayon de l'ion O^{\ominus} . Or, dans le sulfate $BeSO_4$, le rayon du cation Be^{++} , 0,30 Å selon Ahrens, est si petit que les anions O^{\ominus} doivent être au contact les uns des autres. Les demi-distances O-O du tétraèdre de coordination de Be^{++} ont, d'après les paramètres déterminés par Grund⁽³¹⁾, deux sortes de valeurs : 1,25 et 1,325 Å. En adoptant 1,32 Å

Le cation Cu^{++} , asymétrique, ne peut pas en général être considéré comme une sphère ; cependant, dans les rares cas où l'on peut l'envisager comme sphérique, nous estimons que son rayon est 0,69 Å, valeur indiquée par Gilbert⁽³⁰⁾.

comme rayon de l'anion O^- nous sommes donc assurés de ne pas prendre une valeur trop petite.

C. METHODES EXPERIMENTALES.

I - Evolution thermique des sulfates étudiés et méthodes de préparation.

Matières premières. - Lors de nos préparations de sulfates anhydres et monohydratés, nous avons utilisé, comme matières premières, des produits Prolabo, le plus souvent dits "R. P. pour analyses" : sulfates à 7 H_2O de Mg, Co, Ni, Zn ; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnSO_4 \cdot 1H_2O$ et $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$. Comme sulfate ferreux nous avons employé le sulfate dit "pur sec" qui a sensiblement la composition du monohydrate.

Nous avons, en général, préparé aussi bien les sels anhydres que les monohydrates par décomposition thermique des hydrates commerciaux et obtenu des poudres micro-cristallines.

a) Sulfates hydratés.

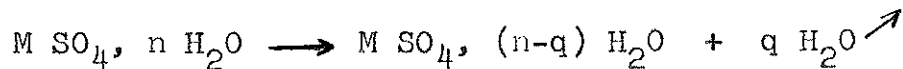
Les sulfates des métaux divalents de la série magnésienne existent sous formes d'hydrates nombreux. Généralement ces hydrates contiennent, 1,2,3,4,5,6 ou 7 H_2O par unité MSO_4 ; mais un sulfate d'un métal donné ne présente jamais la gamme complète des hydrates.

L'existence d'hydrates définis est mise en évidence par le diagramme de solubilité du sulfate dans l'eau (diagramme d'équilibre $MSO_4 \cdot H_2O$) et par l'étude des tensions de vapeur.

1 - Tensions de dissociations.

Tout hydrate, une fois séparé de ses "eaux-mères", a tendance à se décomposer en un hydrate moins riche en émettant

de la vapeur d'eau :



Le système thermo-chimique formé par ces trois phases et qui comprend deux constituants indépendants est monovariant. Chaque hydrate à $n H_2O$ est donc caractérisé par une tension de vapeur d'eau $p = f(T)$, fonction (croissante) de la température. Pour une série d'hydrates d'un même sulfate, à une température donnée, la pression p est d'autant plus petite que le degré d'hydratation est plus faible, de sorte que dans le diagramme (T, p) , les courbes de dissociation se rangent dans l'ordre croissant des degrés d'hydratation. Entre deux courbes successives s'étend le domaine de stabilité d'un hydrate.

En atmosphère libre (hygrométrie variable) il n'y a pas de température de transition définie entre un hydrate et l'hydrate immédiatement inférieur. Cependant, il existe une zone assez étroite de température où, p étant élevée, la décomposition à l'air libre est suffisamment rapide pour que l'on puisse confondre pratiquement cette zone avec un point de transition. De même on rencontre une zone plus étendue où la décomposition est lente et que l'on peut donc considérer comme un pseudo-domaine de stabilité de l'hydrate.

2 - Analyse thermo-pondérale.

La deshydratation par élévation régulière de la température permet donc de mettre en évidence, sur la courbe des poids en fonction de T , des branches descendantes à fortes pentes, séparées par de quasi-paliers.

Mais à une température donnée la cinétique de la décomposition dépend de plusieurs facteurs, en particulier de la taille des monocristaux : plus ils sont volumineux, plus la décomposition est longue. Or l'histoire thermique de l'échantillon

influence son état de cristallisation ; c'est pourquoi les points apparents de transformation varient suivant les auteurs. En particulier, à la thermobalance, une élévation trop rapide de la température, ne laisse pas le temps à la masse de l'hydrate de se décomposer complètement dans l'intervalle normal ; les zones de dissociations sont donc déplacées vers les hautes températures. De plus, quand pour deux dissociations successives, ces zones sont voisines (c'est le cas pour les hydrates riches), les pseudo-paliers n'ont pas le temps de s'établir ou bien se confondent et deux hydrates peuvent apparaître simultanément ; leur composition moyenne est parfois celle d'un hydrate intermédiaire qui en réalité n'existe pas. La thermo-balance n'est donc pas un bon instrument pour mettre en évidence des hydrates définis et ce, d'autant plus que la vitesse de montée en température est plus grande.

Un moyen plus sûr d'identification des hydrates définis est l'indexation des diagrammes de diffraction de leurs cristaux, ou de leurs poudres microcristallines, complétée par l'analyse chimique (% d' H_2O).

3 - Notre méthode.

Nous avons déterminé le domaine thermique de pseudo-stabilité de la plupart des sulfates monohydratés, en chauffant un de leurs hydrates supérieurs commerciaux à une température fixe pendant une durée de l'ordre de 12 à 24 h, puis en faisant le diagramme de rayons X et l'analyse pondérale du produit obtenu. Nous répétons l'expérience à des températures de plus en plus élevées, jusqu'à ce que le diagramme ait révélé l'apparition du sel anhydre.

Le tableau 2 montre que nous avons obtenu des températures de formation et de décomposition des monohydrates généralement bien inférieures à celles indiquées par les études à la thermo-balance.

Légende Tableau 2 :

Formation des monohydrates par décomposition thermique d'hydrates plus riches en eau.

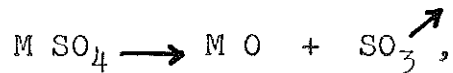
Exp. dynamiques : Expériences faites à la thermo-balance, sauf celles des auteurs (45) (analyse thermique différentielle et analyse des gaz émis). - v : vitesse d'élévation de la température. - Atm. : atmosphère (air, azote (N_2), hydrogène (H_2), argon (A) ou vide en présence de P_2O_5).

Autres expériences : En général statiques (isothermes) : la température est maintenue à la valeur indiquée ($T^\circ C$) pendant un certain temps (Durée). - Réf. : références ; parmi les nombreuses données rencontrées dans la littérature, nous avons choisi celles qui nous ont paru les plus proches des valeurs réelles.

* : résultats de nos propres expériences.

b) Sulfates anhydres.

Les sulfates anhydres de la série magnésienne se décomposent aussi sous l'action de la température suivant le schéma type :



réaction qui est toujours accompagnée de la décomposition de SO_3 en SO_2 et oxygène, et, dans le cas de sulfates de métaux pouvant exercer la valence 3, de la formation d'oxydes M_2O_3 (Fe_2O_3) ou M_3O_4 (Co_3O_4) ; dans certains cas il peut se former d'abord un ou des sulfates basiques.

Si l'on ne considère, en première approximation, que la réaction principale, l'équilibre qui lui correspond est monovariant ; il existe donc, pour chaque sulfate anhydre, une tension de dissociation de SO_3 , fonction de la température ce que confirment pour $CoSO_4$ les expériences de Warner⁽³²⁾.

La pression totale ($SO_3 + SO_2 + O_2$) est également, selon Marchal⁽³³⁾, fonction rapidement croissante de la température. Il n'existe donc pas de température définie de décomposition. En vase clos la dissociation du sulfate est limitée. Mais à l'air libre, les gaz s'éliminant, la décomposition peut devenir complète, dès que la tension de dissociation atteint des valeurs notables, pourvu que le temps de chauffage soit suffisamment long.

Pratiquement, on peut déterminer, pour un temps de chauffe donné (12 h par exemple), une température où la décomposition est juste décelable (aux rayons X) et une autre pour laquelle elle est complète. Ces températures sont généralement bien inférieures à celles qu'indiquent les études à la thermo-balance (cf. Tableau 3).

c) Préparation.

Nous avons généralement préparé nos échantillons de sulfates anhydres ou monohydratés à des températures notablement inférieures aux seuils de décomposition que nous avons déterminés

Tableau 3 : Températures de formation et de décomposition des sulfates MSO₄

M	Formation				Début de décomposition												
	Exp. dynamiques		Autres expériences		Exp. dynamiques		Autres expériences										
	Atm.	v	T(°C)	Réf.	Atm.	Durée	T(°C)	Réf.	Atm.	v	T(°C)	Réf.	Atm.	Durée	T(°C)	Réf.	
Mg	air	36°/H	285°	38	air	70H	250°	4	air	36°/H	1100°	38	air	15H	890°	35	
	air		500°	39	air	20H	320°	42	air		975°	39	air	15H	>910°	*	
	air		300°	40	air	20H	250°	*									
Mn	air	100°/H	200°	36	air	8H	150°	*	air		940°	36	air	15H	790°	35	
	air		270°	40	air	8H	150°	*						air	>750°	*	
Fe	air	<475°	300°	39	vide	3 mois	150°	4	air	475°	39	air	A	167°	35		
	N ₂	300°/H	300°	45	A	8H	180°	*						air	400°	*	
Co	air	150°/H	320°	37	air	20H	220°	41	air	150°/H	730°	37	air	air	690°	33	
	air		356°	40	air	20H	320°	42	air	150°/H	800°	40	air	15H	650°	*	
Ni	air	36°/H	331°	38	vide	100H	300°	4	air	36°/H	730°	38	air	air	690°	33	
	air		420°	40			300°	42	air				air	air	670°	*	
	air		450°	39	air	12H	300°	*	air	150°/H	750°	37	air	12H	670°	*	
Cu	air	150°/H	280°	40	air	2H	270°	*	air	150°/H	617°	40	air	2H	650°	35	
	air				air	2H	270°	*						air	600°	44	
Zn	air	450°	39	air	250°	4	air	550°	39	air	300°/H	740°	46	air	2H	600°	44
	air	300°/H	350°	46	air	20H	180°	*	air					air	500°	*	
Cd	air	200°	40	air	170°	35	air	827°	35	air				air	800°	44	
	air			air	145°	*											

Formation des sulfates anhydres par décomposition thermique de leurs hydrates (en principe mono-hydratés). Abréviations employées : voir légende du tableau 2.

II - Méthodes de diffraction des rayons X employées.

Nous avons essentiellement étudié nos sulfates au moyen de diagrammes de poudre *. Nous avons employé les méthodes classiques d'indexation et de mesures des intensités des raies. Pour le calcul de la "densité aux rayons X", D_x , nous avons utilisé la valeur $6,02388 \cdot 10^{23}$ (29) du nombre d'Avogadro .

a) Choix des techniques expérimentales.

Au début de nos travaux nous ne disposions que de chambres de Debye-Scherrer dont la précision aux petits angles laisse à désirer ; en outre, pour la plupart de nos produits, les raies situées aux grands angles, souvent élargies, étaient sujettes à caution lors de l'indexation en raison de multiples superpositions.

Par la suite, nous avons préféré utiliser le plus souvent des diffractomètres à compteur de Geiger, dans le montage par réflexion, car alors le facteur d'absorption est constant et les erreurs sur les positions des raies sont minimales.

Pour les mesures de positions nous avons employé, en raison de son grand pouvoir séparateur, un diffractomètre C.G.R. équipé d'un monochromateur. Nous avons déterminé les paramètres des mailles d'après les positions des raies dont les distances réticulaires sont comprises entre 1,56 et 1,39 Å ; ces positions étaient corrigées soit par comparaison avec les positions des raies d'une substance étalon, soit par l'emploi de la technique des réflexions symétriques. Nous n'avons pas appliqué de correction pour les écarts minimes dus aux indices de réfraction des rayons X et aux fluctuations de la température d'expérience.

Pour les mesures d'intensités des raies, nous avons utilisé un diffractomètre Philips à puissance stabilisée, en employant

* Signification des sigles employés dans les dépouillements des diagrammes : voir légende du tableau 7 (Chap. I).

le défilement continu du compteur et l'enregistrement sur papier du diagramme. Nous avons souvent limité nos mesures aux angles de Bragg θ inférieurs à la limite correspondant à $\sin \theta/\lambda = 0,4$, car au-delà les superpositions de réflexions étaient trop nombreuses.

Pour éviter le phénomène de fluorescence par excitation K, nous avons employé surtout la radiation $K\alpha$ du cobalt et, dans le cas des sulfates de manganèse, $K\alpha$ Fe et $K\alpha$ Cr. Nos calculs des paramètres de réseau sont basés sur les valeurs suivantes des longueurs d'onde ⁽²⁹⁾ :

$$\begin{aligned} K\alpha_1 \text{ Cu} &: 1,54051 \text{ \AA} & ; & \quad K\alpha_1 \text{ Co} : 1,78892 \text{ \AA} \\ K\alpha_1 \text{ Fe} &: 1,93597 \text{ \AA} & ; & \quad K\alpha_1 \text{ Cr} : 2,28962 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

b) Traitement des intensités expérimentales.

A partir des intensités observées brutes (aires des raies au-dessus du fond continu du diffractogramme), nous avons obtenu, à un facteur d'échelle près, les carrés des facteurs de structure, F_o^2 , en appliquant les corrections relatives aux facteurs de Lorentz-polarisation et de multiplicité. Par contre nous n'avons pas tenu compte des facteurs d'extinction primaire et secondaire et du facteur d'absorption (indépendant de θ en diffractométrie par réflexion).

Dans les calculs de facteurs de structure, F_c , nous avons souvent négligé les facteurs d'agitation thermique, $\exp [- B_j \sin^2 \theta/\lambda^2]$, qui affectent les facteurs de diffusion des atomes, car ils restent voisins de l'unité dans le domaine des $\sin^2 \theta/\lambda^2$ étudiés ($< 0,16$).

Chapitre I

SULFATES ANHYDRES MSO_4 ISOTYPES DE $CrVO_4$

Les sulfates isotypes de $CrVO_4$ sont, rappelons-le, $MgSO_4-\alpha$, $MnSO_4$, $FeSO_4-\alpha$, $CoSO_4-\alpha$, $NiSO_4$, $CuSO_4-II$, $ZnSO_4-II$ et $CdSO_4-\beta$.

Nous présentons d'abord les études relatives à $NiSO_4$ et à $MgSO_4-\alpha$, sulfates dont les structures ont été connues en premier.

A - RESUME DES ETUDES ANTERIEURES SUR $NiSO_4$, $MgSO_4$ et $CrVO_4$.

1) Analyse des résultats d'Hammel.

Hammel^(3,4) avait indexé le diagramme de poudre de $CoSO_4$ sur la base des paramètres de réseau déterminés par Hocart⁽¹⁾. Puis, les diagrammes des sulfates anhydres de Mg, Mn, Fe, Ni, Cu et Zn lui paraissant analogues à celui de $CoSO_4$, il avait admis leur isotypie et déterminé des mailles de dimensions voisines de celles de $CoSO_4$. Il justifiait son hypothèse par le fait que les écarts entre distances réticulaires observées et calculées étaient toujours inférieurs à 1 %.

Mais, grâce aux progrès techniques, on peut aujourd'hui observer les distances réticulaires avec des erreurs inférieures à 0,1 % ; un accord à 1 % près entre distances calculées et observées ne peut pas être considéré comme une preuve de l'exactitude d'une indexation. De fait, à partir des données de Hammel, nous n'avons pas pu attribuer d'indices aux raies de nos diagrammes de $NiSO_4$, $FeSO_4-\alpha$ et $MnSO_4$. Dimaras⁽⁵⁾ pour le premier et nous-mêmes

pour les deux autres avons montré que ces trois sulfates ont un type de réseau orthorhombique nettement différent de celui des sulfates du type $ZnSO_4$.

Les valeurs aberrantes de paramètres publiées par Hammel⁽³⁾ (voir tableau 4) figurent encore dans nombre de recueils: Pascal⁽³⁴⁾, Handbook⁽³⁵⁾, Fichier ASTM⁽²¹⁾.

2) Sulfate de nickel.

a) . Ayant préparé de petits monocristaux de $NiSO_4$, Dimaras⁽⁵⁾ a déterminé leur classe de symétrie (orthorhombique, bipyramidale), les paramètres de leur maille tétramoléculaire (cf. tableau 4) et le groupe d'espace le plus probable, $Cmcm-(D_{2h}^{17})$, les groupes $Cmc2_1$ et $C2cm$ étant exclus en raison de l'apparence holoédrique des cristaux.

Des considérations de symétrie et de cristallographie lui ont permis d'en déterminer la structure (cf. tableau 5). Les atomes Ni sont entourés par six atomes O situés aux sommets d'un octaèdre un peu déformé (cf. les distances interatomiques dans le tableau 6) et appartenant, par ailleurs, à des tétraèdres SO_4 presque réguliers.

b) . Peu après, Poljak⁽⁶⁾ a confirmé l'exactitude de ce modèle.

c) . En l'absence de diagramme de poudre publié, nous avons effectué des clichés Debye-Scherrer puis un diffractogramme au moyen duquel nous avons déterminé les valeurs suivantes des paramètres de réseau :

$$a = 5,15_4 \quad ; \quad b = 7,83_3 \quad ; \quad c = 6,33_4 \text{ \AA} \quad ; \quad U = 255,7 \text{ \AA}^3$$

d) . Récemment enfin, Swanson et al.⁽⁵⁹⁾ ont publié un dépouillement du diagramme de poudre de $NiSO_4$.

Tableau 4 : PARAMETRES DES MAILLES DES SULFATES ANHYDRES ISOTYPES DE CrVO₄ ; GROUPE Cmc₂h¹⁷ - (D₂h)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	U (Å ³)	D _x	c:b:a	Références
MgSO ₄ -α	4,83	8,37	6,73	272,2	2,93	0,8243:1:0,6565	Hammel (3) (4)
	5,182±0,0015	7,893±0,002	6,506±0,0016	266,10	3,040	0,8240:1:0,6565	Rentzeperis & Al (7)
	5,162±0,006	7,863±0,006	6,479±0,004	263,0±0,7			Coing-Boyat **
MnSO ₄	4,87	8,60	6,82	285,8			Hammel (3) (4)
	5,267±0,0010	8,046±0,0017	6,848±0,0014	290,23	3,454	0,8511:1:0,6546	Rentzeperis (50)
	5,248±0,010	8,048±0,005	6,842±0,005	289,0 *	3,470	0,8501:1:0,6521	Pistorius (10)
	5,260±0,004	8,042±0,003	6,847±0,003	289,6±0,5	3,462	0,8514:1:0,6541	Coing-Boyat (49)
FeSO ₄ -α	4,83	8,69	6,82	286,4			Hammel (3) (4)
	5,261±0,010	8,013±0,005	6,454±0,005	272,1 *	3,707	0,8054:1:0,6521	Pistorius (53)
	5,252±0,005	7,978±0,010	6,590±0,007	276,1±0,9	3,653	0,8260:1:0,6583	Coing-Boyat **
CoSO ₄ -α	4,66	8,48	6,67	265,4			Hammel (3) (4)
	5,200±0,0007	7,876±0,0015	6,531±0,0011	267,48	3,848	0,8292:1:0,6602	Rentzeperis (60)
	5,191±0,002	7,864±0,002	6,516±0,002	266,0 *	3,870	0,8286:1:0,6601	Pistorius (61)
	5,198	7,871	6,522	266,8 *	3,857	0,8286:1:0,6604*	Swanson & Al. (59)
	5,190±0,002	7,862±0,003	265,8±0,3	265,8±0,3	3,872	0,8287:1:0,6601	Coing-Boyat **
NiSO ₄ (*)	4,63	8,51	6,52	257			Hammel (3) (4)
	5,155±0,001	7,842±0,001	6,338±0,002	256,2 *	4,01	0,8082:1:0,6574	Dimaras (5)
	5,185±0,01	7,881±0,01	6,451±0,01	263,6 *	3,899	0,8185:1:0,6579	Pistorius (10)
	5,1596	7,8362	6,3378	256,25 *	4,011	0,8088:1:0,6584*	Swanson et Al. (59)
	5,154±0,004	7,833±0,006	255,7±0,6	255,7±0,6	4,019	0,8099:1:0,6580	Coing-Boyat **
CuSO ₄ -II	4,89	8,34	6,67	272,1			Hammel (3) (4)
	4,973±0,01	7,730±0,01	6,702±0,01	257,6 *	4,113	0,867:1:0,643	Pistorius (10)
ZnSO ₄ -II	4,72	8,53	6,74	271,5			Hammel (3) (4)
	5,217±0,005	7,848±0,005	6,500±0,005	266,1 *	4,029	0,8282:1:0,6648	Pistorius (10)
CdSO ₄ -β	5,310±0,005	8,157±0,010	7,180±0,005	311±1	4,451	0,8802:1:0,6510	Coing-Boyat (62)

Nous avons exprimé en Å les valeurs en KX, publiées par Hammel, et permuté b et c.

(*) : paramètres de NiSO₄ à 715°C

* : valeurs non indiquées par l'auteur, calculées par nous.

** : le présent travail.

e) . Pistorius⁽¹⁰⁾, en soumettant NiSO_4 à l'action de températures élevées sous de fortes pressions, n'a détecté aucune autre forme cristalline ; à 715°C , il a obtenu un diagramme de poudre analogue au nôtre qui s'interprète au moyen des paramètres de maille indiqués au tableau 4. La dilatation du réseau est particulièrement importante suivant l'axe z : $\Delta c = + 0,11 \text{ \AA}$.

3) Sulfate de magnésium, forme α .

a) . Rentzeperis et Soldatos⁽⁷⁾ ont préparé du sulfate de magnésium, sous forme d'une poudre micro-cristalline, hygroscopique, en calcinant à 400°C le produit de l'attaque de MgO par de l'acide sulfurique en excès. Ils ont observé que le diagramme de poudre de ce sulfate est semblable à celui de NiSO_4 .

Par analogie, ils ont déterminé les paramètres de la maille orthorhombique tétramoléculaire (cf. tableau 4), identifié le groupe d'espace Cmcm et précisé les paramètres de position des atomes de $\text{MgSO}_4\text{-}\alpha$ * (cf. tableau 5) en partant de son isotypie avec NiSO_4 .

Enfin, ils ont mentionné une remarque de J. Zemann selon qui NiSO_4 et, par conséquent $\text{MgSO}_4\text{-}\alpha$ sont isotypes de CrVO_4 ⁽⁸⁾ et de plusieurs chromates de métaux divalents étudiés par Brandt⁽⁸⁾.

b) . D'après un diffractogramme, nous avons déterminé des paramètres de maille (cf. tableau 4) notablement inférieurs à ceux des auteurs⁽⁷⁾.

4) Structure de l'orthovanadate de chrome-III.

Selon Brandt⁽⁸⁾ les paramètres de la maille orthorhombique de CrVO_4 sont :

$$a = 5,568 \quad ; \quad b = 8,208 \quad ; \quad c = 5,977 \text{ kX} \quad ; \quad U = 273,2 \text{ kX}^3 \quad (Z = 4).$$

* Il s'agit de la forme "basses températures" ; nous avons découvert une forme "hautes températures", β (cf. chap. II, § D).

Tableau 5 : Structure des sulfates anhydres isotypes de CrVO_4 .

Positions des atomes dans le groupe d'espace $\text{Cmcm} - (D_{2h}^{17})$.

Atomes	Positions	1	2	3	4	5	6	7	8
M	: 4a (2/m)	: 0,0,0	: 0,0, $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,0	:	:	:	:
V ou S:	4c (m m)	: 0,y, $\frac{1}{4}$: 0, \bar{y} , $\frac{3}{4}$: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{4}$: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{3}{4}$:	:	:	:
O _I	: 8f (m)	: 0,y,z	: 0, \bar{y} ,z	: 0,y, $\frac{1}{2}-z$: 0, \bar{y} , $\frac{1}{2}+z$: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}+y$,z	: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-y$,z	: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{1}{2}+z$
O _{II}	: 8g (m)	: x,y, $\frac{1}{4}$: \bar{x} , \bar{y} , $\frac{3}{4}$: \bar{x} ,y, $\frac{1}{4}$: x, \bar{y} , $\frac{3}{4}$: $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{4}$: $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{3}{4}$: $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{4}$: $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{3}{4}$

Paramètres atomiques.

	α CrO ₄	CrVO ₄		NiSO ₄		MgSO ₄ - α		CoSO ₄ - α		MnSO ₄		CaSO ₄ - β	Struct.
	Brandt (8)	Frezer (47)	Dimaras (5)	Poljak (6)	R.ets. (7)	(60)	Rentzperis (50)	C-B (62)	Idéale				
V (V ou S)	0,35 _{±5}	: 0,35 _{±5}	: 0,36	: 0,350	: 0,37	: 0,361	: 0,350	: 0,37	: 0,375				
Y (O _I)	0,24 _{±5}	: 0,24 _{1±3}	: 0,25	: 0,25	: 0,25	: 0,250	: 0,250	: 0,265	: 0,25				
Z (O _I)	0,03 _{±5}	: 0,02 _{6±5}	: 0,05	: 0,02 ₅	: 0,06	: 0,058	: 0,058	: 0,075	: 0				
X (O _{II})	0,26 _{±5}	: 0,25 _{1±4}	: 0,25	: 0,25	: 0,25	: 0,250	: 0,250	: 0,25	: 0,25				
Y (O _{II})	0,49 _{±5}	: 0,47 _{5±3}	: 0,48	: 0,47 ₂	: 0,47	: 0,472	: 0,469	: 0,475	: 0,50				

Tableau 6 : DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS LES SULFATES ISOTYPES DE CrVO₄

	CrVO ₄ (47)		NiSO ₄ (6)		Mg - α (7)	Co - α (60)	Mn (50)	Ca - β (62)
	(8)	(5)	(5)	(6)				
Métal-Métal { la plus courte (c/2) (M ¹ -M ²) (M ¹ -M ⁴) (M ¹ -M ⁴)	2,99	2,99 [*] 4,96 [*]	3,16 ^{**} 4,69 ^{**}		3,25 ^{**} 4,72 ^{**}	3,26 ^{**} 4,72 ^{**}	3,42 ^{**} 4,80 ^{**}	3,59 4,86 ⁶
Dans les tétraèdres VO ₄ et SO ₄								
V - 2 O _I et S - 2 O _I	1,72	1,64 [*]	1,53	1,63 [*]	1,56	1,53	1,53	1,52
V - 2 O _{II} et S - 2 O _{II}	1,80	1,71 [*]	1,59 ^{**}	1,64 [*]	1,52	1,57	1,63	1,58
O _I - O _I (arête //c)	2,89	2,68 [*]	2,53	2,85 [*]	2,47	2,51	2,60	2,51
O _{II} - O _{II} (arête //a)	2,82	2,80 [*]	2,58	2,58	2,59	2,60	2,63	2,65
O _I - 2 O _{II} (2 fois)	2,87	2,73 [*]	2,55		2,49	2,51	2,56	2,51
Dans les octaèdres M - O ₆								
M - 2 O _I	1,95	1,99 [*]	1,99		2,01	2,01	2,05	2,23
M - 4 O _{II}	2,03	2,05 [*]	2,05 ^{**}		2,09	2,10	2,12	2,24
O _{II} - O _{II} (2 fois) (arêtes //a)	2,75	2,78 [*]	2,58		2,59	2,60	2,63	2,65
O _{II} - O _{II} (2 fois) (arêtes // A)	2,99	3,02 [*]	3,18		3,29	3,29	3,46	3,61
O _I - 2 O _{II} (2 fois) (O _{II} ² - O _I ⁸)	2,84	2,92 [*]	2,78 ^{**}	2,91 [*]	2,84	2,84	2,91	2,99
O _I - 2 O _{II} (2 fois) (O _{II} ¹ - O _I ⁸)	2,79	2,80 [*]	2,92	2,78 [*]	2,96	2,96	3,06	3,32

Les numéros des atomes correspondent à ceux des positions du tableau 5 et des figures 2 et 3.
 * : distances calculées par nous (non explicitées par l'auteur).
 ** : distances calculées par nous, peu différentes de celles indiquées par l'auteur.

Le groupe d'espace, d'après les règles d'extinction et l'apparence des cristaux, est $Cmcm-(D_{2h}^{17})$. Les atomes occupent les positions suivantes :

4 Cr en 4 a ; 4 V en 4 c ; 8 O_I en 8 f (cf. tableau 5).

8 O_{II} en 8 g : $\pm (x, y, \frac{1}{4} ; \bar{x}, y, \frac{1}{4}) + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$;

avec $x = 0,247$ et $y = -0,010$.

Les paramètres de position sont voisins de ceux trouvés par Dimaras pour $NiSO_4$ (cf. tableau 5), compte-tenu de ce que, pour les atomes O_{II} , le point $(1/2-x, 1/2+y, 1/4)$ avec les valeurs de Brandt $(0,253, 0,490, 1/4)$ est l'homologue du point $(x, y, 1/4)$ de Dimaras $(0,25, 0,48, 1/4)$.

Nous prendrons comme paramètres des atomes O_{II} de $CrVO_4$ les valeurs :

$$x = 0,253 \quad , \quad y = 0,490$$

afin de faciliter les comparaisons avec les sulfates.

Frazer et Brown⁽⁴⁷⁾ avaient besoin d'un modèle plus exact que celui de Brandt pour étudier la structure magnétique de $CrVO_4$ par diffraction neutronique (cf. chap. IX). Partant des paramètres de Brandt, leur affinement par moindres carrés aboutit aux valeurs indiquées au tableau 5.

B - SULFATE DE MANGANESE.

1) Préparation.

Nous avons préparé le sulfate manganoux anhydre par décomposition à l'air du monohydrate, en élevant la température soit jusqu'à 450°C, soit jusqu'à 725°C pour favoriser une meilleure cristallisation.

2) Détermination des caractéristiques cristallographiques
de MnSO_4 ⁽⁴⁹⁾.

S'il nous a été impossible d'indexer au moyen des données d'Hammel nos clichés de MnSO_4 , leur nette analogie avec les diagrammes de NiSO_4 nous a permis de déterminer les indices de toutes les raies sur la base d'un réseau orthorhombique.

Ces indices satisfont aux conditions suivantes :

$$hkl : h+k = 2n \quad ; \quad hol : l \text{ (et h) pairs} \quad ; \quad okl : k \text{ pair}$$

Le groupe d'espace le plus probable est donc, comme pour NiSO_4 , $\text{Cmcm}-(D_{2h}^{17})$, centro-symétrique, ce que confirme l'absence de tout effet piézoélectrique.

Les paramètres de réseau ont ensuite été déterminés avec une bonne précision au moyen d'un diffractogramme (tableau 7):

$$a = 5,26_0 \pm 0,004 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 8,04_2 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 6,84_7 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad ;$$

d'où $U = 289,6 \text{ \AA}^3$. En supposant 4 unités MnSO_4 par maille, la masse spécifique, D_x , est de $3,46_2 \text{ g/cm}^3$, en accord acceptable avec la densité mesurée, $3,386$ ⁽⁴⁸⁾.

Sur les diagrammes de plusieurs échantillons de MnSO_4 qui avaient été portés préalablement à 450°C , à 520° et à 550°C en atmosphère libre et à 725°C en ampoule scellée, puis refroidis rapidement, nous n'avons pas constaté de dimorphisme, observation confirmée ultérieurement par Pistorius ⁽¹⁰⁾.

Les analogies des diagrammes de MnSO_4 et de NiSO_4 , leur appartenance au même groupe d'espace et leur miscibilité (cf. Chap. IV) nous ont permis de conclure à leur isomorphie.

Tableau 7 : DIAGRAMME DE POUFRE DE $MnSO_4$.

h	k	l	I_o	d_o	$10^5 \sin^2 \theta_o$	$10^5 \sin^2 \theta_c$	h	k	l	I_o	d_o	$10^5 \sin^2 \theta_o$	$10^5 \sin^2 \theta_c$
1	1	0	22	4,4 ₀₃	04839	04842	2	4	0				36778
0	2	0	31	4,0 ₁₈	05812	05803	1	1	4	3	1,59 ₆₀	36835	36864
1	1	1	100	3,7 ₀₅	06834	06843	0	2	4	10	1,57 ₅₆	37797	37826
0	2	1	45	3,4 ₆₈	07799	07804	2	4	1	7	1,55 ₆₀	38753	38779
0	0	2					1	5	0				
1	1	2	100	2,7 ₀₃	12843	12847	3	1	2	11	1,53 ₂₉	39931	39978
2	0	0	28	2,63 ₁	13552	13565	3	3	0	12	1,46 ₇₇	43560	43578
0	2	2					2	4	2	27	1,44 ₇₅	44781	44784
1	3	0	41	2,38 ₈₆	16446	16448	1	5	2	13	1,39 ₁₁	48487	47666
2	2	0	6	2,20 ₁₂	19366	19368	1	3	4				
2	0	2	20	2,08 ₆₁	21560	21571	4	0	0	7	1,31 ₃₈	54358	54261
0	4	0	9	2,01 ₀₂	23220	23213	2	4	3	8	1,30 ₇₆	54879	54791
0	2	3	9	1,98 ₄₅	23825	23816	1	1	5				
1	3	2	6	1,95 ₉₃	24443	24452	1	5	3	7	1,27 ₅₂	57706	57673
2	2	2	23	1,85 ₁₃	27378	27374	4	2	1	5	1,23 ₀₁	62011	62065
0	4	2	13	1,73 ₃₇	31216	31218	2	6	1	5	1,17 ₆₃	67810	67795
3	1	0	19	1,71 ₁₈	32021	31972	4	2	2				
0	0	4					3	3	4	13	1,11 ₄₅	75539	75601
3	1	1	7	1,66 ₂₁	33963	33973	1	1	6	9	1,10 ₅₀	76841	76892
1	3	3	7	1,65 ₁₀	34425	34461	0	2	6	7	1,09 ₇₉	77839	77854
							1	7	2	12	1,06 ₆₆	82483	82486
							2	2	6	15	1,01 ₃₁	91427	91419

Tableau 7 (légende)

Diffractogramme, technique du monochromateur.

Radiation $K \alpha_1 \alpha_2$ du fer ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$).

Echantillon : $MnSO_4$ chauffé à $450^\circ C$ pendant 24 H, puis à $520^\circ C$ pendant 4 H.

d : équidistance des plans réticulaires.

Indice o : valeur observée ; indice c : valeur calculée.

I_o : intensité brute observée, rapportée à l'intensité de la raie la plus forte ($I_o = 100$) ; ici, hauteur du pic au-dessus du fond continu.

3) Affinements de la structure (50)(122a).

Rentzeperis⁽⁵⁰⁾ a confirmé définitivement l'isotypie de $MnSO_4$ avec $NiSO_4$ en déterminant les paramètres de position des atomes ; ils sont voisins de ceux de $NiSO_4$, $MgSO_4-\alpha$ et $CrVO_4$ (cf. Tableau 5).

Récemment, ces paramètres ont été affinés avec plus de précision par Will et al. (122a).

C - SULFATE FERREUX , FORME α .

1) Préparation.

Pour obtenir le sulfate ferreux anhydre par dissociation thermique de ses hydrates, il est nécessaire d'opérer sous vide ou dans une atmosphère réductrice (H_2) ou, mieux, neutre (CO_2 , Argon), afin d'éviter l'oxydation de Fe-II en Fe-III.

En effet, en atmosphère oxydante le monohydrate, produit commercial, se transforme en sulfates ferriques basiques ; il se forme d'abord, progressivement entre 160° et $480^\circ C$ environ, $FeSO_4 \cdot OH$, puis au-delà $Fe_2O(SO_4)_2$ et enfin $Fe_2O_3-\alpha$ ^(45a).

Nous avons préparé $FeSO_4$ par dissociation à $300^\circ C$ de $FeSO_4 \cdot H_2O$ dans un courant d'argon pendant 20 H. (En opérant à $400^\circ C$, $FeSO_4$ était déjà souillé de produits de décomposition, malgré les précautions prises).

2) Détermination des caractéristiques cristallographiques⁽⁵¹⁾.

L'analogie des clichés D.-S. de $FeSO_4$, à la radiation $K\alpha$ du fer, avec ceux de $NiSO_4$ a donné la clef de leur indexation

et de la détermination des paramètres de la maille orthorhombique, voisins de ceux de NiSO_4 (cf. tableau 4) :

$$a = 5,25_5 \pm 0,005 \quad ; \quad b = 7,97_5 \pm 0,008 \quad ; \quad c = 6,59 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad (51)$$

Seules figurent sur les diagrammes de FeSO_4 (cf. tableau 8) les raies dont les indices satisfont aux conditions de réflexion du groupe Cmc.

Notre conclusion de l'isotypie de NiSO_4 et de FeSO_4 a été confirmée par Frazer et Brown ⁽⁴⁷⁾.

Les intensités des raies n'étant pas aisément mesurables sur nos clichés, nous avons repris l'étude de FeSO_4 au diffractomètre (cf. figure 1 et tableau 8). Nous avons alors déterminé de nouvelles valeurs de ses paramètres de réseau meilleures que les anciennes ⁽⁵¹⁾ :

$$a = 5,25_2 \quad ; \quad b = 7,97_8 \quad ; \quad c = 6,59 \text{ \AA} \quad ; \quad U = 276,1 \text{ \AA}^3$$

En admettant que $Z = 4$, la densité calculée, D_x , est de $3,65_3$ alors que la valeur la plus élevée de la densité observée qui ait été signalée est $D_o = 3,48$ ⁽³⁴⁾.

3) Remarque.

Les paramètres de réseau b et c indiqués par Pistorius ⁽⁵³⁾ dans une étude contemporaine (cf. tableau 4) diffèrent des nôtres de quantités bien supérieures aux erreurs expérimentales :

$$\Delta b = 8,013 - 7,978 = 0,035 \text{ \AA} \quad ; \quad \Delta c = 6,59 - 6,45_4 = 0,136 \text{ \AA}$$

Tableau 8 : Diagramme de poudre de FeSO₄ · α.

h k l	I _o	d _o	d _c	h k l	I _o	d _o	d _c		
1 1 0	16	4,38 ₉	4,38 ₂	1 5 0	14	1,52 ₁₀	1,52 ₆₆		
0 2 0	11	3,99 ₃	3,98 ₉	0 2 4			1,52 ₂₈		
1 1 1	66	3,65 ₆	3,65 ₁₅	3 1 2			1,51 ₇₇		
0 2 1	34	3,41 ₃	3,41 ₂₅	3 3 0			1,46 ₂₁		
1 1 2	100	2,63 ₄₁	2,63 ₄₆	2 4 2	20	1,430 ₇	1,430 ₆		
2 0 0			2,62 ₅₇	2 0 4	3	1,395 ₁	1,395 ₆		
1 3 0	31	2,37 ₁₆	2,37 ₂₄	1 5 2	4	1,38 ₄₉	1,385 ₂		
2 2 0	3	2,19 ₄₃	2,19 ₃₂	1 3 4	8	1,353 ₂	1,353 ₂		
2 0 2	16	2,05 ₂₉	2,05 ₃₅	2 2 4	5	1,313 ₅	1,317 ₃		
0 4 0	10	1,99 ₄₅	1,99 ₄₄	4 0 0			1,312 ₉		
1 3 2	7	1,92 ₄₅	1,92 ₅₄	. . .	9	1,09 ₄₂	1,096 ₆		
0 2 3			1,92 ₄₂	4 4 0				1,093 ₆	
2 2 2	20	1,82 ₆₀	1,82 ₅₈	3 3 4				1,055 ₀	1,055 ₁
3 1 0	14	1,70 ₆₃	1,70 ₉₈	. . .				14	1,040 ₅
0 4 2			1,70 ₆₂	1 7 2	1,040 ₄				
3 1 1	14	1,65 ₀₀	1,65 ₅₀	5 1 0	18	1,02 ₇₃	1,028 ₅		
0 0 4			1,64 ₇₆	4 4 2			1,026 ₇		
1 3 3	5	1,61 ₁₄	1,61 ₁₈	5 1 1	10	0,993 ₅₃	0,994 ₃₅		
2 4 0	3	1,58 ₉₀	1,58 ₈₂	4 0 4			0,992 ₉₂		
2 4 1	7	1,54 ₄₆	1,54 ₄₀	. . .	12	0,993 ₅₃	0,992 ₉₂		
1 1 4			1,54 ₂₃	4 2 4					
				5 1 2					

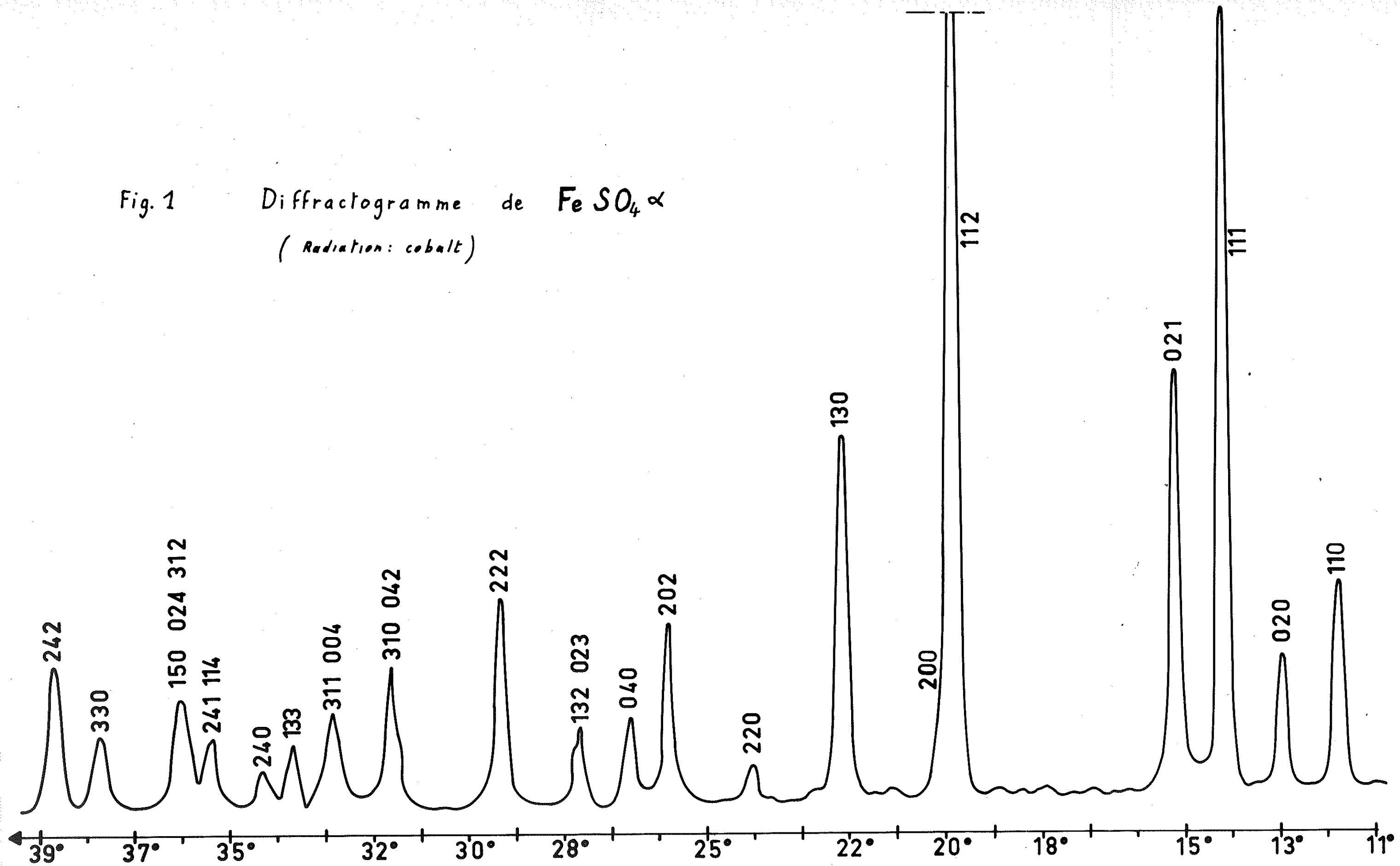
Technique : diffractomètre avec monochromateur ;

Radiation K α₁ du cobalt.

I : intensité observée = produit de la hauteur par la largeur à mi-hauteur de la raie (rapportée à l'intensité la plus forte :

I_o (112) = 100).

Fig. 1 Diffractogramme de $\text{FeSO}_4 \alpha$
(Radiation: cobalt)



Un examen critique de son indexation nous a permis de déceler des écarts considérables entre ses valeurs du coefficient C. Ces écarts sont dus à une indexation inexacte de Pistorius, l'exemple le plus marquant étant l'attribution à la raie de $d_o = 1,61_{14} \text{ \AA}$ des indices (004), alors que les véritables indices sont (133) et que les indices (004) doivent être attribués à la raie de $d_o = 1,65_{00} \text{ \AA}$, non mentionnée par Pistorius.

D - FORME α DU SULFATE DE COBALT.

1) Préparation.

La déshydratation par chauffage à l'air des hydrates à 7 et $6H_2O$ du sulfate cobalteux conduit d'abord, vers 100°C , au monohydrate ⁽³⁴⁾.

Nous avons observé que la décomposition du monohydrate est très avancée vers 250°C , mais que le sulfate n'est totalement anhydre qu'au-delà de 320°C ; le sulfate anhydre commence à se décomposer à l'air en Co_3O_4 dès 650°C ; la dissociation est complète à 750°C pour des temps de chauffe de l'ordre de 15 H. Mais avant de se dissocier, le sulfate anhydre, subit vers 600°C une transformation polymorphique ; nous avons noté α la variété basse température, de couleur rose vineux, et β la forme haute température (dont la poudre fine a une couleur rose terne).

Nous avons aussi obtenu du sulfate de cobalt anhydre :

. Par le procédé d'Etard ⁽⁵⁴⁾ : évaporation d'une solution de sulfate de cobalt hydraté dans l'acide sulfurique ;

. Par décomposition d'un solvant du sulfate de cobalt (initialement hydraté), ce solvant étant soit le sulfate d'ammonium fondu (Klobb ⁽⁵⁵⁾), soit le sulfate acide d'ammonium (Lachaud

on nous a permis de
 leurs du coefficient C.
 de Pistorius, l'exem-
 raie de $d_o = 1,61_{14} \text{ \AA}$
 ndices sont (133) et
 à la raie de

l'air des hydrates à
 d, vers 100°C , au mo-

ition du monohydrate
 ate n'est totalement
 dre commence à se dé-
 ociation est complète
 de 15 H. Mais avant
 subit

nous avons noté α
 vineux, et β la forme
 couleur rose terne).

de cobalt anhydre :

ration d'une solution
 furique ;

sulfate de cobalt
 le sulfate d'ammo-
 d'ammonium (Lachaud

$$D = 16 \text{ cm} \quad r = 8 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$$

$$h = 7 \text{ cm}$$

$$V = \pi \times 64 \times 7 \cdot 10^{-2} \approx 16 \text{ cm}^3$$

10 g de CrO_3
 6 g² de CoCO_3
 10 cm³ d' H_2O — | 4h 185°

HAND BOOK

CoSalt
 chromate : CoCrO_4

Mol
 WE
 MEAST

Un examen critique de son indexation nous a permis de déceler des écarts considérables entre ses valeurs du coefficient C. Ces écarts sont dus à une indexation inexacte de Pistorius, l'exemple le plus marquant étant l'attribution à la raie de $d_o = 1,61_{14} \text{ \AA}$ des indices (004), alors que les véritables indices sont (133) et que les indices (004) doivent être attribués à la raie de $d_o = 1,65_{00} \text{ \AA}$, non mentionnée par Pistorius.

D - FORME α DU SULFATE DE COBALT.

1) Préparation.

La déshydratation par chauffage à l'air des hydrates à 7 et $6H_2O$ du sulfate cobalteux conduit d'abord, vers 100°C , au monohydrate (34).

Nous avons observé que la décomposition du monohydrate est très avancée vers 250°C , mais que le sulfate n'est totalement anhydre qu'au-delà de 320°C ; le sulfate anhydre commence à se décomposer à l'air en Co_3O_4 dès 650°C ; la dissociation est complète à 750°C pour des temps de chauffe de l'ordre de 15 H. Mais avant de se dissocier, le sulfate anhydre, subit vers 600°C une transformation polymorphique; nous avons noté α la variété basse température, de couleur rose vineux, et β la forme haute température (dont la poudre fine a une couleur rose terne).

Nous avons aussi obtenu du sulfate de cobalt anhydre :

. Par le procédé d'Etard (54) : évaporation d'une solution de sulfate de cobalt hydraté dans l'acide sulfurique ;

. Par décomposition d'un solvant du sulfate de cobalt (initialement hydraté), ce solvant étant soit le sulfate d'ammonium fondu (Klobb (55)), soit le sulfate acide d'ammonium (Lachaud

et Lepierre⁽⁵⁶⁾). Suivant les auteurs cités, on obtient : dans le premier cas une forme dite hexagonale, dans le second une forme dite octaédrique, dans le troisième "des cristaux maclés en fer de lance".

2) Historique.

a) . Chatillon⁽⁵⁷⁾ puis Melle Serres⁽⁵⁸⁾, en étudiant le paramagnétisme de CoSO_4 , ont remarqué que le sulfate obtenu par calcination à 700°C de ses hydrates et le sulfate "octaédrique de Klobb" avaient même constante de Curie correspondant à $5,23 \mu_B$, alors que le sulfate obtenu à 400°C avait une constante de Curie différente correspondant à $5,03 \mu_B$.

b) . Hocart et Serres⁽¹⁾ ont mesuré sur un petit cristal les paramètres a, b, c (cf. Tableau 15) de la maille orthorhombique du sulfate "octaédrique" (dont le diagramme de poudre est identique à celui du sulfate obtenu à 700°).

Au moyen de ces paramètres ils ont pu également indexer le diagramme de poudre, pourtant un peu différent, du sulfate obtenu à 400° .

Ils conclurent à l'existence de deux variétés de CoSO_4 qui ont "les mêmes paramètres absolus (à un petit entier près) mais différent par l'arrangement des atomes à l'intérieur de la maille".

Leurs paramètres correspondent à ceux de la forme β de CoSO_4 (cf. Chap. II) mais ne nous ont pas permis d'interpréter le diagramme de la forme α .

3) Détermination de la maille et du groupe d'espace de
CoSO₄-α (49).

a) . Ayant d'abord préparé les deux formes de CoSO₄ par calcination de l'heptahydrate, à 400° et 660°C, respectivement, nous avons remarqué que leurs diagrammes D.-S. ne sont pas du tout analogues : non seulement le diagramme de la forme α est plus pauvre en raies faibles que celui de la forme β, mais, en outre, les raies apparemment homologues ne coïncident pas (cf. figure 6, Chap. II). Leurs mailles sont donc sensiblement différentes.

b) . Par contre, l'analogie des clichés de poudre de la forme α avec ceux de NiSO₄ nous a permis d'affecter des indices à toutes leurs raies et de déterminer les paramètres de la maille orthorhombique:

$$a = 5,19_5 \quad ; \quad b = 7,87_2 \quad ; \quad c = 6,52_3 \text{ \AA} \quad ; \quad U = 266,8 \text{ \AA}^3 \quad (49).$$

Les catégories de raies systématiquement absentes du diagramme (cf. tableau 9) correspondent exactement aux règles d'extinction du groupe Cmc.

Nous avons vérifié que CoSO₄-α est isomorphe de NiSO₄ en réalisant des solutions solides complètes suivant les proportions moléculaires 25 %, 50 % et 75 % (cf. Chap. IV).

Le tableau 9 reproduit le dépouillement d'un diffractogramme qui nous a permis d'évaluer les intensités I₀ et de déterminer des paramètres de réseau plus exacts que ceux figurant dans notre publication antérieure (49) :

$$a = 5,19_{0 \pm 2} \quad ; \quad b = 7,86_{2 \pm 3} \quad ; \quad c = 6,51_{5 \pm 2} \text{ \AA} \quad ; \quad U = 265,8 \pm 0,3 \text{ \AA}^3$$

Avec Z = 4, la masse spécifique calculée, 3,87₂ g/cm³, est peu différente de la densité expérimentale, $\frac{25}{4} D_0 = 3,791$ (34).

- 27 -
 Tableau 9 - Diagramme de poudre de $\text{CoSO}_4 \cdot \alpha$

h k l	d_c	d_o	I_o	h k l	d_c	d_o	I_o
1 1 0	4,33 ₁	4,3 ₄₁	25	1 3 3	1,591 ₅	1,591 ₉	4
0 2 0	3,93 ₁	3,9 ₃₇	20	2 4 0	1,566 ₇	1,567 ₈	2
1 1 1	3,60 ₇	3,6 ₁₄	62	2 2 3	1,533 ₄	1,533 ₉	1
0 2 1	3,36 ₅	3,3 ₆₈	37	1 1 4	1,524 ₅	1,523 ₇	6
1 1 2	2,60 ₃	2,60 ₃	100	2 4 1	1,523 ₃		
2 0 0	2,59 ₅			1 5 0	1,504 ₈	1,504 ₆	7
0 2 2	2,50 ₈	2,50 ₇	1	0 2 4	1,504 ₆		
1 3 0	2,33 ₉₃	2,33 ₉₃	36	3 1 2	1,499 ₈	1,500 ₂	9
2 2 0	2,16 ₅₇	2,16 ₅₂	1	1 5 1	1,466 ₁	1,466 ₃	1
2 2 1	2,05 ₅₁	2,05 ₅₁	3	3 3 0	1,443 ₈	1,443 ₆	7
2 0 2	2,02 ₉₇	2,03 ₀₂	16	2 4 2	1,411 ₈	1,411 ₉	19
0 4 0	1,96 ₅₄	1,96 ₅₂	9	3 3 1	1,409 ₅		
0 2 3	1,90 ₀₈	1,90 ₁₁	8	2 0 4	1,379 ₅	1,379 ₈	2
1 3 2	1,90 ₀₀			1 5 2	1,366 ₀	1,366 ₁	3
2 2 2	1,80 ₃₅	1,80 ₄₂	20	1 3 4	1,336 ₆	1,337 ₃	6
3 1 0	1,68 ₉₆	1,69 ₀₂	3	0 6 0	1,310 ₃	1,310 ₅	1
0 4 2	1,68 ₂₈	1,68 ₃₀	11	4 0 0	1,297 ₅	1,297 ₂	4
3 1 1	1,63 ₅₅	1,63 ₀₀	13				
0 0 4	1,62 ₈₇						

Préparation : $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chauffé à 450°C pendant 24 h.

Technique : diffractomètre; monochromateur; radiation $\text{K}\alpha_1$ du cobalt.

I_o , intensité observée = produit de la hauteur par la largeur à mi-hauteur des raies (rapportée à la raie la plus forte :

$I(112) = 100$).

4) Etudes d'autres auteurs.

a) . Détermination des paramètres de position (50, 60).

Indépendamment de nous, Rentzeperis (50) a obtenu les deux formes de CoSO_4 par calcination de l'heptahydrate, la première à 400° , la deuxième à 700°C (il les désigne par les lettres β et α respectivement, sa convention étant l'inverse de la nôtre). Il n'a pas précisé la température de transformation.

En se basant sur l'étroite analogie entre CoSO_4 (400°) et $\text{MgSO}_4\text{-}\alpha$, il a affiné les paramètres atomiques de CoSO_4 en partant de ceux de MgSO_4 , isotype, aboutissant aux valeurs(60) indiquées au tableau 5.

b) . Pistorius (61, 10) a également mis en évidence, en 1961, deux formes de CoSO_4 (cf. Tableau 4).

c) . Swanson et al. (59) ont récemment étudié le diagramme de poudre de la variété "basses températures" de CoSO_4 (notée β).

E - FORME HAUTES TEMPERATURES DU SULFATE DE CADMIUM.

1) Préparation de CdSO_4 .

Le sulfate de cadmium s'obtient anhydre par décomposition thermique de ses hydrates. Le sulfate hydraté ordinaire, $3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$ se transforme d'abord en monohydrate.

Nos essais nous ont montré que le monohydrate subsiste sans décomposition perceptible vers 120°C (après une durée de chauffage de 5 H.) et qu'il est complètement transformé en sel anhydre après un chauffage d'environ 20 H. à $145^\circ\text{C} \pm 3^\circ$.

Nous avons souvent porté nos échantillons à des températures plus élevées afin de favoriser une meilleure cristallisation ; mais au-dessus de 800°C nous opérons en ampoule scellée car, en atmosphère libre, CdSO_4 commence à se décomposer à cette température.

2) Mise en évidence de deux formes.

Des échantillons différents ont été portés aux températures respectives de 145°, 230°, 270°, 400°, 850°, 880° et 920°C (les trois derniers en ampoule scellée), puis refroidis lentement. Ils présentent des diagrammes D.-S. semblables et appartiennent donc à une même forme cristalline notée α (voir chap. III.)

Par contre, en refroidissant rapidement à l'air des échantillons chauffés pendant 24 H. à 850°, 880° et 920°C, nous avons obtenu des diagrammes (cf. Tableau 10) nettement différents des précédents, caractéristiques d'une nouvelle variété notée β , stable au-dessus de 800°C environ*.

Cependant, lorsque la matière première était très pure, il subsistait sur les diagrammes de CdSO_4 - β des raies correspondant aux raies fortes de la forme α ; la trempe n'était donc pas parfaite. Nous n'avons obtenu la forme β seule qu'en utilisant une matière première moins purifiée.

* D'après Maximowa⁽⁶³⁾, il existerait trois formes de CdSO_4 : α' stable entre 210° et 550°C, β' entre 550° et 730°C et γ' au-dessus de 730°C.

Selon Hoschek⁽⁴⁴⁾, CdSO_4 présente vers 750°-800°C une transformation polymorphique réversible. La forme "basse température", α , présente un diagramme X analogue à celui de notre forme α . La forme "haute température", β , présente un diagramme identique à celui de la forme γ' de Maximowa et à celui de notre variété β . Hoschek juge minimales les différences de propriétés indiquées par Maximowa entre les variétés α' et β' et conclut qu'il s'agit d'une même forme (notre variété α).

Tableau 10 - Diagramme de poudre de $\text{CaSO}_4 - \beta$

h k l	I_o	d_o	d_c	h k l	I_o	d_o	d_c
1 1 0	47	4,45 ₄	4,45 ₀	2 2 2	37	1,891 ₃	1,891 ₀
0 2 0	34	4,08 ₁	4,07 ₉	0 0 4	12	1,79 ₅₁	1,79 ₄₈
1 1 1	26	3,78 ₆	3,78 ₂	0 4 2	15	1,77 ₂₅	1,77 ₃₀
0 0 2	23	3,59 ₀₆	3,59 ₀₀	3 1 0	6	1,729 ₁	1,729 ₅
0 2 1	14	3,54 ₉₆	3,54 ₆₀	1 3 3	4	1,70 ₁₂	1,70 ₂₀
1 1 2	100	2,79 ₇₇	2,79 ₇₇	1 1 4	15	1,664 ₄	1,664 ₆
0 2 2	12	2,69 ₅₅	2,69 ₄₈	0 2 4	19	1,642 ₅	1,642 ₇
2 0 0	19	2,65 ₆₀	2,65 ₅₀	2 4 0	5	1,61 ₅₄	1,617 ₃
1 3 0	39	2,41 ₉₆	2,42 ₀₀	1 5 0	16	1,558 ₂	1,559 ₄
2 2 0	4	2,22 ₄₄	2,22 ₅₀	3 1 2			1,558 ₀
2 0 2	22	2,13 ₃₆	2,13 ₄₈	2 0 4	13	1,48 ₄₅	1,486 ₉
2 2 1			2,12 ₅₂	3 3 0			1,483 ₃
0 2 3	4	2,064 ₈	2,064 ₀	2 4 2	25	1,474 ₂	1,474 ₄
0 4 0	10	2,039 ₀	2,039 ₃	1 3 4	18	1,441 ₇	1,441 ₆
1 3 2	22	2,006 ₀	2,006 ₆	1 5 2	7	1,430 ₀	1,430 ₂
				2 2 4	8	1,397 ₄	1,397 ₀

Diffractomètre avec monochromateur -

Radiation $K\alpha_1$ du cobalt.

I_o : intensité observée = hauteur de la raie au dessus du fond continu; rapportée à l'intensité de la raie la plus forte : $I_o(112) = 100$.

3) Etude cristallographique de la forme haute température
 $\text{CdSO}_4\text{-}\beta$ (62).

L'ordre de succession des indices des premières réflexions dans l'hypothèse d'un réseau orthorhombique, est le même que pour $\text{FeSO}_4\text{-}\alpha$. L'isotypie paraissant donc plausible ; par analogie nous avons aisément terminé l'indexation.

Les valeurs des paramètres de la maille sont :

$$a = 5,31_{0\pm 5} \text{ \AA} ; b = 8,15_{7\pm 10} \text{ \AA} ; c = 7,18_{0\pm 5} \text{ \AA}^{***} ; U = 311 \pm 1 \text{ \AA}^3.$$

Toutes les raies du diagramme correspondant (tableau 10) obéissent aux conditions du groupe d'espace Cmcm . En outre, la plupart des raies fortes ont leur indice l pair.

Par ailleurs des essais de syncristallisation de CdSO_4 et de CoSO_4 aboutissent à la formation d'une solution solide dont le diagramme est analogue à ceux de $\text{CdSO}_4\text{-}\beta$ et $\text{CoSO}_4\text{-}\alpha$ (cf. Chap. IV).

La preuve étant ainsi faite de l'isomorphie de $\text{CdSO}_4\text{-}\beta$ avec les sulfates isotypes de NiSO_4 , nous concluons que sa structure est du type CrVO_4 . Les paramètres approximatifs indiqués au tableau 5 ont été déduits de ceux de NiSO_4 de façon à obtenir des distances interatomiques convenables. Les intensités calculées d'après ces paramètres sont en accord qualitatif avec les intensités observées.

*** Le paramètre c peut être affectée par l'état de pureté du produit et le traitement. Ainsi, un des échantillons préparés à 920°C à partir d'une matière première moins pure que le sel "pour analyses" a une dimension c de $7,203 \pm 0,003 \text{ \AA}$, au lieu de $7,18 \text{ \AA}$.

Le modèle de structure adopté explique facilement le fait que les raies fortes soient celles dont l'indice l est pair : les ions Cd^{++} étant en positions 4a, seules les réflexions de ce type type bénéficient de la contribution des Cd^{++} dont le pouvoir diffusant est très fort.

F - FORMES "HAUTES PRESSIONS" DES SULFATES DE CUIVRE ET DE ZINC.

Le sulfate anhydre de cuivre se présente habituellement sous une forme cristalline qui appartient au groupe d'espace orthorhombique D_{2h}^{16} ; il en est de même pour ZnSO_4 (cf. Chap. II).

Mais Pistorius (10) en étudiant le polymorphisme des sulfates des métaux de transition divalents en fonction de la pression et de la température, a mis en évidence pour chacun d'eux une variété qui appartient au groupe d'espace Cmcm .

Le domaine de stabilité de la variété $\text{ZnSO}_4\text{-II}$ s'étend au-dessus de la ligne $p = f(t)$ de transition qui passe par les points $300^\circ - 9$ kilobars et $700^\circ - 35$ kilobars.

Les paramètres de réseau de ces formes instables, $\text{CuSO}_4\text{-II}$ et $\text{ZnSO}_4\text{-II}$ figurent au tableau 4.

G - COMPARAISON DES CARACTERES STRUCTURAUX DES SULFATES *A*, ISOTYPES DE CrVO_4 .

1) Description du type de structure. (cf. Figures 2 et 3).

a) . Symétries (groupe d'espace Cmcm-D_{2h}^{17}).

Les quatre cations divalents M^{++} occupent les positions spéciales "sans paramètres" 4a (cf. tableau 5), centres de

symétrie, à savoir les sommets et le centre de la maille, les centres des faces (a, b) et les milieux des arêtes c.

Les anions SO_4^{--} ont la disposition tétraédrique habituelle. Les tétraèdres admettant les symétries d'ordre 2, les atomes S sont situés sur les axes binaires parallèles à l'axe y, aux intersections des deux séries de miroirs m, c'est-à-dire en position 4c ; leur position dépend d'un paramètre, y, voisin de 3/8 pour tous les corps ayant cette structure (cf. Tableau 5).

Les 4 atomes O de SO_4^{--} sont deux à deux symétriques par rapport à l'axe binaire passant par S ; les deux premiers sont situés dans le miroir (o, y, z), les deux autres dans le plan de symétrie (x, y, 1/4). Les 16 atomes d'oxygène de la maille se répartissent donc en 2 groupes numériquement égaux, occupant chacun des positions spéciales d'ordre 8, à 2 paramètres, le premier, O_I , en 8f (o,y,z), le second O_{II} en 8g (x,y,1/4).

b) . Coordination.

Les tétraèdres SO_4 sont un peu irréguliers : l'écart entre les distances S-O_I et S-O_{II} est minimum (0,04 Å) dans le cas de $\text{MgSO}_4\text{-}\alpha$ (cf. tableau 6). Toutes les distances S-O sont un peu supérieures à la distance moyenne généralement observée de $1,49 \pm 0,04 \text{ \AA}$ (29).

Chacun des ions M^{++} a six proches voisins O, deux à deux symétriques par rapport à son centre : une paire d'atomes O_I à la distance la plus courte (1,99 pour NiSO_4) et deux paires d' O_{II} tous à la même distance un peu plus grande (2,05 Å pour NiSO_4). Ces 6 atomes O occupent les sommets d'un octaèdre très déformé, les distances O-O allant de 2,58 à 3,18 Å dans le cas de NiSO_4 .

c) . Enchaînement.

Chaque octaèdre centré sur un cation en (x, y, z) a deux arêtes $O_{II}-O_{II}$ (parallèles à l'arête a) communes avec deux octaèdres voisins centrés respectivement sur les cations en $(x, y, z + \text{et} - 1/2)$. Les octaèdres forment ainsi des chaînes parallèles à l'arête c de la maille.

Chaque O_{II} appartient donc à 2 octaèdres. Par contre, chaque O_I n'est relié qu'à un seul cation M^{++} .

Les 4 O d'un tétraèdre appartiennent à 3 chaînes d'octaèdres : les 2 O_{II} à deux chaînes de même coordonnée y, distantes de a ; les 2 O_I à deux octaèdres adjacents d'une même 3ème chaîne dont l'axe est distant de $|\vec{a} + \vec{b}|/2$ de ceux des deux premiers ; les tétraèdres relient donc les chaînes d'octaèdres entre elles.

d) . Mode d'empilement des atomes d'oxygène.

Un caractère intéressant de cette structure est à la disposition des atomes d'oxygène suivant quatre familles de couches, parallèles respectivement aux plans réticulaires (110) , $(\bar{1}\bar{1}0)$ (figure 3), (011) et $(0\bar{1}\bar{1})$ (figure 2) ; les équidistances des couches sont d (220) pour les deux premières et d (022) pour les deux autres.

Dans chacune de ces couches l'arrangement des atomes O est grossièrement hexagonal et les couches parallèles sont empilées les unes sur les autres suivant un mode analogue à l'arrangement compact d'atomes identiques du type cubique à faces centrées (ABC, ABC ...).

Les atomes d'oxygène occupent approximativement les sommets et les centres des faces de prismes droits à base losange (figure 4) dont les arêtes sont parallèles aux rangées cristallines (010) , (101) et $(10\bar{1})$. L'arrangement des atomes O serait vraiment du type C.F.C. si ces prismes étaient des cubes. Les cations métalliques occupent des milieux d'arêtes de ces pseudo-cubes, c'est-à-dire des lacunes octaédriques (le quart du total). Les atomes de soufre occupent le huitième des lacunes tétraédriques.

Le modèle C.F.C. compact suppose que les atomes O puissent être assimilés à des sphères rigides. Dans l'Introduction (§B2), nous avons montré qu'on peut considérer, en première approximation, les atomes d'oxygène, dans les sulfates, comme des anions O^- de rayon $1,32 \text{ \AA}$.

2) Différences entre les structures réelles et le modèle C.F.C. compact.

a) . Un empilement compact régulier d'ions O^- de rayon $1,32 \text{ \AA}$, présenterait des distances O-O de $2,64 \text{ \AA}$ et des équidistances de plans "hexagonaux" de $2,64 \sqrt{\frac{2}{3}} = 2,15 \text{ \AA}$, les angles entre ces plans étant tous égaux à $109^\circ 28'$.

Or, dans le cas de $CoSO_4 \cdot \alpha$ par exemple, les distances réticulaires sont de $2,16 \text{ \AA}$ pour (220) et $(2\bar{2}0)$ et de $2,50 \text{ \AA}$ pour (022) et $(0\bar{2}2)$. L'empilement des couches d'anions O^- n'est donc proche du mode compact que pour les plans (022) et $(0\bar{2}2)$.

Les angles dièdres sont aussi très différents de $109^\circ 1/2$: $\langle (220), (2\bar{2}0) \rangle = 113,1^\circ$; $\langle (022), (0\bar{2}2) \rangle = 100,7^\circ$.

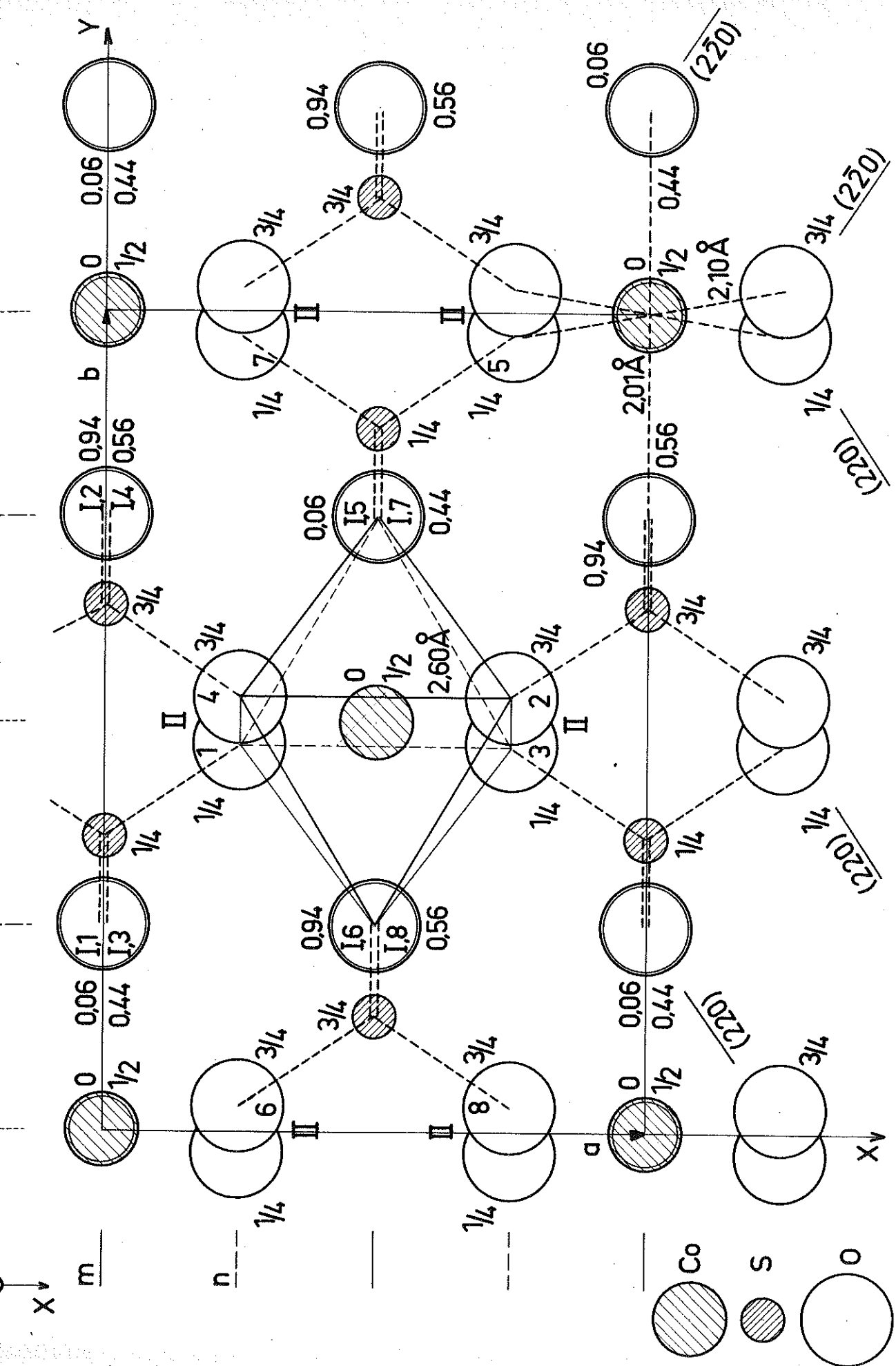
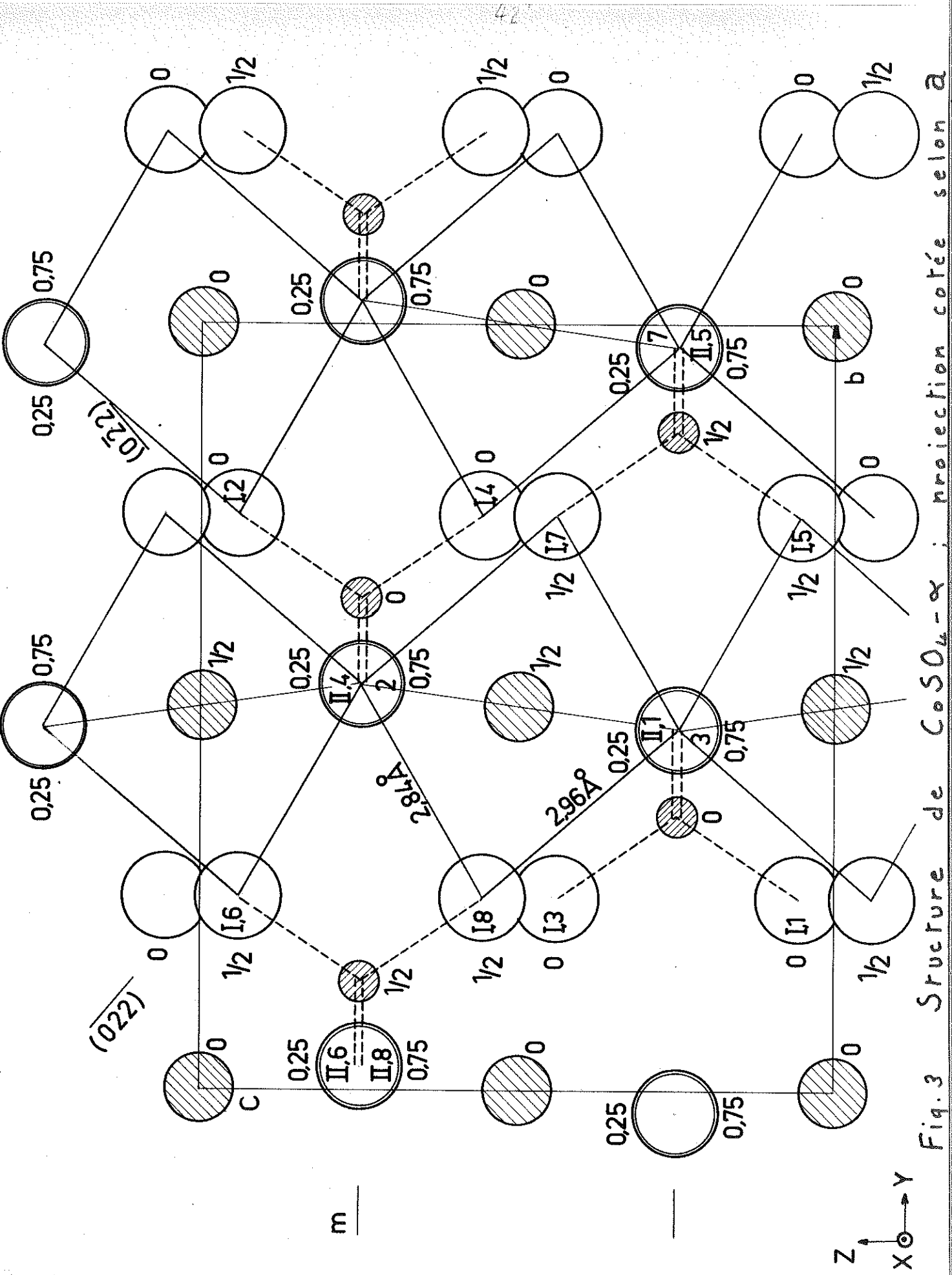


Fig. 2 Structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \alpha$; projection cotée selon c .



b) . D'ailleurs, dans une structure de sulfate hypothétique présentant un empilement compact régulier d'anions O^- , les paramètres des atomes dans le groupe Cmc (cf. tableau 5) auraient les valeurs "idéales" : $y(S) = 3/8 = 0,375$; $y(O_I) = 0,25$; $z(O_I) = 0$; $x(O_{II}) = 0,25$; $y(O_{II}) = 0,50$, et la maille aurait les dimensions "idéales" $a = c = 2 d (O^- - O^-) = 5,28 \text{ \AA}$, $b = 2 d \sqrt{2} = 7,47 \text{ \AA} (= a\sqrt{2})$; d'où $U = 208 \text{ \AA}^3$. Les écarts sont assez importants entre les valeurs réelles (cf. tableau 5) et idéales des paramètres atomiques.

c) . Essai d'interprétation des différences.

Le rayon de la sphère inscrite dans une lacune octaédrique de l'arrangement compact régulier des sphères O^- , de rayon $R = 1,32 \text{ \AA}$, est $r = (\sqrt{2} - 1) R = 0,54_5 \text{ \AA}$. Or les rayons des cations M^{++} de la série sont tous nettement plus grands : de 0,685 pour Ni^{++} à 0,95 \AA pour Cd^{++} (cf. Introduction § B.2).

Par ailleurs, la distance du centre d'un ion O^- au centre d'une lacune tétraédrique voisine, $d(T) = \sqrt{3/2} R (O^-) = 1,62 \text{ \AA}$ est supérieure au maximum admissible de la distance S-O, qui ne doit guère dépasser de beaucoup la valeur 1,49 \AA en raison de la très grande rigidité des liaisons S-O (cf. Introduction § B.1), ce que l'expérience confirme.

Les structures réelles des sulfates diffèrent donc de l'arrangement compact par la contraction des interstices tétraédriques occupés par les atomes S et par la dilatation (irrégulière) des interstices octaédriques occupés par les cations M^{++} , comme le montrent (tableau 6) les écarts considérables entre les distances O-O observées, d'une part dans les octaèdres MO_6 et d'autre part dans les tétraèdres SO_4 .

d) . Volumes réticulaires et indices de compacité.

La dilatation importante des octaèdres a pour conséquence des valeurs de volumes réticulaires (tableau 11) bien supérieures à la valeur idéale (208 \AA^3). Le volume minimum des composés du type CrVO_4 est atteint avec $\text{CrPO}_{4-\beta}$: $U = 245,4 \text{ \AA}^3$ (64).

Nous caractérisons la compacité des sulfates par un indice que nous définissons comme le rapport du volume de la maille idéale (208 \AA^3) au volume de la maille réelle ; les indices des divers sulfates décroissent quand le rayon du cation M^{++} augmente (cf. tableau 11).

e) . Analogie avec Na_2SO_4 -III.

Dans la structure, il existe encore des positions tétraédriques vacantes (1/8 du total) dont la règle de Pauling⁽²⁷⁾ sur la nature des éléments communs aux polyèdres de coordination des cations n'interdit pas l'occupation.

En fait, ces positions sont utilisées dans Na_2SO_4 -III, forme stable entre 185° et 241°C du sulfate de sodium, dont la structure, étudiée d'abord par Frevel⁽⁶⁵⁾, obéit selon Fischmeister⁽⁶⁶⁾, aux symétries du groupe Cmc. On peut s'en rendre compte en translatant l'origine de la maille de $-1/2$ suivant x : la moitié des atomes de sodium (Na-II), les atomes de soufre et d'oxygène occupent les mêmes positions du groupe Cmc que les atomes correspondants de MnSO_4 , avec des paramètres très voisins ; mais l'autre moitié des atomes de sodium (Na-I) occupe des positions spéciales $4c$ (avec $y = 0,685$) qui dans MnSO_4 , sont des sites tétraédriques vacants.

Tableau 11 - Indices de compacité des sulfates MSO₄ (Cmcm).

M	Ni	Cu	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Idéal
r (M ⁺⁺) (Å)	0,685	(0,69)	0,70	0,73	0,74	0,76	0,83	0,95	(0,545)
U (Å ³)	255,7	257,6	263,0	265,8	266,1	276,1	289,6	311	208
i=208/U	0,81 ₃	0,80 ₇	0,79 ₁	0,78 ₃	0,78 ₂	0,75 ₃	0,71 ₈	0,66 ₉	1

Tableau 12 - Rapports de paramètre des sulfates MSO₄ (Cmcm).

M	Ni	Cu	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Idéal
r(M ⁺⁺)	0,685	(0,69)	0,70	0,73	0,74	0,76	0,83	0,95	(0,545)
a : c	0,814	0,742	0,797	0,797	0,803	0,797	0,768	0,740	1
c : b	0,810	0,867	0,824	0,829	0,828	0,826	0,851	0,880	0,707
a : b	0,658	0,643	0,656	0,660	0,665	0,658	0,654	0,651	0,707

3) Variations des paramètres* et déformation des structures en fonction du rayon du cation.

a) . Rapports des paramètres de réseau.

La déformation de l'arrangement des anions O^- se traduit par des différences importantes entre les rapports a/c , c/b et a/b de chaque sulfate (cf. tableau 12) et les valeurs homologues de la structure idéale (1, 0,707 et 0,707).

Ces écarts sont les plus forts pour les cations les plus volumineux (Mn^{++} , Cd^{++}), mais les variations en fonction du rayon du cation ne sont pas monotones lorsqu'on passe de Mg^{++} à Fe^{++} .

Les mailles des divers sulfates \mathcal{A} ne sont donc pas homothétiques.

Remarque : Dans $CrVO_4$, les distances $V-O$ (1,64 et 1,71 Å) étant de peu supérieures à la valeur idéale (1,62 Å) et le rayon du cation Cr^{3+} (0,63 Å) excédant moins que celui de Ni^{++} (0,685 Å) le rayon d'une lacune octaédrique de la structure idéale (0,545 Å), la déformation est moins importante que dans les sulfates : les rapports de paramètres ($a/c = 0,932$, $c/b = 0,728$, $a/b = 0,678$) sont beaucoup plus proches des valeurs idéales correspondantes (1 et 0,707).

* Selon Pistorius (10) pour $CuSO_4$ et $ZnSO_4$ et d'après nos mesures pour les autres sulfates.

b) . Paramètres de réseau (cf. Tableau 13 et Figure 5).

Si les volumes réticulaires U des sulfates isotypes de CrVO_4 croissent avec l'augmentation du rayon du cation, il n'en est pas systématiquement de même pour les paramètres de réseau. Les perturbations les plus importantes dans la série se produisent de part et d'autre de CuSO_4 . Les variations de paramètres les plus importantes sont celles de c , les plus faibles sont celles de a .

L'axe z est aussi une direction privilégiée pour la dilatation thermique qui est particulièrement importante selon l'arête c ; ainsi, dans le cas de NiSO_4 , les coefficients sont en moyenne, suivant a de $8,4 \times 10^{-6}$, suivant b de $7,2 \times 10^{-6}$ et suivant c de $25,8 \times 10^{-6}$ par degré, selon Pistorius ⁽¹⁰⁾. Nous avons aussi noté dans le cas de $\text{CdSO}_4\text{-}\beta$ (cf. § E.3) une valeur anormale de c .

c) . Les distances interatomiques.

Les distances interatomiques observées M-O croissent avec le rayon du cation M^{++} et sont voisines de la somme des rayons ioniques conventionnels de M^{++} et de O^- (cf. tableau 14). Les écarts entre les diverses distances O-O dans les octaèdres MO_6 (cf. tableau 6) augmentent aussi, traduisant le fait que la déformation de l'empilement des oxygènes s'accroît quand le rayon du cation M^{++} augmente.

Par ailleurs, malgré la faible précision sur les valeurs des paramètres de position, il est certain que, dans chaque sulfate, les deux sortes de distances M-O sont inégales :



Tableau 13 - Sulfates MSO₄ (Omcn); variations des paramètres de réseau.

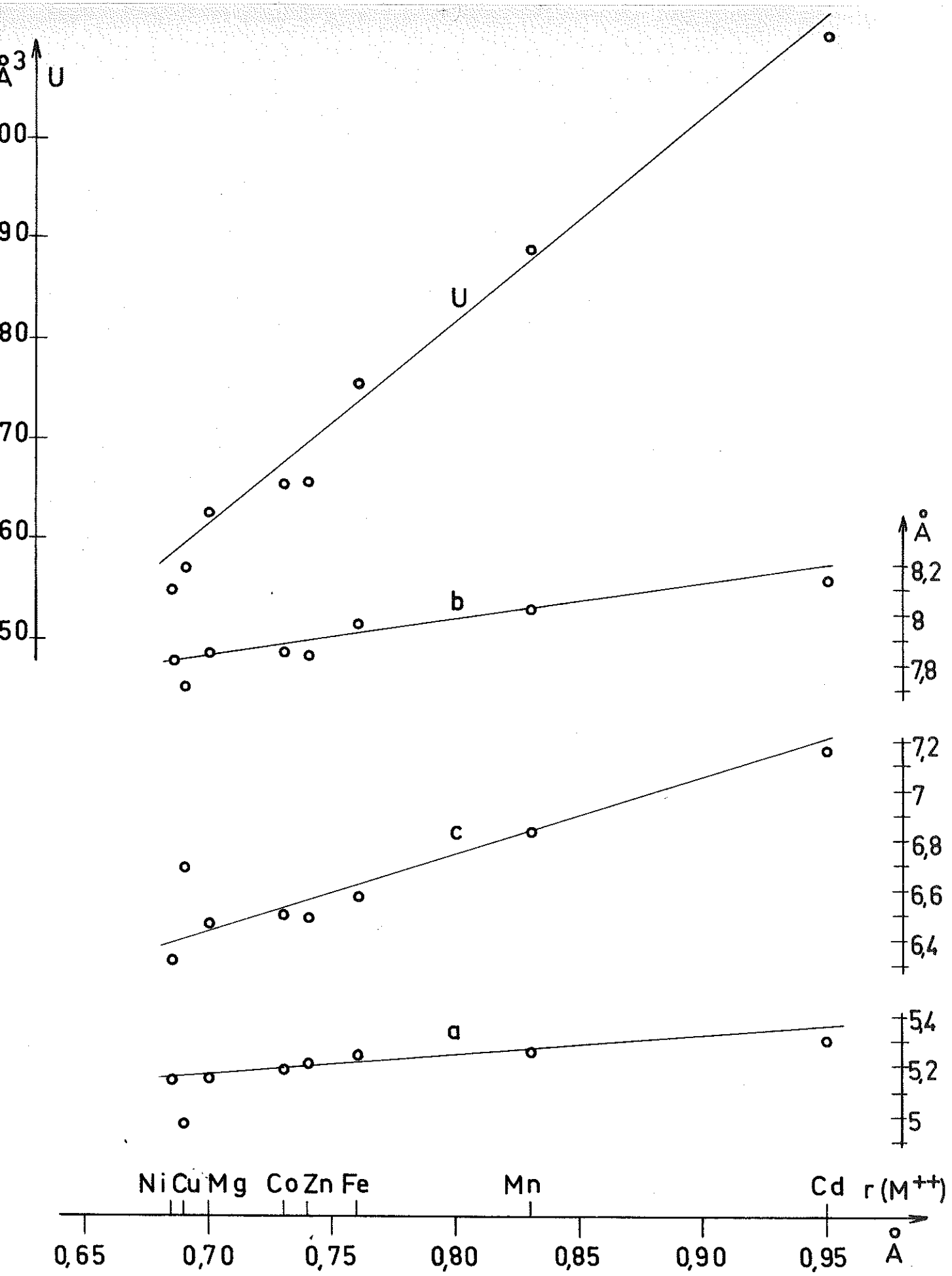
	r(M ⁺⁺)	a (Å)	$\Delta a/a$ %	b (Å)	$\Delta b/b$ %	c (Å)	$\Delta c/c$ %	U (Å ³)	$\Delta U/U$ %
NiSO ₄	0,68 ₅	5,15 ₄		7,83 ₃		6,33 ₄		255,7	
			- 3,5 ₁		- 1,3 ₁		+ 5,8 ₁		0,74
CuSO ₄	(0,69)	4,97 ₃		7,73 ₀		6,70 ₂		257,6	
			+ 3,8 ₀		+ 1,7 ₂		- 3,3 ₃		2,1 ₀
MgSO ₄	0,70	5,16 ₂		7,86 ₃		6,47 ₉		263,0	
			+ 0,5 ₄		- 0,0 ₁		+ 0,5 ₃		1,0 ₆
CoSO ₄	0,73	5,19 ₀		7,86 ₂		6,51 ₅		265,8	
			+ 0,5 ₂		- 0,1 ₈		- 0,2 ₃		0,1 ₁
ZnSO ₄	0,74	5,21 ₇		7,84 ₈		6,50 ₀		266,1	
			+ 0,6 ₇		+ 1,6 ₅		+ 1,3 ₈		3,7 ₅
FeSO ₄	0,76	5,25 ₂		7,97 ₈		6,59 ₀		276,1	
			+ 0,1 ₅		+ 0,8 ₀		+ 3,9 ₀		4,8 ₉
MnSO ₄	0,83	5,26 ₀		8,04 ₂		6,84 ₇		289,6	
			+ 0,9 ₅		+ 1,4 ₃		+ 4,8 ₆		7,3 ₉
CdSO ₄	0,95	5,31 ₀		8,15 ₇		7,18 ₀		311	

$$\Delta a/a = \frac{a(\text{CuSO}_4) - a(\text{NiSO}_4)}{a(\text{NiSO}_4)}, \text{ etc...}$$

Tableau 14

VARIATIONS DES DISTANCES M - O AVEC LE RAYON CATIONIQUE
DANS LES SULFATES MSO₄ (Cmc)

M	Ni	Mg	Co	Mn	Cd
r (M ⁺⁺)	0,685	0,70	0,73	0,83	0,95
r (M ⁺⁺) + R (O ⁻)	2,005	2,02	2,05	2,15	2,27
d (M - 2O _I)	1,99	2,01	2,01	2,05	2,23
d̄ (M - 4O _{II})	2,05 ⁽⁵⁾	2,09 ⁽⁷⁾	2,10 ⁽⁶⁰⁾	2,12 ⁽⁵⁰⁾	2,24 ⁽⁶²⁾
d (M - O) moyenne	2,03	2,06 ₃	2,07	2,09 ₇	2,23 ₇



5 Paramètres et volumes réticulaires de MSO_4 (Forme A)

4) Interprétation de l'inégalité des distances $M-O_1$ et $M-O_2$.

Nous avons vu (Introduction § B1c) que les "charges résiduelles de Pauling" dans l'ion SO_4^{--} sont de $-0,83$ pour les atomes d'oxygène et de $+1,32$ pour S.

Dans les liaisons entre les anions SO_4^{--} et les cations M^{++} , la nature ionique prédomine ; les forces électrostatiques s'exerçant plus précisément entre les cations M^{++} et les anions $O_I^{-0,83}$ et $O_{II}^{-0,83}$. Pour caractériser dans les structures complexes l'intensité des liaisons ioniques les cristallographes ont introduit un paramètre que Pauling⁽²⁷⁾ appelle "électrostatic bond strength" et qu'il définit comme le rapport de la charge z du cation au nombre ν des anions proches voisins : $s = z/\nu$. Il s'agit donc plutôt d'une valence que d'une force et nous préférons adopter la traduction⁽²⁵⁾ "valence électrostatique de liaison".

L'ionicité partielle des liaisons S-O peut être caractérisée par une valence électrostatique de $+1,32/4 = +0,33$.

Selon la 2ème règle de Pauling (saturation de la valence électrostatique) la valence de l'unique liaison O_I-M est de $0,83 - 0,33 = 0,50$; celle de chacune des deux liaisons $O_{II}-M$ est de $0,50/2 = 0,25$. La 2ème règle est bien vérifiée pour M^{++} puisque : $- |(-0,50 \times 2) + (-0,25 \times 4)| = +2$.

A la valence électrostatique de liaison s la plus forte doit correspondre la distance la plus courte. Effectivement, dans le cas de $NiSO_4$ par exemple, aux liaisons $Ni-O_I$ ($s=0,50$) et $Ni-O_{II}$ ($s=0,25$) correspondent les distances $d_1 = 1,99$ et $d_2 = 2,05$ Å⁽⁵⁾, respectivement.

D'une façon générale, il est certain que la courte distance $M-O_I$ dans tous les composés isotypes de $CrVO_4^*$ est due à la valence électrostatique plus élevée de la liaison correspondante.

Remarque : La dilatation des interstices octaédriques avec le rayon cationique devrait s'effectuer dans les directions des liaisons métal-oxygène les moins fortes, $M-O_{II}$, ce qui devrait provoquer des augmentations du même ordre de a et de c , alors qu'en fait seul c s'accroît de façon importante (cf. § 3.b).

Simultanément, le paramètre z des atomes O_I croît, permettant aux arêtes O_I-O_I des tétraèdres SO_4 de rester suffisamment courtes, mais provoquant une distorsion plus grande des octaèdres $M-O_6$ (cf. Tableau 6). Les paramètres $z(O_I)$ les plus faibles s'observent donc dans les composés de la série ayant le plus petit cation : $NiSO_4$ pour les sulfates et, surtout, $CrVO_4$ (cf. Tableau 5).

5) Composés isotypes de $CrVO_4$ et des sulfates MSO_4 .

Brandt⁽⁸⁾ a montré que plusieurs chromates $MCrO_4$ ($M = Co, Ni, Cu, Zn$ et Cd) sont isotypes de $CrVO_4$, $M-II$ jouant le rôle de $Cr-III$ et $Cr-VI$ le rôle du vanadium pentavalent.

Récemment, Pannetier et al.⁽⁶⁹⁾ ont montré que $MgCrO_4$ a aussi très probablement une structure du type $CrVO_4$.

* sauf dans $CuCrO_4$ ($Cu-O_I = 2,15, Cu-O_2 = 2,05 \text{ \AA}$) où, pensons-nous, intervient l'effet Jahn-Teller.

D'autres composés possèdent également ce type de structure ; ce sont, à notre connaissance, trois orthophosphates de métaux trivalents : InPO_4 , TlPO_4 et CrPO_4 - β étudiés par Mooney ⁽⁶⁷⁾, les formes "hautes pressions" de quatre séléniates de métaux divalents, MSeO_4 (M = Mg, Mn, Co et Cu) obtenus par Snyman et Pistorius ⁽⁶⁸⁾ et le chromate de lithium-chrome, $\text{CrLi}(\text{CrO}_4)_2$ ⁽⁷⁰⁾.

Chapitre IISULFATES ANHYDRES DU TYPE $ZnSO_4$

Les formes ordinaires des sulfates de cuivre et de zinc et les formes hautes températures des sulfates de cobalt, de fer-II et de magnésium ont des structures du même type, gouvernées par les symétries du groupe D_{2h}^{16} (Pnma ou Pbnm).

A - SULFATES DE CUIVRE ET DE ZINC.1) Domaines de stabilité thermique de $CuSO_4$ et de $ZnSO_4$.

a) Sulfate de cuivre. - On peut obtenir $CuSO_4$ par décomposition thermique de ses hydrates. Selon nos observations, après des temps de chauffe de l'ordre de 12 à 20 heures, le sulfate monohydraté n'est pas altéré à $160^\circ C$, mais à $175^\circ C$ il commence à se transformer en sulfate anhydre.

Pour obtenir $CuSO_4$ parfaitement anhydre, il faut opérer au moins à 250° (4). Le sulfate anhydre est lui-même dissocié en sulfate basique vers 650° (71). Mais en partant d'un mélange d'hydrates, Hoschek (44) a obtenu le sulfate basique $CuO.CuSO_4$, dès $600^\circ C$, après 2 heures de chauffage.

Le chauffage trop rapide des hydrates semble donc favoriser la décomposition de $CuSO_4$, sans doute initialement par hydrolyse.

En résumé, pour obtenir $CuSO_4$ par dissociation thermique de ses hydrates, il faut élever lentement la température puis la maintenir au moins à $250^\circ C$ et au plus à $600^\circ C$ (pendant environ 12 heures).

b) Sulfate de zinc anhydre. - Il existerait à l'état naturel, mais ce minéral, la *zincosite*, est pour le moins très rare et Dana (13) doute de son existence.

On prépare facilement $ZnSO_4$ par dissociation thermique de ses hydrates : le monohydrate est déjà partiellement décomposé en sel anhydre après un chauffage d'environ 20 h à $165^\circ C$ et la transformation est complète à $180^\circ C$ (24 h) selon Hme Le Fur ⁽²³⁾. Mais Hammel ⁽⁴⁾ n'a obtenu $ZnSO_4$ qu'à $250^\circ C$.

La décomposition de $ZnSO_4$ en sulfates basiques commencerait avant $600^\circ C$ ⁽⁴⁴⁾.

En pratique, pour être sûr d'obtenir $ZnSO_4$ pur par dissociation thermique de ses hydrates, il est prudent d'opérer au moins à $250^\circ C$ et au plus à $500^\circ C$.

2) Premières études cristallographiques.

a) Etude morphologique de cristaux de $CuSO_4$ naturel.

Les cristaux de $CuSO_4$ naturel constituent le minéral appelé *hydrocyanite* ou *chalcocyanite*. Selon Scacchi ⁽⁷²⁾ ils sont orthorhombiques bi-pyramidaux (classe $2/m\ 2/m\ 2/m$) et sont caractérisés par les rapports suivants : $a:b:c = 0,7968:1:0,5650$; cf. Groth ⁽⁵²⁾.

b) Maille et groupe d'espace de $ZnSO_4$.

Schiff ⁽²⁾ a montré que les cristaux artificiels de $ZnSO_4$ appartiennent au système orthorhombique, à la classe Vh et au groupe d'espace Γ_0 , c'est-à-dire $Pnma - (D_{2h}^{16})$. Les dimensions de la maille sont indiquées dans le tableau 15. La densité observée étant $3,74$ ⁽⁷³⁾, la maille doit contenir 4 unités moléculaires.

3) Détermination des structures de $CuSO_4$ et de $ZnSO_4$ ⁽⁹⁾.

Kokkoros et Rentzeperis ⁽⁹⁾ ont montré, sur des monocristaux, que les paramètres de réseau de $CuSO_4$ (cf. tableau 15)

sont proches de ceux de $ZnSO_4$ ⁽²⁾ et que le groupe d'espace est aussi Pnma.

a) $CuSO_4$. D'après la densité observée, $D_o = 3,65 \pm 0,05$ ⁽¹³⁾, la maille doit contenir 4 unités moléculaires. En tenant compte des symétries du groupe Pnma et de considérations stériques, Kokkoros et al. ⁽⁹⁾ ont élaboré un modèle de structure en bon accord avec les intensités observées. Les paramètres des atomes sont indiqués dans le tableau 16 et les distances interatomiques dans le tableau 17.

Les groupements SO_4 sont des tétraèdres déformés et chaque atome de cuivre est entouré par 6 atomes O occupant les sommets d'un octaèdre très déformé ().*

Signalons que Rama Rao ⁽⁷⁴⁾ s'est étonné de la coordinance inhabituelle de Cu-II, du type "2+2+2" d'après les distances Cu-O indiquées (1,87, 2,15 et 2,36 Å), alors que la coordinance ordinaire de Cu-II est du type "4+2". Il a utilisé les données des auteurs ⁽⁹⁾ pour montrer, après affinement, que les distances Cu-O sont : 1,89 (2x), 2,00 (2x) et 2,37 Å (2x) (l'erreur probable sur les positions des atomes est de 0,03 à 0,05 Å).

Enfin récemment, Almodovar et al. ⁽⁷⁵⁾, après un affinement utilisant les observations ⁽⁹⁾, ont déterminé des distances CuO peu différentes de celles des auteurs précédents : 1,89, 2,03 et 2,33 Å.

b) $ZnSO_4$. - Les paramètres de réseau déterminés par Kokkoros et al. ⁽⁹⁾ sont en bon accord avec ceux trouvés par Schiff (cf. tableau 15). Les paramètres de position (tableau 16) ont été obtenus par affinement d'après l'isotypie de $ZnSO_4$ et de $CuSO_4$.

* la distance Cu-O_{II} indiquée (2,15 Å) est fautive; en fait, d'après les paramètres, elle est de 2,03 Å.

Tableau 15 - Paramètres des mailles des sulfates anhydres du type $ZnSO_4$. GROUPE Pbm - (D16).

	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	U (\AA^3)	D_x	c : b : a	Références
$MgSO_4 - \beta$	4,83 <u>4,742±0,003</u>	8,37 <u>8,575±0,004</u>	6,73 <u>6,699±0,004</u>	272,2 <u>272,4±0,5</u>	2,935	0,805:1:0,577* <u>0,781₂:1:0,553₀</u>	Hammel (3) (4) Coing-Boyat (82)
$MgSO_4 - \beta$	4,83 <u>4,765±0,008</u>	8,69 <u>8,671±0,008</u>	6,82 <u>6,777±0,008</u>	286,4 <u>280,0</u>	3,601	0,785:1:0,556* <u>0,781₆:1:0,549₅</u> *	Hammel (3) (4) Pistorius (81)
$CoSO_4 - \beta$	4,66 <u>4,744±0,0006</u> <u>4,738±0,002</u> 4,75 <u>4,739±0,002</u>	8,47 <u>8,624±0,0019</u> <u>8,603±0,002</u> 8,61 <u>8,613±0,003</u>	6,72 <u>6,715±0,001</u> <u>6,699±0,002</u> 6,70 <u>6,705±0,003</u>	265,4 <u>274,69*</u> <u>273,1*</u> <u>274*</u> <u>273,7±0,4</u>	3,747 <u>3,770</u> <u>3,761</u>	0,794:1:0,550 (78) <u>0,778₆:1:0,550₁</u> <u>0,778₇:1:0,550₇</u> <u>0,778₂:1:0,551₇</u> <u>0,778₅:1:0,550₂</u>	Hocart et al (50,60) (1) Rentzeperis (61) Pistorius (80) Dunitz et al** Coing-Boyat**
$CuSO_4 - I$	4,89 4,83 <u>4,829±0,01</u> 4,829 <u>4,827±0,003</u>	8,34 8,39 <u>8,362±0,01</u> 8,395 <u>8,400±0,004</u>	6,67 6,69 <u>6,690±0,01</u> 6,698 <u>6,702±0,004</u>	272,1 <u>271,1*</u> <u>270,1*</u> <u>271,57*</u> <u>271,7±0,5</u>	3,90 <u>3,923</u> <u>3,903</u> <u>3,901</u>	0,800:1:0,587* <u>0,797₄:1:0,575₇</u> <u>0,800₆:1:0,57₇₅</u> <u>0,7978:1:0,575₂*</u> <u>0,797₉:1:0,574₆</u>	Hammel (3) (4) (9) Kokkoros et al. (81) Pistorius Swanson et al. (85) Coing-Boyat**
$ZnSO_4 - I$	4,77±0,018 4,77 4,7671 4,770	8,598±0,032 8,58 8,5840 8,588	6,751±0,019 6,73 6,7284 6,740	276,9±2,8 275,4* 275,3* 276,1*	3,86±4 3,892* 3,894* 3,883	0,78 ₅₁ :1:0,5547* <u>0,784₄:1:0,5559</u> (78) <u>0,783₈:1:0,555₃*</u> <u>0,784₈:1:0,555₄</u>	Schiff (2) (9) Kokkoros et al. (9) Pistorius (10) Swanson et al. (76)

Nous avons exprimé en \AA les valeurs en kX publiées par les auteurs (1), (2) et (3) (4).

Les auteurs (2), (9), (50), (60), (76) et (80) ont décrit les sulfates dans la représentation Pbm du groupe; la correspondance entre notre définition des paramètres et la leur (indice 0) est : $a = c_0$, $b = a_0$, $c = b_0$. La correspondance entre notre définition et celle des auteurs (1), (3), et (4) est : $a = a_0$, $b = c_0$, $c = b_0$; avec celle des auteurs (85) : $a = c_0$, $b = b_0$, $c = a_0$.

* : Valeurs non indiquées par l'auteur calculées par nous. ** : le présent travail.

Tableau 18 : Diagramme de poudre de CuSO₄

hkl	d _c (Å)	d _o (Å)	I _o	hkl	d _c (Å)	d _o (Å)	I _o
020	4,20 ₀ }			042	1,77 ₉₃ }		
110	4,18 ₅ }	4,1 ₉₂	77	222	1,77 ₄₉ }	1,77 ₆₁	35
101	3,91 ₇	3,91 ₈	4	004	1,67 ₅₅	1,67 ₅₄	10
021	3,55 ₉ }			150	1,58 ₆₅ }		
111	3,55 ₀ }	3,55 ₄	100	240	1,58 ₄₂ }	1,58 ₂₉	16
002	3,35 ₁	3,35 ₄	3	310	1,58 ₀₁ }		
120	3,16 ₈	3,17 ₁	5	301	1,56 ₄₅	1,56 ₃₆	3
022	2,61 ₉₄ }			024	1,55 ₆₃ }		
112	2,61 ₅₈ }	2,61 ₈₂	98	114	1,55 ₅₅ }	1,55 ₅₇	8
130	2,42 ₁₉ }			151	1,54 ₃₈ }		
200	2,41 ₃₄ }	2,42 ₁₉	50	241	1,54 ₁₇ }	1,54 ₂₀	3
210	2,31 ₉₅	2,31 ₈₀	10	310	1,53 ₈₀ }		
122	2,30 ₂₂	2,30 ₃₈	12	143	1,458 ₅	1,45 ₈₃	2
220	2,09 ₂₅	2,09 ₂₂	7	152	1,434 ₀ }		
103	2,07 ₇₄	2,02 ₇₇	3	242	1,432 ₂ }	1,43 ₂₈	31
041	2,00 ₃₈ }			312	1,429 ₂		
221	1,99 ₇₄ }	2,00 ₀₈	6	060	1,400 ₀	1,40 ₀₆	4
113	1,97 ₀₈ }			330	1,395 ₀	1,39 ₅₈	3
132	1,96 ₂₉ }	1,96 ₄₀	23	134	1,378 ₀ }		
202	1,95 ₈₅			204	1,376 ₄ }	1,37 ₇₃	16
230	1,82 ₈₀ }						
123	1,82 ₅₈ }	1,82 ₆₁	1				

Technique : diffractomètre avec monochromateur; radiation K α_1 du cobalt.

Préparation : CuSO₄·5H₂O déshydraté à 450° pendant 30 h.

Intensités observées I_o : produits des hauteurs des pics par leurs largeurs à mi-hauteur.

4) Diagrammes de poudre.

a) $ZnSO_4$. - Son diagramme a été établi par Swanson et al⁽⁷⁶⁾ et correspond aux paramètres de réseau indiqués au tableau 15.

b) $CuSO_4$. - Pour comparer $CuSO_4$ à d'autres sulfates, nous avons indexé des clichés D.-S. ainsi qu'un diffractogramme (cf. tableau 18) (représentation Pbnm) avec les paramètres de réseau suivants :

$$\begin{aligned} a &= 4,827 \pm 0,003; \quad b = 8,400 \pm 0,004; \\ c &= 6,702 \pm 0,004 \text{ \AA}; \quad H = 271,7 \pm 0,5 \text{ \AA}. \quad * \end{aligned}$$

5) Pistorius a déterminé⁽⁷⁷⁾ des valeurs des paramètres de la maille de $CuSO_4$ ($a = 8,39$; $b = 6,81$; $c = 4,79 \text{ \AA}$; Pnma) citées par Donnay⁽⁷⁸⁾, mais malheureusement aberrantes, corrigées ensuite dans⁽¹⁰⁾ et indiquées au tableau 15.

Pour $ZnSO_4$, il a déterminé les paramètres de réseau entre 25° et $659^\circ C$ ⁽¹⁰⁾.

B - FORME HAUTES TEMPERATURES (β) de $CoSO_4$.

1) Conditions de formation.

Nous préparons $CoSO_4$ par décomposition thermique de ses hydrates. Les diagrammes révèlent l'obtention de la forme α lorsque la température d'expérience est de $400^\circ C$, 500° , 550° et même $585 \pm 10^\circ C$ (23 heures).

Lorsque la température est de $660^\circ C$ (8 heures) ou de $800^\circ C$ (42 h en ampoule scellée) et après refroidissement rapide, les diagrammes indiquent la formation de la variété hautes températures, β .

Nous avons donc situé vers $600^\circ C$ le point de transition⁽⁴⁹⁾.

* Récemment, Swanson et al.⁽⁸⁵⁾ ont aussi établi un diagramme de poudre de $CuSO_4$, avec les paramètres indiqués au tableau 15.

2) Détermination de la maille et du groupe de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$ (49)

L'analogie entre un cliché de ZnSO_4 et un cliché de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$ nous a permis d'indexer facilement ce dernier. Les paramètres du réseau orthorhombique, précisés par la méthode de réflexion en retour, sont :

$$a = 4,73_9 \pm 2; \quad b = 8,61_6 \pm 3; \quad c = 6,70_2 \pm 2 \text{ \AA}^* ;$$

$$U = 273,65 \text{ \AA}^3 \quad (49).$$

Dans l'hypothèse $Z = 4$, la densité calculée, 3,76, est en accord satisfaisant avec la densité observée $D_o = 3,666$ (41).

Les réflexions systématiquement absentes du diagramme sont moins nombreuses que pour la forme α : ce sont les $(h0\ell)$ de $h + \ell$ impair et les $(0k\ell)$ de k impair. Ces extinctions et l'absence de tout effet piézo-électrique des micro-cristaux montrent que le groupe d'espace le plus probable est D_{2h}^{16} (représentation Pbnm).

Analogies et différences avec la variété α .

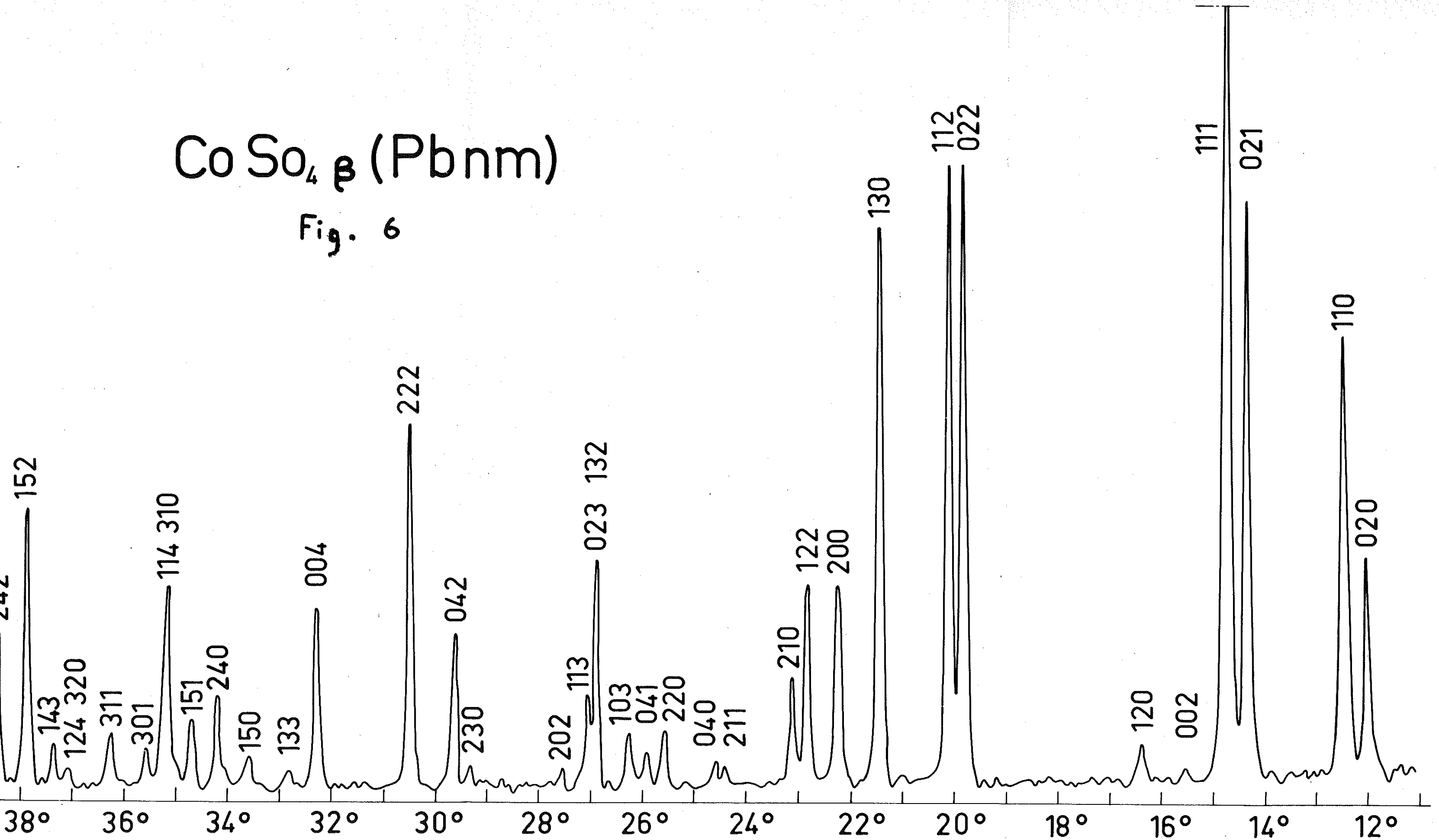
Ainsi, les 4 ions Co^{++} ($Z = 4$) doivent occuper les positions spéciales $4 \alpha (0\ 0\ 0; 0\ 0\ \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ du groupe Pbnm , c'est-à-dire des positions d'expression identiques à celles qu'ils occupent dans la variété $\text{CoSO}_4\text{-}\alpha$.

Puisque dans CoSO_4 le cobalt est l'élément de plus fort pouvoir diffusant, la plupart des raies fortes et moyennes sont donc caractérisées par des indices tels que $h + k$ et $\ell = 2n$ dans les deux diagrammes; les autres raies ne sont dues dans les deux cas qu'aux atomes S et O. De plus, les diagrammes de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$ présentent des raies faibles, hkl avec $h + k$ impair et $h0\ell$ avec h et ℓ impairs ($120, 122, 210, 211, 103, 230, 301, \dots$), qui n'ont pas d'homologues dans les diagrammes de $\text{CoSO}_4\text{-}\alpha$, parce qu'interdites dans le groupe Cmcm , et qui, avec les écarts de position des autres raies, distinguent $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$ de la forme α (Cf. fig.6).

* Les dimensions des mailles des formes α et β sont du même ordre de grandeur (cf. tableaux 4 et 15), donc les raies de mêmes indices sont approximativement dans les mêmes domaines angulaires des diagrammes, ce qui explique les confusions d'auteurs antérieurs.

CoSO₄ β (Pbnm)

Fig. 6



Co SO₄ α (Cmcm)

Fig. 6

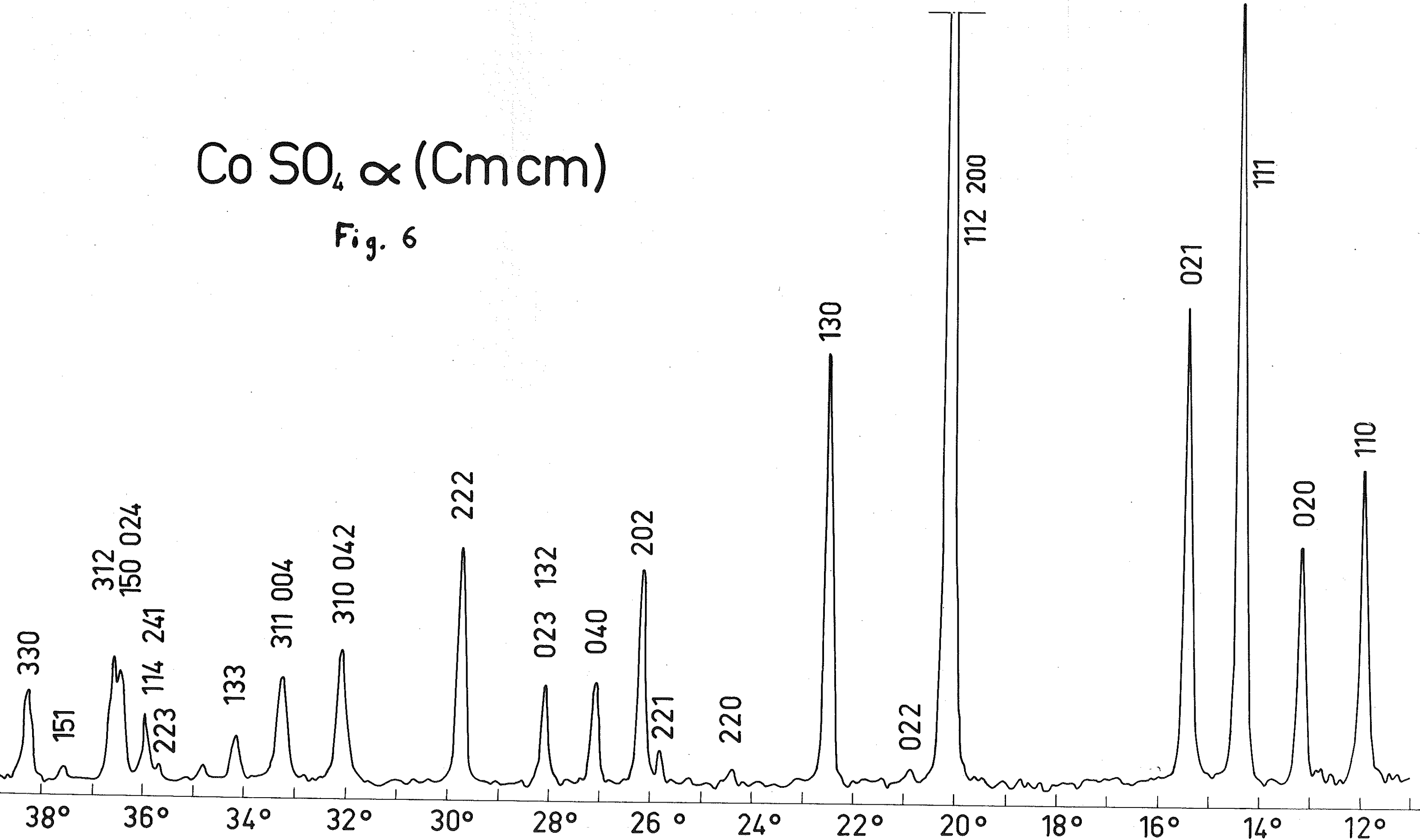


Tableau 19 : Diagramme de poudre de CoSO₄ · β

hkl	d _c (Å)	d _o (Å)	I _o	hkl	d _c (Å)	d _o (Å)	I _o	hkl	d _c (Å)	d _o (Å)	I _o		
020	4,30 ₆₅	4,30 ₉	19	114	1,554 ₃	1,55 ₃₆	17	154	1,164 ₅	1,164 ₃	1		
110	4,15 ₂	4,15 ₇	39	310	1,553 ₇			350	1,164 ₂				
101	3,87 ₀		0	301	1,537 ₅	1,53 ₆₉	3	244	1,154 ₉	1,155 ₀	4		
021	3,62 ₃	3,62 ₂	49	311	1,513 ₅	1,51 ₂₆	4	351	1,147 ₀	1,146 ₉	1		
111	3,52 ₉₅	3,53 ₂	100	124	1,483 ₅	1,48 ₃₃	2	314	1,139 ₅	1,139 ₂	2		
002	3,35 ₂₅	3,35 ₁		1	320			1,483 ₀	045			1,138 ₂	
120	3,18 ₇	3,18 ₇	2	143	1,473 ₇	1,47 ₃₂	3	172	1,122 ₂	1,122 ₁	2		
121	2,87 ₈		0	152	1,457 ₈	1,45 ₇₇	22	412	1,107 ₇	1,107 ₄	2		
022	2,64 ₅₂	2,64 ₄₄	56	242	1,439 ₂	1,43 ₉₀		145	1,106 ₈				
112	2,60 ₈₃	2,60 ₇₄	59	060	1,435 ₄	1,43 ₅₇	18	352	1,099 ₇	1,099 ₆	5		
130	2,45 ₅₅	2,45 ₄₀	50	312	1,409 ₆	1,40 ₉₂		15	064	1,090 ₃	1,090 ₄	5	
200	2,36 ₉₅	2,36 ₈₈	17	250	1,393 ₂	1,39 ₂₈	2	026	1,081 ₆	1,081 ₃	17		
122	2,30 ₉₉	2,30 ₉₆	17	134	1,384 ₄	1,38 ₄₂	13	422	1,081 ₂				
210	2,28 ₄₄	2,28 ₄₀	9	330	1,38 ₃₉			204	1,368 ₅	1,36 ₈₂	9	080	1,076 ₆
211	2,16 ₂₅	2,16 ₃₅	3	044	1,322 ₇	1,32 ₂₈	1	263	1,076 ₀				
040	2,15 ₃₂	2,15 ₂₇		5	153	1,311 ₁	1,31 ₁₀	1	334	1,067 ₂	1,067 ₂	6	
220	2,07 ₆₀	2,07 ₅₇	3	224	1,304 ₁	1,30 ₃₉	2	173	1,051 ₀	1,050 ₉	3		
041	2,05 ₀₀	2,05 ₀₃	5	243	1,297 ₄	1,29 ₇₅	2	440	1,037 ₉	1,038 ₀	2		
103	2,02 ₁₅	2,02 ₂₁	19	105	1,290 ₃	1,28 ₉₈	1	155	1,032 ₇	1,032 ₆	5		
132	1,98 ₀₉	1,98 ₀₃	7	303	1,28 ₉₉			353	1,032 ₅				
113	1,96 ₈₀	1,96 ₇₈	1	025	1,280 ₃	1,28 ₀₂	2	441	1,025 ₇	1,025 ₁	5		
202	1,93 ₄₉	1,93 ₅₄	2	332	1,279 ₂			082	1,025 ₀				
230	1,82 ₇₅	1,82 ₆₃	15	115	1,276 ₁	1,27 ₅₇	9	423	1,017 ₁	1,017 ₀	3		
042	1,81 ₁₇	1,81 ₀₈	31	313	1,275 ₇			046				0,991 ₈₇	
222	1,76 ₅₀	1,76 ₄₇	15	260	1,227 ₇	1,227 ₄	5	442	0,991 ₅₅	0,991 ₆₁	20		
004	1,67 ₆₂	1,67 ₆₄	1	261	1,207 ₆	1,207 ₄	3	264	0,990 ₄₈			0,990 ₅₈	
133	1,65 ₂₈	1,65 ₂₂	2	170	1,190 ₉	1,190 ₆	3	226	0,984 ₀₀	0,984 ₂₁	7		
150	1,61 ₈₉	1,61 ₉₁	9	400	1,184 ₇	1,184 ₀	2	174	0,970 ₈₄	0,970 ₇₈	9		
240	1,59 ₃₅	1,59 ₃₁	5	253	1,182 ₃			370	0,970 ₇₀				
151	1,57 ₃₆	1,57 ₃₀	1	333	1,176 ₆	1,176 ₂	1	404	0,967 ₄₈	0,967 ₄₉	6		
024	1,56 ₂₀	1,56 ₁₇		171	1,172 ₆	1,172 ₂	3						

Technique : diffractomètre avec monochromateur; radiation K α_1 Co-préparation : CoSO₄ chauffé à 660° pendant 12 h. puis trempé à l'air.
 Intensités observées I_o à mi-hauteur.

Des mesures plus précises, effectuées au diffractomètre (cf. tableau 19), nous ont conduits à des valeurs des paramètres de réseau légèrement différentes des premières :

$$a = 4,739 \text{ (id.)}; b = 8,613 \text{ (- } 0,003); c = 6,705 \text{ (+ } 0,003) \text{ \AA}.$$

3) Transformation $\alpha - \beta$.

a) Température de transition.

Nous l'avons située vers 600°C (cf. § B.1).

Les résultats d'autres auteurs ne se recoupent pas :

- Pistorius a obtenu $432 \pm 8^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁰⁾ en extrapolant à $p = 1$ bar, la droite $p = f(T)$ délimitant les domaines de stabilité des deux formes.
- Warner ⁽³²⁾, ayant remarqué à l'analyse thermique différentielle un petit effet endothermique vers 618°C , a trempé jusqu'à 0°C des échantillons de CoSO_4 préalablement chauffés, les uns vers 613°C , les autres vers 620°C et a obtenu deux types de diagrammes de poudre. Il en a conclu que la température de transition est $617 \pm 4^{\circ}\text{C}$. Cependant, il n'a pas noté ce que nous avons observé : le second type de diagramme (620°) correspond à notre forme β contaminée par un peu de forme α et le premier (613°) à notre forme α , prédominante, mêlée à un peu de variété β . Nous en concluons que la température de transition est inférieure à 613° .

Remarque : Contrairement aux observations de Serres ⁽⁵⁸⁾, nous ne croyons pas que CoSO_4 ait un autre point de transformation vers 650°C car nous n'avons pas trouvé de différence notable entre les diagrammes des préparations obtenues au-dessous de 650°C et ceux des préparations obtenues à 660°C ou à 800° en ampoule scellée, ou par la méthode de Lachaud et Lepierre (cf. Chap. I, § F).

Cependant, selon Ingraham ⁽⁸⁶⁾, la température de transition serait $675 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

b) Réversibilité de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

Pistorius ⁽⁶¹⁾ a constaté que la réaction $\alpha \rightarrow \beta$ était réversible et qu'elle se faisait même plus facilement dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$. Warner ⁽³²⁾ a trempé à l'air un échantillon ayant subi, lors d'une expérience d'A.T.D, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$. L'ayant analysé de nouveau six mois plus tard, il n'a observé aucun accident thermique vers 618°C . Il en conclut que la transformation n'était pas facilement réversible à température ordinaire.

Nous avons constaté que le recuit de la forme β n'amène sa transformation en phase α que s'il est pratiqué assez peu au-dessous de la température de transition. C'est ainsi qu'un échantillon de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$ recuit à 450°C (24 h) ne présentait aucune trace de forme α ; par contre, un échantillon recuit pendant 4 h à 520°C ($\pm 20^\circ$) en contenait un peu.

Nous concluons que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est très facilement réversible lorsqu'on opère lentement, près des conditions de l'équilibre. Si donc, on veut stabiliser β à température ordinaire, le refroidissement doit être rapide surtout en traversant la température de transition.

4) Autres travaux radiocristallographiques.

a) Indépendamment de nous, Rentzeperis ⁽⁵⁰⁾ a déterminé les dimensions de maille de la forme obtenue à 700°C (cf. tableau 15). De l'analogie du diffractogramme avec ceux de CuSO_4 et de ZnSO_4 et de l'appartenance de ces trois sulfates au même groupe d'espace (D_{2h}^{16}), il a conclu à l'isotypie des structures ⁽⁶⁰⁾. Il a affiné la structure de $\text{CoSO}_4(\beta)$ en partant des paramètres atomiques de ZnSO_4 pour aboutir aux paramètres et distances données dans les tableaux 16 et 17.

b) Pistorius ⁽⁶¹⁾, sans mentionner les travaux antérieurs récents, a aussi étudié en 1961 les deux formes de CoSO_4 (cf. tableaux 4 et 15).

c) Dunitz et Pauling ⁽⁸⁰⁾ ont décrit en 1965 un monocristal de CoSO_4 dans la représentation Pnma du groupe (D_{2h}^{16}). Leurs déterminations des paramètres de réseau figurent au tableau 15. Leurs valeurs des paramètres de position des atomes, obtenues après affinement, montrent qu'ils décrivent la structure selon un modèle énantiomorphe du modèle habituel et avec un choix différent mais équivalent des atomes de référence. Les valeurs transformées de leurs paramètres * de position figurent au tableau 16.

C - FORME HAUTES TEMPERATURES DE FeSO_4 .

Dans des essais réalisés à 5 K bar et de 800 à 850°C, Pistorius ⁽⁸¹⁾⁽¹⁰⁾ a obtenu une nouvelle forme de FeSO_4 (que nous notons β), stable à la température ordinaire après un refroidissement rapide, dont le diagramme ⁽⁸¹⁾ est bien différent de celui de la forme courante. La variété $\text{FeSO}_4\text{-}\beta$ serait isotype de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$ et de ZnSO_4 . Les dimensions de sa maille orthorhombique (groupe Pbnm - D_{2h}^{16}) sont voisines de celles de ces deux sulfates (cf. tableau 15).

Nous estimons que $\text{FeSO}_4\text{-}\beta$ est uniquement une variété "hautes températures" et non "hautes pressions". En effet, son volume réticulaire étant plus grand que celui de la forme α (280 \AA^3 contre 276 \AA^3), l'action de la pression ne peut que contrarier sa formation. Le rôle de la pression se réduit sans doute à limiter la dissociation oxydante du sulfate ferreux et à permettre ainsi d'atteindre la température de transition, relativement élevée, avant que le taux de décomposition soit trop grand.

* D'après ces paramètres, les distances Co-O sont :

$\text{Co-2O}_{\text{III}}$: 2,00 Å; Co-2O_{II} : 2,10 Å; Co-2O_{I} : 2,29 Å.

D - FORME HAUTES TEMPERATURES (β) DE $MgSO_4$.

1) Evolution thermique des hydrates de $MgSO_4$ et du sel anhydre.

a) Le monohydrate se formerait, par dissociation d'hydrates plus riches en eau, à $161,9^\circ C^{(43)}$, ou vers $110^\circ C^{(4)}$.

Il se décomposerait à l'air en sulfate anhydre, au-dessus de $200^\circ C^{(34)}$, ou vers $250^\circ C^{(4)}$.

La décomposition du sulfate anhydre en SO_3 et MgO n'interviendrait pas avant $1100^\circ C^{(38)}$.

b) Nos observations sont consignées dans le tableau 20. On voit que :

- Le domaine de relative stabilité du sel anhydre s'étend de 300° à $900^\circ C$ au moins.

- Le sulfate anhydre est dimorphe; la forme "basses températures" (α) est identique au sulfate décrit par Rentzeperis et Soldatos⁽⁷⁾ (cf. Chap. I, § B). Selon nous, une autre forme, β (hautes températures), dont le diagramme de rayons X est nettement différent de celui de la forme α , commence à apparaître dès $230^\circ C$. La variété α se forme d'abord dès 200° et subsiste seule jusqu'à 230° ; β reste à l'état de traces jusqu'à $300^\circ C$, puis, de 300° à 440° environ, sa proportion varie peu; entre 440° et 490° , sa proportion augmente rapidement; à $500^\circ C$, β subsiste seule. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ ne semble donc pas caractérisée par un point de transition bien défini.

Le domaine de pseudo-stabilité de la forme α est singulièrement étroit. Cependant, il existe un moyen d'obtenir plus sûrement la forme α seule : par deshydratation du sulfate légèrement acidifié, on obtient à partir de $250^\circ C$ la variété α qui ne se transforme en β qu'à plus de $500^\circ C$ (cf. tableau 21).

Tableau 20 - EVOLUTION THERMIQUE DES HYDRATES de $MgSO_4$, puis du SEL ANHYDRE

N°	Durée	Température	Composition	Phases d'après les raies des diffractogrammes
11	48 h	$99^\circ \pm 0,5^\circ C$	$MgSO_4 \cdot 3,72H_2O$	-
11	110 h	$110^\circ \pm 2^\circ C$	$MgSO_4 \cdot 1,14H_2O$	Monohydrate
6	120 h	$155^\circ \pm 3^\circ C$	$MgSO_4 \cdot 1,04H_2O$	Monohydrate
6	14 h	$195^\circ \pm 3^\circ C$	$MgSO_4 \cdot 1,02H_2O$	Monohydrate
6	20 h	$203^\circ \pm 3^\circ C$	$MgSO_4 \cdot 0,95H_2O$	Monohydrate, trace de la forme anhydre α .
6	40 h	$208^\circ \pm 3^\circ C$	$MgSO_4 \cdot 0,82H_2O$	Monohydrate, surtout; un peu de forme α .
6	20 h	$231^\circ \pm 3^\circ C$	$MgSO_4 \cdot 0,18H_2O$	Forme α prédominante; trace de β ; Monohydrate.
6	20 h	$248^\circ \pm 3^\circ C$	$MgSO_4$	Forme α prédominante; un peu de forme β .
4	15 h	$250^\circ \pm 3^\circ C$	$MgSO_4 \cdot 0,26H_2O$	Formes α (prédominante) et β Monohydrate.
4	15 h	$298^\circ \pm 3^\circ C$	-	Formes anhydres, surtout α , et β .
4	15 h	$345^\circ \pm 3^\circ C$	-	Formes α et β dans les mêmes proportions (même après refroidissement lent).
4	40 h	$415^\circ \pm 3^\circ C$	-	Formes α et β dans les mêmes proportions.
4	15 h	$460^\circ \pm 5^\circ C$	-	Forme β en proportion plus grande et forme α .
4	15 h	$490^\circ \pm 5^\circ C$	-	Forme β prédominante et forme α
2	120 h	$400^\circ \pm 20^\circ C$	-	Forme anhydre β , seule
	puis 30 h	$503^\circ \pm 3^\circ C$	-	
2	15 h	$910^\circ \pm 10^\circ C$	-	Forme β exempte de MgO .

Légende - Les durées de chauffe sont cumulatives pour un même échantillon (désigné par son n°).

La composition a été établie par pesée préalable de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ puis par pesée de l'échantillon après chaque expérience de chauffe (précision : $\pm 0,01$ à $0,02 H_2O$).

Les diffractogrammes de poudre ont été établis après trempe rapide à l'air, sauf une exception (*).

Tableau 21 - EVOLUTION THERMIQUE DU PRODUIT DE LA DESSICATION
D'UNE SOLUTION LEGEREMENT ACIDE (H₂SO₄) DE MgSO₄.7H₂O

N°	Durée	Température	Composition	Phases d'après les diagrammes de R.X.
9	48 h	200° ± 3 °C	MgSO ₄ .1,32H ₂ O	Monohydrate + une espèce nouvelle "CS".
9	+20 h	-	MgSO ₄ .1,23H ₂ O	Espèce "CS" + Forme anhydre α
7	15 h	217° ± 8 °C	MgSO ₄ .0,58H ₂ O ou 0,11H ₂ SO ₄	Espèce "CS" + Forme anhydre α
7	15 h	247° ± 3 °C	MgSO ₄	Forme anhydre α
5	150 h	400° ± 10°0	MgSO ₄ .0,022H ₂ SO ₄	Forme α surtout, très peu de forme β.
5	40 h	482° ± 10°0	MgSO ₄ .0,013H ₂ SO ₄	Forme α surtout, un peu plus de β.
5	20 h	534° ± 10°0		Forme β surtout, très peu de forme α.

Légende : voir Tableau 20.

(Au sujet de l'espèce nouvelle "CS", voir chap. VII § A).

Remarque : Rentzeperis et Soldatos⁽⁷⁾ ont obtenu à 450°C la forme α exempte de β parce que leur échantillon était sans doute plus acide que les nôtres, puisqu'ils l'avaient préparé en attaquant de la magnésie par de l'acide sulfurique en excès. La présence d'acide sulfurique, qui reste sûrement à l'état de traces, semble donc stabiliser la forme α et élever le point de transformation.

2) Caractéristiques cristallographiques de $MgSO_4-\beta$ (82).

a) Indexation du diagramme de poudre (cf. tableau 22 et fig. 7).

Bien qu'à première vue le diagramme de poudre de la variété β de $MgSO_4$ (radiation $K\alpha_1 Co$) ne ressemble pas à ceux des autres sulfates étudiés jusqu'alors, nous avons essayé de l'indexer dans le système orthorhombique. Nous avons constaté que la succession 020, 110, 101, 021, 111, 022, 112, convenait aux premières raies. Poursuivant l'étude sur cette base, nous avons pu indexer toutes les raies du diagramme.

Les dimensions de la maille orthorhombique, voisines de celles de $CoSO_4-\beta$ (tableau 15), sont les suivantes :

$$a = 4,742; b = 8,575; c = 6,699 \text{ \AA}; U = 272,4 \text{ \AA}^3.$$

Les extinctions sont celles du groupe $Phnm - (D_{2h}^{16})$ auquel appartient $CoSO_4-\beta$.

L'isomorphie, ainsi suggérée, de $MgSO_4-\beta$ avec $CoSO_4-\beta$ a été confirmée par la formation de solutions solides en toutes proportions, y compris 50% (atom.), $(Mg, Co)SO_4-\beta$ (voir chap. IV).

Donc, $Z = 4$, et les positions des atomes de $MgSO_4-\beta$ dans le groupe $Phnm$ sont celles de $CoSO_4-\beta$, c'est-à-dire : 4 Mg en 4a; 4 S en 4c; 16 O dont 4 O_I en 4c, 4 O_{II} en 4c et 8 O_{III} en 8d (voir tableau 16).

Fig. 7 Diffractogramme de $MgSO_4\beta$
(Radiation: Cobalt)

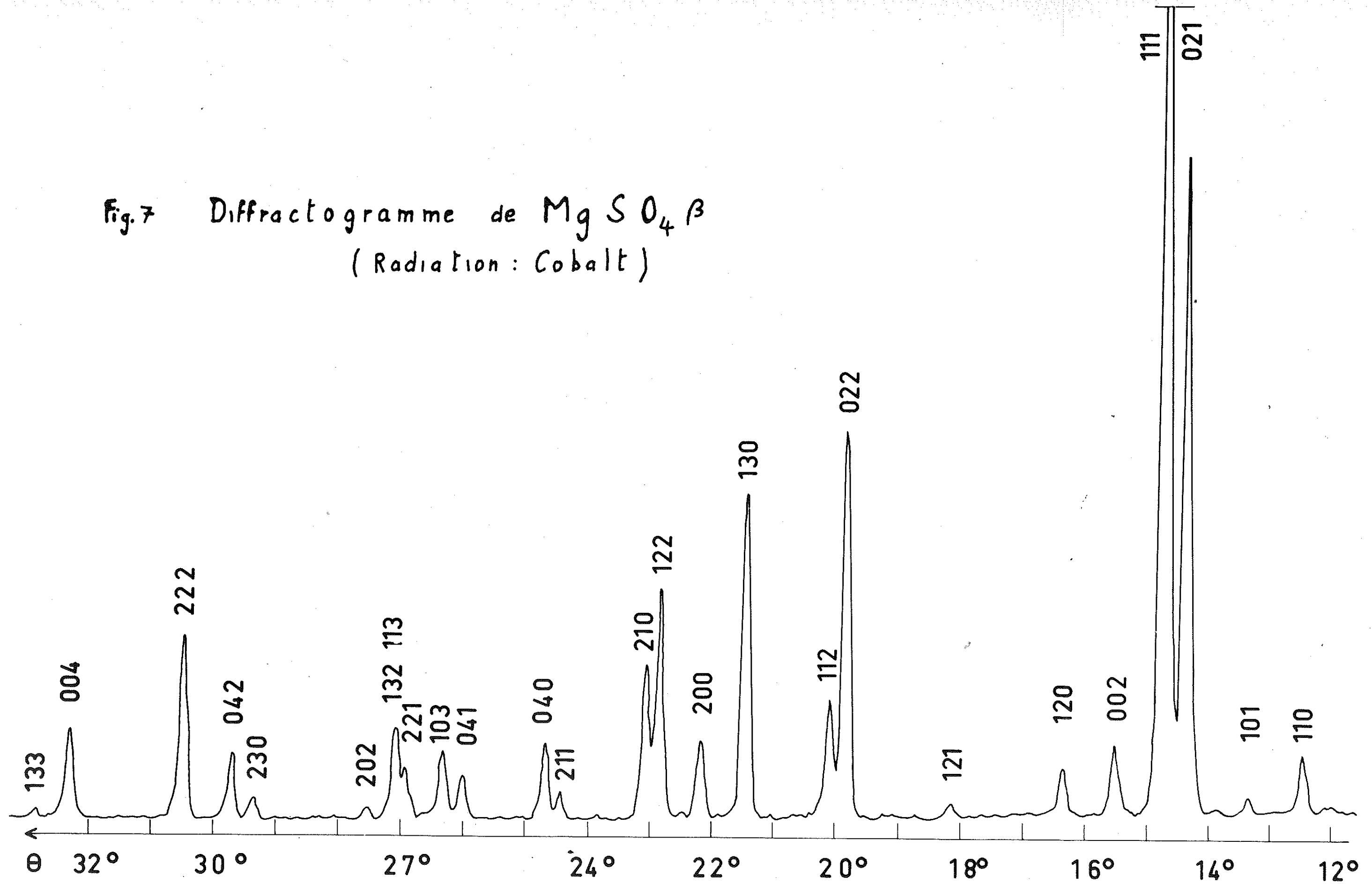


Tableau 22 - Diagramme de poudre de $MgSO_4-\beta$.

hkl	d_o (Å)	d_c (Å)	$p F_o^2$	$p F_c^2$	hkl	d_o (Å)	d_c (Å)	$p F_o^2$	$p F_c^2$
020		4,2875	0	2	142		1,6874	0	11
110	4,150	4,1497	141	196	004	1,6732	1,6747	1679	1759
101	3,872	3,8704	22	28	133	1,6493	1,6498	179	153
021	3,609	3,6112	2079	1473	150		1,6128	0	27
111	3,532	3,5277	4952	3770	232	1,6016	1,6025	100	85
002	2,347	3,3495	228	134	213	1,5966	1,5971	201	186
120	3,179	3,1803	134	190	240	1,5905	1,5901	602	757
121	2,873	2,8730	42	38	151	1,5680	1,5680	1278	1322
022	2,639	2,6395	2025	1902	024		1,5600	0	7
112	2,605	2,6064	730	584	310		1,5545		827
130	2,4475	2,4480	2020	2016	114	1,5534	1,5530	974	687
200	2,3708	2,3710	562	466	241		1,5472		509
122		2,3063		1662	043	1,5475	1,5465	954	301
131	2,3053	2,2993	1725	28	301	1,5387	1,5384	762	850
210	2,2863	2,2853	1133	1159	223	1,5195	1,5200	160	106
211	2,1627	2,1629	247	190	311	1,5142	1,5142	727	652
040	2,1442	2,1437	740	639	320		1,4831		205
220		2,0749	0	38	124	1,4814	1,4818	344	303
041	2,0415	2,0418	418	413	143	1,470	1,4702	815	999
103	2,1080	2,0202	733	747	152		1,4531		3641
221		1,9820		311	321	1,4531	1,4480	3398	198
023	1,9814	1,9805	219	36	242	1,4366	1,4365	1315	1371
132	1,9760	1,9764	390	545	060	1,4297	1,4292	938	1092
113		1,9664		931	233		1,4130		49
140	1,9648	1,9534	1128	25	312	1,4097	1,4100	2026	1839
202	1,9335	1,9352	98	47	061		1,3977	0	1
212		1,8877	0	52	250	1,3898	1,3896	349	469
141		1,8753	0	1	330		1,3832		31
123		1,8275		14	134	1,3817	1,3822	1946	1693
230	1,8254	1,8249	268	210	160		1,3684		6
042	1,8050	1,8056	1003	1152	204	1,3675	1,3679	1597	1590
222		1,7639		2758	251		1,3606		19
231	1,7625	1,7607	2778	347					

Technique : diffractomètre avec monochromateur; radiation $K\alpha_1$ du cobalt.

$p F_o^2$: intensité observée corrigée du facteur de Lorentz-Polarisation;

$p F_c^2$: facteur de structure calculé; p : multiplicité des plans réflecteurs hkl.

b) Détermination des paramètres de position des atomes.

Nous avons d'abord attribué aux paramètres des atomes de $MgSO_4-\beta$ les valeurs relatives aux atomes homologues de $CoSO_4-\beta$ ⁽⁶⁰⁾. L'accord qualitatif entre les intensités observées et calculées était assez encourageant pour entreprendre un affinement par moindres carrés. Les calculs ont été effectués à l'aide d'une machine électronique Gamma, selon un programme de M. Bassi.

1° - Le diagramme de poudre de mesure des intensités de $MgSO_4-\beta$ (échantillon n°2, chauffé jusqu'à 900°C, (cf. tableau 20) a été effectué au diffractomètre C.G.R. Les recouvrements de raies étant nombreux au-delà de $\theta = 41^\circ$, l'exploitation du diagramme a été limitée à cet angle. Les empiètements de raies situées en deçà ont été résolus en partageant l'intensité totale dans le rapport des intensités calculées initiales.

2° - *Intensités calculées.* Nous avons considéré les atomes de $MgSO_4-\beta$ comme des ions présentant un degré d'ionisation égal à leur degré d'oxydation : cations Mg^{++} et S^{+6} , anions O^{--} .

Nous avons adopté comme facteurs de diffusion (radiation $K\alpha_1Co$) :

. Pour Mg^{++} , les valeurs de f_0 indiquées dans les Tables⁽²⁹⁾. Nous n'avons pas tenu compte du facteur réel de diffusion anormale dont la valeur est faible ($\Delta f' = + 0,18$);

. Pour S^{6+} et O^{--} , les facteurs de diffusion "de Hartree"⁽⁸³⁾. Nous avons négligé $\Delta f'(O)$ qui a une valeur faible (+ 0,06); pour $\Delta f'(S)$, nous avons retenu la valeur + 0,3; cf.⁽⁸⁴⁾.

. Le groupe d'espace Pbnm étant centro-symétrique, nous avons négligé les parties imaginaires $\Delta f''$ des facteurs de dispersion, dont les valeurs, du reste, sont faibles⁽⁸⁴⁾.

Nous n'avons pas effectué de correction d'agitation thermique pour les raisons exposées dans l'introduction. (§ C II).

3° L'affinement des paramètres de position des ions, partant des données relatives à $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$, et minimisant la quantité $\sum(|F_o| - |F_c|)^2$ converge après 5 itérations (cf. tableau 23).

Tableau 23 - Paramètres des atomes de $\text{MgSO}_4\text{-}\beta$

	S^{6+} (4c)		O_I^{-} (4c)		O_{II}^{-} (4c)		O_{III}^{-} (8d)		
	x_o	y_o	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	z_3
Valeurs initiales	0,458	0,186	0,750	0,130	0,458	0,367	0,319	0,130	0,061
Valeurs finales	0,467	0,180	0,763	0,127	0,467	0,357	0,335	0,128	0,074
Variations extrêmes	+0,009	-0,006	+0,013	-0,003	+0,009	-0,010	+0,016	-0,002	+0,013

Le facteur de confiance, $R = \sum p|F_o^2 - F_c^2| / \sum p F_o^2$, passe de 0,23 avant l'affinement à 0,144 lors de la 5ème itération.

Les valeurs finales des intensités calculées, $p F_c^2$, et observées, $p F_o^2$, sont comparées dans le tableau 22.

4° Les distances interioniques sont indiquées au tableau 17. Dans les groupements tétraédriques SO_4^{-} , elles sont particulièrement faibles *.

Par contre, les distances interioniques dans les octaèdres MgO_6 semblent correctes.

* Cela tient peut-être au choix du type d'ionité; le groupe $S^{2+} - 4O^{-}$ donne une meilleure approximation de la distribution électronique réelle que l'ensemble $S^{6+} - 4O^{-}$ (cf. Introduction § B 1) En choisissant ce dernier nous avons "étalé" la distribution calculée; l'affinement, tendant à rapprocher la distribution calculée de la distribution observée, ne pouvait concentrer la première qu'en diminuant les distances S-O.

1 - Positions des atomes dans le groupe d'espace Pbnm-(D_{2h}¹⁶).

Atomes	Positions	N°	1			2			3			4		
M	4a ($\bar{1}$)	0	0	0	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	0		
S	4c (m)	x	y	1/4	\bar{x}	\bar{y}	3/4	1/2+x	1/2-y	3/4	1/2-x	1/2+y	1/4	
O _I	" "	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
O _{II}	" "	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
O _{III}	8d (1)	x	y	z	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	x	y	1/2-z	\bar{x}	\bar{y}	1/2+z	
		5	1/2+x	1/2-y	z	6	1/2-x	1/2+y	z	7	1/2+x	1/2-y	1/2+z	
		8	1/2-x	1/2+y	z	8	1/2-x	1/2+y	1/2-z	8	1/2-x	1/2+y	1/2-z	

2 - Paramètres atomiques.

	ZnSO ₄	CuSO ₄		CoSO ₄ -β		MgSO ₄ -β		
Réf.	(9)	(9)	(74)	(75)	(60)	(80)	Str.Reg.*	(82)(C-B)
x ₀ (S)	0,458	0,444	0,445	0,447	0,458	0,474	0,375	0,467
y ₀ (S)	0,186	0,186	0,185	0,185	0,186	0,180	0,187	0,180
x ₁ (O _I)	0,750	0,736	0,755	0,755	0,750	0,778	0,750	0,763
y ₁ (O _I)	0,130	0,130	0,141	0,132	0,130	0,133	0,125	0,127
x ₂ (O _{II})	0,458	0,444	0,439	0,436	0,458	0,474	0,250	0,467
y ₂ (O _{II})	0,367	0,367	0,375	0,369	0,367	0,354	0,375	0,357
x ₃ (O _{III})	0,319	0,305	0,307	0,310	0,319	0,339	0,250	0,335
y ₃ (O _{III})	0,130	0,130	0,129	0,128	0,130	0,127	0,125	0,128
z ₃ (O _{III})	0,072	0,053	0,069	0,064	0,061	0,070	0	0,074

* Str. Reg. = structure régulière hypothétique où les atomes O forment des cubes centrés (cf § E d 2).

Tableau 17 - Distances interatomiques (Å) dans les sulfates du type ZnSO₄

Type Exemple (cf. Fig. 8)	ZnSO ₄ (9) ⁴	CuSO ₄ (9) ⁴ (74)	CoSO ₄ -β (60) Str. Reg.	MgSO ₄ -β (82) ¹		
M-M la plus courte (c/2): (M ¹ - M ²)	3,36 ₅	3,34 ₅	3,34 ₅	3,35 ₇	3,24 ₆	3,35
<u>Dans les tétraèdres SO₄</u>						
S - O _I	1,47-	1,49**	1,54	1,47-	1,81 ₅	1,48
S - O _{II}	1,55-	1,52**	1,59	1,56-	" ₅	1,52
S - O _{III}	1,45-	1,55**	1,46	1,51-	"	1,41
< S - O >	1,48*	1,53*	1,51 ₂ *	1,51 ₂ *	"	1,45 ₅
O _I - O _{II} (arête // c)	2,46**	2,44**	2,49	2,47-	2,81 ₁	2,42
O _I - O _{III} (O _I - O _{III})	2,38 ₅	2,46**	2,48	2,41-	" ₁	2,35
O _{II} - O _{III} (O _{II} - O _{III})	2,45-	2,48 ₅ **	2,48	2,49-	"	2,37
O _{III} - O _{III} (arête // c)	2,39 ₅ **	2,64*	2,42	2,54-	"	2,36
<u>Dans les octaèdres M-O₆</u>						
M - O _I	2,34**	2,37**	2,37-	2,34-	2,29 ₅	2,29
M - O _{II}	2,04 ₅ *	2,03*	2,00-	2,04*	2,29 ₅	2,08
M - O _{III}	1,95-	1,87-	1,89-	1,93-	1,62 ₃	1,99
r (M ⁺⁺) + 1,32	2,06		(2,01)	2,05		2,02
O _I - O _{II} (2 fois) (arêtes // c)	2,65**	2,69**	2,68	2,66-	3,24 ₆	2,65
O _I - O _{III} " " (O _I - O _{III})	3,51-	3,49*	3,46	3,50-	" ₆	3,49
O _I - O _{III} " " (O _I - O _{III})	3,13**	2,98**	3,13-	3,08*	2,81 ₁	3,12
O _I - O _{III} " " (O _I - O _{III})	2,97-	3,05**	2,93-	2,98-	" ₁	2,96
O _{II} - O _{III} " " (O _{II} - O _{III})	2,77-	2,67*	2,78-	2,70-	"	2,79
O _{II} - O _{III} " " (O _{II} - O _{III})	2,88**	2,84*	2,72-	2,91-	"	2,97
O - O la plus courte entre polyèdres non liés (O _I ³ - O _{III} ¹)	3,01*	2,88*	2,89*	2,96*		3,04

* : Distances calculées par nous, non explicitées ou données fausses, par l'auteur
 ** : " " " " , peu différentes de celles indiquées par l'auteur.
 - : Distances dont nous avons vérifié l'exactitude.

Les numéros des atomes correspondent à ceux du tableau 16.

En conclusion, nous avons découvert le bimorphisme de $MgSO_4$ et isolé la forme hautes températures B. En précisant la structure de cette dernière, nous avons ajouté un nouveau terme à la série des sulfates isotopes de $ZnSO_4$.

E - COMPARAISON DES CARACTERES STRUCTURAUX DES SULFATES DU TYPE $ZnSO_4$.

1) Description du type de structure (fig.8).

a) Symétries (cf. tableau 16).

Les symétries du groupe d'espace $Pbnm - (D_{2h}^{16})$ qui gouverne les structures type $ZnSO_4$ sont moins nombreuses que celles du groupe $Cmcm - (D_{2h}^{17})$ qui régit les structures type $CrVO_4$ *; en particulier, le réseau de Bravais est primitif. Les quatre cations M^{++} de la maille occupent les positions spéciales $4a$ "sans paramètre", qui sont des centres d'inversion. Les atomes O des anions SO_4^{--} forment des tétraèdres isolés. Ceux-ci admettant les symétries binaires, les quatre atomes S de la maille sont situés sur les deux miroirs perpendiculaires à l'arête c (à $z = 1/4$ et $3/4$), c'est-à-dire en position spéciale $4c$. Des quatre atomes O d'un tétraèdre SO_4 , deux, O_I et O_{II} , ont leurs centres dans le miroir passant par S; les deux autres, O_{III} , sont disposés symétriquement de part et d'autre de ce plan. Les 16 atomes O sont donc répartis en trois groupes : quatre O_I sont en positions spéciales $4c$; quatre O_{II} occupent aussi des positions $4c$; huit O_{III} occupent des positions générales $8d$.

b) Coordination.

Les tétraèdres SO_4 sont un peu plus irréguliers que ceux des sulfates de structure A puisqu'à la différence de ceux-ci, ils n'admettent pas de deuxième plan de symétrie; il s'ensuit que les quatre liaisons S-O ont trois longueurs différentes (deux seulement dans les sulfates "A") et que les six arêtes O-O (cf. tableau 17) ont quatre valeurs distinctes (trois dans les sulfates "A").

* Pour abrégé nous désignerons souvent les structures type $CrVO_4$ par le terme "structure A" et les structures type $ZnSO_4$ par le terme "structure B".

Chaque cation M^{++} a six proches voisins O, deux à deux symétriques par rapport à son centre : une paire d' O_I à la distance la plus grande, de l'ordre de 2,35 Å, une paire d' O_{II} à une distance de l'ordre de 2,05 Å et une paire d' O_{III} à la distance la plus courte : de 1,89 Å pour $CuSO_4$ ⁽⁷⁴⁾ à 1,99 Å pour $MgSO_4$ -B⁽⁸²⁾. Les centres de ces six atomes O forment donc un octaèdre nettement plus irrégulier que dans les sulfates A; en effet, dans ces derniers, les quatre voisins O_{II} de chaque cation forment un rectangle; au contraire, dans les sulfates B, les quatre voisins les moins proches de M^{++} (deux O_I et deux O_{II}) forment seulement un parallélogramme, avec un angle de 82° dans le cas de $CoSO_4$ -B⁽⁶⁰⁾.

c) Enchaînement.

Chaque octaèdre centré sur un cation en (x,y,z) a deux arêtes O_I-O_{II} (parallèles à la face C) communes avec deux octaèdres voisins centrés respectivement sur les cations en (x,y, z ± 1/2). Les octaèdres forment ainsi des chaînes dont les "axes" sont parallèles à l'arête c de la maille.

Les atomes O_I et O_{II} appartiennent donc chacun à deux octaèdres; par contre O_{III} ne fait partie que d'un seul octaèdre. Par ailleurs, les quatre atomes O d'un même tétraèdre font partie de trois chaînes d'octaèdres : les deux O_{III} appartiennent à deux octaèdres adjacents d'une même chaîne, O_I à une chaîne distante de a de la première, O_{II} à une troisième chaîne dont l'axe est distant de $|\vec{a} + \vec{b}|/2$ de ceux des deux premiers; les tétraèdres relient donc entre elles les chaînes d'octaèdres.

Remarque : Selon Swanson et al.⁽⁷⁶⁾ $ZnSO_4$ aurait une structure du type sulfate de baryum. Certes $BaSO_4$ et $ZnSO_4$ cristallisent tous deux dans le groupe d'espace D_{2h}^{16} , leurs rapports de paramètres de réseau (classés selon la convention $b > a > c$) sont voisins et l'analogie de $ZnSO_4$ avec $SrSO_4$ (isotype de $BaSO_4$) est troublante :

$ZnSO_4$: a = 8,588; b = 6,740; c = 4,770 Å; Z = 4; Pnma⁽⁷⁶⁾;
 $SrSO_4$: a_0 = 8,36 ; c_0 = 6,84 ; b_0 = 5,36 Å ; Z = 4; Pnma⁽⁷⁹⁾.

Cependant, b ne correspond pas à b_0 mais à c_0 (et c à b_0). L'hypothèse d'une analogie de structure perd donc toute justification. Par ailleurs, l'examen des deux structures montre qu'elles sont totalement différentes.

d) Empilement des atomes d'oxygène.

1 - *Couches.* - Les centres des atomes d'oxygène (cf. Fig.8) sont approximativement situés dans des plans perpendiculaires à l'arête b ; ces atomes forment donc des couches, au nombre de quatre dans un intervalle de longueur b . Les distances entre couches sont, alternativement, dans le cas de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$, 2,05 et 2,26 Å; les écarts sont dus au fait qu'entre deux couches on ne trouve que des atomes S, puis uniquement des cations M^{++} d'encombrement supérieur.

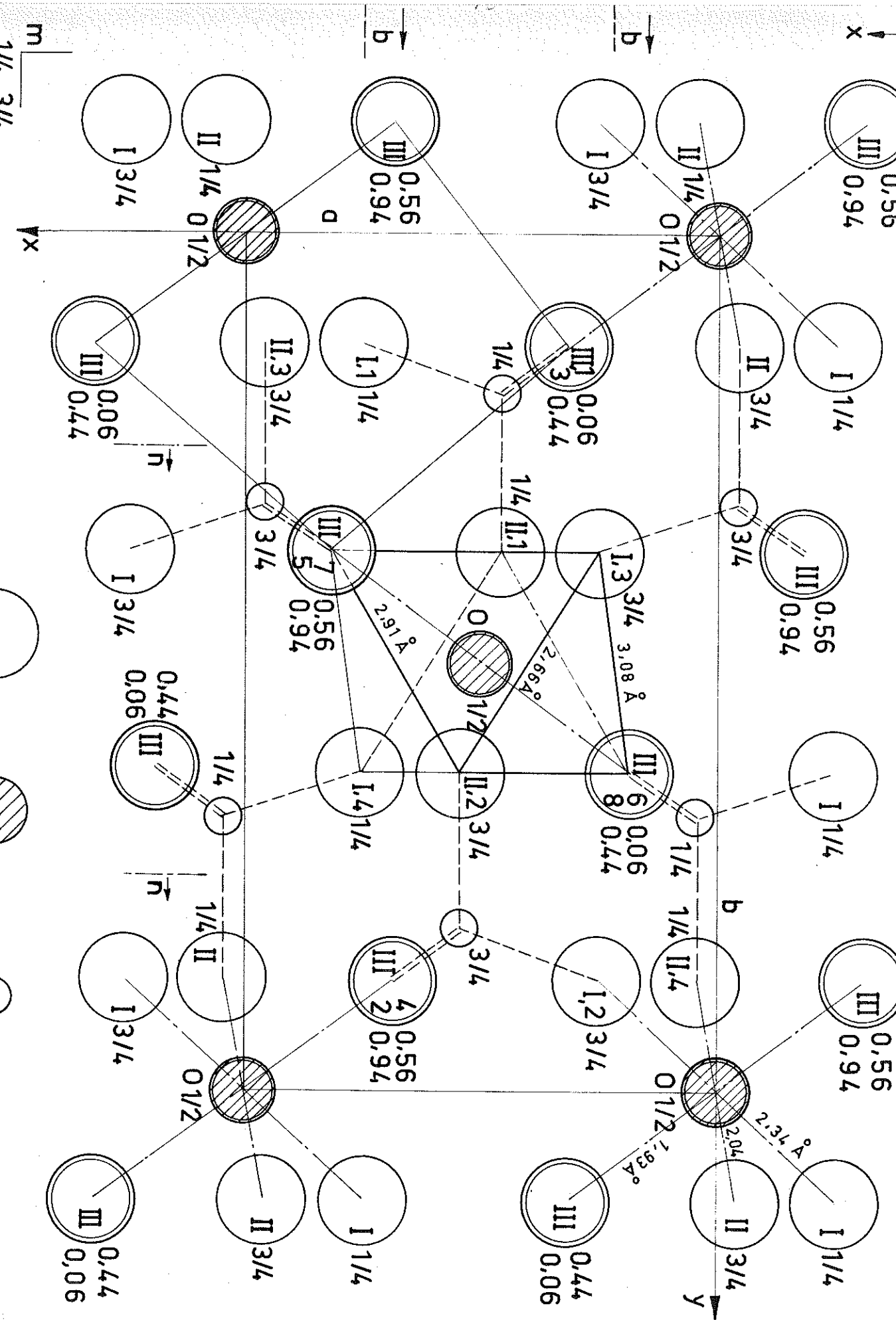
Dans chacune de ces couches, chaque atome O a six proches voisins O qui bien que situés à des distances très différentes forment en gros un hexagone. Mais, le mode d'empilement de ces couches d'oxygène n'a rien de commun avec les modes C.F.C. et Hexagonal Compact.

2 - *Pseudo-cubes.* - Cependant, le fait que les rapports a/c (cf. tableau 24) des sulfates B soient proches de $0,707 = \sqrt{2}/2$, nous a incités à rechercher si l'arrangement des atomes d'oxygène n'avait pas une analogie avec le mode cubique centré. En effet, les atomes O_{III} forment des pseudo-cubes de deux sortes, les uns centrés sur des atomes O_I (cf. Fig.8), les autres centrés à peu près par des atomes O_{II} .

Tableau 24 : Rapports de paramètres des sulfates du type ZnSO_4 .

	$r(M^{++})$ (Å)	c/b	a/b	a/c
CuSO_4	(0,69)	0,798	0,575	0,720
$\text{MgSO}_4\text{-}\beta$	0,70	0,781	0,553	0,708
$\text{CoSO}_4\text{-}\beta$	0,73	0,778	0,550	0,707
ZnSO_4	0,74	0,784	0,555	0,708
$\text{FeSO}_4\text{-}\beta$	0,76	0,782	0,550	0,703

Fig. 8 Structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \beta$; projection cotée selon Z , d'après les paramètres (60); $a = 4,744$; $b = 8,624$; $c = 6,715 \text{ \AA}$



Les écarts faibles des rapports a/c avec la valeur $\sqrt{2}/2$ s'expliquent par le fait qu'une des diagonales des bases des pseudo-cubes est parallèle et égale à l'arête a de la maille orthorhombique tandis que la somme des longueurs des arêtes $|001|$ de deux pseudo-cubes superposés selon z est égale à c .

Dans un assemblage cubique centré idéal d'atomes O, il existe des lacunes octaédriques aplaties, situées aux centres des faces et aux milieux des arêtes, et des lacunes tétraédriques dont les centres occupent des positions telles que $(0, 1/4, 1/2)$. Ces lacunes ne sont pas des tétraèdres réguliers, mais les distances de leurs centres aux sommets sont égales.

Or, dans les structures B, les atomes M occupent des milieux d'arêtes des pseudo-cubes; des six voisins O de chaque atome M, les deux O_{III} , situés sur la même arête que lui, sont les plus proches; les quatre autres, plus éloignés, sont les centres des pseudo-cubes qui ont cette arête en commun. Les atomes S occupent des sites tétraédriques définis par deux sommets et deux centres.

- Il y a donc bien une certaine analogie entre les structures B et une structure idéale régulière qui serait édifiée à l'aide de cubes centrés d'atomes d'oxygène. En lui supposant une maille de même volume que celle de $CoSO_4-\beta$, cette structure idéale aurait les caractéristiques suivantes :

. Volume du cube élémentaire :

$$a_0^3 = U/8 = 273,7/8 = 34,2 \text{ \AA}^3; \text{ d'où } a_0 = 3,24_6 \text{ \AA}$$

. Dimensions de la maille :

$$a_i = a_0 \sqrt{2} = 4,59 \text{ \AA} (< 4,73_9 = a \text{ de } CoSO_4-\beta)$$

$$b_i = 2a_0 \sqrt{2} = 9,18 \text{ \AA} (> 8,61_3 = b \text{ " "})$$

$$c_i = 2a_0 = 6,46_2 \text{ \AA} (< 6,70_5 = c \text{ " "})$$

. Les emplacements atomiques peuvent toujours s'exprimer au moyen des positions du groupe Pbnm, avec les paramètres indiqués dans le tableau 16.

$$4\sqrt{3} = 4 \times 1,4$$

$$a = \frac{4 \times 1,4}{1,732}$$



- Dans ce modèle régulier, les distances S-O (1,81 Å) sont plus grandes que les deux plus courtes distances M-O et, surtout, bien supérieures à la valeur maximum admissible (1,60 Å). D'autre part, si les quatre distances M-O les plus longues (2,29 Å) correspondent à peu près aux valeurs observées M-O_I, par contre les distances M-O_{III} (1,62 Å) sont beaucoup trop faibles. Les structures réelles diffèrent donc du modèle régulier par la contraction des interstices tétraédriques occupés par des atomes S et par l'accroissement de la petite dimension des interstices octaédriques occupés par des atomes M; ces effets ont une répercussion particulièrement importante sur les positions des atomes O_{II} (excentrés) et sur la forme de la maille : b est beaucoup plus court que dans le modèle régulier, a et c sont nettement plus grands.

2) Comparaison entre les structures B (type ZnSO₄) et les structures A (type CrVO₄).

a) Analogies.

. Anions discrets SO₄²⁻, tétraédriques, admettant un plan de symétrie parallèle aux faces C.

. Octaèdres de coordination des cations M⁺⁺, irréguliers, formant des chaînes parallèles aux arêtes c des mailles.

. Expressions identiques des positions cristallographiques des cations M⁺⁺.

. Enfin, bien que les positions des atomes S semblent a priori, complètement différentes dans les deux structures (cf. Fig.3 et 8), si l'on superpose les deux projections selon c en faisant coïncider les axes x et y de la première avec les axes -x et -y de la seconde, on constate que les atomes S ont sensiblement les mêmes positions dans les deux cas (cf. Fig.9).

b) Différences. Les tétraèdres homologues ne sont cependant pas orientés de la même façon. Nous définissons l'orientation d'un tétraèdre SO₄ par le vecteur V qui joint S au milieu du segment reliant les deux atomes O symétriques par rapport au miroir

parallèle à la face C (O_I dans $CoSO_4^{-\alpha}$, O_{III} dans la variété β). Les vecteurs V de $CoSO_4^{-\alpha}$ sont tous parallèles à l'arête b de la maille. Ceux de $CoSO_4^{-\beta}$, font par contre des angles d'environ 55° avec l'arête b (125° avec leurs homologues de α).

De même, nous définissons l'orientation d'une chaîne d'octaèdres par un plan parallèle à l'arête c et contenant les atomes O non communs (O_I dans A , O_{III} dans B). Dans la structure de $CoSO_4^{-\beta}$ il n'y a qu'une seule orientation, celle des miroirs parallèles à la face A , tandis que, dans la structure de $CoSO_4^{-\alpha}$, il y a deux orientations caractérisées par deux plans $\times P$ et P' dont les angles approximatifs avec la face A sont : $(A, P) = -55^\circ$ (pour les chaînes $0,0, z$) et $(A, P') = +55^\circ$ (pour les chaînes $1/2, 1/2, z$).

Ces différences sont liées à la diminution de a et à l'augmentation de b entre la forme A et la forme B de chaque sulfate, variations importantes de l'ordre de 8 à 10 %, sauf pour a de $CuSO_4$ (cf. tableau 25); par contre l'accroissement de c est faible.

Tableau 25 : Comparaison des mailles des formes A et B des sulfates anhydres.

	$CuSO_4$	$MgSO_4$	$CoSO_4$	$ZnSO_4$	$FeSO_4$
a_B (Å)	4,82 ₇	4,74 ₂	4,73 ₉	4,76 ₇	4,76 ₅
a_A (Å)	4,97 ₃	5,16 ₂	5,19 ₀	5,21 ₇	5,25 ₂
$\Delta a/a = (a_B - a_A)/a_A$	-2,9%	-8,1%	-8,7%	-8,6%	-9,3%
b_B (Å)	8,40 ₀	8,57 ₅	8,61 ₃	8,58 ₄	8,67 ₁
b_A (Å)	7,73 ₀	7,86 ₃	7,86 ₂	7,84 ₈	7,97 ₈
$\Delta b/b = (b_B - b_A)/b_A$	+8,7%	+9%	+9,5%	+9,4%	+8,7%
c_B (Å)	6,70 ₂	6,69 ₉	6,70 ₅	6,72 ₈	6,77 ₇
c_A (Å)	6,70 ₂	6,47 ₉	6,51 ₅	6,50 ₀	6,59 ₀
$\Delta c/c = (c_B - c_A)/c_A$	0	+3,4%	+2,9%	+3,5%	+2,8%
U_B (Å ³)	271,7	272,4	273,7	275,3	280,0
U_A (Å ³)	257,6	263,0	265,8	266,1	276,1
$\Delta U/U = (U_B - U_A)/U_A$	+5,5%	+3,6%	+3%	+3,5%	+1,4%

* plans de pseudo symétrie des octaèdres (cf. Fig.8).

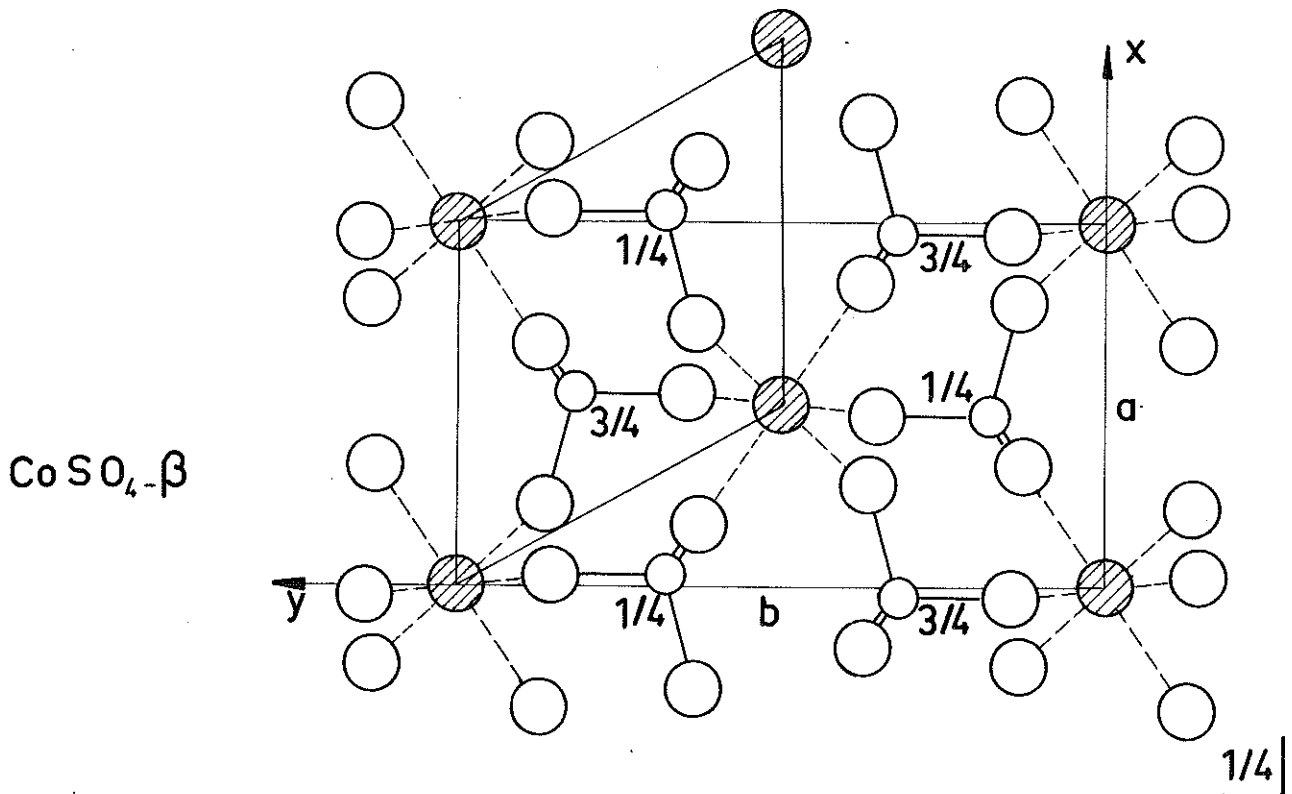
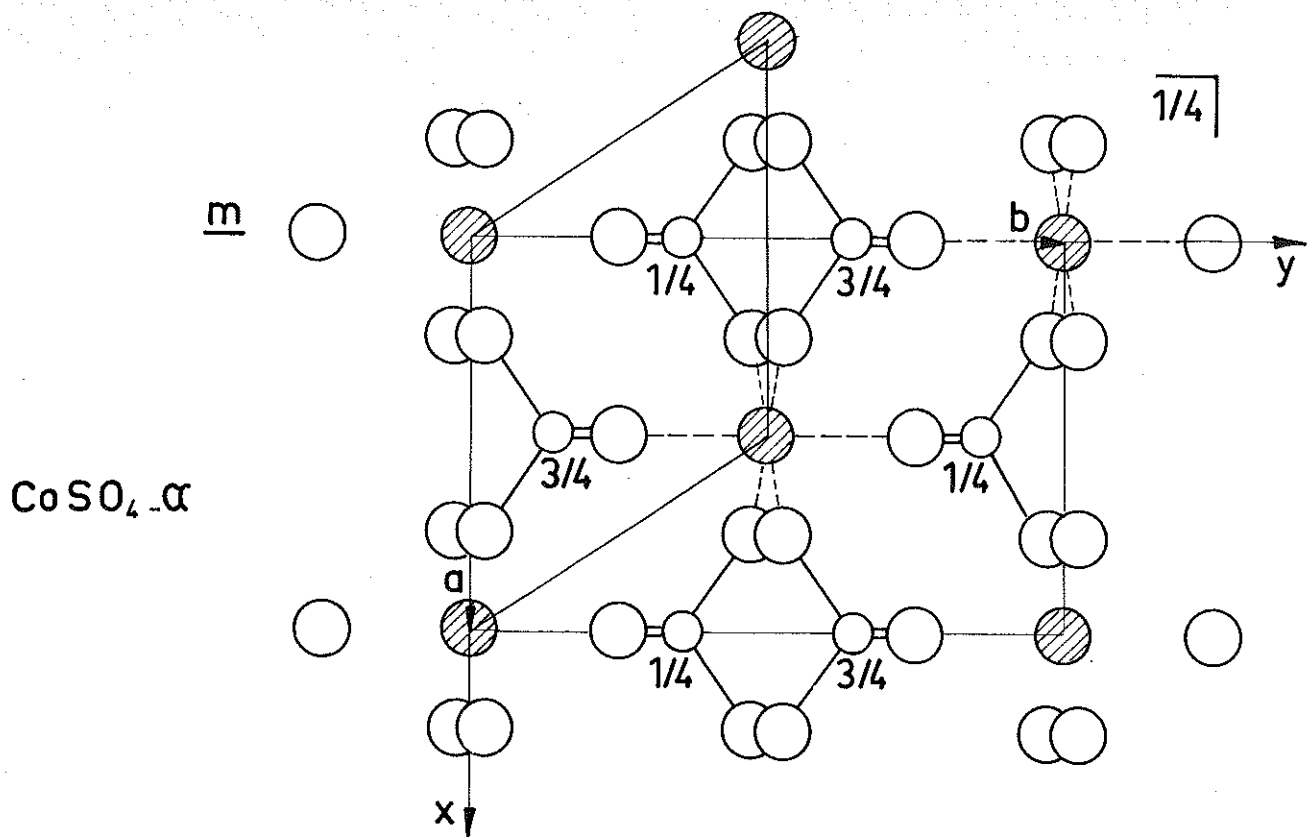


Fig. 9 : Comparaison des structures des formes α et β de CoSO_4 ; projections selon z .

3) Sur le mécanisme de la transformation A→B.

Il est peu probable que la transformation A→B se fasse par rotation d'environ 125° de tous les tétraèdres SO₄.

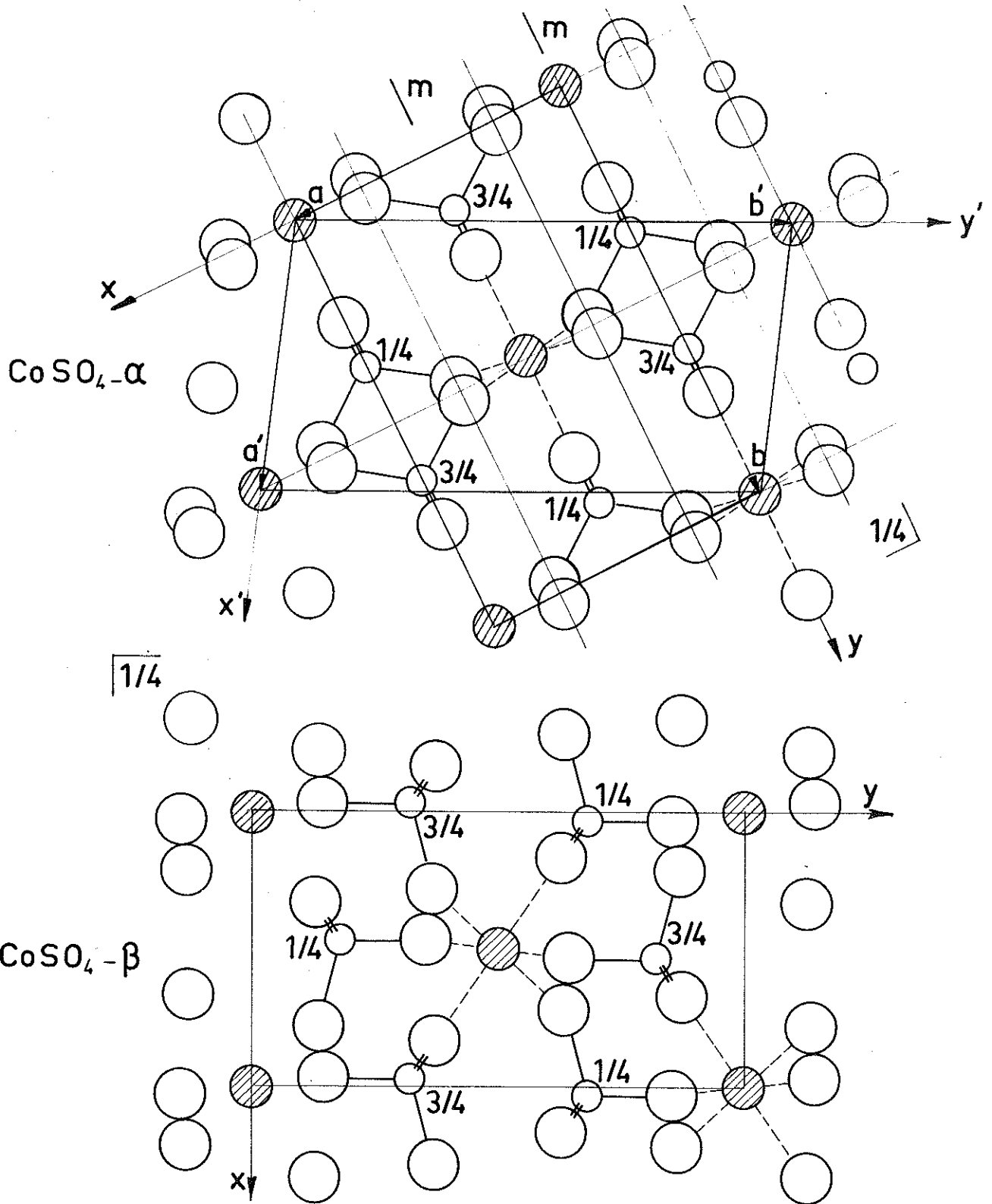
Un mécanisme plus simple est suggéré lorsqu'on compare la maille (primitive) de B à une nouvelle maille de la forme A (décrite jusqu'ici dans un réseau orthorhombique $a\ b\ c$ à bases C centrées); cette nouvelle maille, définie par $\vec{a}' = (\vec{a} + \vec{b})/2$, $\vec{b}' = (-3\vec{a} + \vec{b})/2$, $\vec{c}' = \vec{c}$, est monoclinique ($\gamma' = 96^\circ$) à bases C centrées (cf. Fig.10). Dans cette maille les positions des atomes M ont les mêmes expressions cristallographiques que dans la maille de la structure B; les atomes S ont sensiblement les mêmes positions que ceux de la forme B. Seules, une moitié des tétraèdres SO₄ et les chaînes d'octaèdres d'axe (1/2, 1/2, z') ont des orientations différentes de leurs homologues de la structure B.

Hormis le fait que l'angle γ' est obtus, l'analogie est étroite entre les dimensions homologues de la nouvelle maille de la forme A et celle de la forme B (tableau 26). Les différences Δa sont particulièrement faibles (sauf pour CuSO₄), les Δb sont petits, beaucoup plus que les Δb relatifs aux deux mailles orthorhombiques (tableau 25).

Il est donc possible que la transformation A→B se fasse par une rotation d'environ + 120° autour de l'axe z de la moitié seulement des tétraèdres SO₄, entraînant aussi le réarrangement des octaèdres d'axe (1/2, 1/2, z').

Remarque : Dunitz et Pauling⁽⁸⁰⁾ ont décrit une troisième forme de CoSO₄, notée C, monoclinique (groupe B 2₁/m (C_{2h}²), qui apparaît sous forme de mâcles sur les cristaux de CoSO₄-B. Sa maille (double) à bases B centrées, a les relations suivantes avec celle de CoSO₄-B (décrite selon Pnma) :

$$\vec{a}'_C = \vec{a}_B - \vec{c}_B/5 \quad , \quad \vec{b}'_C = \vec{b}_B \quad , \quad \vec{c}'_C = \vec{c}_B \quad .$$



10: Comparaison de la structure de $\text{CoSO}_4\text{-}\alpha$, décrite en monoclinique et la structure de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$; projections selon Z.
 La structure de la Forme C, selon Dunitz et Pauling (80), est identique à la structure de la forme α , décrite en monoclinique.

Tableau 26 : Comparaison des mailles des formes B (orthorhombiques) et A (description monoclinique) des sulfates anhydres

	CuSO ₄	MgSO ₄	CoSO ₄	ZnSO ₄	FeSO ₄
a_B (Å)	4,82 ₇	4,74 ₂	4,73 ₉	4,76 ₇	4,76 ₅
a'_A (Å)	4,59 ₆	4,70 ₃	4,71 ₀	4,71 ₂	4,77 ₆
$\Delta a/a = (a_B - a'_A)/a'_A$	+ 5 %	+0,8%	+0,6%	+1,2%	-0,2%
b_B (Å)	8,40	8,57 ₅	8,61 ₃	8,58 ₄	8,67 ₁
b'_A (Å)	8,40 ₁	8,68 ₄	8,72 ₁	8,57 ₄	8,83 ₀
$\Delta b/b = (b_B - b'_A)/b'_A$	~ 0	-1,3%	-1,2%	-1,9%	-1,8%
γ'_A ($\gamma_B = 90^\circ$)	95°22'	96°22'	96°38'	96°59'	96°30'

Remarque : Puisque $c'_A = c_A$, les écarts $\Delta c/c$ sont les mêmes que pour les mailles orthorhombiques des formes B et A et figurent au tableau 25. On a aussi $U'_A = U_A$.

Pour comparer plus facilement cette forme C avec les deux autres, nous préférons la décrire dans la représentation $C 2_1/m$ qui implique la permutation cab des axes; d'où

$a_c = 4,75$; $b_c = 8,67$; $c_c = 6,70 \text{ \AA}$; $\gamma_c = 96,4^\circ$;
valeurs proches des paramètres de la forme α (description monoclinique) :

$$a' = 4,71; \quad b' = 8,72_1; \quad c' = 6,51_5 \text{ \AA}; \quad \gamma' = 96^\circ 38'.$$

D'après les paramètres positionnels indiqués par les auteurs (77) nous avons fait une projection de la structure et remarqué que celle-ci présente beaucoup plus d'analogies avec la structure de la forme α qu'avec celle de la forme β . D'ailleurs, l'analogie de C avec la forme α devient plus évidente si on la décrit avec une autre maille monoclinique à bases centrées définie par :

$$\vec{a}_0 = \vec{b}_c/2 - \vec{a}_c/2; \quad \vec{b}_0 = -3\vec{a}_c/2 - \vec{b}_c/2; \quad \vec{c}_0 = \vec{c}_c; \quad \text{on a :}$$

$$a_0 = 5,17; \quad b_0 = 7,92; \quad \gamma_0 = 89,4^\circ.$$

Ces dimensions sont voisines de celles de la maille orthorhombique de la forme α :

$$a_\alpha = 5,19_0; \quad b_\alpha = 7,86_2 \quad (c_\alpha = 6,51_5 \text{ \AA}; \quad \gamma = 90^\circ).$$

Nous concluons que C n'est probablement pas une nouvelle forme de CoSO_4 , mais seulement une description différente de la variété α ; il pourrait cependant s'agir d'une phase intermédiaire instable se formant transitoirement lors de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, ce qui expliquerait les différences au sujet de la température de transition : 432° selon Pistorius (10), 617°C selon Warner (32), 675°C selon Ingraham (86).

Par ailleurs, Dunitz et Pauling (80) signalent une analogie entre les formes α , β et C de CoSO_4 : si l'on ne tient pas compte de l'orientation des tétraèdres SO_4 , les arrangements des atomes de cobalt et de soufre dans les trois formes peuvent être considérés comme basés sur une maille pseudo-hexagonale avec Co en $0,0,0$; $0,0,1/2$; et S, approximativement en $1/3, 2/3, 1/4$ et $2/3, 1/3, 3/4$ (cf. Fig.9). Les structures des trois formes seraient ainsi du type NiAs.

4) Variations des mailles^{*} des sulfates du type $ZnSO_4$ avec les rayons des cations.

a) Rapports des paramètres de réseau (tableau 24).

A la différence des sulfates A, la forme des mailles des sulfates B ne varie guère avec le rayon du cation, ainsi que le montre la constance approximative des rapports des paramètres : c/b reste voisin de 0,78, a/b de 0,55, a/c de $\sqrt{2}/2$, sauf pour $CuSO_4^{**}$.

b) Dimensions des mailles (tableau 27).

L'arête b de $CuSO_4$ est nettement plus courte que celle de $MgSO_4-\beta$, sulfate le plus voisin par le rayon du cation; par contre a est plus grande que ses homologues de tous les autres sulfates de la série B; c n'est supérieure que de peu à c de $MgSO_4-\beta$.^{***}

Le tableau 27 montre en outre que les variations avec le rayon du cation des paramètres a , b et c des autres sulfates sont irrégulières et surtout peu importantes.^{****}

* Selon Pistorius (10) pour $ZnSO_4$ et $FeSO_4-\beta$ et d'après nos mesures pour les autres sulfates.

** Pour $CuSO_4$, $a/b = 0,575 = 0,577 = 1/\sqrt{3}$. Malgré cette coïncidence, $CuSO_4$ n'a pas une structure pseudo-hexagonale décrite avec une maille ortho-hexagonale parce que $(a+b)/2$ n'est pas une translation du réseau orthorhombique qui est primitif. Cependant l'arrangement des atomes Cu et S, seuls, peut être décrit dans une maille pseudo-hexagonale (cf. fin du § E 3).

*** Dans la série des formes A, les paramètres de $CuSO_4$ (cf. Fig. 5) présentent également des écarts importants avec les paramètres homologues des sulfates voisins de lui par les rayons des cations. Par ailleurs, c'est dans le cas de $CuSO_4$ que les dimensions de maille de la forme A sont les plus proches de celles de la forme B (cf. tableau 25).

**** Cependant, l'arête c semble une direction privilégiée de dilatation thermique, comme pour $NiSO_4$ (cf. Chap. I § J 4); dans le cas de $ZnSO_4$, $a = 4,765 + 5,97 \times 10^{-5}t$, $b = 8,582 + 7,3 \times 10^{-5}t - 4 \times 10^{-8}t^2$, $c = 6,721 + 29,5 \times 10^{-5}t$, selon Pistorius (10).

Tableau 27 : Comparaison des mailles des formes A des sulfates MSO₄ (groupe Pb_{III})

	$r(\overset{0}{\Delta}^{++})$ A	$a, \overset{0}{\Delta}a$ A	$\Delta a/a$	$b, \overset{0}{\Delta}b$ A	$\Delta b/b$	$c, \overset{0}{\Delta}c$ A	$\Delta c/c$	$U, \overset{0}{\Delta}U$ A	$\Delta U/U$	$\Delta U(A)$ $\overset{0}{\Delta}^3$
CuSO ₄	(0,69)	4,827		8,400		6,702		271,7		
$\Delta(a,b,c,U)$		-0,085	-1,76%	+0,175	+2,1%	-0,003	-0,04%	+0,7	+0,26%	+5,4
MgSO ₄ -B	0,70	4,742		8,575		6,699		272,4		
$\Delta(a,b,c,U)$		-0,003	-0,06%	+0,038	+0,44%	+0,006	+0,09%	+1,3	+0,48%	+2,8
CoSO ₄ -B	0,73	4,759		8,613		6,705		273,7		
$\Delta(a,b,c,U)$		+0,028	+0,6%	-0,029	-0,34%	+0,024	+0,36%	+1,6	+0,58%	+0,3
ZnSO ₄	0,74	4,767		8,584		6,729		275,3		
$\Delta(a,b,c,U)$		-0,002	-0,04%	+0,087	+1,01%	+0,048	+0,71%	+4,7	+1,71%	+10
FeSO ₄ -B	0,76	4,765		8,671		6,777		280,0		
$\Delta U(Fe-Cu)$								+8,3		+18,5

$$\Delta a/a = \frac{a(MgSO_4-B) - a(CuSO_4)}{a(CuSO_4)}, \text{ etc } \dots$$

$$\Delta U(A) = U(Fe-Cu) = U(FeSO_4) - U(CuSO_4)$$

$\Delta U(A)$: relatifs aux formes A des sulfates.

c) Volumes réticulaires (tableau 27).

Seuls les volumes croissent de CuSO_4 à FeSO_4 , mais assez faiblement, sauf entre ZnSO_4 et FeSO_4 . L'augmentation de volume est beaucoup plus importante pour les formes A que pour les formes B : $18,5 \text{ \AA}^3$ de CuSO_4 à FeSO_4 , contre $8,3 \text{ \AA}^3$.

La structure du type ZnSO_4 semble donc généralement bien supporter, sans déformation ni dilatation importantes de la maille un accroissement de la taille de l'ion métallique. Cependant, la différence entre les deux rayons extrêmes des cations n'est que de $0,07 \text{ \AA}$ dans les sulfates B alors que, dans les sulfates A, la différence entre les extrêmes est beaucoup plus grande : $0,265 \text{ \AA}$.

La structure du type ZnSO_4 ne semble donc exister que pour les faibles rayons des cations (Ni^{++} étant cependant exclu).

5) Nature des liaisons M-O.

a) Dans les sulfates du type ZnSO_4 les distances métal-oxygène (cf. tableau 17) sont de trois sortes : $d(\text{M}-\text{O}_{\text{I}}) > d(\text{M}-\text{O}_{\text{II}}) > d(\text{M}-\text{O}_{\text{III}})$. Seules les distances $\text{M}-\text{O}_{\text{II}}$ sont voisines de la somme des rayons ioniques de M^{++} et de O^- . Le fait que les distances $\text{M}-\text{O}_{\text{III}}$ soient nettement plus petites que $r(\text{M}^{++}) + R(\text{O}^-)$, la différence étant supérieure à $0,10 \text{ \AA}$ (sauf dans le cas de MgSO_4), conduit à envisager un caractère covalent important pour les liaisons correspondantes.

La covalence est souvent invoquée dans le cas de Cu-II dont l'octaèdre de coordination est toujours déformé, généralement allongé : Cu-II forme avec ses voisins quatre liaisons courtes coplanaires et deux liaisons longues. On explique cette disposition soit par l'effet Jahn-Teller (la déformation quadratique avec $c/a > 1$ est liée au dédoublement du sous-niveau e_g en deux niveaux d'énergie, le plus bas étant celui de l'orbitale $d(z^2)$ et le plus haut celui de l'orbitale $d(x^2-y^2)$ qui n'est alors occupée que par un seul électron, ce qui diminue l'effet d'écran des électrons d

sur les quatre ligandes du plan xy), soit par la formation de quatre liaisons covalentes au moyen de l'hybridation dsp^2 des orbitales externes de Cu-II.

Mais ces théories n'expliquent pas l'inégalité $d(\text{Cu-O}_{\text{III}}) < d(\text{Cu-O}_{\text{II}})$ dans CuSO_4 et ne peuvent pas s'appliquer aux cations des autres sulfates de la série, en particulier au magnésium qui ne possède pas de niveau 2d, ni au zinc dont la sous-couche 3d, complète, est stable. D'ailleurs les distances M-O_{II} sont compatibles avec une nature ionique des liaisons correspondantes.

b) Seules donc les deux liaisons M-O_{III} de l'octaèdre peuvent être covalentes, hypothèse soutenue par les conclusions de Durrant et Durrant ⁽²⁶⁾ selon lesquels, dans les sulfates anhydres de Mg, Zn et Co, chaque cation est uni par des liaisons de coordinence à deux atomes O, donneurs. Nous pensons que ces liaisons peuvent s'établir au moyen d'orbitales hybrides digonales sp de l'atome métallique; en effet ce type d'hybridation a été signalé dans des composés du magnésium et du zinc ⁽²⁶⁾; en outre, ne faisant pas intervenir d'orbitale d, il n'est pas en contradiction avec le moment paramagnétique élevé ($5,2\mu_B$ par Co) de $\text{CoSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁵⁸⁾.

Les liaisons M-O_{III} ne sont cependant que partiellement covalentes en raison de la différence d'électronégativité des éléments liés qui leur donne un certain caractère ionique ⁽²⁷⁾. Dans le cas de ZnSO_4 , les électronégativités de O et de Zn sont, respectivement, 3,5 et 1,6 ⁽²⁷⁾. A leur différence de 1,9 correspond un taux de caractère ionique de 59% ⁽²⁷⁾ des liaisons Zn-O_{III} , entraînant pour chacune d'elles un transfert de charges de -0,59 vers O_{III} et de +0,59 vers Zn dont la charge résiduelle est ainsi : + 1,18.

Le cation $\text{Zn}^{1,18+}$ peut donc exercer des liaisons ioniques avec les quatre autres atomes d'oxygène de l'octaèdre, chargés négativement.

c) Cet essai d'interprétation des liaisons est valable pour les sulfates isotypes de $ZnSO_4$, mais avec des degrés divers d'ionicté des liaisons $M-O_{III}$. Ainsi, Mg étant, dans le groupe (Mg, Zn, Fe, Co, Cu), l'élément dont la différence d'électronégativité avec l'oxygène est la plus grande, $3,5 - 1,2 = 2,3$ ⁽²⁷⁾, le taux d'ionicté, 73% ⁽²⁷⁾, des liaisons $Mg-O_{III}$ est le plus élevé dans la série; les distances $Mg-O_{III}$ doivent donc être, parmi les $M-O_{III}$, les plus proches de $r(M^{++}) + R(O^-)$; effectivement $d(Mg-O_{III}) = 1,99 \text{ \AA}$ ⁽⁸²⁾, alors que $r(Mg^{++}) + R(O^-) = 2,02 \text{ \AA}$.

Dans $CuSO_4$ les deux courtes distances $Cu-O_{III}$ peuvent s'expliquer aussi bien par un effet Jahn-Teller ⁽⁸⁷⁾ que par la covalence. La théorie ⁽⁸⁸⁾ permet de prévoir en effet qu'une déformation de l'octaèdre aura lieu pour lever la dégénérescence du sous-niveau e_g , mais ne peut décider entre les deux possibilités, $c/a < 1$ qui déstabilise l'orbitale $d(z^2)$ et $c/a > 1$ qui déstabilise $d(x^2 - y^2)$. En fait la déformation quadratique avec $c/a > 1$ est la plus fréquente; cependant, la déformation $c/a < 1$ a été reconnue dans les composés $M'CuF_3$ ($M' =$ métal alcalin) et K_2CuF_4 ; on observe alors deux liaisons $Cu-F$ courtes et quatre longues ⁽⁸⁸⁾: 1,95 et 2,08 \AA respectivement dans K_2CuF_4 ⁽⁸⁹⁾. Ce dernier type d'effet Jahn-Teller, s'il intervient dans $CuSO_4$, peut expliquer la valeur faible des deux distances $Cu-O_{III}$ de l'octaèdre CuO_6 .

6) Autres composés isotypes de $ZnSO_4$.

Les seuls composés signalés comme devant avoir des structures du type $ZnSO_4$ sont les variétés ordinaires des séléniates anhydres de Mg, Mn, Co et Cu dont les paramètres de réseau et le groupe d'espace (Pbnm) ont été déterminés par Snyman et Pistorius ⁽⁶⁸⁾, le séléniate de zinc ⁽⁹⁰⁾ et le perchlorate de lithium, $LiClO_4$ ⁽⁷⁸⁾.

FORME ORDINAIRE DU SULFATE ANHYDRE DE CADMIUM, $\text{CdSO}_4-\alpha$.

Nous avons noté (Chap. I, § H) que la forme commune du sulfate de cadmium anhydre, $\text{CdSO}_4-\alpha$, est stable entre 145°C , température de décomposition totale du monohydrate, et 800°C environ où elle se transforme en la variété β .

Avant notre étude, des dépouillements de diagrammes de poudre de $\text{CdSO}_4-\alpha$ avaient pris place dans plusieurs publications (21)(63) mais aucun d'eux n'était interprété.

A. INDEXATION ET DETERMINATION DE LA MAILLE (62).

Nous avons indexé un diffractogramme de poudre de $\text{CdSO}_4-\alpha$ dans une maille orthorhombique, pseudo-quadratique :

$$a = 4,71_{\pm 3} \text{ \AA} , \quad b = 4,69_{\pm 3} \text{ \AA} , \quad c = 6,55_{\pm 4} \text{ \AA} ; \quad U = 145,1 \text{ \AA}^3.$$

Le tableau 28 montre le bon accord entre les distances réticulaires calculées suivant ces valeurs et observées.

La densité mesurée de CdSO_4 étant $4,69_1$ (34), le nombre Z de "molécules" par maille devait être 1,965, c'est-à-dire 2. Avec $Z = 2$, la densité théorique est : $D_x = 4,77$.

B. POSITIONS DES ATOMES Cd et S.

La maille contient donc deux atomes Cd, deux atomes S et huit atomes d'oxygène.

k l	I_0	d_o (Å)	d_c (Å)	h k l	I_0	d_o (Å)	d_c (Å)
1 0	20	4,7 ₁	4,6 ₉₈	0 3 2	1	1,41 ₂₁	1,41 ₃₀
0 1	46	3,8 ₃	3,8 ₂₆	3 1 2	20	1,356 ₀	1,356 ₂
1 1			3,8 ₁₈	2 0 4			
1 0	100	3,3 ₂₈	3,3 ₂₇	0 2 4	14	1,34 ₄₈	1,343 ₇
0 2	85	3,2 ₈₁	3,2 ₇₇	2 2 3	15	1,323 ₂	1,323 ₄
1 1	91	2,9 ₇₁	2,9 ₆₆	2 3 0	5	1,304 ₇	1,304 ₂
1 2	5	2,68 ₇₅	2,68 ₇₅	2 1 4			1,293 ₂
0 0	35	2,35 ₅₇	2,35 ₆₇	1 2 4	11	1,292 ₄	1,292 ₃
2 0			2,34 ₉₂	2 3 1	3	1,278 ₄	1,279 ₀
1 2	53	2,33 ₆₃	2,33 ₄₃	3 0 3			1,275 ₄
2 1	38	2,21 ₁₆	2,21 ₁₂	0 3 3	2	1,274 ₀	1,272 ₇
1 0	36	2,10 ₃₅	2,10 ₆₂	1 0 5			1,262 ₇
2 0			2,10 ₁₉	0 1 5	4	1,262 ₃	1,262 ₄
1 1	25	2,00 ₆₄	2,00 ₅₃	3 1 3			1,230 ₈
0 3	30	1,98 ₂₄	1,98 ₁₇	1 3 3	25	1,228 ₇	1,228 ₆
1 3			1,98 ₀₇	1 1 5	5	1,219 ₂	1,219 ₄
0 2	35	1,91 ₃₇	1,91 ₃₀	2 3 2	10	1,212 ₀	1,212 ₁
2 2			1,90 ₉₀	4 0 0	3	1,178 ₀	1,178 ₂
1 3	29	1,82 ₆₈	1,82 ₆₀	0 4 0	3	1,173 ₈	1,174 ₄
1 2	31	1,77 ₀₅	1,77 ₁₈	0 2 5			1,144 ₅
2 2			1,76 ₉₄	4 1 0	8	1,144 ₀	1,142 ₈
2 0	3	1,663 ₈	1,663 ₅	4 1 1			1,125 ₈
0 4	14	1,638 ₇	1,638 ₃	1 4 1	6	1,122 ₁	1,122 ₇
2 1	33	1,612 ₅	1,612 ₅	3 2 3			1,121 ₁
2 3	20	1,600 ₀	1,599 ₅	2 1 5			1,112 ₇
3 0	2	1,566 ₀	1,566 ₀	1 2 5	4	1,112 ₃	1,112 ₁
1 4	2	1,54 ₅₆	1,54 ₆₉	3 3 0			1,109 ₀
0 1	9	1,527 ₂	1,527 ₈	4 0 2	10	1,108 ₉	1,108 ₇
1 3	10	1,516 ₂	1,516 ₂	0 4 2			1,105 ₁
2 3			1,514 ₆	3 1 4	21	1,102 ₁	1,102 ₂
1 0	10	1,489 ₅	1,489 ₈	1 3 4			1,100 ₆
1 4	16	1,469 ₆	1,469 ₈	3 3 1			1,093 ₅
1 1	36	1,45 ₀₂	1,452 ₆	0 0 6	23	1,093 ₃	1,092 ₂
3 1			1,449 ₂				

Remarque : L'orientation des axes de la maille correspond à la représentation du groupe d'espace $Pmn2_1-(C_2^v)$. Les indices des réflexions fortes sont soulignés. Technique : diffractomètre avec monochromateur ; radiation $K\alpha_1$ du cobalt.

1) Les mesures d'intensités, bien qu'imprécises en raison d'empiètements de raies sur le diffractogramme, nous ont cependant permis d'effectuer, au moyen du photosommateur de von Eller, des projections de Patterson (hk0), (0kl) et (h0l) qui révèlent les positions approximatives des atomes les plus diffusants :

$$\begin{aligned} \text{Cd} &: 0, 1/8, 0 \quad \text{et} \quad 1/2, 7/8, 1/2 \quad ; \\ \text{S} &: 0, 3/8, 1/2 \quad \text{et} \quad 1/2, 5/8, 0 \quad . \end{aligned}$$

2) Les absences systématiques des réflexions (h0l) avec h+1 impair conduisent aux groupes d'espace possibles :

$$\text{Pmmn}-(D_{2h}^{13})^* \quad \text{et} \quad \text{Pmn}2_1-(C_{2v}^7) \quad \left[\text{ou encore} \quad \text{P}2_1\text{nm}-(C_{2v}^7) \right] .$$

Cd et S peuvent occuper des positions spéciales de ces groupes. Dans une courte communication⁽⁹¹⁾ nous avons indiqué comme groupe le plus probable Pmmn. Ce groupe, avec la représentation Pmmn, a aussi été assigné à CdSO₄ et à HgSO₄ par Kokkoros et al.⁽⁹²⁾ (qui ont montré l'isotypie de ces deux sulfates) et à HgSO₄ par Aurivillius et al.⁽⁹³⁾. (Les paramètres de réseau⁽⁹²⁾ de CdSO₄ figurent au tableau 29).

3) Cependant, dans le groupe Pmmn (comme dans Pmn2₁), l'existence de miroirs perpendiculaires à l'axe des x et distants de $a/2 = 2,357 \text{ \AA}$ ne permettait pas de placer les atomes d'oxygène. Dans notre publication⁽⁶²⁾ nous n'avons donc mentionné que les paramètres des atomes Cd et S auxquels nous avons assigné, dans le groupe P2₁22₁-(D₂³), respectivement les positions spéciales 2a et 2b qui entraînent la condition h+1 = 2n pour les réflexions h0l.

* Pmmn se déduit de la représentation "standard" Pmmn par la permutation a**̄**b (29).

Tableau 29 : Maille et groupe d'espace de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Z=2) d'après diverses études.

Références	Paramètres de réseau*			U (\AA^3)	D_x (g/cm^3)	Groupe
	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)			
COING-BOYAT (91)	c=6,55 \pm 0,004	b=4,69 \pm 0,003	a=4,71 \pm 0,002	145,1	4,77	Pmmm - (D_{2h}^{13})
KOKKOROS et al. (92)	b=6,56 \pm 0,0015	c=4,69 \pm 0,001	a=4,70 \pm 0,001	145,05	4,757	Pmmm - (D_{2h}^{13})
COING-BOYAT (62)	c=6,55 \pm 0,004	b=4,69 \pm 0,003	a=4,71 \pm 0,003	145,1	4,77	P2 $_1$ 22 $_1$ - (D_2^3)
KOKKOROS et al. (12)	c=6,56 \pm 0,0007	a=4,70 \pm 0,0005	b=4,72 \pm 0,0005	145,85	4,747	Pn2 $_1$ m - (C_{2v}^7)
SWANSON et al. (85)	b=6,5590	c=4,7012	a=4,7174	145,46	4,759	Pmmm - (D_{2h}^{13})

* Les paramètres de réseau sont rangés dans l'ordre (a,b,c) correspondant à la représentation "standard" Pm2 $_1$ du groupe C $_2^v$ (29).

4) Par la suite, notre attention a été attirée par une étude de Bonafacic (94) qui, ayant constaté que les cristaux de HgSO_4 présentent un fort effet piézo-électrique, a rejeté le groupe centro-symétrique Pmmn et a décrit ce sulfate dans le groupe hémicentre $\text{P2}_1\text{mn}-(\text{C}_{2v}^7)$. Il n'a mentionné que les paramètres des atomes Hg et S. Exprimées dans la représentation "standard" Pmn2_1 du groupe, les coordonnées de ces atomes, tous situés dans l'unique position spéciale $2a (0, y, z ; 1/2, \bar{y}, 1/2+z)$, sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Hg} &: 0, 0,175, 0 ; 1/2, 0,825, 1/2 ; \\ \text{S} &: 0, 0,738, 1/2 ; 1/2, 0,262, 0 . \end{aligned}$$

C. ELABORATION D'UN MODELE DE STRUCTURE DANS LE GROUPE Pmn2_1 .

Ayant vérifié que $\text{CdSO}_4-\alpha$ est isotype de HgSO_4 (il devait donc appartenir au même groupe d'espace), nous avons utilisé les conditions imposées par la symétrie du groupe Pmn2_1 pour élaborer un modèle de structure de $\text{CdSO}_4-\alpha$.

1) Pour décrire $\text{CdSO}_4-\alpha$ dans la représentation Pmn2_1 du groupe C_{2v}^7 , il convient de faire subir à ses éléments structuraux la permutation $\bar{c}ba$.

- Les paramètres de réseau sont ainsi :
 $a = 6,55_3 ; b = 4,69_8 ; c = 4,71_3 \text{ \AA}$;
 alors que ceux de HgSO_4 (88) sont :
 $a = 6,58 ; b = 4,78 ; c = 4,82 \text{ \AA}$.

- Les nouvelles expressions des positions des atomes Cd et S sont :

$$\begin{array}{l} \text{Cd} \left\{ \begin{array}{l} 0, 1/8, 0 \\ 1/2, 7/8, 1/2 \end{array} \right. \quad \text{c'est-à-dire} \left\{ \begin{array}{l} 0, y, z \\ 1/2, \bar{y}, 1/2+z \end{array} \right. \quad \text{avec} \left\{ \begin{array}{l} y = 0,125 \\ z = 0 \end{array} \right. \\ \\ \text{S} \left\{ \begin{array}{l} 1/2, 3/8, 0 \\ 0, 5/8, 1/2 \end{array} \right. \quad \text{c'est-à-dire} \left\{ \begin{array}{l} 1/2, \bar{y}, 1/2+z \\ 0, y, z \end{array} \right. \quad \text{avec} \left\{ \begin{array}{l} y = 0,625 \\ z = 0,50 \end{array} \right. \end{array}$$

2) Donc Cd et S occupent les positions 2a du groupe $Pmn2_1$; ils résident dans des miroirs perpendiculaires à l'axe des x. Les quatre atomes O d'un tétraèdre SO_4 doivent admettre le miroir contenant S comme élément de symétrie ; deux de ces atomes, O_{III} et O'_{III} , doivent être situés de part et d'autre de ce plan en position générale 4b ($x, y, z ; \bar{x}, y, z ; 1/2-x, \bar{y}, 1/2+z ; 1/2+x, \bar{y}, 1/2+z$) ; les deux autres O_I et O_{II} , doivent avoir leurs centres dans ce miroir, c'est-à-dire être chacun en position spéciale 2a.

A la suite d'essais basés sur des considérations stériques, nous avons adopté les paramètres indiqués au tableau 30.

Nous nous proposons de les affiner par moindres carrés quand Bonafacic fit, sur la structure d' $HgSO_4$, une communication dans un congrès ⁽¹¹⁾, suivie d'une publication ⁽⁹⁵⁾ et de la parution d'un article de Kokkoros et al. ⁽¹²⁾ sur $HgSO_4$ et $CdSO_4$.

Tableau 30 : Paramètres atomiques de $CdSO_4-\alpha$

Atomes	Positions	Kokkoros et R. ⁽¹²⁾	Coing-Boyat
2 Cd	2a(0,y,z)	0 ; 0,143 ; 0	0 ; 0,125 ; 0
2 S	2a	0 ; 0,671 ; 0,500	0 ; 0,625 ; 0,50
2 O_I	2a	0 ; 0,347 ; 0,398	0 ; 0,31 ; 0,44
2 O_{II}	2a	0 ; 0,715 ; 0,802	0 ; 0,68 ; 0,82
4 O_{III}	4b(x,y,z)	0,810 ; 0,799 ; 0,345	0,815 ; 0,750 ; 0,36

D. STRUCTURE DE $\text{CdSO}_4 - \alpha$ SELON KOKKOROS et RENTEZEPERIS (12).

1) Ces auteurs, au moyen de monocristaux, ont établi les structures de CdSO_4 et de HgSO_4 , terminant par un affinement la détermination des positions atomiques. Revenant sur leurs premières conclusions (92) ils ont rejeté le groupe D_{2h}^{13} pour les mêmes raisons que nous (cf. § B. 3) et ont retenu le groupe $\text{Pn}2_1\text{m} - (\text{C}_{2v}^7)$ déjà adopté par Bonefacic puis par nous-mêmes.

Pour comparer plus facilement leur structure de $\text{CdSO}_4 - \alpha$ avec notre propre modèle, nous présentons leurs résultats selon la représentation $\text{Pmn}2_1$ du groupe et avec notre choix de l'origine ; pour cela nous avons dû retrancher $(0, 1/4, 1/4)$ aux coordonnées atomiques qu'ils indiquent puis effectuer la permutation cab.

Le tableau 30 montre que les paramètres que nous avons proposés ne sont pas fondamentalement distincts de ceux qu'ils ont déterminés ; il s'agit bien de la même structure.

2) Les distances interatomiques calculées au moyen des paramètres de réseau * et de position (12) sont :

- Dans les tétraèdres SO_4 :	S-O _I	: 1,59 ₈	Å ^o
	S-O _{II}	: 1,44 ₀	Å ^o
	S-2O _{III}	: 1,54 ₅	Å ^o
- Dans les polyèdres de coordination de Cd :			
. Proches voisins	Cd-O _I	: 2,11	Å ^o
	Cd-O _{II}	: 2,22	Å ^o
	Cd-2O _{III}	: 2,18	Å ^o
. Seconds voisins	Cd-2O ^{II} _{III}	: 2,61	Å ^o **
. Moyenne des 6 distances	Cd-O	: 2,32	Å ^o **

* Les paramètres de réseau selon Kokkoros et al. (12) figurent au tableau 29 ainsi que ceux que Swanson et al. (85) ont déterminé d'après un diffractogramme de poudre.

** Valeurs calculées par nous.

. Angles des liaisons (proches voisins)	$O_I - Cd - O_{II}$: 142,5°
	$O_I - Cd - O_{III}$: 103,7° (2x)
	$O_{II} - Cd - O_{III}$: 88,6° (2x)
	$O_{III} - Cd - O'_{III}$: 137,8°

E. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE $CdSO_4 - \alpha'$ (Fig. 11).

1) Selon Kokkoros et Rentzeperis (12), les quatre voisins O d'un atome Cd forment un tétraèdre très déformé, aplati par "compression" suivant une rangée $[011]$ ou $[0\bar{1}1]$, et tordu de telle façon que la bissectrice de l'angle ($O_{III} - Cd - O'_{III}$) n'a pas la même direction que celle de ($O_I - Cd - O_{II}$).

Les groupements CdO_4 n'ont entre eux aucun sommet commun ; ils n'ont chacun que des sommets communs avec quatre tétraèdres SO_4 .

2) Remarque sur la coordinence de Cd.

Dans la forme hautes températures, β , de $CdSO_4$ (cf. chap. I, § E), la coordinence des atomes Cd est six ; or, le volume moléculaire de cette forme est de $311/4 = 77,75 \text{ \AA}^3$ alors que celui de la forme α est de $145,1/2 = 72,55 \text{ \AA}^3$, plus faible de $5,2 \text{ \AA}^3$; $CdSO_4 - \alpha$ est donc plus compact que la forme β ; par conséquent les atomes Cd doivent avoir d'autres voisins assez proches qui augmentent leur coordinence. En effet, Cd a deux seconds voisins : deux O_{III} à la distance de 2,61 Å.

La moyenne des 6 distances Cd-O est de 2,32 Å, proche de la longueur moyenne observée des liaisons Cd-O pour la coordinence 6 de Cd : $2,346 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (29). Les six atomes O forment un polyèdre qui peut difficilement être assimilé à un octaèdre. En fait, on peut considérer l'arrangement des atomes d'oxygène dans $CdSO_4 - \alpha$ comme un empilement de pseudo-cubes centrés dont les

atomes O_{III} occupent les sommets et les O_I et O_{II} , alternativement, les centres approximatifs (cf. Fig. 11). Nous avons déjà noté que les atomes O ont un arrangement de ce type dans les structures du type $ZnSO_4$ (cf. Chap. II, § E,1,d). Dans le cas présent, si les atomes de soufre occupent à peu près des interstices tétraédriques normaux de cet arrangement, par contre, à la différence des atomes Zn dans $ZnSO_4$, les atomes Cd occupent non pas des lacunes octaédriques aplaties, mais des interstices tétraédriques assez difformes. Les deux O_{III} à 2,61 Å qui complètent à six la coordinence de Cd forment avec les deux O_{III} proches voisins une face de pseudo-dèbe.

F. RESUME.

Nous avons indexé le diagramme de poudre de $CdSO_4-\alpha$, déterminé les paramètres de la maille orthorhombique, les positions approximatives des atomes Cd et S et, à la suite du premier travail de Bonafacic ⁽⁹⁴⁾ sur $HgSO_4$, élaboré dans le groupe $Pmn2_1$ un modèle de structure qui s'est avéré proche de la structure réelle ⁽¹²⁾. Nous avons en outre montré que la coordinence des atomes Cd est plutôt six que quatre.

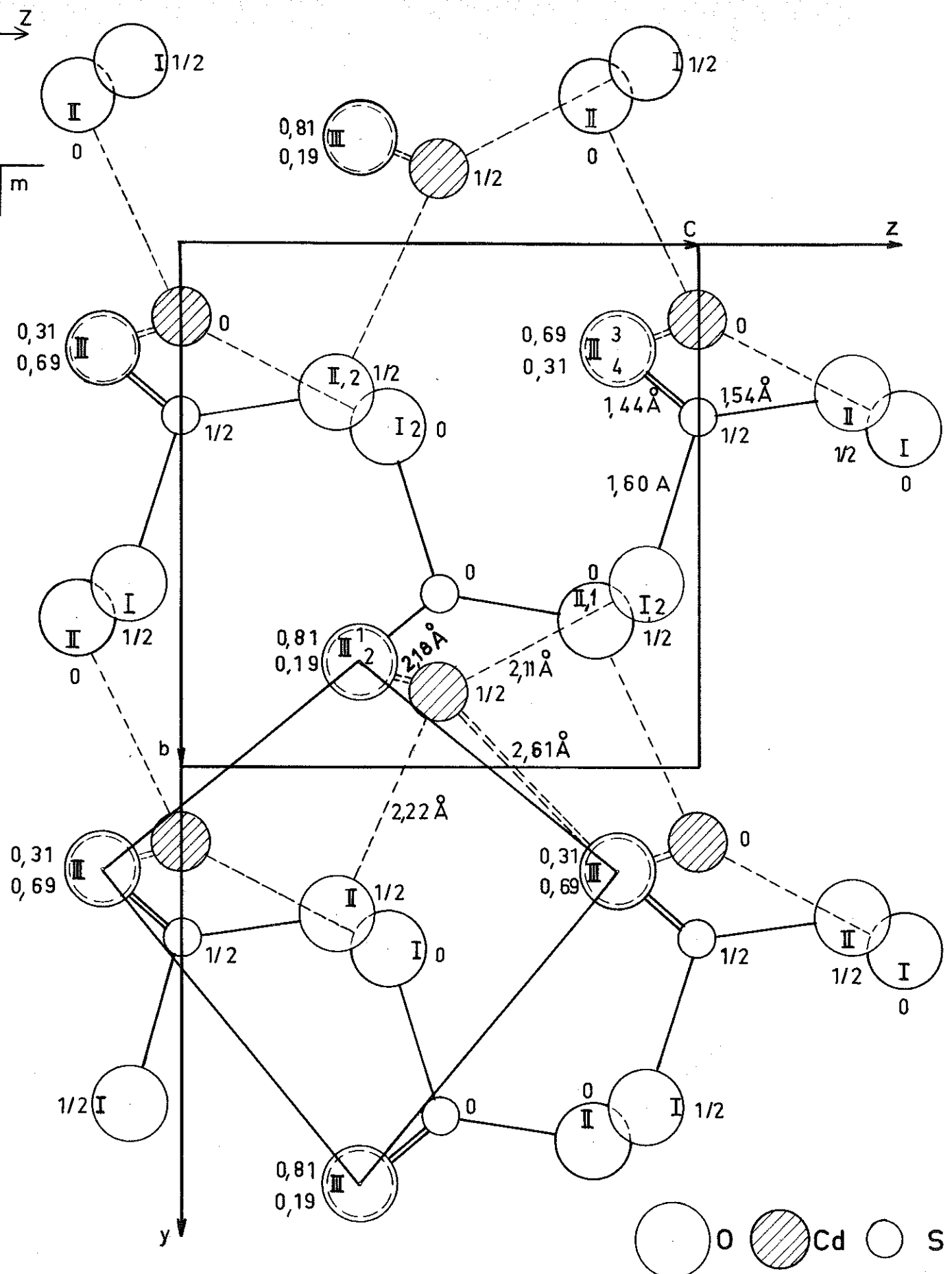


Fig. 11 : Structure de $CdSO_4-\alpha$

Chapitre IV

SULFATES ANHYDRES MIXTES

Il nous a paru intéressant d'étudier la miscibilité entre eux des sulfates anhydres. La solubilité réciproque de composés très voisins comme les sulfates de cobalt et de magnésium ne faisait pas de doute, mais nous voulions savoir si leur solution cristallisait dans la forme \mathcal{A} (groupe d'espace Cmc₂m, type de structure CrVO₄), dans la forme \mathcal{B} (Pbnm, type ZnSO₄) ou dans les deux.

Par ailleurs, si les composés mixtes équimoléculaires présentent une phase ordonnée, celle-ci est susceptible d'être ferromagnétique, dans le cas de sulfates de métaux de transition.

En outre, il importait de voir si la stabilité des formes est conditionnée par l'encombrement des cations métalliques ou par leur nature et quelle est l'influence de la température.

Nous n'avons pas encore étudié toutes les combinaisons possibles des sulfates "magnésiens" pris deux à deux.

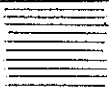




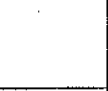





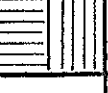
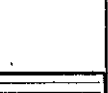




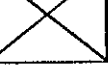

Le tableau A indique les solutions solides équimoléculaires que nous avons obtenues.

A. PREPARATION.

La solution solide de deux sulfates doit se former d'autant plus aisément que le mélange initial est plus homogène.

Pour cela, nous préparons généralement nos échantillons à partir d'une solution aqueuse des deux sulfates dans les proportions convenables ; le mélange est parfaitement homogène. Cette solution est mise à évaporer au bain de sable, puis le résidu solide est broyé longuement.

L'échantillon est alors placé dans un four, pendant une journée environ, à une température permettant la formation du

(M^{++})	M	Ni	Cu	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Cd
,68 ₅	Ni								
,69	Cu								
,70	Mg								
,73	Co								
,74	Zn								
,76	Fe								
,83	Mn								
,95	Cd								

Formes *B*
(groupe Pbnm)

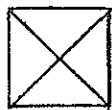
Formes *A* (groupe Cmcm)



Sulfates purs, formes *A*



Sulfates purs, formes *B*



Ne sont indiquées que les formes stables à la pression atmosphérique

Sulfates mixtes obtenus : formes *A* et : formes *B*.

Tableau B : Préparation des sulfates mixtes $(M_x, M_{1-x}^I) SO_4$.

$(M_x, M_{1-x}^I) SO_4$	Matières premières	Formation des mono-hydrates	Formation de la solution \mathcal{A}	Formation de la solution \mathcal{B}	Décomposition du sulfate mixte	Produits de la dissociation
$(Ni_{0,5}, Mg_{0,5}) SO_4$	$NiSO_4, 7H_2O$ $MgSO_4, 7H_2O$	200°C 4h	400°C 15h		550 à 600°C 50h	$(Mg_{0,9}, Ni_{0,1}) SO_4 - \beta$ + NiO
$(Ni_{0,5}, Co_{0,5}) SO_4$	$NiSO_4, 7H_2O$ $CoSO_4, 7H_2O$	190°C 10h	400°C 15h			
$(Ni_{0,5}, Mn_{0,5}) SO_4$	$NiSO_4, 7H_2O$ $MnSO_4, 1H_2O$	120°C 10h	400°C 15h 920°C 20h (ampoule scellée)			
$(Ni_{0,4}, Cd_{0,6}) SO_4$	$NiSO_4, 7H_2O$ $CdSO_4, \frac{8}{3}H_2O$		640°C 70h		640°C 70h	$(Ni_{0,4}, Cd_{0,6}) SO_4 - \mathcal{A}$ + NiO + ϵ $CdSO_4 - \alpha$
$(Co_{0,5}, Mg_{0,5}) SO_4$	$CoSO_4, 7H_2O$ $MgSO_4, 7H_2O$	210°C 15h	320°C 15h	520°C 11j 600°C 15j	650°C 15h 750°C 5j	Co_3O_4 Co_3O_4 et $MgSO_4 - \beta$
$(Cd_{0,5}, Co_{0,5}) SO_4$	$CdSO_4, \frac{8}{3}H_2O$ $CoSO_4, 7H_2O$		520°C 6j 680°C 15h (ampoule scellée)			
$(Cd_{0,5}, Mn_{0,5}) SO_4$			600°C 24h			

sulfate monohydraté mixte (de 120° à 200° suivant les cas). Le produit est ensuite broyé finement.

Il est enfin porté dans un four à une température aussi élevée que possible mais cependant inférieure à la zone de décomposition de celui des deux sulfates composants qui est le moins stable ; ce traitement dure au moins 15 heures.

Cette méthode a été employée récemment par Pannetier et al. (45 bis).

Quelquefois il est nécessaire de poursuivre le traitement à une température plus élevée ; le produit est alors placé dans une ampoule de silice scellée.

Les conditions de préparation des divers sulfates mixtes obtenus sont indiquées dans le tableau B.

Dans plusieurs cas les échantillons ont été refroidis lentement dans le but de faire apparaître la phase ordonnée.

B. ETUDE RADIO-CRISTALLOGRAPHIQUE.

Nos produits, toujours obtenus sous forme de poudre, ont été étudiés au moyen des techniques habituelles, indiquées dans le tableau C :

- diffractogrammes ("Diff. $\lambda K\alpha_1$ Co" : à la radiation $K\alpha_1$ du cobalt isolée par un monochromateur);
- clichés de chambres à focalisation modèle Guinier
"Ch. foc. 360, $\lambda K\alpha$ Fe" : chambre de 360 mm de circonférence et radiation $K\alpha_2$ du fer) ;
- clichés de Debye-Scherrer ("D.-S. 240, $\lambda K\alpha$ Fe" : chambres de 240 mm et radiation $K\alpha_2$ du fer).

	M	Ni	Mg	Co	Mn	Cd
Ni	a (Å) b " c " U (Å ³)	5,15 ₄ 7,83 ₃ 6,33 ₄ 255,7				
Mg	a (Å) b " c " U (Å ³)	5,15 ₂₊₄ 7,83 ₃₊₆ 6,38 ₇₊₇ 257,6 ₇	5,16 ₂ 7,86 ₃ 6,47 ₉ 263,0	4,74 ₂ 8,57 ₅ 6,70 ₀ 272,4	4,74 ₂₊₅ 8,59 ₂₊₄ 6,70 ₂₊₆ 273,1 ₇	
Technique		Diffr., λ Kα ₁ Co		Diffr., λ Kα ₁ Co		
Co	a (Å) b " c " U (Å ³)	5,16 ₅₊₅ 7,87 ₇₊₈ 6,44 ₃₊₇ 261,5 ₈	5,17 ₆₊₅ 7,86 ₁₊₆ 6,50 ₁₊₅ 264,5 ₇	5,19 ₀ 7,86 ₂ 6,51 ₅ 265,8	4,74 ₀ 8,61 ₃ 6,70 ₅ 273,7	
Technique		D.-S. 240 λ Kα Fe	Diffr., λ Kα Co			
Mn	a (Å) b " c " U (Å ³)	5,20 ₅₊₆ 7,93 ₀₊₆ 6,58 ₈₊₉ 271,9 ₉			5,26 ₀ 8,04 ₂ 6,84 ₇ 289,6	
Technique		Ch. Foc. 360 λ Kα Fe				
Cd	a (Å) b " c " U (Å ³)	5,20 ₄₊₅ 7,97 ₈₊₈ 6,81 ₀₊₇ 282,7 ₉		5,25 ₀₊₃ 8,02 ₈₊₇ 6,87 ₇₊₆ 289,8 ₇	5,29 ₂₊₃ 8,11 ₅₊₈ 7,03 ₈₊₇ 302,4 ₈	5,31 ₀ 8,15 ₇ 7,18 ₀ 311,0
Technique		Diffr., λ Kα ₁ Co		Ch. Foc. 240 λ Kα Co	Ch. Foc. 240 λ Kα Fe	

Centre National de la Recherche
Scientifique
Laboratoire d'Électrostatique
et de Physique du métal
Centre de recherches sur les
très basses températures

C. RESULTATS.

Même en procédant à des refroidissements lents nous n'avons pas obtenu de solution solide ordonnée.

Le tableau B indique les conditions d'obtention des solutions de type *A*, de type *B* et, en outre, quelques températures et produits de décomposition.

Les mailles orthorhombiques des sulfates mixtes obtenus sont indiquées dans le tableau C.

Les paramètres et les volumes réticulaires sont presque toujours voisins de la moyenne de leurs homologues des deux sulfates composants ; la loi de Végard est donc approximativement respectée.

D. CONCLUSIONS.

La miscibilité est possible entre des sulfates dont les rayons des cations sont très différents (par exemple Co^{++} et Cd^{++} ou Ni^{++} et Mn^{++}). Cependant, CdSO_4 et NiSO_4 forment difficilement une solution et le sulfate mixte obtenu n'est pas équimoléculaire parce que la température élevée nécessaire à la mise en solution provoque une décomposition partielle de NiSO_4 .

Nous n'avons pas encore essayé de former des solutions entre deux sulfates cristallisant, à la pression atmosphérique, dans deux types de structures différents, par exemple MnSO_4 et ZnSO_4 .

Par contre, Pannetier et al. (45 bis) ont étudié ce cas ; ils ont obtenu des formes *A*, par chauffage à 400°C sous azote, pour les sulfates mixtes $(\text{Co}_{0.5}, \text{Ni}_{0.5})\text{SO}_4$ et $(\text{Co}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{SO}_4$ ($x = 0.45, 0.51$ et 0.75) et, fait plus intéressant, des

formes β par chauffage sous azote à 600° (sauf une exception), pour les mixtes $(\text{Co}_x, \text{Mg}_{1-x})\text{SO}_4$ ($x = 0.24, 0.45$ et 0.76), $(\text{Co}_{0.5}, \text{Ni}_{0.5})\text{SO}_4$, $(\text{Co}_x, \text{Zn}_{1-x})\text{SO}_4$ ($x = 0.11, 0.49, 0.90$; chauffage à 500°C seulement), $(\text{Co}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{SO}_4$ et enfin $(\text{Zn}_{0.49}, \text{Mn}_{0.51})\text{SO}_4$.

Nous étudierons nous mêmes la miscibilité de CuSO_4 (ou de ZnSO_4) avec NiSO_4 et avec CdSO_4 (ce dernier cas est intéressant car l'écart des rayons cationiques est maximum).

Nous essayerons de nouveau d'obtenir des solutions ordonnées dans le cas de $(\text{Mn}_{0.5}, \text{Ni}_{0.5})\text{SO}_4$ et, s'il existe de $(\text{Cu}_{0.5}, \text{Mn}_{0.5})\text{SO}_4$; pour cela nous procéderons à des refroidissements très lents.

SECONDE PARTIE

SULFATES MONOHYDRATES, $MSO_4 \cdot H_2O$.

Dans l'Introduction (§ A, 2) nous avons fait l'historique des études des composés $MSO_4 \cdot H_2O$ (M=Mg, Mn, Fe-II, Co, Ni, Cu-II, Zn et Cd). Nous avons initialement supposé que les atomes les composant formaient des anions $SO_4^{=}$, des cations M^{++} et des molécules H_2O .

Nous exposons ici la détermination des structures de la plupart d'entre eux d'après leurs diagrammes de poudre.

Chapitre V

STRUCTURE de $CoSO_4 \cdot H_2O$

Nous précisons d'abord les conditions de formation de ce corps par décomposition d'hydrates plus riches en eau.

A. EVOLUTION THERMIQUE DES HYDRATES DU SULFATE DE COBALT ET PREPARATION DU MONOHYDRATE.

L'étude du diagramme de solubilité dans l'eau du sulfate

cobalteux (96) a montré que le monohydrate est la seule forme stable au-dessus de 64° C. Il n'est que faiblement hygroscopique (34). Selon Chihara et Seki (43), le monohydrate se forme à 105° C par deshydratation de $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à température très lentement croissante.

Les températures de décomposition de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ indiquées par divers auteurs sont mentionnées dans l'Introduction (tableau 2).

Partant de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nos propres expériences ont abouti aux résultats notés dans le tableau 31.

Tableau 31 : Dissociation thermique de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Température	Durée du traitement	Composition	Espèces cristallines d'après les diagrammes X
70° ± 2° C	24 h	$\text{CoSO}_4 \cdot 1.37\text{H}_2\text{O}$	Monohydrate
190° à 195° C	14 h	$\text{CoSO}_4 \cdot 1.00\text{H}_2\text{O}$	Monohydrate
200° à 205° C	12 h	$\text{CoSO}_4 \cdot 0.94\text{H}_2\text{O}$	Monohydrate
225° ± 3° C	15 h		Monohydrate et un peu de CoSO_4^α
247° ± 3° C	20 h		Peu de monohydrate, beaucoup de CoSO_4^α

Les principes expérimentaux sont indiqués dans l'Introduction (§ C, Ia,3) et les modalités pratiques au Chap. II (§ D, 1).

Le domaine de quasi stabilité thermique de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'étend de 100° à 220° C ; mais la décomposition ne s'achève qu'au-delà de

250° C. Nous avons généralement préparé ce sel par deshydratation à 190° C, pendant 24 heures, de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

B. INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUDRE - PARAMETRES DE RESEAU.

Nous avons indexé le diagramme de poudre de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tableau 32) en nous basant sur l'isomorphie admise de ce composé avec $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽⁴⁾ et sur les paramètres de réseau de la kieserite déterminés par Weinert ⁽¹⁵⁾. Les raies observées satisfont aux règles d'extinction générales du groupe monoclinique C 2/c - (C_{2h}^6) *.

Suivant nos mesures les paramètres de la maille monoclinique sont :

$$a = 6,96_{3\pm 3} ; b = 7,58_{0\pm 8} ; c = 7,47_{0\pm 4} \text{ \AA} ; \beta = 116^\circ 21' 1/2 \pm 1' ;$$

$$U = 353_{3\pm 8} \text{ \AA}^3. (22)$$

* Avant nous, Pistorius ⁽¹⁹⁾ avait décrit la maille dans la représentation A 2/a du groupe C_{2h}^6 (cf. tableau 37). Décrit suivant la représentation C 2/c, après permutation cba des indices, le dépouillement de Pistorius présente cependant quelques différences avec le nôtre : certaines raies faibles (222, 113, 312, 023, 202, 040, 314, 004, ...), que nous avons décelées, ne sont pas mentionnées par lui et nous avons noté quelques erreurs dans l'attribution des indices :

	d_o	: 2,33 ₀	: 2,01 ₂	: 1,81 ₉	: 1,80 ₂	: 1,74 ₅	: 1,74 ₀
Pistorius	h k l (A 2/a)	: 031	: 013	: 311	: 140-41 $\bar{1}$: 204	: 113
	h'k'l'(C 2/c)	: 130	: 310	: 113	: 041- $\bar{1}$ 14	: 402	: 311
C. - B.	h k l (C 2/c)	: $\bar{1}$ 31	: $\bar{2}$ 23	:	: 113	:	: 402
	d_o	: 2,33 ₅₃	: 2,01 ₆₆	-	: 1,80 ₃₁	-	: 1,73 ₉₇

Tableau 32 : Diagramme de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

h k l	d_c (Å)	d_o (Å)	$p F_c^2 \times 10^{-3}$	$p F_o^2 \times 10^{-3}$
1 1 0	4,817	4,822	12,27	12,34
$\bar{1}$ 1 1	4,759	4,760	10,23	12,05
0 2 0	3,790	3,793	4,70	4,54
1 1 1	3,3966	3,4005	60,00	59,13
0 0 2	3,3467	3,3365	0,01	0,26
$\bar{1}$ 1 2	3,3361		16,01	15,27
0 2 1	3,2980	3,2993	24,08	22,23
2 0 0	3,1195		0,12	0,
$\bar{2}$ 0 2	3,0573	3,0593	39,13	38,43
$\bar{2}$ 2 1	2,5635	2,5636	21,03	22,14
0 2 2	2,5086	2,5096	52,62	52,03
2 2 0	2,4086	2,4085	2,42	2,37
1 1 2	2,3911	2,3913	0,96	1,52
$\bar{2}$ 2 2	2,3795	2,3795	1,00	1,23
$\bar{1}$ 1 3	2,3558	2,3542	5,13	5,43
1 3 0	2,3419	2,3353	0,73	0,80
$\bar{1}$ 3 1	2,3351		17,89	19,42
$\bar{3}$ 1 1	2,1972	2,1973	31,79	33,52
$\bar{3}$ 1 2	2,1805	2,1807	1,33	2,65
1 3 1	2,1039	2,1035	15,53	17,68
$\bar{1}$ 3 2	2,0893	2,0900	10,31	11,60
2 2 1	2,0532	2,0529	25,59	26,89
$\bar{2}$ 2 3	2,0175	2,0166	3,04	3,36
3 1 0	2,0056	1,9990	0,20	0,27
$\bar{3}$ 1 3	1,9683	1,9681	33,84	33,95

h k l	d_c (Å)	d_o (Å)	$p F_c^2 \times 10^{-3}$	$p F_o^2 \times 10^{-3}$
0 2 3	1,9227	1,9223	5,56	6,69
2 0 2	1,8997	1,8996	16,43	17,82
0 4 0	1,8950	1,8959	9,42	10,24
$\bar{2}$ 0 4	1,8576		0,00	0,
0 4 1	1,8233		0,00	0,
1 1 3	1,8025	1,8031	24,87	24,10
1 3 2	1,7842	1,7840	1,51	2,52
$\bar{1}$ 1 4	1,7813	1,7805	1,49	2,14
$\bar{1}$ 3 3	1,7693	1,7694	3,34	2,77
$\bar{4}$ 0 2	1,7402	1,7397	8,24	9,61
3 1 1	1,7285	1,7291	2,18	1,50
$\bar{3}$ 3 1	1,6991		5,08	4,72
2 2 2	1,6983	1,6983	21,94	21,34
$\bar{3}$ 3 2	1,6914		0,06	0,01
$\bar{3}$ 1 4	1,6889	1,6888	2,43	3,55
0 0 4	1,6733	1,6732	7,37	8,43
$\bar{2}$ 2 4	1,6680		62,25	61,93
$\bar{2}$ 4 1	1,6643	1,6674	1,99	1,88
0 4 2	1,6490	1,6489	35,94	35,53
2 4 0	1,6196	1,6193	45,74	45,18
$\bar{2}$ 4 2	1,6107		2,27	3,28
3 3 0	1,6057	1,6062	7,84	9,51
$\bar{3}$ 3 3	1,5864	1,5860	40,78	42,09
4 2 2	1,5815	1,5811	18,33	17,96
4 0 0	1,5598	1,5598	36,30	36,27
$\bar{4}$ 2 1	1,5469	1,5463	10,07	10,93
4 2 3	1,5314		5,42	5,02
0 2 4	1,5308	1,5309	7,50	7,94
$\bar{4}$ 0 4	1,5286	1,5279	11,08	11,43
2 4 1	1,4973		1,32	1,27
1 3 3	1,4957	1,4956	41,80	39,82

D'après deux diffractogrammes : 1°) à la radiation $K\alpha_1$ du cobalt pour la détermination des équidistances d . 2°) à la radiation $K\alpha_1\alpha_2$ du cobalt pour la mesure des intensités. Les parenthèses signalent les raies non résolues. Préparation des échantillons : dissociation thermique de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ à 190° C pendant 24h. Coefficient de normalisation des pF_c^2 sur les pF_o^2 : 0,877. Les accolades indiquent les raies non résolues.

En admettant que la maille contienne quatre unités moléculaires ($Z=4$), la "densité aux rayons X" est : $D_x = 3,252$, en accord acceptable avec la densité observée : $D_o = 3,075$ ⁽⁴¹⁾. La maille comprend donc 4 Co, 4 S, 4 H₂O et 16 O.

C. ETABLISSEMENT DE LA STRUCTURE (22).

1) Symétries et positions spéciales du groupe.

Le groupe d'espace $C 2/c - (C_{2h}^6)$ (tableau 33) comprend des positions spéciales d'ordre 4. Parmi ces dernières, quatre sortes, a, b, c et d, sont centres de symétrie ; la cinquième, e, est constituée par les axes binaires.

Or, il est prévisible que dans les anions $SO_4^{=}$ les atomes d'oxygène sont disposés tétraédriquement autour de l'atome de soufre. Le tétraèdre n'a évidemment pas de centre d'inversion, mais admet des symétries d'ordre 2. Les quatre atomes S ne peuvent donc être que sur les axes binaires, c'est-à-dire en position 4 e.

Par ailleurs, en raison de la configuration octaédrique attendue * des atomes d'oxygène et des molécules d'eau autour des atomes de cobalt, et du fait que l'octaèdre admet un centre de symétrie, les atomes Co doivent occuper l'une des quatre autres positions d'ordre 4, centres d'inversion.

Parmi celles-ci deux positions, a et b, impliquent une règle spéciale : l'indice l doit être pair pour toutes les réflexions (hkl). Les deux autres, c et d, impliquent une autre règle : h k et l doivent être de même parité.

* Les volumes moléculaires du monohydrate et du sel anhydre (forme α) sont, respectivement, $353,3/4=88,3 \text{ \AA}^3$ et $265,8/4=66,4 \text{ \AA}^3$, soit un excès de près de 22 \AA^3 du premier sur le second. Or, le volume de la molécule d'eau considérée comme une sphère de rayon $1,33 \text{ \AA}$ est de $9,8 \text{ \AA}^3$ seulement. La structure du monohydrate est, par conséquent, peu compacte ; il est donc probable que la coordination des ions Co^{++} est au plus égale à six et comprend des molécules H₂O.

Tableau 33 : Groupe d'espace C 2/c - (C_{2h}⁶), monoclinique (axe b).

Positions	Symé- trie	Points équivalents	Conditions de réflexion
Générale 8 <u>f</u>	1	$\pm(x, y, z ; \bar{x}, y, \frac{1}{2}-z) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	hkl : h+k=2n h0l : l=2n (h=2n)
Spéciales 4 <u>e</u>	2	$\pm (0, y, \frac{1}{4} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$	id.
4 <u>d</u>	$\bar{1}$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} ; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	id.+ hkl $\begin{matrix} k+l=2n \\ l+h=2n \end{matrix}$
4 <u>c</u>	$\bar{1}$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 ; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	
4 <u>b</u>	$\bar{1}$	$(0, \frac{1}{2}, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	id.+ hkl : l=2n
4 <u>a</u>	$\bar{1}$	$(0, 0, 0 ; 0, 0, \frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	

Etant donné le fort pouvoir diffusant des ions Co⁺⁺ par rapport aux autres atomes, les réflexions auxquelles ils contribuent doivent être en majorité les plus fortes.

Les raies dont les trois indices sont pairs bénéficient de la contribution des Co⁺⁺, que ceux-ci soient en a (ou b) ou en c (ou d). Mais pour les autres raies le recensement des intensités observées jusqu'à $\theta=30^\circ$ (radiation K α Co) nous fournit les valeurs suivantes des $\sum_p F_o^2$:

- h, k et l impairs : 200×10^3 ;
- h et k impairs et l pair : 48×10^3 ;
- h et k pairs et l impair* : 80×10^3 .

* Ces raies ne bénéficient pas de la contribution des Co⁺⁺, que ceux-ci soient en a (ou b) ou en c (ou d).

On note une forte prédominance des raies d'indices tous impairs sur les raies d'indices 1 pairs. Nous en déduisons que les ions Co^{++} doivent être soit en 4c soit en 4d (les ions Co^{++} forment ainsi un motif à faces centrées) ; d étant équivalent à c, l'un prenant la place de l'autre par translation de l'origine de $1/2$ selon z, nous avons choisi la première, c.

Les atomes O des quatre molécules d'eau ^{*} doivent aussi occuper des positions d'ordre 4 ; du fait de la symétrie binaire des liaisons résiduelles que ces molécules doivent former ^{**}, les positions convenables ne sont pas a, b ou d, centres d'inversion, mais 4e.

2) Conditions stériques.

Il nous fallait alors déterminer les paramètres y_0 des atomes S, y' des atomes O_w et ceux des 16 atomes d'oxygène qui devaient se partager en deux groupes numériquement égaux occupant chacun des positions générales 8f. Nous devions respecter deux conditions :

1°- Les distances interatomiques dans les tétraèdres SO_4 devaient être comprises entre deux limites approximatives :
1,45 à 1,55 Å pour S-O ; 2,40 à 2,60 Å pour O-O ;

2°- Arrangement de type octaédrique des atomes d'oxygène et des molécules H_2O autour des Co^{++} , avec des distances Co-O de l'ordre de $2,1 \pm 0,1$ Å.

^{*} Nous désignerons désormais par O_w l'atome d'oxygène de la molécule H_2O .

^{**} Dans les molécules d'eau, les deux liaisons O-H ne sont pas exclusivement homopolaires ; leur caractère ionique partiel a pour conséquence l'existence de deux régions de charges positives à la périphérie de la molécule où il existe aussi deux régions de charges négatives qui, avec les précédentes, forment un tétraèdre ; ces charges permettent à la molécule d'eau d'exercer des liaisons résiduelles avec ses voisins. L'ensemble de ces liaisons admet donc une symétrie binaire de rotation.

3) Essais.

Nous avons ensuite employé la méthode dite "trial and error" : des essais successifs de positionnement sur épure des atomes O et S suivis chaque fois d'une comparaison des intensités des dix premières réflexions permises (de 110 à $\bar{2}21$), calculées et observées, et de la modification en conséquence des paramètres, ont abouti à un modèle acceptable. Dans celui-ci quatre atomes O appartenant à quatre SO_4 et formant un parallélogramme entourent chaque Co à des distances de 2 Å (2 fois) et 2,2 Å (2 fois). La perpendiculaire au plan des quatre O menée de Co passe très près de deux axes binaires et chaque point de quasi-intersection est à peu près à mi-distance de deux S situés sur le même axe ; nous avons donc placé les atomes O_W sur ces axes ; c'est-à-dire en position 4e avec $y(O_W) = y(S) + 1/2$. L'environnement de chaque Co est alors complété à six par deux O_W à la distance de 2,3 Å.

Le facteur de confiance : $R' = \sum |F_o^2 - F_c^2| / \sum F_o^2$, calculé au moyen des valeurs de paramètres relevées sur l'épure, est de 40 % pour les 18 premières réflexions permises (jusqu'à $\bar{3}11$). Il était dès lors possible d'entreprendre, avec quelque chance de succès, un affinement par moindres carrés, afin de préciser la structure.

4) Affinement de la structure.

a) L'affinement par moindres carrés des paramètres a été réalisé au moyen d'une machine à calculer Gamma^x. Les facteurs de diffusion employés pour Co et S sont, respectivement, ceux des ions Co^{++} et S^{6+} ; pour les atomes O_W , aussi bien que

* Le programme établi par M. Bassi, utilisait la méthode "diagonale" de résolution du système linéaire et minimisait $\sum |p F_o^2 - p F_c^2|^2$.

pour les atomes O, celui de l'anion $O^{=}$ *. Nous n'avons retenu que les réflexions dont nous estimions avoir obtenu les "intensités" pF_o^2 avec une précision suffisante, c'est-à-dire les 31 premières (diffractogramme à la radiation $K\alpha_1\alpha_2$ du cobalt filtrée).

La convergence des paramètres au cours de l'opération est montrée dans le tableau 34.

Tableau 34 : Affinement de la structure de $CoSO_4 \cdot H_2O$.

Paramètres	y (S)	y(O_w)	x(O_1)	y(O_1)	z(O_1)	x(O_2)	y(O_2)	z(O_2)	R_2	R_1
d'origine	0,075	0,575	0,200	-0,040	0,320	-0,010	0,190	0,080		36%
1 ^{re} itération	0,095	0,612	0,196	-0,043	0,359	+0,005	0,168	0,108	0,18	
2 ^e " " "	0,084	0,602	0,204	-0,026	0,349	+0,011	0,190	0,095	0,11	
3 ^e " " "	0,090	0,612	0,203	-0,021	0,358	+0,016	0,192	0,102	0,09	
4 ^e " " "	0,093	0,615	0,203	-0,017	0,362	+0,021	0,196	0,104	0,07 ₂	14,6%

$R_2 = \frac{\sum |p F_o^2 - p F_c^2|^2}{\sum p F_c^2}$ est le résidu indiqué par la machine après chaque cycle ; $R_1 = \frac{\sum |p F_o^2 - p F_c^2|}{\sum p F_o^2}$ est la définition usuelle (cristallographique) du facteur de confiance.

* Facteurs de diffusion, f : pour Co^{++} voir Chap. VI (§ B, 2,b); pour S^{6+} : valeurs de James et Brindley (83) ; pour $O^{=}$: voir Chap. VI (§ B, 2,b). Corrections de Hönl (diffusion anormale) à la radiation $K\alpha$ du cobalt : nous n'avons pas tenu compte des parties imaginaires $\Delta f''$; parties réelles : $\Delta f'(Co) = -2,4$ (le calcul donne -2,62, et l'interpolation entre Cr à la radiation $K\alpha$ de Cr (-2,2) et Cu/ $K\alpha$ Cu(-2,1) conduit à $\Delta f'(Co) = -2,15$; $\Delta f'(S) = +0,3$; $\Delta f'(O) = 0$.

La dernière valeur du facteur de confiance R_1 , acceptable, confirmait l'exactitude de notre hypothèse de structure (22). Les distances interatomiques S-O, calculées au moyen des paramètres de 4^e itération, sont : S-20₁ : 1,53 Å ; S-20₂ : 1,40 Å.

b) Pour préciser encore les paramètres, nous avons procédé à des mesures plus soignées des intensités des 56 premières réflexions ; nous avons partagé l'intensité observée totale de chaque raie multiple entre les réflexions composantes dans le rapport de leurs intensités calculées initiales.

Un deuxième affinement a conduit aux valeurs indiquées au tableau 35.

Les nouvelles valeurs des distances S-O sont : S-O₁ : 1,46 Å ; S-O₂ : 1,43 Å. Leur écart est moins important qu'à la suite du premier affinement ; mais elles sont notablement inférieures à la moyenne des distances S-O observées dans les structures connues, 1,49 Å (29). Nous avons supposé que cela pouvait être dû à un choix inadéquat du type d'ionocité, pour les atomes de soufre et d'oxygène (S^{6+} et O^-), impliquant des valeurs erronées des facteurs de diffusion (cf. Chap. II, § D, 2,b,4).

c) Nous avons donc entrepris un troisième affinement en employant les facteurs de diffusion f^* des ions S^{2+} et O^- , en gardant les mêmes valeurs des intensités observées, mais en opérant sur machine IBM 7044.

Les valeurs des paramètres obtenues à la 4^e itération (cf. tableau 35) sont assez peu différentes des précédentes. Le facteur de confiance R_1 s'est encore amélioré. L'accord satisfaisant entre les intensités, calculées pF_c^2 , et observées pF_o^2 , est montré dans le tableau 32.

* Références dans le Chap. VI (§ B, 2, b).

Tableau 35 : Etapes de l'affinement de la structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Paramètres	$y(s)$	$y(0_w)$	$x(0_1)$	$y(0_1)$	$z(0_1)$	$x(0_2)$	$y(0_2)$	$z(0_2)$	R_2	R_1
d'origine	: 0,075	: 0,575	: 0,200	: -0,040	: 0,320	: -0,010	: 0,190	: 0,080	:	: 36 %
1 ^{er} affin. t (4 ^e it.)	: 0,093	: 0,615	: 0,203	: -0,017	: 0,362	: +0,021	: 0,196	: 0,104	: 0,072	: 14,6%
2 ^e affin. t	: 0,0928	: 0,6148	: 0,1908	: -0,0156	: 0,3524	: 0,0234	: 0,2018	: 0,1043	: 0,043	: 7,2 %
3 ^e affin. t (4 ^e it.)	: 0,0941	: 0,6126	: 0,1907	: -0,0171	: 0,3479	: 0,0243	: 0,2055	: 0,1047	: 0,0018	: 4,8 %
retenus	: 0,094	: 0,613	: 0,191	: -0,017	: 0,348	: 0,024	: 0,206	: 0,105	:	:

5) Distances interatomiques (cf. tableau 36).

Par rapport au deuxième affinement, l'accroissement des distances dans l'anion $\text{SO}_4^{=}$ est minime.

Les distances Co-O (2,04 et 2,07 Å) sont du même ordre que dans la forme α du sulfate anhydre (2,01 et 2,10 Å). Les distances de 2,17 Å entre un atome O_w et ses deux voisins Co^{++} sont un peu supérieures à celles qui ont été observées dans $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97) : 2,10 Å ; elles sont cependant suffisamment courtes pour qu'on soit certain qu'il existe des forces de liaison électrostatiques entre les cations Co^{++} et l'atome d'oxygène de la molécule H_2O ; l'angle (Co-O_w-Co') est voisin de 123°. Les distances de 2,75 Å entre l'atome O_w et deux anions O_1^- sont de l'ordre de grandeur des distances entre atomes d'oxygène unis par "liaison hydrogène" que l'on observe dans les sels neutres hydratés : 2,70 à 2,82 Å * ; l'angle ($\text{O}_1-\text{O}_w-\text{O}'_1$) est voisin de 138°. Il est donc très probable que, dans $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les atomes O_1 forment des liaisons hydrogène avec les atomes H des molécules d'eau.

6) Hypothèse sur les positions des atomes d'hydrogène.

Si les atomes d'hydrogène obéissent aux symétries du groupe d'espace C 2/c, les deux atomes H d'une molécule d'eau doivent être symétriques par rapport à l'axe binaire passant par le centre de l'atome O_w ; les 8 atomes H de la maille sont donc en position générale 8 f (cf. tableau 33).

Chaque atome H doit être situé approximativement entre l'atome O_w de la molécule H_2O et un atome O_1 , mais pas sur la droite O_w-O_1 , car s'il en était ainsi l'angle (H-O_w-H') serait égal à ($\text{O}_1-\text{O}_w-\text{O}'_1$), c'est-à-dire à 138°, valeur très supérieure à celles

* Valeurs moyennes observées : 2,74 Å (29) ; 2,70 Å dans $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d'après Pimentel (98) ; 2,82 Å dans $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99) et $6\text{H}_2\text{O}$ (100) ; $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (101) et $7\text{H}_2\text{O}$ (102).

Tableau 36 : Distances interatomiques (Å) dans $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Exemples		Exemples	
<u>Tétraèdres SO_4</u>			
S-20 ₁ : 1,46 ₅	: S ^{II} -O ₁ III et S ^{II} -O ₁ IV	Co-20 ₁ : 2,04 ₀	: Co ^{IV} -O ₁ I et Co ^{IV} -O ₁ VII
S-20 ₂ : 1,44 ₄	: S ^{II} -O ₂ III et S ^{II} -O ₂ IV	Co-20 ₂ : 2,07 ₀	: Co ^{IV} -O ₂ IV et Co ^{IV} -O ₂ VI
S-O moyen 1,45 ₄	:	Co-20 _w : 2,17 ₂	: Co ^{IV} -O _w I et Co ^{IV} -O _w IV
O ₁ -O ₁ : 2,39 ₆	: O ₁ III-O ₁ IV	O ₁ -O ₂ : 2,80 ₃	: O ₁ I -O ₂ VI et O ₁ VII'-O ₂ IV'
O ₂ -O ₂ : 2,34 ₁	: O ₂ III-O ₂ IV	O ₁ -O ₂ : 3,00 ₅	: O ₁ I -O ₂ IV' et O ₁ VII-O ₂ VI
O ₁ -O ₂ : 2,37 ₁ (2x)	: O ₁ III-O ₂ III et O ₁ IV-O ₂ IV	O _w -O ₁ : 2,90 ₅	: O _w I -O ₁ VII et O _w IV-O ₁ I
O ₁ -O ₂ : 2,38 ₅ (2x)	: O ₁ III-O ₂ IV et O ₁ IV-O ₂ III	O _w -O ₁ : 3,05 ₂	: O _w I -O ₁ I et O _w IV-O ₁ VII
	:	O _w -O ₂ : 2,92 ₄	: O _w I -O ₂ IV et O _w IV-O ₂ VI
	:	O _w -O ₂ : 3,07 ₅ (2x)	: O _w I -O ₂ VI et O _w IV-O ₂ IV
<u>Coordination des molécules H_2O</u>			
O _w -2Co : 2,17 ₂	: O _w I-Co IV et O _w I-Co II	<u>Distances Co-Co</u>	
O _w -2O ₁ : 2,74 ₆	: O _w I-O ₁ V et O _w I-O ₁ VI	$ \vec{a} + \vec{c} $ / 2 = 3,81	Co ^I -2Co ^{III}
(Co-O _w -Co ^I) : 122°41'	:	$ \vec{a} + \vec{b} $ / 2 = 5,14 ₆	Co ^I -4Co ^{II}
(O ₁ -O _w -O ₁) : 138°03'	:	$ \vec{b} + \vec{c} $ / 2 = 5,32	Co ^I -4Co ^{IV}

Les numéros en chiffres romains des atomes correspondent à ceux de la Figure 12. (2x) signifie que la distance indiquée se rencontre deux fois dans le polyèdre de coordination.

observées dans d'autres composés, par exemple dans $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $108^\circ 1/2$ à 111° (99).

Les deux atomes H et H' d'une molécule H_2O ne résident pas sûrement non plus dans le plan $\text{O}_1-\text{O}_W-\text{O}_1'$ car celui-ci fait un angle dièdre d'environ 104° avec le plan $\text{Co}-\text{O}_W-\text{Co}'$ * (cf. Fig. 12) et la répulsion électrostatique entre cations Co^{++} et protons H^+ tend à rendre le plan $\text{H}-\text{O}_W-\text{H}'$ perpendiculaire au plan $\text{Co}-\text{O}_W-\text{Co}'$. Par contre les liaisons "hydrogène" entre les protons H^+ et les anions O_1^- tendent à rapprocher le plan $\text{H}-\text{O}_W-\text{H}'$ du plan $\text{O}_1-\text{O}_W-\text{O}_1'$. L'angle entre les plans $\text{H}-\text{O}_W-\text{H}'$ et $\text{Co}-\text{O}_W-\text{Co}'$, qui résulte d'un équilibre entre ces deux effets antagonistes, doit être de l'ordre de 97° .

Par ailleurs, les distances O_W-H dans les hydrates salins sont généralement comprises entre 0,95 et 1 Å (98) ; elles sont en moyenne de 0,97 Å dans $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99) où l'angle moyen ($\text{H}-\text{O}_W-\text{H}'$) est de $109^\circ 1/2$. Nous proposons, pour les atomes H de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, un emplacement basé sur ces dernières valeurs.

Les paramètres des atomes H (en position 8f) sont alors $x=0,085$; $y=0,539$; $z=0,206$; ces valeurs ont été confirmées récemment par diffraction des neutrons **.

D. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE (Figures 12, 13 et 14).

1) Coordination.

Les tétraèdres SO_4 , peu déformés, sont indépendants les uns des autres.

Les quatre anions oxygène proches voisins d'un cation Co^{++} , deux à deux symétriques par rapport au centre de cet ion, forment un parallélogramme assez peu différent d'un carré ; en

* Ces plans sont parallèles à l'axe y en raison de la symétrie binaire.

** R = 6% pour $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, isotype de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

effet, l'angle ($O_1-O_2-O_1'$) est de 89° et les deux sortes d'arêtes ont des dimensions assez voisines : 2,80 et 3,01 Å. La coordination de l'ion Co^{++} est complétée à six par deux molécules d'eau symétriques par rapport à son centre ; la ligne O_W-O_W est presque perpendiculaire au plan des quatre anions O^- (cf. Fig. 13) ; cela se traduit par des différences faibles entre les longueurs des quatre arêtes $O-W$ (de 2,90 à 3,07 Å). L'octaèdre de coordination du cation Co^{++} est donc assez régulier.

2) Enchaînement.

Aucun des quatre anions oxygène de l'octaèdre de coordination d'un cation Co^{++} n'est relié à un autre ion Co^{++} . Par contre, chaque molécule d'eau fait partie de deux octaèdres ; chacun de ceux-ci a donc ses deux sommets O_W communs avec deux autres octaèdres. Les octaèdres forment ainsi des chaînes de direction générale $[101]$ qui sont "en zig-zag" : les lignes $Co-O_W-Co-O_W\dots$, situées dans des plans parallèles à $(\bar{1}01)$, sont "en dents de scie", avec des angles ($Co-O_W-Co'$) de 123° (Fig. 13). On peut distinguer quatre sortes de chaînes, différant par les orientations de leurs octaèdres (Fig. 14), deux à la cote $y=1/4$, deux à $y=3/4$. Ces chaînes n'ont entre elles aucun atome commun. Elles sont cependant reliées par l'intermédiaire des groupements SO_4 . En effet, les quatre atomes d'oxygène d'un tétraèdre SO_4 font partie de quatre octaèdres ; si deux d'entre eux, les O_1 , appartiennent à deux octaèdres d'une même chaîne, par contre, les deux O_2 appartiennent à deux autres chaînes ; chaque SO_4 relie donc entre elles trois chaînes. Un élément de chaîne de deux octaèdres est relié aux six chaînes voisines par sept tétraèdres SO_4 . En outre, une chaîne est reliée aux quatre chaînes les plus proches par des liaisons "hydrogène" (cf. Fig. 14).

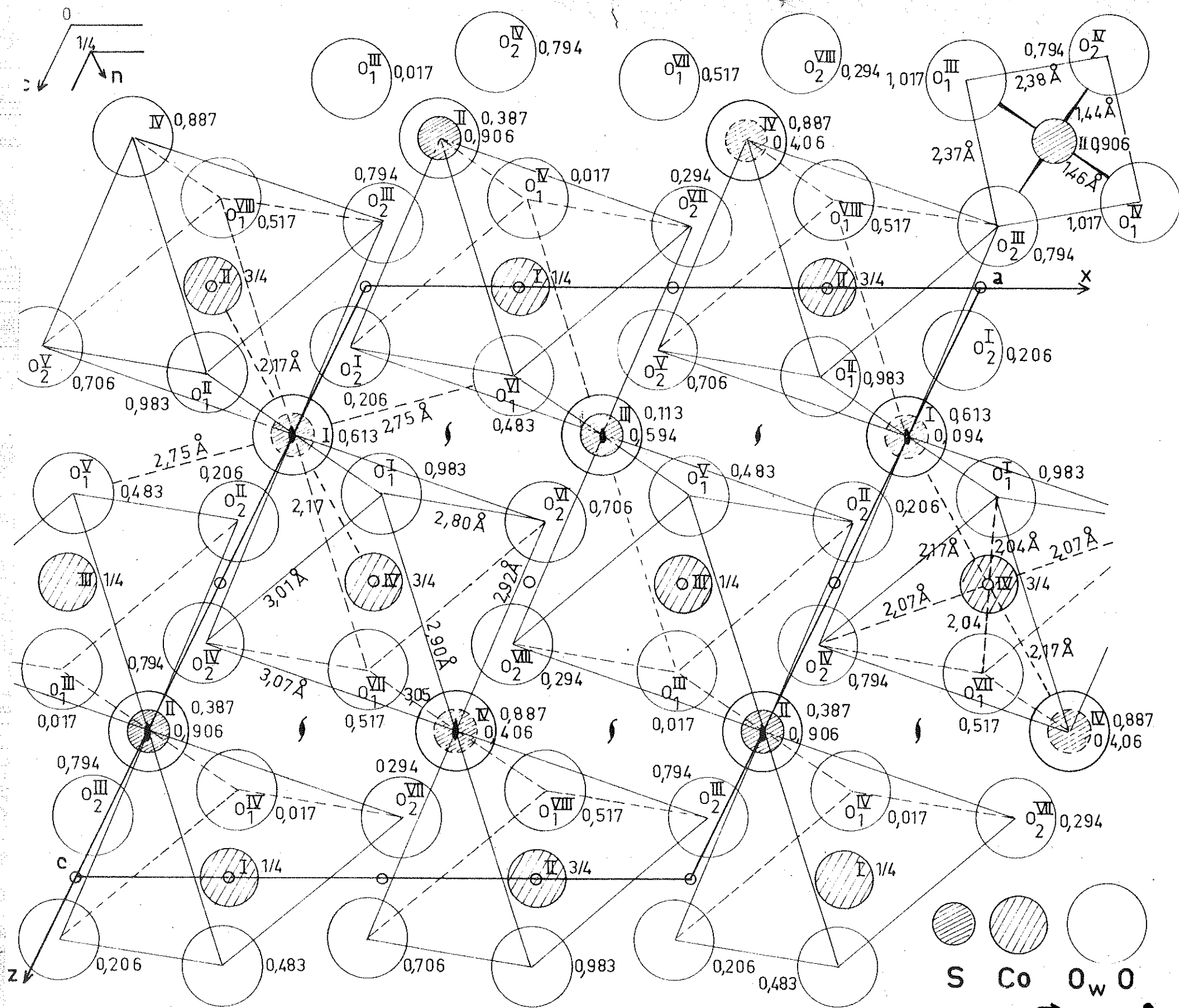


Fig.12: Structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; projection suivant \vec{b} ($7,58\text{\AA}$)

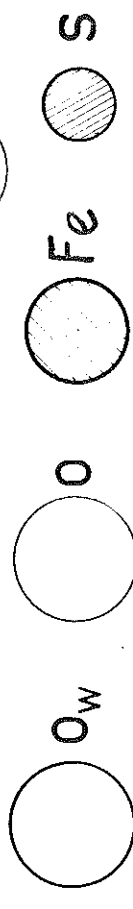
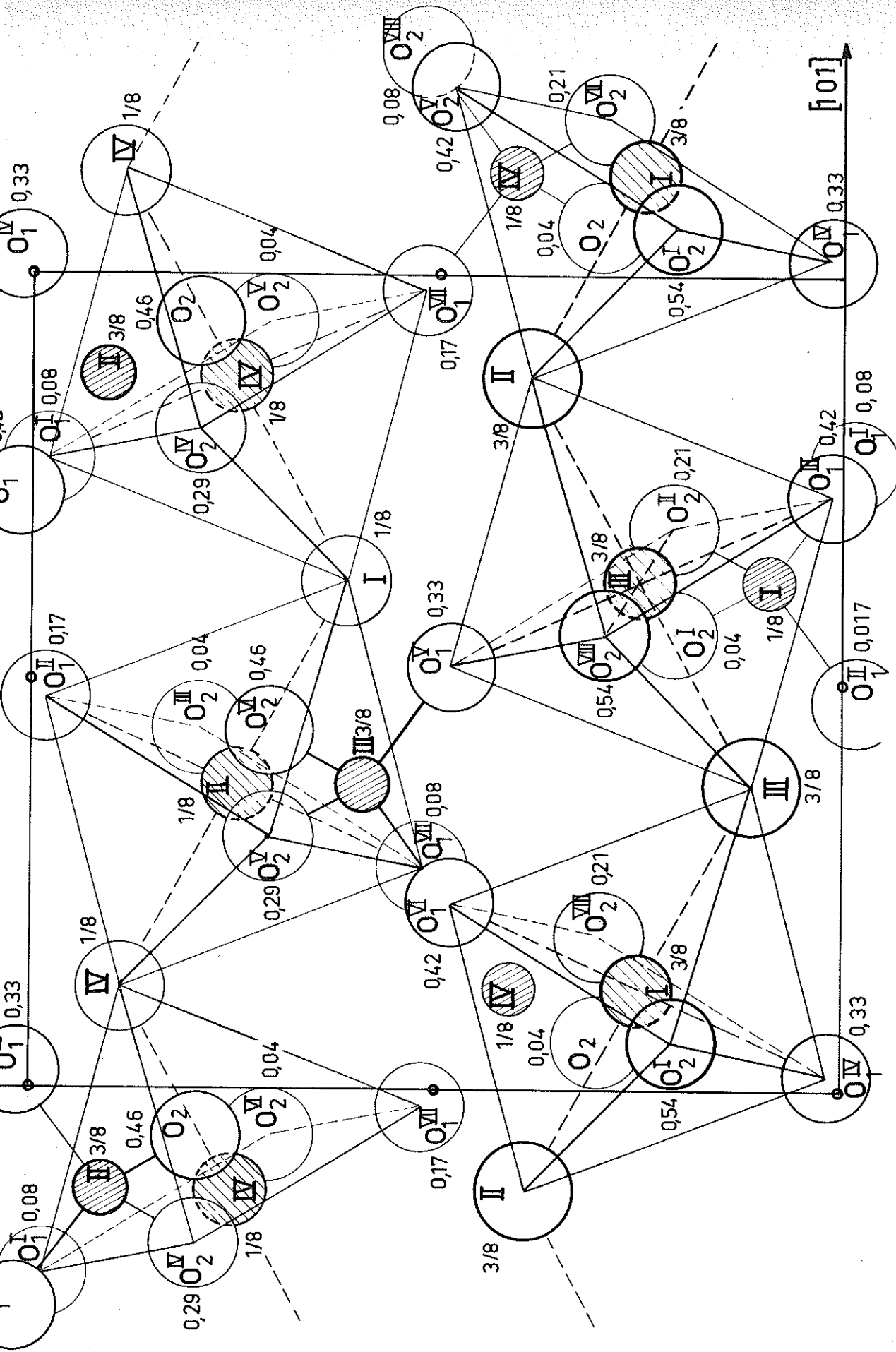


Fig. 13 : Structure de $CoSO_4 \cdot H_2O$; projection suivant $[10\bar{1}]$ sur $(10\bar{1})$

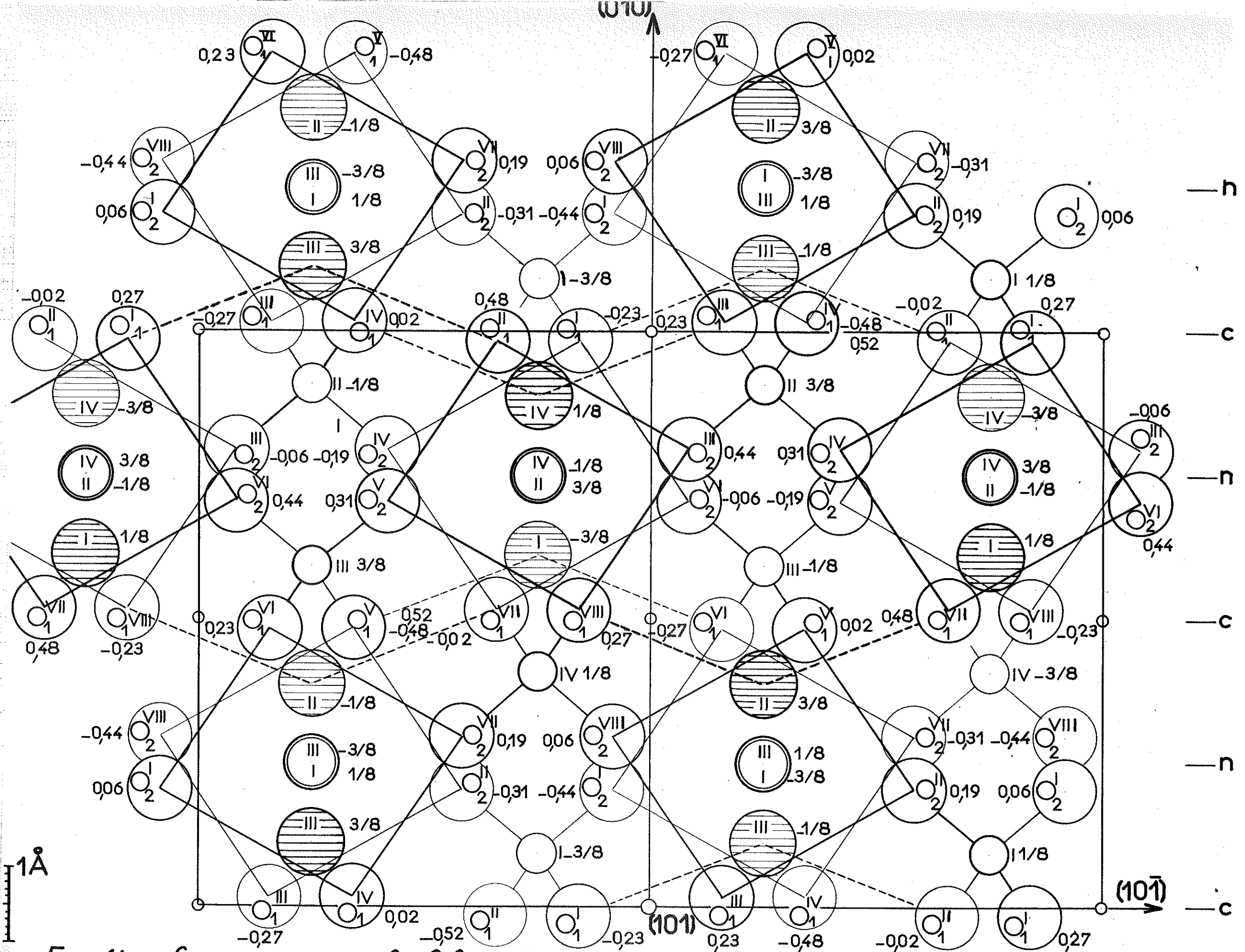


Fig. 14 : Structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ projection suivant $[101]$ sur le plan (101)
 (Origine dans le plan (101))

Chapitre VISULFATES MONOHYDRATES DE Mg, Mn, Fe-II, Ni ET ZnISOTYPES DE $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Depuis les travaux de Hammel ⁽⁴⁾ les sulfates monohydratés de la série magnésienne sont réputés isomorphes et ce caractère a été confirmé par Pistorius ⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾.

Nous avons vérifié, en collaboration avec Mme Le Fur ⁽²³⁾, que les sulfates monohydratés de Mg, Mn, Fe-II, Ni et Zn sont bien isotypes de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En effet, d'une part, leurs diagrammes de poudre sont analogues, ont pu être indexés dans le système monoclinique avec des mailles de dimensions voisines (cf. tableau 37), les réflexions observées obéissant aux règles du groupe C 2/c et, d'autre part, les intensités des raies, calculées au moyen des paramètres atomiques de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sont en accord acceptable avec les intensités observées. Nous avons ensuite affiné les paramètres positionnels des sulfates de Mn, Fe-II, Ni et Zn en partant de ceux de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, isotype.

Nous avons aussi montré ⁽²³⁾ que $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ appartient par contre au système triclinique (Chap. VII, § B).

Par ailleurs, nous avons découvert le bimorphisme des sulfates monohydratés de Ni et de Mg (cf. Chap. VII, § A).

A. PREPARATIONS.1) $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

a) Historique. Selon Hackspill et Kieffer ⁽⁴²⁾, la décomposition thermique de l'heptahydrate est rapide jusque vers 100° C, le solide ayant alors la composition du bihydrate, puis de 100 à 300° C environ, la deshydratation est plus lente,

Tableau 37 : Mailles des sulfates monohydratés $MSO_4 \cdot H_2O$ (Z = 4).

M	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	U (Å ³)	Réf.
Mg	6,89	7,69	7,65	117°53'	358 [*]	:W (14)
	6,89	7,69	7,52	116°05,5'	358 [*]	:W (15)
	6,88 ₆	7,61 ₀	7,63 ₀	117°43'	354 [*]	:L (112)
	6,95 ₃	7,57 ₆	7,50 ₉	116°10,5'	354,9	:F (23)
Mn	7,12 ₆₊₈	7,61 _{2±8}	7,75 _{8±8}	115°42,5'±2'	379,2 [*]	:P (17)
	7,12 _{4±6}	7,66 _{3±4}	7,76 _{4±7}	115°51'±7'	381,4±1,2	:C (x)
Fe	7,12 ₃	7,46 ₈	7,62 ₄	115°51,5'	365 [*]	:P (18)
	7,07 _{5±7}	7,54 _{4±6}	7,60 _{0±7}	116°11,5'±5'	363,9±1,1	:F (23)
Co	6,97 _{0±10}	7,51 _{8±10}	7,50 _{2±10}	115°59'±2'	353,4 [*]	:P (19)
	6,96 _{3±7}	7,58 _{0±5}	7,47 _{0±8}	116°21,5'±3'	353,3±1	:C (22)
Ni	6,83 ₁	7,59 ₁	7,39 ₈	116°59'1/2	341,8 [*]	:P (18)
	6,82 _{7±7}	7,59 _{5±4}	7,40 _{0±8}	116°53,5'±5'	342,2±1,1	:C (x)
Cu	7,17 _{6±10}	7,46 _{2±10}	7,63 _{5±10}	116°09'±2'	367 [*]	:P (20)
	7,16 _{0±10}	7,27 _{7±10}	7,57 _{5±10}	116°52'±5' ($\gamma = 91°29'±5'$) ($\alpha = 89°31'±5'$)	352±1,6	:C (x)
Zn	6,95 _{4±8}	7,58 _{6±8}	7,56 _{6±8}	115°56'	359 [*]	:P (20)
	6,93 _{0±10}	7,58 _{4±10}	7,50 _{3±10}	116°14'±7'	353,8±1,6	:C (x)

Abréviations : Ref=référence;W=Weinert;L=Leonhardt et Weiss;F=LeFur;C=Coing-Boyat.

(x) : le présent travail ; * : valeur non indiquée par l'auteur, calculée par nous.
 Les paramètres a b c sont dans l'ordre correspondant à la représentation C2/c du groupe C_{2h}^6 . Les paramètres originaux de Pistorius correspondent à la représentation A2/a du groupe ($a_p=c$; $b_p=b$; $c_p=a$).

la formation du monohydrate n'apparaissant pas nettement. Cependant, Chihara et Seki ⁽⁴³⁾ n'ont pas observé le dihydrate ; ils ont obtenu le monohydrate vers 134 - 140° C, à partir du tétrahydrate.

Récemment, Pannetier et al. ⁽¹⁰³⁾, étudiant la dissociation de l'hexahydrate sous l'effet d'une élévation linéaire de la température (166°/h), ont observé : - vers 120° C, la formation du tétrahydrate qu'ils ont pu étudier aux rayons X (maille groupe d'espace) ; - la décomposition rapide du tétrahydrate à partir de 123°, et la formation, vers 145°, d'un hydrate intermédiaire, $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($4 > x > 1$), mélangé aux tétra- et monohydrate, qui disparaît vers 200° C au profit du monohydrate ; celui-ci subsiste jusque vers 300° C.

b) Nos propres expériences (en collaboration avec Mme Le Fur) sont résumées dans le tableau 38.

Par chauffage de l'heptahydrate (trois jours à 150° C) nous avons obtenu un mélange où dominait un composé dont le diagramme est analogue à celui d'une variété de sulfate de nickel décrite par Chihara et Seki ⁽¹⁰⁴⁾, d'où la notation "C.S."

La solution de l'heptahydrate ayant une réaction légèrement acide (P.H. : 6,1), nous avons recommencé la préparation en neutralisant préalablement la solution par de l'ammoniaque ; après dessiccation, un chauffage à 180° C a conduit au monohydrate monoclinique.

Afin de l'obtenir dans un bon état de cristallisation, pour l'étudier aux rayons X, nous avons dû le chauffer encore pendant 4 jours à 200° C, puis, en ampoule scellée, pendant 36 heures à 350° C.

Tableau 38 : Préparations de $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	Température	Durée	Composition moyenne	Identification aux Rayons-X
I $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$97^\circ \text{C} \pm 5^\circ$	3 mois	$\text{NiSO}_4 \cdot 1,38\text{H}_2\text{O}$	Composé "C.S." et un peu d'hexahydrate.
	"	+2 mois		Composé "C.S." seul.
	115°C	15 h		Tétrahydrate.
	150°C	70 h	$\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Composé "C.S." et un peu de tétrahydrate.
II $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + NH_4OH	180°C	15 h		Monohydrate monoclinique très mal cristallisé.
	200°C	100 h		Monohydrate monoclinique mal cristallisé.
III $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + H_2SO_4	135°C	70 h		Monohydrate monoclinique bien cristallisé.
	250°C	24 h		Monohydrate monoclinique et sulfate anhydre

I - Dissociation thermique de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

II - Dessiccation d'une solution aqueuse d'heptahydrate neutralisée par de l'ammoniaque.

III - Dessiccation d'une solution aqueuse d'heptahydrate acidifiée par H_2SO_4 .

2) MgSO₄.H₂O.

Les résultats d'auteurs antérieurs ont été indiqués au chapitre II, § D,I. Nous avons obtenu MgSO₄.H₂O monoclinique par dissociation de l'heptahydrate à des températures comprises entre 110° et 200° C (cf. tableau 20, Chap. II). Un traitement thermique à 350° C en ampoule scellée pendant 72 heures améliore l'état de cristallisation (23).

Au cours d'une autre expérience, après un chauffage de 15 jours vers 95° C, nous avons obtenu une espèce cristalline dont le diagramme est analogue au composé "C.S." rencontré lors de la préparation de NiSO₄.H₂O ; nous l'avons également notée "C.S.". Cette espèce subsiste lors de chauffes ultérieures à 140° puis à 170° C, ne se transformant en monohydrate monoclinique qu'après un très long chauffage à 195° C (23). Nous avons déjà obtenu ce composé "C.S." mêlé au monohydrate monoclinique en deshydratant (à 200° C pendant 48 heures) une solution aqueuse de l'heptahydrate acidifiée par un peu d'H₂SO₄ (cf. tableau 21, Chap. II).

3) MnSO₄.H₂O.

Selon Guareschi (36), l'analyse thermo-gravimétrique montre qu'à MnSO₄.H₂O correspond un palier de 37° à 150° C environ.

La matière première que nous avons utilisée est du "sulfate de manganèse à 1 H₂O" commercial. Pour éliminer l'eau adsorbée, nous l'avons chauffé à 120° C pendant 24 heures. Puis, afin d'améliorer son état de cristallisation, nous l'avons recuit à 250° C en ampoule scellée pendant 48 heures (23).

4) FeSO₄.H₂O.

Le monohydrate du sulfate ferreux se forme par dissociation thermique de l'heptahydrate à 123° C (34) ou à 101,4° (43).

Il est peu hygroscopique (34). Il ne se décompose qu'à partir de 160° C à l'air et 248° C en atmosphère inerte (45).

Nous avons utilisé le sulfate commercial dit " pur sec" qui est du monohydrate. Pour le débarrasser de l'eau adsorbée, nous l'avons chauffé à 150° C pendant 4 heures avant de le faire mieux cristalliser à 300° C en ampoule scellée pendant 72 heures (23).

5) ZnSO₄.H₂O.

Par dissociation thermique d'hydrates plus riches en eau, le monohydrate de sulfate de zinc apparaîtrait dès 50° C (34) ; il a aussi été obtenu à 72° (4) et à 120° C (34) (20).

En décomposant l'heptahydrate nous l'avons obtenu dès 90° C; à 150° il n'est pas altéré, mais un chauffage d'environ 20 h à 165° C le transforme partiellement en sulfate anhydre. Pour l'étudier aux rayons X nous l'avons préparé en chauffant l'heptahydrate à 130° C pendant 20 heures (23).

B. AFFINEMENTS DES STRUCTURES DES SULFATES MONOHYDRATES (105).

Nous avons précisé les structures des sulfates monohydratés de Mn, Fe-II, Ni et Zn, monocliniques, en affinant les paramètres de position de leurs atomes à partir de ceux de CoSO₄.H₂O, isotype. Nous ne l'avons pas fait dans le cas de MgSO₄.H₂O car les intensités des raies de son diagramme de poudre sont difficiles à mesurer en raison de nombreux empiètements dus à la largeur des raies ; ce sulfate reste en effet mal cristallisé, même après recuit.

1) Techniques expérimentales (Mesure des intensités).

Les diagrammes de poudre ont été faits au moyen d'un diffractomètre Philips, à la radiation $K\alpha_1\alpha_2$ du cobalt filtrée

par du fer, sauf dans le cas de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (radiation $K\alpha_1\alpha_2$ du fer filtrée par du manganèse). Nous avons employé le défilement continu du compteur avec une vitesse de 1/8 ème de degré (d'angle de Bragg) par minute.

Les intensités brutes ont été prises égales aux aires des raies au-dessus du fond continu de chacun des diagrammes. Elles ont été corrigées uniquement des facteurs de Lorentz et de polarisation (le facteur d'absorption est constant). Les intensités $p F_o^2$ des raies superposées ont été obtenues en partageant l'intensité nette totale du pic multiple dans le rapport de leurs intensités calculées, $p F_c^2$, initiales.

2) Bases du calcul des intensités $p F_o^2$ (y compris celles de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour le 3ème affinement de sa structure ; cf. Chap. V, § C, 4, c).

Nous n'avons pas tenu compte des atomes H ; nous avons considéré la molécule d'eau comme un ion O^- .

a) Paramètres positionnels initiaux : ceux des atomes de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenus à la fin du 2ème affinement (cf. tableau 35).

b) Facteurs de diffusion atomiques :

- f_o (Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Zn^{++}) : moyennes entre les valeurs (29) obtenues par la méthode "TFD" et par la méthode du champ "self-consistent".

- $f_o(\text{S}^{2+}) = f_o(\text{S}) - [f_o(\text{Si}) - f_o(\text{Si}^{4+})] / 2$ jusqu'à $\sin \theta / \lambda = 0,35$; pour $\sin \theta / \lambda > 0,35$, $f_o(\text{S}^{2+}) = f_o(\text{S})$. Valeurs de $f_o(\text{S})$ dans (29) ; $f_o(\text{Si})$ et $f_o(\text{Si}^{4+})$: valeurs de Freeman et al. (106)

- Pour O_1 et O_2 : valeurs de $f_o(O^-)$ indiquées dans (29).
- Pour O_w : moyennes entre les deux séries de valeurs de $f_o(O^-)$ calculées par Suzuki (107).
- Facteurs de H8nl (diffusion anormale) : le groupe d'espace C 2/c étant centro-symétrique, nous avons négligé les parties imaginaires $i\Delta f''$.

Quant aux parties réelles $\Delta f'$, nous avons retenu :
pour S, $\Delta f'(S) = +0,33$; pour O_1 , O_2 et O_w , $\Delta f'(O) = +0,06$ (84) ; pour les cations M^{++} : $\Delta f'(Mn) = -3,88$, valeur calculée pour la radiation $K\alpha$ Fe selon la méthode de James (108) ;
 $\Delta f'(Fe) = -3,6$, valeur interpolée entre les $\Delta f'$ (29) relatifs à V (λ_K Cr) et à Ni (λ_K Cu) ; $\Delta f'(Co) = -2,4$, moyenne entre la valeur calculée selon (108) et la valeur interpolée ;
 $\Delta f'(Ni)$: de $-1,70$, pour $\sin\theta/\lambda = 0$, à $-1,77$, pour $\sin\theta/\lambda = 0,6$ (84) ; $\Delta f'(Zn)$: de $-1,23$, pour $\sin\theta/\lambda = 0$, à $-1,33$, pour $\sin\theta/\lambda = 0,6$ (84).

c) Facteurs de température. Pour tous les atomes de chaque sulfate, les facteurs B ont été initialement pris égaux à 1 \AA^2 dans le cas de $CoSO_4 \cdot H_2O$ et de $MnSO_4 \cdot H_2O$ et à zéro dans le cas de $ZnSO_4 \cdot H_2O$; ils ont tous été maintenus nuls dans le cas de $FeSO_4 \cdot H_2O$ et de $NiSO_4 \cdot H_2O$.

3) Affinements : Technique et Résultats.

a) Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été effectués au moyen d'une machine à calculer IBM 7044 de l'Institut de Mathématiques Appliquées de l'Université de GRENOBLE, par un programme général, écrit en langage symbolique ALGOL, établi par Monsieur Bassi. Dans chaque cas, quatre itérations ont suffi à obtenir une bonne convergence des paramètres.

b) Les résultats des affinements sont indiqués dans le tableau 39. Les facteurs de température B obtenus ont souvent des valeurs numériques aberrantes qui s'expliquent par le fait que nous n'avons pas appliqué aux intensités observées les corrections de temps mort du compteur ; les intensités des raies situées aux petits angles de Bragg (qui sont en majorité les plus fortes en raison du facteur de Lorentz) ont donc été minimisées. Cet effet étant contraire à celui de l'agitation thermique, les facteurs B ont été amoindris et apparaissent même quelquefois comme négatifs. Ce phénomène est moins important avec la radiation $K\alpha$ du fer, moins intense que $K\alpha$ (Co) ; cf. $MnSO_4 \cdot H_2O$.

Les variations des paramètres positionnels par rapport aux valeurs initiales sont de l'ordre de grandeur des incertitudes 2σ . Les paramètres homologues des divers sulfates sont très voisins. L'isotypie de ces composés est par conséquent très marquée.

Le facteur de confiance R_1 est bon dans le cas des sulfates de Co, Zn et Fe, il est médiocre dans le cas de $MnSO_4 \cdot H_2O$ et surtout de $NiSO_4 \cdot H_2O$ dont le diagramme comporte le plus grand nombre de raies non résolues.

Les intensités calculées et observées des raies sont comparées dans les tableaux 32 ($CoSO_4 \cdot H_2O$) et 41 et 44.

4) Les distances interatomiques dans les cinq sulfates sont indiquées dans le tableau 40. Elles ont été calculées à la machine, selon un programme dû à Monsieur Bassi, au moyen des paramètres affinés (tableau 39).

Les distances dans les anions SO_4^{2-} paraissent un peu faibles (cf. Chap. V, § C,4,b) sauf dans le cas de $FeSO_4 \cdot H_2O$.

Tableau 39 : Paramètres affinés des atomes dans les sulfates $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, monoclinique.

Atomes	Paramètres initiaux	$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
S	Y : 0,093	0,096 \pm 6	0,094 \pm 3	0,096 \pm 4	0,096 \pm 3	0,100 \pm 6
O_w	Y : 0,615	0,636 \pm 11	0,613 \pm 5	0,620 \pm 8	0,612 \pm 6	0,609 \pm 12
O_1	X : 0,191	0,200 \pm 10	0,191 \pm 4	0,187 \pm 8	0,195 \pm 4	0,191 \pm 10
	Y : -0,016	-0,016 \pm 8	-0,017 \pm 3	-0,019 \pm 6	-0,016 \pm 4	-0,012 \pm 7
	Z : 0,353	0,354 \pm 10	0,348 \pm 4	0,341 \pm 8	0,353 \pm 5	0,342 \pm 10
O_2	X : 0,023	0,012 \pm 8	0,024 \pm 3	0,020 \pm 4	0,020 \pm 4	0,025 \pm 6
	Y : 0,202	0,203 \pm 7	0,206 \pm 4	0,202 \pm 5	0,203 \pm 4	0,203 \pm 8
	Z : 0,104	0,094 \pm 8	0,105 \pm 3	0,101 \pm 5	0,098 \pm 4	0,111 \pm 8
R_2^*		0,017 \pm 1	0,0018	0,003 \pm 9	0,005 \pm 4	0,0108
R_1^{**}	7,2 %	13,2 %	4,8 %	6,2 %	7,7 %	11,1 %
M	(2-5)	(3)	(2)	(3)	(4)	(5)
S	B : 1	0	-0,73 \pm 3,4	-0,10 \pm 0,46	0,08 \pm 1,02	
O_w	B : 1	0	0,01 \pm 0,52	0,04 \pm 0,78	0,31 \pm 1,34	
O_1	B : 1	0	-0,97 \pm 0,83	0,54 \pm 1,50	0,85 \pm 2,12	
O_2	B : 1	0	0,06 \pm 0,64	1,70 \pm 1,10	1,17 \pm 1,53	
	B : 1	0	-0,14 \pm 0,75	0,81 \pm 1,26	1,55 \pm 1,96	

Les incertitudes indiquées sont doubles des écarts "standard" et correspondent à une probabilité de 95 % pour que la valeur vraie soit comprise dans l'intervalle ainsi défini.

* La définition des facteurs de confiance R_2 et R_1 est indiquée dans le tableau 34 (Chap. V).
 ** R_1 initial se rapporte à $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tableau 40 : Distances interatomiques (Å) dans les sulfates $MSO_4 \cdot H_2O$.

	M	Ni	Co	Zn	Fe	Mn
Tétraèdres SO_4	S - 20 ₁	1,4 ₉₅	1,4 ₆₅	1,4 ₆	1,5 ₀₉	1,5 ₀₄
	S - 20 ₂	1,4 ₄	1,4 ₄₄	1,4 ₃₄	1,4 ₆₇	1,4 ₀₈
	S - 0 moyen	1,4 ₆₇	1,4 ₅₄	1,4 ₄₇	1,4 ₈₈	1,4 ₅₆
	O ₁ ' - O ₁ '	2,4 ₅	2,4 ₀	2,3 ₃	2,5 ₀	2,4 ₆₅
	O ₂ ' - O ₂ '	2,3 ₈	2,3 ₄	2,3 ₈	2,4 ₄	2,3 ₄
	O ₁ ' - O ₂ ' (2x)	2,4 ₂₅	2,3 ₇	2,3 ₆	2,4 ₃	2,3 ₄
	O ₁ ' - O ₂ ' (2x)	2,3 ₅	2,3 ₈	2,3 ₇	2,3 ₉	2,3 ₉
O - 0 moyen	2,3 ₉₆	2,3 ₇₅	2,3 ₆₃	2,4 ₃	2,3 ₇₈	
Octaèdres MO_4O_2	M - 20 ₁	2,0 ₂₅₊₆₉	2,0 ₄₀₊₃₄	2,0 ₅₅₊₆₀	2,0 ₃₂₊₃₇	2,1 ₃₄₊₈₂
	M - 20 ₂	2,0 ₇₁₊₉₈	2,0 ₇₀₊₃₇	2,0 ₇₇₊₆₃	2,1 ₀₀₊₄₆	2,1 ₅₅₊₉₉
	M - 0 moyen	2,0 ₄₈	2,0 ₅₅	2,0 ₆₆	2,0 ₆₆	2,1 ₄₄
	M - 20 _w	2,0 ₅₅₊₃₈	2,1 ₇₂₊₁₇	2,1 ₅₀₊₂₉	2,2 ₀₂₊₂₀	2,2 ₅₅₊₄₃
I	O ₁ ' - O ₂ ' (2x)	2,8 ₁	2,8 ₀	2,8 ₃	2,8 ₃	2,8 ₉
	O ₁ ' - O ₂ ' (2x)	2,9 ₈	3,0 ₁	3,0 ₁	3,0 ₁	3,1 ₇
	O _w ' - O ₁ ' (2x)	2,8 ₆	2,9 ₀	2,9 ₇	2,9 ₂	3,0 ₆
	O _w ' - O ₁ ' (2x)	2,9 ₁	3,0 ₅	2,9 ₇₅	3,0 ₇	3,1 ₅
	O _w ' - O ₂ ' (2x)	2,7 ₉	2,9 ₂	2,9 ₁	2,9 ₄	3,0 ₉
des H ₂ O	O _w ' - O ₂ ' (2x)	3,0 ₄	3,0 ₇₅	3,0 ₇	3,1 ₄	3,1 ₅
	O _w ' - 20 ₁	2,7 ₅	2,7 ₄₆	2,7 ₆	2,7 ₇₃	2,7 ₅₄
	O _w ' - 2M	2,0 ₅	2,1 ₇₂	2,1 ₅	2,2 ₀₂	2,2 ₅₅
	O _w ' - 20 ₂	3,5 ₀	3,3 ₀	3,3 ₉	3,3 ₂	3,3 ₃

(2x) signifie que la distance indiquée se rencontre deux fois dans le polyèdre.

Les distances cation-oxygène et cation-OH₂ ne varient pas de façon régulière avec le rayon du cation M⁺⁺. La distance M-O₁ apparaît, dans tous les cas, comme plus courte que la distance M-O₂. Les distances M-O_w sont notablement plus grandes que les distances M-O₁ et M-O₂ (sauf dans le cas de NiSO₄.H₂O où les incertitudes sont plus grandes). Cela s'explique si les liaisons M-O_w sont du type ion-dipole et les liaisons M-O du type ionique donc plus fortes.

Remarquons enfin la constance de la distance O_w-O₁ de liaison hydrogène.

Tableau 41 : Diagramme de poudre de NiSO₄·H₂O, monoclinique.

=====				:	=====				
hkl	d _c (Å)	pF _c ² x10 ⁻³	pF _o ² x10 ⁻³	:	hkl	d _c (Å)	pF _c ² x10 ⁻³	pF _o ² x10 ⁻³	
:	:	:	:	:	:	:	:	:	
(110	4,7 ₅₁	13,10	14,35	}	: 113	1,77 ₂₀	29,09	23,18)
($\bar{1}$ 11	4,7 ₂₇	13,83	13,96	}	: 132	1,76 ₈₁	0,77	1,44)
(020	3,79 ₇₅	7,99	8,87	}	: $\bar{1}$ 14	1,76 ₃₁	1,58	1,51)
(111	3,33 ₇₄	59,53	53,50	}	: $\bar{1}$ 33	1,76 ₁₉	2,71	5,36)
($\bar{1}$ 12	3,31 ₂₇	17,50	11,75	}	: $\bar{4}$ 02	1,70 ₆₆	7,37	10,53)
(002	3,30 ₀	0,41	0,10	}	: 311	1,68 ₈₈	4,25	4,33)
(021	3,29 ₁₅	24,77	20,56	}	: $\bar{3}$ 31	1,68 ₀₂	5,09	7,93)
(200	3,04 ₄₃	0,00	0,	}	: $\bar{3}$ 32	1,67 ₇₀	0,10	0,03)
($\bar{2}$ 02	3,01 ₉₅	42,25	43,64	}	: $\bar{3}$ 14	1,67 ₂₈	2,88	2,95)
(221	2,53 ₈₅	23,13	25,63	}	: 222	1,66 ₈₇	20,33	19,20)
(022	2,49 ₀₇	51,84	48,38	}	: $\bar{2}$ 41	1,65 ₉₂	0,41	1,58)
(220	2,37 ₅₃	1,29	3,73	}	: $\bar{2}$ 24	1,65 ₆₃	57,70	55,89)
($\bar{2}$ 22	2,36 ₃₃	3,66	3,73	}	: 004	1,65 ₀₀	8,30	7,34)
(112	2,34 ₉₃	1,43	1,35	}	: 042	1,64 ₅₇	40,90	38,30)
(130	2,33 ₇₆	0,63	1,01	}	: 240	1,61 ₁₀	51,97	53,54)
($\bar{1}$ 13	2,33 ₄₈	6,07	8,39	}	: $\bar{2}$ 42	1,60 ₇₃	2,78	4,16)
($\bar{1}$ 31	2,33 ₄₇	25,55	27,20	}	: 330	1,58 ₃₅	7,15	9,60)
($\bar{3}$ 11	2,15 ₄₀	38,89	43,19	}	: $\bar{3}$ 33	1,57 ₅₅	46,97	57,44)
($\bar{3}$ 12	2,14 ₇₂	1,24	1,23	}	: $\bar{4}$ 22	1,55 ₆₇	15,56	23,10)
(131	2,09 ₂₂	12,13	17,99	}	: 400	1,52 ₂₂	41,99	39,79)
($\bar{1}$ 32	2,08 ₅₉	13,26	12,73	}	: $\bar{4}$ 21	1,51 ₈₂	10,89	10,57)
(221	2,01 ₉₃	23,71	25,50	}	: 024	1,51 ₃₁	13,14	11,53)
($\bar{2}$ 23	2,00 ₄₇	2,84	3,48	}	: $\bar{4}$ 23	1,51 ₁₉	4,92	5,73)
(310	1,96 ₀₈	0,00	0,73	}	: $\bar{4}$ 04	1,50 ₉₇	10,39	14,64)
($\bar{3}$ 13	1,94 ₅₆	36,67	41,88	}	: 241	1,48 ₅₃	0,58	1,19)
(023	1,90 ₃₄	5,12	6,17	}	: $\bar{2}$ 43	1,47 ₉₅	4,89	7,68)
(040	1,89 ₈₇	9,89	12,38	}	: 133	1,47 ₈₉	48,49	42,75)
(202	1,85 ₇₆	14,85	15,20	}	: $\bar{1}$ 34	1,47 ₃₉	2,20	2,36)
($\bar{2}$ 04	1,84 ₀₀	0,00	0,20 ^x	}	: 150	1,47 ₃₈	0,27	1,16)
(041	1,82 ₄₆	0,34	0,01 ^x	}	: $\bar{1}$ 51	1,47 ₃₀	11,24	13,69)
(}	:)
=====				:	=====				

Légende du tableau 41

D'après deux diffractogrammes : 1) à la radiation $K\alpha_1$ du cobalt pour la détermination des équidistances d ; 2) à la radiation $K\alpha_1\alpha_2$ du cobalt pour la mesure des intensités. Les accolades indiquent les raies non résolues.

* valeur attribuée d'après la valeur calculée initiale (intensité non observable).

Coefficient de normalisation des pF_c^2 sur les pF_o^2 : 0,906.

- 155 -
 Tableau 42 : Diagramme de poudre de $ZnSO_4 \cdot H_2O$.

hkl	d_c (Å)	$pF_c^2 \times 10^{-3}$	$pF_o^2 \times 10^{-3}$	hkl	d_c (Å)	$pF_c^2 \times 10^{-3}$	$pF_o^2 \times 10^{-3}$
(110	4,8 ₀₈	15,45	14,28	: $\bar{2}04$	1,86 ₄₄	0,39	0,20 [*]
($\bar{1}11$	4,7 ₅₆	20,03	23,14	: 041	1,82 ₄₉	0,07	0,10 [*]
(020	3,79 ₂	10,11	10,56	: 113	1,80 ₉₈	35,75	33,28
(111	3,40 ₀₉	81,40	78,93	: $\bar{1}14$	1,79 ₀₄	2,70	3,45
(002	3,36 ₅₄	0,32	0,50	: 132	1,78 ₇₇	0,77	1,75
($\bar{1}12$	3,34 ₆₂	17,42	18,05	: $\bar{1}33$	1,77 ₄₂	7,61	8,78
(021	3,30 ₃₈	26,71	26,63	: 402	1,73 ₂₂	11,23	11,55
(200	3,10 ₈₄	0,05	0,10 [*]	: 311	1,72 ₅₉	6,06	4,73
($\bar{2}02$	3,05 ₂₈	51,68	52,52	: 222	1,70 ₀₄	31,14	30,55
($\bar{2}21$	2,55 ₇₆	24,05	28,04	: $\bar{3}31$	1,69 ₅₁	9,00	9,04
(022	2,51 ₆₀	74,56	73,25	: $\bar{3}14$	1,69 ₀₄	2,22	3,79
(220	2,40 ₃₉	7,19	7,15	: $\bar{3}32$	1,68 ₈₁	0,04	0,02 [*]
(112	2,39 ₈₆	0,44	1,39	: 004	1,68 ₂₇	14,43	15,55
($\bar{2}22$	2,37 ₇₉	5,94	4,52	: $\bar{2}24$	1,67 ₃₁	72,30	71,21
($\bar{1}13$	2,36 ₆₅	11,55	11,98	: $\bar{2}41$	1,66 ₃₂	1,33	4,51
(130	2,34 ₁₇	0,95	0,88	: 042	1,65 ₁₉	49,71	50,19
($\bar{1}31$	2,33 ₅₇	31,64	29,90	: 240	1,61 ₈₆	61,36	61,59
($\bar{3}11$	2,18 ₇₆	49,07	50,73	: $\bar{2}42$	1,61 ₀₆	5,14	6,69
($\bar{3}12$	2,17 ₂₉	0,98	1,24	: 330	1,60 ₂₆	7,96	13,11
(131	2,10 ₅₆	22,08	23,28	: $\bar{3}33$	1,58 ₅₃	56,09	61,55
($\bar{1}32$	2,09 ₂₄	10,17	14,30	: 422	1,57 ₅₅	26,39	29,15
(221	2,05 ₂₅	27,75	28,00	: 400	1,55 ₄₂	43,71	41,70
($\bar{2}23$	2,02 ₀₅	3,19	3,89	: 421	1,54 ₁₀	11,15	10,21
(310	1,99 ₉₀	0,03	0,10 [*]	: 024	1,53 ₈₀	12,89	13,58
($\bar{3}13$	1,96 ₅₇	45,60	46,24	: 423	1,52 ₇₃	5,59	5,14
(023	1,93 ₀₈	5,41	4,94	: 404	1,52 ₆₄	16,40	16,07
(202	1,90 ₂₄	22,01	22,69	: 133	1,50 ₀₁	57,11	52,19
(040	1,89 ₆₀	11,74	13,90	: 241	1,49 ₇₃	1,05	1,16

D'après 2 diffractogrammes 1) à la radiation $K\alpha_1$ du cobalt, pour la détermination des équidistances d . 2) à la radiation $K\alpha_1\alpha_2$ du cobalt pour la mesure des intensités.

Les accolades indiquent les raies non résolues.

* : valeur attribuée d'après la valeur calculée initiale (intensité inobservable).

Coefficient de normalisation des pF_c^2 sur les pF_o^2 : 0,995.

Tableau 43 : Diagramme de poudre de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

hkl	d_c (Å)	$pF_c^2 \times 10^{-3}$	$pF_o^2 \times 10^{-3}$:	hkl	d_c (Å)	$pF_c^2 \times 10^{-3}$	$pF_o^2 \times 10^{-3}$
(110	4,857	12,80	11,41	:	222	1,7222	14,81	13,53
(111	4,794	7,41	9,46	:	314	1,7144	3,15	3,01
(020	3,770	3,27	3,54	:	331	1,7102	2,53	1,94
(111	3,4445	53,55	54,06	*	004	1,7050	5,09	10,98
(002	3,4100	0,03	0	:	332	1,7019	0,16	0,05
(112	3,3784	16,84	14,84	:	224	1,6892	52,83	54,24
(021	3,2997	25,80	23,21	*	241	1,6636	1,83	2,24
(200	3,1742	0,52	0	:	042	1,6499	30,64	34,30
(202	3,1055	35,95	33,75	:	240	1,6208	40,68	41,08
(221	2,5793	22,80	21,78	:	330	1,6189	9,30	9,22
(022	2,5291	46,58	45,78	:	242	1,6115	0,77	1,29
(112	2,4313	1,55	1,66	:	422	1,6008	12,85	12,68
(220	2,4283	0,63	1,33	:	333	1,5980	34,03	33,85
(222	2,3971	0,15	0,07	:	400	1,5871	34,80	32,90
(113	2,3923	3,00	2,74	:	421	1,5669	10,69	12,63
(130	2,3371	1,24	0	*	024	1,5536	6,01	4,73
(131	2,3300	14,66	15,96	:	404	1,5527	8,49	7,77
(311	2,2292	28,45	29,12	:	423	1,5501	5,31	4,43
(312	2,2110	1,54	1,21	:	133	1,5114	36,03	33,39
(131	2,1083	9,99	10,25	:	241	1,5026	1,36	1,20
(132	2,0929	11,16	11,96	:	134	1,4982	1,80	2,27
(221	2,0767	26,59	27,82	:	312	1,4920	2,56	2,64
(223	2,0380	2,96	3,80	:	243	1,4878	7,72	8,79
(310	2,0374	0,09	0,18	:	331	1,4677	12,34	14,15
(313	1,9964	27,61	28,26	:	150	1,4673	0,99	1,23
(023	1,9469	5,46	5,72	:	151	1,4656	8,69	8,59
(202	1,9360	12,43	14,22	:	420	1,4628	8,94	10,39
(204	1,8894	0,45	0,30	:	114	1,4619	0,56	0,70
(040	1,8852	6,71	8,05	:	315	1,4547	16,79	15,22
(113	1,8348	20,62	21,79	:	043	1,4512	12,50	12,93
(041	1,8171	0,00	0	:	:	:	:	:
(114	1,8112	1,36	0,81	:	:	:	:	:
(132	1,7965	1,79	1,26	:	:	:	:	:
(133	1,7806	1,22	0,89	:	:	:	:	:
(402	1,7681	6,10	4,69	:	:	:	:	:
(311	1,7580	0,78	0,48	:	:	:	:	:

D'après deux diffractogrammes : 1) à la radiation $K\alpha_1$ du cobalt pour la détermination des équidistances d . 2) à la radiation $K\alpha_1\alpha_2$ du cobalt pour la mesure des intensités.

Les accolades indiquent les raies non résolues.

* : Intensités inobservables.

Coefficient de normalisation des pF_c^2 sur les pF_o^2 : 0,9

Tableau 44 : Diagramme de poudre de $MnSO_4 \cdot H_2O$.

hkl	d_c (Å)	$pF_c^2 \times 10^{-3}$	$pF_o^2 \times 10^{-3}$	hkl	d_c (Å)	$pF_c^2 \times 10^{-3}$	$pF_o^2 \times 10^{-3}$
110	4,917	14,29	14,41	040	1,9157	5,59	7,85
111	4,858	4,91	5,28	113	1,8761	16,47	14,50
020	3,8314	2,98	3,34	114	1,8530	2,56	1,89
111	3,5070	59,10	58,79	041	1,8476	0,00	1,00
002	3,4936	1,20	0,36	132	1,8304	2,99	3,19
112	3,4430	18,92	16,11	133	1,8150	1,19	1,56
021	3,3595	31,68	29,56	311	1,7821	0,36	0,38
200	3,2056	0,91	2,04	402	1,7804	4,77	7,12
202	3,1406	37,32	38,03	222	1,7535	19,06	16,14
221	2,6083	25,08	31,38	004	1,7468	5,70	4,15
022	2,5815	45,72	44,63	314	1,7404	1,74	5,05
112	2,4828	0,70	1,07	331	1,7295	2,60	2,83
220	2,4586	0,59	0,61	332	1,7217	0,74	0,02
113	2,4448	3,88	2,32	224	1,7215	54,05	52,60
222	2,4289	0,56	0,01*	241	1,6871	1,56	2,66
130	2,3729	1,78	0,98	042	1,6798	27,96	24,40
131	2,3662	15,00	14,80	240	1,6445	42,31	45,42
311	2,2469	27,64	28,69	330	1,6391	10,16	11,10
312	2,2298	1,70	1,96	242	1,6355	0,30	0,92
131	2,1440	10,81	14,15	333	1,6193	32,00	38,76
132	2,1291	8,30	9,59	422	1,6146	11,41	13,58
221	2,1089	28,25	27,14	400	1,6028	30,66	28,24
223	2,0717	4,35	4,99	024	1,5894	3,80	4,06
310	2,0585	0,16	1,07	421	1,5811	10,55	9,73
313	2,0197	24,65	26,42	404	1,5703	6,88	8,08
023	1,9902	6,41	5,62	423	1,5653	5,48	8,55
202	1,9721	14,35	13,31	133	1,5424	30,29	25,59
204	1,9269	0,31	0,10*				

D'après un diffractogramme à la radiation $K\alpha_1 \alpha_2$ du fer ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$).
 Les accolades indiquent les raies non résolues.

* : valeur attribuée d'après la valeur calculée initiale (intensité inobservable).

Coefficient de normalisation des pF_c^2 sur les pF_o^2 : 1,047.

Chapitre VIISULFATES MONOHYDRATES NON MONOCLINIQUES.A. VARIETES "C.S." DES SULFATES DE NICKEL ET DE MAGNESIUM.

1) Le diagramme de poudre (cf. tableau 45) de la variété "C.S." (cf. Chap. V, § A,1,b) du sulfate de nickel (obtenue pure après un très long chauffage (5 mois) vers 100° C) s'indexe dans le système quadratique. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 5,08_{2+5} ; c = 13,2_{0+3} \text{ \AA} ; U = 341_{\pm 1,5} \text{ \AA}^3.$$

Les réflexions observées obéissent à la condition $h+k+l = 2n$; le réseau est donc quadratique centré.

Chihara et Seki⁽¹⁰⁴⁾ avaient obtenu un composé, présentant un système de raies analogue (cf. tableau 45), qu'ils croyaient être une nouvelle variété de sulfate anhydre. Nous pensons que ce composé est en réalité un hydrate du sulfate de nickel, très probablement une variété nouvelle du monohydrate ; en effet la composition $(\text{NiSO}_4, 1,38\text{H}_2\text{O})$ du mélange obtenu après un chauffage prolongé à 97° C (cf. tableau 38) est voisine de celle du monohydrate et le volume réticulaire de ce composé (341 \AA^3) est très proche de celui du monohydrate monoclinique (342 \AA^3). Il pourrait cependant s'agir d'un hydrate $\text{NiSO}_4, x\text{H}_2\text{O}$ à teneur en eau variable ($2 > x > \xi$) comme dans le cas du gypse, hypothèse qui pourrait expliquer certaines observations d'Hackspill et al.⁽⁴²⁾ et de Pannetier et al.⁽¹⁰³⁾ ; Chap. V, § A,1,a.

2) Le diagramme de poudre (cf. tableau 46) de la variété "C.S." du sulfate de magnésium (cf. Chap. V, § A,2) est analogue à celui de $\text{NiSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ quadratique et s'indexe de façon semblable. Les paramètres de la maille quadratique centrée sont

Tableau 45 : Diagramme de poudre de NiSO₄·H₂O quadratique.

hkl	I _o	d _o (Å)	d _c (Å)	d _o *:I _o *	hkl	I _o	d _o (Å)	d _c (Å)	d _o *:I _o *
(101)	34	4,7 ₃₉	4,7 ₄₃	4,72: 15					1,78: 20
(103)	100	3,32 ₈	3,32 ₇	3,32: 130	(107)	4	1,76 ₉₁	1,76 ₈₂	1,76: 10
(004)			3,30 ₁		(004)				1,74: 5
(112)	62	3,15 ₇	3,15 ₆	3,16: 95	(206)			1,66 ₃₄	
(200)	19	2,54 ₀	2,54 ₁	2,55: 40	(008)	27	1,65 ₉₇	1,65 ₀₂	1,66: 50
(114)	4	2,43 ₃	2,43 ₁		(114)				1,63: 10
(105)	4	2,34 ₂	2,34 ₃		(105)				1,580 ₉ : 1,58: 70
(211)	14	2,24 ₀₄	2,23 ₉₉	2,25: 35	(211)	41	1,57 ₉₁	1,57 ₈₁	1,57: 35
()				2,19: 5	()				1,561 ₅ :
()				2,16: 5	(217)	2	1,45 ₀₈	1,451 ₄	1,45: 15
(213)	38	2,01 ₇₃	2,01 ₉₄	2,02: 75	(213)				1,44: 10
(204)			2,01 ₃₄		(204)	2	1,29 ₈₄	1,297 ₈	
(116)	8	1,87 ₆₀	1,87 ₆₅	1,88: 20	(116)	11	1,270 ₆	1,270 ₅	1,27: 18
(220)	3	1,79 ₅₄	1,79 ₆₈	1,80: 15	(220)				
()					()				

Technique : diffractomètre avec monochromateur; radiation Kα₁ du cobalt.

I_o : intensités observées = produits de la hauteur par la largeur à mi-hauteur des raies, rapportées à l'intensité de la raie la plus forte,

I_o (103 - 004) = 100.

* Mesures de Chihara et Seki : clichés D.S. (radiation Kα du cuivre)⁽¹⁰⁴⁾

$$a = 5,1_{23+13} ; c = 13,4_{5+6} \text{ \AA} ; U = 353_{+3} \text{ \AA}^3.$$

Bien que nous n'ayons pas déterminé avec certitude sa composition (MgSO_4 , 0,63 à 1,32 H_2O) nous pensons que ce composé est une variété non signalée jusqu'ici de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ car son volume réticulaire (353 \AA^3) est très proche de celui du monohydrate monoclinique (355 \AA^3).

Tableau 46 : Diagramme de poudre de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ quadratique.

hkl	I_o	d_o	d_c	hkl	I_o	d_o	d_c	hkl	I_o	d_o	d_c
(101	25	4,8 ₁	4,79	211	6	2,26 ₁	2,25 ₈	301	5	1,69 ₆₁	1,69 ₄₁)
(103	:	:	3,37 ₄	213	:	:	2,04 ₀	206	:	:	1,68 ₇₀)
(004	100	3,37 ₅	3,36 ₃	204	32	2,04 ₀	2,03 ₈	008	13	1,68 ₀₀	1,68 ₁₇)
(112	80	3,19 ₁	3,18 ₉	116	8	1,90 ₈₃	1,90 ₆₅	303	:	:	1,595 ₇)
(200	24	2,56 ₁	2,56 ₁	220	2	1,81 ₀₈	1,81 ₁₀	224	30	1,595 ₂	1,594 ₆)
(202	:	:	2,39 ₄	107	2	1,79 ₉₈	1,79 ₉₅	312	13	1,574 ₃	1,574 ₈)
(105	5	2,38 ₆	2,38 ₂	222	:	:	1,74 ₈₇	:	:	:)
(:	:	:	215	2	1,74 ₅₃	1,74 ₄₂	:	:	:)
(:	:	:	:	:	:	:	:	:	:)

Technique : diffractomètre avec monochromateur ; radiation $K\alpha_1$ du cobalt.

I_o : Intensités observées = produits de la hauteur par la largeur à mi-hauteur des raies, rapportées à l'intensité de la raie la plus forte, $I_o(103-004) = 100$.

B. SULFATE DE CUIVRE MONOHYDRATE.

Introduction. - Hammel⁽⁴⁾ considérait $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme isomorphe des autres sulfates monohydratés de la série magnésienne

et Pistorius⁽²⁰⁾ le tenait pour isotype de la kiésérite, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ monoclinique. Cependant notre diagramme de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'est pas étroitement analogue à ceux des autres sulfates monohydratés de la série ; plus riche en raies, il comporte des "dédoublings" : à une raie de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ correspondent souvent deux raies voisines sur le diagramme de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Plusieurs sulfates monohydratés étant dimorphes, nous avons pensé, au début, à la présence de deux phases que nous avons essayé de séparer en faisant varier les conditions de préparation (en collaboration avec Mme Le Fur⁽²³⁾).

1) Préparation de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; cf. (23).

Les études du diagramme de solubilité du sulfate de cuivre et des tensions de vapeur des hydrates ont montré que les seules formes stables sont le sel anhydre et les trois hydrates à 5, 3 et 1 H_2O ⁽³⁴⁾. Le monohydrate se formerait par décomposition du trihydrate à 93°C ⁽³⁵⁾.

Nous avons préparé le monohydrate par les procédés suivants :

a) Deshydratation à l'air de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Nous avons obtenu un produit ayant la composition $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lorsque la température était maintenue au moins à 71° (pendant 24 h) et au plus à 170°C (12 h). Vers 175°C , le sel anhydre commence à se former. Pour l'étude approfondie aux rayons X, nous avons opéré à 105°C (24 h) puis amélioré l'état de cristallisation du produit par un recuit à 250°C en ampoule scellée pendant 40 h.

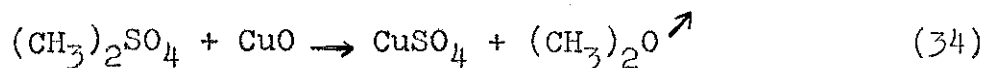
b) Dessiccation au bain de sable d'une solution aqueuse de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque diluée neutralisant l'acidité du pentahydrate. Le résidu solide a été ensuite porté à 150° pendant 12 h.

c) Dessiccation d'une solution aqueuse de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ acidifiée par quelques gouttes d' H_2SO_4 dilué puis chauffage à 150° du résidu.

d) Traitement du pentahydrate par de l'alcool absolu bouillant, cf. (34). Après séchage à l'étuve vers 70° nous avons obtenu le monohydrate sous forme d'une poudre bleue claire bien cristallisée.

e) Rehydratation du sulfate anhydre (obtenu à 250° C) au bain-marie vers 95^{oK}, par la vapeur d'eau du bain ; nous avons obtenu du monohydrate très hygroscopique.

f) Action du sulfate de méthyle sur l'oxyde de cuivre :



La pâte noirâtre ainsi préparée a été ensuite lavée à l'éther puis séchée à l'étuve vers 120° C pendant 48 h ; nous avons alors obtenu du monohydrate dans un bon état de cristallisation.

Tous ces procédés ont donné des produits dont les diagrammes de poudre ne présentaient aucune différence significative ; seul l'état de cristallisation variait.

g) Etude par diffractométrie de l'évolution des hydrates en fonction de T. Il restait à s'assurer que, pendant la formation du monohydrate, les deux systèmes de raies se développaient dans les mêmes proportions. Pour cela nous avons étudié la deshydratation progressive d'un mélange de tri- et de pentahydrate^{XX} sur un porte échantillon de diffractomètre. La courbe de montée en température à partir de l'ambiante était constituée de branches ascendantes suivies de paliers de quelques heures, chacun d'eux étant de 10 à 20° plus élevé que le précédent ; l'examen aux rayons X intervenait à la fin de chaque palier. Nous avons observé : - à 60° C, les raies du trihydrate seul ; - à 80° C, l'apparition des raies de monohydrate qui croissaient toutes

* Lors de l'exposition de CuSO_4 à l'air libre et à la température ordinaire, le tri- et le pentahydrate apparaissent en même temps que le monohydrate.

XX Par broyage le penta- se transforme partiellement en trihydrate.

ensuite en intensité, dans les mêmes proportions, jusqu'à 165° C ; - à 170° C, l'apparition des raies du sel anhydre ; - à 270° C, les raies du sulfate anhydre, uniquement. De 170° à 270° C, toutes les raies de monohydrate décroissaient dans le même rapport au profit de celles du sulfate anhydre.

Le dimorphisme du monohydrate nous paraissait donc de plus en plus douteux.

Nous avons cependant tenté un dernier essai : l'une des deux phases devait vraisemblablement être isomorphe des autres sulfates monohydratés de la série. Nous avons tenté de l'isoler en essayant de former une solution solide d'un autre sulfate, par exemple $\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$, dans $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

2) Essais de solubilités réciproques des sulfates monohydratés de cobalt et de cuivre ; cf. (23) et (109).

Nous n'avons pas limité notre étude aux faibles concentrations en cobalt; nous avons étudié le système entier (concentrations moléculaires en $\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$: 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 %).

a) Préparation. - Chacun de nos échantillons a été préparé en partant d'une solution dans l'eau distillée de $\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$, évaporée ensuite au bain de sable à 100° C environ. Puis le produit de cette dessiccation, broyé finement, était chauffé à 140° pendant 24 h au moins.

b) Etude aux rayons X. - Les diagrammes de diffraction, nous ont montré que, de 90 % à 50 % de $\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$, nos échantillons ne présentaient qu'une seule variété (groupe d'espace C 2/c) semblable au sel de cobalt pur ; la solution solide s'était donc formée ; la maille cristalline du sel mixte variait de façon progressive lorsque la concentration passait de 90 % à 50 %. Les dimensions de maille du composé équimoléculaire, nettement différentes de celles de $\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$, sont :

$$a = 7,02_8, b = 7,49_6, c = 7,49_0 ; \beta = 115^\circ 42' ; U = 355,5 \text{ \AA}^3.$$

Pour des concentrations en sulfate de cobalt égales ou inférieures à 40 %, nous avons observé deux systèmes de raies : celui de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et celui de la solution solide équimoléculaire ; $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'est donc pas soluble dans $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3) Critique des travaux antérieurs.

D'après l'ensemble de nos expériences, le bimorphisme de nos échantillons de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ semblait donc exclu.

Restaient à expliquer les différences des résultats d'Hammel et de Pistorius d'avec les nôtres.

Les méthodes expérimentales d'avant 1939, employées par Hammel, ne lui permettaient sans doute pas de distinguer des raies très voisines, donc de constater les "dédouplements".

Par ailleurs le monohydrate du sulfate de cuivre décrit par Pistorius ⁽²⁰⁾ ne paraît pas isotype des autres sulfates de la série : la réflexion (002), qui a une intensité très faible dans tous les autres sulfates, est, d'après Pistorius, la plus forte dans $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, alors que l'intensité de la réflexion (111) n'est que moyenne bien qu'elle soit la plus forte dans les autres cas ; par ailleurs, il ne signale pas certaines réflexions (021, $\bar{1}31$, 221, $\bar{3}13$, 202, 222, 040, 042, 240, ...) fortes ou moyennes dans les autres cas. L'indexation de Pistorius et ses conclusions semblent donc douteuses.

4) Indexation dans l'hypothèse d'une maille triclinique ; cf. ⁽²³⁾ et ⁽¹⁰⁹⁾.

a) Nous avons alors essayé d'expliquer le dédoublement des raies par une déformation triclinique de la maille dans laquelle les angles α et γ diffèrent peu de 90° . La correspondance entre les raies relatives à la maille monoclinique et les réflexions relatives à la maille déformée (triclinique)

Tableau 47 : Comparaison des diagrammes des sulfates monohydratés de Co et de Cu.

CoSO ₄ ·H ₂ O (λKα ₁ Co)			:	CuSO ₄ ·H ₂ O (λKα ₁ Co)		
<u>h k l</u>	<u>θ_o</u>	<u>I_o</u>	:	<u>θ_o</u>	<u>I_o</u>	<u>Indices probables</u>
(1 1 0	10°69	46	:	10°61	18	1 $\bar{1}$ 0
(} 89	:	10°74	27	1 1 0 ou $\bar{1}$ 1 1
($\bar{1}$ 1 1	10°83		43	:	10°87	15
(:	10°96	16	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1
(0 2 0	13°64	10	:	14°24	7	0 2 0
(:	15°12	47	1 $\bar{1}$ 1
(1 1 1	15°23	100	:	15°36	53	1 1 1
(:	15°55	10	$\bar{1}$ 1 2 ou $\bar{1}$ $\bar{1}$ 2
($\bar{1}$ 1 2	15°55	26	:	16°23	22(large)	0 $\bar{2}$ 1 et 0 2 1
(0 2 1	15°73	36	:	16°60	40	$\bar{2}$ 0 2
($\bar{2}$ 0 2	17°00	53	:	20°26	8	$\bar{2}$ 2 1
(:	20°81	7	$\bar{2}$ $\bar{2}$ 1
($\bar{2}$ 2 1	20°42	20	:	21°20	45(très	0 $\bar{2}$ 2 et 0 2 2
(:	21°62	5 ^{large)}	2 $\bar{2}$ 0
(0 2 2	20°88	45	:	22°19	5	2 2 0
(:			
(2 2 0	21°80	2	:			
(:			

est la suivante :

Monoclinique :	$\bar{h}kl$	hkl	$hk0$	$Ok1$	$\bar{h}01$	$h01$	$h00$	$Ok0$	001
Triclinique :	$\bar{h}kl$	hkl	$hk0$	$Ok1$	$\bar{h}01$	$h01$	$h00$	$Ok0$	001
	$\bar{h}\bar{k}l$	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}0$	$0\bar{k}1$	$\bar{h}01$	$h01$	$h00$	$Ok0$	001

Ainsi, les réflexions des types $h01$, $\bar{h}01$, $h00$, $Ok0$ et 001 ne se dédoublent pas quand la maille devient triclinique. On peut ainsi indexer certaines raies de $CuSO_4 \cdot H_2O$ par analogie avec $CoSO_4 \cdot H_2O$. Les deux diagrammes (à la radiation $K\alpha$ du cobalt) présentent en effet entre les positions et les intensités de leurs premières raies les correspondances indiquées dans le tableau 47.

b) Indexation. Dans le système triclinique, l'angle de diffraction θ est lié aux indices de la réflexion par l'expression suivante :

$$\sin^2\theta = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dh1 + Ekl + Fhk$$

dans laquelle $A = \lambda^2 a^{*2}/4$, $B = \lambda^2 b^{*2}/4$, $C = \lambda^2 c^{*2}/4$,
 $D = (\lambda^2 a^* c^* \cos \beta^*)/2$, $E = (\lambda^2 b^* c^* \cos \alpha^*)/2$,
 $F = (\lambda^2 a^* b^* \cos \gamma^*)/2$; a^* , b^* , c^* , α^* , β^* et γ^* étant les paramètres du réseau réciproque.

Par des essais successifs, nous avons pu indexer de proche en proche toutes les raies du diagramme jusqu'à $\theta = 35^\circ$ (radiation $K\alpha$ Co) et chiffrer les 6 coefficients A à F :

$$\begin{array}{lll} A = 1965 \times 10^{-5} & B = 1514 \times 10^{-5} & C = 1755 \times 10^{-5} \\ D = 1678,5 \times 10^{-5} & E = 12 \times 10^{-5} & F = 85 \times 10^{-5}. \end{array}$$

Toutes les raies du diffractogramme (cf. tableau 48) obéissent à la condition $h+k = 2n$; par contre la condition $l = 2n$ qui s'applique aux réflexions $h0l$ des sulfates monocliniques, n'existe plus dans le cas de $CuSO_4 \cdot H_2O$; nous avons en effet observé la raie $\bar{2}01$.

Tableau 48

Diffractogramme de poudre de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, triclinique.

d_0 (Å).	I_0 .	h, k, l .	$10^5 \sin^2 \theta_0$.	$10^5 \sin^2 \theta_c$.	h', k', l' .	d_0 (Å).	I_0 .	h, k, l .	$10^5 \sin^2 \theta_0$.	$10^5 \sin^2 \theta_c$.	h', k', l' .
4,861...	35	$\bar{1} \bar{1} 0$	3 390	3 394	$1 0 0$	2,0500...	2	$\bar{1} 3 2$	19 066	19 071	$\bar{2} 1 2$
4,803...	51	$\bar{1} 1 1$	3 473	3 482	$1 0 1$	2,0332...	27	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2} 2 3 \\ \bar{2} 2 1 \end{array} \right\}$	19 382	$\left\{ \begin{array}{l} 19 372 \\ 19 392 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2} 0 3 \\ 0 2 1 \end{array} \right\}$
4,747...	29	$\bar{1} 1 0$	3 556	3 564	$0 1 0$	2,0187...	15	$\bar{3} 1 3$	19 660	19 668	$\bar{2} \bar{1} 3$
4,708...	30	$\bar{1} \bar{1} 1$	3 615	3 628	$0 \bar{1} 1$	2,0078...	2	$\bar{2} \bar{2} 3$	19 881	19 908	$0 \bar{2} 3$
3,633...	14	$0 2 0$	6 049	6 056	$1 1 0$	1,9966...	12	$\bar{3} 1 3$	20 098	20 107	$\bar{1} \bar{2} 3$
3,580...	3	$2 0 1$	6 252	6 258	$\bar{1} 1 1$	1,9262...	11	$2 0 2$	21 593	21 594	$1 1 2$
3,431...	90	$1 1 1$	6 805	6 815	$1 0 1$	1,9116...	2	$0 2 3$	21 925	21 923	$\bar{1} 1 3$
3,378...	100	$\left\{ \begin{array}{l} 1 1 1 \\ 0 0 2 \\ \bar{1} 1 2 \end{array} \right\}$	7 021	$\left\{ \begin{array}{l} 7 010 \\ 7 020 \\ 7 081 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 1 1 \\ 0 0 2 \\ \bar{1} 0 2 \end{array} \right\}$	1,8189...	12	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1} \bar{1} 3 \\ 0 4 0 \end{array} \right\}$	24 218	$\left\{ \begin{array}{l} 24 188 \\ 24 224 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 0 3 \\ \bar{2} 2 0 \end{array} \right\}$
3,340...	18	$1 1 2$	7 182	7 203	$0 \bar{1} 2$	1,8110...	10	$1 1 3$	24 428	24 430	$0 1 3$
3,203...	42	$\left\{ \begin{array}{l} 0 2 1 \\ 0 2 1 \\ 2 0 0 \end{array} \right\}$	7 809	$\left\{ \begin{array}{l} 7 787 \\ 7 835 \\ 7 860 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 1 1 \\ 1 1 1 \\ 1 1 0 \end{array} \right\}$	1,7894...	7	$\bar{4} 0 2$	25 023	25 032	$\bar{2} \bar{2} 2$
3,132...	76	$2 0 2$	8 166	8 166	$\bar{1} \bar{1} 2$	1,7636...	2	$3 \bar{1} 1$	25 760	25 723	$2 1 1$
2,5845...	15	$\bar{2} 2 1$	11 955	11 998	$2 0 1$	1,7455...	7	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1} 3 3 \\ 3 1 1 \\ 1 3 2 \end{array} \right\}$	26 296	$\left\{ \begin{array}{l} 26 204 \\ 26 257 \\ 26 295 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2} 1 3 \\ 1 2 1 \\ 1 2 2 \end{array} \right\}$
2,5180...	14	$\bar{2} 2 1$	12 627	12 630	$0 2 1$	1,7131...	5	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 2 \\ 3 3 1 \\ 3 \bar{1} 4 \end{array} \right\}$	27 300	$\left\{ \begin{array}{l} 27 262 \\ 27 302 \\ 27 344 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 0 2 \\ 3 0 1 \\ 1 2 4 \end{array} \right\}$
2,4754...	85	$\left\{ \begin{array}{l} 0 2 2 \\ 0 2 2 \end{array} \right\}$	13 075	$\left\{ \begin{array}{l} 13 028 \\ 13 124 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \bar{1} 2 \\ 1 1 2 \end{array} \right\}$	1,6887...	12	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 2 \\ 0 0 4 \end{array} \right\}$	28 097	$\left\{ \begin{array}{l} 28 038 \\ 28 080 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 2 2 \\ 0 0 4 \end{array} \right\}$
2,4205...	10	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 0 \\ 2 0 3 \end{array} \right\}$	13 574	$\left\{ \begin{array}{l} 13 576 \\ 13 584 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 0 0 \\ 1 \bar{1} 3 \end{array} \right\}$	1,6821...	19	$\bar{2} 2 4$	28 317	28 324	$\bar{2} 0 4$
2,3697...	10	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 0 \\ \bar{1} 1 3 \end{array} \right\}$	14 268	$\left\{ \begin{array}{l} 14 256 \\ 14 287 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 2 0 \\ 0 \bar{1} 3 \end{array} \right\}$	1,6680...	15	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \bar{3} 1 \\ \bar{2} 2 4 \end{array} \right\}$	28 798	$\left\{ \begin{array}{l} 28 760 \\ 28 812 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \bar{3} 1 \\ 0 2 4 \end{array} \right\}$
2,3500...	2	$2 2 2^*$	14 509	14 514	$0 2 2$	1,6209...	11	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4} 2 2 \\ 3 \bar{3} 0 \end{array} \right\}$	30 496	$\left\{ \begin{array}{l} 30 456 \\ 30 546 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \bar{1} 2 \\ 3 0 0 \end{array} \right\}$
2,2861...	2	$1 \bar{3} 0$	15 330	15 336	$2 \bar{1} 0$	1,5972...	38	$\left\{ \begin{array}{l} 0 4 2 \\ 3 3 3 \end{array} \right\}$	31 407	$\left\{ \begin{array}{l} 31 340 \\ 31 342 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2} 2 2 \\ 3 0 3 \end{array} \right\}$
2,2776...	9	$1 3 1$	15 446	15 449	$\bar{2} 1 1$	1,5680...	21	$\left\{ \begin{array}{l} 2 4 0 \\ 4 0 0 \end{array} \right\}$	32 710	$\left\{ \begin{array}{l} 31 404 \\ 31 440 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \bar{1} 0 \\ 2 2 0 \end{array} \right\}$
2,2607...	28	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{3} 1 1 \\ 0 0 3 \end{array} \right\}$	15 677	$\left\{ \begin{array}{l} 15 676 \\ 15 795 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2} 1 1 \\ 0 0 3 \end{array} \right\}$	1,5650...	21	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \bar{3} 3 \\ 4 0 4 \end{array} \right\}$	32 710	$\left\{ \begin{array}{l} 32 656 \\ 32 664 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \bar{3} 3 \\ \bar{2} 2 4 \end{array} \right\}$
2,2403...	11	$\left\{ \begin{array}{l} 1 3 0 \\ \bar{1} 3 1 \end{array} \right\}$	15 836	$\left\{ \begin{array}{l} 15 846 \\ 15 887 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1} 2 0 \\ 1 2 1 \end{array} \right\}$						
2,2269...	19	$3 1 1$	16 156	16 161	$1 2 1$						
2,0712...	16	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 1 \\ 1 \bar{3} 1 \end{array} \right\}$	18 677	$\left\{ \begin{array}{l} 18 664 \\ 18 733 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 0 1 \\ 2 \bar{1} 1 \end{array} \right\}$						

Radiation $K\alpha_{1,2}$, du cobalt ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). d_0 , équidistances observées des plans réflecteurs h, k, l ; I_0 , intensité observée = produit de la hauteur de la raie par sa largeur à mi-hauteur, rapportée à la raie la plus forte ($I_0 = 100$). Les indices h, k, l se rapportent à la maille double, les indices h', k', l' , à la maille simple : $h' = (h - k)/2$, $k' = (h + k)/2$, $l' = l$.

c) Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 7,16 \pm 0,01 \text{ \AA} , \quad b = 7,277 \pm 0,01 \text{ \AA} , \quad c = 7,575 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \alpha = 89^\circ 31' \pm 5' , \quad \beta = 116^\circ 52' \pm 5' , \quad \gamma = 91^\circ 29' \pm 5' .$$

Le volume réticulaire U est de $352 \pm 1,6 \text{ \AA}^3$; en supposant que $Z = 4$, $D_x = 351 \pm 0,014$, alors que $D_o = 3,2$ ⁽³⁴⁾.

Les dimensions de la maille de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont de l'ordre de grandeur de celles des autres sulfates de la série (cf. tableau 37).

Cette maille est double à faces C centrées puisque $h+k = 2n$ pour tous les hkl. Les vecteurs d'une maille élémentaire sont définis par :

$$\vec{a}' = \frac{\vec{a} - \vec{b}}{2} , \quad \vec{b}' = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} , \quad \vec{c}' = \vec{c} .$$

Les paramètres de cette maille simple ($Z = 2$) sont alors :

$$a' = 5,170 , \quad b' = 5,038 , \quad c' = 7,575 \text{ \AA} ; \quad U' = U/2 = 176 \text{ \AA}^3 ; \\ \alpha' = (\vec{b}', \vec{c}') = 108^\circ 22' ; \quad \beta' = (\vec{c}', \vec{a}') = 108^\circ 36' ; \\ \gamma' = (\vec{a}', \vec{b}') = 90^\circ 56' .$$

d) Hypothèse sur le groupe d'espace et la structure.

La somme des intensités des doublets étant, en général, voisine de l'intensité de la raie unique correspondante de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous avons conclu à une structure peu différente de celle des sulfates monohydratés monocliniques.

La structure de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ doit donc vraisemblablement posséder des centres d'inversion ; le groupe d'espace le plus probable est, par conséquent, $P \bar{1}$.

Comme $Z = 2$, la maille élémentaire contient 2 atomes Cu, 2S, $2\text{H}_2\text{O}$ et 8 atomes d'oxygène. Par analogie avec $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

les deux atomes de cuivre doivent être en positions spéciales (centres d'inversion), l'un, Cu_1 en $1c$ $(0, 1/2, 0)$, l'autre Cu_2 , en $1f$ $(1/2, 0, 1/2)$. Les autres atomes doivent tous être en position générale $2i$ $(1) : \pm (x, y, z)$; il s'agit de $2S$, $2O_w$, $2O_1$, $2O_2$, $2O_3$ et $2O_4$. Pour préciser la structure il faut donc déterminer 18 paramètres de position, sans compter les 6 paramètres des atomes d'hydrogène ($2H_1$ et $2H_2$ en $2i$).

C. SULFATE MONOHYDRATE DE CADMIUM.

L'étude du système $H_2O-CdSO_4$ a montré que le sulfate de cadmium se présentait sous forme de sel anhydre, de deux monohydrates α , $CdSO_4 \cdot H_2O$ - α et β , d'hydrate usuel $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ et de deux hydrates à 4 et à $6H_2O$ ⁽³⁴⁾.

Chauffé à $104^\circ C$ le sel usuel se transforme en monohydrate ⁽³⁴⁾.

1) Préparation.

Par décomposition du sulfate hydraté courant, $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, le monohydrate se forme dès $94^\circ C$ (après 24 h de chauffage).

Un chauffage de 20 h environ à $145^\circ C \pm 3^\circ$ le transforme en la variété α du sulfate anhydre. Nous avons préparé $CdSO_4 \cdot H_2O$ sous forme de poudre en décomposant du sulfate commercial à $120^\circ C \pm 3^\circ$ pendant 5 h environ.

2) Données cristallographiques antérieures.

Selon Wyruboff ⁽⁵²⁾, les cristaux (artificiels) de $CdSO_4 \cdot H_2O$ appartiennent au système monoclinique, avec $\beta = 90^\circ 13'$. Mais, d'après la carte ASTM n° 1-0555, ils seraient orthorhombiques.

* : Nous n'avons observé qu'une seule forme du monohydrate.

3) Indexation du diagramme de poudre (radiation K_{α1} Co).
cf. tableau 49.

Le diagramme de notre échantillon de CdSO₄.H₂O a un aspect totalement différent de ceux des autres sulfates monohydratés de la série magnésienne. La méthode des différences montre que tous les carrés de sinus des angles de Bragg observés sont des multiples entiers d'une même quantité, $G = 0,00241_{2\pm 8}$. Mais ces entiers ne sont pas tous des sommes de carrés de trois nombres entiers ; le système cristallin n'est donc pas cubique.

En outre, les fluctuations de $G (\pm 8.10^{-6})$ sont, aux grands angles, supérieures aux incertitudes des mesures.

Au contraire, dans l'hypothèse d'un réseau orthorhombique, avec $A \simeq 2 G$, $B \simeq 5 G$, $C \simeq 6 G$, des indices peuvent être attribués à toutes les raies observées*. De plus, il n'est pas nécessaire de faire appel aux réflexions de $(h+k)$ impair** pour interpréter convenablement les positions des raies observées.

Nous avons déterminé les valeurs suivantes des coefficients A, B et C :

$$A = 0,00482_{5\pm 7} = (0,00241_{2\pm 4}) \times 2 \simeq 2G \quad (G = 0,00241_{2\pm 8})$$

$$B = 0,01208_{5\pm 15} = (0,00241_{7\pm 3}) \times 5$$

$$C = 0,01442_{5\pm 25} = (0,00240_{4\pm 4}) \times 6$$

Le tableau 49 montre l'accord satisfaisant entre les distances réticulaires, calculées d'après ces valeurs d'une part, et observées, d'autre part.

4) Maille et groupe d'espace.

Les paramètres du réseau orthorhombique sont alors :

* Nous nous sommes bornés aux 42 premières raies, situées avant 36°.

** Dont beaucoup ont les mêmes positions calculées que des réflexions de $h+k$ pair.

Tableau 49 : Diffractogramme de poudre de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

h k l	I_o	d_o (Å)	d_c (Å)	:	h k l	I_o	d_o (Å)	d_c (Å)
(2 0 0	5	6,4 ₆₃	6,43 ₈₅	:	0 4 0	16	2,03 ₃₂	2,03 ₄₀
(1 1 1	11	5,0 ₄₈	5,05 ₃₀	:	2 2 3	4	2,01 ₂₃	2,01 ₂₉
(2 0 1	46	4,8 ₆₇	4,87 ₀₆	:	4 0 3	}		1,96 ₅₈
(0 2 0	4	4,0 ₆₆	4,06 ₈	:	0 4 1		8	1,96 ₂₀
(0 0 2	15	3,72 ₁	3,72 ₃₅	:	2 4 0	8	1,93 ₉₆	1,93 ₉₆
(0 2 1	100	3,56 ₈	3,57 ₀₃	:	6 2 0	8	1,89 ₉₃	1,89 ₈₂
(2 2 0	11	3,43 ₈	3,43 ₉₂	:	2 4 1	14	1,87 ₆₇	1,87 ₇₀
(3 1 1	6	3,37 ₈	3,38 ₂₃	:	0 0 4	}		1,86 ₁₈
(1 1 2	11	3,27 ₁	3,27 ₄₆	:	6 0 2		6	1,85 ₉₈
(2 0 2	} 66	3,21 ₇	3,22 ₃₄	:	6 2 1	8	1,83 ₈₃	1,83 ₉₄
(4 0 0			3,21 ₉₂	:	1 3 3	}	2	1,81 ₂₂
(2 2 1	14	3,12 ₀	3,12 ₂₃	:	5 3 1		}	
(4 0 1	4	2,95 ₃	2,95 ₅₀	:	2 0 4	10		1,78 ₅₁
(0 2 2	3	2,74 ₇	2,74 ₆₈	:	0 4 2	}		1,78 ₅₁
(3 1 2	5	2,65 ₇	2,65 ₈₄	:	4 2 3		7	1,77 ₀₀
(2 2 2	} 43	2,52 ₄₆	2,52 ₆₅	:	2 4 2	}		1,72 ₀₀
(4 2 0			2,52 ₄₅	:	4 4 0		20	1,72 ₀₀
(1 3 1	4	2,50 ₁₄	2,50 ₀	:	0 2 4	}		1,69 ₃₀
(4 0 2	8	2,43 ₃₈	2,43 ₅₃	:	6 2 2		11	1,69 ₁₀
(4 2 1	39	2,39 ₁₁	2,39 ₀₈	:	3 3 3	4	1,68 ₄₀	1,68 ₄₃
(2 0 3	12	2,31 ₅₂	2,31 ₆₂	:	4 4 1	5	1,67 ₄₂	1,67 ₅₅
(1 3 2	2	2,16 ₀₀	2,16 ₁₁	:	2 2 4	14	1,63 ₇₂	1,63 ₇₃
(6 0 0	4	2,14 ₅₄	2,14 ₆₂	:	6 0 3	6	1,62 ₃₂	1,62 ₃₅
(0 2 3	12	2,11 ₈₀	2,11 ₉₀	:	4 0 4	}		1,61 ₁₇
(4 2 2	6	2,08 ₈₁	2,08 ₉₅	:	8 0 0		4	1,61 ₀₀
(3 1 3	3	2,07 ₈₀	2,07 ₇₆	:	0 4 3	}		1,57 ₃₄
(6 0 1	16	2,06 ₁₂	2,06 ₂₂	:	8 0 1		5	1,57 ₃₃
(5 1 2	3	2,04 ₉₉	2,04 ₉₇	:	4 4 2	10	1,56 ₁₉	1,56 ₁₂
(:	2 4 3	8	1,52 ₈₂	1,52 ₈₄

Technique du monochromateur ; radiation $K\alpha_1$ du cobalt.

I_o : intensités observées = hauteurs des raies au-dessus du fond continu, rapportées à l'intensité de la raie la plus forte, I_o (021) = 100.

$$a = 12,87_{7+9}, \quad b = 8,13_{6+5}, \quad c = 7,44_{7+6} \text{ \AA} ; \quad U = 780,2_{+1,7} \text{ \AA}^3.$$

Le volume réticulaire, U, étant supérieur au double de celui de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($381,4 \text{ \AA}^3$, avec $Z = 4$), la maille doit contenir huit "molécules" ($Z = 8$).

Dans cette hypothèse, la densité "aux rayons X", D_x , est de $3,85_{5+9} \text{ g/cm}^3$, en accord satisfaisant avec la densité observée, $D_o = 3,78_6$ (52).

L'examen du diagramme indexé montre que les règles limitant les réflexions sont :

$$\begin{aligned} h \ k \ 1 : h + k = 2n \quad (0 \ k \ 1 : k = 2n ; h \ 0 \ 1 : h = 2n) ; \\ h \ k \ 0 : h = 2n, \ k = 2n \quad (h \ 0 \ 0 : h = 2n ; 0 \ k \ 0 : k = 2n) ; \\ (0 \ 0 \ 1 : 1 \text{ quelconque}). \end{aligned}$$

Les groupes d'espace possibles sont donc D_{2h}^{21} (Cmma ou Cmmb) et C_{2v}^{15} (Cm2a ou C2mb).

5) Discussion.

Les rapports des paramètres de réseau sont :

$$b : a : c = 0,631_8 : 1 : 0,578_3.$$

Le rapport c/a est très voisin de $0,577_3 = 3/3$. La maille n'est pas pour autant pseudo-ortho-hexagonale car ses faces B ne forment pas un réseau centré puisque le diagramme comporte des raies hkl de $h+1$ impair.

Par ailleurs, $b : c : a = 1,092_5 : 1 : 1,729_1$, valeurs proches de celles déterminées au goniomètre optique par Wyruboff (52) :

$$a' : b' : c' = 1,0976 : 1 : 1,7180 \quad (\beta' = 90^\circ 13').$$

Si $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ appartenait au système monoclinique, l'angle non droit serait, avec notre choix d'axes, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$. Si γ valait $90^\circ 13'$, le coefficient $F (-\lambda^2 \cos \gamma / 2 ab \sin^2 \gamma)$ de

la forme quadratique des $\sin^2\theta$ relative au système monoclinique vaudrait alors 6.10^{-5} . L'avant dernière raie que nous ayons mentionnée (442) serait alors en réalité composée de deux réflexions, $\bar{4}42$ et 442, dont les positions ($\sin^2\theta$) présenteraient une différence de 192.10^{-6} , ce qui provoquerait sinon un dédoublement du pic du moins une augmentation de $0,12^\circ$ de la largeur de raie. Or cette raie a une largeur apparente à mi-hauteur de $0,13^\circ$, égale à celle de la raie (002) qui ne peut pas présenter de dédoublement dans le système monoclinique.

Done si $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est monoclinique, l'angle γ est beaucoup plus proche de l'angle droit que $90^\circ 13'$. Mais il est plus probable que $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ appartient réellement au système orthorhombique.

Chapitre VIIICOMPARAISON DES CARACTERES STRUCTURAUX DES SULFATES $MSO_4 \cdot H_2O$.1 - Mailles selon Hammel⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾.

Hammel a indexé les diagrammes de poudre analogues des sulfates monohydratés de Mg, Mn, Fe-II, Co, Ni, Cu et Zn en utilisant les observations de Bücking⁽¹¹⁰⁾ relatives à un cristal de kieserite ($MgSO_4 \cdot H_2O$ naturel) : $a:b:c = 0,9046:1:1,7739$; $\beta = 88^\circ 53'$. L'angle β étant très voisin de 90° , il a, pour simplifier, considéré ces composés comme orthorhombiques. Les paramètres erronés d'Hammel ne sont cependant pas sans rapport avec les véritables paramètres ; en effet, les mailles tétramoléculaires des sulfates monohydratés présentent des angles β voisins de 120° et des différences peu importantes entre a et c. On peut donc les considérer comme pseudo-hexagonales et définir des mailles pseudo-orthorhombiques : $\vec{a}'' = \vec{a}$, $\vec{b}'' = \vec{b}$, $\vec{c}'' = \vec{a} + 2\vec{c}$ (cf. Fig. 17). Dans le cas de $CoSO_4 \cdot H_2O$, $a'' = 6,96_3$, $b'' = 7,58_0$, $c'' = 13,39$ A, $\beta'' = 88^\circ 35'$, valeurs du même ordre de grandeur que celles d'Hammel ($a = 6,60$, $b = 7,87$, $c = 12,8$ KX, $\beta = 90^\circ$).

2 - Mailles de $MgSO_4 \cdot H_2O$ selon Weinert⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾.

Weinert a étudié un monocristal de kieserite ; il a d'abord utilisé des résultats goniométriques ($a:b:c = 0,9147:1:1,7445$; $\beta = 91^\circ 07'$) de Tschermak⁽¹¹¹⁾ pour déterminer les paramètres de la maille :

$$a_k = 6,89, \quad b_k = 7,69, \quad c_k = 13,5 \text{ KX} ; \quad \beta = 91^\circ 07' 1/2 \quad (Z = 8).$$

Cette maille étant à faces centrées, Weinert a défini une maille plus simple ($Z = 4$), à bases C centrées, notée F_1 , au moyen des relations :

$$\vec{a}(F_1) = \vec{a}_k, \quad \vec{b}(F_1) = \vec{b}_k, \quad \vec{c}(F_1) = (\vec{c}_k - \vec{a}_k)/2;$$

$$c(F_1) = 7,65 \text{ KX} \quad \text{et} \quad \beta(F_1) = 117^\circ 53' (14).$$

Ultérieurement, Weinert a décrit la kieserite dans une autre maille tétramoléculaire, à bases C centrées, notée F_2 :

$$\vec{a}(F_2) = -\vec{a}(F_1), \quad \vec{b}(F_2) = -\vec{b}(F_1), \quad \vec{c}(F_2) = \vec{c}(F_1) + \vec{a}(F_1);$$

$$c(F_2) = 7,52 \text{ KX} \quad \text{et} \quad \beta(F_2) = 116^\circ 05' 1/2 (15); \text{ cf. Fig. 17.}$$

Weinert a remarqué que cette maille permet de repérer les plans de clivage de la kieserite par des indices plus simples (110 et 111) que la maille F_1 ($11\bar{1}$ et $11\bar{2}$). Elle est d'ailleurs plus conforme que F_1 aux conventions ⁽²⁹⁾ de description des cristaux monocliniques et a donc été retenue par Dana ⁽¹³⁾, par Pistorius et par nous-mêmes.

3 - Structure de la kieserite selon Leonhardt et Weiss ⁽¹¹²⁾.

Nous avons remarqué, dans une étude de la structure de $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁹⁹⁾, une référence à un travail sur $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹¹²⁾ qui n'avait pas été cité par Pistorius et que nous ne connaissions donc pas jusqu'alors.

Leonhardt et Weiss ⁽¹¹²⁾ ont déterminé les paramètres des atomes de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, décrit dans le groupe $C2/c - (C_{2h}^6)$ avec les dimensions de maille indiquées au tableau 37. A première vue la structure de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ semble différente de celle de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: les cations Mg^{++} occupent les positions 4 b du groupe (cf. tableau 33) et forment un motif à corps, à faces C et à arêtes c centrés (cf. Fig. 17) alors que dans $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ les cations

Co^{++} , en 4 c, forment un motif à faces C, A et B centrées. Cependant les projections selon b des structures de ces deux sulfates révèlent des arrangements analogues.

Leonhardt et Weiss ont adopté la maille F_1 de Weinert. Pour exprimer leurs résultats dans la maille F_2 , il faut leur appliquer les transformations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= -\vec{a}, \vec{b}' = -\vec{b}, \vec{c}' = \vec{c} + \vec{a} \quad (\text{cf. Fig. 17}) \\ (a' &= 6,88_6, b' = 7,61_0, c' = 7,53_4; \beta' = 116^\circ 18') \end{aligned}$$

. $x' = z - x + \frac{1}{4}$, $y' = -y - \frac{1}{4}$, $z' = z$ (en déplaçant l'origine de la maille de $-1/4$ suivant le nouvel axe x et de $+1/4$ suivant le nouvel axe y).

Les positions des cations Mg^{++} ($0, 1/2, 0$; $0, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 0$; $1/2, 0, 1/2$) deviennent : $1/4, 1/4, 0$; $3/4, 1/4, 1/2$; $3/4, 3/4, 0$; $1/4, 3/4, 1/2$. Les cations Mg^{++} sont donc en position 4 c du groupe dans la nouvelle maille F_2 (cf. Fig. 17). En appliquant les transformations aux coordonnées des autres atomes (cf. tableau 50) on obtient des paramètres voisins de ceux des atomes homologues de $\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

Les structures de $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CoSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ sont donc semblables.

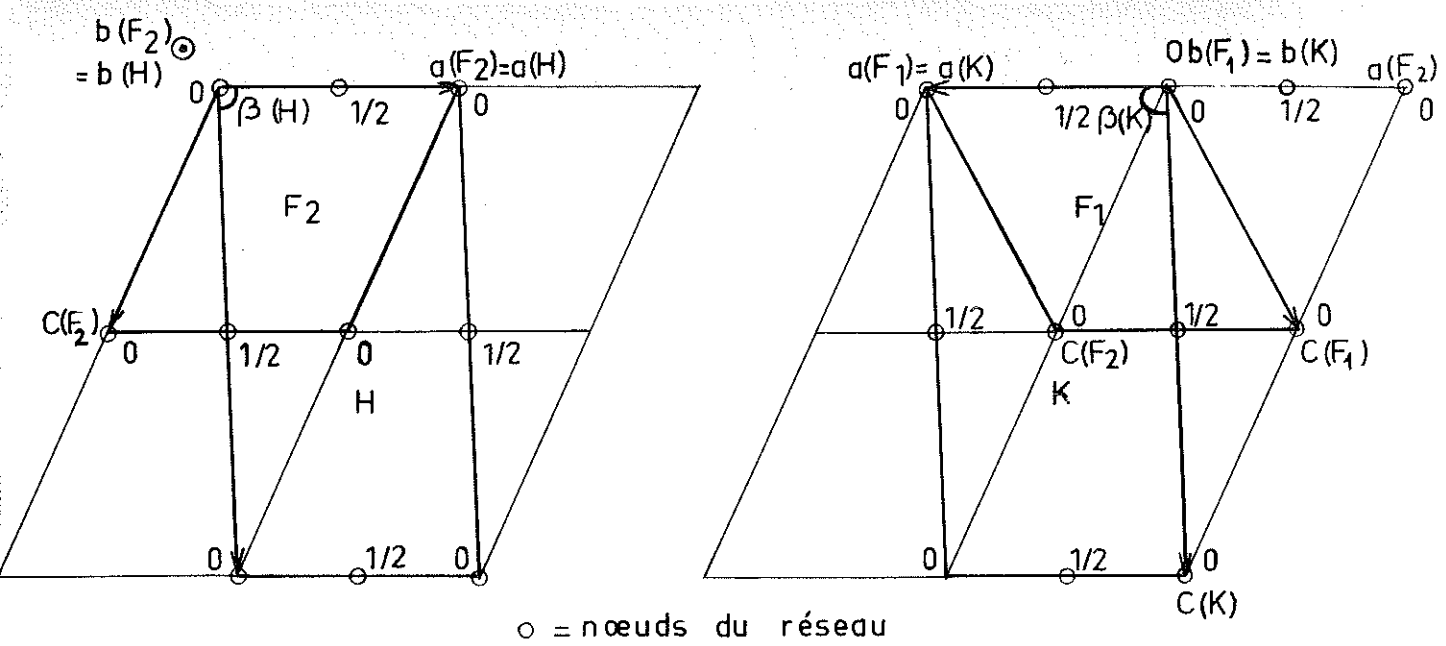
4 - Relations entre les mailles des deux variétés de $\text{NiSO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

Les paramètres de la maille pseudo-orthorhombique ($Z=8$) à faces centrées de la variété monoclinique de $\text{NiSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ sont :

$$a'' = 6,82_7, b'' = 7,59_5, c'' = 13,20 \text{ \AA} \quad (\beta'' = 89^\circ 25').$$

On peut définir une maille triclinique centrée ($Z=4$) par les relations :

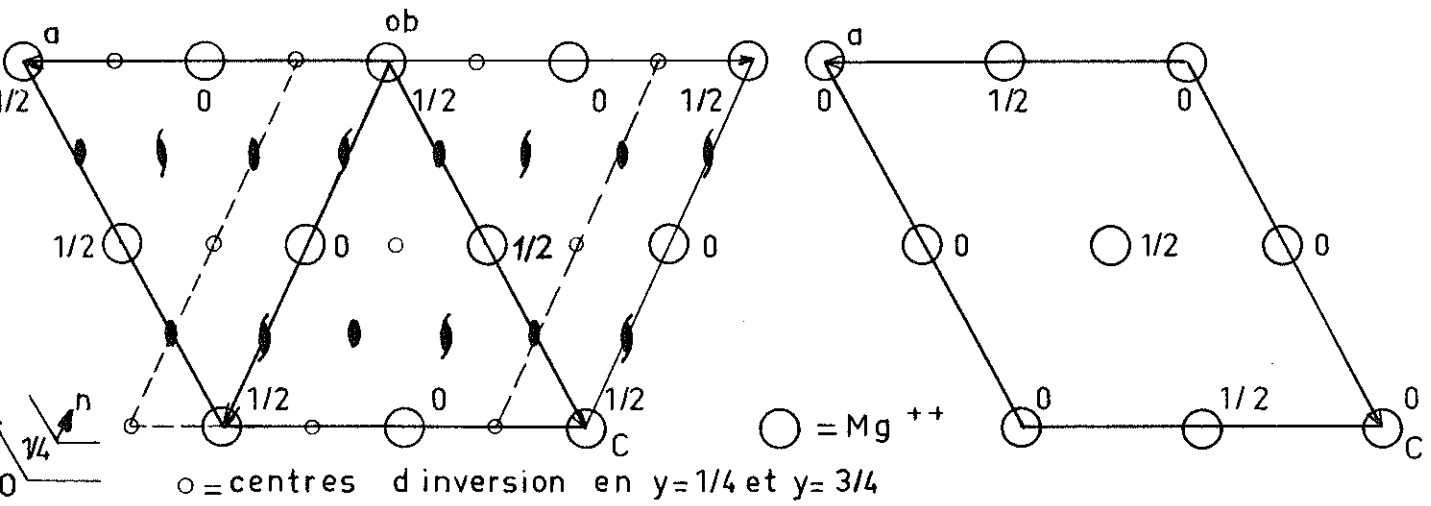
$$\vec{a}_1 = (\vec{a}'' + \vec{b}'')/2, \vec{b}_1 = (\vec{a}'' - \vec{b}'')/2, \vec{c}_1 = \vec{c}'';$$



Positions des cations Mg^{++} et symétries du groupe $C_{2/c} \ C_2^6h$

a) Dans la maille de Leonhardt et Weiss $\approx F_1$ (cotes y)

1° représentation originale 2° avec l'origine prise sur un Mg



b) Dans une maille du type F_2 avec $y' = -y - 1/4$ ($\approx CoSO_4, H_2O$)

1° avec Mg en position 4c du groupe 2° avec l'origine prise sur un Mg

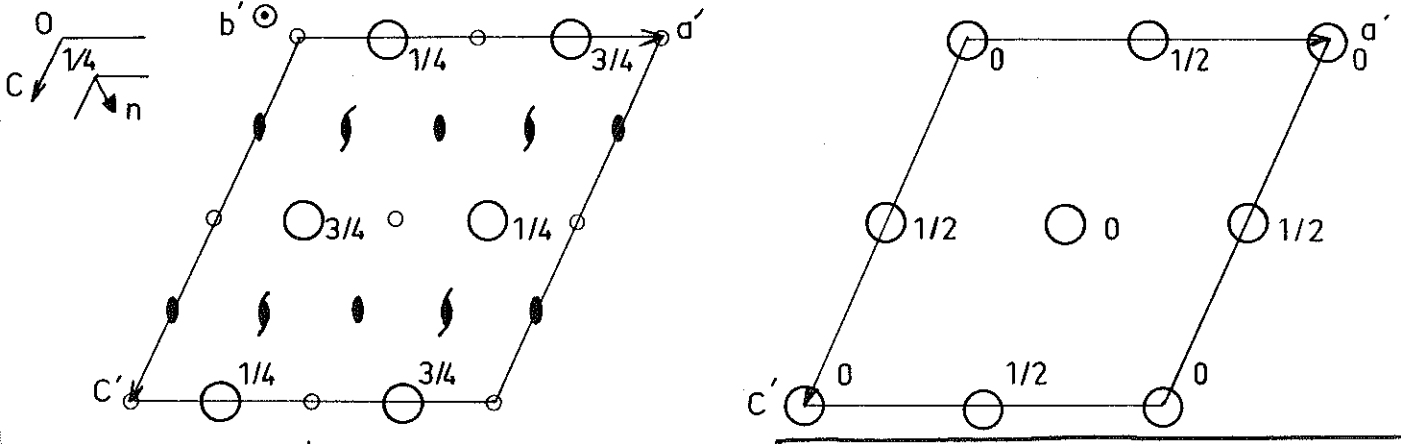


Fig. 17 $MgSO_4 \cdot H_2O$

$$a_1 = b_1 = 5,10_6, c_1 = 13,2_0 \text{ \AA}; \gamma_1 = 96^\circ 06', \beta_1 = \alpha_1 \approx 90^\circ.$$

Ces paramètres sont proches de ceux de la variété quadratique centrée :

$$a = 5,08_2, c = 13,2_0 \text{ \AA} \quad (\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ).$$

La maille quadratique centrée se déduit donc de la maille triclinique centrée de la variété monoclinique par des adaptations minimales.

La même conclusion s'applique aux deux variétés de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5 - Mailles des sulfates monohydratés monocliniques.

Les paramètres de maille des sulfates $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ monocliniques s'accroissent irrégulièrement avec le rayon du cation M^{++} ; les variations de b sont peu importantes (cf. Fig. 18). Les angles β des sulfates, rangés dans l'ordre de la figure 18, décroissent un peu de Ni à $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{array}{l} \text{Ni} : 116^\circ 53' ; \text{Mg} : 116^\circ 10' ; \text{Co} : 116^\circ 21' ; \\ \text{Zn} : 116^\circ 14' ; \text{Fe} : 116^\circ 11' ; \text{Mn} : 115^\circ 51' . \end{array}$$

6 - Volumes moléculaires des sulfates monohydratés.

Les volumes moléculaires u_1 des sulfates monohydratés étudiés croissent avec le rayon du cation M^{++} , mais de façon irrégulière (cf. Fig. 18). Le point représentatif du volume moléculaire de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se place bien en-dessous de la droite qui joint les points relatifs aux sulfates monocliniques du fer. La structure de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ doit donc être plus compacte que celles des sulfates monocliniques.

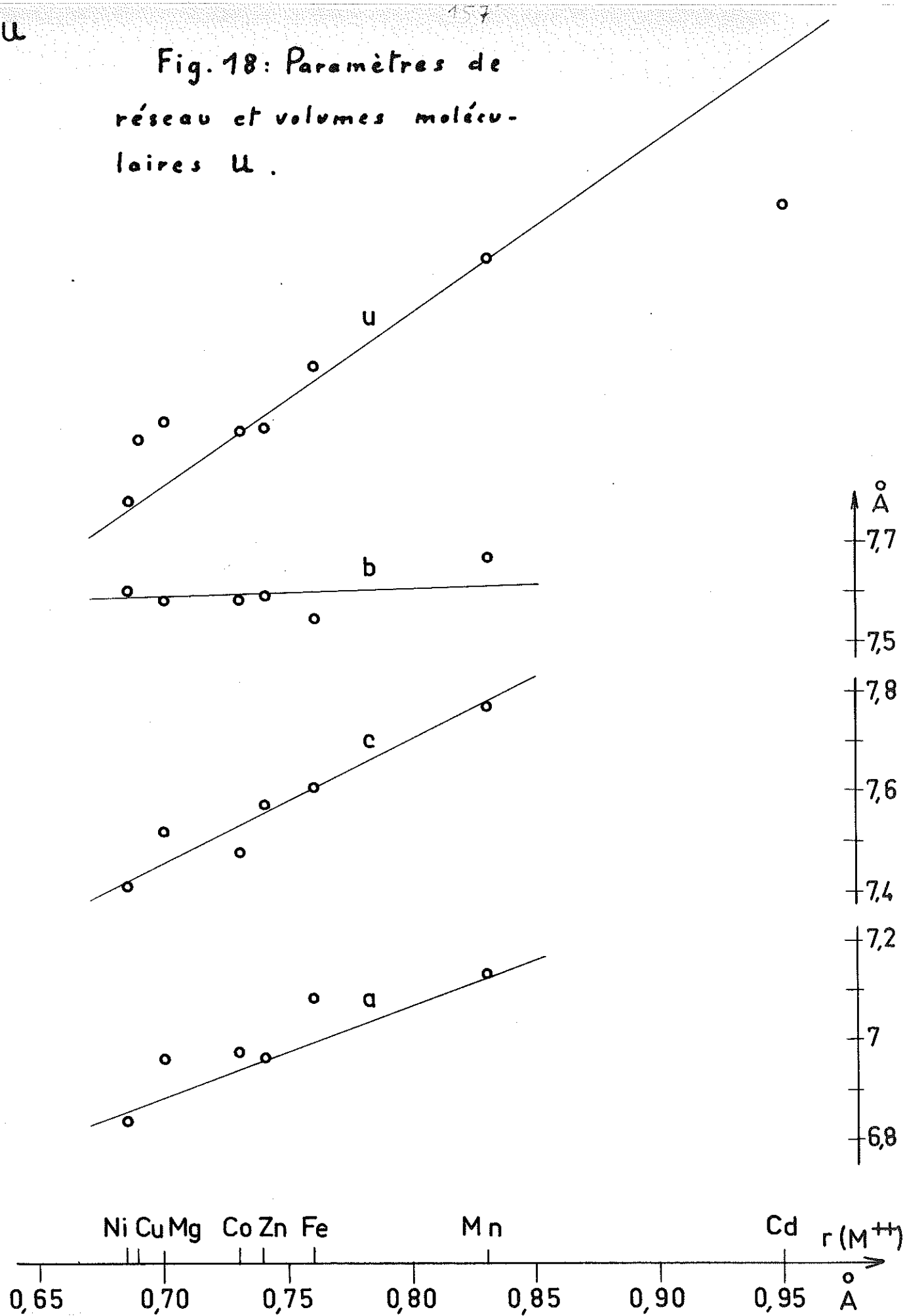
La différence entre le volume moléculaire d'un sulfate monohydraté et celui du sulfate anhydre (forme \mathcal{A} isotype de

Tableau 51 : Volumes moléculaires u_i , en Å^3 , des sulfates $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	M	Ni	Cu	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Cd
($\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	u_1	342,2	352	354,9	353,3	353,8	363,9	381,4	780,2
($\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	u_1	85,5	88,0	88,7	88,3	88,5	91,0	95,4	97,5
(MSO_4 (Cmcn))	u_0	255,7	257,6(10)	263,0	265,8	266,1(10)	276,1	289,6	311
(MSO_4 (Cmcn))	u_0	63,9	64,4	65,7	66,4	66,5	69,0	72,4	77,7
($\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	$u_1 - u_0$	21,6	23,6	23	21,9	22	22	23	19,8
($\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	u_4	629,5(103)		636,8(99)		650,9(101)	654,6(101)		
($\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	u_4	157,4		159,2		162,7	163,6		
($\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	u_4	23,4		23,4		23,4	22,8		
($\frac{1}{4}(u_4 - u_0)$)									

157

Fig. 18: Paramètres de réseau et volumes moléculaires U .



CrVO_4) représente le volume d'occupation de la molécule d'eau dans la structure du monohydrate ; elle est à peu près la même dans tous les cas, sauf dans celui du sulfate de cadmium (cf. tableau 51).

Les volumes d'occupation de la molécule d'eau, dans les sulfates monohydratés ($u_1 - u_0$) d'une part, et dans les sulfates tétrahydratés, d'autre part, $1/4(u_4 - u_0)$, sont très voisins (cf. tableau 51).

7 - Composés de structures analogues à celle de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

a) Isotypes : séléniates monohydratés de la série magnésienne.

Plusieurs séléniates monohydratés de métaux du groupe du fer sont très probablement isotypes de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bien que leurs structures n'aient pas encore été précisées. En effet, ils cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c - C_{2h}^6$ et leurs mailles (avec $Z=4$) ont des paramètres du même ordre que les paramètres homologues de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, quoique supérieurs en raison de la taille de l'anion $\text{SeO}_4^{=}$, plus grande que celle de l'ion $\text{SO}_4^{=}$:

	<u>a (Å)</u>	<u>b (Å)</u>	<u>c (Å)</u>	<u>β</u>
$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,96 ₃	7,58 ₀	7,47 ₀	116°21'
$\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,08 ₀	7,98 ₀	7,57 ₀	116°41' (123)
$\text{NiSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,97 _{5(\pm 4)}}	7,95 ₁	7,53 ₄	116°48' (124)
$\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,05 ₁	7,98 ₄	7,63 ₃	116°24' (125)

D'ailleurs, Pannetier et Courtier (125) ont montré l'isomorphie du séléniate et du sulfate monohydraté de zinc qui forment des solutions solides en toutes proportions.

b) Analogie de la structure type SO_6 de $CaTiSiO_5$.

Des comparaisons ayant été faites par Baur⁽¹²⁶⁾ entre la structure de $MgSO_4 \cdot H_2O$ et celle du titanite, $CaTiSiO_5$, (déterminée en 1930 par Zachariasen) nous nous sommes reportés à la description, figurant dans les Struktur Bericht, de la structure type SO_6 du titanite :

Le titanite, $CaTiSiO_5$, cristallise dans le groupe monoclinique $C 2/c - C_{2h}^6$. Les paramètres de sa maille sont :

$$a = 6,55 ; b = 6,70 ; c = 7,43 \text{ kX} ; \beta = 119^\circ 43' \quad (Z = 4).$$

L'analogie de sa structure avec celle de $CoSO_4 \cdot H_2O$ est montrée dans le tableau 52 : les anions SiO_4^{4-} tétraédriques correspondent aux anions SO_4^{2-} , les cations Ti^{4+} , coordonnés octaédriquement, occupent les mêmes positions spéciales 4c que les cations Co^{2+} et les anions O_I^{2-} remplacent les atomes O_W des molécules d'eau. Par contre le cation Ca^{2+} n'a pas d'homologue dans $CoSO_4 \cdot H_2O$; dans ce dernier les positions correspondant à celles de Ca^{2+} dans le titanite sont inoccupées : il s'agit de lacunes en position 4e $(0, y, 1/4)$ avec $y = 0,380$. Le centre de chacune de ces lacunes est situé à 1,76 Å des atomes les plus voisins, un O_W et deux O_2 , à 2,09 Å de deux atomes O_1 et à 3,24 Å de deux autres atomes O_1 ; alors que pour Ca^{2+} (coordination 7) les distances correspondantes sont de 2,36 , 2,41 , 2,41 et 2,53 Å.

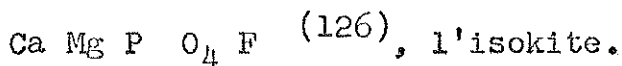
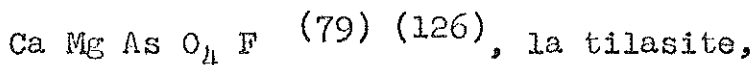
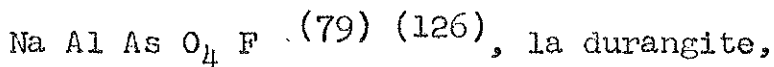
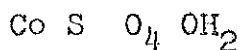
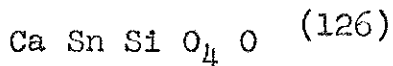
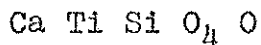
Les écarts entre paramètres homologues des deux structures sont dûs surtout à la distorsion que le volumineux cation Ca^{2+} impose à l'arrangement de $CaTiSiO_5$.

D'autres composés ayant le type de structure SO_6 sont signalés par Wyckoff⁽⁷⁹⁾ et Baur⁽¹²⁶⁾. Les formules des composés de structures analogues dans la liste ci-dessous sont présentées de façon à mettre en évidence les atomes homologues :

Tableau 52 : Comparaison des positions et paramètres des atomes de CaTlSiO₅ et de CoSO₄·H₂O (groupe d'espace C 2/c).

CaTlSiO ₅		Après transformation *		CoSO ₄ ·H ₂ O	
At.	Posit. : Coordonnées X, Y, Z : originales	X', Y', Z'	Expression	At.	Posit. : Paramètres
(4 Tl	: 4c : $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$: $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$: 4c	: : : 4Co : 4c
(4 Si	: 4e : 0, 0.430, $\frac{1}{4}$: $\frac{1}{2}, 0.430, \frac{3}{4}$: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -y', \frac{3}{4}$: 4e	: : : 4S : 4e : y = 0,094
(4 O _I	: 4e : 0, -0.187, $\frac{1}{4}$: $\frac{1}{2}, 0.813, \frac{3}{4}$: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -y', \frac{3}{4}$: 4e	: : : 4O _w : 4e : y = 0,613
(4 Ca	: 4e : 0, 0.083, $\frac{1}{4}$: $\frac{1}{2}, 0.083, \frac{3}{4}$: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -y', \frac{3}{4}$: 4e	: : : : : y = 0,417
(8 O _{II}	: 8f : 0.250, 0.039, 0.100	: $\bar{x}', \bar{y}', \bar{z}'$: $\bar{x}', \bar{y}', \bar{z}'$: 8f	: : : 8O ₁ : 8f : x = 0,191
(: : : :	: : : :	: : : :	: : : :	: : : : : y = -0,017
(: : : :	: : : :	: : : :	: : : :	: : : : : z = 0,348
(80 _{III}	: 8f : 0.028, 0.322, 0.100	: $\frac{1}{2}x', \frac{1}{2}y', \frac{1}{2}z'$: $\frac{1}{2}x', \frac{1}{2}y', \frac{1}{2}z'$: 8f	: : : 8O ₂ : 8f : x = 0,024
(: : : :	: : : :	: : : :	: : : :	: : : : : y = 0,206
(: : : :	: : : :	: : : :	: : : :	: : : : : z = 0,105
(: : : :	: : : :	: : : :	: : : :	: : : : :

* Transformation par translation de l'origine de - (1/2, 0, 1/2) : X' = X + $\frac{1}{2}$, Y' = Y, Z' = Z + $\frac{1}{2}$.



Signalons enfin que, comme Baur⁽¹²⁶⁾ l'a montré, l'amblygonite $\text{LiAlPO}_4(\text{OH},\text{F})$, bien que triclinique, a également une structure du type SO_6 .

Ainsi, des sulfates et des séléniates monohydratés de métaux divalents ont des structures du même type que des oxy-silicates, des fluorarséniates et des fluoro-phosphates doubles.

8 - Comparaison avec les conclusions d'études par absorption infrarouge sur les structures des sulfates monohydratés.

Melle Lendormy⁽⁴⁰⁾ a prétendu que les sulfates monohydratés de la série magnésienne sont des sels de l'acide méso-sulfurique H_4SO_5 , qu'à température ordinaire ils ne contiennent pas d'eau et que s'ils en dégagent par chauffage à des températures convenables c'est parce qu'une réaction à l'état solide se manifeste. L'eau serait unie à l'anion SO_4^- pour former le groupement SO_5H_2^- . Melle Lendormy s'est basée d'une part sur le fait

que ces sulfates ne deviennent anhydres qu'à des températures de quelques centaines de degrés C, alors que l'eau de cristallisation se dégage habituellement vers 100° C et, d'autre part, sur le fait que les spectres d'absorption infrarouges ne présentent pas toutes les bandes de vibration caractéristiques des groupements $\text{SO}_4^{=}$ et des molécules d'eau.

Selon Melle Rocchiccioli⁽¹²⁷⁾ également, la molécule d'eau pourrait être liée directement à l'ion $\text{SO}_4^{=}$ dans un groupement SO_5H_2 , en raison du déplacement vers 1500 cm^{-1} de la bande de vibration de déformation ν_2 de la molécule d'eau dans les sulfates monohydratés de Ni, Co et Zn.

Mais Schwartzmann et Glemser⁽¹²⁸⁾ tout en faisant remarquer que le déplacement vers les basses fréquences de la vibration ν_2 est assez extraordinaire (généralement les liaisons hydrogène déplacent cette vibration vers les hautes fréquences, par exemple de 1595 cm^{-1} pour la vapeur d'eau à 1640 cm^{-1} pour l'eau liquide) l'expliquent par un caractère partiellement covalent de la liaison entre l'atome d'oxygène de l'eau et le cation métallique. Ils assurent que les sulfates monohydratés contiennent bien de l'eau de cristallisation.

Notre détermination des structures des sulfates monohydratés monocliniques prouve que ces composés contiennent bien comme entités individuelles des anions tétraédriques $\text{SO}_4^{=}$ et des molécules d'eau ; ces dernières ne sont reliées aux anions que par des liaisons hydrogène.

TROISIEME PARTIEChapitre IXSTRUCTURE MAGNETIQUE DE $\text{CoSO}_4 - \beta$

Nous avons étudié $\text{CoSO}_4 - \beta$ par diffraction neutronique à la température de l'hélium liquide ($4,2^\circ \text{K}$) et à l'ambiante⁽²⁴⁾.

La forme α de CoSO_4 , stable à température ordinaire a déjà fait l'objet d'une étude par diffraction neutronique^{*}.

L'autre forme, notée β , stable à hautes températures ($T > 617^\circ \text{C}$) peut être trempée (cf. Chap. II, § B) ; elle appartient au groupe $\text{Pbnm} - (D_{2h}^{16})$. Les atomes de cobalt occupent les positions 4a du groupe Pbnm :

(1) : $0,0,0$; (2) : $0,0,1/2$; (3) : $1/2,1/2,1/2$; (4) : $1/2,1/2,0$.

A - RESULTATS DES MESURES MAGNETIQUES.

Par une étude magnétique de monocristaux Kreines⁽¹¹³⁾ a montré que $\text{CoSO}_4 - \beta$ est antiferromagnétique^{**}. Au-dessous de la température de Néel ($T_N = 12^\circ \text{K}$), les susceptibilités suivant les trois axes cristallins sont toutes différentes et ne tendent pas vers

* Frazer et Brown⁽⁴⁷⁾ comparent à tort les résultats de leur étude de $\text{CoSO}_4 - \alpha$ avec ceux de Kreines⁽¹¹³⁾, relatifs à $\text{CoSO}_4 - \beta$ corps entièrement différent.

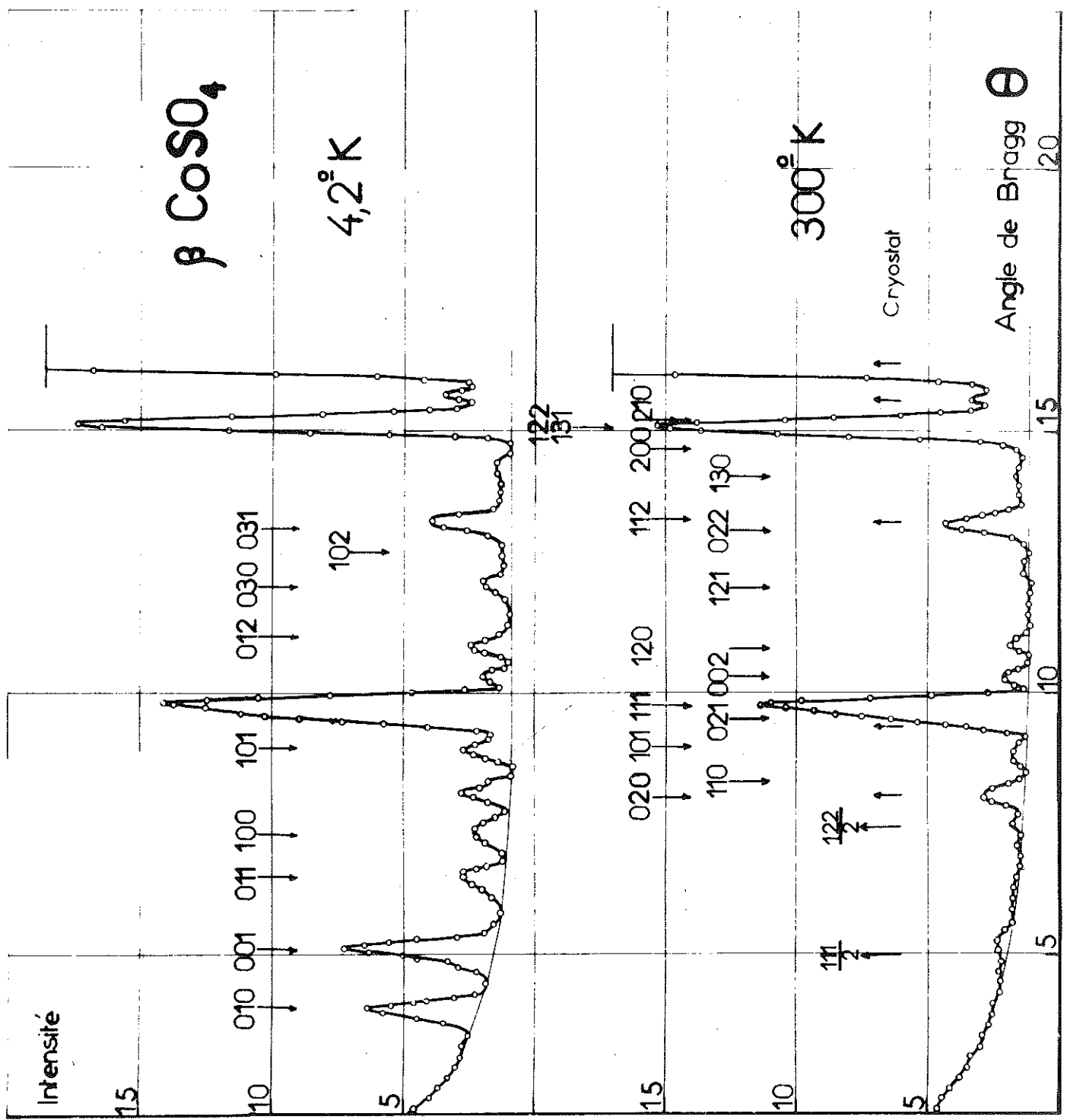
** Borovik, Romanov et Kreines⁽¹¹⁴⁾ ont d'abord adopté le même système d'axes que nous. Puis Kreines⁽¹¹³⁾ a décrit $\text{CoSO}_4 - \beta$ dans la représentation Pnma du groupe D_{2h}^{16} , bien qu'ignorant, semble-t-il les travaux⁽⁴⁹⁾ et⁽⁶⁰⁾. La correspondance entre son choix d'axes et le nôtre est $a_k = b$, $b_k = c$, $c_k = a$.

zéro lorsque la température se rapproche de 0° K . Chacune des trois susceptibilités passe par un maximum à la température de Néel ; celui de χ_a est particulièrement aigu. Les susceptibilités sont indépendantes du champ jusqu'à 4 KOe ; χ_b et χ_c le restent dans des champs plus forts (de 4 à 18 KOe). Par contre, l'application d'un champ parallèle à l'axe a permis d'induire un moment ferromagnétique selon cet axe à partir d'un seuil fonction de la température ; ainsi, à $4,2^\circ \text{ K}$, l'aimantation croît d'abord linéairement avec le champ jusqu'à $H_{cr} = 12 \text{ KOe}$; puis l'accroissement du champ de 12 à 13,2 KOe provoque la multiplication, par un facteur de l'ordre de 20, de l'aimantation molaire M qui acquiert la valeur 5900 u.é.m cgs. Au-delà de 13,2 KOe l'augmentation de M est très faible ; à 18 KOe, la saturation n'est pas atteinte ; le moment molaire M_{18} vaut alors 6 000 u.é.m, soit $1,07\mu_B$ par ion Co^{++} . Quand la température croît, la zone de transition (H) est élargie, tandis que H_{cr} et M_{18} diminuent.

B - TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE.

Deux diagrammes de poudre de $\text{CoSO}_4-\beta$ placé dans un cryostat de laiton ont été réalisés au moyen du diffractomètre DNL et de la pile Mélusine du Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE : l'un à $4,2^\circ \text{ K}$, l'autre à l'ambiante ; ils sont comparés dans la figure 20. La poudre de $\text{CoSO}_4-\beta$ avait été obtenue par chauffage de $\text{CoSO}_4-\alpha$ à 650° C suivi de trempe à l'air. Les raies ont été indexées grâce à la connaissance des paramètres de réseau ⁽⁴⁹⁾ déterminés aux rayons X (cf. Chap.II, § B) et de la longueur d'onde associée aux neutrons ($\lambda = 1,198 \text{ \AA}$). La mauvaise connaissance du fond continu a limité les raies utilisables à $\theta < 14^\circ$. Les intensités magnétiques des raies à contribution nucléaire ont été déterminées en soustrayant, pour chacune d'elles, les aires séparément évaluées dans chaque diagramme.

Corrigées du facteur de Lorentz et de la contamination de la longueur d'onde $\lambda/2$, les intensités magnétiques observées, en



unités arbitraires, sont désignées par I_0^M dans le tableau 55.

Toutes les raies nouvelles, purement magnétiques, observées à 4,2° K ont pu être indexées dans la maille chimique. La structure magnétique vectorielle a donc la même périodicité que la structure cristalline. Un arrangement colinéaire des vecteurs spin est cependant incompatible avec les réflexions observées, notamment avec la présence simultanée de (010), (001) et (100).

C - PREVISION DES ARRANGEMENTS DES SPINS.

1)- A priori, les quatre vecteurs de spin $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3, \vec{S}_4$ (numérotés dans l'ordre donné plus haut pour les ions Co^{++}) ne sont pas coplanaires et leurs directions peuvent donc être toutes distinctes. Puisque les quatre ions porteurs sont chimiquement identiques et occupent des positions équivalentes du groupe d'espace, on doit avoir : $|\vec{S}_1| = |\vec{S}_2| = |\vec{S}_3| = |\vec{S}_4|$.

2)- La théorie "macroscopique"⁽¹¹⁵⁾, application de la théorie des groupes, évite de longs tâtonnements dans la recherche des arrangements.

L'énergie d'interaction des spins s'écrit, en ne prenant en considération que les termes d'ordre deux dans les spins, sous la forme de l'Hamiltonien :

$$H = - 2 \sum_{RR'} A_{\alpha\beta}(RR') \vec{S}_\alpha(R) \vec{S}_\beta(R'), \quad \text{où } \alpha, \beta = x, y, z.$$

Les spins étant considérés comme des vecteurs axiaux, on exprime l'invariance de l'Hamiltonien par permutation des spins dans les opérations de symétrie du groupe en l'écrivant sous forme de produits deux à deux de vecteurs qui forment une base de représentations irréductibles des spins, ces produits étant invariants.

Nous avons donc défini successivement :

- les éléments de symétrie indépendants caractéristiques du groupe Pbnm ;

- les vecteurs bases de représentations irréductibles des spins ;
- les propriétés de transformation de ces vecteurs ;
- les termes invariants.

a - Eléments de symétrie indépendants du groupe Pbnm.

Pour des raisons pratiques nous avons retenu les axes binaires hélicoïdaux $\tilde{2}_x$ (x, 1/4, 0), $\tilde{2}_y$ (1/4, y, 1/4) et le centre d'inversion ($\bar{1}$) situé à l'origine.

Les vecteurs spin \vec{S}_j (j = 1, 2, 3, 4) se transforment de façon complexe dans les opérations $\tilde{2}_x$, $\tilde{2}_y$ et $\bar{1}$:

- $\bar{1}$ conserve, à une translation du réseau près, chacun des 4 vecteurs \vec{S}_j ;
- $\tilde{2}_x$ intervertit les atomes 1 et 4 d'une part, 2 et 3 d'autre part, conserve les composantes suivant x des vecteurs \vec{S}_j correspondants mais inverse leurs composantes suivant y et z.
- $\tilde{2}_y$ intervertit les atomes 1 et 2 et les atomes 3 et 4, conserve les composantes suivant y des spins et inverse les autres.

b - Bases de représentations irréductibles des spins.

Certaines combinaisons linéaires des spins se transforment plus simplement que les spins eux-mêmes.

Une première combinaison évidente est la somme

$\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4$. Les autres combinaisons, désignées par \vec{G} , \vec{C} et \vec{A} suivant la notation de Wollan - Koehler - Bertaut (115) sont :

$\vec{G} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4$; $\vec{C} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 - \vec{S}_3 - \vec{S}_4$; $\vec{A} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4$.

Les quatre vecteurs \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} et \vec{A} forment la base d'une représentation irréductible des \vec{S}_j puisqu'on peut exprimer ces derniers en fonction de \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} et \vec{A} ; par exemple, $\vec{S}_1 = 1/4(\vec{F} + \vec{G} + \vec{C} + \vec{A})$.

c - Propriétés de transformation des vecteurs \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} et \vec{A} .

Connaissant les propriétés de transformation des composantes suivant x, y et z des spins \vec{S}_j , on en déduit celles des

composantes des vecteurs $\vec{F}, \vec{G}, \vec{C}$ et \vec{A} ; par exemple :

$$\tilde{2}_x \vec{A}_y = \tilde{2}_x (\vec{S}_{1y} - \vec{S}_{2y} - \vec{S}_{3y} + \vec{S}_{4y}) = - (\vec{S}_{4y}) - (-\vec{S}_{3y}) - (-\vec{S}_{2y}) + (-\vec{S}_{1y}) = - \vec{A}_y.$$

Chacune des composantes des 4 vecteurs de base se transforme soit en elle-même, soit en un vecteur de sens opposé. En particulier (\bar{I}) conserve toutes les composantes. Le tableau 53 indique l'ensemble des transformations relatives aux opérateurs $\tilde{2}_x$ et $\tilde{2}_y$.

Tableau 53

Propriétés de transformation des vecteurs de base.

Vecteurs:	$\tilde{2}_x$			$\tilde{2}_y$		
	x	y	z	x	y	z
\vec{F}	+	-	-	-	+	-
\vec{G}	-	+	+	-	+	-
\vec{C}	-	+	+	+	-	+
\vec{A}	+	-	-	+	-	+

Les transformations d'une composante, dans les opérations $\tilde{2}_x$, $\tilde{2}_y$ et (\bar{I}), sont donc caractérisées par une suite de signes, appelée représentation, par exemple - + + pour \vec{C}_x . Il y a quatre représentations distinctes notées Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 et Γ_4 (cf. tableau 54).

Plusieurs composantes se transforment de la même façon dans les trois opérations ; elles appartiennent donc à la même représentation (cf. Tableau 54).

Tableau 54 : Représentations.

Représentations	Composantes des vecteurs
Γ_1 + + +	\vec{A}_x \vec{G}_y \vec{C}_z
Γ_2 + - +	\vec{F}_x \vec{C}_y \vec{G}_z
Γ_3 - + +	\vec{C}_x \vec{F}_y \vec{A}_z
Γ_4 - - +	\vec{G}_x \vec{A}_y \vec{F}_z

d - Invariants.

Les invariants d'ordre deux de l'Hamiltonien sont constitués par les produits deux à deux des composantes qui appartiennent à la même représentation. Pour être invariant l'Hamiltonien ne peut pas comporter de produits non nuls de termes appartenant à des représentations différentes ; l'un des deux termes de chacun de tels produits doit donc être nul.

Le fait que, dans des champs faibles, $\text{CoSO}_4 \cdot \beta$ ne présente aucun ferromagnétisme montre que $\vec{F}_x = \vec{F}_y = \vec{F}_z = 0$. Si \vec{A} , \vec{G} et \vec{C} ont tous trois des valeurs non nulles, le tableau 54 indique en outre qu'ils doivent se réduire à leurs composantes respectives \vec{A}_x , \vec{G}_y et \vec{C}_z .

Donc les expressions des vecteurs \vec{S}_j en fonction de \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} et \vec{A} deviennent :

$$\vec{S}_1 = 1/4 (\vec{G}_y + \vec{C}_z + \vec{A}_x) ; \vec{S}_2 = 1/4 (-\vec{G}_y + \vec{C}_z - \vec{A}_x) ; \vec{S}_3 = 1/4 (\vec{G}_y - \vec{C}_z - \vec{A}_x) ,$$

$$\vec{S}_4 = 1/4 (-\vec{G}_y - \vec{C}_z + \vec{A}_x) \text{ et les composantes des } \vec{S}_j \text{ suivant les axes}$$

x, y et z sont :

$$\begin{aligned}
 \vec{S}_{1x} &= +\vec{A}_x/4, & \vec{S}_{2x} &= -\vec{A}_x/4, & \vec{S}_{3x} &= -\vec{A}_x/4, & \vec{S}_{4x} &= +\vec{A}_x/4; \\
 \vec{S}_{1y} &= +\vec{G}_y/4, & \vec{S}_{2y} &= -\vec{G}_y/4, & \vec{S}_{3y} &= +\vec{G}_y/4, & \vec{S}_{4y} &= -\vec{G}_y/4; \\
 \vec{S}_{1z} &= +\vec{C}_z/4, & \vec{S}_{2z} &= +\vec{C}_z/4, & \vec{S}_{3z} &= -\vec{C}_z/4, & \vec{S}_{4z} &= -\vec{C}_z/4.
 \end{aligned}$$

L'arrangement des composantes \vec{S}_{jx} est donc caractérisé par la suite de signes +--+ , appelée mode, qu'on désigne par la même lettre, A, que le vecteur de base qui prend justement une valeur non nulle pour ce mode. De même les composantes \vec{S}_{jy} forment un mode G et les \vec{S}_{jz} un mode C. Ainsi apparaît la signification physique des vecteurs \vec{G} , \vec{C} et \vec{A} .

Remarquons que $\vec{A}_x = 4\vec{S}_{1x}$, $\vec{G}_y = 4\vec{S}_{1y}$, $\vec{C}_z = 4\vec{S}_{1z}$.

L'étude des raies magnétiques du diagramme permet de vérifier ces conclusions et de déterminer l'importance des modes.

D - EXPLOITATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE.

1)- Intensités des réflexions magnétiques.

a - Le facteur de structure d'une réflexion magnétique s'écrit, en négligeant le facteur de température :

$$\vec{F}_{hkl} = \vec{q} \sum_j \vec{p}_j \exp [2 \pi i (hx_j + ky_j + lz_j)];$$

l'amplitude de diffusion de l'atome "magnétique" j est :

$$\vec{p}_j = \left(\frac{e^2 \gamma}{m c^2} \right) f \vec{S}_j$$

f étant le facteur de forme magnétique commun des atomes j (ions Co^{++}); \vec{q} est le vecteur d'interaction magnétique.

On peut écrire un facteur de structure réduit :

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_j \vec{S}_j \exp [2 \pi i (hx_j + ky_j + lz_j)];$$

dans le cas des 4 ions Co^{++} de $CoSO_4$ - β ,

$$\vec{F}_{hkl} = \vec{S}_1 + (-1)^l \vec{S}_2 + (-1)^{h+k+l} \vec{S}_3 + (-1)^{h+k} \vec{S}_4.$$

Suivant les types de réflexions, on a donc :

- lorsque $h+k$ et l sont pairs : $\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4 = \vec{F}$; ces réflexions seraient caractéristiques d'un arrangement ferromagnétique des spins, s'il existait ; mais $\text{CoSO}_4 \cdot \beta$ étant antiferromagnétique, $\vec{F} = 0$; l'expérience montre que les amplitudes magnétiques de ces réflexions sont effectivement nulles ;
- Lorsque $h+k$ est pair et l impair : $\vec{F} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4 = \vec{A}$; ces réflexions sont donc caractéristiques d'un arrangement antiferromagnétique des spins selon le mode A.
- Lorsque $h+k$ est impair et l pair : $\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 - \vec{S}_3 - \vec{S}_4 = \vec{C}$ (mode C) ;
- Lorsque $h+k$ et l sont impairs : $\vec{F} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4 = \vec{G}$ (mode G).

L'existence, à $4,2^\circ \text{ K}$, de réflexions purement magnétiques (010) et (100) (type C), (001) (type A) et (011) (type G) cf. Fig. 20, montre la présence simultanée des modes C, A et G.

b - L'intensité "magnétique" diffractée par maille est

$$(\vec{F}_{hkl})^2 = (e^2 \gamma / mc^2)^2 \cdot q^2 \cdot f^2 \cdot \vec{F}_{hkl}^2 ; (e^2 \gamma / mc^2)^2 = 0,29 ; q^2 = \sin^2 \alpha ;$$

α est l'angle entre \vec{K} , vecteur unitaire de la direction des composantes actives des spins dans la réflexion considérée, et \vec{e} , vecteur unitaire du vecteur de diffusion \vec{H} perpendiculaire au plan (hkl). D'où :

$$\vec{F}^2 = 0,29 \cdot \sin^2 \alpha \cdot f^2 \cdot \vec{F}^2 ;$$

$\vec{F}^2 = \vec{A}^2, \vec{C}^2$ ou \vec{G}^2 suivant le type de réflexion.

Donc, l'intensité magnétique d'une réflexion, de type C par exemple, est nulle lorsque le vecteur de diffusion \vec{H} a la direction du vecteur magnétique (\vec{C} , dans l'exemple choisi).

Or, pour la réflexion (010), \vec{H} a la direction de la rangée [010] ; si le vecteur \vec{C} était dirigé suivant l'axe y, l'intensité serait donc nulle, ce qui n'est pas ; C_y est exclu par (010). De même, A_z est exclu par (001). Comme, en outre, (100) exclut C_x , le vecteur \vec{C} est dirigé suivant l'axe z, conclusion conforme à la théorie qui prévoit la coexistence d' A_x , G_y et C_z .

La meilleure vérification consiste cependant à calculer les grandeurs A_x^2 , G_y^2 et C_z^2 au moyen des intensités observées.

c - Intensité d'une raie magnétique :

$$I^M = p F^2 = 0,29 p \cdot q^2 \cdot f^2 \cdot \mathcal{F}^2 ;$$

p est la multiplicité des plans réflecteurs ; $q^2 = \sin^2 \alpha$.

Or, $\cos \alpha = \vec{e}(hkl) \cdot \vec{K}(uvw)$; $\vec{e} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) d(hkl)$;
 $\vec{K} = (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) / (u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2)^{1/2}$; d'où :

$$\cos^2 \alpha = (\vec{e} \cdot \vec{K})^2 = (hu + vk + wl)^2 (u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2)^{-1} d^2(hkl) .$$

Pour une réflexion due au mode A_x , par exemple, $u = 1, v = 0, w = 0$;
d'où : $\cos^2 \alpha = h^2 d^2_{hkl} / a^2$; $q^2 = 1 - \cos^2 \alpha$.

2) - Détermination de la structure magnétique.

A une constante λ près, \mathcal{F}^2 est égal à $I_o^M / pq^2 f^2$. Les valeurs de p, q^2 et f^2 relatives à chaque raie retenue figurent au tableau 55. Nous avons employé les facteurs de forme magnétique f des ions Co^{++} déterminés par Scatturin (116).

Nous avons obtenu deux déterminations de λA_x^2 , trois de λG_y^2 et quatre de λC_z^2 (cf. Tableau 55), dont les valeurs moyennes sont :

$$\overline{\lambda A_x^2} = 700 \pm 28 ; \quad \overline{\lambda G_y^2} = 350 \pm 26 ; \quad \overline{\lambda C_z^2} = 326 \pm 20 .$$

a - Directions des spins.

Les cosinus directeurs du vecteur spin \vec{S}_1 étant γ_x , γ_y et γ_z ; $\vec{A}_x = 4 \vec{S}_{1x} = 4 \vec{S} \gamma_x$; $\vec{G}_y = 4 \vec{S} \gamma_y$; $\vec{C}_z = 4 \vec{S} \gamma_z$.

Tableau 55 : RAIES MAGNETIQUES DE CoSO₄-β

<u>h</u> <u>k</u> <u>l</u>	Type	sin θ/λ	I ₀ ^M	p	<u>f</u> ²	q ²	p <u>f</u> ² q ²	I ₀ ^M /p <u>f</u> ² q ² = λ ² <u>G</u> ²	
010	C	0,05803	598 ± 3 %	2	0,89	1	1,78	336 ± 10	λ _z ²
001	A	0,07460	1208 ± 3,7 %	2	0,86	1	1,72	702 ± 26	λ _x ²
011	G	0,09451	696 ± 5,7 %	4	0,81	0,623	2,02	344 ± 20	λ _y ²
100	C	0,10550	530 ± 12 %	2	0,79	1	1,58	335 ± 40	λ _z ²
(020)	F	0,11606	0	2					
(110)	F	0,12041	0	4					
101	G	0,12922	1033 ± 12 %	4	0,76	1	3,04	340 ± 41	λ _y ²
021	A	0,13797	} 3715 ± 4,3 %	4	} 0,705	1	} 5,33	697 ± 30	λ _x ²
111	A	0,14165		8		0,4452			
(002)	F	0,14921	0	2					
120	C	0,15685	} 870 ± 16 %	4	} 0,66	1	} 2,99	291 ± 47	λ _z ²
012	C	0,16010		4		0,1314			
121	G	0,17369	972 ± 13 %	8		0,5535	2,66	365 ± 48	λ _y ²
030	C	0,17410	408 ± 13 %	2	0,60	1	1,20	340 ± 44	λ _z ²

D'où : $\vec{A}_x^2 = 16 \vec{S}^2 \gamma_x^2$ et $\lambda' \gamma_x^2 = 700$, λ' étant une constante, etc... ; $\gamma_x^2 + \gamma_y^2 + \gamma_z^2 = 1 = (700 + 350 + 326)/\lambda'$; $\lambda' = 1376 \pm 74$.

Donc : $\gamma_x^2 = 700/1376 = 0,509 \pm 0,048$; $\gamma_y^2 = 0,254 \pm 0,033$; $\gamma_z^2 = 0,237 \pm 0,027$.

D'où les valeurs absolues des cosinus directeurs :

$$|\gamma_x| = 0,713 \pm 0,033 \quad ; \quad |\gamma_y| = 0,504 \pm 0,032 \quad ; \quad |\gamma_z| = 0,487 \pm 0,027.$$

Les vecteurs spins font avec les axes x, y et z, respectivement des angles de $44,5^\circ \pm 2,8^\circ$; $59,7^\circ \pm 2,2^\circ$; $60,9^\circ \pm 1,8^\circ$, c'est-à-dire approximativement : 45° , 60° et 60° .

Les signes de ces angles sont indéterminés.

b - Spin apparent, S.

Pour obtenir S, il est nécessaire d'exprimer les intensités observées avec les mêmes unités que les intensités calculées. Le facteur d'échelle est déterminé par la comparaison de l'intensité I_c^N et de l'intensité observée I_o^N d'un ensemble de raies nucléaires : à l'ambiante, pour l'ensemble des raies non résolues (021) et (111), $I_o^N = 9300$ (mêmes unités arbitraires que pour I_o^M ; par ailleurs, d'après les paramètres des atomes ⁽⁶⁰⁾ (cf. tableau 16) :

$$I_c^N = 27,7 + 86,8 = 114,5. \text{ D'où } I_c^N/I_o^N = 0,0123 \text{ (à 10 \% près).}$$

$$\text{Donc } \vec{F}^2 = (0,0123/0,29) I_o^M/p \vec{q}^2 r^2 \quad (0,29/0,0123 = \lambda).$$

$$\text{Or : } A_x^2 + G_y^2 + C_z^2 = 16 S^2 ;$$

$$S^2 = (\lambda A_x^2 + \lambda G_y^2 + \lambda C_z^2)/16\lambda = (1376 \times 0,0123)/(16 \times 0,29)$$

$$S^2 = 3,65 \pm 0,56.$$

D'où le spin apparent de l'ion Co^{++} : $S = 1,91 \pm 0,15$, correspondant à un moment magnétique de $3,82 \pm 0,3 \mu_B$, à $4,2^\circ \text{ K}$.

Le spin de l'ion Co^{++} étant $3/2$, il y a donc une contribution orbitale au moment total *.

* Dans la région paramagnétique ($T > 100^\circ \text{ K}$), le moment est de $5,2 \mu_B$ ⁽⁵⁸⁾ alors que le moment de spin est de $3,87 \mu_B$; la contribution orbitale est alors plus importante qu'à $4,2^\circ \text{ K}$.

c - Importance des modes.

Les valeurs des vecteurs de base sont :
 $|\vec{A}_x| = 4 |\vec{S}_x| = 5,45$; $|\vec{G}_y| = 3,85$; $|\vec{C}_z| = 3,72$.

Le mode A est donc prédominant.

Soulignons encore que les signes des composantes des spins et des vecteurs de base restent inconnus.

Nous avons choisi \vec{S}_{1x} , \vec{S}_{1y} et \vec{S}_{1z} positifs pour établir la figure 21 qui montre l'arrangement des spins dans $\text{CoSO}_4-\beta$.

Dans cette hypothèse \vec{S}_1 ferait avec le plan (x,y) un angle de 29° et sa projection sur ce plan ferait avec l'axe x un angle de 35° . Or le segment $\text{Co}^1 - \text{O}_{\text{III}}^1$ (cf. figure 8, Chap.II), fait avec le plan (xy) un angle de 12° et sa projection sur ce plan fait avec l'axe x un angle de $36^\circ 1/2$ assez proche de l'angle $(\text{O}_x, \vec{S}_{1xy})$. \vec{S}_1 résiderait donc approximativement dans le plan de pseudo-symétrie P (cf. Chap.II, § E, 2b) de l'octaèdre de coordination du cation Co^{++} porteur.

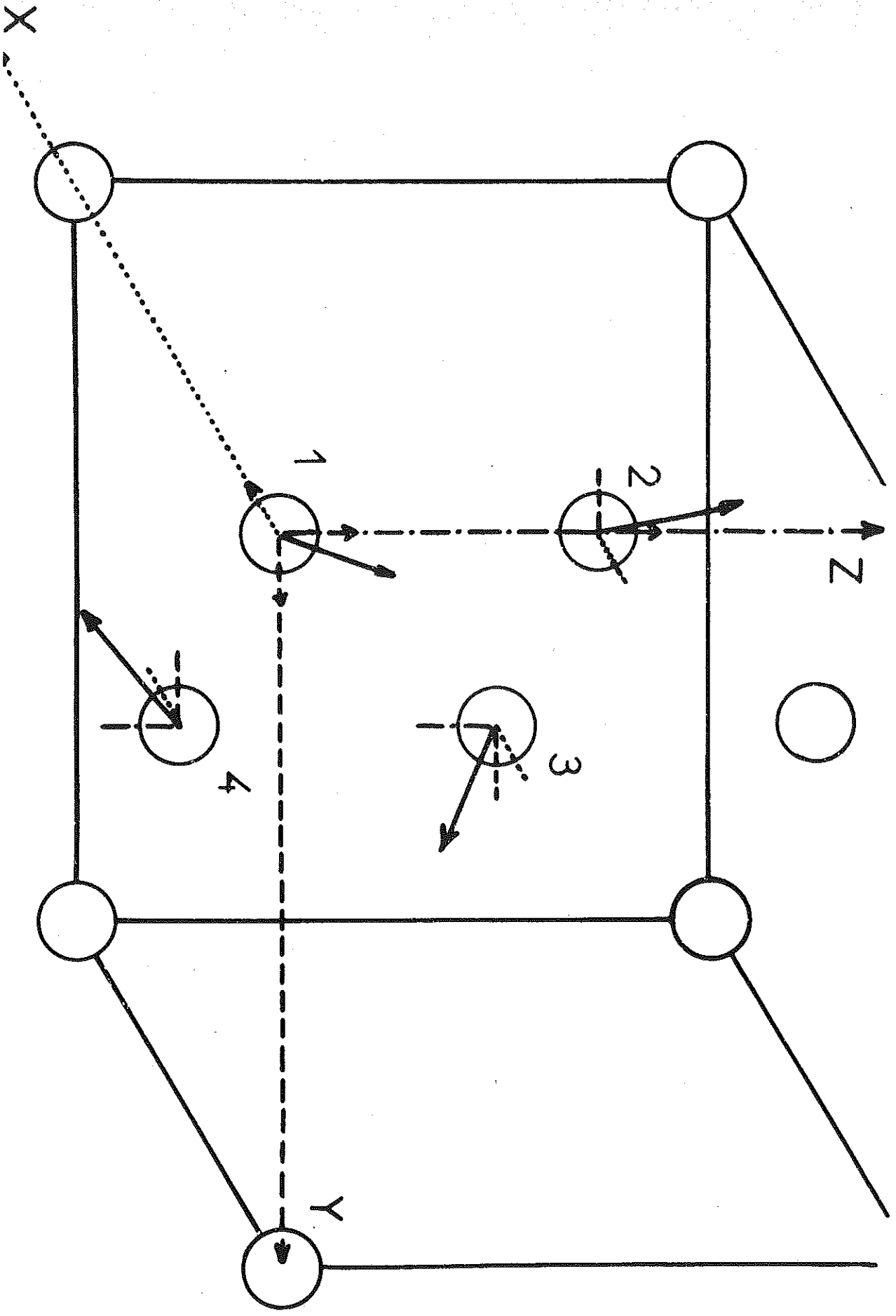
E - CONCLUSIONS.

1)- Remarquons encore que le ferromagnétisme induit par un champ assez fort selon l'axe x ⁽¹¹³⁾ n'absorbe pas tout le moment de l'ion Co^{++} (à $4,2^\circ \text{K}$: $1,07 \mu_B$ contre $3,82$ au total) ; un ordre antiferromagnétique doit donc subsister. Le tableau 54 indique que F_x doit être accompagné du mode C_y ou du mode G_z ou encore des deux à la fois *.

Nous pensons que la structure magnétique assez extraordinaire de $\text{CoSO}_4-\beta$ est due au fait que les forces d'interaction anisotropes (champ cristallin) sont compétitives avec les forces d'échange isotropes. Celles-ci sont du type super-superéchange (cf. figure 8) ou superéchange à angle droit selon c, donc très faibles. Ces

* Le passage de la configuration Γ_1 à celle Γ_2 du tableau 54 se fait très probablement selon le mécanisme proposé par Néel(117). L'étude de la structure de $\text{CoSO}_4-\beta$ sous champ sera prochainement abordée.

Fig. 21 : Structure magnétique de $CoSO_4 \cdot \beta$.



interactions ont été étudiées récemment par Silvera (118) au moyen de la résonance antiferromagnétique aux fréquences de l'infra-rouge.

2) - Les résultats de Brown et Frazer (119) sont analogues aux nôtres : leurs angles des spins avec les axes x, y et z, $44,2^\circ$, $62,2^\circ$ et 59° , respectivement, sont proches des nôtres. Cependant leurs valeurs des vecteurs de base et du moment sont beaucoup plus faibles que les nôtres : $L_2 = |\vec{A}_x| = 4,62 \pm 0,46$; $L_1 = |\vec{G}_y| = 3,00 \pm 0,32$; $L_3 = |\vec{C}_z| = 3,32 \pm 0,36$; le mode C_z est selon eux, plus important que le mode G_y ; le moment de l'ion Co^{++} ne serait que de $3,22 \pm 0,32 \mu_B$.

Les causes des différences numériques peuvent être :

- une préparation chimique, méthode de Klobb (55), différente de la nôtre (cf. Chap.II, § B,1) ;
- le choix des paramètres des atomes de $CuSO_4$ (9) au lieu de ceux de $CoSO_4-\beta$ (60) dans le calcul des intensités nucléaires ;
- l'omission des réflexions magnétiques (012), (121) et (030).

Par ailleurs, leur hypothèse, selon laquelle le ferromagnétisme induit selon l'axe x pourrait être obtenu par simple renversement des composantes \vec{S}_{2x} et \vec{S}_{3x} , ferait apparaître un moment de $2,3 \mu_B$, ce qui est en contradiction avec la valeur expérimentale ($1,07 \mu_B$) de Kreines (113).

En fait, la théorie des groupes (cf. Tableau 54) prévoit l'association des modes F_x , C_y et G_z , donc une réorganisation complète de la structure magnétique.

F - COMPARAISON AVEC LES STRUCTURES MAGNETIQUES D'AUTRES SULFATES.

1) - $CuSO_4$ (groupe d'espace Pbnm).

Le sulfate de cuivre-II est le seul composé ayant le même type de structure cristalline que $CoSO_4-\beta$ dont la structure magnétique ait été établie par diffraction neutronique (75). Cette

structure est caractérisée par le mode antiferromagnétique A_x au-dessous de $T_N = 34,5^\circ \text{ K}$ (120). Les modes G_y et C_z sont inexistantes ou trop faibles pour être détectés.

A $4,2^\circ \text{ K}$, le moment de l'ion Co^{++} est de $0,83 \pm 0,10 \mu_B$ (75) donc inférieur au moment de spin seul ($1 \mu_B$).

2) - Sulfate isotypes de CrVO_4 (groupe d'espace Cmcm).

Les 4 ions magnétiques de la maille de chacun de ces sulfates occupent des positions spéciales 4a (cf. tableau 5, Chap.I), d'expressions identiques à celles des ions Co^{++} dans $\text{CoSO}_4-\beta$ et que nous numérotions de la même façon.

a - Prévision des modes par la théorie des groupes.

Les éléments de symétrie indépendants sont ici au nombre de quatre ; nous avons retenu, comme dans le groupe Pbnm , les axes binaires hélicoïdaux, $\tilde{2}_x (x, 1/4, 0)$ et $\tilde{2}_y (1/4, y, 1/4)$, le centre d'inversion (\bar{I}) situé en (000) et, en outre, la translation du réseau de Bravais $T(1/2, 1/2, 0)$. Cette dernière permute les positions 1 et 4 d'une part, 2 et 3 d'autre part et conserve les vecteurs spins.

D'où : $T(\vec{F}) = \vec{F}$, $T(\vec{A}) = \vec{A}$, $T(\vec{G}) = -\vec{G}$, $T(\vec{C}) = -\vec{C}$.
Les représentations sont alors au nombre de huit (cf. Tableau 56).

Les associations de modes, deux au maximum, ne sont possibles que dans les représentations Γ_3 à Γ_6 .

b - Résultats des mesures magnétiques.

1° - $\text{CoSO}_4-\alpha$. Des mesures (susceptibilité paramagnétique) de Pauthenet (cf. (24)), faites sur une poudre de $\text{CoSO}_4-\alpha$, ont montré que ce composé est un antiferromagnétique "classique" dans lequel la relation de Néel, $\chi(T_N) = 3/2 \chi(0)$, est vérifiée. La température de Néel est comprise entre 11° et 12° K . Aucun métamagnétisme n'a pu être détecté dans des champs de 0 à 20.000 Oe.

Tableau 56 : REPRESENTATIONS DANS LE GROUPE C_{2v} .

Représentations	$\tilde{2}_x$	$\tilde{2}_y$	$\bar{1}$	T	Composantes des vecteurs		
Γ_1	+	+	+	+	Ax		
Γ_2	+	-	+	+	Fx		
Γ_3	-	+	+	+	Fy	Az	
Γ_4	-	-	+	+	Ay	Fz	
Γ_5	+	+	+	-	Gy	Cz	
Γ_6	+	-	+	-	Cy	Gz	
Γ_7	-	+	+	-	Cx		
Γ_8	-	-	+	-	Gx		

2° - FeSO_4 et NiSO_4 . Borovik-Romanov et al. (121) ont montré que ces sulfates, paramagnétiques à température ordinaire, devenaient antiferromagnétiques à basse température ; leurs points de Néel respectifs sont 21° et 37° K.

c - Structures magnétiques.

1° - Frazer et Brown (47) ont déterminé les structures antiferromagnétiques de CrVO_4 , $\text{FeSO}_4(\alpha)$, NiSO_4 et $\text{CoSO}_4(\alpha)$ d'après les diagrammes de diffraction neutronique, à 4,2° K, d'échantillons polycristallins. Toutes les raies nouvelles, d'origine magnétique, ont pu être indexées dans la maille chimique.

- CrVO_4 : le mode des spins des ions Cr^{3+} est A_x ; à 4,2° K, le moment de l'ion Cr^{3+} est $2,1 \pm 0,2 \mu_B$.

- $\text{FeSO}_4(\alpha)$ et NiSO_4 ont le même mode de spin : C_y ; les moments à 4,2° K sont : pour Fe^{2+} : $4,1 \pm 0,4 \mu_B$, pour Ni^{2+} : $2,1 \pm 0,1 \mu_B$.

- $\text{CoSO}_4-\alpha$: les spins ne sont pas colinéaires mais résident dans les plans (200) ; leur arrangement est caractérisé par l'association des modes C_y et G_z , prévue par la théorie (représentation Γ_6 du Tableau 56) ; il s'ensuit que les spins font des angles de $25^\circ \pm 2^\circ$ avec l'axe y, alternativement positifs et négatifs quand on passe d'un ion Co^{++} au suivant le long de l'axe z. A 4,2° K, le moment de l'ion Co^{++} est $3,3 \pm 0,2 \mu_B$.

2° - La structure magnétique de MnSO_4 (122 a), par contre, ne peut pas être décrite dans la maille chimique ; le diffractogramme de l'échantillon polycristallin à 4,2° K ($T_N = 10^\circ \text{K}$) révèle des pics satellites d'origine magnétique. Chaque spin comprend une composante suivant l'axe c (avec un moment de $1,7 \mu_B$) et une composante dans le plan 002 ($4,5 \mu_B$) ; le moment résultant de l'ion Mn^{2+} est de $4,8 \mu_B$.

Les composantes selon c forment un arrangement A_z . Les composantes suivant les plans (002) ont un arrangement en spirale ; le

vecteur de propagation de la spirale est dirigé suivant l'axe x avec une périodicité de 30 Å ($a = 5,26$ Å).

3) - Conclusion.

Mis à part $MnSO_4$, les arrangements de spins des sulfates anhydres sont conformes aux prévisions résumées dans les tableaux 54 et 56.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nos travaux comportent essentiellement des études radiocristallographiques de sulfates anhydres et monohydratés de métaux divalents de la série magnésienne (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Cd), la détermination par diffraction des neutrons de la variété β de CoSO_4 , mais aussi quelques aspects chimiques.

A - ASPECTS CHIMIQUES.

1. Préparation des composés sous forme polycristalline.

Nous avons mis au point la préparation des monohydrates à partir des hydrates usuels, par dissociation thermique contrôlée aux rayons X, déterminant à cette occasion leurs températures de formation et de début de dissociation.

Nous avons également déterminé les températures de formation et de décomposition commençante de plusieurs sulfates anhydres.

Nous avons ainsi précisé les températures de transformation (tableaux 2 et 3).

2. Températures de transformations polymorphes.

Avec des techniques analogues nous avons évalué les températures de transition approximatives entre les variétés basses températures α et hautes températures β du sulfate de cobalt (600°C) et du sulfate de cadmium (800°C).

3. Découverte de nouvelles variétés.

Nous avons également découvert de cette façon le bimorphisme du sulfate de magnésium anhydre et des sulfates monohydratés de magnésium et de nickel. Nous avons isolé et décrit les formes, non encore signalées, $\text{MgSO}_4-\beta$ (variété hautes températures), $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ quadratiques.

La transition de MgSO_4 se produit dans une large gamme de températures.

B - ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DES SULFATES ANHYDRES.

Nous avons apporté une participation notable au classement des diverses variétés de sulfates anhydres, tous orthorhombiques, en isotypes de CrVO_4 (groupe d'espace $\text{Cmcm} - D_{2h}^{17}$; structures dites \mathcal{A}) et en isotypes de ZnSO_4 (groupe $\text{Pbnm} - D_{2h}^{16}$; structures dites \mathcal{B}). Fait exception la variété basses températures, α , de CdSO_4 qui cristallise dans le groupe C_{2v}^7 .

I - Sulfates \mathcal{A} , isotypes de CrVO_4 (groupe Cmcm).

a) Nous avons indexé les diagrammes de poudre de MnSO_4 (tableau 7) des variétés basses températures, $\text{FeSO}_4-\alpha$ (tableau 8) et $\text{CoSO}_4-\alpha$ (tableau 9) et de la variété hautes températures β de CdSO_4 (tableau 10) et déterminé les paramètres de leurs mailles orthorhombiques tétramoléculaires (tableau 4). Nous avons établi leur appartenance au groupe d'espace $\text{Cmcm} - D_{2h}^{17}$ et leur isotypie avec NiSO_4 et avec $\text{MgSO}_4-\alpha$, composés dont nous avons redéterminé les mailles (tableau 4).

b) Nous avons montré les caractères suivants des sulfates \mathcal{A} :

1 - Leurs structures diffèrent d'un arrangement compact de type cubique à faces centrées des atomes d'oxygène par la contraction des interstices tétraédriques occupés par les atomes S et par la

dilatation très importante des interstices octaédriques occupés par les cations M^{++} .

2 - Ces structures présentent une grande analogie avec celle de la forme III de Na_2SO_4 dans lequel l'atome Na-I occupe un site tétraédrique (vacant dans les sulfates β).

3 - Les mailles, dont le volume s'accroît avec le rayon du cation, ne sont pas homothétiques, le paramètre c augmentant le plus en fonction de $r(M^{++})$ et le paramètre a , le moins (Fig. 5).

4 - L'inégalité des distances $M-O_1$ et $M-O_2$ s'explique par les différences des "valences électrostatiques de liaison" correspondantes.

II - Sulfates β du type $ZnSO_4$ (groupe d'espace $Pbnm - D_{2h}^{16}$).

a) Nous avons indexé les diagrammes de poudre des variétés hautes températures β des sulfates de cobalt (tableau 19) et de magnésium (tableau 22) et déterminé les paramètres de leurs mailles orthorhombiques tétramoléculaires (tableau 15).

b) Nous avons établi leur appartenance au groupe d'espace $Pbnm - D_{2h}^{16}$ et leur isotypie avec les formes courantes de $ZnSO_4$ et de $CuSO_4$.

c) Nous avons précisé la structure de $MgSO_4 - \beta$ en affinant les paramètres de position de ses atomes (tableau 23).

d) Nous avons montré les caractères suivants des sulfates

β :

1 - La structure β dérive d'un empilement cubique centré des atomes d'oxygène mais en diffère par la contraction et la diminution de la déformation des interstices tétraédriques occupés par les atomes S et par l'accroissement de la petite dimension des interstices octaédriques occupés par les atomes M.

2 - Nous avons indiqué un mécanisme probable pour la transformation $\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{B}$, impliquant seulement le déplacement de la moitié des atomes d'oxygène, les autres atomes gardant les mêmes positions.

Nous montrons par ailleurs que la variété C, monoclinique, de CoSO_4 , décrite par Dunitz et P. Pauling, présente une analogie de structure très étroite avec $\text{CoSO}_4 - \alpha$.

3 - Les mailles des sulfates \mathcal{B} se dilatent peu avec l'accroissement du rayon cationique (tableau 27) et, à l'exception de CuSO_4 , sont presque homothétiques. La structure \mathcal{B} semble cependant ne devoir exister que pour des cations de faible rayon.

4 - La faible distance $\text{M}-\text{O}_3$ dans les sulfates \mathcal{B} peut s'expliquer par un caractère covalent important de la liaison correspondante.

III - Forme basses températures, α , du sulfate de cadmium.

Nous avons indexé le diffractogramme de poudre de $\text{CdSO}_4 - \alpha$ (tableau 28) dans une maille orthorhombique, pseudo-quadratique bimoléculaire (pour les sulfates \mathcal{A} et \mathcal{B} , $Z = 4$).

Les extinctions observées et des raisonnements stériques nous ont permis de retenir le groupe d'espace $\text{Pmn}2_1 - C_{2v}^7$.

Nous avons déterminé les positions approximatives des atomes Cd et S.

Nous montrons que la structure de $\text{CdSO}_4 - \alpha$, très différente des structures \mathcal{A} et \mathcal{B} , résulte cependant comme \mathcal{B} d'une déformation d'un arrangement cubique centré d'atomes d'oxygène.

IV - Sulfates anhydres mixtes.

Nous avons préparé et étudié six sulfates mixtes équimoléculaires (Ni-Mg, Ni-Co, Ni-Mn, Mg-Co, Cd-Co, Cd-Mn) de type \mathcal{A} et $(\text{Co}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5})\text{SO}_4$ de type \mathcal{B} ; leurs paramètres de réseau (tableau C) respectent la loi de Végard. La miscibilité est donc

possible entre des sulfates dont les rayons des cations sont très différents (par exemple Co^{++} et Cd^{++}). Cependant CdSO_4 et NiSO_4 , dont les rayons des cations présentent l'écart maximum, ne sont pas miscibles en toutes proportions.

C - ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DES SULFATES MONOHYDRATES.

I - Sulfates monohydratés monocliniques.

a) Nous avons indexé plus correctement que Pistorius les diagrammes de poudre des sulfates monohydratés monocliniques de Co, Mn, Fe-II, Ni et Zn, confirmé l'appartenance de ces composés au groupe d'espace C 2/c - C_{2h}^6 et déterminé les paramètres de leurs mailles tétramoléculaires (cf. tableau 37).

b) Nous avons déterminé la structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en faisant la statistique des intensités des diverses catégories de raies de son diagramme et en reliant les caractéristiques stériques attendues aux symétries et aux positions spéciales du groupe C 2/c.

Nous avons ensuite précisé cette structure en affinant les paramètres de position des atomes (tableau 35).

c) Nous avons confirmé l'isotypie des sulfates monohydratés de Mn, Fe, Ni et Zn avec $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en déterminant par affinement les paramètres de position de leurs atomes (tableau 39).

d) Des distances interatomiques typiques de 2,75 Å environ entre chaque atome O_w (H_2O) et deux atomes d'oxygène O_1 des anions SO_4 montrent la présence de liaisons hydrogène entre ces atomes. La connaissance des caractères stériques de ce genre de liaison dans d'autres hydrates jointe à un raisonnement électrostatique simple nous a permis de proposer des positions pour les atomes d'hydrogène, que nous avons pu confirmer, dans le cas de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, par

le bon accord entre les intensités calculées et les intensités observées d'un diagramme de diffraction neutronique.

II - Sulfates monohydratés non monocliniques.

a) Nous avons montré que $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, contrairement aux conclusions de Pistorius, n'est pas monoclinique mais triclinique. Nous avons indexé son diagramme de poudre (tableau 48) et déterminé sa maille double (avec $Z = 4$), de type C (tableau 37), qui résulte d'une faible déformation ($\alpha = 89^\circ 1/2$, $\gamma = 91^\circ 1/2$) d'une maille analogue à celle de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La maille simple (avec $Z = 2$) est associée au groupe d'espace $P \bar{1}$. La structure, non encore affinée, semble néanmoins être du type $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mais déformée par un effet Jahn-Teller.

b) Nous avons découvert que $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présentent chacun une nouvelle variété cristalline, indexé leurs diagrammes de poudre (tableaux 45 et 46) et déterminé les paramètres de leurs mailles quadratiques centrées tétramoléculaires.

c) Enfin nous avons indexé le diagramme du sulfate monohydraté de cadmium (tableau 49) dans le système orthorhombique et déterminé les paramètres de sa maille ($Z = 8$). Les extinctions observées sont compatibles avec les représentations Cmma et Cmmb du groupe D_{2h}^{21} et Cm2a et C2mb du groupe C_{2v}^{15} . Aucune analogie avec les autres sulfates monohydratés ne semble devoir se manifester.

III - Comparaisons des divers types de sulfates $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

a) Nous avons montré comment les mailles pseudo-orthorhombiques indiquées par Hammel se rattachent aux mailles correctes, monocliniques.

b) Pour $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous avons établi les transformations (de maille et de paramètres des atomes à partir de la structure originale) qui conduisent à une description mettant en évidence l'isotype de ce composé avec $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tableau 50).

c) Nous avons établi les relations entre les mailles quadratiques des nouvelles variétés des sulfates monohydratés de nickel et de magnésium et les mailles des variétés monocliniques.

d) Nous avons enfin souligné l'analogie entre la structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la structure du titanite CaTiSiO_5 (type SO_6 des Struktur Bericht), SiO_4^{4-} occupant l'emplacement de SO_4^{2-} , Ti^{4+} celui de Co^{2+} , O^{2-} celui de H_2O et, enfin, Ca^{2+} occupant une position qui, dans $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, correspond à une lacune.

e) La présence de groupements SO_5H_2 dans les sulfates monohydratés, supposée par les auteurs de travaux sur leurs spectres d'absorption infra-rouge, est totalement infirmée par nos déterminations de structures.

En conclusion, nous avons montré que les sulfates monohydratés présentent une plus grande variété de types cristallins que ne le laissent prévoir les études antérieures.

D - DETERMINATION PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE $\text{CoSO}_4 - \beta$.

Nous avons étudié le diagramme de diffraction neutronique à $4,2^\circ \text{K}$ de $\text{CoSO}_4 - \beta$ (variété hautes températures trempée). Nous avons déterminé la structure magnétique de ce composé antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 12^\circ \text{K}$, en appliquant la théorie

"macroscopique" de Bertaut aux spins en position 4a du groupe Pbnm.

Nous avons ainsi établi une structure non colinéaire où, la première fois à notre connaissance, les 3 modes antiferromagnétiques possibles des 4 spins de Co^{2+} sont simultanément réalisés, à savoir le mode + - - + selon Ox, le mode + - + - selon Oy et le mode + + - - selon Oz. Le spin apparent de l'ion Co^{2+} est de 1,91.

Par ailleurs, nous avons établi le tableau des huit représentations des modes de spin pour des atomes magnétiques en position 4a du groupe Cmc₂m (tableau 56).

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE (1)

- (1) HOCART (R.) et SERRES (Melle A.) - C.R. Acad. Sci. (1931), 193,
1180. (CoSO₄-β) (1)
- (2) SCHIFF (K.). - Z. Krist. (1934), 87, 379-86. (ZnSO₄) (1)
- (3) HAMMEL (F.). - C.R. Acad. Sci. (1936), 202, 57-9.
(Sulfates anhydres) (1)
- (4) HAMMEL (F.). - Ann. Chimie (1939) (11) , 11, 247-358.
"Contribution à l'étude des sulfates de la série magnésienne":
Anhydres et hydratés (7,6,5,4,3,2 et 1 H₂O). (1)
- (5) DIMARAS (P.I.). - Acta Cryst. (1957), 10, 313-5 ; cf. S.R. 21,
365. (NiSO₄) (1)
- (6) POLJAK (R.J.). - Acta Cryst. (1958), 11, 306.
- (7) RENTZEPERIS (P.J.) et SOLDATOS (C.T.). - Acta Cryst. (1958), 11,
686-8. (MgSO₄-α) (1)
- (8) BRANDT (K.). - Ark. Kemi., Min., Geol., Suède (1943), 17 A,
n° 6, 1-13. S.R. 9, 181. (CrVO₄) (1)
- (9) KOKKOROS (P.A.) et RENTZEPERIS (P.J.). - Acta Cryst. (1958), 11,
361-4. (Cu et ZnSO₄) (1)

-
- (1) . Bibliographie systématique (au moyen des "Chemical Abstracts")
arrêtée au 30 Juin 1965.
- . Les abréviations employées sont celles du Bulletin Signalétique
au C.N.R.S., sauf pour :
Acta Crystallographica : "Acta Cryst." au lieu de "Acta Crystal-
logr., Danem." ; Zeitschrift für Krystallographie : "Z. Krist."
au lieu de "Z. Krystallogr., Dtsch." ; "Bulletin de la Société
Française de Minéralogie et de Cristallographie (Bull. Soc. Fr.
Min. Crist.) ; Naturwissenschaften : "Naturwiss.", au lieu du
nom complet suivi de "Dtsch."
 - . D'une façon générale, l'indication du pays où la revue est pu-
bliée a été omise pour les revues internationales et françaises
et pour les revues étrangères bien connues des cristallographes.
 - . Abréviations particulières : "S. B." = Struktur Bericht ;
"S. R." = Structure Reports ; "C. A." = Chemical Abstracts.
 - . A droite, le chiffre (1) signale les articles de radio-
cristallographie et de diffraction neutronique, le chif-
fre (2) les ouvrages fondamentaux.

- (10) PISTORIUS (C.W.F.T.). - Z. Krist. (1961), 116, 220-50 ; (1)
 "Polymorphism in the anhydrous sulphates of Mn, Fe, Co, Ni,
 Cu et Zn,..."
- (11) BONEFAČIĆ (A.). - Congrès Union internat. Cristallographie,
 Rome, 1963 ; Res. communic. n° 4, 32.
- (12) KOKKOROS (P.A.) et RENTZEPERIS (P.J.). - Z. Krist. (1963),
119, 234-44 (CaSO₄-α) (1)
- (13) DANA's System of Mineralogy, Wiley, New-York, 7 edit., 1964. (2)
- (14) WEINERT (G.). - Naturwiss. (1938), 26, 410. (MgSO₄,H₂O) (1)
- (15) WEINERT (G.). - Neues Jb. Mineral., Geol., Dtsch. (1939)
 A 75, 297-314. (MgSO₄,H₂O) (1)
- (16) HAMMEL (F.). - C.R. Acad. Sci. (1936), 202, 2147. (MSO₄,H₂O) (1)
- (17) PISTORIUS (C.W.). - Z. anorg. allg. Chem., Dtsch. (1960),
307, 226-8. (MnSO₄,H₂O) (1)
- (18) PISTORIUS (C.W.). - Bull. Soc. Chim., Belges (1960), 69,
 570-4 (Fe et NiSO₄,H₂O) (1)
- (19) PISTORIUS (C.W.). - Z. Krist. (1961), 115, 303-4.
 (CoSO₄,H₂O) (1)
- (20) PISTORIUS (C.W.). - Acta Cryst., (1961), 14, 534.
 (Cu et ZnSO₄,H₂O) (1)
- (21) A.S.T.M. : American Society for Testing Materials,
 Philadelphia 3, Pa, U.S.A.
- (22) COING-BOYAT (J.) et BASSI (G.). - C.R. Acad. Sci. (1963)
256, 1482-4. (CoSO₄,H₂O) (1)
- (23) LE FUR (Mme Y.). - Diplôme d'Etudes Supérieures, Grenoble,
 Juin 1964. Cité dans le "Bull. Signalét. du C.N.R.S." (1965)
 n° 26-6-13541.
- (24) -BERTAUT (E.F.), COING-BOYAT (J.) et DELAPALME (A.). - Phys.
 Letters (1963), 3, 178-80 : "Structure magnétique de CoSO₄-β" (1)
 -BALLESTRACCI, BERTAUT, COING-BOYAT, DELAPALME, JAMES,
 LEMAI RE, PAUTHENET et ROULT. - J. Appl. Phys. (1963), 34,
 n° 4 (2) , 1333-4. (1)

- et COING-BOYAT (J.), DELAPALME (A.) et BERTAUT (E.F.). -
 Congrès de l'Union internationale de Cristallographie, Rome,
 1963 ; Res. communic. n° 14, 10. (1)
- (25) EVANS (R.C.). - Traduit - Chimie et structure cristalline,
 Dunod, Paris, 1954. (2)
- (26) DURRANT (P.J. et B.). - Introduction to Advanced Inorganic
 Chemistry, Longmans, Londres, 1962. (2)
- (27) PAULING (L.). - The Nature of the Chemical Bond, Cornell
 Univ. Press, Ithaca (N.Y.), 3° edit., 1960. (2)
- (28) AHRENS (L.H.). - Geochimica et Cosmochim. Acta (1952) 2,
 155-69.
- (29) International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press,
 Birmingham ; vol. I : 1952 ; vol. II 1959 ; vol. III : 1962. (2)
- (30) GILBERT (J.). - Chimie Physique, vol. 1, Atomique et liaison
 chimique, Masson, Paris, 1963. (2)
- (31) GRUND (A.). - Tschermaks miner., petrogr. Mitt., (1955), 5,
 227-30 ; S.R., 19, 445. (BeSO₄) (1)
- (32) WARNER (J.S.). - Transact. Metall. Soc. A.I.M.E., U.S.A.,
 (1961), 221, n° 3, 591-6. (CoSO₄- α et β) (1)
- (33) MARCHAL (G.). - J. Chimie phys., (1925), 22, 325, 413 et 558.
- (34) PASCAL (P.). - Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson,
 Paris.
- (35) HODGMAN (C.D.). - Handbook of Chemistry and Physics,
 Chemical Rubber, Cleveland, 44° edit., 1962-3.
- (36) GUARESCHI - Gazz. chim. ital. (1919), 49, 134.
- (37) DEMASSIEUX (N.) et MALARD (C.). - C.R. Acad. Sci. (1957),
245, 1429-32 et 1544-6.
- (38) FRUCHART (R.) et MICHEL (A.). - C.R. Acad. Sci. (1958),
246, 1222-4.
- (39) CAILLERE (Melle S.) et POBEGUIN (Melle T.). - Bull. Soc. Fr.
 Min. Crist. (1962), 85, 48-57.

- (40) LENDORMY (Melle N.). - Chimie analyt. (1962), 44, 255-60.
- (41) MOLES et CRESPI. - Z. physik. Chem. (1927), 130, 337-340.
- (42) HACKSPILL (L.) et KIEFFER. - Ann. Chimie (1930), (10), 14, 266.
- (43) CHIHARA (H.) et SEKI (S.). - Bull. chem. Soc. Japan (1953), 26, 88-92.
- (44) HOSCHEK (G.). - Monatsch. Chemie, Autriche (1962), 93, 826-40.
- (45a) PANNETIER (G.), BREGEAULT (J.M.) et DJEGA-MARIADASSOU (G.). - C.R. Acad. Sci. (1964), 258, 2832-5. (FeSO₄,nH₂O)
- (45b) PANNETIER (G.) et COURTINE (P.). - Bull. Soc. chim. Fr. (1964) n° 11, 2811-7. (M_x,M_{1-x})SO₄ (1)
- (46) BUI-NAM. - C.R. Acad. Sci (1959), 249, 1108-9. (ZnSO₄,nH₂O)
- (47) FRAZER (B.C.) et BROWN (P.J.). - Phys. Rev. (1962), 125, 1283-91. "Antiferromagnetic structures of CrVO₄ and the anhydrous sulfates of divalents Fe, Ni and Co". (1)
- (48) MELLOR (J.W.). - A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Londres, 1957 (vol. 12).
- (49) COING-BOYAT (J.). - C.R. Acad. Sci. (1959), 248, 2109-11 ; S.R. 23, 444-6. (Mn et CoSO₄) (1)
- (50) RENTZEPERIS (P.J.). - Neues Jb. Mineral., Geol., Dtsch., (1958), 2, 210-5. (MnSO₄) (1)
- (51) COING-BOYAT (J.). - Acta Cryst. (1959), 12, 939 ; S.R. 23, 445 (FeSO₄-α) (1)
- (52) GROTH (P.). - Chemische Krystallographie, Engelmann, Leipzig, 1908. (2)
- (53) PISTORIUS (C.W.). - Indian J. Phys. (1959), 33, 363-6 ; S.R. 23, 445. (FeSO₄-α) (1)
- (54) ETARD. - C.R. Acad. Sci. (1878), 87, 602. (Monocristaux MSO₄)
- (55) KLOBB (T.). - C.R. Acad. Sci. (1892), 114, 836 ; 115, 231. (Monocristaux MSO₄)

- (56) LACHAUD et LEPIERRE. - C.R. Acad. Sci. (1892), 115, 115 et
Bull. Soc. chim. Fr. (1892), 7, 600. (Monocristaux MSO_4)
- (57) CHATILLON (A.). - Thèse, Strasbourg, 1927, série E, n° 20.
(CoSO_4 , magnet.)
- (58) SERRES (Melle A.). - Ann. Phys. (1932) (10) 17, 5-30.
(CoSO_4 - α et β)
- (59) SWANSON (H.E.), MORRIS, STINCHFIELD et EVANS (E.H.). - N.B.S.
Monograph 25 (1963), 2, 14 et 26.
- (60) RENTZEPERIS (P.J.). - Neues Jb. mineral., Geol., (1958), 10
226-33. (CoSO_4 - α et β) (1)
- (61) PISTORIUS (C.W.F.T.). - Acta Cryst. (1961), 14, 543-4 et
Z. physik. Chem. (1961), 27, 326-32. (CoSO_4) (1)
- (62) COING-BOYAT (J.). - C.R. Acad. Sci. (1961), 253, 997-9.
(CdSO_4 - α et β) (1)
- (63) MAXIMOWA (G.) ou MAKSIMOVA. - J. neorg. Khim., URSS (1959),
4, 506. (CdSO_4 - α et β)
- (64) SWANSON (H.E.), COOK, ISAACS et EVANS (E.H.). - Standard X-ray
Diffraction Powder Patterns, N.B.S Circular 539 (1960), 9, 26.
(CrPO_4 - β) (1)
- (65) FREVEL (L.K.). - J. Chem. Phys. (1940), 8, 290 ; S.R. 8, 189
(Na_2SO_4 -III) (1)
- (66) FISCHMEISTER (H.). - Acta Cryst. (1954), 7, 776 ; S.R. 18,
474. (Na_2SO_4 -III) (1)
- (67) MOONEY (R.C.L.). - Acta Cryst. (1956), 9, 113-7 ; S.R. 20,
307. (In et TlPO_4) (1)
- (68) SNYMAN (H.C.) et PISTORIUS (C.W.). - Z. Krist. (1964), 120,
317-22. (MSeO_4) (1)
- (69) PANNETIER (G.), COURTINE (P.) et PERRAUDIN (C.). - Bull. Soc.
chim. Fr. (1965), n° 11, 3218-21. (MgCrO_4) (1)
- (69^{bis}) PANNETIER et al. (id.). - Id. (1965), n° 3, 609-12.
($\text{Mg}(\text{CrO}_4)_x(\text{SO}_4)_{1-x}$)

- (70) SUCHOW (L.), FANKUCHEN (I.), WARD (R.). - J. Amer. chem. Soc. (1952), 74, 1678-9. (CrLi (CrO₄)₂)
- (71) PECHKOVSKI (cf. C.A. 62-1205 a). (CuSO₄)
- (72) SCACCHI (A.). - Att. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli (1873) 5, 26. (CuSO₄)
- (73) DE SCHULTEN. - C.R. Acad. Sci. (1888), 107, 405. (ZnSO₄)
- (74) RAMA RAO (B.). - Acta Cryst. (1961), 14, 321-2. (CuSO₄) (1)
- (75) ALMODOVAR (I.), FRAZER (B.C.), HURST (J.J.), COX (D.E.), BROWN (P.J.). - J. Phys. (1964), 25, 442-6 ; et Phys. Rev. (1965), 138 A, 153-5. (CuSO₄) (1)
- (76) SWANSON (H.E.), GILFRICH (N.T.) et COOK (M.L.). - N.B.S. Circular 539 (1957), 7, 64. (ZnSO₄) (1)
- (77) PISTORIUS (C.W.F.T.). Amer. Mineralog. (1960), 45, 744-6. (CuSO₄) (1)
- (78) DONNAY (J.D.H. et G.), COX (E.G.), KENNARD (O.) et KING (M.V.). - Crystal Data, American Crystallographic Association, Monograph 5, 2° edit., 1963. (2)
- (79) WYCKOFF (R.W.G.). - Crystal Structures, Interscience Publ., New York. (2)
- (80) DUNITZ (J.D.) et PAULING (Peter). - Acta Cryst. (1965), 18, n° 4, 737-40. (CoSO₄- α , β et C) (1)
- (81) PISTORIUS (C.W.F.T.). - Naturwiss. (1961), 48, 129-30. (FeSO₄- β) (1)
- (82) COING-BOYAT (J.). - C.R. Acad. Sci. (1962), 255, 1962-4. (MgSO₄- β) (1)
- (83) Tables internationales pour la détermination des structures des cristaux, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1935. (2)
- (84) COOPER (M.J.). - Acta Cryst. (1963), 16, 1067. (1)
- (85) SWANSON (H.E.), MORRIS (M.C.), EVANS (H.E.), ULMER (L.). - N.B.S. Monograph 25, (1964), 3, 29 et 20. (Cu et CaSO₄- α) (1)

- (86) INGRAHAM (T.R.). - Canada Met. Quart. (1964), 3, n° 3, 221-34.
(CoSO₄)
- (87) JAHN (H.A.) et TELLER (E.). - Proc. Roy. Soc. (1937), A 161,
220.
- (88) ORGEL (L.E.), traduit. - Chimie des métaux de transition,
Dunod, Paris, 1964. (2)
- (89) KNOX (K.). - J. Chem. Phys. (1959), 30, 991.
- (90) PANNEFIER (G.) et COURTINE (P.). - C.R. Acad. Sci. (1965),
260, n° 5, 1419-21.
- (91) COING-BOYAT (J.). - Congrès Union Internat. Cristallographie,
Cambridge, 1960 ; Res. Communic. n° 5, 20. (CdSO₄-α et β) (1)
- (92) KOKKOROS (P.A.) et RENTZEPERIS (P.J.). - Acta Cryst., (1961),
14, 329. (Hg et CdSO₄-α) (1)
- (93) AURIVILLIUS (K.) et MALMROS (B.). - Acta Chem. Scand. (1961)
15, 1932-8. (HgSO₄) (1)
- (94) BONEFACIC (A.). - Croatica Chem. Acta (1962), 34, 119-21.
(HgSO₄) (1)
- (95) BONEFACIC (A.). - Croatica Chem. Acta (1963), 35, 195-201.
(HgSO₄) (1)
- (96) ROHMER (R.). - C.R. Acad. Sci. (1934), 199, 641-3 et Ann.
Chim. (1939), 11, 611. (CoSO₄-H₂O)
- (97) ZALKIN (A.), RUBEN (H.) et TEMPLETON (D.H.). - Acta Cryst.
(1962), 15, 1219-24. (CoSO₄, 6H₂O) (1)
- (98) PIMENTEL (G.C. & Mc.CLELLAN (A.L.)). - The Hydrogen Bond,
Freeman, San Francisco, 1960.
- (99) BAUR (W.H.). - Acta Cryst. (1964), 17, 863-9. (MgSO₄, 4H₂O) (1)
- (100) ZALKIN (A.), RUBEN (H.), TEMPLETON (D.H.). - Acta Cryst.
(1964), 17, 235-40. (MgSO₄, 6H₂O) (1)
- (101) BAUR (W.H.). - Acta Cryst. (1962), 15, 815-26.
(Mg, Mn et FeSO₄, 4H₂O) (1)

- (102) BAUR (W.H.). - Acta Cryst. (1964), 17, 1167-74. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (1)
- (103) PANNETIER (G.), BREGEAULT (J.M.), LECOUTURIER (C.) et DJEGAMARIADASSOU (G.), - Bull. Soc. chim. Fr. (1964) n° 12, 3141-9.
($\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (1)
- (104) CHIHARA (H.) et SEKI (S.). - Bull. chem. Soc. Japan (1957), 30, 674-5. ($\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (1)
- (105) LE FUR (Mme Y.), COING-BOYAT (J.) et BASSI (G.). - C.R. Acad. Sci. (1966), 262, série C, n° 8, 632-5. ($\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (1)
- (106) FREEMAN (A.J.). - Acta Cryst. (1959), 12, 261.
- (107) SUZUKI (T.). - Acta Cryst. (1960), 13, 279.
- (108) JAMES (R.W.). - The optical principles of the diffraction of X-rays ; Bell, Londres, 1948. (2)
- (109) COING-BOYAT (J.) et LE FUR (Mme Y.). - C.R. Acad. Sci. (1966) 262, série B, n° 10, 722-5. ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (1)
- (110) BÜCKING (H.). - Akad. Wiss., Berlin (1895), 28, 533.
($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- (111) TSCHERMAK (G.). Akad. Wiss, Vienne (1871) (1), 63, 314.
($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- (112) LEONHARDT (J.) et WEISS (R.). - Naturwiss. (1957), 44, 338-9.
($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (1)
- (113) KREINES (N.M.). - Zh.Eksperim. i Teor. Fiz. (1961), 40, 762; Soviet Phys. J.E.T.P. (1961), 13, 534-42.
- (114) BOROVIK-ROMANOV (A.S.) et KREINES (N.M.). - Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. (1958), 35, 1053-5 ; Soviet Phys. J.E.T.P. (1959), 8, 734-6.
- (115) BERTAUT (E.F.). - Spin Configuration of Ionic Structures ; in RADO (G.T.) & SUHL (H.), Magnetism, Academic Press, New York, 1963. (2)
- (116) SCATTURIN (V.), CORLISS (L.), ELLIOT (N.) & HASTINGS (J.). - Acta Cryst. (1961), 14, 19-26.

.../...

- (117) NEEL (L.). - Ann. Phys. (1936), 5, 232.
- (118) SILVERA (I.F.). - Bull. Am. phys. Soc. (1963), 8, 601 ;
Thèse, Univ. of California, Berkeley, 1965.
- (119) BROWN (P.J.), FRAZER (B.C.). - Phys. Rev. (1963), 129;
1145-7. $(\text{CoSO}_4-\beta)$ (1)
- (120) KREINES (N.M.) ou KREJNES. - Soviet Phys. J.E.T.P. (1959),
8, 972-6.
- (121) BOROVIK-ROMANOV, KARASIK (V.R.), KREINES (N.M.). - Zh Eksp.
Teor. Fiz. (1956), 31, 18-24 ; Sov. Phys. J.E.T.P. (1957)
4, 109-14.
- (122) a) WILL (G.), FRAZER (B.C.), COX (D.E.). - Acta Cryst. (1965),
19, 854-7 (MnSO_4) (1)
b) WILL (G.), FRAZER (B.C.), SHIRANE (G.), COX (D.E.),
BROWN (P.J.). - Phys. Rev. (1965), 140 A, 2139 (MnSO_4)
- (123) SNYMAN (H.C.) et PISTORIUS (C.W.). - Z. anorg.allg. Chem., Dtsch.
(1965) 335, 110-2. $(\text{CoSeO}_4, \text{H}_2\text{O})$ (1)
- (124) - ibid.- (1963) 324, 157-61 $(\text{NiSeO}_4, \text{H}_2\text{O})$ (1)
- (125) PANNETIER (G.) et COURTINE (P.).- C.R. Acad. Sci. (1965)
261, 461-3 $(\text{ZnSeO}_4, \text{H}_2\text{O})$ (1)
- (126) BAUR (W.H.). - Beitr. Mineral. Petrogr., Dtsch (1959) 6,
399-404 $(\text{Ca Ti Si O}_5; \text{Li Al PO}_4(\text{OH}, \text{F}))$ (1)
- (127) ROCCHICCIOLI (C.). - C.R. Acad. Sci. (1963) 257, 3851-4
- (128) SCHWARZMANN (E.), GLEMSER (O.). - Naturwiss. (1963) 50, 330

197

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
A - Présentation et historique	1
B - Nature des liaisons chimiques dans les sulfates	6
C - Méthodes expérimentales.	10
<u>I^e partie : SULFATES ANHYDRES</u>	19
CHAPITRE I - SULFATES A, ISOTYPES DE CrVO ₄	19
A - NiSO ₄ , MgSO ₄ et CrVO ₄	19
B - Sulfate de manganèse	25
C - Sulfate ferreux, forme α	28
D - Forme α du sulfate de cobalt	
E - Forme hautes températures du sulfate de cadmium	35
F - Formes hautes pressions des sulfates de cuivre et de zinc	39
G - Comparaison des structures des sulfates A.	39
CHAPITRE II - SULFATES B, DU TYPE ZnSO ₄	53
A - Sulfates de cuivre et de zinc	53
B - Forme hautes températures (β) de CoSO ₄	58
C - Forme hautes températures de FeSO ₄	63
D - Forme hautes températures (β) de MnSO ₄	64
E - Comparaison des structures des sulfates B.	73
CHAPITRE III - FORME α DU SULFATE DE CADMIUM	87
CHAPITRE IV - SULFATES ANHYDRES MIXTES	96
<u>II^e partie : SULFATES MONOHYDRATES</u>	103
CHAPITRE V - STRUCTURE DE CoSO ₄ ·H ₂ O	103
A - Préparation	103
B - Indexation du diagramme, paramètres de réseau	105
C - Etablissement de la structure	108
D - Description de la structure.	117

CHAPITRE VI - SULFATES MONOHYDRATES DE Mg, Mn, Fe-II,
 Ni et Zn, ISOTYPES DE $CoSO_4 \cdot H_2O$ 119

A - Préparations 119

B - Affinements des structures. 124

CHAPITRE VII : SULFATES MONOHYDRATES NON MONOCLINIQUES 136

A - Variétés quadratiques de $NiSO_4 \cdot H_2O$ et $MgSO_4 \cdot H_2O$ 136

B - Sulfate de cuivre monohydraté, triclinique 138

C - Sulfate monohydraté de cadmium, orthorhombique 147

CHAPITRE VIII : COMPARAISON DES CARACTERES STRUCTURAUX
 DES SULFATES $MSO_4 \cdot H_2O$ 152

III^e Partie.

CHAPITRE IX - STRUCTURE MAGNETIQUE DE $CoSO_4 - \beta$ 163

A - Résultats des mesures magnétiques 163

B - Techniques de diffraction neutronique 164

C - Prévission des arrangements des spins 165

D - Exploitation des diagrammes de D.N. ; Structure 169

E - Conclusions 174

F - Comparaison avec les structures magnétiques d'autres sulfates. 175

RESUME ET CONCLUSIONS 180

BIBLIOGRAPHIE 188

137

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES.

Tableaux	Pages	Tableaux	Pages	Fig.	Pages
1	9	31	104	1	30'
2	13	32	106	2	42'
3	16	33	109	3	42"
4	21	34	112	4	42"'
5	23	35	114	5	49'
6	24	36	116	6	59'
7	27	37	120	7	67'
8	30	38	122	8	75'
9	34	39	128	9	78'
10	37	40	129	10	79'
11	45	41	131	11	95'
12	45	42	133	12	118'
13	48	43	134	13	118"
14	49	44	135	14	118"'
15	56	45	137	17	155'
16	71	46	138	18	157'
17	72	47	143	20	164'
18	57	48	145	21	174'
19	60	49	149		
20	65	50	154		
21	66	51	157		
22	68	52	160		
23	70	53	167		
24	75	54	168		
25	78	55	172		
26	80	56	177		
27	83				
28	88	A	97		
29	91	B	98		
30	92	C	100		

Deuxième thèse
Propositions données par la Faculté

ETUDE PAR L'ABSORPTION INFRAROUGE
DES LIAISONS HYDROGENE FORMEES PAR LES
MOLECULES D'EAU DANS LES CRISTAUX.

Vu et approuvé
Grenoble, le Octobre 1966
Le Président de la Thèse
L. NEEL

Vu et approuvé
Grenoble, le Octobre 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences
L. WEIL.

Vu et accordé le permis d'imprimer
Grenoble, le Octobre 1966
Le Recteur
de l'Académie de Grenoble