

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**André DURIF-VARAMBON**

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE — ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM DANS  
QUELQUES TYPES D'ORTHOSILICATES

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

*Soutenues le 21 juillet 1958 devant la commission d'examen.*

MM. L. NÉEL.....	<i>Président</i>
E.-F. LEVY-BERTAUT.	} <i>Examineurs</i>
E. BONNIER.....	
R. PAUTHENET.....	

LIBRAIRIE MASSON ET C<sup>ie</sup>  
120, BOUL. ST-GERMAIN, PARIS, 6<sup>e</sup>

# UNIVERSITÉ DE GRENOBLE — FACULTÉ DES SCIENCES

- Doyen :* M. MORET, Correspondant de l'Institut.
- Professeurs :* MM. MORET, Géologie et Minéralogie, Correspondant de l'Institut.  
ANDRIEUX, Chimie, Correspondant de l'Institut.  
NÉEL, Physique expérimentale, Membre de l'Institut.  
PARDE, Hydrologie fluviale.  
DORIER, Zoologie.  
HEILMANN, Chimie.  
KRAVTCHEKHO, Mécanique rationnelle.  
BENOIT, Radio-électricité.  
CHÈNE, Chimie papetière.  
NOBECOURT, Micrographie papetière.  
WEIL, Physique.  
FELICI, Physique.  
KUNTZMANN, Analyse appliquée.  
DODERO, Electrochimie et Electrometallurgie.  
BARBIER, Géologie appliquée.  
SANTON, Mécanique des Fluides.  
OZENDA, Botanique.  
CHABAUTY, Calcul différentiel et intégral.  
FALLOT, Physique.  
GALVANI, Mathématiques.  
TRAYNARD, Chimie.  
SOUTIF, Physique
- Professeurs sans chaire :* MM. REULOS, Physique.  
SILBER, Mécanique des Fluides.  
M<sup>lle</sup> LUTZ, Mathématiques.  
REEB, Mathématiques.
- Maîtres de Conférence :* MM. CRAYA, Mécanique, Physique.  
MM. AYANT, Physique.  
MICHEL, Géologie.  
GALLISSOT, Mécanique.  
MOUSSEGT, Electrotechnique.  
BONNIER, Chimie.  
BOUCHEZ, Physique nucléaire.  
PILLET, Electrotechnique.  
LLIBOUTRY, Physique.  
BARBIER J.-C., Physique.  
BLAMBERT, Calcul numérique.  
VAILLANT, Zoologie.  
PAUTHENET, Electrotechnique.  
DREYFUS, Thermodynamique.  
M<sup>lle</sup> NAIM, Mathématiques.  
BUYLE-BODIN, Electronique.  
PERRET, Servomécanismes.  
DEPASSEL, Mécanique.
- Secrétaire principal :* M. GRENIER.
- Secrétaire :* M. BICHET.

Au début de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse reconnaissance à M. le professeur L. NÉEL qui m'a accueilli au Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal.

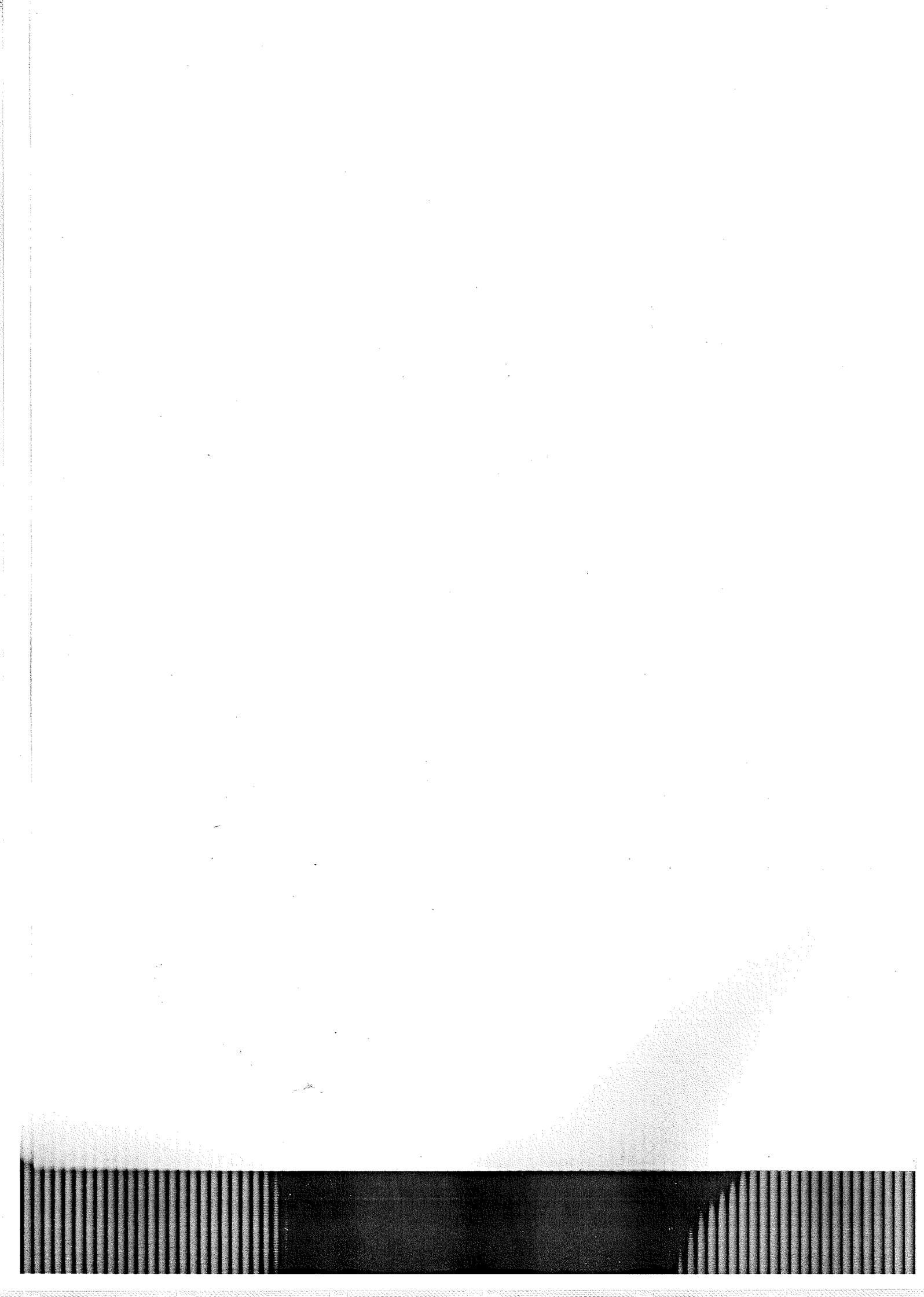
Mes remerciements s'adressent aussi à M. E. F. BERTAUT, directeur de Recherches dont les conseils et la grande expérience me furent d'une aide très précieuse.

Mes remerciements vont encore à M. BONNIER qui m'a fait bénéficier de nombreux conseils, à M. PAUTHENET qui a effectué toutes les

mesures magnétiques figurant dans ce travail, à M. MICHEL qui a mis à ma disposition un certain nombre d'échantillons minéralogiques précieux.

Remerciements encore à M. le professeur WEIL dont j'ai souvent mis à contribution la remarquable installation de traitements thermiques.

Remerciements enfin à M<sup>mes</sup> BLANDIN et PAUTHENET qui ont effectué la plupart des préparations chimiques figurant dans ce travail.



## Étude de la substitution du silicium dans quelques types d'orthosilicates

PAR A. DURIF-VARAMBON,  
Institut Fourier, Grenoble.

**Sommaire.** — La première partie de ce travail est consacrée à l'étude cristallographique systématique de la substitution du silicium par le germanium dans trois classes d'orthosilicates :

la classe des silicates de formule  $\text{SiO}_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Th}$  et  $\text{U}$ ) représentée par les types de structure zircon et monazite,

la classe des silicates de formule  $\text{SiO}_4\text{M}_2$  ( $\text{M} = \text{Be}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe} \dots$ ) représentée par les types de structure olivine et phénacite,

la classe de l'eulytine  $(\text{SiO}_4)_3\text{Bi}_4$ .

L'étude montre que la règle dite de substitution « isomorphe » de Si par Ge est très souvent en défaut dans le cas des orthosilicates.

Dans le cas des orthosilicates  $\text{SiO}_4\text{M}$  la substitution conduit à des composés  $(\text{GeO}_4\text{M})$  du type *scheelite* avec  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Th}$  et  $\text{U}$ . Le dimorphisme d'un de ces composés  $(\text{GeO}_4\text{Th})$  a permis d'observer la première transition *scheelite-zircon*.

Dans le cas des orthosilicates  $\text{SiO}_4\text{M}_2$  la substitution conduit à des germanates  $\text{GeO}_4\text{M}_2$  qui nous ont permis :

a) de préciser la nature des germanates *spinelles* : on a affaire dans tous les cas à des spinelles normaux ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Mg}$ ) ;

b) d'identifier deux nouveaux germanates isomorphes de l'*olivine* ( $\text{M} = \text{Ca}$  et  $\text{Mn}$ ).

Dans cette même classe nous avons étudié les transitions *spinnelle-olivine* et *spinnelle-phénacite* grâce à la préparation de germanates mixtes.

L'étude magnétique des solutions solides germanates spinelles-ferrites spinelles confirme les théories de L. Néel et permet de montrer que le germanium peut dans certaines conditions adopter un voisinage octaédrique d'oxygène.

Enfin la substitution du silicium par le germanium dans le cas de l'eulytine conduit à l'identification d'un germanate isomorphe du silicate.

La deuxième partie est consacrée à l'étude systématique de la substitution des groupements  $(\text{SiO}_4)$  par d'autres groupements  $(\text{XO}_4)$  également tétraédriques, dans deux classes d'orthosilicates :

a) la classe des zircons,

b) la classe de l'eulytine.

Ici la substitution des groupements tétravalents  $(\text{SiO}_4)$  par des groupements  $(\text{XO}_4)$  de valences diverses ( $\text{X} = \text{Cr}^{6+}, \text{S}^{6+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+} \dots$ ) conduit à un déséquilibre électrostatique qu'il faut compenser par une substitution plus ou moins totale des ions associés du silicate.

On décrit 9 composés nouveaux du type zircon et 14 composés du type eulytine.

On précise les conditions permettant d'effectuer ce genre de substitutions dans les orthosilicates.

# I. — ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM DANS QUELQUES TYPES D'ORTHOSILICATES

## INTRODUCTION.

L'analogie cristalline du germanium et du silicium est bien connue. Ces deux éléments cristallisent tous deux dans un réseau du type diamant avec des mailles très voisines :

$a = 5,6569 \text{ \AA}$  pour le germanium (Blum et Durif, 1956)

$a = 5,4305 \text{ \AA}$  pour le silicium (Lipson et Rogers, 1944).

L'analogie entre les deux oxydes est déjà moins marquée. Si l'une des deux variétés de  $\text{GeO}_2$  est isomorphe du quartz, l'autre variété par contre cristallise dans le type « rutil » et ainsi se trouve être isomorphe d'une des variétés cristallines de  $\text{TiO}_2$ .

Les caractéristiques cristallines de ces deux variétés sont les suivantes :

$\text{GeO}_2$ (hexagonal, type quartz)	$\text{GeO}_2$ (quadratique, type rutil)
$a = 4,98 \text{ \AA}$ $c = 5,64 \text{ \AA}$	$a = 4,390 \text{ \AA}$ $c = 2,859 \text{ \AA}$
Groupe d'espace : $D_3^4$ ou $D_3^6$	Groupe d'espace : $D_{4h}^{14}$
$Z = 3$	$Z = 2$

A la différence du silicium qui n'admet la coordination 6 que dans de très rares composés ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ) le germanium semble donc pouvoir admettre indifféremment l'un ou l'autre des voisinages tétra- ou octaédrique.

En présence d'un composé oxygéné du germanium on pourra donc s'attendre à trouver soit un composé isomorphe du silicate correspondant, soit un composé isomorphe du titanate.

Il semble en général admis que les germanates sont isomorphes des silicates correspondants, mais les études des substitutions du silicium par le germanium n'ont porté que sur quelques types de silicates (titanite, olivine, willémite, phénacite...) pas assez nombreux pour conclure à l'isomorphie générale des silicates et des germanates.

Nous avons choisi pour étudier ce genre de substitution trois classes d'orthosilicates parmi les plus typiques :

a) la classe des orthosilicates  $\text{SiO}_4\text{M}$  où M

est un métal tétravalent (Zr, Th et U) représentatives des types de structure zircon et monazite ;

b) la classe des orthosilicates  $\text{SiO}_4\text{M}_2$  l'une des plus nombreuses représentatives des types de structure olivine, phénacite et willémite ;

c) l'eulytine ou silicate de bismuth, seul représentant d'un type de structure.

## ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM DANS LES ORTHOSILICATES $\text{SiO}_4\text{M}$

### A) LES ORTHOSILICATES $\text{SiO}_4\text{M}$

Les orthosilicates de formule  $\text{SiO}_4\text{M}$ , combinaison d'une molécule de silice à une molécule d'oxyde d'un métal tétravalent sont peu nombreux. On ne les observe qu'avec les oxydes des métaux tétravalents cristallisant dans le type  $\text{CaF}_2$ . On connaît les silicates de zirconium, de thorium et d'uranium. Le tableau I résume leurs principales caractéristiques cristallographiques.

Le plus connu d'entre eux *le silicate de zirconium* ou zircon cristallise dans le système quadratique (Vegard, 1926).

*Le silicate d'uranium* ou coffinite récemment identifié (L. R. Stieff, T. W. Stern, A. M. Sherwood, 1955) puis synthétisé par voie hydrothermale (H. R. Hoekstra, L. H. Fuchs, 1956) est isomorphe du zircon.

Par contre *le silicate de thorium* qui selon sa provenance et le pourcentage d'oligoéléments porte divers noms minéralogiques : thorite, orangite, huttonite se présente le plus souvent sous la forme métamicté ; c'est-à-dire avec une apparence extérieure bien cristallisée : faces bien développées, arêtes franches, mais ne donne aucun diagramme de rayons X, ce qui est caractéristique d'un désordre du réseau. On interprète ce phénomène en supposant que le bombardement du réseau par des particules émises lors de la désintégration des atomes de thorium est responsable du désordre observé. Ce phénomène caractérise surtout les variétés orangite et thorite. La variété huttonite (Pabst, 1951) se présente toujours sous une forme bien cristallisée qui se trouve être une déformation monoclinique de la maille du zircon (tableau 1).

TABLEAU I.

Caractéristiques cristallographiques des orthosilicates SiO<sub>4</sub>M

SUBSTANCE	SYSTÈME	MAILLE	GROUPE	PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES
SiO <sub>4</sub> Zr . . . . .	Quadratique	$a = 6,51 \text{ \AA}$ $c = 5,88$	$D_{4h}^{19} - I_4/amd$	$u = 0,20$ $v = 0,34$	Vegard, 1926
SiO <sub>4</sub> Th . . . . .	<i>Id.</i> Monoclinique	$a = 7,104$ $c = 6,296$ $b = 6,96$ $c = 6,54$ $\beta = 104^{\circ}56'$	<i>Id.</i> $C_{2h}^5 - P 2_1/n$		F. Bertaut, A. Durif, 1954 Pabst, 1951
SiO <sub>4</sub> U . . . . .	Quadratique	$a = 6,977$ $c = 6,307$	$D_{4h}^{19} - I_4/amd$		H. R. Hoekstra, L. H. Fuchs, 1956

TABLEAU 2.

Dépouillement d'un diagramme Debye-Scherrer de silicate de thorium SiO<sub>4</sub>Th, forme zircon

(Radiation :  $(\lambda \text{ Cu}\alpha_1 \alpha_2)$ ).

<i>h. k. l.</i>	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	$I_{obs}$
1.0.1	0,0611	0,0591	m -
2.0.0	0,1058	0,1040	m +
2.1.1	0,1651	0,1631	f +
1.1.2	0,1860	0,1844	F
2.2.0	0,2095	0,2080	f +
2.0.2		0,2364	o
3.0.1	0,2681	0,2671	F
1.0.3	0,3253	0,3239	m
3.2.1	0,3724	0,3711	f +
3.1.2	0,3934	0,3924	F
4.0.0	0,4168	0,4160	f +
2.1.3	0,4290	0,4279	f +
4.1.1		0,4751	o
4.2.0	0,5210	0,5200	m
0.0.4 } 3.0.3 }	0,5312	0,5296	f
		0,5319	
4.0.2		0,5484	o
3.3.2	0,6012	0,6004	m
2.0.4	0,6346	0,6336	m
3.2.3		0,6359	o
4.2.2		0,6524	o
5.0.1 } 4.3.1 }	0,6838	0,6831	m
2.2.4 } 4.1.3 }	0,7408	0,7376	m +
		0,7399	f
3.1.4		0,7896	o
5.2.1		0,7871	o
5.1.2	0,8094	0,8084	F

Ce composé est isomorphe de la monazite et de certains phosphates des terres rares (R. C. L. Moomey, 1948). Nous avons recuit à 1100° C et refroidi lentement un échantillon d'orangite métamicté fourni par M. Michel. Après ce traitement nous avons pu obtenir un diagramme Debye-Scherrer correct de cette substance (tableau 2). Ce diagramme est caractéristique d'une maille quadratique du type zircon sans aucune trace d'une déformation monoclinique comparable à celle observée par Pabst. La mesure donne :

$$a = 7,104 \text{ \AA}, c = 6,296 \text{ \AA}, Z = 4.$$

Le silicate de thorium est donc polymorphe et l'une de ses variétés cristallines est isomorphe des autres orthosilicates.

Le silicate de cérium est inconnu, tous les essais de synthèse effectués ont jusqu'à présent échoué.

Il faut signaler que le silicate de zirconium naturel se présente quelquefois sous la forme métamicté, ce qui s'explique facilement, car il contient très souvent des oligoéléments radioactifs (Th ou U).

B) LA STRUCTURE ZIRCON.

Les trois silicates SiO<sub>4</sub>M cristallisent tous dans le même type de structure qui a reçu le nom de structure zircon. Il s'agit du type H<sub>3</sub> des Struk-

turbericht, groupe d'espace  $D_{19}^{4h}$  —  $I4/amd$ .

La maille élémentaire, quadratique centrée comporte 4 molécules  $SiO_4M$  avec :

M en  $4a$  :  $000$ ;  $0, 1/2, 1/4$ ;  $1/2, 0, 3/4$ ;  
 $1/2, 1/2, 1/2$ ;

Si en  $4b$  :  $0, 0, 1/2$ ;  $0, 1/2, 3/4$ ;  
 $1/2, 0, 1/4$ ;  $1/2, 1/2, 0$ ;

O en  $16h$  :  $0, u, v$ ;  $0, \bar{u}, v$ ;  $u, 0, \bar{v}$ ;  $\bar{u}, 0, \bar{v}$ ;  $0, u + 1/2, 1/4-v$ ;  
 $0, 1/2-u, 1/4-v$ ;  
 $\bar{u}, 1/2, v + 1/4$ ;  
 $u, 1/2, v + 1/4$ ;  
} +  $1/2, 1/2, 1/2$

En dehors du zircon lui-même dont les paramètres  $u$  et  $v$  sont bien déterminés ( $u = 0,20$ ,  $v = 0,34$ ) on ne connaît qu'approximativement les positions d'oxygène des deux autres silicates à cause de la présence des atomes lourds de thorium et d'uranium. Les valeurs habituellement données sont déduites de considérations stériques à partir de la taille des ions.

Chaque atome de Si est entouré d'un tétraèdre d'oxygène. Le voisinage d'un atome lourd (Zr, Th, U) plus compliqué est formé de deux tétraèdres déformés qui s'interpénètrent.

Il s'agit ici d'une structure de silicate à groupements tétraédriques  $SiO_4$  isolés (orthosilicates, « island structure » ou néosilicates).

La cohésion entre les atomes lourds et les groupements  $SiO_4$  est assez lâche, ce qui d'après

Machatschki (1941) pourrait expliquer le passage à l'état métamicté.

Dans ce type de structure cristallisent un assez grand nombre de composés du type  $ABO_4$  dont les plus connus sont les vanadates de terres rares (W. O. Milligan, L. N. Watt et H. H. Rachford, 1949; A. Durif, 1956), certains phosphates de terres rares et d'yttrium et certains arsénates de ces mêmes terres rares (A. Durif et F. Forrat, 1957).

C) SUBSTITUTION DU SILICIUM  
PAR LE GERMANIUM  
DANS LES ORTHOSILICATES DU TYPE ZIRCON.

Les travaux antérieurs sur de telles substitutions dans d'autres classes de silicates confirment l'analogie de comportement entre le silicium et le germanium dans ce genre de substitutions et pouvaient porter à penser que les composés  $GeMO_4$  [ $M = Zr, Th, U$ ], seraient isomorphes des silicates correspondants.

Préparations.

Nous avons effectué quatre préparations correspondant aux composés hypothétiques  $GeZrO_4$ ,  $GeCeO_4$ ,  $GeThO_4$  et  $GeUO_4$  en calcinant un mélange équimoléculaire de l'oxyde  $GeO_2$  et de l'oxyde  $MO_2$  ou de son nitrate. Le tableau 3 résume les traitements thermiques utilisés.

TABLEAU 3.

Traitements thermiques utilisés pour la préparation des orthogermanates  $GeO_4M$

CONSTITUANTS DE DÉPART	ATMOSPHÈRE	TRAITEMENTS THERMIQUES
$GeO_2 + ZrO_2$ ou $GeO_2 +$ nitrate de Zr	Air	100 h à $1\ 050^\circ$ trempe air
$GeO_2 + CrO_2$ ou $GeO_2 +$ nitrate de cérium	Air	<i>id.</i>
$GeO_2 + ThO_2$ ou $GeO_2 +$ nitrate de Th	Air	<i>id.</i>
$GeO_2 + UO_2$	ampoule scellée	48 h à $1\ 050^\circ$ trempe air

**Étude des composés obtenus.**

L'étude des diagrammes Debye-Scherrer des produits obtenus montre :

1° que les réactions ont été totales, car aucun excès de l'un ou de l'autre des constituants de départ n'a pu être observé sur les diagrammes ;

2° que les quatre composés obtenus sont isomorphes ;

3° que les composés n'appartiennent pas au type zircon.

Le diagramme Debye-Scherrer du germanate de zirconium  $\text{GeZrO}_4$  semble correspondre à une maille quadratique centrée avec :

$$a = 3,444 \text{ \AA}, c = 5,285 \text{ \AA}$$

mais des raies très faibles caractéristiques du produit obtenu ne peuvent trouver leur place que dans une maille plus grande :

$$A = a\sqrt{2} = 4,871 \text{ \AA}, C = 2c = 10,570 \text{ \AA}$$

Cette deuxième maille se trouve confirmée par les diagrammes des trois autres substances.

Les réflexions  $2k + l = 4n$  sont communes à tous les diagrammes.

Les réflexions  $2k + l = 2n + 1$  sont :

— absentes ou très faibles dans le diagramme de  $\text{GeZrO}_4$ ,

— faibles dans le cas de  $\text{GeCeO}_4$ ,

— d'intensité moyenne dans les derniers cas.

Le pouvoir de diffusion du cation M augmentant du zirconium jusqu'à l'uranium, les cations Ge et M doivent donc se trouver en opposition de phase pour cette dernière classe de réflexions : ( $2k + l = 2n + 1$ ).

Les règles d'extinction :

$$h + k + l = 2n$$

$$hko \text{ avec } h = 2n, k = 2n$$

$$ool \text{ avec } l = 4n$$

$$hkl \text{ avec } 2k + l = 4n \text{ ou } 2n + 1$$

sont celles du groupe  $C_{4h}^6 - I 4_1/a$ .

Des considérations basées sur les volumes moléculaires des constituants et sur le volume des mailles identifiées conduisent à admettre que la maille élémentaire renferme quatre molécules  $\text{GeO}_4\text{M}$ . En effet, le rapport du volume des mailles observées, par le volume V défini par  $V = \text{vol. mol. GeO}_2 + \text{vol. mol. MO}_2$  est toujours voisin de 4 (tableau 4).

Le tableau 5 résume les caractéristiques cristallographiques des composés obtenus.

TABLEAU 4.

VOL. MOL. ( $\text{GeO}_2$ )	VOL. MOL. ( $\text{MO}_2$ )	VOL. MOL. ( $\text{GeO}_2 + \text{MO}_2$ )	$\frac{\text{VOL. MOL. } (\text{GeO}_2 + \text{MO}_2)}{\text{VOL. MOL. } (\text{GeMO}_4)}$
33,93 $\text{\AA}^3$	32,8 $\text{\AA}^3$ (Zr)	66,7 $\text{\AA}^3$	3,76
	39,3 (Ce)	73,2	3,74
	40,9 (U)	74,8	3,87
	43,2 (Th)	77,1	3,95

TABLEAU 5.

**Caractéristiques cristallographiques des germanates  $\text{GeO}_4\text{M}$  du type scheelite.**

FORMULES	MAILLES	VOL. MOL.	$D_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{GeO}_4\text{Zr}$ .....	$a = 4,871 \text{ \AA}$ $c = 10,570 \text{ \AA}$	62,7 $\text{\AA}^3$	6,00
$\text{GeO}_4\text{Ce}$ .....	$a = 5,045$ $c = 11,167$	71,0	6,43
$\text{GeO}_4\text{Th}$ .....	$a = 5,140$ $c = 11,540$	76,2	7,98
$\text{GeO}_4\text{U}$ .....	$a = 5,084$ $c = 11,226$	72,5	8,52

### Structure de ces composés.

La maille élémentaire renfermant quatre molécules, les quatre atomes de Ge et les quatre atomes M ne peuvent occuper que les positions spéciales 4 *a* et 4 *b* du groupe.

Les 16 atomes d'oxygène doivent se trouver en position générale (16 *f*), car des considérations de symétrie empêchent de les placer sur les positions 8 de ce groupe.

Ces composés sont le premier exemple de structure scheelite où les deux cations soient tétravalents. Les autres composés cristallisant dans ce type de structure sont des combinaisons soit de cations hexavalents et bivalents soit de cations heptavalents et monovalents ( $\text{IO}_4\text{K}$ ) soit encore de cations trivalents et pentavalents ( $\text{BiAsO}_4$ ).

Le tableau 6 donne les principales distances interatomiques calculées pour les 4 composés.

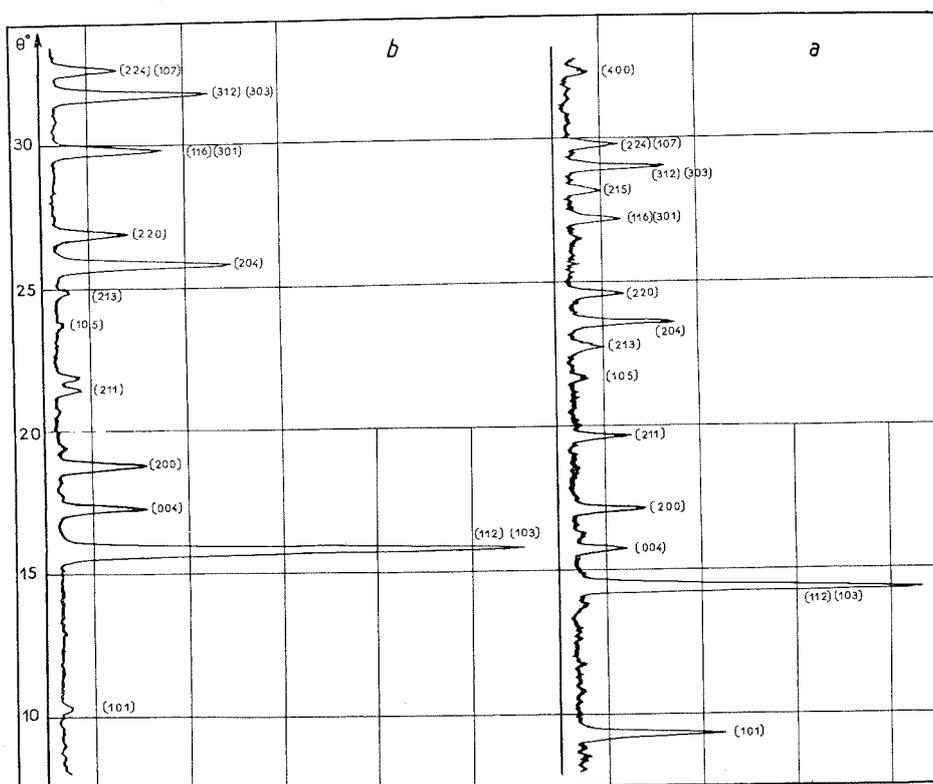


FIG. 1. — Comparaison des diagrammes de  $\text{CaWO}_4$  (a) et de  $\text{ZrGeO}_4$  (b). Radiation  $\text{CuK}\alpha_1$ .

On obtient alors la représentation suivante :

4 M en 4 (*b*) : 0, 0, 1/2 ; 1/2, 0, 1/4 ; C. C.

4 Ge en 4 (*a*) : 0, 0, 0 ; 0, 1/2, 1/4 ; C. C.

16 O en 16 (*f*) :  $x, y, z ; \bar{x}, \bar{y}, z ; y, x, \bar{z} ; y, \bar{x}, \bar{z} ;$

$x, y + 1/2, 1/4 - z ; \bar{x}, 1/2 - y, 1/4 - z ;$

$y, x + 1/2, z + 1/4 ; y ; 1/2 - x, z + 1/4 ;$

C. C.

Aucun essai de calcul des paramètres de position d'oxygène n'a été fait à partir des intensités observées, car la contribution de ces atomes est très faible par rapport aux atomes M.

Cette disposition est caractéristique des composés  $\text{ABO}_4$  du type scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ).

TABLEAU 6.

Distances intermétalliques dans les germanates du type scheelite.

FORMULE	(M—Ge) <sub>1</sub>	(M—Ge) <sub>2</sub>	(M—M=) (Ge—Ge)
$\text{GeO}_4\text{Zr}$ . . .	3,44 Å	3,59	3,59
$\text{GeO}_4\text{Ce}$ . . .	3,57	3,76	3,76
$\text{GeO}_4\text{U}$ . . . .	3,60	3,79	3,79
$\text{GeO}_4\text{Th}$ . . . .	3,64	3,86	3,86

La fig. 1 donne à titre de comparaison un diffractogramme de scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) et un

diffractogramme de germanate de zirconium ( $\text{GeZrO}_4$ ).

Le tableau 7 reproduit le début d'un dépouillement Debye-Scherrer du germanate d'uranium ( $\text{GeUO}_4$ ) effectué avec la radiation du cuivre.

TABLEAU 7.  
Dépouillement d'un diagramme Debye-Scherrer de  $\text{GeUO}_4$

(Radiation :  $\lambda \text{ Cu } \alpha_1 \alpha_2$ ).

$h.k.l$	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	I
1.0.1	0,0287	0,0277	m +
1.1.2-1.0.3	0,0667	0,0648	F
0.0.4	0,0768	0,0752	m -
2.0.0	0,0947	0,0920	m -
2.1.1	0,1224	0,1197	m -
1.0.5	0,1423	0,1405	m -
2.1.3	0,1596	0,1573	m -
2.0.4	0,1698	0,1672	F
2.2.0	0,1860	0,1840	m
1.1.6	0,2168	0,2152	m +
2.1.5	0,2348	0,2325	f
3.1.2	0,2509	0,2498	F
3.0.3		0,2493	
2.2.4	0,2620	0,2592	m
0.0.8	0,3032	0,3008	f
3.2.1	0,3067	0,3037	f
3.0.5	0,3258	0,3245	f
2.1.7	0,3475	0,3453	m -
3.2.3		0,3413	
4.0.0	0,3705	0,3680	m -
2.0.8	0,3942	0,3928	m +
4.1.1		0,3957	
3.1.6	0,4007	0,3992	F

28 raies supplémentaires ont été indexées conduisant par extrapolation aux valeurs suivantes de la maille :

$$a = 5,084 \text{ \AA}, \quad c = 11,226 \text{ \AA}$$

Cas du germanate de thorium.

L'arrangement du type scheelite peut être considéré comme une déformation de la structure zircon. Il était donc intéressant de rechercher si les différents germanates qui viennent d'être décrits ne pouvaient pas acquérir ce type d'arrangement à haute température.

Tous les produits obtenus à l'exception du germanate d'uranium ont été portés à 1300° pendant plusieurs jours, puis trempés brutalement.

Les diagrammes Debye-Scherrer des germanates de zirconium et de cérium montrent

TABLEAU 8.

Dépouillement d'un diagramme Debye-Scherrer de germanate de thorium  $\text{GeO}_4\text{Th}$ , forme zircon.

(Radiation :  $\lambda \text{ Cr } \alpha_1 \alpha_2$ ).

$h.k.l$	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	I <sub>obs</sub>
1.0.1	0,0569	0,0559	m
2.0.0	0,1013	0,1002	F
2.1.1	0,1572	0,1561	m -
1.1.2	0,1753	0,1753	F
2.2.0	0,2014	0,2003	m
2.0.2		0,2236	o
3.0.1	0,2574	0,2562	m
1.0.3	0,3038	0,3028	f
3.2.1	0,3574	0,3564	m
3.1.2	0,3770	0,3739	F
4.0.0	0,4025	0,4006	m +
2.1.3		0,4030	
4.1.1	0,4575	0,4565	f
0.0.4	0,4934	0,4938	f
4.2.0	0,5026	0,5008	F
3.0.3		0,5031	
4.0.2		0,5241	o
3.3.2	0,5750	0,5742	m +
2.0.4	0,5943	0,5940	m +
3.2.3	0,6039	0,6033	ff
4.2.2		0,6243	o
5.0.1	0,6576	8,6569	m
4.3.1			
2.2.4	0,6949	0,6941	m +
4.1.3	0,7039	0,7035	f
3.1.4		0,7442	o
5.2.1	0,7579	0,7570	ff
5.1.2	0,7745	0,7745	F
1.0.5		0,7966	o
4.4.0	0,8108	0,8013	f
4.0.4	0,8931	0,8936	F
2.1.5		0,8958	
6.0.6	0,9019	0,9007	F
5.0.3		0,9030	
4.3.3			
6.1.6	0,9568	0,9566	m
5.3.2	0,9737	0,9740	F

que ces produits ont conservé leurs arrangements du type scheelite. Par contre, le diagramme du germanate de thorium montre que ce produit s'est transformé et cristallise maintenant dans une maille du type zircon.

La mesure donne pour cette maille :

$$a_0 = 7,238 \text{ \AA}, \quad c_0 = 6,520 \text{ \AA}, \quad Z = 4, \\ V_m = 85,4 \text{ \AA}^3$$

Avec 4 Ge en 4(b)  
4 Th en 4(a)  
16 O en 16 (h).

Cette transition scheelite zircon est la première transition de ce type observée dans les composés du type  $ABO_4$ .

Le tableau 8 donne le dépouillement d'un cliché DS de la forme zircon du germanate de thorium.

### ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM DANS LE SILICATE DE BISMUTH

#### A) LE SILICATE DE BISMUTH.

L'eulytine ou agricolite est un silicate de bismuth :  $3SiO_2, 2Bi_2O_3$  qui cristallise dans le système cubique. D'après Menzer (1930-1931) ce composé appartient au groupe d'espace  $T_d^6-1\bar{4}3d$  avec une maille variant selon les échantillons recueillis entre  $a_0 = 10.274 \text{ \AA}$  et  $a_0 = 10.298 \text{ \AA}$  (1945). Menzer la décrit dans le groupe d'espace ci-dessus avec  $Z = 4$  et :

12 Si en (a)

$$3/8, 0, 1/4; 1/8, 0, 3/4. \quad \curvearrowright \quad C.C.$$

16 Bi en (c)

$$x, x, x; 1/2 + x, 1/2 - x, \bar{x}; 1/4 + x, 1/4 + x, 1/4 + x; 3/4 + x, 1/4 - x, 3/4 - x.$$

$$x = 0,083. \quad \curvearrowright \quad C. C.$$

48 O en (e)

$$x, y, z; 1/2 + x, 1/2 - y, \bar{z}; \bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z; 1/2 - x, y, 1/2 + z; 1/4 + y, 1/4 + x, 1/4 + z; 3/4 + y, 1/4 - x, 3/4 - z; 3/4 - y, 3/4 + x, 1/4 - z; 1/4 - y, 3/4 - x, 3/4 + z; \quad \curvearrowright$$

$$x = -0,03 \quad y = 0,12 \quad z = 0,28 \quad C.C.$$

Les paramètres d'oxygène sont connus avec peu de précision à cause du fort pouvoir diffractant des atomes de bismuth.

L'arrangement est caractérisé par des groupements tétraédriques ( $SiO_4$ ) isolés qui forment autour des atomes de bismuth un voisinage octaédrique d'oxygène très irrégulier.

L'étude de la substitution progressive du silicium par le germanium dans un tel composé semblait intéressante à cause du polymorphisme du bioxyde de germanium. Car ce dernier se comportant tantôt comme le bioxyde de silicium, tantôt comme le bioxyde de titane on pouvait s'attendre à trouver pour le composé hypothétique  $(GeO_4)_3Bi_4$  terme limite de la

substitution, une structure du type eulytine ou une structure analogue à celle du titanate de bismuth orthorhombique  $(TiO_4)_3Bi_4$  décrit par Bengt Aurivillius (1949).

#### B) SYNTHÈSE DU SILICATE DE BISMUTH.

Nous avons tout d'abord préparé un silicate de bismuth synthétique. Tous les essais effectués à partir de silice fraîchement préparée ont échoué. La méthode qui permet d'obtenir un silicate de bismuth parfaitement cristallisé consiste à partir d'un mélange  $3SiO_2$  (quartz) +  $2Bi_2O_3$ ; le quartz provenant d'un cristal naturel très finement pulvérisé. Ce mélange est ensuite chauffé très progressivement jusqu'à  $850^\circ C$  et maintenu à cette température pendant 24 heures puis trempé à l'air.

Le produit obtenu possède une maille un peu supérieure à celles mesurées par Menzer : on trouve ici  $a_0 = 10.300 \text{ \AA}$ .

#### C) SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM.

Nous avons substitué progressivement le silicium par le germanium en effectuant quatre préparations de formules  $(Ge_x Si_{1-x}O_4)_3 Bi_4$  avec  $x = 1/4, 1/2, 3/4, 1$ .

Les traitements thermiques étaient analogues à celui décrit pour la préparation du silicate mais avec des recuits plus prolongés à  $850^\circ C$  dans le cas des composés mixtes ( $x = 1/4, 1/2, 3/4$ ).

Les diagrammes Debye-Scherrer de ces quatre produits montrent qu'il n'existe qu'une seule phase cubique caractéristique d'une maille type eulytine.

Le germanate de bismuth terme limite de cette série ( $x = 1$ ) est donc dans les conditions de préparation indiquées isomorphe de l'eulytine avec :

$$a_0 = 10,527 \text{ \AA} \quad Z = 4 \quad U = 1 \text{ 166,6 \AA}^3$$

$$D_x = 7,049 \text{ g/cm}^3 \text{ (A. Durif, 1957).}$$

Le tableau 9 donne un dépouillement comparé des vingt premières raies des diagrammes du silicate et du germanate.

Les composés intermédiaires ( $x = 1/4, 1/2, 3/4$ ) solutions solides germanate-silicate ont des mailles variant régulièrement en fonction

TABLEAU 9.

 Déduillements Debye-Scherrer d'un diagramme de silicate de Bismuth synthétique  
 et d'un diagramme de germanate de Bismuth.

SILICATE				GERMANATE		
<i>k.h.l</i>	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>cal</sub></i>	I	<i>d<sub>obs</sub></i>	<i>d<sub>cal</sub></i>	I
2.1.1	4,13	4,20	mF	4,24	4,30	mF
3.1.0	3,20	3,26	F	3,26	3,33	F
3.1.2	2,70	2,75	F	2,76	2,81	F
4.0.0	2,530	2,575	m—	2,589	2,632	m—
4.2.2	2,070	2,102	m+	2,119	2,149	m+
5.0.1	1,990	2,020	m+	2,037	2,065	m+
5.2.1	1,876	1,886	f	1,915	1,922	f
5.3.0	1,759	1,766	m	1,798	1,805	m
6.1.1	1,664	1,671	m+	1,704	1,708	m+
6.2.0	1,624	1,628	m—	1,661	1,664	m—
5.4.1	1,584	1,589	m+	1,619	1,624	m+
6.3.1	1,516	1,519	m	1,548	1,552	m+
4.4.4	1,483	1,487	m—	1,514	1,519	f
5.5.0 } 7.0.1 }	1,452	1,457	m+	1,486	1,489	m+
6.4.0 }	1,424	1,428	ff	.....	.....	o
5.5.2 } 7.2.1 }	1,399	1,402	m	1,431	1,433	m
6.4.2	1,374	1,376	m	1,404	1,407	m
7.3.0	1,349	1,352	f	.....	.....	o
7.3.2	1,306	1,308	m—	1,335	1,337	m—
8.1.1	1,266	1,268	m+	1,296	1,298	m+
6.5.3	1,230	1,231	m—	1,258	1,259	f

de la concentration. La figure 2 donne la courbe de variation de la maille en fonction du pourcentage de germanium substitué.

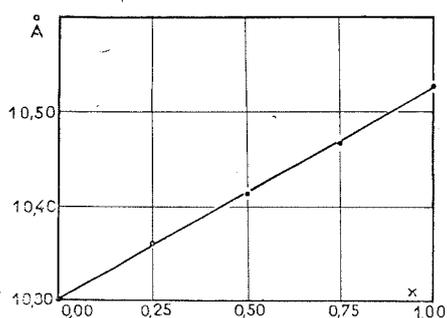


FIG. 2. — Paramètres des solutions solides  $(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4)_3\text{Bi}_4$ .

### ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM DANS LES ORTHOSILICATES DE FORMULE $\text{SiO}_4\text{M}_2$

#### A) LES SILICATES $\text{SiO}_4\text{M}_2$ .

On peut les classer en trois groupes cristallographiques bien définis. Dans le premier groupe on trouve deux silicates rhomboédriques : le silicate de béryllium ou phénacite ( $\text{SiO}_4\text{Be}_2$ ) et le silicate de zinc ou willemite ( $\text{SiO}_4\text{Zn}_2$ ). Le deuxième groupe est représenté par six silicates orthorhombiques : le silicate de magnésium ou forstérite ( $\text{SiO}_4\text{Mg}_2$ ), le silicate de manganèse ou téphroïte ( $\text{SiO}_4\text{Mn}_2$ ), les silicates synthétiques de nickel et de cobalt, le

silicate de fer ou fayalite ( $\text{SiO}_4\text{Fe}_2$ ) et l'une des variétés du silicate de calcium ( $\text{SiCa}_2\text{O}_4$ ). Le troisième groupe est représenté par deux silicates orthorhombiques ceux de baryum et de strontium qui cristalliseraient dans un type de structure analogue à  $\text{SO}_4\text{K}_2$ .

Les silicates du premier groupe peuvent être considérés comme des combinaisons de la silice avec des oxydes MO hexagonaux ( $\text{BeO}$  et  $\text{ZnO}$ ) alors que ceux des deux derniers groupes peuvent être considérés comme des combinaisons de la silice avec des oxydes MO cubiques du type  $\text{NaCl}$ .

Le tableau 10 résume les principales caractéristiques cristallographiques de ces silicates.

B) SUBSTITUTION DU SILICIUM  
PAR LE GERMANIUM  
DANS LES SILICATES  $\text{SiO}_4\text{M}_2$ .

1<sup>o</sup> Historique.

A) Substitution dans les silicates  
du premier groupe.

Les deux germanates de béryllium et de zinc sont bien connus (Schutz, 1936) et tous deux isomorphes des silicates correspondants.

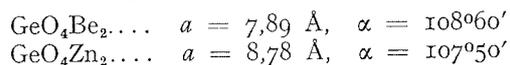


TABLEAU 10.

Caractéristiques cristallographiques des orthosilicates  $\text{SiO}_4\text{M}_2$ .

1<sup>er</sup> groupe.

FORMULES	NOMS MINÉRALOGIQUES	a	$\alpha$	GROUPE D'ESPACE	z	RÉFÉRENCES
$\text{SiO}_4\text{Be}_2 \dots$	phénacite	7,68 Å	108 <sup>o</sup> 0	$C_{3i}^2 - R\bar{3}$	6	W. Schutz 1936
$\text{SiO}_4\text{Zn}_2 \dots$	willemite	8,62	107 <sup>o</sup> 44'	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>

2<sup>e</sup> groupe.

FORMULES	NOMS MINÉRALOGIQUES	a	b	c	GROUPE D'ESPACE	z	RÉFÉRENCES
$\text{SiO}_4\text{Mg}_2 \dots$	forsterite	4,755	10,21	5,985	$D_{2h}^{16}$	4	Bragg et Brown 1926
$\text{SiO}_4\text{Fe}_2 \dots$	fayalite	4,80	10,59	6,16	<i>id.</i>	»	Belw et alt. 1951
$\text{SiO}_4\text{Mn}_2 \dots$	tephroite	4,862	10,62	6,221	<i>id.</i>	»	O'Daniel 1944
$\text{SiO}_4\text{Ni}_2 \dots$	synthétique	4,705	10,11	5,914	<i>id.</i>	»	S. B. I.
$\text{SiO}_4\text{Co}_2 \dots$	<i>id.</i>	4,77	10,27	5,99	<i>id.</i>	»	Gallitelli 1954
$\text{SiO}_4\text{Ca}_2 \dots$	<i>id.</i>	5,06	11,26	6,78	<i>id.</i>	»	O'Daniel 1942

3<sup>e</sup> groupe.

FORMULES	ORIGINE	a	b	c	GROUPE	z	RÉFÉRENCES
$\text{SiO}_4\text{Sr}_2 \dots$	synthétique	5,59	9,66	7,262	$D_{2h}^{16}$	4	O'Daniel 1942
$\text{SiO}_4\text{Ba}_2 \dots$	»	5,76	10,17	7,56	»	»	<i>id.</i>

Nous reviendrons plus tard sur le germanate de zinc, lors de l'étude des transitions phénacite-spinelle.

Dans cette classe de composés il y a donc une analogie complète de comportement entre le silicium et le germanium.

### B) *Substitution dans les silicates du second groupe.*

Antérieurement à cette étude on connaissait deux germanates pouvant être considérés comme faisant partie de ce groupe : tout d'abord le germanate de nickel préparé par Golschmidt (1931) et identifié par cet auteur comme un spinelle. Aucune précision n'était donnée sur la structure de ce spinelle.

L'autre exemple plus connu est celui du germanate de magnésium signalé par Golschmidt en même temps que celui de nickel et reconnu par lui isomorphe des olivines. Dans une annotation, Golschmidt signalait que ce dernier composé possédait aussi la structure spinelle, mais sans préciser les conditions de stabilité de ces deux variétés.

Signalée à nouveau par Hauptmann en 1931 la forme spinelle du germanate de magnésium est contestée par Romeijn (1953). Rustum Roy (1954) a préparé la forme spinelle du germanate de magnésium en décomposant à 520° sous une pression de 700 kg/cm<sup>2</sup> la serpentine de germanium (3 MgO, 2 GeO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O). Il obtenait un talc (Mg<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (OH)<sub>4</sub>) accompagné de germanate de magnésium (GeO<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>), sous forme d'octaèdres bien cristallisés. La maille mesurée de ce spinelle était de  $a = 8,255 \text{ \AA}$ .

### 2° Préparations.

Nous avons préparé les germanates de magnésium, fer, cobalt, nickel, manganèse, et calcium.

#### *Germanates de cobalt et de nickel.*

Nous avons opéré par calcination à l'air des mélanges GeO<sub>2</sub> + 2 MO à 1050°. La durée de la calcination était variable (de 24 à 48 h) suivant l'état de cristallisation des oxydes utilisés.

Dans le cas du cobalt dont l'oxyde CoO est souvent difficile à obtenir pur, nous avons aussi utilisé une méthode consistant à calciner dans les mêmes conditions des mélanges de

bioxyde de germanium et de nitrate de cobalt dosés. Pour chacun de ces composés nous avons toujours effectué deux préparations l'une où le produit était refroidi lentement (12 h), l'autre où le produit était trempé sur une plaque métallique à sa sortie du four.

#### *Germanates de manganèse et de fer.*

Dans ces deux cas nous avons calciné les mélanges GeO<sub>2</sub> + 2 MO dans des ampoules de silice vides d'air à des températures voisines de 1100° pendant 48 h. Dans le cas du germanate de fer on obtenait fréquemment de très beaux cristaux octaédriques.

#### *Germanate de calcium.*

La méthode de préparation consiste ici à calciner un mélange de carbonate de calcium et de bioxyde de germanium en élevant lentement la température du four de la température ordinaire jusqu'à 1100° en 12 h puis à calciner 24 h à cette température.

#### *Germanate de magnésium.*

La méthode de dosage du germanium sous forme de GeMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Mueller, 1922) est ici un moyen commode d'obtenir ce dernier composé à basse température. La préparation consiste à dissoudre le bioxyde de germanium dans l'eau (0,43 g pour 100 cm<sup>3</sup> environ) puis à ajouter 25 cm<sup>3</sup> d'une solution normale de sulfate de magnésium et 15 cm<sup>3</sup> d'une solution deux fois normale de sulfate d'ammoniaque. On précipite ensuite le germanate de magnésium en ajoutant de l'ammoniaque. On porte ensuite à ébullition pour mieux concrétiser le précipité.

### 3° Étude cristallographique des germanates GeM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

L'étude des composés obtenus par la méthode Debye-Scherrer nous a montré que les germanates de fer et de cobalt étaient comme les germanates de nickel et de magnésium (basse température) déjà signalés, isotypes des spinelles ; que les germanates de manganèse et de calcium étaient comme la forme haute température du germanate de magnésium, isotypes de l'olivine.

## a) Les germanates spinelles.

Rappelons brièvement la terminologie actuellement adoptée pour la description des spinelles. Dans la maille il y a 8 unités de formules  $XY_2O_4$ . Les 24 cations se répartissent sur 8 sites A tétraédriques et 16 sites B octaédriques.

Un spinelle est dit normal quand X est en A et Y en B, inverse quand X est en B avec la moitié de Y en A — la moitié de Y en B.

Enfin il existe un grand nombre de spinelles intermédiaires dans lesquels la distribution des cations sur les différents sites varie en fonction de la température ( $Fe_2CuO_4$ ,  $Fe_2MgO_4$ ) (Weil, Bertaut et Bochirol, 1950) (Bertaut, 1950-1951) (Sage et Guillaud, 1950).

## Paramètres.

La fig. 3 montre les mailles des germanates spinelles et à titre de comparaison celles des oxydes MO correspondants. Le parallélisme est évident. On constate un accroissement régulier de 0,09 Å lorsqu'on passe d'un spinelle au suivant dans l'ordre Ni, Co, Mg, Fe. La maille du spinelle hypothétique  $GeMn_2O_4$  s'extrapolerait vers 8,50 Å.

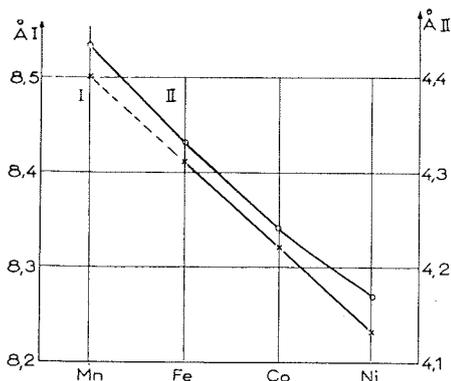


FIG. 3. — Comparaison des paramètres des oxydes MO et des germanates  $GeO_4M_2$ .

Graphique I et échelle I : paramètres de  $GeO_4M_2$  (x).  
Graphique II et échelle II : paramètres de MO (o).

Le germanate de cuivre n'existe pas, mais Cu peut se substituer à Fe, Co, Ni dans une certaine limite avec une déformation de la maille (Bertaut et Delorme, 1954). Il est assez remarquable que dans le système  $GeCo_{2-x}Cu_xO_4$  les paramètres correspondant à la déformation maximum quadratique sont

$a = 8,24$  et  $c = 8,49$  Å, c'est-à-dire délimitent juste le domaine de stabilité des germanates spinelles, la limite supérieure étant celle que l'on pourrait extrapoler de la fig. 3 pour la maille du spinelle hypothétique de manganèse.

Les germanates spinelles sont miscibles en toute proportion.

## Structure.

Le tableau II résume les mesures d'intensités, effectuées sur un diagramme de poudre de  $GeFe_2O_4$ . Ces mesures, corrigées de l'absorption, du facteur de Lorentz et de polarisation, établissent clairement que le spinelle est normal. Dans cette étude le tableau 12 est d'un usage commode. La première colonne classe les raies suivant les valeurs de  $(h^2 + k^2 + l^2)$ . Les colonnes suivantes contiennent les coefficients par lesquels on doit multiplier les facteurs atomiques de l'oxygène et de l'atome moyen sur les sites A et B. Par exemple le facteur de structure d'une réflexion (400) est  $F(400) = 4f_o + 2f_B - f_A$  où  $f$  est le facteur atomique de diffusion.

La mesure du rapport d'intensité des raies (422) et (400) est particulièrement sensible à la position des atomes (Bertaut, 1950-1951). Dans le cas du germanate de fer ce rapport serait :

$$\frac{I(422)}{I(400)} = 2,5 \quad \text{dans le cas d'un spinelle normale}$$

0,66	inverse
0,77	désordonné.

La valeur observée dans le cas du germanate de fer est de 2,45, c'est-à-dire très proche de celle calculée dans le cas d'un spinelle normal.

On constate également l'extinction des raies  $f$  (cf. tableau II) ce qui confirme que ce germanate est bien un spinelle normal.

Le paramètre  $u$  de position des atomes d'oxygène déterminé par la méthode des moindres carrés est 0,375, c'est-à-dire correspond à un parquetage cubique compact et régulier des atomes d'oxygène. (C'est la valeur  $3/8$  qui a été adoptée pour le tableau 12.)

## Cas du germanate de magnésium.

Le procédé de préparation déjà décrit conduit à un produit très mal cristallisé, car sur le diagramme Debye-Scherrer n'appar-

TABLEAU II.

Facteurs de structure calculés et observés pour l'orthogermanate de fer,  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ .

$hkl$	$F_{calc}$	$F_{obs}$	$hkl$	$F_{calc}$	$F_{obs}$
111.....	0	0	533.....	2,4	2,4
220.....	2,4	2,6	622.....	1,0	0,8
311.....	3,2	3,3	444.....	1,2	1,1
(222).....	1,0	1,7	(551, 711).....	0,2	0
400.....	2,6	2,7	642.....	1,7	1,7
(331).....	0,1	0	731, 553.....	2,1	2,1
422.....	2,1	2,2	800.....	4,4	3,9
511, 333.....	2,7	2,8	(733).....	0,3	0
440.....	5,7	5,6	822, 660.....	1,6	1,5
(531).....	0,2	0	555, 715.....	2,0	1,7
620.....	2,0	1,9			

Dans les cas de superpositions, une valeur moyenne a été adoptée, les indices entre parenthèses n'ont pas été utilisés dans le calcul de moindres carrés :  
 On a :  $R = \frac{\sum [ |F_{calc}| - |F_{obs}| ]}{\sum |F_{obs}|} = 0,06$ .

TABLEAU I2.

Classement des réflexions d'un composé du type spinelle.

CATÉGORIES	$h^2 + k^2 + l^2$	O	SITES A	SITES B
a.....	$32n$	4	1	2
b.....	$16n + 11$		$\sqrt{2}/2$	1
c.....	$16(2n + 1)$	4	- 1	2
d.....	$32n + 12$	- 4		2
e.....	$16n + 8$		1	
f.....	$16n + 3$		$-\sqrt{2}/2$	1

raissent que deux halos caractéristiques des matières amorphes. Ce n'est qu'après un recuit prolongé à 650° C que le diagramme caractéristique du spinelle apparaît. La maille mesurée est  $a = 8,26 \text{ \AA}$ .

Nous pensons que la mesure de R. Roy ( $a = 8,255 \text{ \AA}$ ) est plus précise, car les raies que nous avons mesurées sont encore très larges, indiquant un domaine cristallin cohérent de 100 Å environ (mesuré à partir de la réflexion 311). Le rapport des intensités des raies (400) et (422) est :

$$\frac{I(400)}{4(422)} = 1,7.$$

Les rapports calculés pour un spinelle normal, inverse et désordonné sont respectivement 1,67, 6,67 et 3,33. On peut donc conclure que  $\text{GeMg}_2\text{O}_4$  est un spinelle normal.

La forme spinelle se conserve à 800° C, mais un recuit prolongé à 900° C fait apparaître les raies de la forme olivine tandis que les raies du spinelle deviennent floues.

La température de transformation est donc certainement inférieure à celle donnée par R. Roy (1005° C).

Cette transformation olivine-spinelle est irréversible.

b) *Les germanates du type olivine.*

Rappelons brièvement les principales caractéristiques de ce type de structure dont le représentant le plus connu est le silicate de magnésium ( $\text{SiO}_4\text{Mg}_2$ ). La maille orthorhombique contient quatre molécules et appartient au groupe d'espace  $D_{2h}^{16}$ .

Les quatre atomes de silicium se trouvent au centre de tétraèdres d'oxygène tandis que les huit atomes de magnésium ont des voisins octaédriques presque réguliers.

Les positions atomiques sont les suivantes :

4 Si	en 4 (c)	$\pm (u, v, 1/4; 1/2 - u, v + 1/2, 1/4)$	avec $u = 0,375$ $v = 0,083$
4 Mg <sub>I</sub>	en 4 (c)	.....	avec $u = 0,0$ $v = 0,28$
4 Mg <sub>II</sub>	en 4 (a)	$0, 0, 0; 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 1/2$ .	
4 O <sub>I</sub>	en 4 (c)	$\pm (u, v, 1/4; 1/2 - u, 1/2 + v, 1/4)$	avec $u = -0,25$ $v = 0,08$
4 O <sub>II</sub>	en 4 (c)	.....	avec $u = 0,25$ $v = 0,42$
8 O <sub>III</sub>	en 8 (d)	$\pm (x, y, z; x + 1/2, 1/2 - y, \bar{z}; x, y, 1/2 - z; x + 1/2, 1/2 - y, z + 1/2; )$	avec $x = 0,25$ $y = 0,17$ $z = 0,00$

Les paramètres de position donnés ici sont ceux calculés pour le silicate de magnésium.

*Paramètres et structures.*

Nous avons décrit plus haut la préparation des deux germanates de manganèse et de calcium. Leurs principales caractéristiques cristallographiques : mailles, volumes moléculaires et densités aux rayons X sont réunies dans le tableau ci-dessous. Nous y avons joint les

mesures de R. Roy sur le germanate de magnésium.

Le tableau 13 donne le dépouillement d'un diagramme de germanate de manganèse.

Les dimensions de la maille rendent l'indexation incertaine au-delà de la raie (1 3 4) les superpositions possibles devenant alors trop nombreuses.

En l'absence de monocristaux, la détermination des paramètres de position est rendue difficile. Il y a cependant tout lieu de croire que ces paramètres sont très voisins de ceux des silicates correspondants.

En résumé le germanium se comporte dans ces substitutions d'une manière tout à fait analogue au silicium dans le cas des germanates de béryllium, de zinc, de manganèse, de calcium et dans la forme haute température du germanate de magnésium.

Dans le cas des germanates spinelles il semble se comporter d'une manière analogue au titane, mais sa préférence pour les sites tétraédriques conduit à la formation de spinelles normaux à la différence des titanates spinelles. Nous verrons plus tard lors de l'étude des solutions solides de germanates spinelles et de ferrites spinelles que le voisinage tétraédrique du germanium n'est pas une règle absolue et qu'il peut parfois se trouver sur des sites octaédriques.

FORMULES ..	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$V_m$	$D_x$
GeMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ...	4,915 Å	10,295 Å	6,020 Å	76,1 Å <sup>3</sup>	4,016
GeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ...	5,04	10,7	6,26	84,4	4,82
GeCa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ...	5,25	11,4	6,82	102,0	3,50

TABLEAU 13.

**Dépouillement  
d'un diagramme Debye-Scherrer  
de germanate de manganèse ( $\text{GeO}_4\text{Mn}_2$ ).**

 Radiation :  $\lambda \text{ Fez}_1 \alpha_2$ .

$h.k.l$	$I_{obs}$	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$
0.2.0	m—	0,0344	0,0329
0.2.1	F	0,0578	0,0568
1.0.1	f	0,0624	0,0609
1.1.1	m	0,0713	0,0691
1.2.0			0,0699
0.0.2	m	0,0974	0,0956
1.3.0	F	0,1126	0,1111
1.3.1	F	0,1368	0,1350
1.1.2	F	0,1427	0,1408
2.1.1	m+	0,1817	0,1801
1.3.2	f	0,2071	0,2067
0.4.2	f	0,2290	0,2273
1.5.0	m	0,2443	0,2428
2.4.0	F	0,2782	0,2797
2.2.2			0,2765
2.4.1	m	0,3050	0,3036
0.6.1	f	0,3208	0,3203
1.3.3	m+	0,3269	0,3262
0.4.3	f	0,3470	0,3468
0.0.4	m	0,3832	0,3824
0.6.2	F	0,3928	0,3919
3.3.0	f	0,4075	0,4071
1.7.0	f	0,4412	0,4403
3.2.2	m	0,4620	0,4615
1.3.4	m	0,4934	0,4935

## c) Étude des transitions

 dans les solutions solides du type  $\text{GeO}_4\text{M}_{2-x}\text{N}_x$ 

Les germanates de formule générale  $\text{GeO}_4\text{M}_2$ , pouvant selon la nature de l'ion M, appartenir à trois types de structure, il était intéressant d'étudier le passage d'un type de structure à l'autre dans une série de solutions solides du type  $\text{GeO}_4\text{M}_{2-x}\text{N}_x$ . Pour ce faire, nous avons préparé les trois séries suivantes :

- a)  $\text{GeO}_4\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x$
- b)  $\text{GeO}_4\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x$
- c)  $\text{GeO}_4\text{Ni}_{2-x}\text{Mg}_x$

La première série permettant d'observer la transition spinelle-phénacite, les deux dernières la transition spinelle-olivine.

Les préparations sont identiques à celles des germanates purs déjà décrits.

 I) La transition spinelle-phénacite  
( $\text{GeO}_4\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x$ ).

Pour  $0 < x < 1$ , domaine correspondant à l'entrée du zinc dans la maille du germanate de cobalt, on observe une légère et régulière augmentation de la maille (tableau 14). Pour  $1 < x < 2$ , le domaine est biphasé sans variation détectable des deux phases en présence : l'une correspondant au spinelle limite  $\text{GeO}_4\text{ZnCo}$ , l'autre à la forme phénacite  $\text{GeO}_4\text{Zn}_2$ .

Dans le domaine spinelle les mesures des diagrammes Debye-Scherrer montrent une augmentation de l'intensité des raies (111), (222) et (622) en fonction de  $x$ . Cela signifie que le pouvoir diffusant des sites B augmente. Par les seules mesures d'intensités on ne peut préciser s'il s'agit d'une migration sur ces sites du germanium ou du zinc. Il semble cependant plus probable que la substitution cobalt-zinc se fasse sur les sites B, le germanium restant sur les sites A, car les rayons ioniques de Zn et de Co sont très voisins.

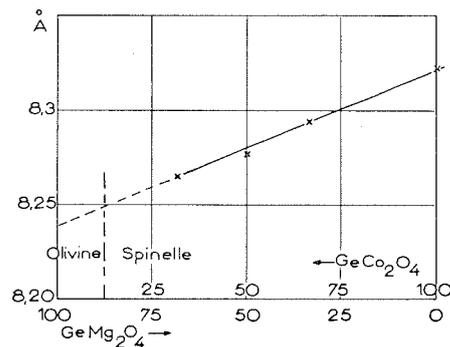
Ainsi dès que le rapport Zn/Co est supérieur à l'unité, le zinc tend à prendre la coordination tétraédrique qui est la sienne dans le cas de la structure phénacite.

## II) La transition spinelle-olivine.

 a)  $\text{GeO}_4\text{Co}_{2-x}\text{Mg}_x$ .

Tous les échantillons étudiés dans cette série ont été trempés à  $950^\circ\text{C}$ . Les résultats indiqués ici ne sont donc valables que pour cette température.

La transition spinelle-olivine se produit pour  $1,5 < x < 1,67$ .


 FIG. 4. — Transition olivine-spinelle.  
Paramètres de  $\text{GeCo}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ .

Pour  $0 < x < 1,5$  : l'introduction du magnésium est mise en évidence par la diminution de la maille spinelle (fig. 4).

Pour  $1,5 < x < 2$  : on observe une seule phase du type olivine.

La possibilité de substitution isomorphe existe donc aux deux extrémités du diagramme.

Les mesures d'intensité effectuées sur les raies (622) et (422) en fonction de  $x$  montrent que le germanium reste sur les sites A (intensité constante de la réflexion 422) alors que le magnésium va sur les sites B (diminution d'intensité très marquée de la réflexion 622).

On peut remarquer que la transition se produit au voisinage de la limite inférieure de stabilité des germanates spinelles ( $a = 8,23 \text{ \AA}$ ).



Les préparations sont ici plus délicates et nécessitent des recuits prolongés à  $1000^\circ \text{C}$ .

Pour  $x > 1,5$  les raies caractéristiques d'une phase du type olivine apparaissent. La maille du spinelle ne varie pratiquement pas ( $a = 8,23$ ). La disparition progressive de la raie (222) et l'affaiblissement considérable de la raie (622) mettent en évidence l'entrée du magnésium sur les sites B.

Ni) la répartition des moments magnétiques est la suivante :

Sites .....	A	B	B
Atomes .....	Fe	Fe	M
Directions des moments .....	$\rightarrow$	$\leftarrow$	$\leftarrow$

de sorte que le moment résultant est celui de l'ion M ( $\sigma_M$ ).

Les germanates spinelles sont normaux (Ge en A et M en B). Dans une solution solide de formule  $(\text{Fe}_2\text{MO}_4)_{1-x}(\text{GeM}_2\text{O}_4)_x$  on pourrait s'attendre à une distribution des moments conduisant à une aimantation à saturation donnée par :

$$\sigma_0 = (1-x)\sigma_M + 2x\sigma_M = (1+x)\sigma_M \quad [1]$$

c'est-à-dire supérieure à celle du ferrite pur.

C'est pour vérifier cette équation que nous avons préparé quelques séries de ferrogermanates.

*Préparation et étude cristallographique.*

Nous distinguerons deux types de ferrogermanates :

- a) les ferrogermanates simples :  $(\text{GeM}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{MO}_4)_{1-x}$ .

TABLEAU 14.

Le système germanate de cobalt-germanate de zinc ( $\text{GeCo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ )

$x$	0	1/2	1	$x > 1$
mailles	spinelle $a = 8,322$	spinelle $a = 8,335$	spinelle $a = 8,350$	2 phases a) spinelle $a = 8,350$ b) phénacite $a = 8,74$ $\alpha = 107^\circ 45'$

d) *Les ferrogermanates.*

L'étude des ferrogermanates (solutions solides de ferrites spinelles et de germanates spinelles) était intéressante au point de vue magnétique. En effet la théorie du ferrimagnétisme de L. Néel appliquée aux spinelles (1948, 1949, 1950) est essentiellement basée sur le fait que les moments magnétiques des sites A sont opposés à ceux des sites B. Ainsi dans un ferrite spinelle inverse  $\text{Fe}_2\text{MO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ,

- b) les ferrogermanates mixtes :  $(\text{GeM}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{NO}_4)_{1-x}$ .

Sauf indications spéciales les produits ont été préparés par chauffage des mélanges ferrites + germanates à  $950^\circ \text{C}$  suivi d'une trempe.

Dans le cas des trois séries de ferrogermanates simples ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$  et  $\text{Fe}$ ) le paramètre  $a_0$  varie régulièrement en fonction de  $x$ . Nous donnons (fig. 5, tableau 15) les résultats obtenus dans le cas du cobalt.

TABEAU 15.

Les solutions solides germanates de cobalt-ferrite de cobalt  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{CoO}_4)_{1-x}$ .

$x$	1,00	0,875	0,750	0,500	0,250	0,00
$a$ (Å)	8,322	8,332	8,344	8,365	8,379	8,388

L'étude des *ferrogermanates mixtes* est plus complexe. Elle a été effectuée dans les deux cas suivants :

- a) M = Co      N = Zn
- b) M = Co      N = Mg

La non-existence d'un spinelle  $\text{GeO}_4\text{Zn}_2$  et le dimorphisme de  $\text{GeO}_4\text{Mg}_2$  permettent de s'attendre à l'apparition de lacunes de miscibilité.

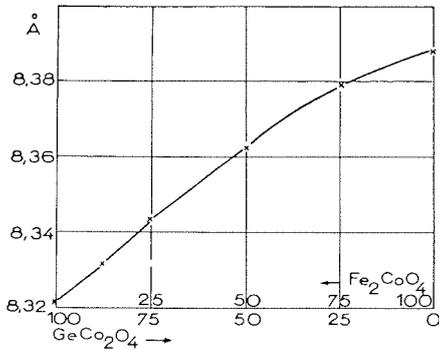


Fig. 5. — Ferrogermanates simples. Paramètres de  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{CoO}_4)_{1-x}$ .

I) Germanate de cobalt-ferrite de zinc  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{ZnO}_4)_{1-x}$ .

Pour  $0 < x < 0,5$  le paramètre  $a_0$  diminue selon une loi de Vegard (fig. 6).

Pour  $x > 0,5$  on observe deux phases dont les paramètres restent constants. Les mesures d'intensités effectuées sur les diagrammes Debye-Scherrer montrent que l'une de ces phases est du germanate de cobalt presque pur et que l'autre correspond sensiblement à la composition  $x = 0,58$  (tableau 16).

Le diagramme est le même pour les produits trempés ou refroidis lentement. On peut donc supposer que dans la solution solide les ions occupent les mêmes sites que dans les consti-

tuants : c'est-à-dire que germanium et zinc occupent les sites tétraédriques. Le fait que la décroissance de  $a_0$  est linéaire pour  $0 < x < 0,5$  confirme ce point de vue.

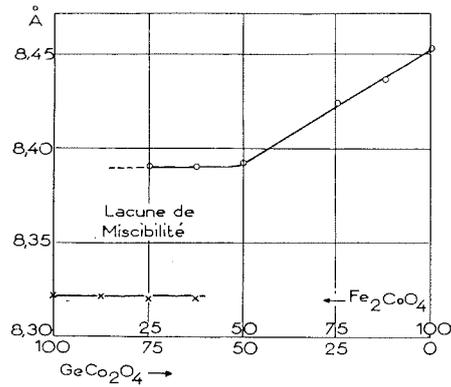


Fig. 6. — Ferrogermanates mixtes. Paramètres de  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{ZnO}_4)_{1-x}$ .

II) Germanate de cobalt-ferrite de magnésium  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{MgO}_4)_{1-x}$ .

Les phénomènes sont ici assez complexes et les variations d'intensité observables sur les diagrammes Debye-Scherrer trop faibles pour en permettre une interprétation quantitative.

Pour  $0 < x < 0,6$  on observe une seule phase spinelle dont la maille varie d'une manière peu uniforme.

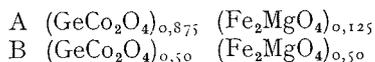
Pour  $x > 0,5$  on observe deux phases : l'une correspondant sensiblement à  $x = 0,5$ , l'autre au germanate ayant dissout un peu de ferrite ( $x = 7/8$ ).

La figure 7 donne l'allure du phénomène dans le cas des échantillons trempés (courbe en traits interrompus) et des échantillons lentement refroidis (courbe en traits continus).

Le tableau 17 chiffre les variations de ces paramètres en fonction de  $x$ . Les différences observées dans ces deux cas peuvent s'interpréter par un désordre des cations, le magné-

sium ne tendant à se placer sur les sites B qu'aux basses températures comme c'est le cas dans le ferrite de magnésium.

Les phases limites dans les domaines biphasés sont :



L'ensemble de ces résultats montre qu'en général dans le cas d'une lacune de miscibilité, la solubilité du ferrite dans le germanate est faible alors que la solubilité du germanate dans le ferrite est grande.

Résultats magnétiques.

Les figures 8 et 9 donnent les courbes de variation de l'aimantation à saturation absolue en magnétons de Bohr, par molécule, dans le cas des trois séries de ferromanates simples.

Sur la figure 8 la courbe (a) est celle correspondant aux échantillons trempés, la courbe

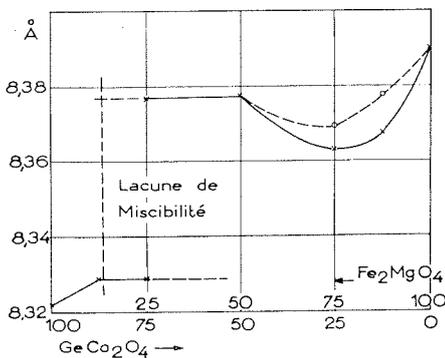


FIG. 7. — Ferromanates mixtes.  
 Paramètres de  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{MgO}_4)_{1-x}$ .

TABLEAU 16.

Le système germanate de cobalt-ferrite de zinc  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{ZnO}_4)_{1-x}$ .

$x$ .....	1,0	0,875	0,750	0,625	0,500	0,250	0,125	0,0
$a_A$ .....	8,322	8,321	8,312	8,316	une seule phase			
$a_B$ .....		8,376	8,391	8,389	8,392	8,424	8,437	8,452
A/B.....		2,5	0,25	0,10				

Légende : A/B = rapport d'intensité des phases.  
 A =  $\text{GeCo}_2\text{O}_4$  presque pur.  
 B =  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_{0,58} (\text{Fe}_2\text{ZnO}_4)_{1,42}$

TABLEAU 17.

Le système germanate de cobalt-ferrite de magnésium  $(\text{GeCo}_2\text{O}_4)_x(\text{Fe}_2\text{MgO}_4)_{1-x}$ .

I. — Préparations refroidies lentement.

$x$ .....	1,0	0,875	0,750	0,500	0,250	0,125	0,0
$a_A$ .....	8,320	8,329	8,32				
$a_B$ .....			8,378	8,378	8,63	8,367	8,39

II. — Préparations trempées.

$x$ .....	0,875	0,750	0,580	0,500	0,250	0,125
$a_A$ .....	8,320	8,320	8,320			
$a_B$ .....		8,37	8,38	8,376	8,369	8,378

(b) celle correspondant aux échantillons lentement refroidis. Les portions en traits interrompus correspondent à des valeurs de  $\sigma_0$  déterminées avec moins de précision.

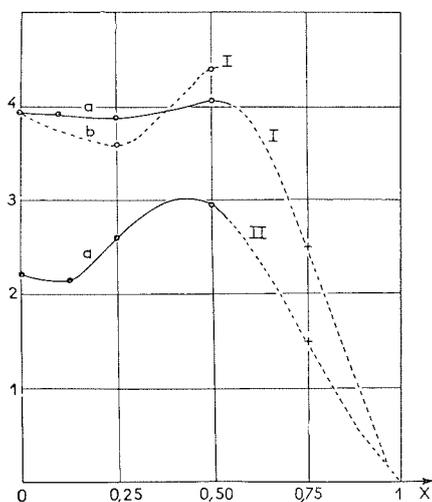


FIG. 8. — Aimantation spontanée des ferrogéranates de Co (I) et Ni (II).

Courbe a : trempe de 950°C  
 Courbe b : refroidissement lent.

Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir d'après l'équation [I] l'aimantation à saturation n'augmente pas initialement avec  $x$ . Elle diminue jusqu'à une valeur de  $x = 0,20$  environ puis augmente pour atteindre un

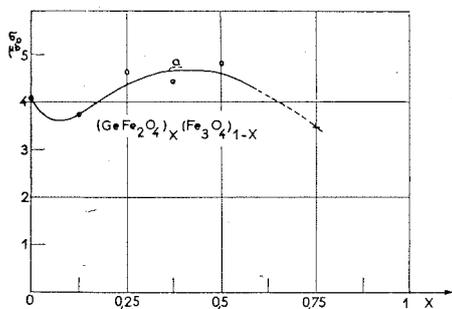


FIG. 9. — Aimantation spontanée des ferrogéranates de Fer.

Courbe a : trempe de 950°C.

maximum vers  $x = 0,50$ . Un refroidissement lent des échantillons accentue le phénomène qu'on ne peut donc attribuer à un effet de désordre.

Il faut donc admettre qu'aux faibles concentrations de germanate, le germanium ait une préférence pour les sites octaédriques et qu'on ne retrouve le schéma de l'hypothèse initiale qu'aux concentrations supérieures à  $x = 0,25$ .

Si on appelle  $z$  la fraction de germanium qui se trouve sur les sites B (octaédriques), la contribution à l'aimantation, fournie par le germanate est alors donnée par :

$$x(2 - 2z)\sigma_M$$

celle fournie par le ferrite :

$$(1 - x)\sigma_M$$

de sorte que l'aimantation totale sera donnée par :

$$\sigma^0 = [1 + x(1 - 2z)]\sigma_M \quad (\text{II})$$

Aux faibles concentrations ( $x < 0,25$ ) le terme  $(1 - 2z)$  sera négatif puisque le germanium préfère les octaèdres, ainsi  $\sigma_0$  décroît.

Aux plus fortes concentrations ( $x > 0,25$ ) le germanium préfère les tétraèdres et  $\sigma_0$  croît avec  $x$ .

Pour les concentrations supérieures ( $x > 0,50$ ) le moment décroît à nouveau du fait de la dilution des ions porteurs de moments qui provoque une diminution des interactions.

La précision des mesures photométriques effectuées sur les diagrammes Debye-Scherrer n'est pas suffisante pour permettre de vérifier le passage du germanium sur les sites octaédriques.

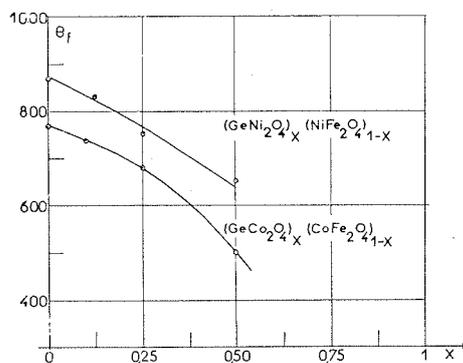


FIG. 10. — Points de Curie des ferrogéranates de Co et Ni.

La figure 10 donne les variations du point de Curie pour deux séries de ferrogéranates.

II. — ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU GROUPEMENT ( $\text{SiO}_4$ )  
PAR DES GROUPEMENTS ( $\text{XO}_4$ )  
DANS QUELQUES CLASSES D'ORTHOSILICATES

1) HISTORIQUE

Les ions  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{S}^{6+}$  et  $\text{I}^{7+}$  sont par leurs tailles comparables à l'ion  $\text{Si}^{4+}$ . De plus leur voisinage oxygène est toujours tétraédrique. La littérature signale quelques cas de substitutions totales ou partielles des groupements ( $\text{SiO}_4$ ) d'un silicate par des groupements ( $\text{XO}_4$ ) tétraédriques avec  $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{Cr}, \text{S}$  et  $\text{I}$  avec conservation de la structure du silicate.

Dans le cas des ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , et  $\text{Ga}^{3+}$  dont le voisinage oxygène est tantôt tétraédrique, tantôt octaédrique, de telles substitutions sont beaucoup plus rares.

Nous allons passer en revue les substitutions de ce genre déjà réalisées soit dans la nature, soit en laboratoire pour chacun de ces groupements.

A) SUBSTITUTION DES GROUPEMENTS ( $\text{SiO}_4$ )  
PAR DES GROUPEMENTS ( $\text{PO}_4$ ).

1) L'exemple le plus remarquable est fourni par quatre phosphates de métaux trivalents :  $\text{PO}_4\text{Al}$ ,  $\text{PO}_4\text{Fe}$ ,  $\text{PO}_4\text{Ga}$  et  $\text{PO}_4\text{B}$  isomorphes de  $\text{SiO}_2$ . Certains de ces composés possèdent même plusieurs variétés allotropiques en tous points comparables aux diverses variétés cristallines de  $\text{SiO}_2$ .

Ainsi :

$\text{BPO}_4$  présente une variété low quartz (Schulze, 1934), une variété low cristobalite,

$\text{PO}_4\text{Al}$  présente toute les variétés allotropiques de  $\text{SiO}_2$  (Huttenlocher, 1935).

$\text{PO}_4\text{Ga}$  présente une variété low quartz (Shafer et Roy, 1956), une variété low cristobalite (Mooney, 1956), une variété high cristobalite (Mooney, 1956).

$\text{PO}_4\text{Fe}$  présente une variété low quartz (Shafer et Roy, 1956), une variété high quartz (Caglioti, 1935).

On a ici une substitution du type :



2) un autre exemple est fourni par le phosphate d'yttrium, le phosphate de scandium et certains phosphates des terres rares.

$\text{PO}_4\text{Y}$  et  $\text{PO}_4\text{Sc}$  sont isomorphes du zircon  $\text{SiO}_4\text{Zr}$  (Strada et Schwendimann, 1934), (Mooney, 1956).

Quelques phosphates des terres rares  $\text{PO}_4\text{T}$  ( $\text{T} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}$ ) sont isomorphes de l'huttonite  $\text{SiO}_4\text{Th}$  monoclinique (Mooney, 1950).

On a ici une substitution du type :



3) enfin quelques exemples fournis par des composés naturels.

La triphylite  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$  isomorphe de l'olivine  $\text{SiO}_2\text{Mg}_2$ ,

Le pyrophosphate de  $\text{Mg}$  :  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$  isomorphe de la thortveitite  $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Y}_2$ ,

La libethenite  $\text{PO}_4\text{Cu}(\text{CuOH})$  isomorphe de l'andalousite  $\text{SiO}_4\text{Al}(\text{AlO})$ ,

L'herderite  $\text{PO}_4\text{Be}(\text{F}, \text{OH})\text{Ca}$  isomorphe de la datolite  $\text{SiO}_4\text{B}(\text{OH})\text{Ca}$  [Eitel (1954)].

B) SUBSTITUTIONS DES GROUPEMENTS ( $\text{SiO}_4$ )  
PAR DES GROUPEMENTS ( $\text{VO}_4$ ).

Ici le seul exemple est fourni par la série des vanadates d'yttrium et de terres rares tous isomorphes du zircon on a ici une substitution du type :

$\text{Si}^{4+} + \text{Zr}^{4+} = \text{V}^{5+} + \text{T}^{3+}$  avec  $\text{T} =$  Terre rare ou yttrium (Watt, Rachfad, Milligan, 1949).

C) SUBSTITUTIONS DES GROUPEMENTS ( $\text{SiO}_4$ )  
PAR DES GROUPEMENTS ( $\text{AsO}_4$ ).

1) on retrouve tout d'abord des substitutions du type :



conduisant à des composés du type  $\text{ABO}_4$  isomorphes de certaines variétés de  $\text{SiO}_2$ .

Ainsi :

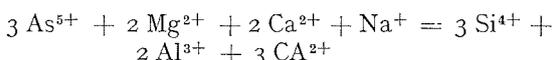
$\text{BaAsO}_4$  est isomorphe de la low cristobalite (Schulze, 1934).

$\text{AlAsO}_4$  est isomorphe du low quartz (Schulze, 1934) ;

2) un arséniate naturel la berzéliite isomorphe des grenats.

$(\text{AsO}_4)_3\text{Mg}_2\text{Ca}_2\text{Na}$  isomorphe de  $(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_2\text{Ca}_3$  (Bubeck, 1934).

la substitution plus complexe est ici de la forme :



3) il faut encore signaler :

L'arséniate d'yttrium  $\text{AsO}_4\text{Y}$  isomorphe du zircon (Strada et Schwendemann, 1934) et quelques arséniates plus complexes :

La titasite et la durangite  $\text{MgCa}_4(\text{AsO}_4/\text{F})$  et  $\text{NaAl}(\text{AsO}_4/\text{F})$  isomorphe de la titanite  $\text{TiCa}(\text{SiO}_4/\text{O})$  (Eitel, 1954).

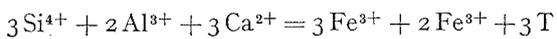
#### D) SUBSTITUTIONS DES GROUPEMENTS $(\text{SiO}_4)$ PAR DES GROUPEMENTS $(\text{CrO}_4)$ , $(\text{SO}_4)$ et $(\text{IO}_4)$ .

Les exemples ici sont extrêmement rares on ne peut citer que : le chromate de calcium  $\text{CrO}_4\text{Ca}$  isomorphe du zircon  $\text{SiO}_4\text{Zr}$  et la salesite  $\text{CuIO}_4\text{H}$  isomorphe de l'olivine  $\text{SiO}_4\text{Mg}_2$

Dans le cas des ions  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ga}^{+++}$  et  $\text{Ti}^{+++}$  dont les voisinages oxygène sont tantôt octaédriques, tantôt tétraédriques les exemples sont beaucoup plus rares sauf dans le cas des alumino-silicates dont nous ne parlerons pas ici.

Dans la littérature on ne trouve que deux exemples de substitutions de groupements  $(\text{SiO}_4)$  par des groupements  $(\text{FeO}_4)$  :

le premier est fourni par un minéral complexe : la cronstedtite et encore il ne s'agit là que d'une substitution partielle (Berman, 1957). Le second exemple beaucoup plus important est celui des ferrites des terres rares à structure grenat. Ici la substitution est du type :



ou plus simplement :



on aboutit à des composés  $\text{Fe}_5\text{T}_3\text{O}_{12}$  isomorphes des grenats naturels  $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{O}_{12}$  (grossularite) (Bertaut et Forrat, 1955). Des substitutions identiques sont possibles avec Al et Ca (Yoder et Keith, 1951) (Bertaut et Forrat, 1956).

On a signalé une substitution de silicium par du titane dans certains grenats (Machatschki, 1930 et 1938).

#### 2) SUBSTITUTION DES GROUPEMENTS $(\text{SiO}_4)$ DANS LE CAS DU ZIRCON

Nous avons vu que les types suivants de substitutions étaient déjà connus dans ce type de structure :

a) *Substitution des groupements  $(\text{SiO}_4)$  par des groupements  $(\text{AsO}_4)$*



b) *Substitution des groupements  $(\text{SiO}_4)$  par des groupements  $(\text{PO}_4)$*



c) *Substitution des groupements  $(\text{SiO}_4)$  par des groupements  $(\text{VO}_4)$*



d) *Substitution des groupements  $(\text{SiO}_4)$  par des groupements  $(\text{CrO}_4)$ .*

Ici un seul exemple est connu : le chromate de calcium  $(\text{CrO}_4\text{Ca})$  :



Nous avons réussi à montrer que les substitutions du type :



conduisent aussi dans des domaines bien déterminés à des structures du type zircon. Les domaines respectifs de stabilité des arsénates et des phosphates de terres rares à structure zircon ont été déterminés.

Dans la série des vanadates des terres rares nous avons obtenu un terme jusqu'alors inconnu : le vanadate de cérium.

A) LES ARSÉNIATES DES TERRES RARES  
A STRUCTURE ZIRCON.

Préparations.

La méthode de préparation qui nous a conduit aux meilleurs résultats consiste à précipiter l'arséniat en partant d'une solution neutre du nitrate de la terre rare dans laquelle on verse lentement une solution diluée d'arséniat de sodium. Le précipité obtenu est calciné longuement à des températures variables de 650° C à 850° C suivant son état de cristallisation (A. Durif et F. Forrat, 1957).

Les composés suivants ont été préparés par cette méthode :  $\text{As}_4\text{OYb}$ ,  $\text{AsO}_4\text{Er}$ ,  $\text{AsO}_4\text{Dy}$ ,  $\text{AsO}_4\text{Gd}$ ,  $\text{AsO}_4\text{Sm}$  et  $\text{AsO}_4\text{Nd}$ .

Identification des produits obtenus.

Les diagrammes Debye-Scherrer des produits obtenus montrent que les arsénates d'ytterbium, d'erbium, de dysprosium, de gadolinium et de samarium cristallisent dans le type zircon. L'arséniat de néodyme n'appartient pas à ce type de structure.

Le tableau 18 rassemble les principales caractéristiques cristallographiques de ces cinq composés du type zircon : mailles, volumes moléculaires, densités aux rayons X, et poids moléculaires.

Le tableau 19 donne les distances interatomiques dans ces composés.

Le fait que l'arséniat de néodyme ne cristallise pas dans ce type de structure permet de définir avec une assez bonne précision le domaine d'existence des arsénates des terres rares à structure zircon par la condition :

rayon ionique de T < rayon ionique du néodyme, c'est-à-dire :

$$\text{rayon ionique de T} < 1,07 \text{ \AA}.$$

La figure 11 donne les courbes de variation de  $c$  et  $a$  en fonction des distances T-O calculées d'après les données de Zachariassen (1954) pour un voisinage de huit oxygènes autour de T.

Ces courbes sont continues jusqu'à l'erbium, puis une cassure se produit avec l'arséniat d'ytterbium dont les dimensions mesurées sont très inférieures à celles que l'on pourrait attendre d'après ces courbes. Nous avons vu plus haut que l'arséniat d'yttrium est lui aussi isomorphe d'un zircon. La distance Y-O cal-

culée par la méthode citée ci-dessus est de 2,42 Å. Les dimensions  $a$  et  $c$  de sa maille devraient donc normalement le situer sur les parties continues des courbes de la fig 11 entre l'arséniat de dysprosium et celui d'erbium. Les mesures de Strada et Schwendimann (1934) sont assez éloignées des valeurs auxquelles on serait en droit de s'attendre.

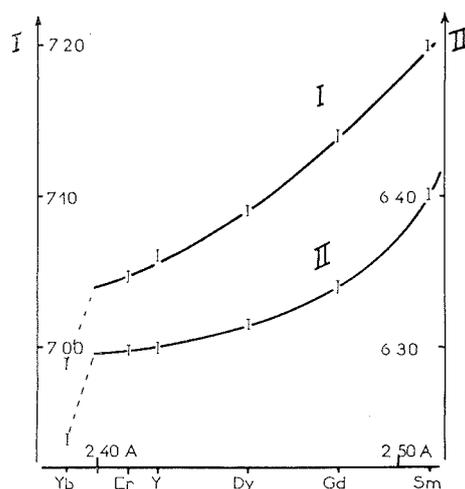


Fig. 11. — Mailles des arsénates des terres rares à structure zircon.

Courbe I : variation de  $a$ .  
 Courbe II : variation de  $c$ .

Nous avons préparé à nouveau cet arséniat par la méthode décrite plus haut. Nos mesures donnent alors pour sa maille :

$$a = 7,06 \text{ \AA} \quad c = 6,30 \text{ \AA}$$

au lieu de :

$$a = 6,89 \text{ \AA} \quad c = 6,269 \text{ \AA}$$

pour les mesures de Strada et Schwendimann.

Ces nouvelles mesures le situent alors correctement sur les courbes entre l'arséniat de dysprosium et celui d'erbium.

La discontinuité observée à partir de l'ytterbium est à rapprocher de celle observée dans la série des vanadates des terres rares mais cette fois au niveau du dysprosium.

Nous ferons plus loin une étude comparative des domaines de stabilité des arsénates, vanadates et phosphates des terres rares à structure zircon ; néanmoins on peut dès maintenant prévoir que les arsénates de terbium, d'euro-

pium, d'holmium, de thulium et de lutecium doivent aussi être isomorphes du zircon. La rareté de ces produits ne nous a pas permis de préparer les arsénates correspondants.

Aucun renseignement n'est connu sur la structure cristalline des autres phosphates des terres rares bien que leur existence soit connue depuis longtemps par les chimistes. L'existence

TABLEAU 18.

**Constantes cristallographiques des arsénates des terres rares à structure zircon.**

FORMULES	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	DENSITÉS CALCULÉES	VOLUMES MOLÉCULAIRES	POIDS MOLÉCUL.
AsO <sub>4</sub> Sm.....	7,20	6,40	0,89	5,77 g/cm <sup>3</sup>	82,8 A <sup>3</sup>	289,34
AsO <sub>4</sub> Gd.....	7,14	6,34	0,89	6,05	80,7	295,81
AsO <sub>4</sub> Dy.....	7,09	6,31 <sub>5</sub>	0,89	6,26	79,4	301,37
AsO <sub>4</sub> Er.....	7,04 <sub>5</sub>	6,30	0,89	6,47	78,1	306,11
AsO <sub>4</sub> Yb.....	6,99	6,24	0,89	6,75	76,2	311,95

TABLEAU 19.

**Distances interatomiques dans les arsénates des terres rares à structure zircon.**

FORMULES	T — O	T — T	T — As <sub>I</sub>	T — As <sub>II</sub>	As — As
AsO <sub>4</sub> Sm.....	2,51	3,94	3,20	3,20	3,94
AsO <sub>4</sub> Gd.....	2,48	3,90	3,17	3,90	3,90
AsO <sub>4</sub> Dy.....	2,45	3,88	3,16	3,88	3,88
AsO <sub>4</sub> Er.....	2,41	3,86	3,15	3,86	3,86
AsO <sub>4</sub> Yb.....	2,39	3,83	3,12	3,83	3,83

Les distances T-O sont les distances calculées d'après Zachariasen pour une coordination de huit oxygènes. Les distances T-T, T-As<sub>I</sub>, T-As<sub>II</sub> et As-As sont les distances effectivement mesurées d'après les données cristallographiques.

La distance la plus généralement admise pour As-O est de 1,63 Å (moyenne de valeurs mesurées dans d'autres types de structure).

**B) LES PHOSPHATES DES TERRES RARES  
A STRUCTURE ZIRCON.**

Les phosphates de lanthane, cérium, néodyme et praséodyme sont bien connus. Les trois premiers sont dimorphes possédant une variété hexagonale (R. C. L. Mooney, 1950) et une variété monoclinique du type monazite (W. Parrish, 1939). Le phosphate de praséodyme n'est connu que sous une seule forme cristalline : la forme monoclinique du type monazite.

de deux phosphates à structure zircon : ceux d'yttrium et de scandium (Strada et Schwendimann, 1934, R. C. L. Mooney, 1956) portait à soupçonner l'existence d'une série de phosphates de terres rares à structure zircon en raison de l'analogie de comportement de ces métaux avec les métaux des terres rares tant au point de vue chimique qu'au point de vue cristallographique.

**Préparations.**

Nous avons préparé par une méthode analogue à celle utilisée pour les arsénates des terres rares déjà décrits les phosphates de gadolinium, dysprosium, erbium et d'ytterbium.

**Identification des produits obtenus.**

Les diagrammes Debye-Scherrer montrent qu'à l'exception du phosphate de gadolinium tous cristallisent dans le type zircon.

Le tableau 20 rassemble les données cristallographiques relatives à ces trois phosphates.

Le tableau 21 donne les distances interatomiques mesurées dans ces composés.

#### Domaine de stabilité des phosphates zircon.

La limite supérieure de stabilité des phosphates des terres rares est donc déterminée par la condition :

Rayon ionique de T < rayon ionique du gadolinium c'est-à-dire :

Rayon ionique de T < 1,02 Å.

Le fait que le phosphate de scandium cristallise dans ce type de structure montre qu'il n'existe pas de limite inférieure, car le rayon ionique du scandium est bien inférieur au rayon ionique de la plus petite des terres rares.

De ce fait on peut prévoir que les phosphates d'holmium, de thulium et de lutecium doivent aussi cristalliser dans ce type de structure.

n'est pas le vanadate de Pr mais le vanadate de cérium.

Le fait que ce terme n'ait pas été obtenu par ces auteurs tient certainement à la méthode de préparation (Calcination d'un mélange de vanadate d'ammonium et de nitrate de terre rare) qui ne permet pas d'obtenir le cérium à l'état trivalent.

Pour préparer ce composé nous avons utilisé comme produit de départ le vanadite de cérium à structure perovskite préparé par Bertaut et Forrat (1956). Nous avons oxydé avec précaution et à basse température ce produit. Dans ces conditions seul le vanadium s'oxyde et prend la valence 5 : on obtient un composé  $V^{5+} C^{3+} O_4$  dont le diagramme Debye-Scherrer est caractéristique d'un composé quadratique du type zircon.

Avec :

$$a = 7,39 \text{ \AA}, \quad c = 6,50 \text{ \AA}, \quad D_x = 4,74 \text{ g/cm}^3, \\ U = 355 \text{ \AA}^3.$$

TABLEAU 20.

#### Constantes cristallographiques des phosphates des terres rares à structure zircon.

FORMULES	a	c	c/a	D <sub>x</sub>	V <sub>m</sub>	P <sub>m</sub>
PO <sub>4</sub> Dy .....	6,916	6,048	0,87 <sub>5</sub>	5,87	289,3	257,44
PO <sub>4</sub> Er .....	6,862	6,008	0,87 <sub>6</sub>	6,12	282,9	262,18
PO <sub>4</sub> Yb .....	6,812	5,973	0,87 <sub>7</sub>	6,38	277,2	268,02

TABLEAU 21.

#### Distances interatomiques dans les phosphates des terres rares à structure zircon.

FORMULES	T—O	P—O	T—T	P—P	T—P <sub>I</sub>	T—P <sub>II</sub>
PO <sub>4</sub> Dy .....	2,45	1,56	3,77	3,77	3,02	3,77
PO <sub>4</sub> Er .....	2,41	»	3,75	3,75	3,00	3,75
PO <sub>4</sub> Yb .....	2,39	»	3,72	3,72	2,98	3,72

#### C) LES VANADATES DES TERRES RARES A STRUCTURE ZIRCON.

Milligan, Watt et Rachford (1949) ont étudié la série des vanadates des terres rares à structure zircon. Leur série s'arrête au praséodyme. Nous avons réussi à montrer que la limite supérieure d'existence de ces composés

La limite d'existence des vanadates des terres rares à structure zircon est donc déterminée par la condition :

rayon ionique de T < rayon ionique du lanthane

c'est-à-dire :

rayon ionique de T < 1,12 Å.

**Conclusions sur les phosphates, arséniates et vanadates des terres rares à structure zircon.**

La substitution :



toujours possible chimiquement conduit sous certaines conditions de tailles d'ions à des composés isomorphes du zircon. Les rayons limites des ions des terres rares sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

<i>Classes</i>	<i>rayon ionique limite</i>
phosphates .....	0,99 Å
arséniates .....	1,05 Å
vanadates .....	1,10 Å

On peut remarquer que la diminution des domaines de stabilité par abaissement de leurs limites supérieures va de pair avec la diminution de la taille des ions pentavalents. Ces limites supérieures semblent conditionnées par le rapport :

$$\frac{\text{Distance terre rare-oxygène}}{\text{Distance } X^{5+} - \text{oxygène}} = \frac{T-O}{X-O}$$

En effet, ces rapports sont pratiquement constants pour les termes limites.

X	X — O	T — O	$\frac{T-O}{X-O}$
P .....	1,58	2,45	1,55
As. ....	1,63	2,51	1,54
V.....	1,66	2,56	1,54

Ce dernier rapport permet donc de fixer une condition à l'existence de composés isomorphes du zircon.

**3) SUBSTITUTION DES GROUPEMENTS (SiO<sub>4</sub>) DANS LE CAS DE L'EULYTYNE**

Nous avons décrit plus haut la structure de l'eulytine, Si<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, lors de l'étude de la substitution des groupements (GeO<sub>4</sub>) au groupements (SiO<sub>4</sub>).

Nous allons maintenant envisager les possibilités de substitutions d'autres groupements

(XO<sub>4</sub>) tétraédriques aux groupements (SiO<sub>4</sub>) de ce silicate.

Les groupements tétraédriques (XO<sub>4</sub>) de tailles comparables aux groupements (SiO<sub>4</sub>) et (GeO<sub>4</sub>) ne possèdent pas les mêmes valences que ces derniers. L'étude de ces remplacements va donc introduire un déséquilibre de valences qu'il faudra compenser par un remplacement plus ou moins total des atomes de bismuth par des atomes métalliques de valences différentes.

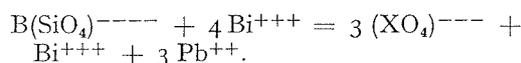
L'étude de ces substitutions va donc se trouver limitée d'une part par la compatibilité des groupements (XO<sub>4</sub>) et d'autre part par le choix des ions pouvant se substituer au bismuth pour rétablir l'équilibre électrostatique.

Nous étudierons tout d'abord les substitutions des groupements (SiO<sub>4</sub>) par les groupements (PO<sub>4</sub>), (AsO<sub>4</sub>) et (VO<sub>4</sub>) trivalents, puis des substitutions plus complexes par des groupements (SO<sub>4</sub>) et (CrO<sub>4</sub>).

**A) PHOSPHATES, ARSÉNIATES ET VANADATES A STRUCTURE EULYTYNE.**

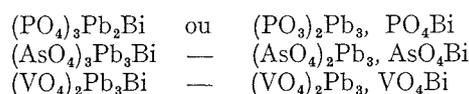
**Schéma de substitution.**

La substitution totale des groupements (SiO<sub>4</sub>) par des groupements trivalents (AsO<sub>4</sub>, VO<sub>4</sub> ou PO<sub>4</sub>) peut se schématiser de la manière suivante :



Le choix de l'ion Pb nous a été dicté par le fait que sa taille est très voisine de celle du bismuth et qu'il admet comme lui un voisinage de six oxygènes.

Les produits hypothétiques correspondant à ce schéma de substitution pourront donc se représenter par les formules suivantes :



**Préparations.**

La méthode qui nous a conduit aux meilleurs résultats consiste à calciner aux alentours de 750° C les mélanges (XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub> + XO<sub>4</sub>Bi pendant 48 heures. Les phosphates, arséniates et vanadates de bismuth étaient préparés par précipitation d'une solution de nitrate de bis-

muth par le sel de sodium correspondant. Le précipité obtenu était lavé très soigneusement puis calciné vers 400°C pour éliminer tout reste d'humidité pouvant gêner les pesées. Le phosphate triplombique était obtenu par précipitation d'une solution d'acétate de plomb par le phosphate disodique. Le précipité obtenu était lavé, calciné vers 600°C puis vérifié aux rayons X.

Les arséniates et vanadates de plomb étaient préparés par calcination des mélanges  $X_2O_5 + 3 PbO$  vers 350°C.

#### Identification des produits obtenus.

Les diagrammes Debye-Scherrer des produits obtenus montrent qu'ils sont tous isomorphes de l'eulytine.

Le tableau 22 donne les principales caractéristiques de ces trois produits : mailles, densités aux rayons X et volume moléculaire.

12 X en 12 (a)

0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2 + 3/8, 0, 1/4;  
1/8, 0, 3/4.

12 Pb + 4 Bi en 16 (c)

x, x, x; 1/2 + x, 1/2 - x,  $\bar{x}$ ; 1/4 +  
x, 1/4 + x; 3/4 + x, 1/4 - x,  
3/4 - x;

48 O en 48 (e)

x, y, z; 1/2 + x, 1/2 - y, z; x, 1/2 +  
y, 1/2 - z; 1/2 - x, y, 1/2 + z;  
1/4 + y, 1/4 + x, 1/4 + z; 3/4 +  
y, 1/4 - x, 3/4 - z; 3/4 - y,  
3/4 + x, 1/4 - z; 1/4 - y, 3/4 - x,  
3/4 + z;

Tous ces composés sont miscibles entre eux, pour étudier leurs solutions solides nous avons réalisé par la méthode de préparation décrite

TABLEAU 22.

#### Composés du type $(XO_4)_3 Pb_3Bi$ isomorphes de l'eulytine.

FORMULES	MAILLES	$D_x$	$V_m$
$(PO_4)_2Pb_3, PO_4Bi$ .....	10,364 Å	6,615	278,3 Å <sup>3</sup>
$(VO_4)_2Pb_3, VO_4Bi$ .....	10,733	6,276	309,1
$(AsO_4)_2Pb_3, AsO_4Bi$ .....	10,668	6,781	303,5

On peut décrire leurs arrangements atomiques comme dans le cas de l'eulytine dans le groupe  $T_d^2-I \bar{4}3d$  avec quatre molécules dans la maille et :

plus haut les six composés du tableau 23 que l'on peut considérer comme les termes intermédiaires des solutions solides deux à deux des trois composés décrits plus haut.

TABLEAU 23.

#### Composés du type $(XO_4)_2(YO_4)Pb_3Bi$ isomorphes de l'eulytine.

FORMULES	MAILLES	$D_x$	$V_m$
$(PO_4)_2Pb_3, VO_4Bi$ .....	10.479 Å	6.516	287,6 Å <sup>3</sup>
$(PO_4)_2Pb_3, AsO_4Bi$ .....	10.470	6.668	286,9
$(VO_4)_2Pb_3, PO_4Bi$ .....	10.609	6.389	298,5
$(VO_4)_2Pb_3, AsO_4Bi$ .....	10.715	6.437	307,6
$(AsO_4)_2Pb_3, PO_4Bi$ .....	10.578	6.711	295,9
$(AsO_4)_2Pb_3, VO_4Bi$ .....	10.692	6.606	305,6

Les figures 12, 13 et 14 donnent les courbes de variation des mailles en fonction de la concentration.

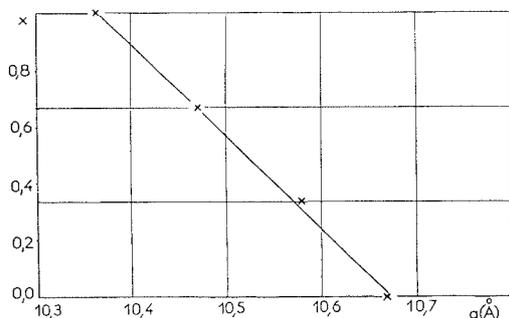


FIG. 12.

Paramètres de  $[(\text{PO}_4)_3\text{Pb}_3\text{Bi}]_x[(\text{AsO}_4)_3\text{Pb}_3\text{Bi}]_{1-x}$

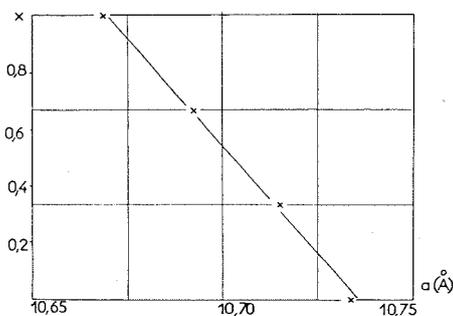


FIG. 13.

Paramètres de  $[(\text{AsO}_4)_3\text{Pb}_3\text{Bi}]_x[(\text{VO}_4)_3\text{Pb}_3\text{Bi}]_{1-x}$ .

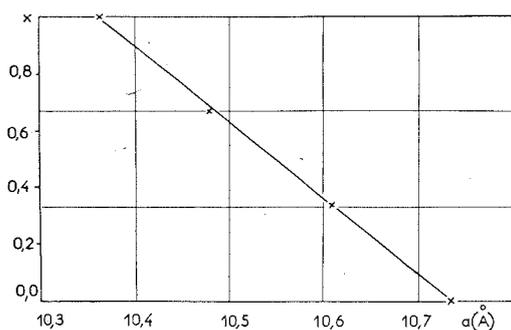


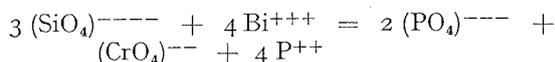
FIG. 14.

Paramètres de  $[(\text{PO}_4)_3\text{Pb}_3\text{Bi}]_x[(\text{VO}_4)_3\text{Pb}_3\text{Bi}]_{1-x}$ .

## B) SUBSTITUTION DES GROUPEMENTS $(\text{SiO}_4)$ PAR DES GROUPEMENTS $(\text{CrO}_4)$ et $(\text{SO}_4)$ .

### PHOSPHO-CHROMATES ET PHOSPHO-SULFATES A STRUCTURE EULYTINE.

La bivalence des groupements  $(\text{CrO}_4)$  et  $(\text{SO}_4)$  nous impose ici le schéma de substitution suivant :

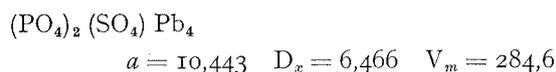
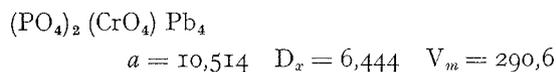


On aura ici des sels de plomb puisque la substitution du bismuth est totale. Par le procédé de préparation décrit plus haut nous avons préparé les deux composés suivants :



dont les diagrammes montrent qu'il s'agit bien de composés cubiques isomorphes de l'eulytine.

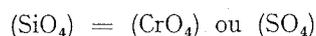
Les mesures donnent pour ces deux produits :



avec une répartition atomique identique à celle décrite plus haut pour les phosphates et vanadates.

Il convient de signaler qu'un fascicule édité par la « Shell Petroleum Company » signale l'existence de deux composés du plomb dont l'analyse chimique correspond sensiblement aux deux composés étudiés ci-dessus. Ces deux composés ont été identifiés dans les résidus de combustion de moteurs à explosion, probablement à la suite d'adjonction de divers produits à base de plomb dans les carburants utilisés.

Les substitutions :



sont donc possibles du moins partiellement. En effet, les conditions de tailles et de coordination imposées aux ions substitués au bismuth rendent difficile sinon impossible un essai de substitution totale des groupements  $(\text{SiO}_4)$  par des groupements  $(\text{CrO}_4)$  et  $(\text{SO}_4)$ .

### Cas des phospho-sulfates.

Dans le cas des composés précédents l'équilibre électrostatique détruit par la substitu-

tion des groupements ( $XO_4$ ) était rétabli par une substitution totale ou partielle des ions  $Bi^{3+}$  par des ions  $Pb^{2+}$ . Ce choix de l'ion  $Pb^{2+}$  était dicté par le fait que son rayon ionique est très voisin de celui du bismuth trivalent et qu'il admet comme lui une coordination de six oxygènes. Il était intéressant de savoir si cette dernière condition était une condition nécessaire de stabilité pour ce type de structure.

Pour cela nous avons préparé une série de phospho-sulfates dérivés du phospho-sulfate de plomb déjà décrit, en substituant à  $SO_4Pb$  d'autres sulfates de métaux bivalents : Sr, Ca, Cd, Mg, Cu, Mn, Zn, Ni et Co dont les rayons ioniques varient de 0,78 Å pour le magnésium à 1,28 Å pour le strontium. Tous ces métaux admettent normalement une coordination de six oxygènes.

#### Préparations.

Les préparations sont ici plus délicates à cause de la facile décomposition à basse température de certains de ces sulfates.

Tous ces composés ont été préparés par calcination des mélanges  $(PO_4)_2Pb_2 + SO_4M$ . Les températures de préparation et leurs durées sont indiquées dans le tableau 24 où sont également réunies les mailles de ces composés, tous isomorphes de l'eulytine.

Cette dernière condition explique l'échec constaté dans la préparation du composé  $(PO_4)_2Pb_3, SO_4Ba$ , car Ba a en général une coordination oxygène supérieure à six.

Nous avons donc montré en utilisant un seul type de silicate, que d'une manière générale, la substitution des groupements  $(SiO_4)$  par des groupements  $(XO_4)$  est possible pourvu que ces groupements soient des tétraèdres réguliers et que l'équilibre électrostatique soit respecté.

#### CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans la *première partie* de ce travail nous avons étudié l'influence de la substitution du silicium par le germanium dans quelques classes d'orthosilicates. Cette étude comparée des silicates et des germanates nous a permis :

a) d'isoler 10 *composés* jusqu'alors inconnus :

$GeO_4Zr$	isomorphe de $CaWO_4$
$GeO_4Ce$	— —
$GeO_4U$	— —
$GeO_4Th_I$	— —
$GeO_4Th_{II}$	isomorphe de $SiZrO_4$
$GeO_4Mn_2$	isomorphe de $SiO_4Mg_2$
$GeO_4Ca_2$	— —
$GeO_4Fe_2$	isomorphe de $Al_2MgO_4$
$GeO_4Co_2$	— —
$(GeO_4)_3Bi_4$	isomorphe de $(SiO_4)_3Bi_4$ .

TABLEAU 24.

#### Les phosphosulfates $(PO_4)_2Pb_3SO_4M$ type du eulytine.

COMPOSÉS DU TYPE $(PO_4)_2Pb_3, SO_4M$			
M	Rayon ionique de M en Å	Traitement thermique	Maille en Å
Sr.....	1,28	24 h à 850°	10,369
Ca.....	1,06	<i>id.</i>	10,296
Cd.....	1,03	<i>id.</i>	10,315
Mg.....	0,78	<i>id.</i>	10,299
Cu.....		24 h à 650°	10,422
Mn.....	0,91	<i>id.</i>	10,258
Zn.....	0,83	<i>id.</i>	10,449
Ni.....	0,78	<i>id.</i>	10,434
Co.....	0,82	<i>id.</i>	10,356

Un ion métallique de taille quelconque peut donc se substituer à un ion  $Bi^{3+}$  ou  $Pb^{2+}$  dans une structure du type eulytine sans amener de déformation détectable, avec cependant une restriction due au fait que cet ion doit pouvoir admettre une coordination octaédrique.

b) d'observer la *première transition du type scheelite-zircon* dans un composé du type  $ABO_4$  ( $GeThO_4$ , p. 291);

c) de constater que *germanates et silicates ne sont pas toujours isomorphes* contrairement aux observations antérieures. Cette remarque nous

semble particulièrement importante, car se basant sur cette isomorphie supposée générale, on utilise fréquemment des substitutions partielles de Si par Ge pour élucider la structure cristalline de certains silicates (cette substitution accroît en effet le pouvoir diffusant des sites porteurs de silicium).

Avant d'utiliser une telle méthode il convient de s'assurer de l'isomorphisme du germanate correspondant au silicate à étudier.

La deuxième partie de ce travail consacrée à l'étude des composés non silicates isomorphes des silicates nous a permis :

a) d'isoler 23 composés nouveaux.

AsO <sub>4</sub> Sm	isomorphe de	SiO <sub>4</sub> Zr
AsO <sub>4</sub> Gd	—	—
AsO <sub>4</sub> Dy	—	—
AsO <sub>4</sub> Er	—	—
AsO <sub>4</sub> Yb	—	—
PO <sub>4</sub> DY	—	—
PO <sub>4</sub> Er	—	—
PO <sub>4</sub> Yb	—	—
VO <sub>4</sub> Ce	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Pb <sub>3</sub> Bi	isomorphe de	(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub>
(AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Pb <sub>3</sub> Bi	—	—
(VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Pb <sub>3</sub> Bi	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )Pb <sub>4</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> )Pb <sub>4</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )MgPb <sub>3</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )NiPb <sub>3</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )CoPb <sub>3</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )CuPb <sub>3</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )SrPb <sub>3</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )CdPb <sub>3</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )MnPb <sub>3</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )ZnPb <sub>3</sub>	—	—
(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )CaPb <sub>3</sub>	—	—

b) de constater que dans le cas des orthosilicates il est toujours possible de faire correspondre à un silicate donné un composé non silicate de structure identique. Une confirmation de ce point de vue est fournie par la découverte des ferrites des terres rares isomorphes des grenats. Il semble donc illogique de faire

de l'étude cristallographique des orthosilicates un chapitre distinct;

c) de mettre en évidence les conditions qui régissent ce genre de synthèses dans le cas des orthosilicates. En effet, ces préparations sont basées sur la conservation de la charpente formée de groupements (XO<sub>4</sub>) tétraédriques. Dans le cas des orthosilicates les groupements (SiO<sub>4</sub>) sont des tétraèdres réguliers ou très peu déformés. La substitution de ces groupements (SiO<sub>4</sub>) devra donc se faire par des groupements (XO<sub>4</sub>) aussi réguliers que possible comme c'est le cas avec  $x = P, As, V, S, Cr$ . Les groupements (WO<sub>4</sub>) et (MoO<sub>4</sub>) qui la plupart du temps se présentent sous la forme de tétraèdres très irréguliers ne se prêtent pas à ce genre de substitution. Ceci explique l'échec toujours constaté des tentatives de substitutions par ces groupements.

Il faut ensuite compenser le déséquilibre de valence apporté par cette première substitution, car à l'exception du gpt(GeO<sub>4</sub>) les gpt(XO<sub>4</sub>) ne sont pas tétravalents. Ce déséquilibre est alors compensé par des substitutions de cations, où l'on s'efforce de choisir pour cation substituant un cation possédant un rayon ionique aussi voisin que possible de celui de l'ion substitué (ex : r. Bi<sup>+++</sup>  $\dagger\dagger$  r. Pb<sup>++</sup>) avec la condition supplémentaire suivante : l'ion substituant doit pouvoir admettre une coordination oxygène identique à celle du substitué. (Ex. : Ba<sup>++</sup> ou K<sup>+</sup> ne peuvent pas se substituer à Bi<sup>+++</sup>, car ils n'admettent qu'exceptionnellement une coordination octaédrique);

d) nous n'avons pas envisagé de semblables substitutions dans d'autres classes de silicates (silicates en chaîne, en feuillets) mais l'existence de composés minéraux non silicates dans lesquels l'étude de la structure a révélé l'existence de tétraèdres soudés par un sommet, une arête ou une face (FeNaO<sub>2</sub>, VO<sub>3</sub>Na...) permet d'entrevoir que de telles synthèses doivent être possibles dans d'autres classes que celles des orthosilicates. Ceci ouvre des horizons nouveaux à de futurs travaux de cristallographie dans les classes de silicates les plus diverses.

## BIBLIOGRAPHIE

- AURIVILLIUS, B. (1949). — *Ark. Kem. Mineral. Geol.*, Sverige, 1, 499.
- BELOV, N. V., BELOVA, E. N., ANDRIANOVA, N. N. et SMIRNOVA, R. F. (1951). — *Dokl. Akad. Nauk*, U. R. S. S., 81, 399.
- BERMAN, H. (1937). — *Amer. Mineral.*, 22, 381.
- BERTAUT, E. F. (1950). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 230, 213 et erratum, 231, 88.
- BERTAUT, E. F. (1951). — *J. Phys. Radium*, Fr., 12, 252.
- BERTAUT, E. F. et DELORME, C. (1954). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 239, 505.
- BERTAUT, E. F. et DURIF, A. (1954). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 238, 2173.
- BERTAUT, E. F. et FORRAT, F. (1956). — *J. Phys. Radium*, Fr., 17, 129.
- BERTAUT, E. F. et FORRAT, F. (1956). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 242, 382.
- BLUM, P. et DURIF, A. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 829.
- BRAGG, W. L. et BROWN, G. B. (1926). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 63, 538.
- CAGLIOTI, V. (1935). — *Rendic. Accad. Lincei*, 22, 146.
- DURIF, A. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 471 et 9, 533.
- DURIF, A. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 245, 1151.
- DURIF, A. et FORRAT, F. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 245, 1636.
- EITEL, W. (1954). — *The Physical chemistry of the silicates*, Chicago University Press.
- GALLITALLI, P. et COLA, M. (1954). — *Lincei Rendic. Sc. fis. nat. nat.*, 17, 172.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1931). — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Klasse*, 184.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1932). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 17, 172.
- HAUPTMANN, H. (1931). — Annotation dans Goldschmidt, 1931.
- HOEKSTRA, H. R. et FUCHS, L. H. (1956). — *Science*, U. S. A., 123, 105.
- HUTTENLOCHER, H. F. (1935). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 90 A, 508.
- LAUBENGAYER, A. W. et MORTON, G. S. (1932). — *J. amer. chem. Soc.*, 54, 2303.
- LIPSON, H. et ROGERS, L. R. E. (1944). — *Philos. Mag.*, G. B., 35, 544.
- MACHATCHSKI, F. (1930). — *Zbl. Min. Geol. Paleont.*, Dtsch., A, 235.
- MACHATCHSKI, F. (1936). — *Naturwissenschaften*, Dtsch., 26, 86.
- MACHATCHSKI, F. (1941). — *Zbl. Min. Geol. Paleont.*, Dtsch., A, 38.
- MENZER, G. (1930). — *Zbl. Min. Geol. Paleont.*, Dtsch., A, 459.
- MENZER, G. (1930). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 76, 454.
- MENZER, G. (1931). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 78, 136.
- MENZER, G. (1931). — *Fortschr. Min.*, Dtsch., 15, 67.
- MENZER, G. (1945). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 106, 34.
- MILLIGAN, W. O., WATT, L. N. et RACHFORD, H. H. (1949). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 53, 227.
- MOONEY, R. C. L. (1948). — *Acta Cryst.*, 1, 163.
- MOONEY, R. L. C. (1950). — *Acta Cryst.*, 3, 195 et 337.
- MOONEY, R. L. C. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 677 et 728.
- MUELLER, H. (1922). — *J. amer. chem. Soc.*, 44, 2493.
- NÉEL, L. (1948). — *Ann. Phys.*, Fr., 4, 137.
- NÉEL, L. (1949). — *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 1, 163.
- NÉEL, L. (1950). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 262, 175.
- O'DANIEL, H. et TSCHUISCHWILI, L. (1942). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 10, 124.
- O'DANIEL, H. et TSCHUISCHWILI, L. (1942). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 104, 348.
- O'DANIEL, H. et TSCHUISCHWILI, L. (1944). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 105, 273.
- PABST, A. (1951). — *Amer. Mineral.*, 36, 60.
- PARRISH, W. (1939). — *Amer. Mineral.*, 24, 651.
- ROMEIJN, F. C. (1953). — *Phil. Res. Rep.*, 8, 304.
- ROY, R. et ROY, D. M. (1954). — *Amer. Mineral.*, 39, 340.
- SAGE, M. et GUILLAUD, C. (1950). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 230, 1751.
- SCHULZE, G. E. R. (1934). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., 24 B, 215.
- SCHUTZ, W. (1936). — *Z. phys. Chem.*, B, Dtsch., 31, 292.
- SHAFFER, C. E. et ROY, R. (1956). — *J. amer. ceram. Soc.*, 39, 330.
- STIEFF, L. R., STERN, T. W. et SCHERWOOD, A. M. (1955). — *Science*, U. S. A., 121, 608.
- STRADA, M. et SCHWENDIMANN, G. (1934). — *Gazz. chim. ital.*, 74, 662.
- VEGARD, L. (1926). — *Philos. Mag.*, G. B., 63, 538.
- WEIL, L., BERTAUT, E. F. et BOCHIROL, L. (1950). — *J. Phys. Radium*, Fr., 11, 206.
- YODER, H. S. et KEITH, M. L. (1951). — *Amer. Mineral.*, 36, 328 et 519.
- ZACHARIASEN, W. H. (1954) dans *The Actinide Elements*, J. J. Katz et J. T. Seaborg, Mac Graw-Hill.

## TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE .....	285
<b>I. ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM DANS QUELQUES TYPES D'ORTHOSILICATES</b>	
INTRODUCTION.....	286
1) ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM DANS LES ORTHOSILICATES $\text{SiO}_4\text{M}$	
A) Les orthosilicates $\text{SiO}_4\text{M}$ .....	286
B) La structure zircon.....	287
C) La substitution du silicium par le germanium dans les orthosilicates du type zircon.....	288
Préparations.....	288
Étude des composés obtenus.....	289
Structure de ces composés.....	290
Cas du germanate de thorium.....	291
2) ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM DANS LE SILICATE DE BISMUTH.....	292
A) Le silicate de bismuth.....	292
B) Synthèse du silicate de bismuth.....	292
C) Substitution du silicium par le germanium.....	292
3) ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DU SILICIUM PAR LE GERMANIUM DANS LES ORTHOSILICATES $\text{SiO}_4\text{M}_2$ ..	293
A) Les silicates $\text{SiO}_4\text{M}_2$ .....	293
B) Substitution du silicium par le germanium dans les silicates $\text{SiO}_4\text{M}_2$ .....	294
1° Historique .....	294
2° Préparations.....	295
3° Étude cristallographique des germanates $\text{GeO}_4\text{M}_2$ .....	295
a) Les germanates spinelles.....	296
b) Les germanates du type olivine.....	298
c) Études des transitions dans les solutions solides du type $\text{GeO}_4\text{M}_{2-x}\text{N}_x$ .....	299
d) Les ferrogermanates .....	300
<b>II. ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION DES GROUPEMENTS <math>(\text{SiO}_4)</math> PAR DES GROUPEMENTS <math>(\text{XO}_4)</math> DANS QUELQUES CLASSES D'ORTHOSILICATES</b>	
1) HISTORIQUE.....	304
2) SUBSTITUTION DES GROUPEMENTS $(\text{SiO}_4)$ DANS LE CAS DU ZIRCON.....	305
A) Les arséniates des terres rares.....	306
B) Les phosphates des terres rares.....	307
C) Les vanadates des terres rares.....	308
3) SUBSTITUTION DES GROUPEMENTS $(\text{SiO}_4)$ DANS LE CAS DE L'EULYTINE.....	309
A) Phosphates, arséniates et vanadates à structure eulytine.....	309
B) Phospho-sulfates et phospho-chromates.....	311
CONCLUSION .....	312

## DEUXIÈME THÈSE

---

### Théories de la croissance cristalline.

Vu,  
Grenoble, le 11 juillet 1958.  
*Le Président de la Thèse,*  
L. NÉEL.

Vu,  
Grenoble, le 15 juillet 1958.  
*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
L. MORET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,  
Grenoble, le 17 juillet 1958.  
*Le Recteur de l'Académie de Grenoble,*  
R. TRÉHIN.