



HAL
open science

Etude cristallographique de quelques monophosphates et monoarséniates

Serge Eymond-Laritz

► **To cite this version:**

Serge Eymond-Laritz. Etude cristallographique de quelques monophosphates et monoarséniates. Physique [physics]. Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, 1968. Français. NNT: . tel-03783422

HAL Id: tel-03783422

<https://hal.science/tel-03783422v1>

Submitted on 26 Sep 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.

70364
136R/3^{ec}

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3^e CYCLE

PAR

Serge EYMOND-LARITAZ

SUJET

Etude cristallographique de quelques monophosphates
et monoarséniates

Soutenu le 26 Juillet 1968, devant la Commission d'Examen

MM. R. PAUTHENET

Président

E. F. BERTAUT

A. DURIF

P. DUCROS

} *Examineurs*

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chaire de Chimie
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSONNEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROUCLA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IOELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOGH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
NATR Lubomir	B.M.P.V.
NAYLOR Arch	Physique Industrielle
SILBER Léo	Radioélectricité
NAZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
DONOHU Paul	Physique Générale
EGGER Kurt	B.M.P.V.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire
d'ELECTROSTATIQUE & PHYSIQUE du METAL de GRENOBLE.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le
Professeur L. NEEL qui a bien voulu m'accueillir dans son
groupe de laboratoires.

Que Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique,
dont l'enseignement ma été très utile, croit en ma sincère
reconnaissance.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur
A. DURIF, Directeur de Recherche, qui m'a confié ce travail
et qui l'a guidé constamment par ses conseils.

Je remercie Monsieur le Professeur R. PAUTHENET et
Monsieur le Professeur P. DUCROS qui ont bien voulu accepter
de faire partie de mon jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous les
Chercheurs et Techniciens du laboratoire de Rayons-X,
spécialement Mme C. MARTIN, MM. J.C. GRENIER et B. FOUILLEUX,
dont l'aide m'a été très précieuse.

&
& &

/S O M M A I R E/

Au cours d'essais de préparation de polyphosphates au laboratoire, nous avons été amenés à plusieurs reprises à l'élaboration d'orthophosphates (ou monophosphates). Le présent travail consiste à étudier quelques composés nouveaux de cette classe de phosphates.

La comparaison entre les phosphates et les silicates montre une grande analogie parmi les composés dont la structure est formée de tétraèdres PO_4 ou SiO_4 isolés.

D'autre part, dans de nombreux cas, la substitution du phosphore par l'arsenic est possible et n'entraîne pas une modification de la structure.

Dans une première partie, nous étudions des monophosphates (et monoarséniates) du type $BaM^{II}_2(PO_4)_2$.

Ces composés se classent suivant deux modèles de structure dont l'une est isomorphe d'un silicate.

La seconde partie consiste à étudier des monophosphates (et monoarséniates) hydratés à maille cubique.

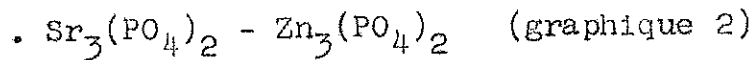
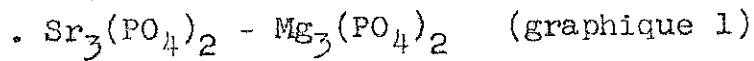
=O=O=O=O=O=

P R E M I E R E P A R T I E

=0=
=====

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

Dans un article paru en 1961 (1), F.A. HUMMEL donne les diagrammes de phase des systèmes suivants :



Il a ainsi montré que l'on pouvait obtenir des composés du type $\text{Sr M}_2^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ où $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ou Cd^{2+} .

DIAGRAMME $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

Domaine I	$\alpha\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	+	$\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	solution solide
II	$\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2$			solution solide
III	$\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2$			solution solide + Liquide
IV	$\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2$			solution solide + $\alpha\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$
V	Liquide			
VI	$\beta\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$	+		Liquide
VII	$\beta\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$	+		Liquide
VIII	$\alpha\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$	+		Liquide
IX	$\alpha\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$	+		Liquide
X	$\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	+		Liquide
XI	$\alpha\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$			solution solide + $\alpha\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$
XII	$\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$	+	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	

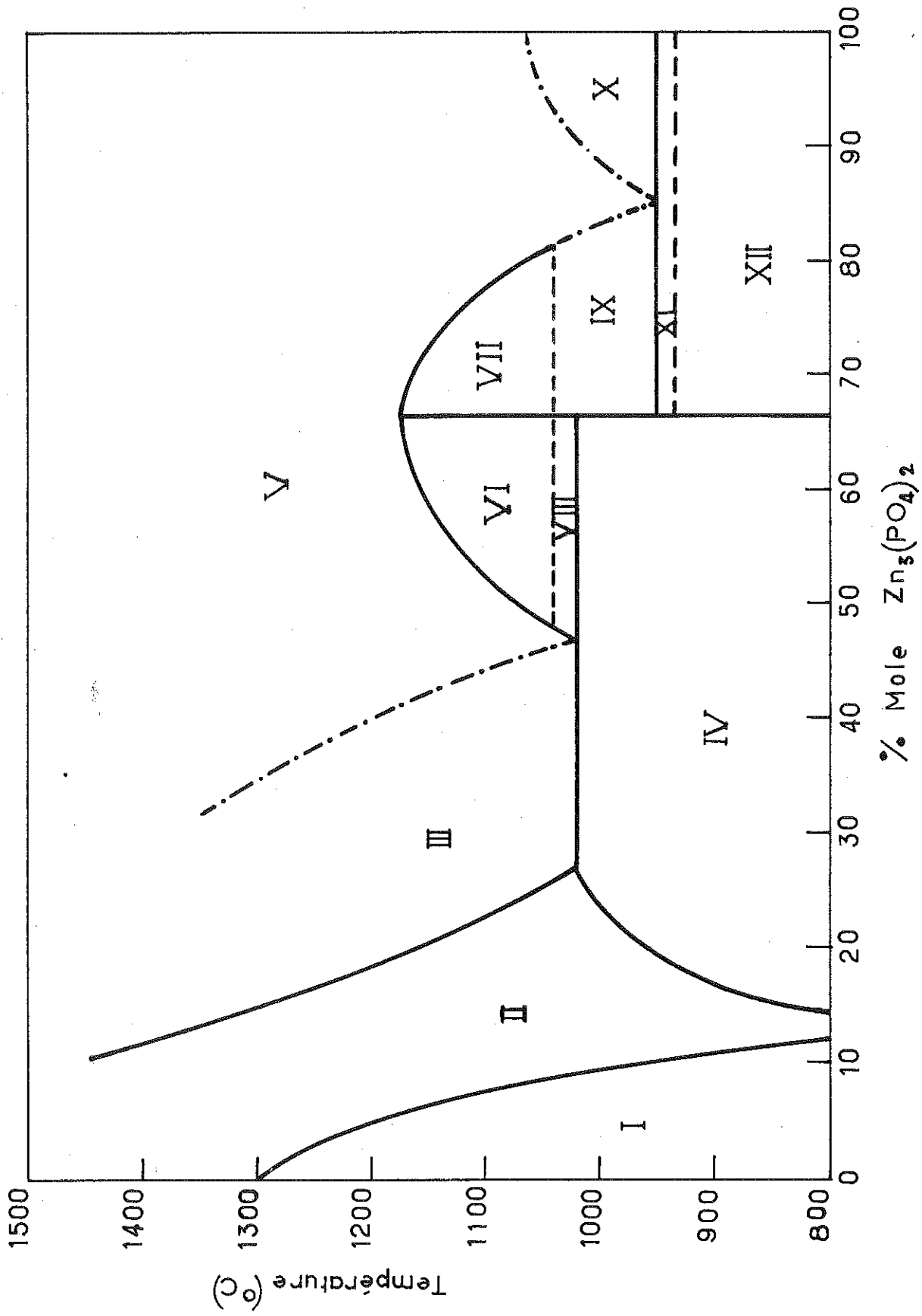


DIAGRAMME BINAIRE $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

Graph. 1

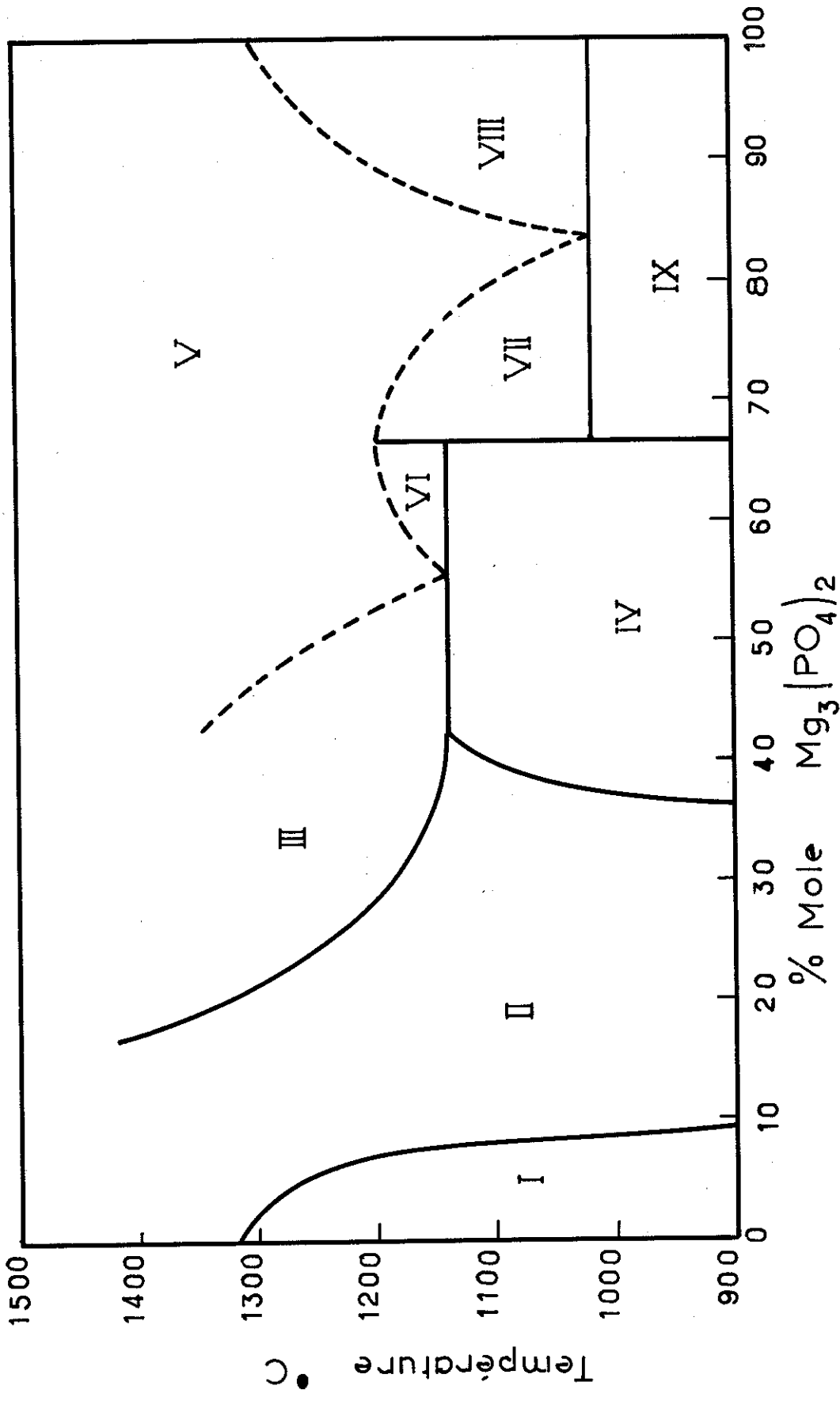
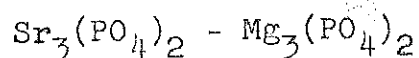


DIAGRAMME BINAIRE $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

Graph . 2

Le diagramme de phase du système



est assez semblable, sauf qu'il n'existe qu'une seule forme de $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$ (domaines VI et VII).

Les composés suivants ont ainsi pu être obtenus par F.A. HUMMEL

- $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$
- $\alpha\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ forme basse température
- $\beta\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ forme haute température.

En 1966, F.A. HUMMEL⁽²⁾ a étudié le système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Il a ainsi trouvé un composé $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ existant sous quatre formes différentes suivant les conditions de préparation : température, durée de calcination.

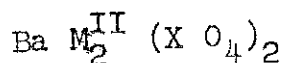
Dans ce polymorphisme, on retrouve une forme β isomorphe du $\beta\text{-SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$.

Cette dernière forme a une maille hexagonale avec :

$$\begin{aligned} a &= 5,13 \text{ \AA} \\ c &= 7,67 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Cette forme n'existe qu'à une température de 950°C et ne peut être conservée à la température ambiante même avec une trempe à l'eau.

Nous avons pu réaliser la substitution $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ et nous avons ainsi obtenu des composés du type :



où $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ou Co^{2+}

X = P ou As.

Nous avons obtenu différents types de structure suivant la nature du cation bivalent M^{II} .

. Pour $M^{II} = Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}$

Nous avons obtenu une forme basse température et une forme haute température ; cette dernière est isomorphe du $SrMg_2(PO_4)_2$ étudié par F.A. HUMMEL.

Nous l'avons isolée par une trempe à l'eau et identifiée : ces composés cristallisent sous une forme rhomboédrique.

La forme basse température n'a pu être obtenue suffisamment pure.

Ces composés sont des monophosphates ou monoarsénites.

. Pour $M^{II} = Zn^{2+}$

Nous retrouvons un composé forme haute température, à maille hexagonale isomorphe de $\alpha-SrZn_2(PO_4)_2$
et $CaZn_2(PO_4)_2$.

Nous verrons que ces composés ne sont pas des monophosphates mais s'apparentent plutôt aux Feldspaths.

Dans cette première partie, nous étudions ces composés et déterminons ces deux types de structures.

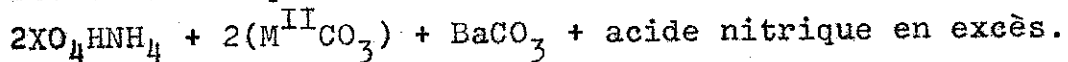
I.- ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE des MONOPHOSPHATES et MONOARSENATES MIXTES $BaM_2^{II}(XO_4)_2$ des ELEMENTS Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

=====

A. PREPARATION.-

Tous ces composés ont été préparés par synthèse directe ; la préparation se fait en deux temps.

Nous partons du mélange des produits suivants en quantité stoechiométrique :



Après décomposition par l'acide nitrique, nous évaporons à sec, puis nous pilons le produit obtenu.

Dans le deuxième temps, les nitrates ainsi obtenus sont décomposés au four, et le produit calciné à des températures de l'ordre de $1.100^\circ C$. Pour conserver la forme haute température de ces composés, on effectue une trempe rapide à l'eau ; ces composés sont métastables et se détruisent lentement à la température ambiante. Ils sont partiellement détruits au bout de quelques semaines.

Nous avons obtenu sous une forme haute température :

- les monoarséniates mixtes suivants : $BaMg_2(AsO_4)_2$
 $BaCo_2(AsO_4)_2$
 $BaNi_2(AsO_4)_2$
- le monophosphate mixte : $BaNi_2(PO_4)_2$.

Les températures et durées de calcination permettant d'obtenir le meilleur état de cristallisation sont assez voisines :

$BaMg_2(AsO_4)_2$	10'	à $1.100^\circ C$
$BaCo_2(AsO_4)_2$	20'	à $1.100^\circ C$
$BaNi_2(AsO_4)_2$	20'	à $1.130^\circ C$
$BaNi_2(PO_4)_2$	10'	à $1.200^\circ C$

B. METHODES EXPERIMENTALES d'ETUDE.-

Tous ces composés ont été étudiés à partir d'échantillons de poudre.

Pour la détermination précise de la maille, nous avons effectué un cliché avec une chambre de Guinier ; nous avons employé la radiation $K\alpha$ du fer. A partir des paramètres calculés suivant la méthode classique, nous avons effectué un affinement de ces paramètres.

Pour la mesure des intensités, nous avons effectué un enregistrement graphique à l'aide d'un diffractomètre Philips-Norelco.

La radiation utilisée est celle du cuivre, sauf pour $BaCo_2(AsO_4)_2$. Dans ce dernier cas, pour éviter la fluorescence, nous avons utilisé la radiation $K\alpha$ du cobalt.

L'échantillon est constitué par la poudre mélangée à de la colle pour réduire au maximum les effets d'orientation des cristaux.

Les intensités des raies sont mesurées, soit par leur hauteur au-dessus du fond continu, soit, pour plus de précision, par pesée des raies découpées sur un papier calque.

C.- IDENTIFICATION CRISTALLOGRAPHIQUE.-

Les résultats des dépouillements sont donnés dans les tableaux I, II, III, IV.

Tous ces composés sont isomorphes et nous avons pu les indexer en prenant une maille hexagonale.

Rappelons l'expression des distances interréticulaires en symétrie hexagonale :

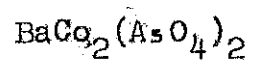
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + l^2) + \frac{a^2}{c^2}l^2}}$$

Tableau I
 =====
 $\text{BaMg}_2(\text{AsO}_4)_2$

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h k l	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0 0 3	7,80	8	0 1 11	1,910	13
1 0 1	4,26	0	0 2 7	1,817	14
0 1 2	4,06	79	1 1 9	1,802	9
0 0 6	-	0	2 0 8	-	0
1 0 4	3,49	3	1 0 13	-	0
0 1 5	3,18	100	2 1 1	-	0
1 0 7	2,65	62	1 2 2	1,620	8
0 0 9	2,60	62	0 2 10	-	0
1 1 0	2,55	57	2 1 4	-	0
0 1 8	-	0	0 0 15	1,559	16
1 1 3	2,38	20	0 1 14	1,560	12
0 2 1	-	0	1 2 5	1,545	16
2 0 2	2,13	10	1 1 12	1,537	37
1 1 6	2,10	9	2 0 11	1,517	2
1 0 10	2,06	4	2 1 7	1,470	13
0 2 4	-	0	3 0 0	1,443	12
2 0 5	1,966	20			
0 0 12	1,950	24			

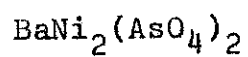
Tableau II

=====



h k l	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{obs}	I _{obs}
0 0 3	7,83	18	2 0 5	1,967	19
1 0 1	4,26	0	0 0 12	1,958	22
0 1 2	4,07	42	0 1 11	1,916	9
0 0 6	3,92	12	0 2 7	1,820	13
1 0 4	3,49	< 1	1 1 9	1,807	4
0 1 5	3,19	100	2 0 8	1,745	< 1
1 0 7	2,65	59	1 0 13	-	0
0 0 9	2,61	25	2 1 1	-	0
1 1 0	2,50	58	1 2 2	1,622	5
0 1 8	2,43	3	0 2 10	-	0
1 1 3	2,38	8	2 1 4	-	0
0 2 1	-	0	0 0 15	1,566	10
2 0 2	2,13	6	0 1 14	-	0
1 1 6	2,11	14	1 2 5	1,546	17
1 0 10	-	0	1 1 12	1,542	25
0 2 4	-	0	2 0 11	1,521	4
			2 1 7	1,472	12

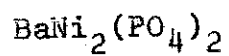
Tableau III
 =====



h k l	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{obs.}	I _{obs.}
0 0 3	7,87	26	0 1 11	1,919	15
1 0 1	4,21	3	0 2 7	1,808	19
0 1 2	4,03	50	1 1 9	1,799	7
0 0 6	3,94	29	2 0 8	-	0
1 0 4	3,47	2	1 0 13	-	0
0 1 5	3,17	100	2 1 1	-	0
1 0 7	2,65	67	1 2 2	1,604	5
0 0 9	2,62	49	0 2 10	-	0
1 1 0	2,47	64	0 0 15	1,574	5
0 1 8	2,43	1	0 1 14	1,569	12
1 1 3	2,36	7	2 1 4	1,561	2
0 2 1	-	0	1 1 12	1,540	36
2 0 2	2,11	7	1 2 5	1,531	18
1 1 6	2,09	15	2 0 11	1,516	4
1 0 10	-	0	2 1 7	1,459	13
0 2 4	-	0	3 0 0	1,428	15
0 0 12	1,967	29	1 2 8	1,419	2
2 0 5	1,950	21			

Tableau IV

=====



h k l	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{obs.}	I _{obs.}
0 0 3	7,81	22	0 0 12	1,947	9
1 0 1	4,11	35	2 0 5	1,905	31
0 1 2	3,93	64	0 1 11	1,893	21
0 0 6	3,90	86	0 2 7 {	1,767	9
1 0 4	3,40	< 1	1 1 9 }		
0 1 5	3,11	100	2 0 8	-	0
1 0 7	2,61	47	1 0 13	1,747	4
0 0 9	2,60	19	2 1 1	1,572	5
1 1 0	2,41	69	1 2 2	1,562	5
0 1 8	-	0	0 0 15	-	0
1 1 3	2,30	14	0 2 10	1,555	< 1
0 2 1	2,08	9	0 1 14	1,549	5
2 0 2 {	2,05	66	2 1 14	-	0
1 1 6 }					
1 0 10	-	0	1 1 12	1,514	31
0 2 4	1,96	< 1	1 2 5	1,493	18
			2 0 11	1,488	< 1

Tableau V
=====

Paramètres Cristallographiques

	BaNi ₂ (AsO ₄) ₂	BaMg ₂ (AsO ₄) ₂	BaCo ₂ (AsO ₄) ₂	BaNi ₂ (PO ₄) ₂
a _H (Å)	4,945 ± 0,005	4,999	5,003	4,819
c _H (Å)	23,61 ± 0,02	23,40	23,49	23,38
a _R (Å)	8,37 ± 0,01	8,32	8,35	8,28
α _R	34,30° ± 0,01	34,95°	34,80°	33,72°
V maille = a ² c $\frac{\sqrt{3}}{2}$ (Å ³)	500 ± 1,5	506	509	470
P moléculaire.	532,59	463,80	533,04	444,70
D _x	5,31 ± 0,01	4,57	5,22	4,71

Nous avons observé la règle d'extinction suivante : les raies telles que $-h + k + l \neq 3n$ n'existent pas. Cette règle d'extinction est tout-à-fait caractéristique : la maille hexagonale n'est pas une maille simple et il existe une maille rhomboédrique plus petite.

Rappelons l'expression des paramètres de la maille rhomboédrique en fonction de ceux de la maille hexagonale :

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2}$$

$$\sin \frac{\alpha_R}{2} = \frac{3}{2} \frac{a_H}{\sqrt{3a_H^2 + c_H^2}}$$

$$V_{\text{maille}} = \frac{V_{\text{maille hexagonale}}}{3}$$

Par des considérations cristallographiques, nous avons pu déterminer le nombre Z d'unités moléculaires par maille : $Z = 3$.

A partir de ces résultats, nous avons calculé la densité théorique

$$D_x = \frac{M \times Z}{V_{\text{maille}} \times N}$$

Tous ces résultats numériques des caractéristiques cristallographiques sont consignés dans le tableau V.

Parmi ces composés isomorphes, nous choisissons $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ pour en déterminer la structure.

II.- STRUCTURE du MONOARSENATE de NICKEL $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$ FORME HAUTE TEMPERATURE.-

=====

A.- RECHERCHE du GROUPE d'ESPACE.-

Etant donné que les seules raies permises sont telles que

- $h + k + l = 3n$, et qu'il n'existe pas d'autres extinctions, les groupes possibles sont consignés dans le tableau VI.

Tableau VI
=====

Groupe		Remarque: sur les positions équivalentes			
R $\bar{3}$	C $\frac{4}{3}$	1 position $\bar{3}$ à	1	paramètre	
R $\bar{3}$	C $\frac{2}{3c}$	{1 " 6 à	1	"	
		{1 " 3 sans		paramètre	
R $\bar{3}2$	D $\frac{7}{3}$	{1 " 6 à	1	"	
		{1 " 3 sans		"	
R $\bar{3}m$	C $\frac{5}{3v}$	1 " 3 à	1	"	
R $\bar{3}m$	D $\frac{5}{3d}$	{1 " 6 à	1	"	
		{1 " 3 sans		paramètre	

Il a été déterminé que dans la maille hexagonale de $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$, $Z = 3$.

Elle contient nécessairement : 3 atomes de baryum
6 atomes de nickel
6 atomes d'arsenic.

Nous voyons d'après les remarques du tableau VI que chacun de ces groupes satisfait ces conditions. A priori, il n'est pas possible de les sélectionner, nous prendrons donc comme groupe de départ, le plus général = R $\bar{3}$.

B - ETUDE D'UN MODELE DE STRUCTURE

Nous choisissons de décrire le modèle dans la maille hexagonale.

• Hypothèses

Le groupe R 3 est décrit par les positions suivantes :

$$\begin{array}{l}
 9 \text{ (b)} \quad \begin{array}{l} x \quad ; y \quad ; z \\ \bar{y} \quad ; x - y \quad ; z \\ y - x \quad ; \bar{x} \quad ; z \end{array} \\
 \\
 3 \text{ (a)} \quad \begin{array}{l} 0 \quad ; 0 \quad ; z \end{array}
 \end{array}$$

plus les translations $0, 0, 0 ; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} ; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$.

Le choix du modèle a été guidé par les considérations suivantes :

- les atomes Ba, Ni, As, O_I sont sur des axes ternaires.
- Le Nickel est dans un site octaédrique.
- L'Arsenic est dans un site tétraédrique.
- Etude des environnements du Baryum et du Nickel.
- Des distances interatomiques connues.

La maille renferme trois atomes de baryum : celui-ci occupe obligatoirement une position 3 (a) (0, 0, z). Nous remarquons que le groupe ne possède aucun élément de translation. Nous pouvons donc choisir l'origine arbitrairement et nous fixons

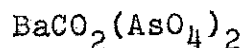
$$\text{Ba en } (0 \ 0 \ 0)$$

Il y a également 6 atomes de Nickel et 6 atomes d'Arsenic dans la maille, ceux-ci occupent donc respectivement deux sites 3 (a).

De ce fait, le tétraèdre "AsO₄" admet un atome d'oxygène, que nous désignons O_I , sur un axe ternaire.

La couleur "vert" du Monoarséniate de Nickel indique que l'atome de Nickel est dans un site octaédrique. (le Nickel dans un site tétraédrique se traduirait par une couleur "orange")

L'étude du monoarséniate de cobalt,



isomorphe et de couleur rose, a confirmé cette hypothèse⁽³⁾.

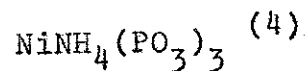
Environnements du baryum et du nickel
 ooo

L'étude de nombreux phosphates nous montre qu'il est très rare de rencontrer le baryum dans un site de coordination ayant une face commune avec un tétraèdre formé par l'ion complexe AsO_4^{3-} .

De plus, d'après la remarque que nous verrons à propos du voisinage des sites de nickel et de baryum, il semblait peu probable de rencontrer un tétraèdre AsO_4^{3-} sur un axe ternaire contenant le baryum et proche voisin de celui-ci.

Nous avons fait une deuxième hypothèse sur la position du nickel.

Dans de nombreux composés où interviennent le nickel et un autre gros cation tel que Ba^{++} ou NH_4^+ , nous remarquons une disposition particulière du site du nickel par rapport à celui du gros cations ; nous ne citerons comme seul exemple que :



Dans de tels composés, le nickel est dans un site octaédrique ayant une face commune avec le site du gros cation. La figure 1 nous montre cette disposition.

A partir de ces hypothèses, nous avons pu construire un modèle de la structure de $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$.

Ce modèle a été vérifié par comparaison des intensités calculées et observées à partir d'un diagramme de poudre.

DESCRIPTION DU MODELE

En synthétisant les hypothèses précédemment énoncées, nous avons construit le modèle représenté sur la figure n° 1 en projection parallèlement à \vec{a} sur le plan $[100]$. Nous n'avons représenté que $\frac{1}{3}$ de la maille.

Le modèle ainsi construit est centro-symétrique et nous pouvons adopter comme nouveau groupe d'espace le groupe $R\bar{3}$. Cette hypothèse de centro-symétrie sera vérifiée par les affinements. Nous choisissons le groupe $R\bar{3}$ pour la description du modèle.

Groupe $R\bar{3}$

Site	Positions équivalentes
3 (a)	0, 0, 0 ;
6 (c)	0, 0, z ; 0, 0, \bar{z} ;
18 (f)	x, y, z ; \bar{y} , x - y, z ; y - x, \bar{x} , z ; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} ; y, y - x, \bar{z} ; x - y, x, \bar{z} ;

Nous obtenons les positions suivantes :

3	atomes Ba	en 3 a	
6	" As	en 6 c	avec z = 0,417
6	" Ni	en 6 c	z = $\frac{1}{6}$
6	" O _I	en 6 c	z = $\frac{1}{3}$
18	" O _{II}	en 18 f	z = 0,109
			x = y = $\frac{1}{3}$

La structure est formée de tétraèdres $(AsO_4)^{3-}$ isolés, c'est-à-dire n'ayant aucun atome d'oxygène en commun et tels que la distance

$$As - O = 1,75 \text{ \AA}$$

Ils sont situés suivant des plans perpendiculaires à la direction $(0\ 0\ 1)$ de la maille hexagonale.

Ils sont disposés de part et d'autre d'un plan contenant les atomes de Baryum et de telle façon que les oxygènes O_I des sommets de ces tétraèdres appartiennent à ce plan. Les autres oxygènes forment un octaèdre autour du Baryum. Les atomes de Nickel sont situés sur les axes ternaires à $\frac{c}{6}$ du Baryum, au centre d'un octaèdre d'oxygène ayant une face commune avec celui du Baryum. Il est à remarquer que les atomes de Nickel sont disposés dans un même plan, deux plans voisins étant distants de $\frac{c}{3}$ soit $7,87 \text{ \AA}$. Ils forment dans ce plan un hexagone régulier de côté $\frac{a}{\sqrt{3}} = 2,86 \text{ \AA}$. Nous verrons les conséquences de cette disposition pour le magnétisme et l'étude des chaleurs spécifiques.

C - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La vérification du modèle et l'affinement de la structure ont été faits par comparaison des intensités calculées et des intensités mesurées.

. MESURE DES INTENSITES

Les intensités ont été mesurées à partir d'un diagramme de poudre. L'échantillon est constitué par de la poudre mélangée à de la colle pour réduire au maximum les effets d'orientation des cristaux. Les raies sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS-NORELCO. Nous avons utilisé la radiation $k\alpha$ du Cuivre. Les intensités sont mesurées par pesée des raies découpées sur un papier calque.

Compte tenu des erreurs de mesures expérimentales, de l'erreur due au temps mort du compteur GEIGER-MULLER affectant les raies très fortes, nous estimons connaître les valeurs relatives des intensités à mieux de 10 % près.

Rappelons que l'intensité d'une raie h k l sur un diagramme de poudre est proportionnelle :

- . au carré du module du facteur de structure

$$F_{hkl} \times F_{hkl} = F_{hkl}^2$$

- . au facteur de polarisation par un faisceau incident non polarisé :

$$T(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

- . au facteur de Lorentz, qui, pour le dispositif expérimental de DEBYE-SCHERRER est de la forme :

$$L(\theta) = 1/\sin^2 \theta \cdot \cos \theta$$

- . au facteur de température de DEBYE-WALLER, dû à l'agitation thermique des atomes.

$$D(\theta) \sim \exp\left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

- . à la multiplicité p du plan de réflexion.

$$I_{hkl} \text{ observé} \sim p |F(hkl)|^2 T(\theta) L(\theta) D(\theta)$$

Les p $|F_{hkl}|^2$ observés, proportionnels au coefficient de température près à

$$\frac{I_{hkl} \text{ observé}}{T(\theta) \cdot L(\theta)}$$

sont reportés dans la colonne (2) du tableau VII..

. AFFINEMENT

Rappelons la forme du facteur de structure :

$$F_{hkl} = \left[\sum f_i \exp(2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)) \right]$$

La somme est étendue à tous les atomes de la maille. x_i , y_i , z_i désignent les paramètres de l'atome "i" dans le repère cristallographique. f_i est le facteur de diffusion de l'atome i.

Pour le groupe $R\bar{3}$ l'expression du facteur de structure géométrique devient :

$$\cdot \text{ si } -h + k + l = 3n + 1 \quad F_{hkl} = 0$$

$$\cdot \text{ si } -h + k + l = 3n$$

$$F_{hkl} = 6 \left(\cos 2\pi(hx + ky + lz) + \cos 2\pi(hx + iy + lz) + \cos 2\pi(ix + hy + lz) \right)$$

Les calculs des pF_{hkl}^2 ont été effectués sur la calculatrice CAE 510 du laboratoire⁽⁵⁾.

Rappelons l'expression du résidu cristallographique

$$R_x = \frac{\sum |pF_{obs}^2 - pF_{cal}^2|}{\sum pF_{obs}^2}$$

Nous avons affiné en minimisant ce résidu cristallographique pour chaque atome en fonction du ou des paramètres de la position correspondante. Nous avons affiné les atomes lourds en premier.

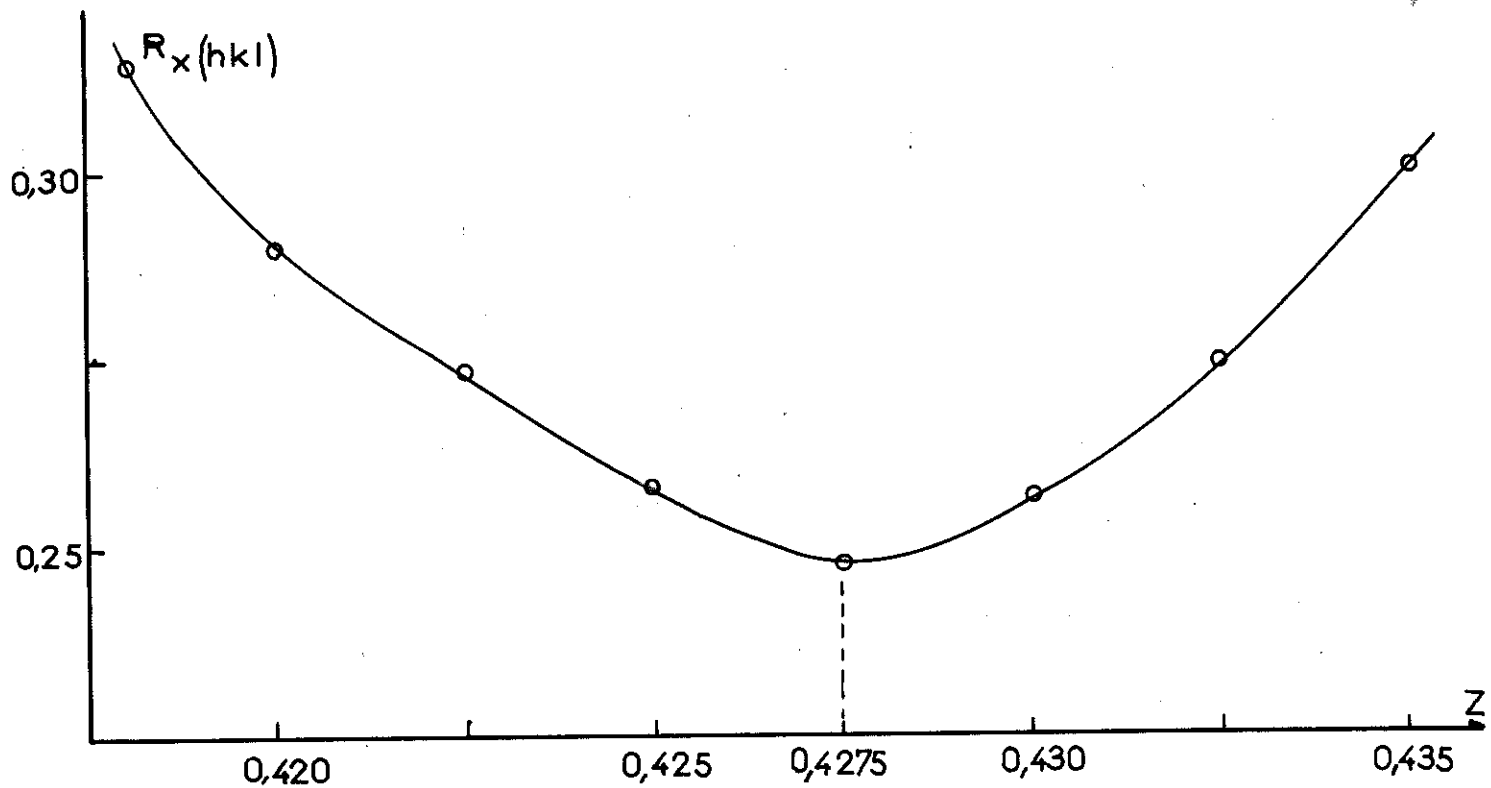
- Affinement de la cote z de l'Arsenic.

Le graphique (3) nous montre la variation de R_x en fonction de ce paramètre.

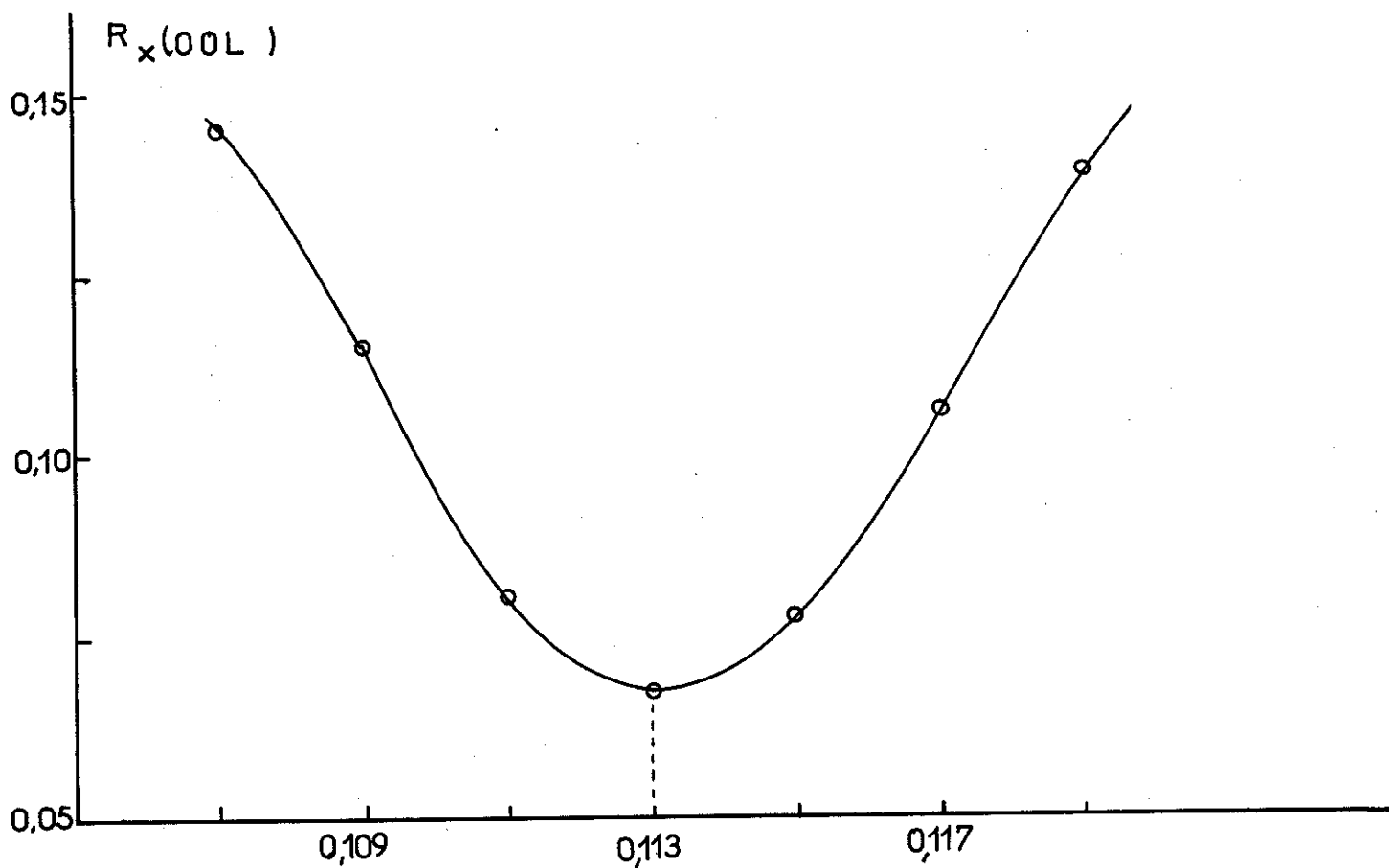
- Affinement de la cote z des oxygènes O_{II} .

L'Arsenic étant fixé avec $z = 0,4275$, nous avons fait varier la cote z des oxygènes O_{II} .

Nous avons calculé le résidu seulement sur les raies (001).



Variation de R_x en fonction de la cote z de l'Arsecnic



Variation de $R_x(00L)$ en fonction de la cote z de O_{II}

Tableau VII

Intensités calculées et intensités observées d'un diagramme de
BaNi₂(AsO₄)₂

h k l	$pF_{cal.}^2$	$pF_{obs.}^2 = \frac{I_{hkl} \cdot obs.}{L(\theta) \cdot T(\theta)}$	$pF_{obs.}^2 - pF_{cal.}^2$
1 0 1	0,40	0,14	0,26
0 1 2	4,09	3,54	0,55
1 0 4	0,07	0,23	0,16
0 1 5	13,02	14,62	1,60
1 0 7	12,29	13,60	1,31
1 1 0	18,24	19,04	0,80
0 1 8	0,10	0,61	0,51
1 1 3	2,08	1,93	0,15
0 2 1	0,27	0	0,14
2 0 2	3,07	2,33	0,74
1 1 6	6,72	5,46	1,26
1 0 10	0,21	0	0,10
0 2 4	0,13	0	0,07
2 0 5	9,20	8,91	0,29
0 1 11	3,35	4,30	0,95
0 2 7 {	10,32	8,20	2,12
1 1 9 }			
2 0 8	0,10	0	0,05
1 0 13	0,18	0	0,09
2 1 1	0,48	0	0,24
1 2 2	4,78	3,86	0,92
0 2 10	0,20	0	0,10
0 0 15 {	5,53	7,78	2,25
0 1 14 }			
2 1 4	0,26	0	0,13
1 1 12	20,74	21,68	0,94
1 2 5	13,29	14,36	1,07
2 0 11	2,40	2,28	0,12
2 1 7	13,73	12,26	1,47
2 1 8 {	16,36	16,47	0,11
3 0 0 }			

En effet, l'intensité de ces raies est beaucoup plus sensible à une variation de z et ne tient pas compte de l'erreur de position des atomes O_{II} autour de l'axe z , x et y restant imprécis. La variation de R_X (0 0 1) est reportée sur le graphique (3).

- Affinement des paramètres x et y des oxygènes O_{II} .
 Nous avons d'abord fait tourner les tétraèdres autour de l'axe z . Pendant cette rotation, x et y restaient tels que $As - O_{II} = 1,70 \text{ \AA}$. Nous avons observé un meilleur accord des intensités observées et calculées lorsque $x = y$.

Ensuite, nous avons fait varier cette position suivant la direction $[1 1 0]$. Ceci a permis de déterminer $x = y = 0,328$.

- Nous n'avons pu déterminer par cette méthode la position exacte de l'oxygène O_I . La variation de cette position de densité électronique trop faible n'entraîne aucune variation sensible des intensités calculées. Nous avons fixé O_I à la cote $z = 0,355$ pour respecter la distance moyenne $As - O = 1,72 \text{ \AA}$.

Après affinement et correction du facteur de température DEBYE-WALLER, le résidu R_X calculé sur l'ensemble des raies est :

$$R_X = 11 \%$$

Le tableau VII présente les valeurs numériques des facteurs de structure calculés et observés.

DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Les positions atomiques déduites des affinements sont décrites dans le groupe $R\bar{3}$. (tableau VIII).

Les distances interatomiques sont reportées dans le tableau IX.

Tableau VIII
=====

Atome	site dans R $\bar{3}$	Paramètres
Ba	3 a	-
As	6 c	z = 0,4275
Ni	6 c	z = 0,1667
O _I	6 c	z = 0,355
O _{II}	18f	x = y = 0,328 z = 0,113

La structure est formée de plans compacts de tétraèdres As_2O_4 . Mais contrairement à de nombreux silicates, en particulier les minéraux argileux, ces tétraèdres ne forment pas un enchaînement à deux dimensions. Chaque tétraèdre est isolé c'est-à-dire n'a aucun atome d'oxygène commun à un tétraèdre voisin.

Suivant \vec{c} , il existe deux catégories de plans compacts de tétraèdres :

- dans le premier plan (A), les tétraèdres pointent vers le bas.

- dans le second plan (B), les tétraèdres pointent vers le haut et sont tournés de $\frac{\pi}{6}$ par rapport à ceux du plan (A).

Suivant la direction \vec{c} , les plans (A) et (B) sont empilés alternativement et se retrouvent périodiquement avec la période $c/3$ (translation de la maille rhomboédrique).

. Entre ces plans viennent s'intercaler :

- les atomes de Baryum

- les atomes de Nickel formant un réseau plan hexagonal

suivant la disposition : (B) - Ba - (A) - Ni - (B) - Ba - (A)

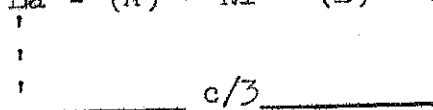
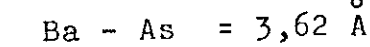
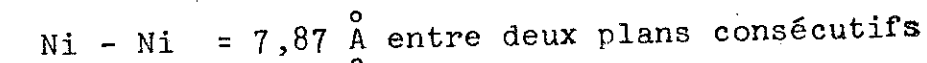
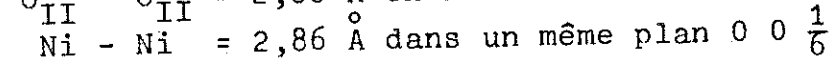
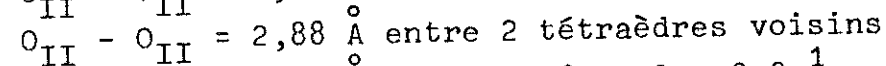
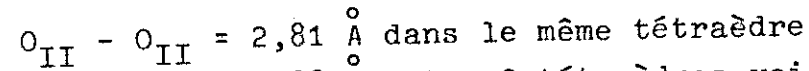
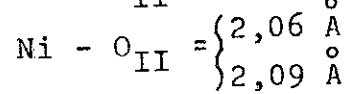
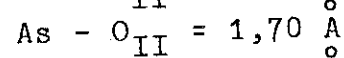
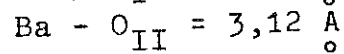
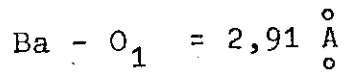


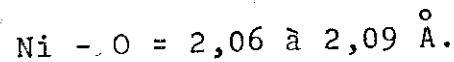
Tableau IX
 =====
 Distances interatomiques



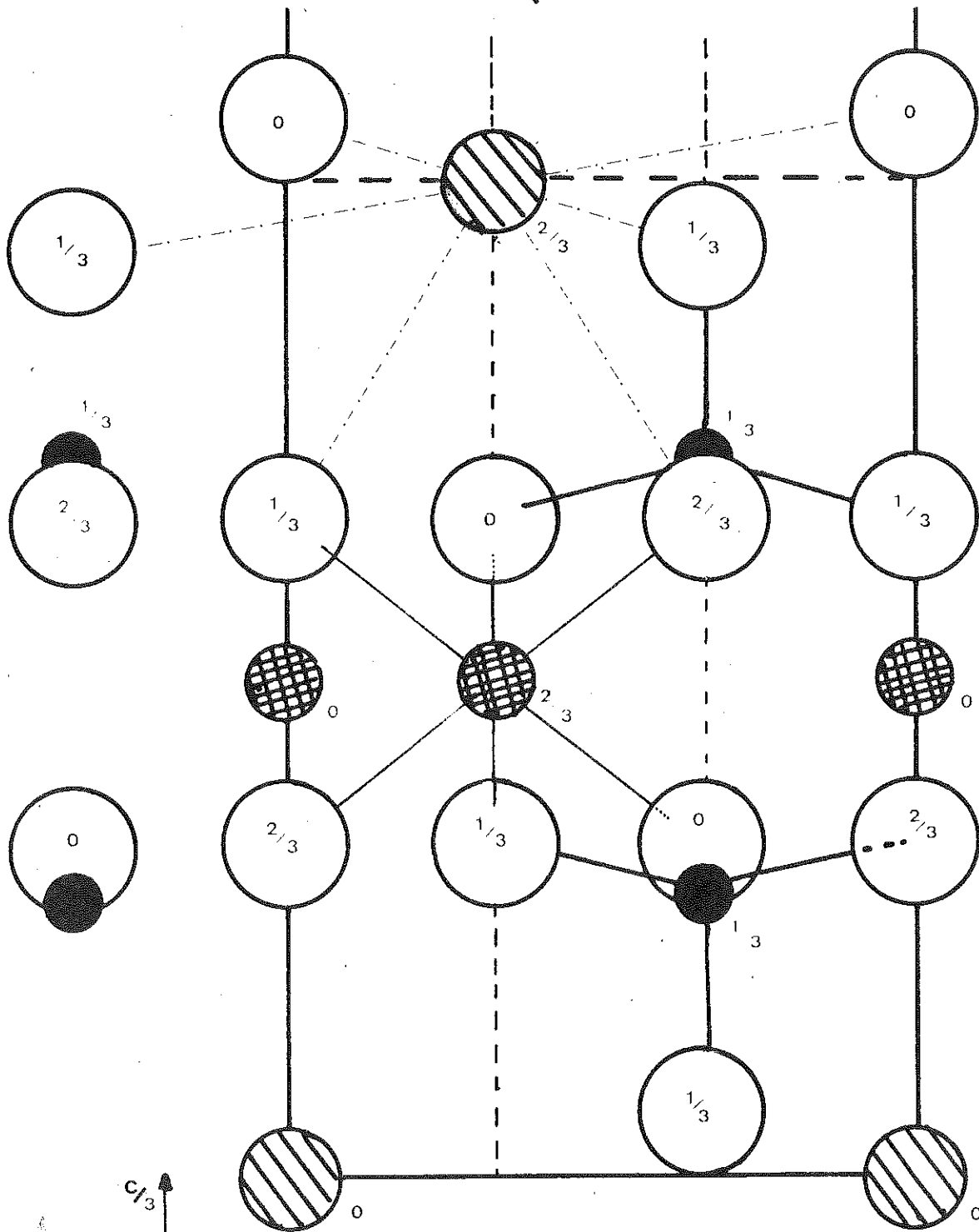
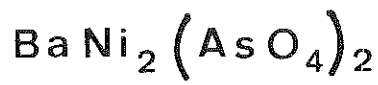
Nous retrouvons les distances interatomiques en accord avec celles rencontrées habituellement entre les cations et l'oxygène.

Etude des Environnements.-

- Le baryum a un environnement de 12 oxygènes :
 - 6 oxygènes approximativement dans son plan, à une distance de 2,92 Å,
 - 6 oxygènes formant un octaèdre à 3,12 Å.
- Le nickel est dans un site octaédrique non déformé



- Bien qu'il n'aît pas été possible de localiser expérimentalement la cote de l'oxygène O_I , nous pensons que l'arsenic se trouve au centre d'un tétraèdre régulier. En effet, l'arsenic est sur un axe ternaire et le tétraèdre doit respecter cette symétrie.



Projection sur le plan (100)
parallèlement à \vec{a}

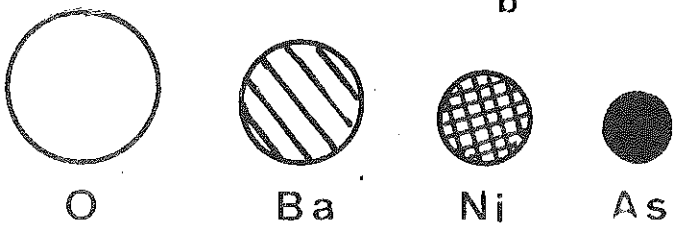


Figure n°1

D. PROPRIETES PHYSIQUES de ce TYPE de STRUCTURE.-

Nous savons que les ions métalliques sont disposés suivant des plans, deux plans voisins étant distants de $7,87 \text{ \AA}$. Cette disposition est très intéressante et peut entraîner des effets d'anisotropie très importants.

Jusqu'à présent, seule l'étude des propriétés magnétiques de $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ a été entreprise. M. P. MOLLARD a tracé les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué parallèlement au plan des cobalts (graphique 4). Cette étude n'est que qualitative car le cristal était de mauvaise qualité. L'orientation de celui-ci n'était pas précise, et la correction de champ démagnétisant n'a pu être faite. Cependant, ces courbes nous permettent d'affirmer que $\text{BaCo}_2(\text{AsO}_4)_2$ est métamagnétique.

Le champ critique est très faible puisqu'il est seulement d'environ 5.000 Oersteds.

La courbe de susceptibilité en fonction de la température montre que la température de Néel, θ_N , est approximativement de 5°K .

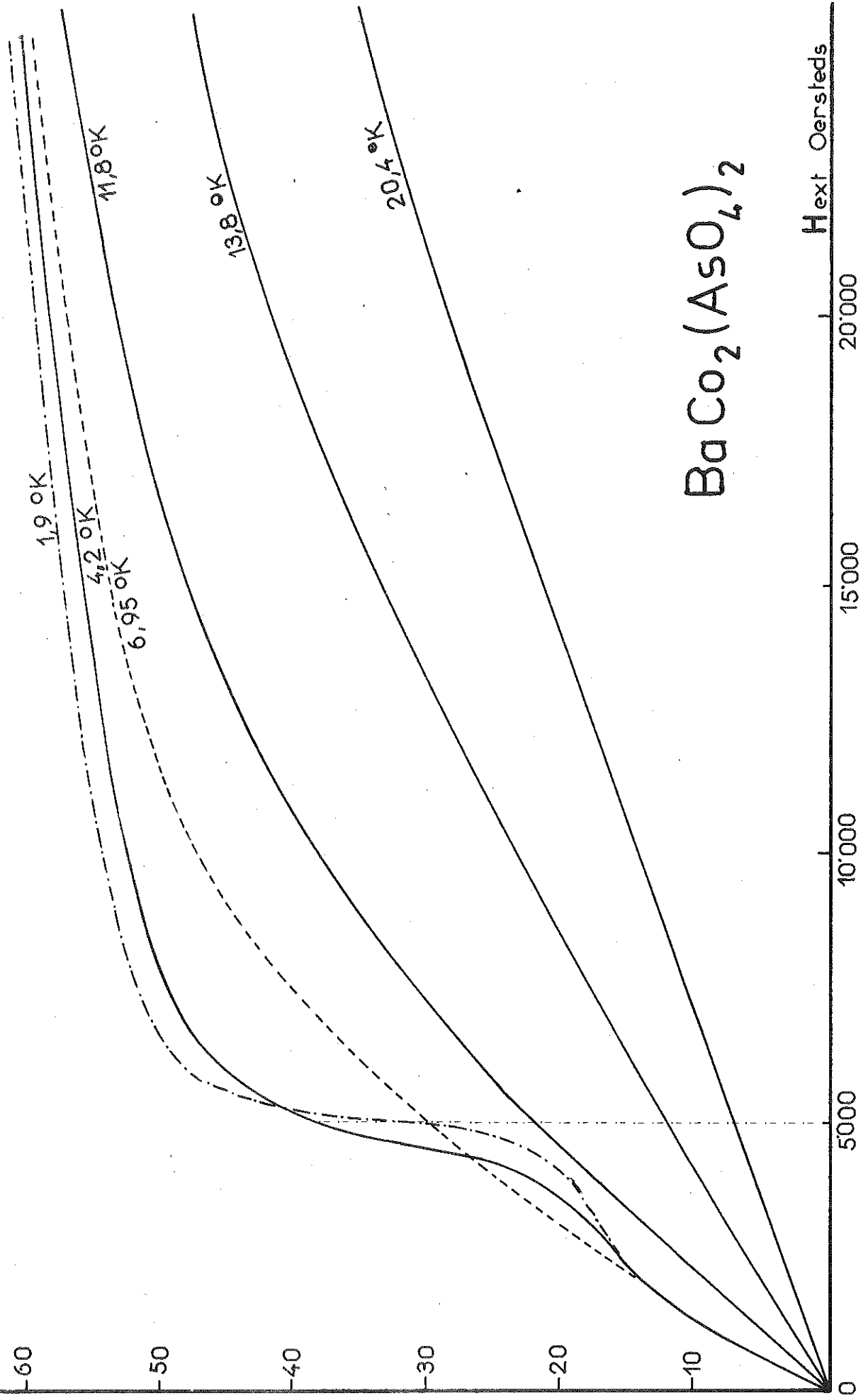
Le champ critique très faible montre que l'interaction d'échange entre les plans de cobalt est très faible par rapport à l'interaction d'échange entre cobalts d'un même plan.

Une étude plus approfondie des propriétés magnétiques est en cours. Ce composé présente en effet un grand intérêt, tant du point de vue des études théoriques que des applications.

σ_{uem}/g

Graph. 4

H // plan des Cobalts



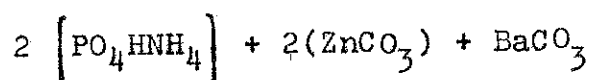
H_{ext} Oersteds

III.- ETUDE du PHOSPHOZINCATE $Ba(PO_4Zn)_2$

=====

A.- PREPARATION et PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES.-

La méthode d'obtention est identique à celle de $BaNi_2(AsO_4)_2$, les produits de base étant :



Nous avons calciné le produit à 1.200° pendant 20'.

De même que pour $Sr(PO_4Zn)_2$, il existe deux formes cristallines pour $Ba(PO_4Zn)_2$.

Nous pouvons, dans ce dernier composé, conserver la forme haute température à la température ambiante par une trempe rapide à l'eau.

Nous avons eu beaucoup de difficultés pour obtenir cette forme avec la pureté nécessaire pour réaliser un bon diagramme de poudre aux rayons-X.

Bien que non identifiables, nous pensons que les impuretés sont dues à une autre forme cristalline. En effet, la pureté du produit obtenu dépend essentiellement de la température de calcination et de la vitesse à laquelle est effectuée la trempe.

La forme basse température n'a pu être obtenue pure.

Propriétés Cristallographiques.-

Les résultats numériques du dépouillement d'un diagramme Debye-Scherrer sont reportés dans le tableau X. Les intensités ont été enregistrées avec la radiation Cu - K α ; nous avons trouvé une maille hexagonale, avec :

$$a = 5,295 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 8,018 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

$$V_{\text{moléculaire}} = 194,7 \pm 0,5 \text{ \AA}^3$$

$$P_{\text{moléculaire}} = 458,07$$

Le nombre d'unités moléculaires par maille vaut :

$$Z = 1$$

$$\text{Densité théorique : } D_x = 3,91 \pm 0,01.$$

B.- S T R U C T U R E .-

Le phosphozincate est isomorphe d'une forme hexagonale du α -Celsian BaAl₂Si₂O₈.

ITO a étudié cette dernière forme en 1950 (6) ; il donne comme caractéristiques de la structure :

$$\text{Maille hexagonale} \quad a = 5,25 \text{ \AA}$$

$$c = 7,84 \text{ \AA}$$

$$\text{Groupe d'espace} \quad C6/mmm$$

Tableau X
 =====

Dépouillement d'un diagramme de poudre
 de $\text{Ba}(\text{PO}_4\text{Zn})_2$

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0 0 1	8,02	8,02	23
1 0 0	4,58	4,58	2
0 0 2 {	3,98	4,01 {	100
1 0 1 }		3,98 }	
1 0 2	3,02	3,02	88
0 0 3	2,67	2,67	11
1 1 0	2,65	2,65	52
1 1 1	2,51	2,51	2
1 0 3	2,31	2,31	8
2 0 0	2,29	2,29	3
1 1 2 {	2,20	2,21 {	27
2 0 1 }		2,20 }	
0 0 4	2,003	2,004	7
2 0 2	1,989	1,990	11
1 1 3	1,879	1,881	32
1 0 4	1,835	1,837	9
2 0 3	-	1,740	0
2 1 0	-	1,740	0
2 1 1	1,692	1,694	17
0 0 5 {	1,597	1,603 {	24
1 1 4 }		1,598 }	
2 1 2	1,588	1,591 }	
3 0 0	1,527	1,529	10
1 0 5	1,513	1,514 {	15
2 0 4	1,507	1,509 }	

La structure du α -Celsian est formée de couches de doubles tétraèdres de formule SiO_2 . Les ions Ba^{2+} sont situés entre ces doubles couches.

ITO note qu'il y a une répartition statistique des ions Al^{3+} et Si^{4+} à l'intérieur des tétraèdres d'oxygènes. Cette répartition statistique est possible car les ions Al^{3+} et Si^{4+} ont des rayons ioniques voisins et des états d'ionisation peu différents.

Au contraire, dans $\text{Ba}(\text{PO}_4\text{Zn})_2$, les ions P^{5+} et Zn^{2+} sont très différents par leur valence et leur rayon ionique.

PAULING et AHRENS donnent comme rayon ionique :

$$\text{- pour } \text{P}^{5+} \quad r_i = 0,34,$$

$$\text{- pour } \text{Zn}^{2+} \quad r_i = 0,74.$$

Une répartition statistique phosphore-zinc est donc impossible à l'intérieur des tétraèdres d'oxygènes.

Il reste deux possibilités d'ordre :

- Un ordre en plan dans lequel les atomes P et Zn sont situés dans deux couches distinctes,
- Un ordre en croix dans lequel les atomes P et Zn sont situés alternativement l'un au-dessus de l'autre.

Nous avons essayé d'affiner la structure dans les deux cas. Nous n'avons pu obtenir un accord satisfaisant entre les intensités observées et calculées dans le cas d'un ordre plan.

Par contre, nous avons pu affiner les positions du phosphore et du zinc dans un ordre en croix.

Cette répartition non statistique nous a conduits à adopter un groupe d'espace différent de celui du α -Celsian.

Pour l'ordre en croix, le groupe d'espace le plus simple est $P\bar{3}$.

Après affinement des paramètres, nous avons constaté que la structure est centrosymétrique, ce qui nous conduit au groupe $P\bar{3}$.

Rappelons les positions équivalentes que nous utilisons dans le groupe $P\bar{3}$:

6f	x, y, z	;	$\bar{y}, x-y, z$;	$y-x, \bar{x}, z$;
	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$;	$y, y-x, \bar{z}$;	$x-y, x, \bar{z}$;
2d	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$;	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$			
1a	$0, 0, 0$					

Nous avons affiné les paramètres de positions atomiques par la méthode des moindres carrés ⁽⁵⁾ ; l'accord entre les intensités observées et calculées est bon (tableau XI).

Pour les 22 observations, nous obtenons un résidu cristallographique :

$$R_x = \frac{\sum | pF^2_{\text{obs.}} - pF^2_{\text{cal.}} |}{\sum pF^2_{\text{obs.}}} = 7,2 \%$$

DISCUSSION de la STRUCTURE.-

Les positions obtenues sont indiquées dans le tableau XII.

Tableau XI
=====

h k l	$PF^2_{obs.}$	$PF^2_{cal.}$	$ PF^2_{obs.} - PF^2_{cal.} $
0 0 1	0,57	0,42	0,15
1 0 0	0,15	0,19	0,04
0 0 2 { 1 0 1 }	10,15	10,25	0,10
1 0 2	16,26	16,58	0,32
0 0 3	2,62	1,15	1,47
1 1 0	12,97	14,71	1,74
1 1 1	0,44	1,10	0,66
1 0 3	2,67	2,92	0,25
2 0 0	0,97	1,33	0,36
1 1 2 { 2 0 1 }	10,25	10,23	0,02
0 0 4	3,32	2,43	0,89
2 0 2	5,05	5,19	0,14
1 1 3	15,70	14,58	1,12
1 0 4	5,48	5,78	0,30
2 0 3	0	0,44	0,22
2 1 0	0	0,14	0,07
2 1 1	12,06	12,10	0,04
1 0 5 { 2 0 4 } 3 0 0 }	23,44	22,53	0,91

Tableau XII
 =====

atome	site	paramètres
Ba	1 a	-
P	2 d	z = 0,249
Zn	2 d	z = 0,692
O _I	2 d	z = 0,448
O _{II}	6 f	x = 0,550 ; y = - 0,10 ; z = 0,205

La structure représentée sur la figure n° 2 est formée d'une double couche de tétraèdres ayant leurs sommets communs.

On trouve, au centre de ces tétraèdres, alternativement l'un au-dessus de l'autre, un atome P et un atome Zn ; ces tétraèdres sont très légèrement tournés l'un par rapport à l'autre. Les atomes de baryum sont situés entre ces doubles couches.

$Ba(PO_4Zn)_2$ n'est donc pas un monophosphate. Il s'apparente plutôt aux feldspaths qui sont constitués par un enchaînement de tétraèdres à trois dimensions.

Le calcul des distances interatomiques (tableau XIII) nous montre que les tétraèdres d'oxygènes entourant le phosphore sont peu déformés. Au contraire, ceux entourant le zinc sont plus déformés par contraction de la liaison Zn - O_{II} = 1,80 Å. Habituellement, pour un environnement tétraédrique, on admet Zn - O = 1,95 Å.

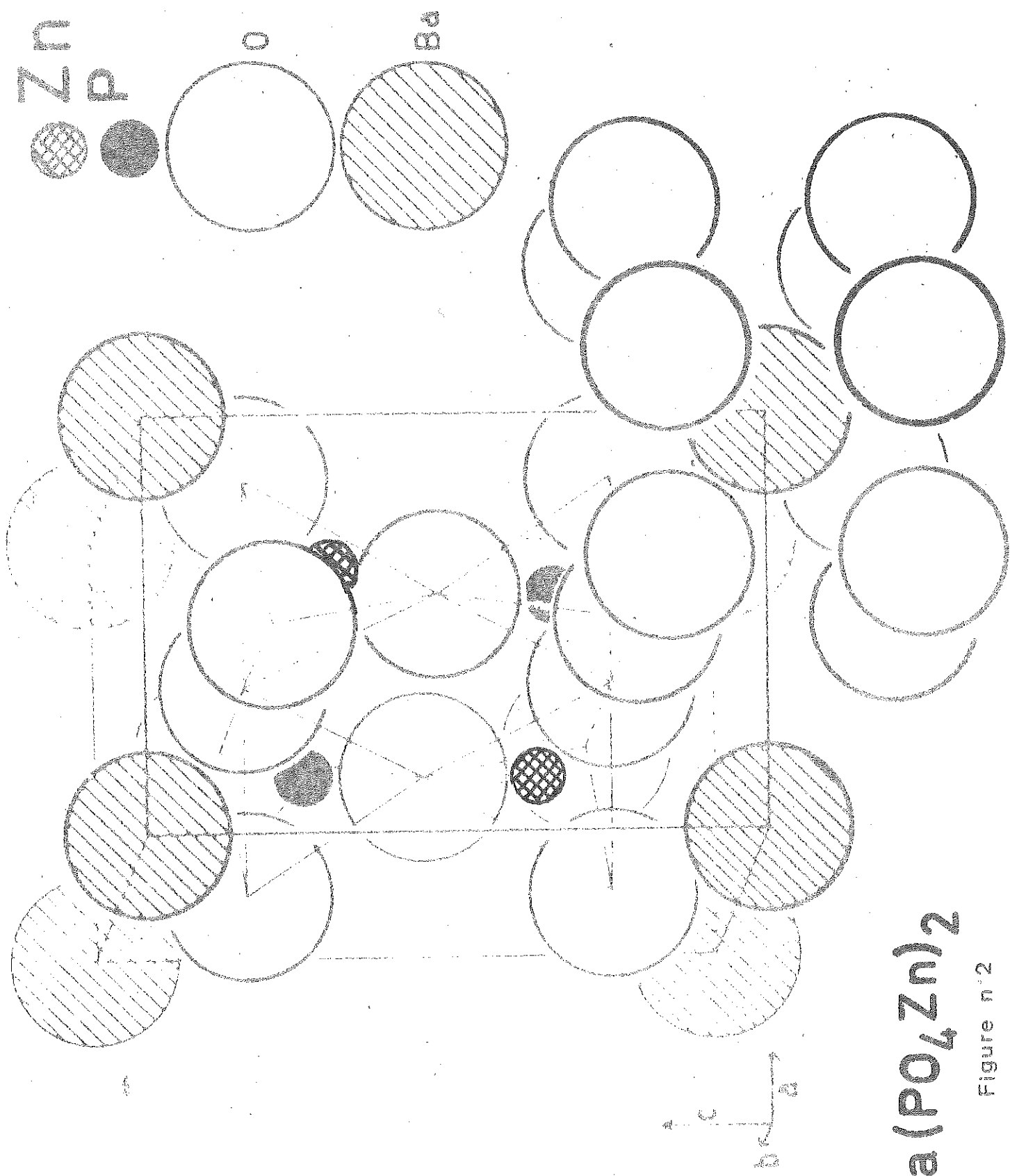


Figure n°2

Tableau XIII

=====

Distances interatomiques dans $\text{Ba}(\text{PO}_4)_2\text{Zn}_2$

$$\text{Ba} - \text{P} = 3,65 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{Ba} - \text{Zn} = 3,93 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{P} - \text{Zn} = 3,09 \overset{\circ}{\text{A}} \quad (\text{sur deux axes } z \text{ distincts})$$

$$\text{P} - \text{Zn} = 3,55 \overset{\circ}{\text{A}} \quad (\text{sur le même axe } z)$$

$$\text{Ba} - \text{O}_{\text{II}} = \begin{cases} 2,88 \overset{\circ}{\text{A}} \\ 3,37 \overset{\circ}{\text{A}} \end{cases}$$

$$\text{P} - \text{O}_{\text{I}} = 1,58 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{P} - \text{O}_{\text{II}} = 1,55 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{Zn} - \text{O}_{\text{I}} = 1,97 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{Zn} - \text{O}_{\text{II}} = 1,80 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}} = 2,61 \overset{\circ}{\text{A}} \quad (\text{tétraèdre contenant P})$$

$$\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}} = 2,77 \overset{\circ}{\text{A}} \quad (\text{tétraèdre contenant Zn})$$

=====

Bien que la position de l'oxygène O_I ne soit pas définie avec une grande précision, la distance $P - Zn = 3,55 \text{ \AA}$ nous donne des valeurs satisfaisantes pour les distances $P - O_I$ et $Zn - O_I$.

Le baryum admet un environnement de 12 oxygènes, dont 6 sont à distance faible ($2,88 \text{ \AA}$).

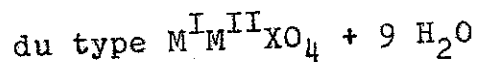
Outre le α -celsian, il existe à notre connaissance d'autres feldspaths ayant ce type de structure, en particulier l'anorthite forme basse température (7) avec :

$$a = 5,10 \text{ \AA}$$

$$c = 14,72 \text{ \AA}$$

$$z = 2$$

ETUDE des MONOPHOSPHATES et MONOARSENIATES HYDRATES



INTRODUCTION .-

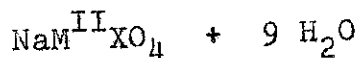
En 1883, M.A. de SCHULTEN⁽⁸⁾ signale l'existence d'un orthophosphate mixte de baryum et de sodium hydraté. Les résultats de l'analyse le conduisent à la formule :



En substituant le potassium au sodium, il obtient un autre composé, dont la formule, déduite de l'analyse, donne :



Nous avons pu préparer au laboratoire des monophosphates et monoarséniates hydratés du type :



où

$$M^{II} = Ba^{2+} \text{ ou } Sr^{2+},$$

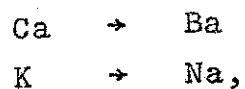
$$X = P \text{ ou } As.$$

Nous avons déterminé la maille de ces composés et étudié ce type nouveau de structure.

A.- P R E P A R A T I O N .-

Dans un article paru en 1962, A.W. FRAZIER⁽⁹⁾ signale une méthode de préparation de $\text{CaK}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$

Si on substitue



on obtient un composé non isomorphe de $\text{CaK}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$ et dont la formule, déduite de l'analyse est :



Méthode de Préparation :

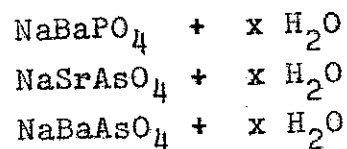
A une solution de 100 g de PO_4HNa_2 et 10 g de NaOH dans 150 cc de H_2O , on ajoute, goutte à goutte, 50 cc de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$.

La solution est laissée à la température ambiante.

Au bout de quelques minutes à quelques heures, il y a formation de petits cristaux.

Le précipité est filtré, lavé et séché.

Nous avons préparé, suivant cette méthode :



Nous n'avons pu obtenir les phosphates isomorphes par substitution totale $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$.

Par contre, les composés partiellement substitués existent.

Nous avons déterminé le nombre des molécules d'eau par pesée du produit avant et après étuvage.

Par unité moléculaire du produit, nous obtenons :

1	heure	à l'étuve	à 150°C	:	8,7	mole de H ₂ O
2	"	"	150°C	:	8,9	" "
1	"	four	400°C	:	8,99	" "

Nous ne sommes pas en accord avec les résultats obtenus par M.A. de SCHULTEN. L'étude de la structure a confirmé que la formule chimique du composé est bien :



Si on laisse ces hydrates à la température ambiante dans une atmosphère non saturée d'eau, ils perdent de façon progressive une partie des molécules d'eau. Dans ce cas, la structure n'est que partiellement détruite.

Ces composés se déshydratent totalement à l'étuve à une température relativement basse. On obtient alors les phosphates ou arséniates anhydres sous la forme orthorhombique ; cette forme orthorhombique est la forme basse température étudiée par R. KLEMENT^(10, 11).

B.- IDENTIFICATION CRISTALLOGRAPHIQUE.-

Les résultats numériques du dépouillement des diagrammes Debye-Scherrer sont reportés dans le tableau XIV.

Ces composés cristallisent dans le système cubique simple.

Rappelons que, pour ce système :

$$\sin^2\theta = A(h^2 + k^2 + l^2), \text{ avec } A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

Le diagramme de poudre a été enregistré avec la radiation Cu - K α .

Nous avons déterminé le nombre d'unités moléculaires par maille : $Z = 4$.

Les résultats numériques des données cristallographiques sont consignés dans le tableau XV.

Pour les trois composés étudiés, nous avons observé une seule règle d'extinction :

$$\text{les raies } \begin{cases} 0 & 0 & 1 \\ h & 0 & 0 \\ 0 & k & 0 \end{cases} \quad \text{avec } h \text{ ou } k \text{ ou } l \neq 2n$$

n'existent pas. Cette règle est compatible avec les deux groupes d'espace $P 2_1 3$ et $P 4_2 32$.

Distinction entre les groupes $P 2_1 3$ et $P 4_2 32$:

Rappelons que $Z = 4$.

Pour placer les atomes Ba, Na, P, il faut dans le groupe d'espace, soit une position "4" à un paramètre variable, soit trois positions "4" sans paramètre variable.

Le groupe $P 4_2 32$ ne possédant que deux positions "4" sans paramètre variable, s'élimine donc.

Nous adoptons comme groupe d'espace $P 2_1 3$ qui possède une position "4" (x, x, x) sur l'axe ternaire. Remarquons que le groupe $P 2_1 3$ possède quatre axes 3 non concourants.

=====

h k l	$h^2+k^2+l^2$	SrNaAsO ₄ + 9 H ₂ O		BaNaAsO ₄ + 9 H ₂ O		BaNaPO ₄ + 9 H ₂ O	
		d _{obs.}	I _{obs.}	d _{obs.}	I _{obs.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 1 0	2	-	0	7,67	2	7,58	12
1 1 1	3	-	0	6,26	11	6,20	48
2 0 0	4	5,36	44	5,43	63	5,36	72
2 1 0	5	4,79	100	4,85	77	4,79	86
2 1 1	6	4,37	29	4,43	23	4,37	25
2 2 0	8	3,78	33	3,83	39	3,78	44
2 2 1	9	3,57	40	3,61	54	3,57	54
3 1 0	10	-	< 1	3,43	1	3,38	12
3 1 1	11	3,23	23	3,27	28	3,23	28
2 2 2	12	3,09	8	3,13	16	3,09	18
3 2 0	13	2,96	20	3,00	9	2,96	5
3 2 1	14	2,85	54	2,90	59	2,85	46
4 0 0	16	2,67	16	2,71	6	2,67	2
4 1 0	17	2,59	87	2,63	100	2,59	100
3 2 2							
4 1 1	18	2,52	22	2,55	16	2,52	18
3 3 0							
3 3 1	19	2,45	26	2,48	22	2,45	15
4 2 0	20	2,39	5	2,42	4	2,39	5
4 2 1	21	2,33	30	2,36	42	2,33	37
3 3 2	22	2,28	12	2,31	14	2,28	13
4 2 2	24	2,18	1	2,212	3	2,18	7
4 3 0	25	2,139	3	2,166	4	2,139	8
4 3 1	26	2,096	48	2,125	56	2,096	44
5 1 0							
3 3 3	27	2,057	22	2,079	19	2,057	8
5 1 1							
4 3 2	29	1,986	30	2,012	25	1,986	30
5 2 0							
5 2 1	30	1,952	29	1,978	28	1,952	25
4 4 0	32	-	< 1	-	0	-	0
4 4 1	33	1,862	4	1,886	3	1,862	4
5 2 2							

Tableau XIV (suite)

=====

n k l	$h^2+k^2+l^2$	$\text{SrNaAsO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$		$\text{BaNaAsO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$		$\text{BaNaPO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$	
		$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
5 3 0 { 4 3 3 }	34	1,833	17	1,858	16	1,833	13
5 3 1	35	1,808	6	1,830	5	1,808	3
4 4 2 { 6 0 0 }	36	1,782	5	1,805	5	1,782	7
6 1 0	37	1,758	6	1,781	7	1,758	6
6 1 1 { 5 3 2 }	38	1,735	21	1,757	15	1,735	10
6 2 0	40	1,691	9	1,713	6	1,691	3
6 2 1 { 4 4 3 }	41	1,670	17	1,692	17	1,670	13
5 4 0 { 5 4 1	42	1,650	31	1,672	30	1,650	23
5 3 3	43	1,631	12	1,653	12	1,631	7
6 2 2	44	1,612	2	1,633	3	1,612	1
6 3 0 { 5 4 2 }	45	1,594	7	1,615	8	1,594	9
6 3 1	46	1,577	10	1,597	11	1,577	8
4 4 4	48	-	0	-	0	-	0
6 3 2	49	1,528	4	1,548	4	1,528	4
7 1 0 { 5 4 3 }	50	1,513	7	1,532	5	1,513	4
5 5 0 { 7 1 1 }	51	1,498	2	1,517	2	1,498	2
5 5 1 { 6 4 0	52	-	0	1,504	< 1	-	0
6 4 1 { 7 2 0 }	53	1,469	13	1,589	11	1,469	6
7 2 1 { 5 5 2 }	54	1,454	9	1,475	10	1,454	7
6 3 3 { 6 4 2	56	1,429	2			1,429	3

Tableau XV
 =====

Caractéristiques Cristallographiques

	$\text{NaBaAsO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBaPO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaSrAsO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$
a (Å)	$10,842 \pm 0,005$	$10,703 \pm 0,005$	$10,702 \pm 0,005$
V_{maille} (Å ³)	1274 ± 2	1226 ± 2	1225 ± 2
$V_{\text{moléculaire}}$ (Å ³)	$318,6 \pm 0,5$	$306,5 \pm 0,5$	$306,4 \pm 0,5$
$P_{\text{moléculaire}}$	461,39	417,44	411,67
$D_x =$	2,41	2,27	2,23

Groupe P 2₁ 3

$$\begin{aligned}
 12 \text{ b} : & \quad x, y, z \quad ; \quad z, x, y \quad ; \quad y, z, x \\
 & \quad \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z} \quad ; \quad \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \bar{y} \quad ; \quad \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z, \bar{x} \quad ; \\
 & \quad \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z \quad ; \quad \bar{z}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y \quad ; \quad \bar{y}, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x \quad ; \\
 & \quad \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z \quad ; \quad \frac{1}{2}-z, \bar{x}, \frac{1}{2}+y \quad ; \quad \frac{1}{2}-y, \bar{z}, \frac{1}{2}+x \quad ; \\
 4 \text{ a} : & \quad x, x, x \quad ; \quad \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \bar{x} \quad ; \quad \bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x \quad ; \quad \frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{1}{2}+x \quad ;
 \end{aligned}$$

C.- STRUCTURE de NaBaPO₄ + 9 H₂O.-

Nous n'avons pu obtenir des cristaux suffisamment gros pour faire une étude sur monocristal ; nous avons donc mesuré les intensités sur un diagramme de poudre par la méthode déjà décrite.

. Positionnement du baryum. -

Le groupe P 2₁ 3 n'est pas centrosymétrique et, de plus, les facteurs de structure sont tels que $F_{hkl} \neq F_{h\bar{k}l}$.

Il nous était donc impossible, avec les intensités d'un diagramme de poudre, de faire, soit une projection de Patterson, soit une projection de Fourier.

Pour positionner le baryum, nous avons basé notre méthode sur le fait que ce dernier représente une densité électronique très forte et très concentrée par rapport à l'ensem-

ble de tous les autres atomes.

Nous avons calculé les intensités $p(F_{hkl})^2$ dues à la seule contribution du baryum, et nous avons comparé ces intensités avec celles observées en faisant varier le paramètre x .

Le graphique 5 nous montre la variation du résidu cristallographique en fonction de ce paramètre. Nous constatons que nous avons plusieurs valeurs de x donnant un minimum pour le résidu ($R_x = 30\%$).

Ces valeurs se déduisent par une triple symétrie autour de $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$.

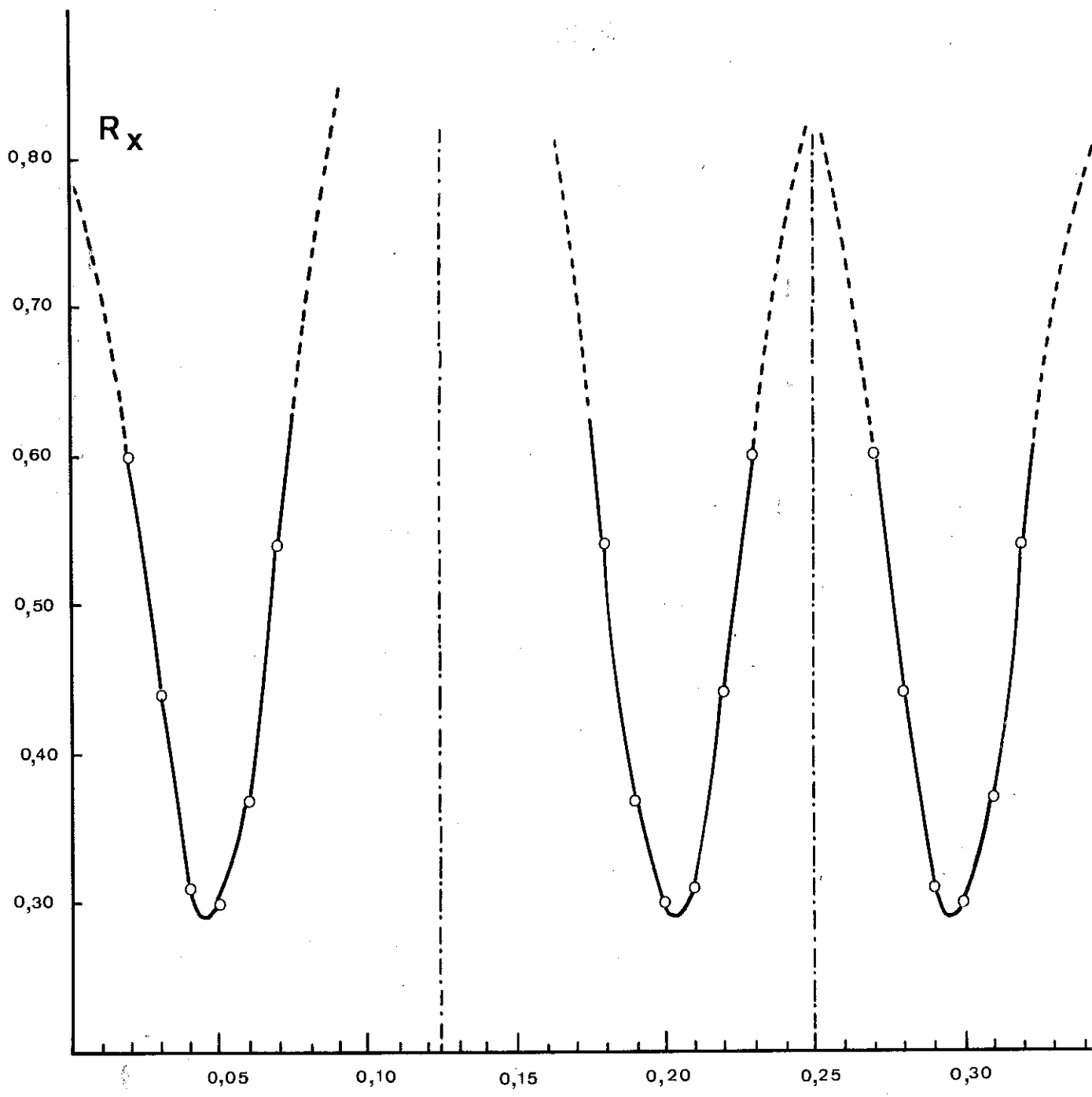
En réalité, ces différentes valeurs de x donnent toutes le même modèle pour la position ($x x x$) du baryum, et ne reflètent que les huit possibilités de changement d'origine et d'orientation de la maille.

Nous choisissons une origine et une orientation en fixant $x = 0,050$.

Positionnement du phosphore (figure n°3)

Le phosphore est également sur un axe 3. Il représente une densité électronique assez faible ($z = 15$) par rapport à celle du baryum. Nous n'avons pu fixer sans ambiguïté sa position par l'étude du seul composé $BaNaPO_4 + 9 H_2O$. Nous avons donc été amenés à effectuer la substitution du phosphore par un atome plus lourd : $P \rightarrow As$.

En effectuant la double substitution $P \rightarrow As$ et $Ba \rightarrow Sr$, on obtient un composé isomorphe, $NaSrAsO_4 + 9 H_2O$, dans lequel la densité électronique de l'arsenic ($z = 33$) est comparable à celle de l'atome le plus lourd ($z = 38$).



Variation de R_x en fonction du paramètre x du baryum.

Graph. 5

En ne tenant compte que de Sr en $x = 0,050$ et de l'arsenic, nous avons comparé les intensités observées et calculées. Le minimum de R_x nous a permis de fixer As en (x x x) avec $x \approx 0,430$.

Positionnement du sodium

Le sodium doit également être sur un axe 3. Ba (ou Sr), P (ou As) étant fixés, il ne reste, pour le sodium, qu'une seule position respectant les distances interatomiques minima Na - Ba, et Na - P.

Cela fixe Na dans une position (x x x) autour de $x_0 = 0,790$.

Nous avons employé la même méthode que précédemment en calculant le résidu R_x avec la contribution des atomes Ba, P, Na, le paramètre du sodium variant autour de la position x.

Le minimum de R_x donne pour le sodium en (x x x) : $x = 0,793$.

Positionnement du tétraèdre PO_4

Les positions des atomes de Ba, Na, P fixées précédemment conduisent aux distances interatomiques suivantes :

$$\begin{aligned}
 P - Ba &= \begin{cases} 5,24 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ 5,74 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{cases} \\
 P - Na &= 4,08 \overset{\circ}{\text{Å}}.
 \end{aligned}$$

Sachant que $P - O = 1,55 \overset{\circ}{\text{Å}}$ dans un site tétraédrique, on voit qu'il est impossible pour les oxygènes O_{II} de PO_4 de participer à l'environnement proche du baryum.

Les oxygènes O_{II} sont donc proches voisins du sodium.

Nous les fixons de façon à vérifier les distances interatomiques $P - O_{II} = 1,55 \text{ \AA}$, $Na - O_{II} = 2,50 \text{ \AA}$, et $O_{II} - O_{II} = 2,6 \text{ \AA}$.

Pour $BaNaPO_4 + 9 H_2O$, nous avons affiné toutes ces positions ; nous obtenons :

Ba	en	4 a	avec	x	=	0,045
P	"	4 a	"	x	=	0,430
Na	"	4 a	"	x	=	0,793
O_{II}	"	12 b	"	x	=	0,510, y = 0,344, z = 0,350

Avec ces positions, nous obtenons un résidu cristallographique $R_x = 20\%$.

L'orientation définitive du tétraèdre PO_4 , donnée par la position de l'oxygène O_I situé sur l'axe 3, n'a pu être faite par les affinements. En effet, la contribution de cet oxygène en position 4a est trop faible. La position des oxygènes O_{II} , confirmée par les affinements, nous permet, par le calcul des distances interatomiques théoriques :

$$\left\{ \begin{array}{l} O_I - O_{II} = 2,6 \text{ \AA} \\ P - O_I = 1,6 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

de fixer O_I en (x x x) avec $x = 0,515$.

Positionnement des molécules d'eau

La maille renferme 36 molécules d'eau, lesquelles

ne peuvent se répartir que suivant trois positions 12 b. Nous avons construit un modèle d'environnement du baryum et du sodium avec les molécules d'eau, dans l'hypothèse des distances interatomiques convenables.

Environnement du sodium
 ooooooooooooooooooooo

Nous avons vu que le sodium admet un voisinage de 3 oxygènes O_{II} issus de 3 tétraèdres PO_4 .

Ces oxygènes définissent un plan contenant le sodium. Nous supposons que ce dernier admet également un voisinage de 6 molécules d'eau, représenté par la figure n° 4.

Environnement du baryum
 ooooooooooooooooooooo

Nous admettons une coordination de 9 molécules d'eau autour de Ba, dont 3 sont dans son plan (figure n° 4).

Remarquons que cette situation n'est pas classique pour un composé hydraté contenant du sodium, mais nous avons montré que le baryum ne pouvait avoir un voisinage d'oxygènes issus de PO_4 .

Ce modèle est décrit par les positions données dans le tableau XVI.

Remarquons que les molécules $(H_2O)_I$ et $(H_2O)_{II}$ sont voisines à la fois du sodium et du baryum.

Nous n'avons pu affiner complètement toutes les positions des molécules d'eau. En effet, ces 9 molécules représentent une densité électronique faible et très peu concentrée. En présence de l'atome lourd de baryum, cet affinement est rendu très difficile.

$SrNaAsO_4 + 9 H_2O$ serait mieux adapté pour faire un affinement. Malheureusement, nous n'avons pu obtenir ce com-

posé bien cristallisé et, de ce fait, les intensités observées sont moins précises.

Au cours des essais d'affinement, nous sommes parvenus à un résidu cristallographique de l'ordre de 20%. Celà semble confirmer le modèle.

En particulier, la position de $(\text{H}_2\text{O})_{\text{I}}$ a pu être affinée correctement.

Ces affinements conduisent à la description :

Tableau XVI
=====

Atome	Site	Paramètres
Ba	4 a	0,0455
P	4 a	0,430
Na	4 a	0,793
O_{I}	4 a	0,515
O_{II}	12 b	x = 0,510 ; y = 0,344 ; z = 0,350
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{I}}$	12 b	x = 0,990 ; y = 0,920 ; z = 0,805
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{II}}$	12 b	x = 0,600 ; y = 0,700 ; z = 0,820
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{III}}$	12 b	x = 0,255 ; y = 0,225 ; z = 0,080

Nous constatons qu'il ne peut exister une dixième molécule H_2O . En effet, il y aurait 40 molécules d'eau dans

la maille et cette dernière molécule serait en position 4a, c'est-à-dire sur un axe 3.

Cette éventualité semble peu probable, car la molécule H_2O ne respecterait pas, par sa géométrie, la symétrie du groupe d'espace.

Les distances interatomiques obtenues avec ce modèle sont reportées dans le tableau XVII.

En conclusion, nous dirons que la charpente de cette structure, formée par les cations les plus lourds, Ba, P, Na, et le tétraèdre entourant le phosphore, est bien définie.

Nous proposons un modèle pour les 9 molécules d'eau. Les essais d'affinement effectués jusqu'à présent semblent confirmer ce modèle. Toutefois, les positions de ces molécules d'eau restent à préciser et une étude sur monocristal serait très utile.

Il est difficile d'obtenir la localisation réelle des molécules d'eau à cause de leur faible pouvoir diffusant ; une étude par diffraction neutronique permettrait de résoudre plus facilement ce problème.



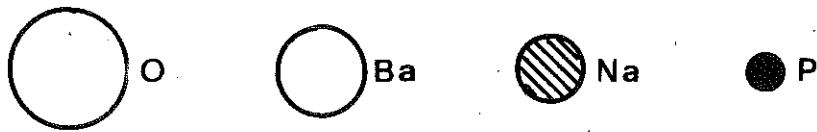
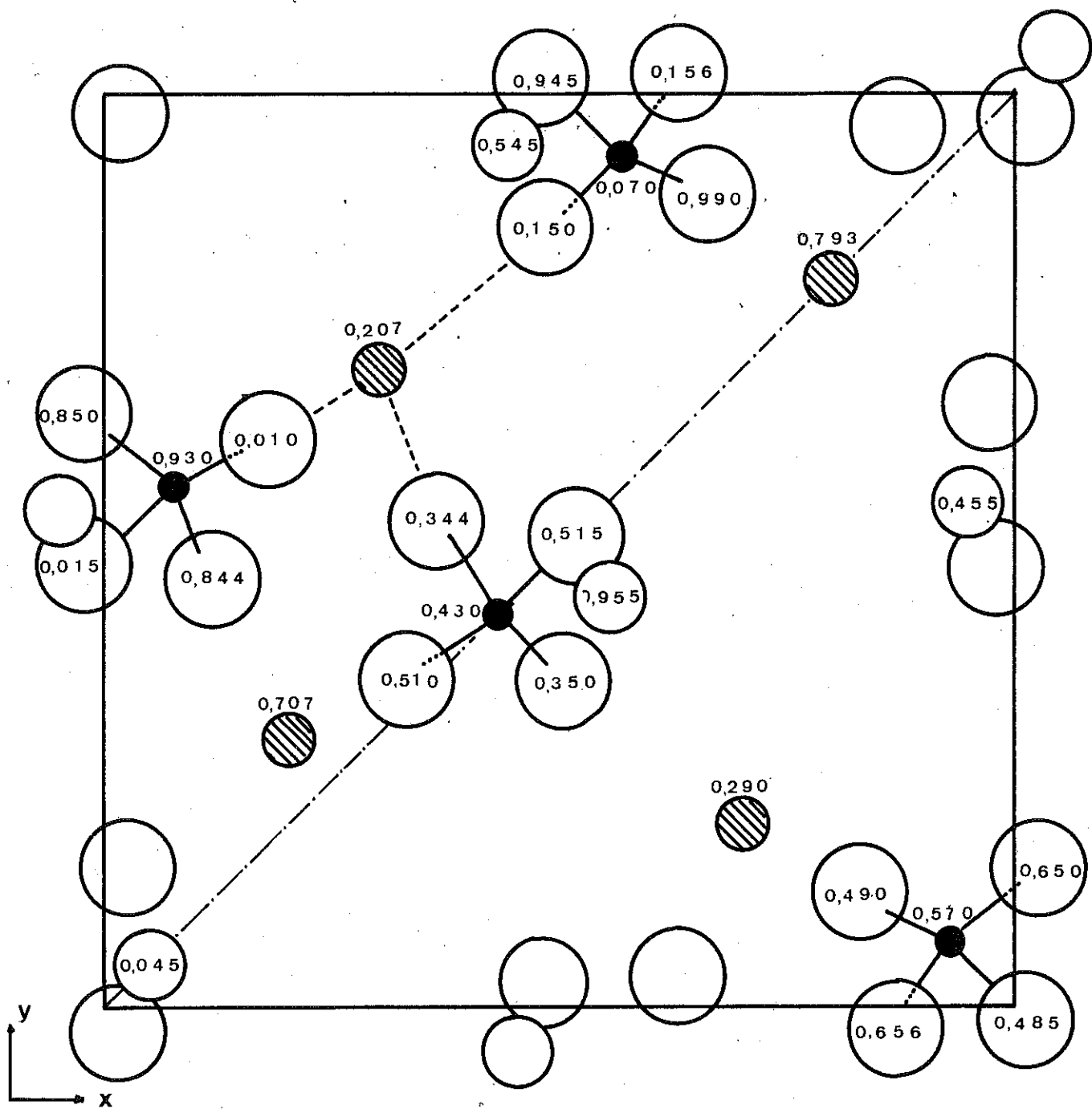
Tableau XVII
=====

$$\begin{array}{rcl}
 \text{P} - \text{Ba} & = & 5,24 \overset{\circ}{\text{A}} - 5,75 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \text{P} - \text{Na} & = & 4,08 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \text{Ba} - \text{Na} & = & 4,68 \overset{\circ}{\text{A}} - 4,80 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \\
 \text{P} - \text{O}_{\text{I}} & = & 1,57 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \text{P} - \text{O}_{\text{II}} & = & 1,53 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}} & = & 2,50 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \text{O}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{II}} & = & 2,54 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \\
 \text{Na} - \text{O}_{\text{II}} & = & 2,62 \overset{\circ}{\text{A}}
 \end{array}$$

Distances avec les molécules d'eau dans le modèle proposé

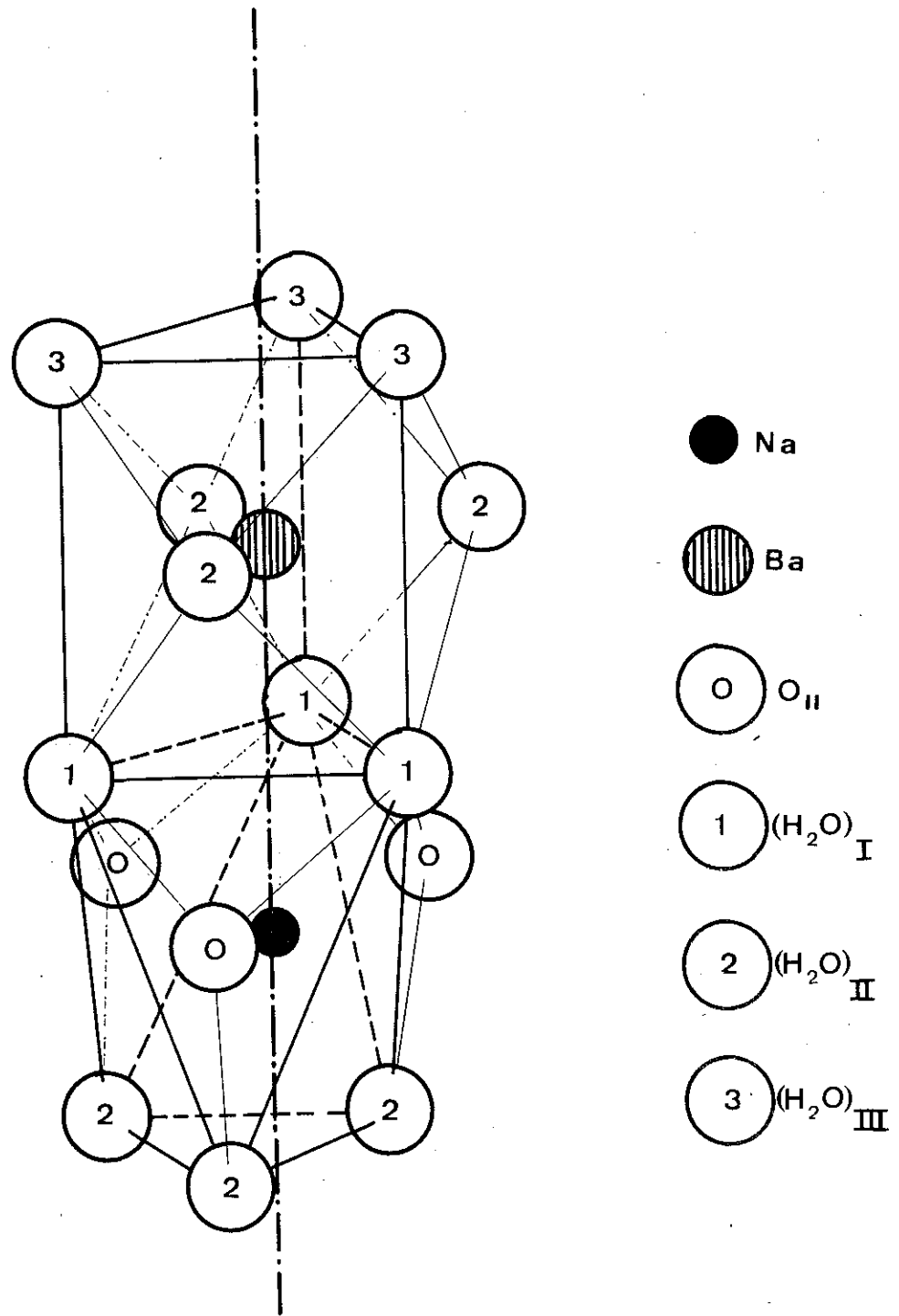
$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ba} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{I}} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Ba} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{I}} \\ \text{Ba} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{II}} \\ \text{Ba} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{III}} \end{array}} \right\} & = 3 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \text{Ba} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{II}} & & \\
 \text{Ba} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{III}} & & \\
 \\
 \text{Na} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{I}} & = & 2,5 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \text{Na} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{II}} & = & 2,4 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \\
 \text{O}_{\text{II}} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{I}} & = & 2,4 - 2,8 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \text{O}_{\text{II}} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{II}} & = & 2,5 \overset{\circ}{\text{A}} \\
 \\
 (\text{H}_2\text{O}) - (\text{H}_2\text{O}) & = & 2,8 \overset{\circ}{\text{A}}
 \end{array}$$

Figure n°3



Projection sur le plan(001). Les molécules d'eau ne sont pas représentées.

Figure n°4



Environnements du baryum et du sodium

.....
 / C O N C L U S I O N /

Cette étude a révélé trois structures dont deux sont entièrement nouvelles. Elle a permis également d'identifier cinq autres composés isomorphes :

- La structure de $\text{Ba}(\text{PO}_4\text{Zn})_2$, isomorphe du α -celsian, apporte une preuve supplémentaire de l'analogie qui existe entre les phosphates et les silicates. Cependant, l'étude de la structure a montré que, à l'inverse du celsian et de certains autres silicates, il n'y a pas de répartition statistique entre les ions P^{5+} et Zn^{2+} .

- Dans la structure de $\text{BaNi}_2(\text{AsO}_4)_2$, nous retiendrons comme caractéristique essentielle l'environnement octaédrique du nickel et la disposition de ces ions suivant des plans.

Nous avons pu obtenir des composés isomorphes : $\text{BaCO}_2(\text{AsO}_4)_2$, $\text{BaMg}_2(\text{AsO}_4)_2$ et $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$.

Parmi ceux-ci, le monophosphate de cobalt est particulièrement intéressant par ses propriétés magnétiques. L'obtention de gros monocristaux est actuellement en cours, et permettra une étude plus approfondie de ses propriétés physiques.

- Dans la troisième structure, un monophosphate

./.

de baryum et sodium hydraté, nous n'avons pu localiser avec certitude les molécules d'eau. Cependant il apparaît un environnement non habituel du sodium et du baryum : le baryum n'admet aucun oxygène comme proche voisin et il est entièrement entouré de molécules d'eau. Les oxygènes sont proches voisins du sodium. Cette disposition particulière explique peut-être la forte tendance de ce corps à se déshydrater, même à la température ambiante. Une étude sur monocristaux serait nécessaire pour préciser ces environnements. Nous avons pu obtenir des composés isomorphes :



Remarquons que, dans ces deux derniers types de monophosphates, la substitution $\text{P} \leftrightarrow \text{As}$ est possible. Cette substitution est très générale et conduit à des composés isomorphes.

&

& &

-. REFERENCES .-

00000000000000000000

1. J.F. SARVER, M.V. HOFFMAN and F.A. HUMMEL (1961),
Journal of the Electrochemical Society.
2. Eric R. KREIDLER and F.A. HUMMEL (1966),
Inorganic Chemistry.
3. J.B. EBEL, (1951), Strasbourg, Thèse :
"Recherches chimiques et biologiques
"sur les poly et métaphosphates".
4. TRAN-QUI-DUC, (1968) Grenoble, Thèse :
"Contribution à l'étude de quelques
"phosphates de cobalt et de nickel.
5. G. BASSI (1966), Grenoble, Thèse de 3^o Cycle.
6. ITO, (1950),
X-Ray Studies on Polymorphism.
7. Y. TAKEUCHI and G. DONNAY (1959),
Acta Cryst, 12, 465.

8. M.A. de SCHULTEN, (1883),
Bull. Soc. Chim. Paris, 39, 500.
9. A.W. FRAZIER, J.C. SMITH, J.R. LEHR and W.E. BROWN (1962),
Inorganic Chemistry, 1, 949.
10. R. KLEMENT und P. KRESSE (1961),
Zeitschrift für anorganische und
allgemeine Chemie Band 310.
11. R. KLEMENT and R. UFFELMANN (1941),
Naturwissenschaften, 29, 300.

=0=0=0=0=0

- O U V R A G E S G E N E R A U X -

oo

- International Tables for X-Ray Crystallography.
Vol : I, II, III (1965).
- M.J. BUEGER, Crystal Structure Analysis.
- M.J. BUEGER, Vector Space.
- J.R. Van WASER, Phosphorus and its compounds.
- L. BRAGG and G.F. CLARINGBULL, Crystal Structures
of Minerals.
- V. BELOV, Crystal Chemistry of large-cation Silicates.
- WELLS : Structural Inorganic Chemistry.
- W. EITEL : The physical chemistry of the Silicates.

=o=o=o=o=o=o

S O M M A I R E

P R E M I E R E P A R T I E

INTRODUCTION

I. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE des MONOPHOSPHATES et MONOARSENIATES MIXTES $BaM_{2}^{II}(XO_{4})_{2}$ des éléments Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

- A.- Préparation,
- B.- Méthodes expérimentales d'étude,
- C.- Identification cristallographique.

II. STRUCTURE du MONOARSENIATE de NICKEL $BaNi_{2}(AsO_{4})_{2}$ forme haute température.

- A.- Recherche du groupe d'espace,
- B.- Etude d'un modèle de structure
 - . hypothèses,
 - . description du modèle.
- C.- Affinement de la structure
 - . mesure des intensités,
 - . affinement,
 - . discussion de la structure.
- C.- Propriétés physiques de ce type de structure.

III. ETUDE du PHOSPHOZINCATE $Ba(PO_{4}Zn)_{2}$

- A.- Préparation et propriétés cristallographiques,
- B.- Structure.

DEUXIEME PARTIE

=====

ETUDE des MONOPHOSPHATES et MONOARSENIATES HYDRATES du TYPE $M^{II}M^{II}XO_4 + 9 H_2O$.

INTRODUCTION

A.- PREPARATION

B.- IDENTIFICATION CRISTALLOGRAPHIQUE :

- maille,
- groupe d'espace.

C.- STRUCTURE de $NaBaPO_4 + 9 H_2O$

- localisation du baryum,
- " phosphore,
- " sodium,
- " tétraèdre PO_4
- Hypothèse sur la localisation des molécules d'eau.

C O N C L U S I O N

==o==o==o==o==o==o==o==o==

VU
Grenoble, le
Le Président de la thèse

VU
Grenoble, le
Le doyen de la faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Grenoble