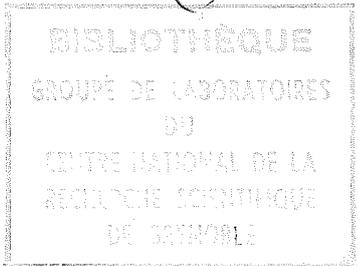


T0070
1972IDS

1972-6
(043) DE
(2)



THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Emile Lucien RAKOTOMAHANINA RALAISSOA

SUJET

Contribution à l'étude des systèmes
binaires $M^I PO_3 - M^{II} (PO_3)_2$

Structures cristallines de quelques monophosphates
mixtes du type $M^I M^{II} PO_4, nH_2O$ avec $n = 0, 1, 6$
et avec $M^{II} = Co, Mg$.
(M^I étant un cation monovalent)

TOME II

Soutenu le 17 Novembre 1972 devant la Commission d'Examen

JURY

M. L. NÉEL

Président

M^{me} J. LAJZEROWICZ
MM. G. MONTEL
E. F. BERTAUT
A. DURIF-VARANBON

Examineurs

D E U X I E M E P A R T I E

L'étude structurale des composés du type $M^I M^{II} PO_4 \cdot nH_2O$ avec $n = 0, 1$ et 6 ; $M^I = Li, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ et $M^{II} = Lg, Co$ appelés monophosphates métalliques mixtes hydratés et anhydres, constitue la seconde partie de ce travail.

Nous verrons successivement :

A - une étude cristallographique sur des monophosphates mixtes hexahydratés ($n = 6$), des monophosphates mixtes monohydratés ($n = 1$) et des monophosphates mixtes anhydres ($n = 0$). En ce qui concerne les composés déjà étudiés par d'autres auteurs, nous ferons un bref rappel de leurs données cristallographiques.

B - une étude structurale complète de trois d'entre eux. Une mise au point de la cristallochimie des composés de formule générale $M^I M^{II} X^V O_4$ avec

$M^I = Li, Na$ comme métaux monovalents

$M^{II} = Mg, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn, Ce, Sr, Ba, \dots$
comme métaux bivalents

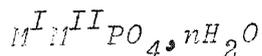
$X^V = P, As, V$

a été entreprise par PAQUES-LEDENT [C.R Acad. Sc. Paris t.274 Série C 1998 (1972)] De son côté, E.SCHULTZ a étudié des monophosphates mixtes beryllium-métal alcalin du type $M^I BePO_4$ avec $M^I = Na, K, Rb$ et Cs .

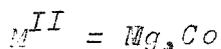
Ces auteurs ont signalé les caractères polymorphiques de leurs composés. Les pseudo-symétries sont très fréquentes dans ces cristaux, et c'est ce qui rend toute étude de structure cristalline particulièrement pénible, sinon impossible.

C H A P I T R E V

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES COMPOSES DU TYPE



avec - $M^I = Li, K, Rb, Cs, Tl$ et NH_4



Nous rappellerons brièvement dans ce chapitre les données structurales des monophosphates mixtes hydratés ou anhydres qui ont été déjà étudiés, puis nous verrons une étude cristallographique complète des composés de ce même type de formule que nous avons pu obtenir dans notre laboratoire.

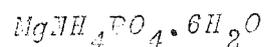
V - A ETUDE DES MONOPHOSPHATES MIXTES HEXAHYDRATES

En ce qui nous concerne, on a pu préparer dans cette catégorie, actuellement, six composés. Quatre d'entre eux sont isotopes, leurs mailles sont groupées dans le tableau ci-dessous :

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	6,941	6,137	11,199
$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$	6,87	6,16	11,09
$MgRbPO_4 \cdot 6H_2O$	6,859	6,157	11,272

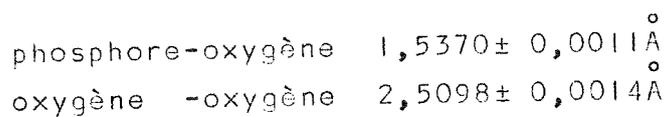
Ils cristallisent dans le système orthorhombique. La structure de ces composés est du type struvite. Un affinement de structure a été effectué récemment sur un cristal de monophosphate ammonium-magnésium hexohydraté : $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ par WHITAKER et JEFFERY (V,1) dans le groupe spatial non centrosymétrique $Pmn2_1$.

Description de la structure de la struvite



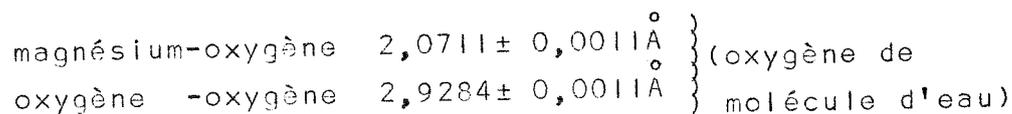
La structure de la struvite est faite essentiellement de tétraèdres PO_4 isolés, d'octaèdres $\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de groupements ammonium maintenus entre eux par des liaisons hydrogène.

Dans un tétraèdre PO_4 , les longueurs moyennes des liaisons sont les suivantes :



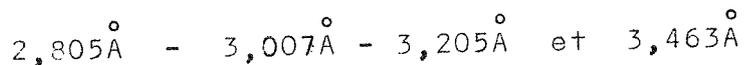
L'examen des angles de valence (O-P-O) montre que le tétraèdre PO_4 est presque régulier.

Dans un octaèdre $\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, les longueurs moyennes des liaisons sont les suivantes :



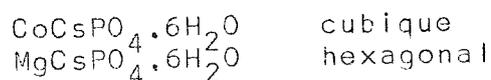
L'examen détaillé des valeurs individuelles montre que l'octaèdre $\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est très déformé : les différences entre les distances Mg-O (eau) peuvent en effet atteindre 21σ . Quant aux angles (O-Mg-O), la différence avec la valeur théorique (c'est-à-dire 90 degrés) peut atteindre 36σ .

Pour l'ion ammonium NH_4^+ , le voisinage est formé par un atome d'oxygène appartenant au tétraèdre PO_4 et par trois oxygènes de molécule d'eau. Les distances $\text{NH}_4\text{-O}$ mesurent respectivement :



La figure (Ia-V) représente la projection de la structure de la struvite dans le plan (b,c). La figure [Ib-V] représente schématiquement les liaisons existant dans cette structure, y compris les liaisons hydrogène.

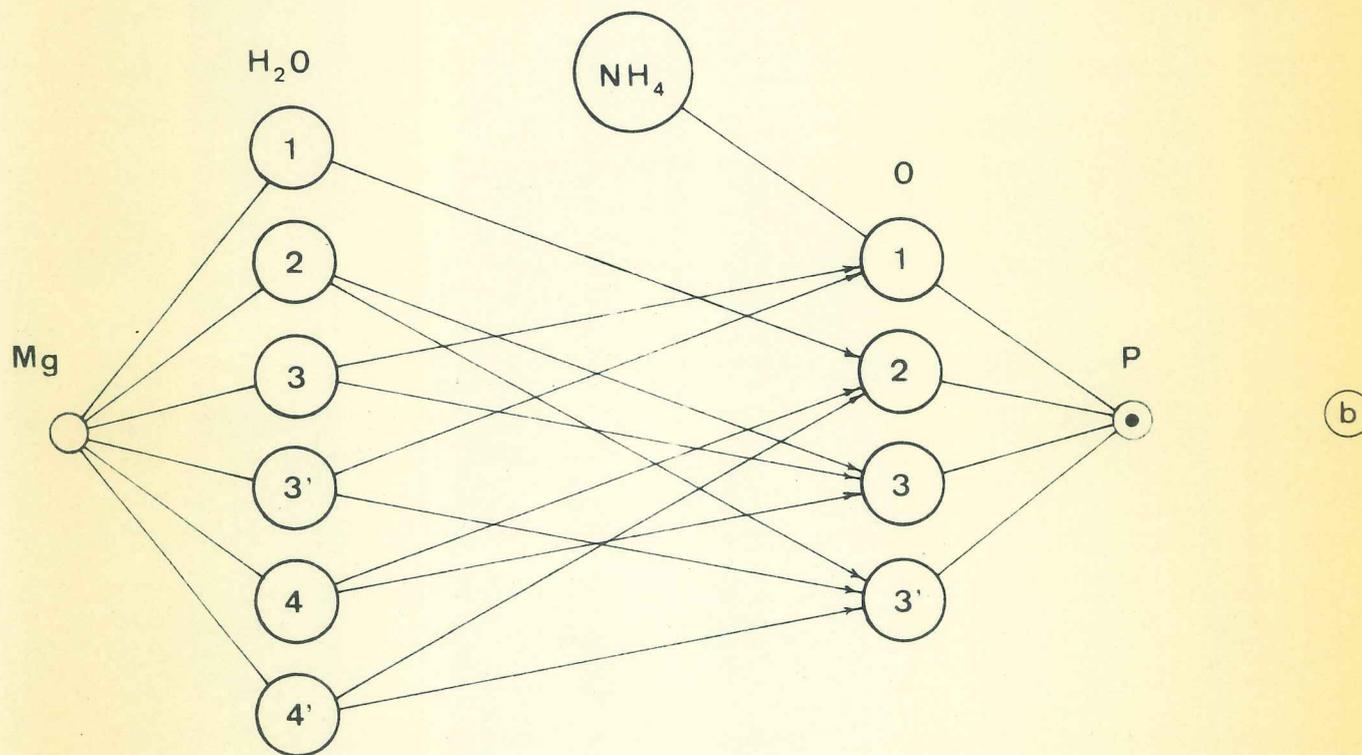
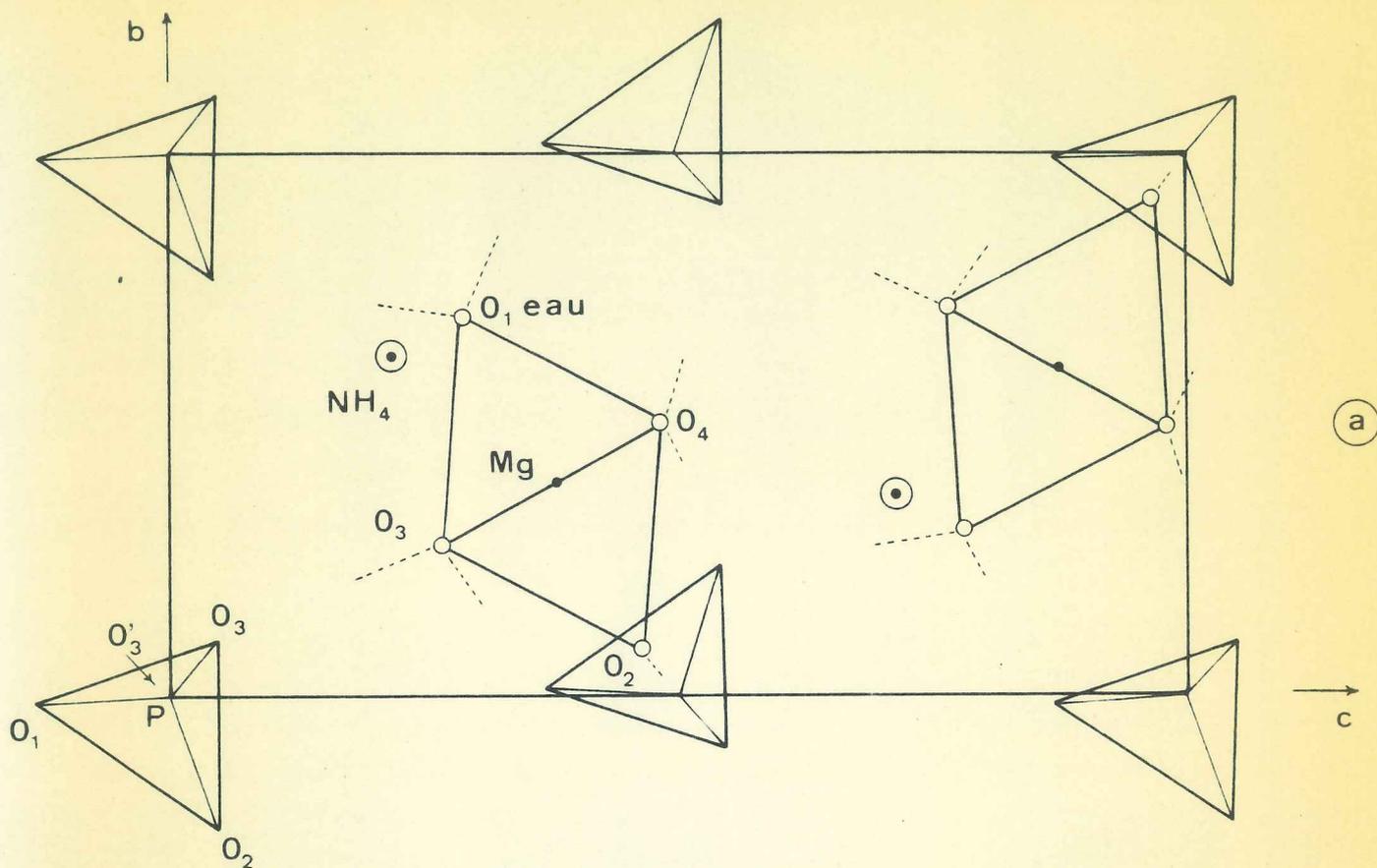
Pour les trois autres composés : deux d'entre eux ont été préparés pour la première fois par FERRARI et al (V,2) parmi d'autres monophosphates et monoarséniates hexahydratés. Il s'agit de :



Mais pour ce dernier, nous avons également réussi à préparer une variété cubique, isotype des autres composés cubiques déjà étudiés par ces mêmes auteurs.

fig. 1 - V

STRUCTURE DE LA STRUVITE



(a) Projection dans le plan (b,c) (b) Liaisons H

Nous reviendrons plus loin sur une étude plus complète de ces deux variétés cristallines dont les structures ont été déjà établies mais sans affinement des paramètres de position (V,3) et (V,4).

Voici les mailles respectives de ces composés :

	<u>Forme cubique</u>	avec $Z = 2$
$\text{CoCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$a = 10,0220 \pm 0,0005 \overset{\circ}{\text{A}}$
$\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$a = 10,0170 \pm 0,0007 \overset{\circ}{\text{A}}$
	<u>Forme hexagonale</u>	avec $Z = 4$
$\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$a = 6,910 \pm 0,001 \overset{\circ}{\text{A}}$
		$c = 11,943 \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{A}}$

Les tableaux [V-1] et [V-2] représentent les dépouillements de leurs diagrammes de poudre pour ces deux variétés.

Tout procédé de préparation des monophosphates mixtes hexahydratés avec comme cations monovalents Li, Na, Ag, ou Tl n'a rien donné.

V - B -

ETUDE DES MONOPHOSPHATES MIXTES MONOHYDRATES

Dans cette série, on connaît actuellement quatre composés isotypes qui cristallisent dans le système orthorhombique. Le tableau suivant groupe leurs mailles cristallines, chaque maille renfermant deux unités formulaires

Composés	$a(\overset{\circ}{\text{A}})$	$b(\overset{\circ}{\text{A}})$	$c(\overset{\circ}{\text{A}})$
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,621	4,810	8,774 (5,V) (V,6)
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,550	4,805	8,850
$\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,574	4,791	8,231
$\text{CoKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,576	4,790	8,244

T A B L E A U V-1

Dépouillement de clichés de poudre

MgCsPO₄ , 6H₂O et CoCsPO₄ , 6H₂O : forme cubique

h k l	MgCsPO ₄ , 6H ₂ O			CoCsPO ₄ , 6H ₂ O		
	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}
1 1 1	5,78	5,78	75	5,78	5,77	48
2 0 0	5,011	5,012	23	5,008	5,009	70
2 2 0	3,543	3,542	100	3,541	3,537	100
1 1 3	3,021	3,019	37	3,020	3,019	54
2 2 2	2,893	2,891	67	2,891	2,889	99
4 0 0	2,505	2,503	20	2,504	2,502	29
1 3 3	2,299	2,297	11	2,298	2,296	19
2 0 4	2,241	-	-	2,239	2,238	9
2 2 4	2,045	2,044	22	2,044	2,042	19
333-511	1,928	1,927	11	1,927	1,927	15
4 4 0	1,771	1,770	11	1,770	1,769	17
1 3 5	1,694	-	-	1,693	1,693	6
244-600	1,670	-	-	1,669	1,669	6
2 0 6	1,584	-	-	1,583	1,583	5
3 3 5	1,528	-	-	1,528	-	-
2 2 6	1,510	-	-	1,510	1,509	3

T A B L E A U V-2

Dépouillement d'un diagramme de poudre du composé

MgCsPO₄ · 6H₂O : forme hexagonale

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 0 0	5,99	5,98	14
0 0 2	5,97		
1 0 1	5,35	5,36	66
1 0 2	4,227	4,226	57
1 1 0	3,455	3,458	34
1 0 3	3,312	3,312	68
2 0 0	2,992	2,990	45
1 1 2	2,991		
0 0 4	2,985		
2 0 1	2,902	2,902	58
2 0 2	2,675	2,674	100
1 0 4	2,671	2,670	
2 0 3	2,392	2,388	22
1 2 0	2,262	2,258	11
1 1 4	2,259		
1 2 1	2,222	2,222	21
1 0 5	2,218	2,217	
1 2 2	2,115	2,113	7
0 2 4	2,113		
3 0 0	1,995	1,993	14
0 0 6	1,990	1,989	
1 2 3	1,967	1,964	30
3 0 2	1,892	-	-

La structure du monophosphate ammonium-cobalt monohydrate a été établie par Tranqui Duc et al. (V,7) et (V,8) dans le groupe spatial non centrosymétrique $Pmn2_1$.

Dans ce type de structure, l'octaèdre de coordination du cobalt est formé d'une molécule d'eau avec $Co-O(\text{eau}) = 2,03\text{Å}$ et de cinq oxygènes avec $Co-O$ comprises entre 2,08 et 2,18Å. Le tétraèdre isolé PO_4 est très déformé, les distances $P-O$ mesurent en effet 1,49 et 1,57Å.

Ces deux polyèdres admettent une arête commune.

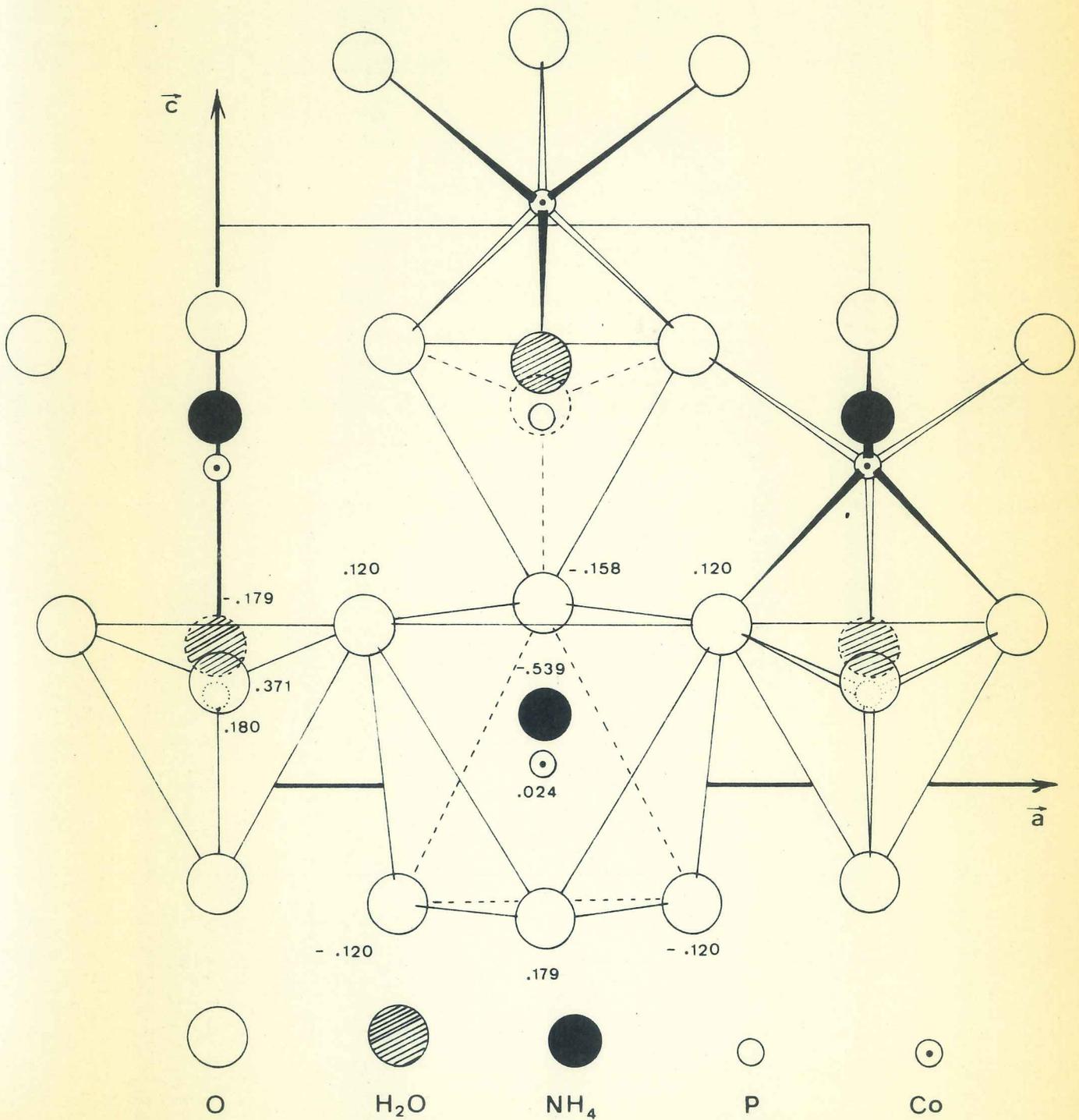
L'ion ammonium NH_4^+ possède un environnement octaédrique

- une molécule d'eau avec $NH_4^+-O(\text{eau}) = 3,22\text{Å}$
- cinq oxygènes avec $NH_4^+-O = 2,87$ à $3,42\text{Å}$.

La figure(2,V) représente la projection de la structure de $CoNH_4 PO_4 \cdot H_2O$ selon l'axe b . Comme aucun affinement n'a été effectué sur les positions des hydrogènes des molécules d'eau et des ions ammonium, il nous est impossible de préciser l'existence et les positions des ponts hydrogènes. Cependant, l'allongement de la distance $P-O = 1,57\text{Å}$ peut s'expliquer par l'existence d'une liaison hydrogène entre l'oxygène correspondant de la molécule d'eau.

fig. 2 - V

Structure de $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ projetée
suivant l'axe \vec{b}



V - C .

ETUDE DES MONOPHOSPHATES MIXTES ANHYDRES

Avant ce travail, on ne connaît dans cette série des monophosphates mixtes anhydres que deux composés : $MgLiPO_4$ et $CoLiPO_4$.

Ils cristallisent dans le système orthorhombique, groupe spatial $Pnma$, avec une structure du type olivine Mg_2SiO_4 (v, g'), leurs mailles étant respectivement :

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)
$MgLiPO_4$	10,15	5,87	4,68
$CoLiPO_4$	10,20	5,92	4,70

Chaque maille contient quatre unités formulaires.

Dans ce type de structure, les tétraèdres isolés PO_4 sont disposés d'une manière telle que les atomes d'oxygènes constituent un assemblage compact avec un axe pseudo-sénaire parallèle à l'axe a de la maille orthorhombique.

Les atomes de magnésium (ou de cobalt) et de lithium occupent les centres d'octaèdres quasi réguliers formés par des atomes d'oxygène.

La figure (3-V) représente la projection de la structure de $MgLiPO_4$ dans le plan (a,b).

En dehors de ces deux composés, nous avons réussi à préparer, puis à étudier toute une série de monophosphates mixtes anhydres nouveaux qui doivent présenter des intérêts certains du point de vue cristallographique à cause de leur diversité.

C - I PREPARATION DES COMPOSES :

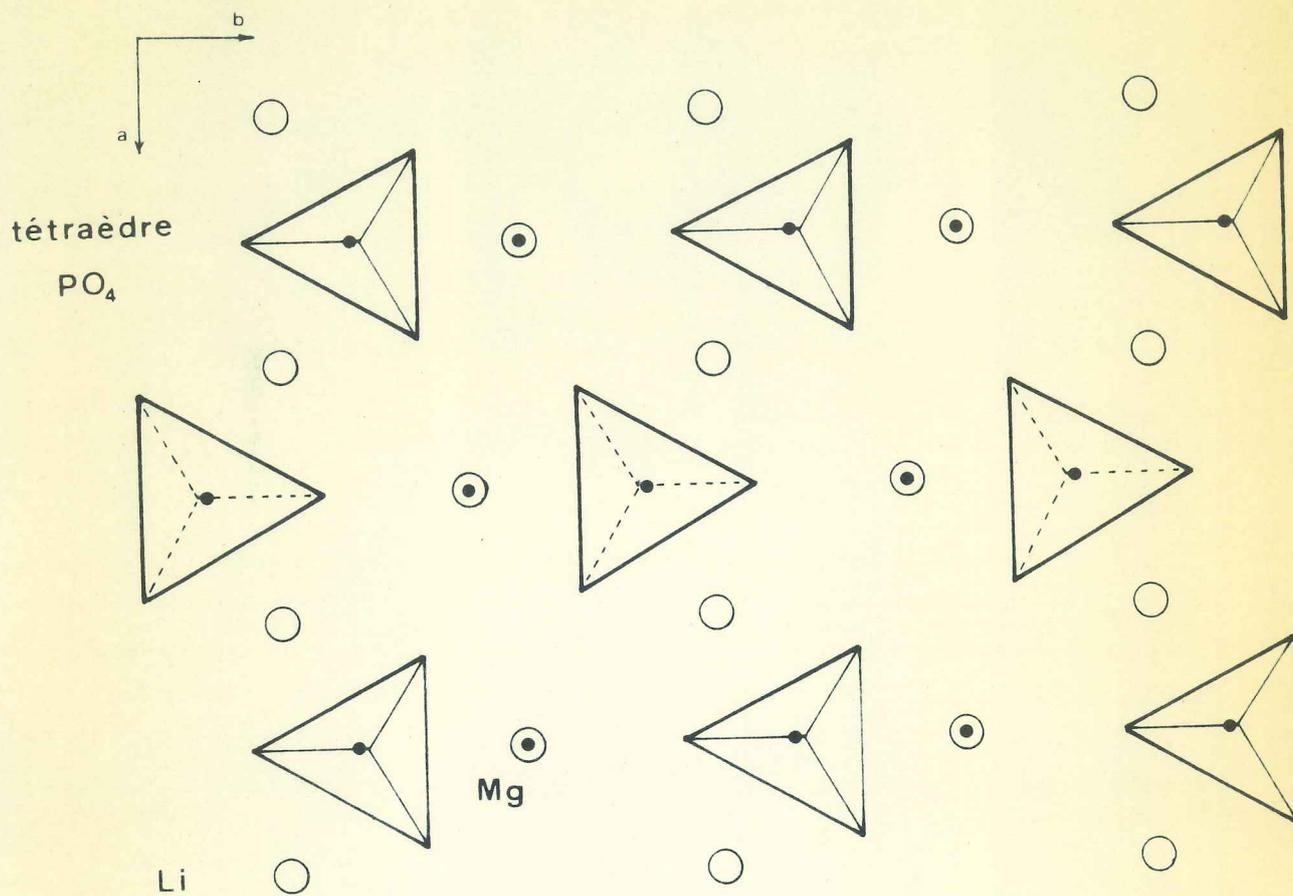
- CAS DES POUDRES

$CoTlPO_4$ et $CoRbPO_4$ ont été préparés par synthèse directe en partant des polyphosphates des métaux monovalents et du carbonate de cobalt suivant la réaction :

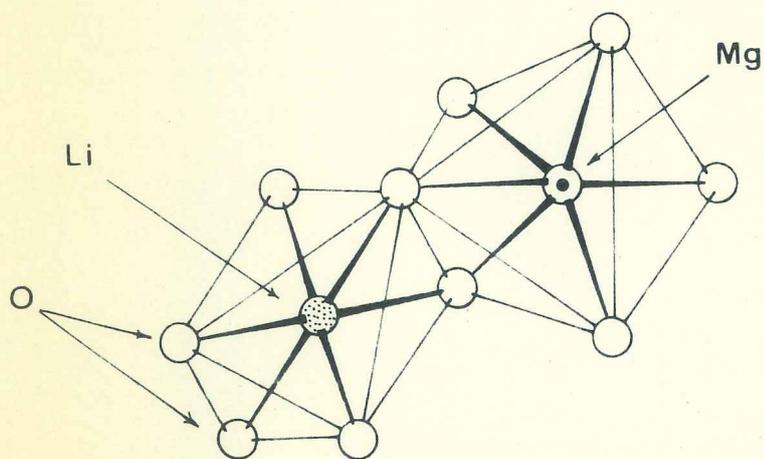


Cette réaction se passe vers $1000^\circ C$ pendant quelques heures.

fig. 3 - V



Structure de $MgLiPO_4$ projection suivant l'axe \vec{c}



Octaèdres

LiO_6 et MgO_6

CoKPO_4 a été préparé selon la méthode indiquée par BASSET-BEDWELL (V,5). Cette méthode permet d'obtenir en premier lieu une variété basse température qui conduit à une variété haute température par calcination à une température supérieure à 250°C .

MgCsPO_4 , CoCsPO_4 et MgRbPO_4 ont été obtenus par calcination de leurs hydrates respectifs vers 800°C . Il faut remarquer ici qu'une calcination vers $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ suffit en général pour l'obtention du monophosphate anhydre mais qu'une calcination à une température plus élevée s'avère toujours nécessaire afin de parfaire l'état de cristallisation de ces poudres.

- CAS DES CRISTAUX

Les cristaux ont été préparés par fusion suivie d'un refroidissement lent d'un mélange du polyphosphate du métal monovalent et du monophosphate mixte contenant ce métal. Les concentrations de ces deux éléments sont choisies de façon telle que la fusion du mélange se situe entre 900 et 1100°C .

Remarque

Un mélange qui fond à une température inférieure à 800°C donne rarement des cristaux au refroidissement. On obtient souvent dans cette condition une masse d'aspect vitreux. Quant aux cristaux, ils se présentent sous forme de petites baguettes de section rectangulaire pour le composé MgCsPO_4 .

Pour les autres composés, à savoir CoRbPO_4 , CoTlPO_4 , CoCsPO_4 et la forme haute température de CoKPO_4 , ils se présentent sous forme de polyèdres à plusieurs facettes dont il est souvent difficile, sinon impossible, d'en reconnaître les directions cristallographiques. On rencontre parfois parmi ces polyèdres des petites baguettes de section rectangulaire dont la plus grande dimension correspond à la plus petite dimension de la maille cristalline.

Le tableau [V-3] indique les différentes conditions pour la préparation de ces cristaux.

T A B L E A U [V-3]

Différentes conditions pour l'obtention des cristaux

des composés du type $M^I M^{II} PO_4$

Composé	% du $M^I PO_3$	% du $M^I M^{II} PO_4$	Temper.	Vitesse de refroidissement	Observations
MgCsPO ₄	30	70	1000°C	20°C/heure	
CoTiPO ₄	20	80	1000°C	20°C/heure	
CoRbPO ₄	30	70	1100°C	40°C/heure	
CoCsPO ₄	20	80	1200°C	20°C/heure	
CoKPO ₄	20	80	1000°C	100°C/heure	forme H.T.

C - 2 ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES COMPOSES $M^I M^{II} PO_4$

Chaque monocristal a été étudié sur une chambre WEISSENBERG en ϵ qui-inclinaison pour la détermination des dimensions approximatives de la maille cristalline et ainsi que pour la connaissance des conditions d'existence des taches de diffraction.

MgRbPO₄ et MgCsPO₄

Ils cristallisent dans le système orthorhombique. Les indices des taches de diffraction recueillies sur un monocristal de MgCsPO₄ obéissent aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} hkl & \text{ sans conditions} \\ okl & \quad l = 2n \\ hol & \text{ sans condition} \\ hko & \quad h + k = 2n \end{aligned}$$

Ces conditions sont celles des groupes spatiaux : P c m n centrosymétrique et Pc2₁n non centrosymétrique.

Les tableaux [V-4] et [V-5] donnent les dépouillements des clichés de poudre pour ces deux composés.

Leurs mailles sont groupées dans le tableau ci-dessous

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)
MgRbPO ₄	9,303 [±] 0,003	5,338 [±] 0,002	8,829 [±] 0,002
MgCsPO ₄	9,646 [±] 0,003	5,526 [±] 0,002	8,935 [±] 0,002

Chaque maille contient quatre unités formulaires.

La structure cristalline du composé MgCsPO₄ sera exposée plus loin dans le chapitre VII.

CoTlPO₄

Ce composé est monoclinique et les conditions d'existence des taches de diffraction :

hkl sans condition
 hol sans condition
 cko $K = 2n$

conduisent à deux groupes spatiaux : $P2_1/m$ et $P2_1$

La maille contient quatre unités formulaires et a pour dimensions :

$$\begin{aligned} a &= 8,965\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,003\overset{\circ}{\text{Å}} & \beta &= 90,525 \text{ degrés} \pm 0,001 \text{ degré} \\ b &= 5,495\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,002\overset{\circ}{\text{Å}} \\ c &= 8,775\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,003\overset{\circ}{\text{Å}} \end{aligned}$$

Le tableau [V-6] représente le dépouillement d'un cliché de poudre.

Remarque

Il doit exister dans ce cristal de très fortes pseudo-symétries. En effet, sur les clichés de WEISSENBERG en équi-inclinaisons, on rencontre des conditions d'existence de réflexions qui sont propres au système orthorhombique, à savoir :

- hkl - sans conditions mais les réflexions pour lesquelles la somme $h + k + l$ est paire sont très fortes. Cela entraîne pour les plans hol et okl pratiquement les conditions $h+l = 2n$ et $k+l = 2n$
- hko - ces réflexions n'existent que pour $h = 2n$, or il s'agit d'une condition qui n'est pas valable en monoclinique lorsque l'axe binaire est dirigé selon \vec{b} .

Le test de piézoélectricité ayant donné un résultat négatif, il ne nous est pas possible de fixer le groupe spatial réel.

CoRbPO₄

Ce composé est polymorphe. Son passage à la micro-analyse thermique différentielle pour une poudre préparée à 900°C environ, révèle en effet l'existence de quatre phénomènes endothermiques, respectivement à 321°C ; 373°C ; 396°C et 902°C. Ces phénomènes sont très peu énergétiques et seuls les deux à 373 et 396°C sont réversibles.

On peut supposer que le monophosphate cobalt-rubidium existe avec au moins cinq variétés cristallines parmi lesquelles nous avons réussi à en isoler deux.

Une calcination de la poudre vers 900°C, suivie d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante conduit à une forme monoclinique. Une autre calcination aux alentours de 1100°C de la forme monoclinique, suivie d'une trempe brutale sur une plaque métallique refroidie dans un bac à glace, conduit à une forme orthorhombique. Cette trempe doit être très brutale, sinon on verrait apparaître des dédoublements de raies (raies de la forme monoclinique).

Les conditions d'existence des réflexions de la forme monoclinique sont les mêmes que celles du composé CoTiPO₄, mais un test de piézoélectricité positif fixe sans ambiguïté le groupe spatial non centrosymétrique P2₁.

Ici encore, la symétrie de ce composé est pratiquement orthorhombique. Une étude plus détaillée de ce composé sera effectuée dans le chapitre VIII.

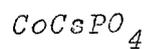
Pour la variété haute température, la maille est orthorhombique. Elle a pratiquement les dimensions de la maille monoclinique. Son groupe spatial serait vraisemblablement P2₁2₁2₁ (voir plus loin le composé CoKPO₄).

Les mailles de ces deux variétés cristallines sont respectivement :

Forme	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (degrés)
monoclinique	$8,997 \pm 0,001$	$5,431 \pm 0,001$	$8,862 \pm 0,001$	$90,176 \pm 0,001$
orthorhombique	$9,006 \pm 0,002$	$5,419 \pm 0,001$	$8,843 \pm 0,001$	

Chaque maille renferme quatre unités formulaires.

Les tableaux [V-7] et [V-8] donnent les dépouillements de diagramme de poudre pour ces deux variétés cristallines.



Il cristallise dans le système monoclinique. Les conditions d'existence des réflexions

hkl sans conditions

hol $h = 2n$

oko sans conditions

conduisent aux groupes spatiaux P2/a et Pa.

Un test de piezoélectricité positif conduit sans ambiguïté au groupe spatial Pa.

Ce composé est le seul de la série à avoir une dimension suivant l'axe \vec{a} qui soit égale au double de celle des autres composés.

Ici encore, on doit s'attendre à l'existence de très fortes pseudo-symétries dans la structure de ce composé, car il a fallu surexposer les différentes strates avant de voir apparaître des taches très faibles, nous obligeant ainsi à doubler une des dimensions.

La maille contient huit unités formulaires et a pour dimensions :

$$\begin{aligned} a &= 18,444 \pm 0,004 \text{ \AA} & \beta &= 90,399 \text{ degrés} \pm 0,001 \text{ degré} \\ b &= 5,476 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 9,294 \pm 0,002 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau [V-9] donne un développement de cliché de poudre mais dans la pseudo maille, c'est-à-dire avec $a' = 9,222 \text{ \AA}$.

CoKPO₄

Ce composé possède deux variétés cristallines.

La première variété, stable jusqu'à environ 250°C, est monoclinique. Nous ne pouvons pas fixer son groupe spatial car nous n'avons pas pu en obtenir des cristaux. Toutefois, les dimensions de la maille et ainsi que les quelques réflexions obtenues sur cliché de poudre nous permettent d'avancer une isotypie possible avec la variété monoclinique de CoRbPO₄.

La deuxième variété, une forme haute température, est orthorhombrique.

Les conditions d'existence des raies de diffraction suivantes :

hkl	sans conditions
hoo	$h = 2n$
oko	$k = 2n$
ool	$l = 2n$

conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $P2_12_12_1$.

Chaque maille cristalline renferme quatre unités formulaires. Les mailles de ces deux variétés cristallines se trouvent dans le tableau suivant.

variété	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (degrés)
monoclinique	$8,746 \pm 0,002$	$5,399 \pm 0,001$	$8,561 \pm 0,002$	$91,053 \pm 0,001$
orthorhombique	$8,944 \pm 0,002$	$5,297 \pm 0,001$	$8,551 \pm 0,002$	

Les tableaux [V-10] et [V-11] donnent les dépouillements des clichés de poudre pour ces deux variétés cristallines.

TABLEAU [V-4]

Dépouillement d'un cliché de poudre du composé $MgRbPO_4$

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}
1 0 1	6,40	-	-	2 0 4	1,994}	1,990	12
2 0 0	4,65 }	4,63	9	1 1 4	1,992		
1 1 0	4,63			3 1 3	1,982}	1,970	10
0 0 2	4,414	-	-	3 2 1	1,971		
2 0 1	4,115}	4,099	13	1 2 3	1,934	1,932	8
1 1 1	4,100			4 1 2	1,919	-	-
1 0 2	3,988	3,987	1	2 1 4	1,868	-	-
0 1 2	3,401	3,400	4	3 2 2	1,839	-	-
2 1 1	3,259	3,257	63	4 0 3	1,824}		
2 0 2	3,202}	3,195	100	5 0 1	1,820}	1,819	11
1 1 2	3,195			2 2 3	1,819}		
3 0 1	2,925	2,924	23	3 0 4	1,798	-	-
1 0 3	2,805	2,803	8	5 1 0	1,757}		
2 1 2	2,746	-	-	4 2 0	1,753}	1,754	6
3 1 0	2,681	2,680}	50	1 3 0	1,747}		
0 2 0	2,669	2,668		1 0 5	1,734	-	-
3 1 1	2,565	-	-	4 1 3	1,726}	1,725	20
3 0 2	2,537	-	-	5 1 1	1,723		
2 0 3	2,487	-	-	4 2 1	1,719	-	-
1 1 3	2,483	-	-	5 0 2	1,714	-	-
1 2 1	2,483	-	-	1 3 1	1,714	-	-
4 0 0	2,325}	2,312	15	3 1 4	1,704}	1,700	3
2 2 0	2,315			0 2 4	1,700		
3 1 2	2,292}	2,282	14	1 2 4	1,673	-	-
0 2 2	2,284			3 2 3	1,667	1,665	6
2 1 3	2,254	-	-	2 0 5	1,650	-	-
4 0 1	2,249	-	-	0 3 2	1,650	-	-
2 2 1	2,239	-	-	1 1 5	1,649	-	-
0 0 4	2,207	2,205	8	2 3 1	1,633}	1,631	19
1 0 4	2,147	-	-	5 1 2	1,632		
3 0 3	2,134	2,132	10	4 2 2	1,629	-	-
4 1 1	2,072	2,072	10	1 3 2	1,625	1,625	19
4 0 2	2,057	2,056}	6	4 0 4	1,601	-	-
2 2 2	2,050	2,047		2 2 4	1,597	1,596	6
0 1 4	2,039	-	-	2 1 5	1,572	1,575	6

TABLEAU [V-5]

Dépouillement d'un cliché de poudre du composé $MgCsPO_4$

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}
1 0 1	6,55	-	-	0 1 4	2,071	-	-
2 0 0	4,82	-	-	3 2 1	2,040	2,037	8
1 1 0	4,79	4,791	20	3 1 3	2,032		
0 0 2	4,467	4,466	2	2 0 4	2,026	2,024	9
2 0 1	4,240	-	-	1 1 4	2,024		
1 1 1	4,225	4,230	10	1 2 3	1,982	1,980	3
1 0 2	4,053	-	-	4 1 2	1,981		
0 1 2	3,474	-	-	2 1 4	1,903	-	-
2 1 1	3,366	3,363	48	3 2 2	1,897	-	-
2 0 2	3,277	-	-	5 0 1	1,885	1,884	4
1 1 2	3,268	3,268	100	4 0 3	1,874	-	-
3 0 1	3,025	3,023	15	2 2 3	1,867	-	-
1 0 3	2,845	2,843	5	3 0 4	1,834	-	-
2 1 2	2,819	-	-	5 1 0	1,821	-	-
3 1 0	2,779	2,777	25	4 2 0	1,817	-	-
0 2 0	2,763	2,763	23	1 3 0	1,809	-	-
3 1 1	2,653	-	-	5 1 1	1,784	-	-
3 0 2	2,609	-	-	4 2 1	1,780	-	-
1 2 1	2,546	-	-	4 1 3	1,775	1,773	9
2 0 3	2,534	-	-	1 3 1	1,773		
1 1 3	2,530	-	-	5 0 2	1,771	-	-
4 0 0	2,411	2,395	12	1 0 5	1,751	-	-
2 2 0	2,397						
3 1 2	2,359	2,358	8	3 1 4	1,741	1,739	4
0 2 2	2,349	2,348	10	0 2 4	1,737	1,735	-
4 0 1	2,328	-	-	3 2 3	1,714	1,711	2
2 2 1	2,315	-	-	1 2 4	1,709		
2 1 3	2,303	2,303	2	0 3 2	1,703	-	-
1 2 2	2,283	-	-	2 3 1	1,689	1,685	2
0 0 4	2,233	2,231	9	5 1 2	1,686		
3 0 3	2,185	2,183	5	4 2 2	1,683	-	-
1 0 4	2,176						
1 4 1	2,145	2,144	12	1 3 2	1,677	1,676	4
4 0 2	2,122	2,111	6	2 0 5	1,675		
2 2 2	2,112			4 0 4	1,638	-	-
				2 2 4	1,634	1,633	3

TABLEAU [V-6]

Dépouillement d'un cliché de poudre du composé CoTiPO_4

'h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 0 0	8,95	-	-	0 2 1	2,619	-	-
0 0 1	8,76	-	-	0 1 3	2,578	-	-
1 0 $\bar{1}$	6,29	6,31	10	3 1 $\bar{1}$	2,518	-	-
1 0 1	6,23	6,24	-	1 2 $\bar{1}$	2,515	-	-
1 1 0	4,68	4,69	50	1 2 1	2,512	2,513	10
0 1 1	4,65	-	-	3 1 1	2,507	-	-
2 0 0	4,47	4,48	20	1 1 $\bar{3}$	2,483	-	-
0 0 2	4,380	4,389	25	3 0 $\bar{2}$	2,478	-	-
1 1 $\bar{1}$	4,136	-	-	1 1 3	2,472	2,472	5
1 1 1	4,119	-	-	3 0 2	2,456	2,453	5
2 0 $\bar{1}$	4,003	-	-	2 0 $\bar{3}$	2,456	-	-
2 0 1	3,973	-	-	2 0 3	2,436	-	-
1 0 $\bar{2}$	3,949	-	-	2 2 0	2,340	2,339	40
1 0 2	3,920	-	-	0 2 2	2,325	2,324	40
2 1 0	3,470	-	-	2 2 $\bar{1}$	2,263	-	-
0 1 2	3,424	3,428	12	3 1 $\bar{2}$	2,258	-	-
2 1 $\bar{1}$	3,234	3,235	90	2 2 1	2,258	-	-
2 1 1	3,218	3,219	90	1 2 $\bar{2}$	2,254	2,255	20
1 1 $\bar{2}$	3,206	3,205	100	1 2 2	2,248	-	-
1 1 2	3,190	3,192	100	3 1 2	2,242	-	-
2 0 $\bar{2}$	3,146	3,147	45	2 1 $\bar{3}$	2,242	-	-
2 0 2	3,117	3,117	45	4 0 0	2,239	2,239	20
3 0 0	2,986	2,985	15	2 1 3	2,226	2,225	20
0 0 3	2,920	-	-	0 0 4	2,190	2,188	40
3 0 $\bar{1}$	2,834	2,833	30	4 0 $\bar{1}$	2,174	-	-
3 0 1	2,818	2,815	25	4 0 1	2,165	-	-
1 0 $\bar{3}$	2,784	2,784	24	1 0 $\bar{4}$	2,132	-	-
1 0 3	2,769	2,770	20	1 0 4	2,123	-	-
0 2 0	2,744	2,746	80	3 0 $\bar{3}$	2,097	2,096	30
2 1 $\bar{2}$	2,729	-	-	3 0 3	2,078	-	-
2 1 2	2,710	-	-	4 1 0	2,073	2,072	30
1 2 0	2,624	2,622	70	2 2 $\bar{2}$	2,068	2,067	30
3 1 0	2,623	-	-	2 2 2	2,060	2,059	30

TABLEAU [V-7]

Dépouillement d'un cliché de poudre du composé CoRbPO_4
(variété basse température)

h k l	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$l_{\text{obs.}}$	h k l	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$l_{\text{obs.}}$
1 0 0	8,99	9,01	3	3 1 $\bar{1}$	2,519	-	-
0 0 1	8,86	-	-	3 1 1	2,515	-	-
1 0 $\bar{1}$	6,32	6,32	8	1 1 $\bar{3}$	2,495	2,495	23
1 0 1	6,30	-	-	1 2 $\bar{1}$	2,495		
1 1 0	4,65	4,66	5	1 2 1	2,494		
0 1 1	4,63	-	-	1 1 3	2,491		
2 0 0	4,49	-	-	3 0 $\bar{2}$	2,487		
0 0 2	4,431	-	-	3 0 2	2,480	2,479	11
1 1 $\bar{1}$	4,120	-	-	2 0 $\bar{3}$	2,472	2,471	11
1 1 1	4,114	-	-	2 0 3	2,465	-	-
2 0 $\bar{1}$	4,016	-	-	2 2 0	2,324	2,323	23
2 0 1	4,006	-	-	0 2 2	2,315	2,314	33
1 0 $\bar{2}$	3,979	-	-	3 1 $\bar{2}$	2,261	-	-
1 0 2	3,970	-	-	3 1 2	2,256	2,255	6
2 1 0	3,464	3,465	13	2 1 $\bar{3}$	2,250	-	-
0 1 2	3,433	3,434	15	2 2 $\bar{1}$	2,249	-	-
2 1 $\bar{1}$	3,229	3,233	83	2 2 1	2,247	2,246	16
2 1 1	3,224	3,226	83	2 1 3	2,245		
1 1 $\bar{2}$	3,210	3,210	100	1 2 $\bar{2}$	2,243	-	-
1 1 2	3,205	3,206	100	1 2 2	2,241	-	-
2 0 $\bar{2}$	3,161	3,164	40	0 0 4	2,215	2,214	32
2 0 2	3,152	3,152	40	4 0 $\bar{1}$	2,181	-	-
3 0 0	2,999	3,002	18	4 0 1	2,178	-	-
0 0 3	2,954	-	-	1 0 $\bar{4}$	2,152	-	-
3 0 $\bar{1}$	2,843	2,842	25	1 0 4	2,149	-	-
3 0 1	2,838	2,839	23	3 0 $\bar{3}$	2,107	2,106	23
1 0 $\bar{3}$	2,809	2,808	38	3 0 3	2,101	2,100	23
1 0 3	2,804	2,803	33	4 1 0	2,078	2,078	16
2 1 $\bar{2}$	2,732	-	-	2 2 $\bar{2}$	2,060	2,059	41
2 1 2	2,726	-	-	2 2 2	2,057	2,057	41
0 2 0	2,715	2,713	75	0 1 4	2,051	-	-
3 1 0	2,625	2,623	66	4 1 $\bar{1}$	2,024	2,024	20
1 2 0	2,599	-	-	4 1 1	2,021	2,021	21
0 2 1	2,596	2,595	6				
0 1 3	2,595						

TABLEAU [V-8]

Dépouillement d'un cliché de poudre du composé CoRbPO_4
(variété haute température)

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}
1 0 1	6,31	6,32	21	3 0 2	2,483	-	-
1 1 0	4,64	-	-	2 0 3	2,466	2,463	8
0 1 1	4,62	-	-	2 2 0	2,321	2,323	10
2 0 0	4,50	-	-	0 2 2	2,310	2,309	13
0 0 2	4,42	-	-	3 1 2	2,257	-	-
1 1 1	4,111	-	-	4 0 0	2,251	-	-
2 0 1	4,012	-	-	2 2 1	2,245}	2,244	5
1 0 2	3,969	-	-	2 1 3	2,244	-	-
2 1 0	3,463	3,460	5	1 2 2	2,237	-	-
0 1 2	3,425	3,426	10	0 0 4	2,210	2,208	20
2 1 1	3,224	3,226	75	4 0 1	2,182	-	-
1 1 2	3,202	3,204	100	1 0 4	2,147	2,146	5
2 0 2	3,155	3,156	60	3 0 3	2,103	2,102	10
3 0 1	2,842	2,842	10	4 1 0	2,079	-	-
1 0 3	2,801	2,800	25	2 2 2	2,055	2,054	25
2 1 2	2,726	-	-	0 1 4	2,047	-	-
0 2 0	2,709	2,711	50	4 1 1	2,024	2,022	8
3 1 0	2,626	2,626	28	3 2 0	2,011	-	-
1 2 0	2,594	-	-	4 0 2	2,006	-	-
0 2 1	2,590}	2,588	2	1 1 4	1,996}	1,993	28
0 1 3	2,589	-	-	0 2 3	1,994	-	-
3 1 1	2,517	-	-	2 0 4	1,984	1,983	6
1 2 1	2,489}	2,487	8	3 2 1	1,961}	1,959	25
1 1 3	2,488	-	-	3 1 3	1,960	-	-

T A B L E A U V-9

Dépouillement d'un cliché de poudre du composé CoCsPO_4 dans la pseudo-maille

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}
0 0 1	9,29	-	-	3 0 0	3,073	-	-
1 0 0	9,22	-	-	1 0 $\bar{3}$	2,942	2,943	30
1 0 $\bar{1}$	6,56	-	-	1 0 3	2,930	2,928	30
1 0 1	6,52	-	-	3 0 $\bar{1}$	2,924	2,923	34
0 1 0	5,47	-	-	3 0 1	2,912	2,911	34
0 1 1	4,717	4,720	53	2 1 $\bar{2}$	2,816	-	-
1 1 0	4,708	-	-	2 1 2	2,802	-	-
0 0 2	4,646	4,640	15	0 2 0	2,738	2,738	94
2 0 0	4,610	4,614	15	0 1 3	2,696	2,695	17
1 1 $\bar{1}$	4,206	-	-	3 1 0	2,680	2,680	70
1 1 1	4,193	-	-	0 2 1	2,626	-	-
1 0 $\bar{2}$	4,161	-	-	1 2 0	2,624	-	-
2 0 $\bar{1}$	4,142	-	-	1 1 $\bar{3}$	2,592	2,593	5
1 0 2	4,137	-	-	1 1 3	2,583	2,583	5
2 0 1	4,118	-	-	2 0 $\bar{3}$	2,579	-	-
0 1 2	3,543	3,542	20	3 1 $\bar{1}$	2,579	-	-
2 1 0	3,526	3,527	13	3 0 $\bar{2}$	2,572	-	-
1 1 $\bar{2}$	3,313	3,313	60	3 1 1	2,571	-	-
2 1 $\bar{1}$	3,303	3,301	100	2 0 3	2,562	-	-
1 1 2	3,301	-	-	3 0 2	2,555	-	-
2 1 1	3,291	3,292	50	1 2 $\bar{1}$	2,527	-	-
2 0 $\bar{2}$	3,284	3,284	30	1 2 1	2,524	-	-
2 0 2	3,261	3,260	60	0 2 2	2,358	2,357	43
0 0 3	3,097	-	-	2 1 $\bar{3}$	2,333	-	-

TABLEAU V-10

Dépouillement d'un cliché de poudre du composé CoKPO_4
(variété basse température)

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}
				2 1 $\bar{2}$	2,678	-	-
1 0 0	8,74	-	-	2 1 2	2,641	-	-
0 0 1	8,55	-	-	1 2 0	2,579	-	-
1 0 $\bar{1}$	6,17	6,17	28	0 2 1	2,574	-	-
1 0 1	6,05	6,06	28	3 1 0	2,565	2,564	60
1 1 0	4,59	4,59	36	0 1 3	2,520	-	-
0 1 1	4,56	-	-	1 2 $\bar{1}$	2,473	-	-
2 0 0	4,37	4,376	36	3 1 $\bar{1}$	2,467	2,465	14
0 0 2	4,274	4,280	30	1 2 1	2,465		
1 1 $\bar{1}$	4,063	-	-	3 1 1	2,446	-	-
1 1 1	4,030	-	-	1 1 $\bar{3}$	2,432	-	-
2 0 $\bar{1}$	3,922	-	-	3 0 $\bar{2}$	2,429	2,426	7
1 0 $\bar{2}$	3,868	-	-	1 1 3	2,411	-	-
2 0 1	3,864	-	-	2 0 $\bar{3}$	2,407	-	-
1 0 2	3,813	-	-	3 0 2	2,388	-	-
2 1 0	3,397	3,396	7	2 0 3	2,367	2,366	7
0 1 2	3,351	3,349	7	2 2 0	2,297	-	-
2 1 $\bar{1}$	3,173	3,171	36	0 2 2	2,282	-	-
1 1 $\bar{2}$	3,144	3,142	100	2 2 $\bar{1}$	2,223	-	-
2 1 1	3,142			3 1 $\bar{2}$	2,215	2,212	7
1 1 2	3,114	3,112	57	1 2 $\bar{2}$	2,214		
2 0 $\bar{2}$	3,085	3,082	50	2 2 1	2,213		
2 0 2	3,029	3,027	50	1 2 2	2,203	-	-
3 0 0	2,914	2,914	28	2 1 $\bar{3}$	2,199	2,198	14
0 0 3	2,845	-	-	4 0 0	2,186	-	-
3 0 $\bar{1}$	2,774	2,775	14	3 1 2	2,184	2,182	14
3 0 1	2,743	2,742	7	2 1 3	2,168	-	-
1 0 $\bar{3}$	2,724	2,723	36	0 0 4	2,137	2,136	14
0 2 0	2,699	2,693	70	4 0 $\bar{1}$	2,127	-	-
1 0 3	2,695			4 0 1	2,108	-	-

TABLEAU V-11

Dépouillement d'un cliché de poudre du composé CoKPO_4
(variété haute température)

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 0 1	6,18	6,18	28	0 1 4	1,982	-	-
1 1 0	4,55	4,56	25	4 0 2	1,981	-	-
0 1 1	4,50	-	-	3 0 2	1,980	-	-
2 0 0	4,47	4,47	19	0 2 3	1,940	-	-
0 0 2	4,276	4,283	41	1 1 4	1,935	1,934	16
1 1 1	4,022	-	-	3 2 1	1,929	1,927	11
2 0 1	3,962	-	-	2 0 4	1,929		
1 0 2	3,857	-	-	3 1 3	1,920	-	-
2 1 0	3,416	-	-	1 2 3	1,896	1,984	33
0 1 2	3,327	3,325	8	4 1 2	1,855	-	-
2 1 1	3,173	3,173	61	2 1 4	1,812	-	-
1 1 2	3,118	3,120	100	3 2 2	1,796	-	-
2 0 2	3,090	3,089	41	2 2 3	1,780	-	-
3 0 1	2,815	2,815	11	4 0 3	1,759	-	-
1 0 3	2,716	2,716	47	5 0 1	1,750	-	-
2 1 2	2,669	-	-	3 0 4	1,737	-	-
0 2 0	2,648	2,649	28	1 3 0	1,732	-	-
3 1 0	2,598	2,595	56	0 3 1	1,729	-	-
1 2 0	2,539	-	-	4 2 0	1,708	-	-
0 2 1	2,530	-	-	1 3 1	1,697	-	-

TABLEAU V-11 (suite)

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	l _{obs.}
0 1 3	2,510	-	-	5 1 0	1,694	-	-
3 1 1	2,485	-	-	1 0 5	1,680	-	-
3 0 2	2,445	-	-	4 2 1	1,675	-	-
1 2 1	2,434	2,434	11	4 1 3	1,669	1,667	19
1 1 3	2,417	-	-	0 2 4	1,663		
2 0 3	2,403	-	-	5 1 1	1,662		
2 2 0	2,278	-	-	3 1 4	1,650	-	-
0 2 2	2,251	-	-	5 0 2	1,650	-	-
4 0 0	2,235	-	-	2 3 0	1,642	-	-
3 1 2	2,220	2,219	14	1 2 4	1,635	-	-
2 2 1	2,202	2,201	14	0 3 2	1,632	-	-
2 1 3	2,189	2,187	16	0 1 5	1,627	-	-
1 2 2	2,183	-	-	3 2 3	1,626	-	-
4 0 1	2,163	-	-	2 3 1	1,613	1,611	3
0 0 4	2,138	2,138	25	1 3 2	1,605	-	-
1 0 4	2,079	-	-	1 1 5	1,601	1,600	6
3 0 3	2,060	-	-	2 0 5	1,597	-	-
4 1 0	2,059	-	-	4 2 2	1,586	-	-
2 2 2	2,011	2,010	19	5 1 2	1,575	1,575	9
4 1 1	2,002	-	-	2 2 4	1,559	-	-

T A B L E A U V-12

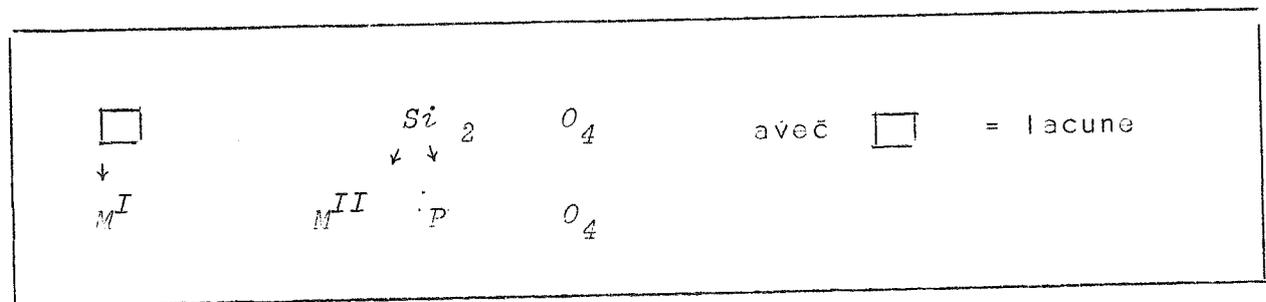
Mailles cristallines des composés $M^{II}M^I PO_4$ étudiés

Composés		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (degrés)	groupes spatiaux
CoKPO ₄	monoclinique	8,746	5,399	8,551	91,053	P2 ₁ ou P2 ₁ /m
	orthorhombique	8,944	5,297	8,551	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
CoRbPO ₄	monoclinique	8,997	5,431	8,862	90,176	P2 ₁
	orthorhombique	9,006	5,419	8,843	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (?)
MgRbPO ₄	orthorhombique	9,303	5,338	8,829	90	Pcmn
MgCsPO ₄	orthorhombique	9,646	5,526	8,935	90	Pcmn
CoCsPO ₄	monoclinique	18,444	5,476	9,294	90,399	Pa
CoTIPO ₄	monoclinique	8,965	5,495	8,775	90,525	P2 ₁ ou P2 ₁ /m

	Mg ²⁺	Co ²⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Tl ⁺
Rayons ioniques	0,66	0,72	1,33	1,44	1,65	1,40

Le tableau [V-12] groupe les mailles cristallines et ainsi que les groupes spatiaux possibles pour les huit mono-phosphates mixtes anhydres que nous avons pu étudier au cours de ce chapitre.

On remarque que les mailles de tous ces composés sont pratiquement identiques, ce qui nous laisse prévoir des structures assez voisines. Ces structures doivent d'ailleurs dériver de la structure de la tridymite β , la maille orthohexagonale de cette dernière étant très proche des leurs. La correspondance serait la suivante :



On doit donc avoir dans chaque structure un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et de tétraèdres $M^{II}O_4$ formant des cavités qui seront occupées par les cations monovalents. La couleur bleu foncé des composés au cobalt confirme nettement ce modèle de structure.

Voici les dimensions approximatives de la maille orthohexagonale de la tridymite β :

$$a = 8,74\text{Å}$$

$$b = 5,04\text{Å}$$

$$c = 8,24\text{Å}$$

En ce qui concerne les composés $M^I M^{II} PO_4$, formes monocliniques, elles doivent être de légères déformations des formes orthorhombiques.

Elles ont en effet des angles β très proches de 90 degrés, et ensuite leur dimension selon l'axe \vec{c} reste pratiquement invariable (voir le cas de $CoKPO_4$ et de $CoRbPO_4$) d'une forme à l'autre.

Pour le choix des axes cristallographiques, en l'occurrence les axes \vec{a} et \vec{c} , nous sommes partis d'une comparaison des distances interréticulaires et des intensités des raies de poudre. Les déterminations de structure, voir plus loin, vont confirmer ce choix.

CHAPITRE VI

VI - A

DETERMINATION DE LA STRUCTURE
DE $Mg\ Cs\ PO_4 \cdot 6H_2O$
FORME HEXAGONALE

VI-A-1. DIMENSIONS DE LA MAILLE ET GROUPES SPATIAUX

Les cristaux de monophosphate mixte magnésium-césium hexahydraté, forme hexagonale, se présentent soit sous forme de pyramide hexagonale, la morphologie observée par FERRARI et al (VI,1) soit sous forme de bipyramide quelquefois tronquée. Nous avons des cristaux bipyramidaux de tailles variables entre 0,02mm et 0,50mm en laissant croître les cristaux pendant un mois environ.

La maille hexagonale contient deux unités formulaires et a pour dimensions :

$$a = 6,910\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,001\overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 11,943\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,002\overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$V_{\text{maille}} = 493,8 \pm 0,2\overset{\circ}{\text{Å}}^3$$

$$d_{\text{calc}} = 2,40 \pm 0,01$$

Les conditions d'existence des réflexions observées aux rayons X

$$hh2\bar{h}l \quad \text{avec } l = 2n$$

conduisent à 5 groupes spatiaux possibles :

2 groupes trigonaux $P31c$ et $P\bar{3}1c$

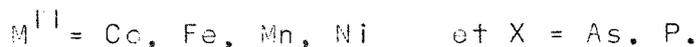
3 groupes hexagonaux $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ et $P6_3/mmc$

La symétrie des taches observées sur clichés de chambre WEISSEBERG fixe sans ambiguïté la symétrie hexagonale.

$$I(hkl) = I(hk\bar{l})$$

VI-A-2. DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Bien que la structure de ce composé ait été établie par FERRARI et al (VI,2), plusieurs raisons nous ont amené à reprendre entièrement sa détermination. Nous avons en effet réussi à préparer une forme cubique pour ce composé et cette forme est isotype de la série cubique des composés du type $Cs M^{II}XO_4 \cdot 6H_2O$ avec



Ensuite, des comparaisons de mailles cristallines et de formules chimiques nous ont permis d'avancer l'hypothèse d'une analogie possible entre la structure de ce composé et de celles, d'une part de l'epsomite : le sulfate de magnésium heptahydraté $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (VI,3) et d'autre part du fluomanganate de potassium $\beta\text{-}K_2MnF_6$. Ce dernier composé possède également une forme cubique dont la structure est du type chloroplatinate de potassium : K_2PtCl_6 .

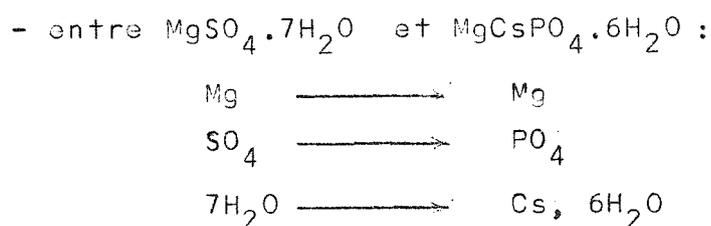
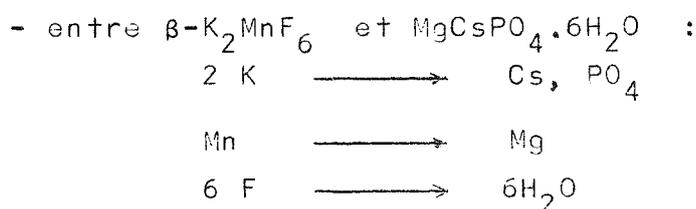
Nous nous étendrons plus longuement sur ces analogies plus loin.

Dans le tableau suivant, on peut voir les mailles comparées de ces composés :

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	observation
MgCsPO ₄ ·6H ₂ O	6,910	11,968	11,946	maille orthohexagonale
MgSO ₄ ·7H ₂ O	6,857	11,996	11,868	maille orthorhombique
β-K ₂ MnF ₆	5,67	9,81	9,35	maille orthohexagonale

La symétrie réelle de β-K₂MnF₆ est aussi hexagonale, groupe spatial P6₃mc.

On peut ainsi envisager les remplacements isomorphes suivants :



Les intensités ont été mesurées aux rayons-X sur un diffractomètre automatique 4 cercles, avec la radiation K α du molybdène. Le cristal de forme bipyramidale est orienté suivant la direction de l'axe c ; sa plus grande dimension perpendiculairement à cet axe étant 0,06mm. Toute correction d'absorption s'avère inutile ; la valeur du facteur d'absorption moyen μR correspondant à cette dimension est en effet très faible (0,15).

Avant de commencer tout calcul pour la détermination de cette structure, nous avons effectué un test d'affinement de paramètres de position en partant des valeurs calculées par les auteurs italiens.

L'affinement dans le plan (a,b) en utilisant toutes les intensités du type hko et en prenant un facteur de température global $B = 2,0\text{\AA}^2$, donne un résidu cristallographique final de 0,11 sur les intensités.

Un affinement sur tous les paramètres de position en utilisant 200 intensités observées et toujours avec $B = 2,0\text{\AA}^2$ conduit à un résidu cristallographique final $R = 0,38$. Un affinement général : paramètres de position et paramètres d'agitation thermique a divergé.

Les résultats de ce test nous confirment une mauvaise interprétation de la structure proposée par les auteurs mentionnés plus haut.

Il nous faut donc reprendre entièrement la détermination de cette structure dans le groupe spatial non centrosymétrique $P6_3mc$.

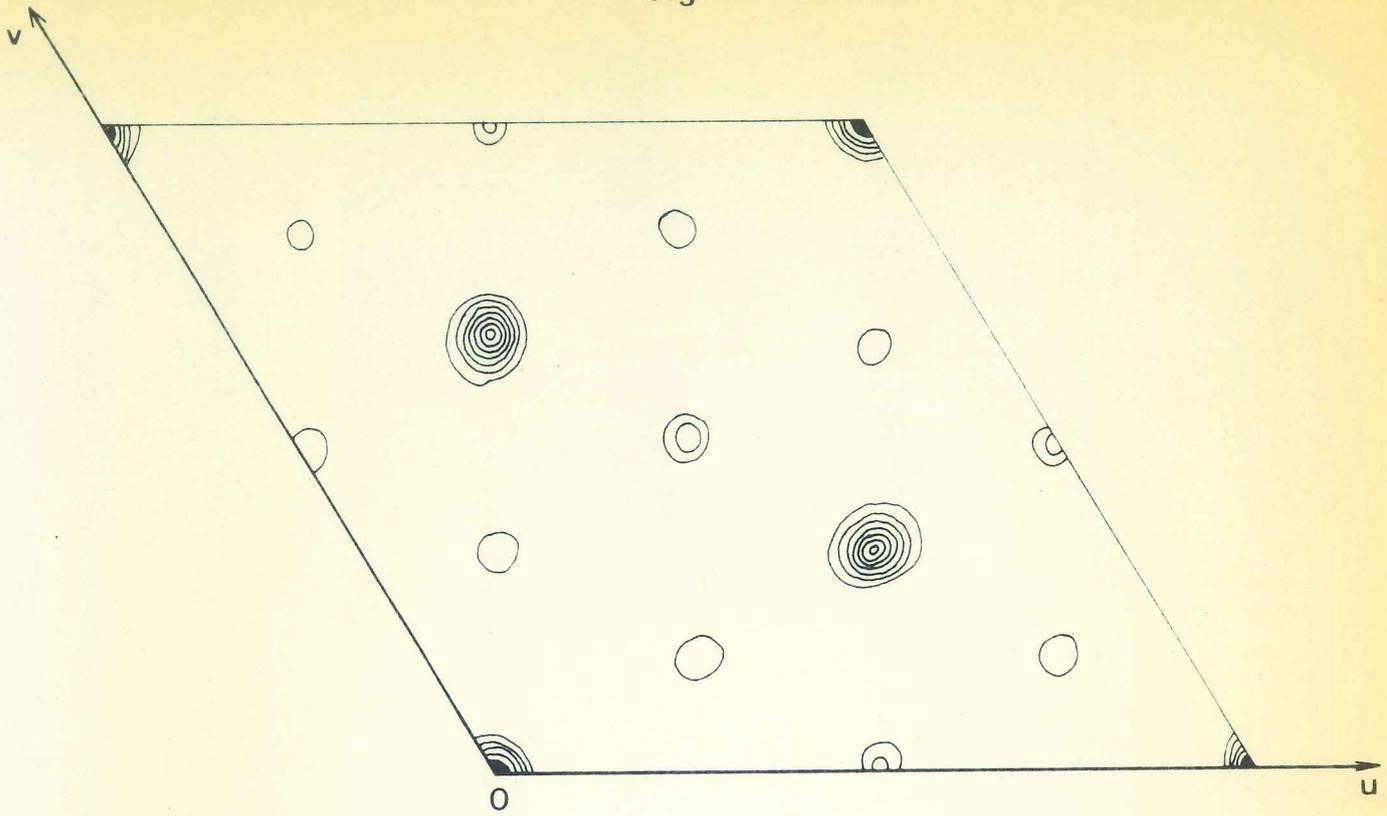
*A-A. Localisation des atomes de césium
et projection de FOURIER (001)*

Une projection de PATTERSON (001) fig (1a-VI) confirme l'emplacement des atomes de césium sur les axes ternaires, dans le site cristallographique

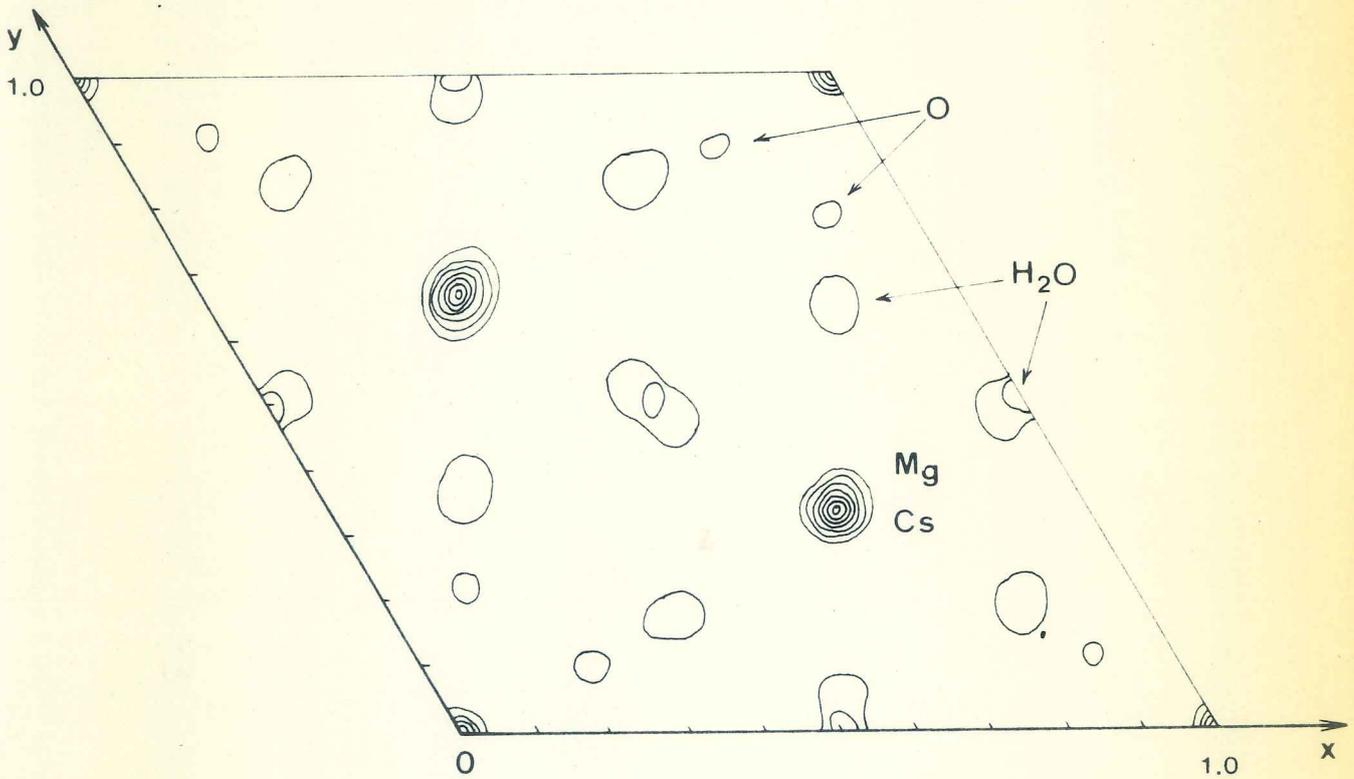
$$2b \quad 3m \quad \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad z ; \quad \frac{2}{3} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{2} + z ;$$

En partant des phases calculées pour les atomes de césium, nous avons effectué une projection de FOURIER (001). Cette projection nous paraît assez justifiée étant donné que le nombre d'électrons portés par les atomes de césium représente les 30% du nombre total d'électrons contenus dans la maille. Elle nous permet de voir sans ambiguïté sur la figure (1b-VI) les positions des atomes de magnésium et de phosphore, puis celles des atomes d'oxygène et des molécules d'eau.

fig. 1 - VI



a. Patterson 001



b. Fourier 001

INTERVALLES A L'ECHELLE DE $9e \text{ \AA}^{-2}$

Voici les sites cristallographiques occupés par les divers atomes :

2a	3m	0	0	z ;	0	0	$\frac{1}{2} + z$;
2b	3m	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	z ;	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2} + z$;
6c	m	x	\bar{x}	z ;	x	$2x$	z ; $2\bar{x}$ \bar{x} z ;
		\bar{x}	x	$\frac{1}{2} + z$;	\bar{x}	$2\bar{x}$	$\frac{1}{2} + z$; $2x$ x $\frac{1}{2} + z$;

2Cs et 2Mg sont en 2 X 2b

2P et 2 O(1) sont en 2 X 2a

6 O(2) , 6H₂O(1) et 6H₂O(2) en 3 X 6c

Tous les atomes sont en positions spéciales.

A-B. Détermination des cotes z

Une projection de PATTERSON (100) nous a permis de définir les cotes du magnésium et du phosphore en fixant les atomes de césium à $z=0$. Les côtes des oxygènes des tétraèdres et des oxygènes des molécules d'eau se calculent par des considérations géométriques à partir des caractéristiques des groupements PO₄ et Mg.6H₂O. Une synthèse de PATTERSON tridimensionnelle $P(u,v,w)$ "ponctualisée" calculée pour des réflexions hkl avec $\sin^{\theta}/\lambda < 0,6\text{\AA}^{-1}$ s'avère nécessaire pour avoir les positions respectives des tétraèdres PO₄ et des octaèdres Mg.6H₂O. En effet, si l'on se fixe les octaèdres Mg.6H₂O à partir de la projection de FOURIER (001) de la figure (1b-VI) il existe deux possibilités d'orientation pour les tétraèdres PO₄. A chaque possibilité correspondent des environnements et des distances corrects entre cations et anions : Cs-O(eau) et Cs-O.

Des sections de PATTERSON réalisées autour de la valeur $W_0=0,30$ nous ont conduit au modèle définitif (W_0 étant calculée à partir de critères géométriques).

A-C. Affinement de la structure

Pour cet affinement de structure, nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique donnés dans le volume III des "International Tables for X-Ray Crystallography (1962)" pour Cs^+ , Mg^{2+} , P, O et O^{2-} pour les molécules d'eau. Les corrections de dispersion ont porté sur Cs^+ , Mg^{2+} et P.

Un premier affinement par la méthode des moindres carrés des dix paramètres de position atomique, et des sept facteurs isotropes d'agitation thermique fixés au départ à $2,0\text{Å}^2$ pour tous les atomes, a porté sur toutes les intensités observées, soit 374 au total.

Le résidu cristallographique est passé de $0,245 \bar{a}$ à $0,117$. À ce stade, on remarque que toutes les observations dont les valeurs brutes sont inférieures à 100 coups (valeurs relatives), sont en mauvais accord avec leurs valeurs calculées. (pour les réflexions les plus intenses, on a relevé en moyenne 25.000 coups).

Un second affinement obtenu après retrait de ces intensités faibles a conduit à un résidu final de $0,082$ sur les intensités. Les résultats de cet affinement sont portés dans le tableau [VI-1].

À titre purement indicatif, nous avons calculé la valeur du résidu cristallographique pour les intensités jugées trop faibles ($I_{\text{brutes}} < 100$ coups) et avec les valeurs finales des différents paramètres atomiques. La valeur de R ainsi calculée est de $0,65$.

Ce résultat montre bien que les réflexions faibles sont plus mal estimées que les réflexions moyennes.

TABLEAU [VI-1]

Valeurs des paramètres de position atomique et
facteurs d'agitation thermique

Atomes	Site	x	y	z	B(A ²)
Cs	2b	1/3	2/3	0,0*	3,85 0,06
Mg	2b	1/3	2/3	0,3759 0,0008	1,43 0,24
P	2a	0	0	- 0,2820 0,0006	1,01 0,13
O (1)	2a	0	0	- 0,1519 0,0019	2,63 0,29
O (2)	6c	- 0,1217 0,0006	0,1217	0,1804 0,0015	2,37 0,29
H ₂ O (1)	6c	0,1866 0,0011	- 0,1866	0,4682 0,0009	2,25 0,40
H ₂ O (2)	6c	0,4781 0,0013	- 0,4781	0,2747 0,0014	3,65 0,57

* La cote z du césium est fixée à zéro.

VI-A-3. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

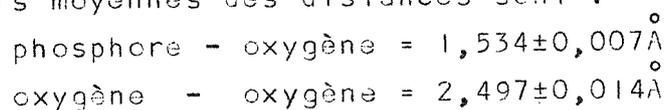
La description de la structure du composé $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le groupe spatial non centrosymétrique $\text{P6}_3\text{mc}$ est confirmée.

Cette structure est constituée par des tétraèdres PO_4 isolés, des octaèdres $\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des atomes de césium à voisinages assez complexes.

Ce modèle diffère de celui qui a été proposé par FERRARI et al. par l'orientation des tétraèdres PO_4 , ce qui entraîne automatiquement des modifications pour les environnements des différents atomes.

Tétraèdre PO_4

Les valeurs moyennes des distances sont :



La distance P-O est en bon accord avec les valeurs déterminées par d'autres auteurs, notamment avec celle de la struvite mesurée par WHITTAKER et JEFFERY : distance P-O = $1,537 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

Les distances individuelles s'étendent respectivement entre $1,530$ et $1,548 \overset{\circ}{\text{Å}}$; et entre $2,471$ et $2,523 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Quant aux angles (O-P-O), ils valent 107° et $109^\circ 50'$. On peut dire que le tétraèdre PO_4 est presque régulier mais la différence entre les distances P-O reste quand même significative car elle correspond à $2,5\sigma$ environ.

Octaèdre $\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

L'octaèdre de coordination du magnésium est légèrement déformé. Alors que les angles (O-Mg-O) varient entre $89^\circ 35'$ et $90^\circ 26'$ (la valeur idéale étant 90°), les valeurs moyennes des distances sont :

$$\begin{aligned} \text{magnésium-molécule d'eau} &= 2,093 \pm 0,011 \text{ \AA} \\ \text{molécule d'eau-molécule d'eau} &= 2,958 \pm 0,020 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les distances individuelles sont comprises entre 2,073 et 2,113 Å d'une part, et entre 2,895 et 3,042 Å d'autre part. Les écarts sont respectivement de l'ordre de 4σ et 7σ entre les distances, ce qui est assez significatif.

Polyèdre de coordination du césium

Le polyèdre de coordination du césium est assez complexe à définir car on délimite mal son voisinage.

Neuf molécules d'eau constituent les plus proches voisins; respectivement trois d'entre elles sont à 3,484 Å, trois autres à 3,511 Å et les trois dernières à 3,711 Å.

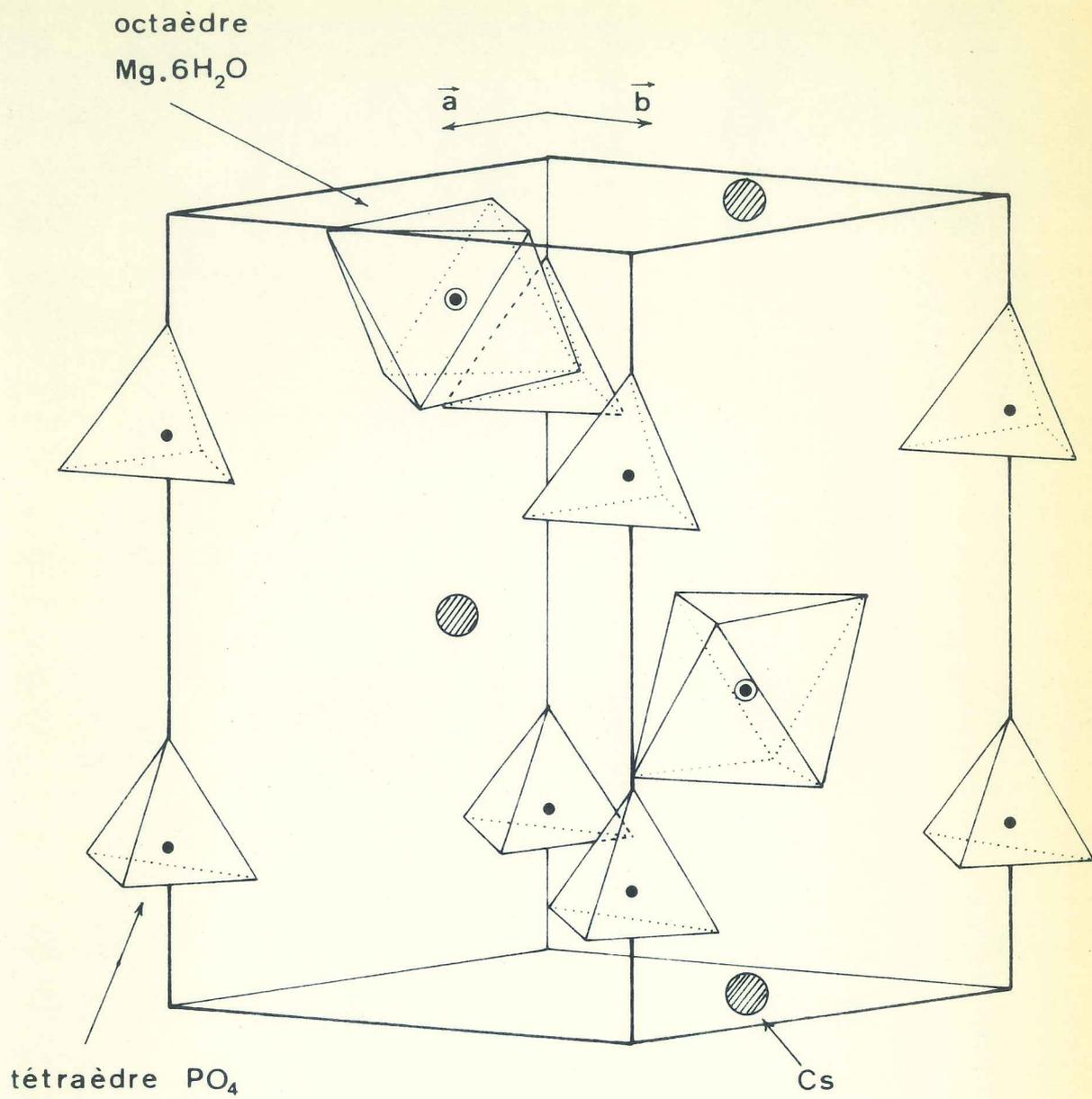
Les six oxygènes les plus proches et appartenant aux tétraèdres PO_4 sont à 4,108 Å. Il paraissent déjà assez éloignés du Cs, mais comme ils constituent les seules charges qui soient les plus rapprochées du Cs, ils doivent faire partie de son environnement.

Le nombre de coordination du césium serait donc 15.

Le fait que le voisinage du césium est formé de molécules d'eau comme proches voisins expliquerait en partie la valeur élevée de son paramètre d'agitation thermique isotrope $B = 3,85 \text{ \AA}^2$. Les forces de liaison entre Cs et H_2O sont en effet du type de VAN DER WAALS, donc très faibles. Dans le composé anhydre MgCsPO_4 (voir dans le chapitre VII) le césium est entouré uniquement d'oxygènes. Les forces de liaison Cs-O qui sont de nature ionique, sont très solides, expliquant ainsi la valeur faible du coefficient $B = 0,24 \text{ \AA}^2$.

La figure (2-VI) représente une vue d'ensemble de cette structure.

fig. 2 - VI



Vue d'ensemble de la structure de la
forme hexagonale de $\text{MgCsPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Existence de liaison hydrogène

Il doit être intéressant dans une telle structure de connaître les positions des hydrogènes des molécules d'eau afin de localiser les liaisons hydrogène. Une synthèse de FOURIER différence réalisée dans ce but n'a pas donné de résultats satisfaisants. Elle ne nous a pas permis de voir d'une façon précise les positions des hydrogènes, et cela à cause du pouvoir de diffusion trop élevé du césium qui fausse toute interprétation.

Malgré cet échec, il doit être possible de situer l'emplacement des liaisons hydrogène soit à partir de considérations géométriques faisant appel aux caractéristiques de la molécule d'eau, soit à partir des données de certaines distances telles que Mg-O(eau) et O-O(eau). Cette étude doit être faite bien sûr en tenant compte de la symétrie du cristal.

Il faut remarquer ici qu'une mesure des intensités aux neutrons s'avère nécessaire pour une localisation plus précise des hydrogènes.

Pour commencer cette étude, voyons d'abord dans quelles conditions peut-on rencontrer une liaison hydrogène.

1° - D'après BAUR, à la suite de l'étude de l'epsomite, l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau serait donneur d'une liaison hydrogène dans un octaèdre Mg-6H₂O si la distance moyenne Mg-O(eau) est de l'ordre de 2,096Å. Une telle distance tomberait à 2,050Å en l'absence de la liaison hydrogène. Cet allongement de la distance Mg-O serait nécessaire pour compenser l'équilibre électrostatique modifié à la suite de l'augmentation des charges électriques.

Cette valeur moyenne n'est pas impérative car dans certains composés comme la struvite, la distance Mg-O(eau) peut être plus longue sans qu'il y ait une liaison hydrogène.

Dans le tableau ci-dessous, on peut voir quelques valeurs de la distance Mg-O(eau) dans le cas où l'oxygène de la molécule est donneur d'une liaison hydrogène.

Composés	Mg-O	Auteurs
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2,092 et 2,099 ^o Å	BAUR (VI,3)
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	2,094 ^o Å	WHITAKER et JEFFERY (VI,4)
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	2,107 et 2,121 ^o Å	D. J. SUTER (VI,5)

2° - D'après des mesures effectuées par certains auteurs (VI,6), la longueur moyenne de la liaison O-O(eau) serait de l'ordre de 2,798±0,076^oÅ dans le cas où il existe une liaison hydrogène, mais cette moyenne n'est pas absolue car on peut rencontrer également des cas où la distance O-O(eau) est plus faible.

Dans le tableau suivant sont groupées quelques valeurs moyennes de la distance O-O(eau) observées par quelques auteurs :

Composés	O-O(eau)	auteurs
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2,69 à 2,93 ^o Å	BAUR
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	2,654 ^o Å à 3,155 ^o Å	WHITAKER et JEFFERY
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	2,684 et 2,762 ^o Å	D.J. SUTOR
$Fe^{II}_{0,5} Fe^{III}_{2,5} (OH)_{2,5} (PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	2,67 à 2,96 ^o Å	L.FANFANI et AL (VI,7)
$(NH_4)_2 CH_3 PO_4 \cdot 2H_2O$	2,773 à 2,818 ^o Å	F.GARBASSI et AL (VI,8)

Pour notre composé, la longueur moyenne de la liaison Mg-O(eau) = 2,093^oÅ est en bon accord avec la valeur donnée par BAUR dans le cas où l'oxygène de l'eau serait donneur d'une liaison H. Les distances O-O(eau) paraissent légèrement plus faibles par rapport à celles rencontrées dans la littérature. En effet, elles mesurent en moyenne 2,655^oÅ mais elles doivent encore rester dans les

limites. Des valeurs de distances O-O(eau) mesurées très récemment par T. KJALLMAN et al (VI,9) dans l'acide sulfurique tétrahydraté $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ sembleraient être en bon accord avec nos mesures. Ils ont en effet trouvé pour ces distances des valeurs de l'ordre de 2,655 à 2,664Å.

Dans l'hypothèse où des liaisons hydrogène existent dans notre composé, voici comment elles seront disposées :

- deux liaisons hydrogène entre l'oxygène O_1 (eau) et les oxygènes O(1) et O(2) de deux tétraèdres différents. Dans ce cas, les deux hydrogènes seront placés deux fois dans le site 6c.

- deux liaisons hydrogène entre l'oxygène O_2 (eau) et deux oxygènes O(2) de deux tétraèdres différents. Les hydrogènes viendront se placer dans ces conditions dans le site 12d, en positions générales.

Chaque oxygène du tétraèdres PO_4 aurait donc dans ce modèle trois liaisons hydrogène.

Les figures (3-VI) représentent schématiquement les liaisons hydrogène dans notre composé (fig.a), puis dans l'epsomite (fig.b).

Le tableau [VI-2] groupe les différentes distances interatomiques et ainsi que les angles de valence.

fig. 3 - VI

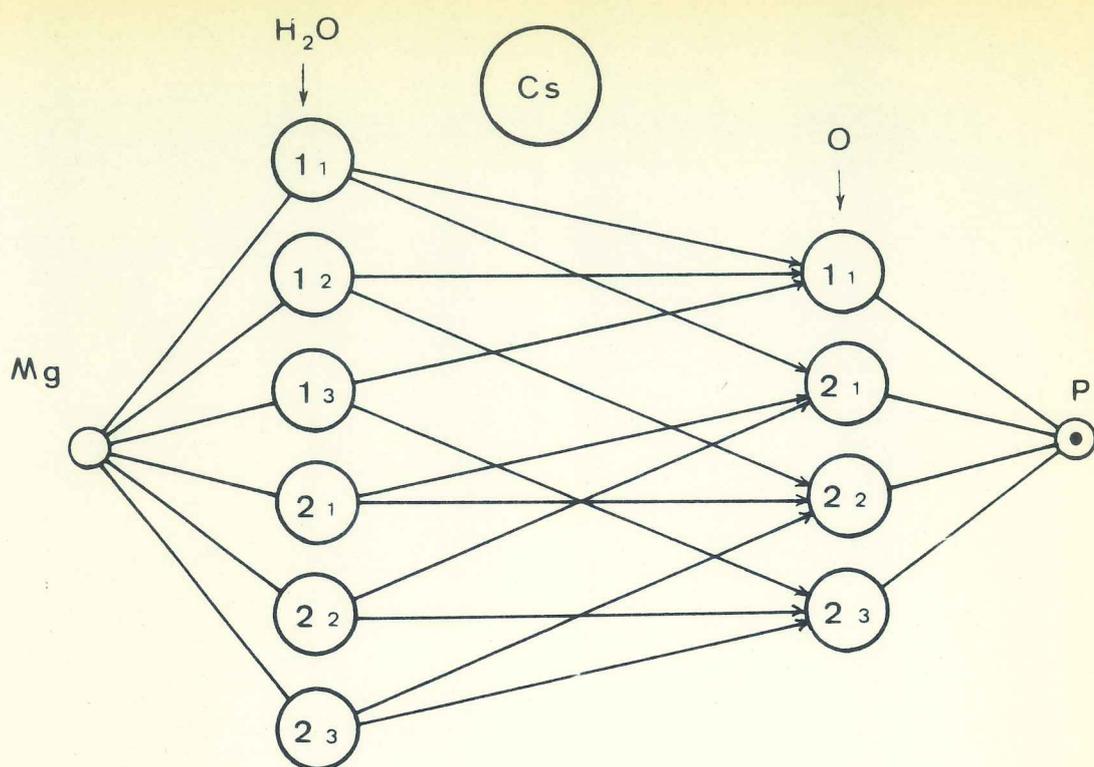


fig. a

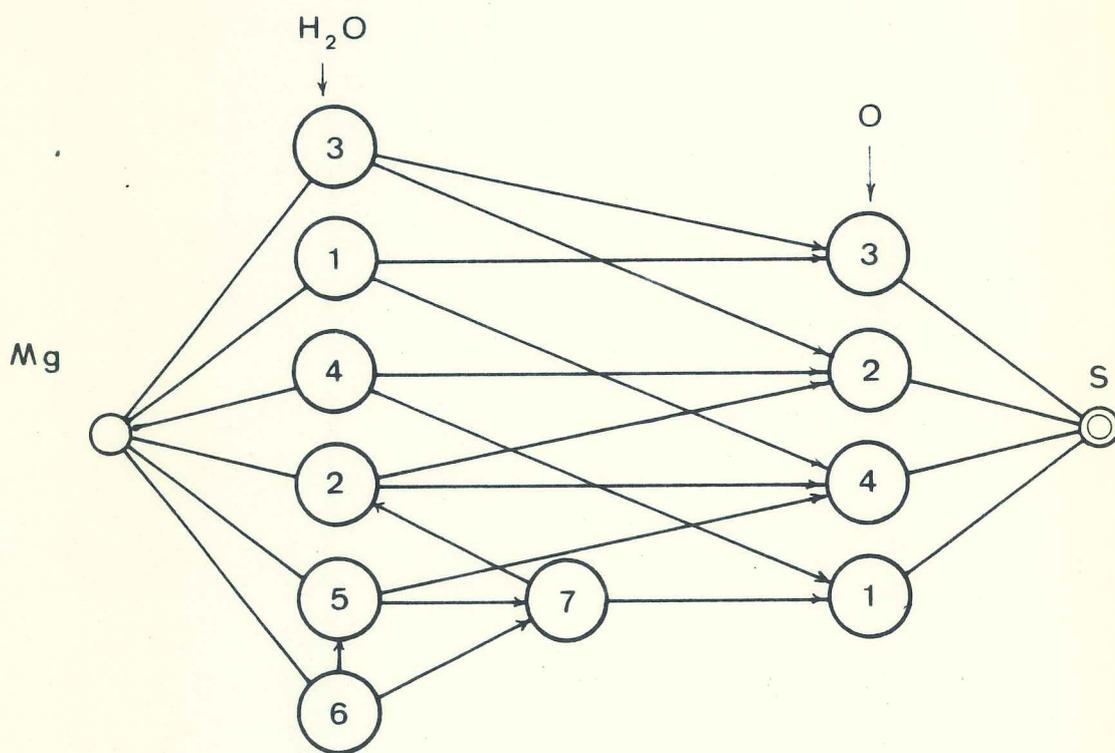


fig. b

Schémas des liaisons H dans

a . $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

b . $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

T A B L E A U [VI-2]

Distances interatomiques et angles de valence dans le

composé $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cs - Cs	= 6,910Å	
Cs - Mg	= 4,256Å	et 4,490Å
Cs - P	= 4,764Å	

Tetraèdre PO₄

P-O(1)	= 1,548Å	O(1) - O(2) = 2,471Å	O(1)-P-O(2) = 107°
P-O(2)	= 1,530Å	O(2) - O(2) = 2,523Å	O(2)-P-O(2) = 109°50'
moyenne	1,534Å	2,497Å	108°25'

Octaèdre Mg.6H₂O

Mg-O(eau1)	= 2,073Å	O(eau1)-O(eau1) = 3,042Å	O(eau1)-Mg-O(eau1) = 90°25'
Mg-O(eau2)	= 2,113Å	O(eau1)-O(eau2) = 2,895Å	O(eau1)-Mg-O(eau2) = 89°35'
		O(eau2)-O(eau2) = 3,002Å	O(eau2)-Mg-O(eau2) = 90°26'
moyenne	2,093Å	2,958Å	90°5'

Distances oxygène-molécule d'eau

O(1) - O(eau1)	= 2,658Å
O(2) - O(eau1)	= 2,651Å
O(2) - O(eau2)	= 2,657Å

La précision est de l'ordre de 0,020Å sur les distances et de l'ordre de 45' sur les angles.

VI - B

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

DE $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$

FORME CUBIQUE

VI-B-1.

DIMENSION DE LA MAILLE ET GROUPE SPATIAL

Les cristaux du monophosphate mixte magnésium-césium hexahydraté, forme cubique, se présentent sous forme de petites pyramides triangulaires. La maille cubique contient quatre unités formulaires et a pour dimensions

$$a = 10,0170\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,0007\overset{\circ}{\text{Å}}$$

Les conditions d'existence des réflexions observées aux rayons-X

$$hkl \quad h+k, \quad k+l, \quad (l+h)=2n$$

$$hhl \quad (h+l)=2n, \quad , =$$

conduisent sans ambiguïté au groupe spatial cubique $F\bar{4}3m$, le groupe déjà trouvé par FERRARI et al.

VI-B-2.

DETERMINATION DE LA STRUCTURE ET AFFINEMENT

La structure du monocarséniate mixte hexahydraté, isomorphe de ce composé, a été déjà établie par FERRARI et al. (VI, 10) mais sans l'affinement des paramètres de position.

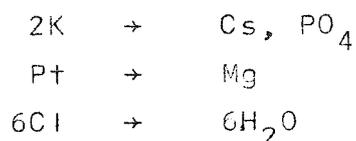
Les intensités de diffraction ayant servi pour nos calculs ont été mesurées sur poudre avec un diffractomètre Philips Norelco, à la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les cristaux, très finement

broyés, ont été mélangés avec du nujol afin d'éviter tout effet d'orientation. Nous avons pris la moyenne des observations faites sur trois diffractogrammes avec trois préparations différentes.

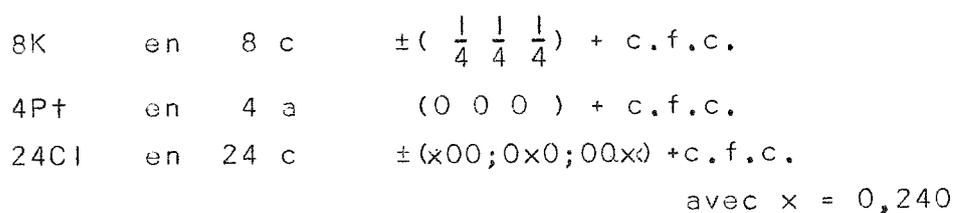
Hypothèse de structure :

Nous venons de voir l'analogie entre la structure de la forme hexagonale de $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et celle de l'hexafluomanganate de potassium, forme β . Comme ce dernier composé possède une variété cubique dont la structure est du type K_2PtCl_6 , l'hexachloroplatinate de potassium, de paramètre $a = 9,755\text{\AA}$, il faut aussi s'attendre à une analogie structurale entre K_2PtCl_6 et $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cubique).

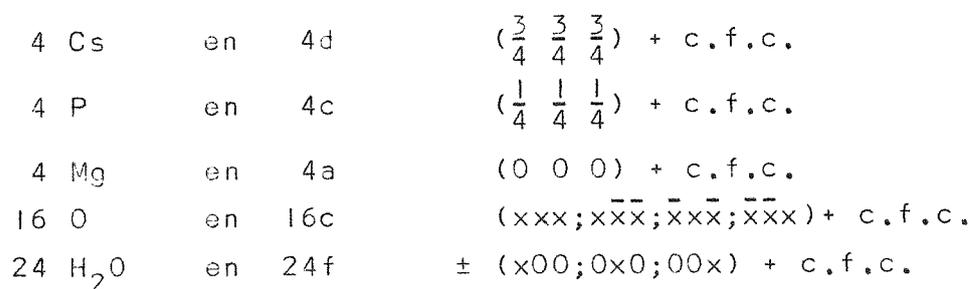
Les remplacements isomorphes doivent se faire de la façon suivante :



Voici l'arrangement des atomes du composé K_2PtCl_6 dans le groupe spatial centrosymétrique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$



Dans le groupe $\text{F}\bar{4}3\text{m}$, groupe non centrosymétrique, les atomes du composé $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se répartissent comme ci-dessous, compte tenu des positions précédentes :



Le centre de symétrie a disparu à la suite du remplacement de 4K (symétrie sphérique) par 4PO_4 (symétrie ternaire $\bar{3}$ et $\bar{4}$).

Chloroplatinate et monophosphate ont même charpente. La valeur de l'abscisse x d'un atome d'oxygène du tétraèdre PO_4 doit se déterminer par simples considérations géométriques.

Au point de vue calcul, nous n'aurons pas trop de problèmes pour deux paramètres de position variables et cinq facteurs de température isotropes.

Affinement de la structure :

Notre affinement de structure a porté sur 39 intensités observées pour lesquelles le $\sin \theta/\lambda$ est inférieur à 0,50.

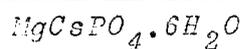
Dans une première opération, nous avons affiné les deux paramètres de position en prenant pour tous les atomes un facteur de température global $B=2,0\text{Å}^2$. Le résidu cristallographique minimum obtenu a pour valeur 0,241.

Dans une seconde opération, nous avons affiné ensemble paramètres de position et facteurs isotropes de température. Après cinq cycles d'affinement, le résidu cristallographique a atteint la valeur finale $R=0,092$.

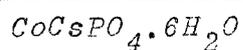
Cette dernière opération n'est pas très justifiée car le nombre de nos observations est assez limité : 5 observations pour 1 paramètre variable. Cependant, elle nous a fourni des informations très importantes sur les facteurs isotropes d'agitation thermique, notamment ceux des atomes de césium et des molécules d'eau. On constate que leurs valeurs sont aussi élevées que celles trouvées pour la forme hexagonale de ce composé.

A titre de contrôle, nous avons également effectué un affinement de structure pour le composé $\text{CoCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La valeur minimum du résidu cristallographique atteinte est de 0,081 ; et les résultats confirment très bien ce que nous avons trouvé pour $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Les paramètres de position et les facteurs isotropes d'agitation thermique sont groupés dans les tableaux suivants :



Atome	Positions	B(Å ²)
4 Cs	4d	4,82 (0,74)
4 P	4c	2,75 (1,93)
4 Mg	4a	2,59 (1,42)
16 O	16c $x=0,340(2)$	1,93 (1,58)
24 H ₂ O	24f $x=0,228(6)$	4,26 (2,24)



Atome	Positions	B(Å ²)
4 Cs	4d	3,54 (0,95)
4 P	4c	2,62 (1,47)
4 Co	4a	2,79 (1,64)
16 O	16e $x=0,339(3)$	2,08 (1,25)
24 H ₂ O	24f $x=0,228(6)$	4,26 (2,24)

Note : Les écarts standards figurent entre parenthèses.

On constate que dans l'ensemble, les facteurs isotropes d'agitation thermique sont du même ordre de grandeur que ceux calculés pour la forme hexagonale de $\text{MgCsPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

VI-3-3.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La description de la structure de $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$, forme cubique, dans le groupe spatial non-centrosymétrique $F\bar{4}3m$ est confirmée.

Le modèle est bien celui déjà déterminé par FERRARI.

Cette structure est constituée par des tétraèdres PO_4 isolés et des atomes de césium, placés tous au centre de quatre octaèdres $Mg \cdot 6H_2O$ qui forment eux-mêmes les sommets d'un tétraèdre régulier de côté $\frac{a\sqrt{2}}{2}$. Phosphore et césium jouent exactement les mêmes rôles; ils sont différenciés par leurs voisinages uniquement.

Tétraèdre PO_4

Le tétraèdre PO_4 est parfaitement régulier, les caractéristiques en sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{distance phosphore-oxygène} &= 1,55\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,02\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \text{oxygène -oxygène} &= 2,56\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,03\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \text{angle } (\text{O-P-O}) &= 109^\circ 30' \end{aligned}$$

La distance P-O est en parfait accord avec les valeurs déjà trouvées par plusieurs auteurs.

Octaèdre $Mg \cdot 6H_2O$

-2-

L'octaèdre $Mg \cdot 6H_2O$ est parfait. Les distances caractéristiques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{distance magnésium-oxygène (molécule d'eau)} &= 2,11\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,03\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \text{oxygène -oxygène (des molécules d'eau)} &= 3,00\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,03\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \text{angle } (\text{O-Mg-O}) &= 90 \text{ degrés} \end{aligned}$$

T A B L E A U [VI-3]

liaison	MgCsPO ₄ ·6H ₂ O hexagonale	MgCsPO ₄ ·6H ₂ O cubique	CoCsPO ₄ ·6H ₂ O cubique
P-O	1,548 1,534 ^o Å 1,524	1,55 ^o Å	1,55 ^o Å
M ^{II} -O(eau)	2,073 2,093 ^o Å 2,113	2,10 ^o Å	2,33 ^o Å
Cs-O	4,108 4,344 ^o Å 4,580	4,29 ^o Å	4,30 ^o Å
Cs-O(eau)	3,484 3,511 3,559 ^o Å 3,711	3,56 ^o Å	3,55 ^o Å
O-O dans PO ₄	2,471 2,497 ^o Å 2,523	2,56 ^o Å	2,56 ^o Å
O-O(eau)	2,651 2,654 ^o Å 2,657	2,60 ^o Å	2,51 ^o Å
O(eau)-O(eau)	3,042 2,895 2,979 ^o Å 3,002	3,00 ^o Å	3,11 ^o Å

Compte tenu de la précision des mesures de l'ordre de $0,03\text{\AA}$ sur les distances, ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées pour la forme hexagonale de ce composé, respectivement $2,09\text{\AA}$ et $2,96\text{\AA}$.

C'est la première fois que l'on rencontre dans un phosphate des tétraèdres PO_4 et des octaèdres $\text{M}^{II}\text{6H}_2\text{O}$ aussi parfaits. La symétrie spatiale du cristal en est la seule explication. Plus loin, nous essayerons de définir un modèle thermique pour cette structure, puis de voir l'influence de ce dernier sur ces différentes géométries.

Polyèdre de coordination du césium :

Le voisinage immédiat du césium est constitué par huit molécules d'eau situées à $3,56\text{\AA}$. Quatre oxygènes des tétraèdres PO_4 sont situés à $4,29\text{\AA}$. Ici encore, ils sont très éloignés du césium et pourtant ils doivent en compléter l'environnement. La coordinence du césium donc serait de 12, contre 15 dans la forme hexagonale.

La figure (4-VI) représente le voisinage de l'atome de césium.

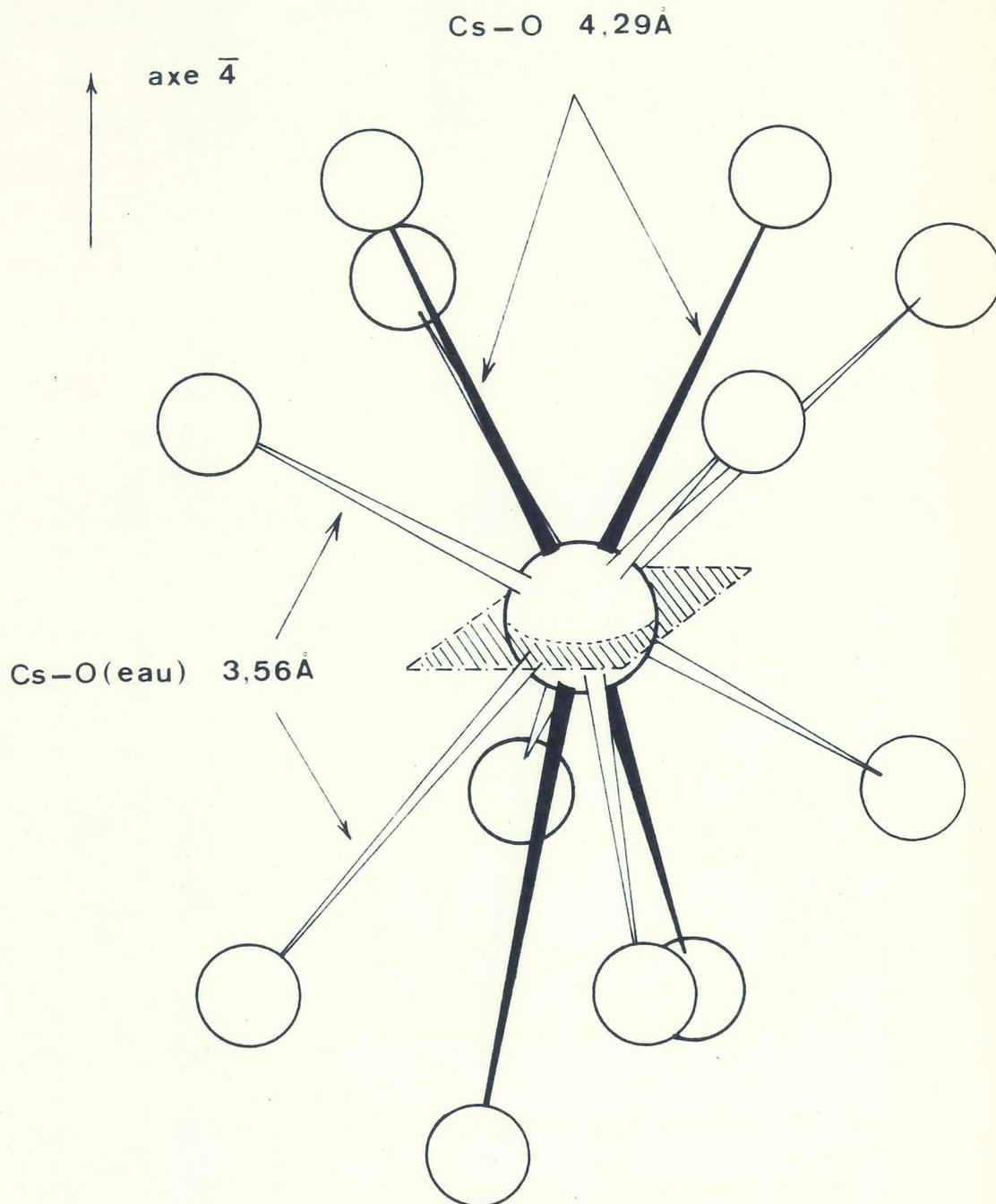
Les figures (5-VI) et (6-VI) représentent une vue d'ensemble de cette structure, puis une projection parallèlement à un axe \vec{a} .

Le tableau [VI-3] nous permet de faire une comparaison rapide entre les différentes distances interatomiques dans les deux variétés cristallines du composé $\text{MgCsPO}_4,6\text{H}_2\text{O}$ et ainsi que de $\text{CoCsPO}_4,6\text{H}_2\text{O}$.

Il faut remarquer l'analogie frappante entre certaines distances comme Mg-O(eau) ; Cs-O(eau) ...

fig. 4 - VI

Voisinage du Cs dans
 $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ forme cubique



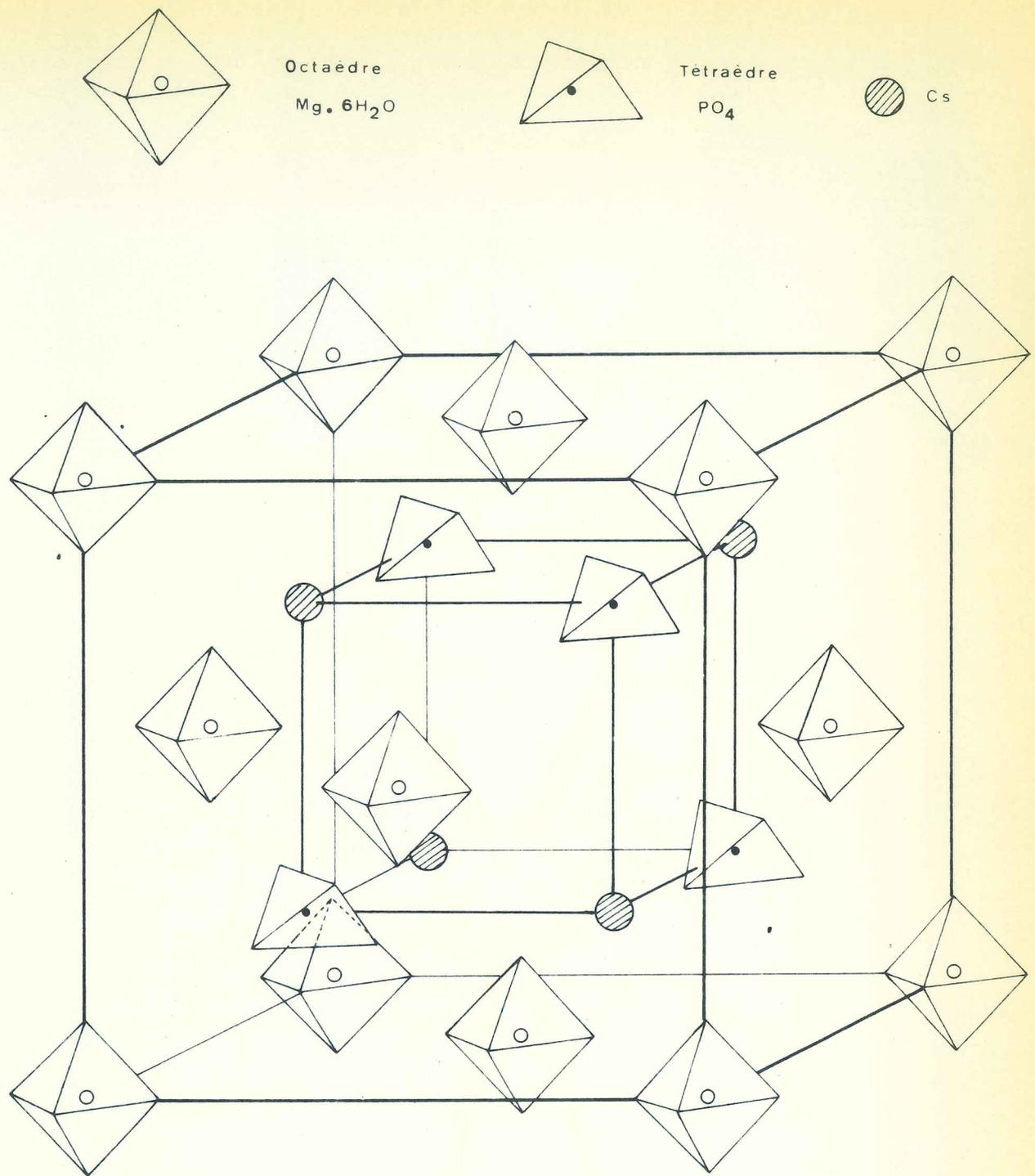
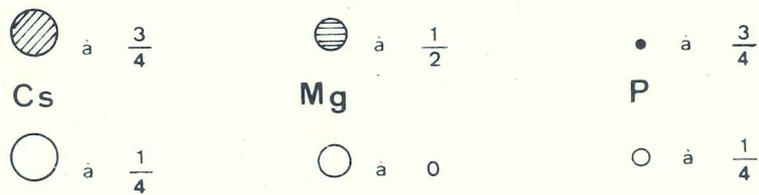
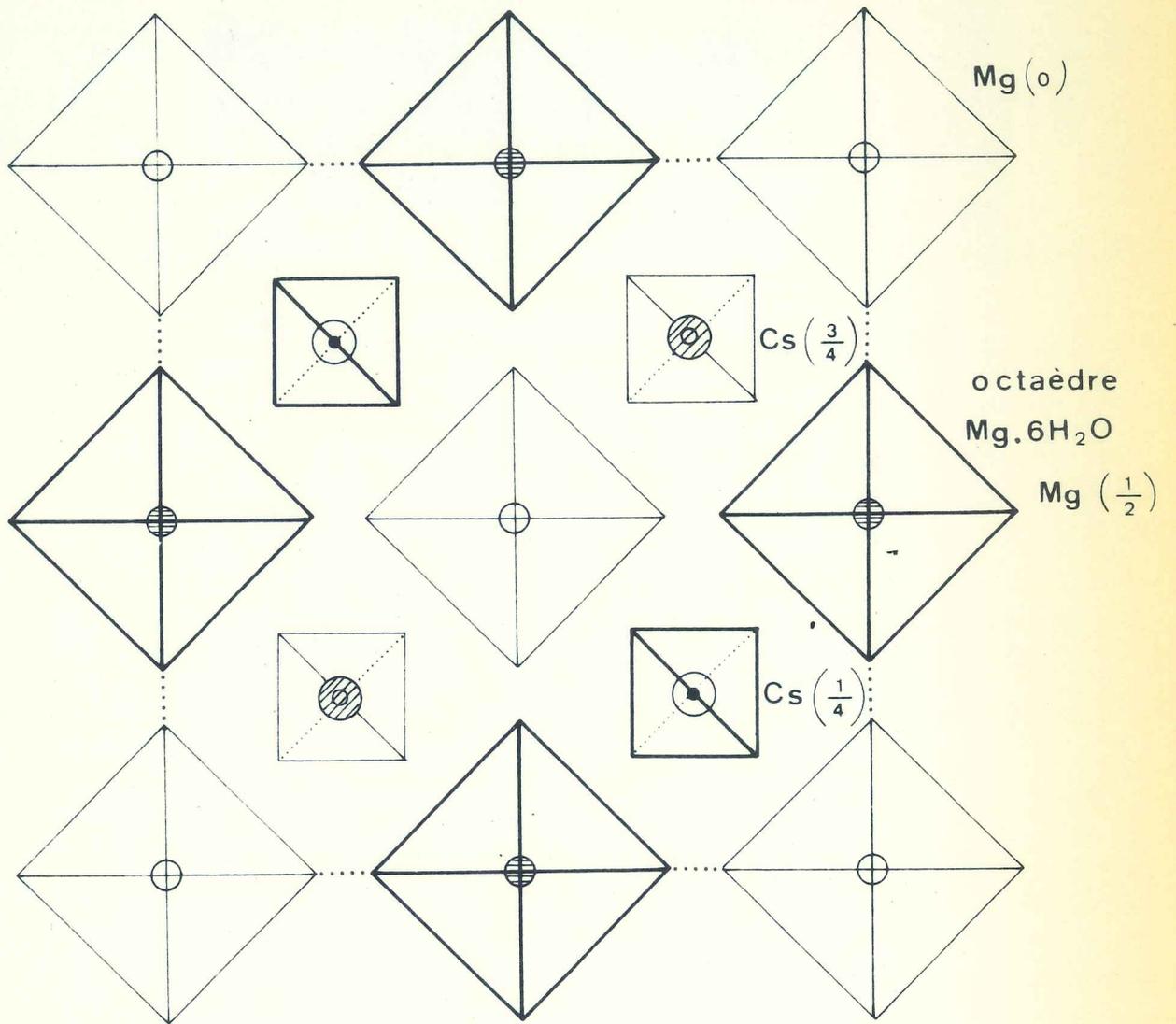


fig. 5 - VI

Vue d'ensemble de la structure de la
 forme cubique de $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

fig. 6 - VI



PROJECTION (001) schématique

T A B L E A U [VI-4]

Valeurs du facteur d'agitation thermique B
pour le composé $\text{MgCsAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Atome	Valeur du Facteur $B(\text{Å}^2)$		
	à l'ambiante	à l'azote liquide	à l'ambiante*
Cs	$6,4 \pm 2,4$	$3,7 \pm 1,7$	$4,3 \pm 0,6$
Mg	$2,4 \pm 1,2$	$0,9 \pm 1,6$	$1,8 \pm 1,8$
As	$1,4 \pm 0,6$	$0,2 \pm 1,6$	{ Les facteurs { sont négatifs
O	$1,4 \pm 2,3$	$0,4 \pm 1,5$	
O(eau)	$2,0 \pm 2,2$	$0,6 \pm 1,4$	

* Répartition statistique entre Cs et AsO_4

VI-C

*PHENOMENES THERMIQUES ET ISOMORPHISME
DE MASSE DANS LE CAS DU COMPOSE $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$*

VI-C-1. *PHENOMENES THERMIQUES DANS LE COMPOSE $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$*

Comme nous venons de le voir, les facteurs d'agitation thermiques isotropes des différents atomes paraissent assez élevés dans les deux variétés cristallines du monophosphate hexahydrate $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$.

Aussi, nous avons effectué pour la forme cubique de $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$ et ainsi que pour $MgCsAsO_4 \cdot 6H_2O$ (le monoarséniate) une étude aux rayons-X à la température de l'azote liquide. La manipulation est possible dans notre laboratoire lorsqu'il s'agit de mesures d'intensités aux rayons-X sur poudre au diffractomètre. Dans le cas de la forme hexagonale, le nombre élevé des paramètres n'autorise pas les résultats obtenus sur poudre qui ne sont pas suffisamment nombreux.

Résultats :

Comme on doit s'y attendre, les facteurs de température isotrope B ont notablement diminué pour Mg, P ou As, oxygène et molécule d'eau. Pour le césium, par contre, il est resté toujours assez élevé.

Le tableau [VI-4] groupe les différentes valeurs du coefficient B, à l'ambiante, puis à l'azote liquide.

Etant donné le nombre limité de nos observations, il ne faut pas trop tenir compte des valeurs absolues des facteurs B, il faut surtout considérer leur évolution de l'ambiante à l'azote liquide.

Plusieurs hypothèses sont à envisager :

Ière Hypothèse

Comme la maille cristalline et ainsi que les paramètres de position ont changé très peu lors du passage de l'ambiante à l'azote liquide, le volume du site occupé par le césium n'a donc pratiquement pas varié. Comme il est à peu près certain qu'à la température de l'azote liquide les agitations thermiques du césium doivent être assez faibles, le coefficient B ne doit plus exprimer une vibration thermique mais une probabilité de présence. La symétrie du cristal autorise en effet au césium un déplacement sur une surface, peut-être un carré, dont le plan serait perpendiculaire à l'axe $\bar{4}$. Voir fig(4-VI) l'environnement du Cs.

IIème Hypothèse

On peut supposer qu'il existe une répartition statistique entre le césium et le groupement PO_4 (ou AsO_4) en raison de leurs facteurs de diffusion assez comparables, respectivement 55, 49 et 69 électrons. Après une répartition équitable entre Cs et P(ouAs), un affinement de structure, que ce soit dans le groupe centrosymétrique $Fm\bar{3}m$, que ce soit dans le groupe $F\bar{4}3m$, a conduit pratiquement aux valeurs de B calculées précédemment ... pour Cs-P(ouAs), tandis que B est devenu négatif pour les oxygènes et les molécules d'eau. Bien que cette hypothèse nous paraisse peu probable, rien ne nous permet de la rejeter entièrement car le résidu cristallographique pour ces deux derniers calculs restent voisins de 0,10; ce qui est assez faible.

IIIème Hypothèse

Dans le cas où les agitations thermiques sont les seules responsables expliquant les valeurs élevées des facteurs B, nous nous proposons les modèles thermiques suivants pour ces deux variétés cristallines :

Les symétries cristallines de ces deux variétés sont compatibles avec des atomes vibrant en phase. La nature peu compacte de chaque structure autorise aux atomes des amplitudes de vibration assez importantes, surtout pour le césium qui ne possède que des molécules d'eau comme premiers proches voisins. Le césium entraîne certainement tout le reste de la structure dans ses mouvements, malgré les liaisons hydrogènes qui relient oxygènes des tétraèdres et oxygènes des molécules d'eau entre eux.

Un modèle thermique avec des atomes vibrant indépendamment les uns par rapport aux autres est à exclure pour la variété cubique. Pour la variété hexagonale, cependant, un modèle mixte : atomes vibrant en phase et atomes vibrant séparément serait possible.

Pour cette même variété, on peut très bien prévoir le modèle thermique mentionné par BUSING et al (VI, II) le "Riding Motion". On peut en effet supposer que l'atome d'oxygène de H_2O , l'atome léger, effectue un 'ride' autour de l'atome lourd : Cs. D'une manière imagée, les O(eau) gravitent autour de Cs.

VI-C-2. ISOMORPHISME DE MASSE

Après l'étude cristallographique des deux variétés cristallines du monophosphate mixte hexahydraté $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$, nous avons pu confirmer deux cas d'isomorphisme de masse.

1er Cas

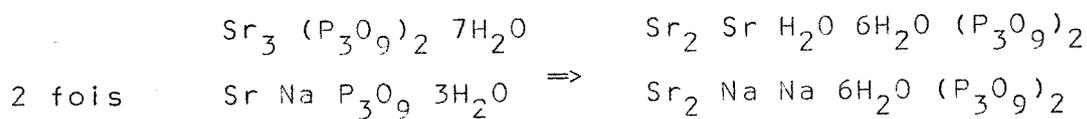
Mg	Cs	PO_4	$6H_2O$: forme hexagonale
Mg	H_2O	SO_4	$6H_2O$: l'epsomite $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Mn	K	K	$6Cl$: forme β de l'hexafluomanganate de K.

Entre le monophosphate et le sulfate, l'atome de césium a remplacé la molécule d'eau célibataire, la molécule d'eau qui ne participe pas à l'environnement des cations. Cela a entraîné un réarrangement complet de la structure qui se traduit par une modification très notable du nombre de coordination. En effet il passe de 4 pour la molécule d'eau célibataire à 15 pour l'atome de césium.

Les figures (7-VI) et (8-VI) montrent les projections des deux structures dans le plan (a,b) pour le monophosphate et dans le plan (b,c) pour l'epsomite dont le contour de la maille pseudo-hexagonale est représenté en double trait.

On connaît des exemples d'isomorphisme de masse entre phosphates; nous en signalerons deux à titres de référence :

1er exemple :



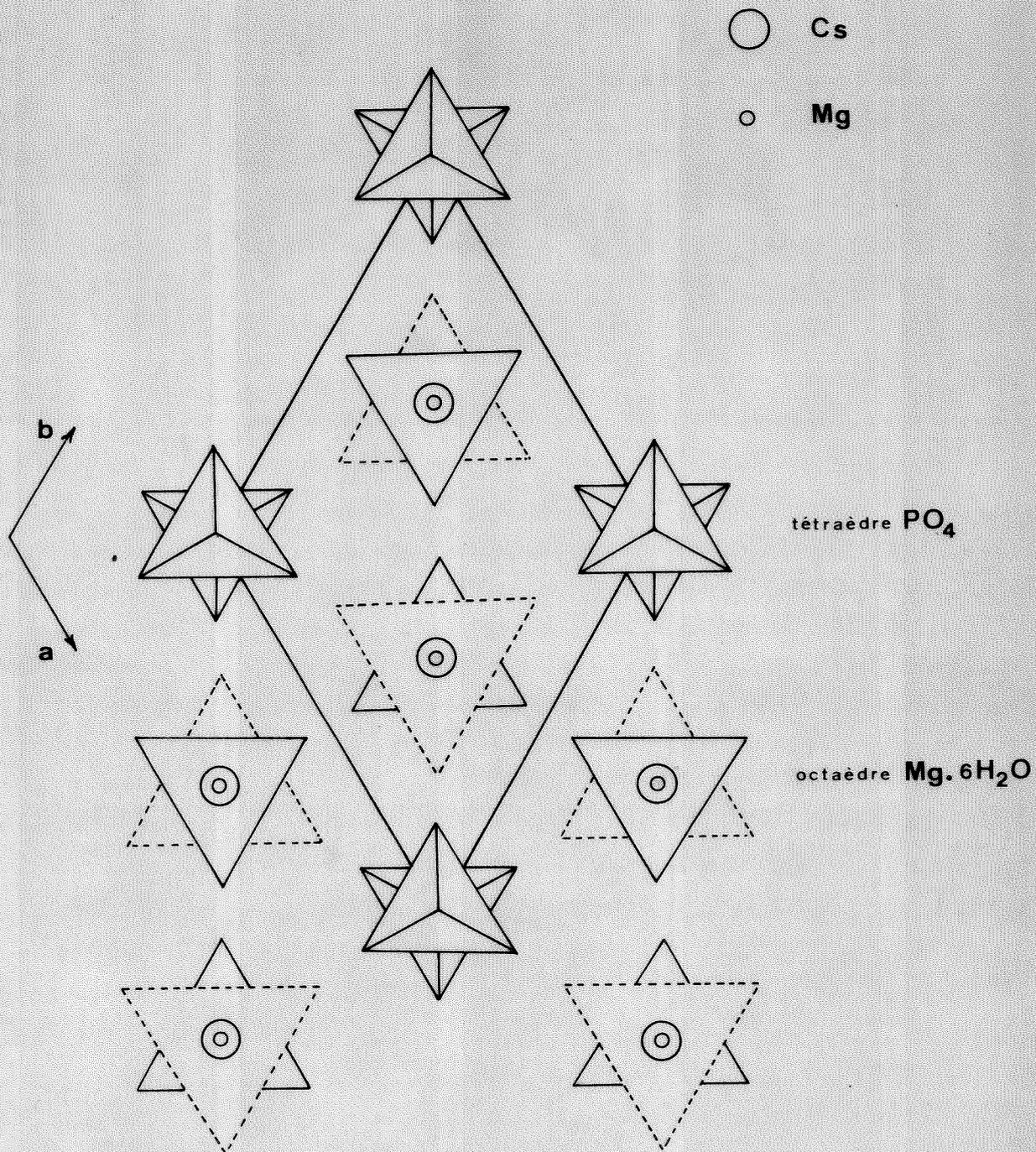
2ème exemple :



Ce dernier exemple nous montre la substitution d'une molécule d'eau par un groupement NH_4 ou par un cation NH_4^+ . Ce phénomène est comparable à la substitution d'une molécule d'eau pour un césium.

Entre le monophosphate et la forme β de l'hexafluomanganate de potassium, l'isotypie paraît assez évidente lorsque l'on voit que les mailles sont très voisines et que les deux composés cristallisent avec le même groupe d'espace $\text{P6}_3\text{mc}$.

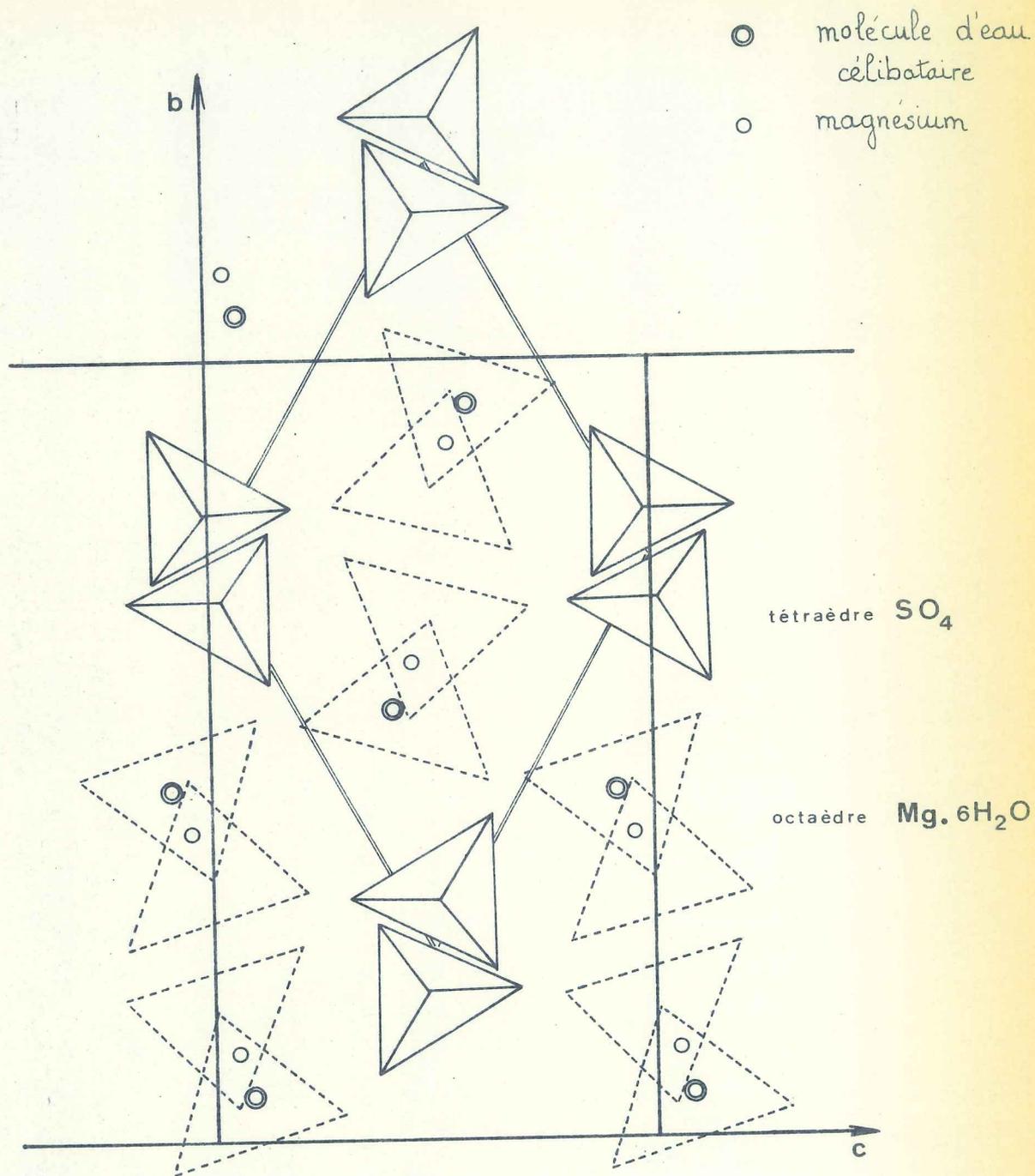
fig. 7 - VI



Structure de $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

forme hexagonale

fig. 8 - VI



Structure de l'epsomite $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

2ème cas

Une fois que l'on a mis en évidence l'isotypie entre les deux variétés hexagonales de ces deux composés, le rapprochement entre les deux variétés cubiques paraît simple. Et pourtant, à première vue, une isotypie entre ces deux composés passe inaperçue car on ne peut pas s'imaginer qu'un cation monovalent, ici le potassium, puisse remplacer un groupement PO_4 . Cette substitution se traduit d'ailleurs par la disparition du centre de symétrie : passage du groupe spatial $Fm\bar{3}m$ au groupe $F\bar{4}3m$. Cela s'explique peut-être par la symétrie non sphérique du groupement PO_4 .

REMARQUE IMPORTANTE :

Il faut signaler ici pour terminer ce chapitre que la structure de la variété cubique du monophosphate hexahydraté dérive de la structure fluorine (VI, 12). Le chloroplatinate (ou le chloromanganate) de potassium a lui-même en effet une structure dérivée du type fluorine. Mais, la notion d'isomorphisme de masse ne s'applique plus. Il s'agit plutôt d'une structure type CaF_2 . La correspondance pourrait s'écrire de la manière suivante :



C H A P I T R E VII

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

DE Mg Cs PO₄

VII-1 DIMENSIONS DE LA MAILLE ET GROUPES SPATIAUX

Le composé Mg Cs PO₄ cristallise dans le système orthorhombique. Une mesure précise de la maille cristalline a été réalisée à partir d'un diagramme de poudre obtenu sur un diffractomètre Philips avec la radiation α du cuivre. Cette maille renferme quatre unités formulaires, et a pour dimensions :

$$\begin{aligned} a &= 5,526 \pm 0,001 \overset{\circ}{\text{A}} \\ b &= 9,646 \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{A}} \\ c &= 8,935 \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{A}} \end{aligned}$$

La convention admise pour les cristaux orthorhombiques, à savoir :

$$b > a > c$$

n'a pas été respectée ici afin de faciliter la comparaison entre sa structure et celle de la tridymite β - Si O₂.

Les taches de diffraction recueillies sur clichés de WEISSENBURG, montage en équi-inclinaison, obéissent aux conditions suivantes :

$h k l$	sans conditions
$o k l$	sans conditions
$h o l$	$l = 2n$
$h k o$	$h + k = 2n$

Ces règles d'existence conduisent à deux groupes spatiaux possibles :

$Pm\bar{c}n$	groupe centrosymétrique
$P2_1cn$	groupe non centrosymétrique

Remarque : Bien que le rapport $\frac{b}{a}$ ait une valeur voisine de $\sqrt{3}$ ($\frac{b}{a} = 1,745$) nous n'avons pas observé les conditions d'existence des réflexions d'une maille face centrée, conditions nécessaires pour que la maille soit ortho-hexagonale.

VII-2 DETERMINATION DE LA STRUCTURE

La technique utilisée pour enregistrer les intensités des taches était celle des films multiples sur chambre de WEISSENBURG de 180 mm de circonférence, en utilisant la radiation $k\alpha$ du molybdène. Les intensités ainsi recueillies sur films ont été mesurées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensités, puis corrigées du facteur de LORENTZ - polarisation et du dédoublement $k\alpha_1 - k\alpha_2$.

Pour fixer définitivement le groupe spatial, deux orientations du cristal autour de deux directions cristallographiques seront nécessaires.

Le premier cristal, orienté selon l'axe \vec{a} , avait la forme d'une plaquette rectangulaire de section 0,04 mm x 0,05 mm. Le second cristal, orienté selon l'axe \vec{c} , avait comme section 0,025 mm x 0,035 mm.

Le facteur d'absorption moyen μR vaut 0,24 pour le premier cristal, R désignant le rayon moyen du cristal, μ étant le coefficient d'absorption linéaire du cristal ($\mu = 81.0 \text{ cm}^{-1}$).

Nous avons calculé pour ce même cristal la valeur A du coefficient d'absorption pour 3 directions extrêmes du faisceau de rayons-X. Le coefficient A a pour expression :

$$A = \frac{\int \exp(-\mu t) dS}{\int dS}$$

avec t épaisseur du cristal traversé par le faisceau de Rayons-X pour un élément de surface dS .

Dans cette intégrale, on suppose la section du cristal comme uniforme. Dans le tableau ci-dessous, on peut voir les valeurs du coefficient A en fonction des angles ω et ϕ , respectivement angles d'incidence et de réflexion du faisceau de rayons-X par rapport à une face de référence prise sur le cristal.

h k l	ω	ϕ	A
0 0 2	85,45	95,45	0,728
0 0 8	78,37	101,95	0,743
0 2 0	175,78	184,22	0,705
0 8 0	168,42	191,07	0,738
0 5 5	164,26	195,74	0,747

L'écart maximum pour le coefficient d'absorption A est de 0.02 ce qui fait un écart relatif de 3 %. Ceci montre que toute correction d'absorption anisotrope s'avère inutile. Cette variation relative reste, en effet, inférieure à la précision sur la mesure même des intensités.

A . HYPOTHESE DE STRUCTURE AU DEPART

Bien que possédant une symétrie orthorhombique, le composé Mg Cs PO_4 est pseudo-hexagonal pour le rapport $\frac{b}{a}$ dont la valeur est très peu différente de $\sqrt{3}$. Cette pseudosymétrie est importante car elle nous permet de faire le rapprochement entre la structure de ce composé et celle de la tridymite $\beta - \text{Si O}_2$.

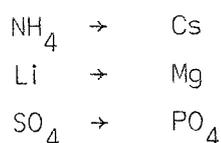
Les tétraèdres PO_4 et Mg O_4 devront donc former des charpentes tridimensionnelles, avec des atomes de césium dans les cavités qui restent vides dans le cas de la tridymite.

Il faut signaler ici le cas du sulfate ammonium - lithium dont la structure a été établie par DOLLASE (VII, 1) dans le groupe spatial non centrosymétrique $P2_1cn$. Cette structure est faite d'un enchaînement de tétraèdres SO_4 et Li O_4 qui forment des cavités occupées par les ions ammonium.

	a	b	c
maille de $\text{NH}_4 \text{ Li SO}_4$	5,280 Å	9,140 Å	8,786 Å
maille de Cs Mg PO_4	5,526 Å	9,646 Å	8,935 Å

B . LOCALISATION DES ATOMES DE CESIUM

Bien que les positions des divers atomes



doivent changer très peu lorsque l'on passe du sulfate ammonium - lithium au monophosphate magnésium-césium, nous avons tenu à reprendre la détermi-

nation de la structure de notre composé d'une façon systématique afin d'examiner de plus près l'origine des fortes pseudosymétries que nous avons observées dans nos intensités. Ces fortes pseudo-symétries n'apparaissent pas dans le cas de $\text{NH}_4 \text{Li SO}_4$.

Nous commencerons par décrire notre structure dans le groupe centrosymétrique Pmcn. Les résultats obtenus sur le second cristal nous fixeront le groupe spatial réel.

Dans ce groupe Pmcn, il faut écarter pour des raisons stériques évidentes, les positions spéciales 4a et 4b qui correspondent aux centres de symétrie.

$$4a \quad \bar{1} \quad 0 \ 0 \ 0 ; \frac{1}{2} \ 0 \ 0 ; 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} ;$$

$$4b \quad \bar{1} \quad 0 \ \frac{1}{2} \ 0 ; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 ; 0 \ 0 \ \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} ;$$

Elles correspondent, en effet, à des distances interratomiques de 2,76 Å, trop courtes pour des cations tels que Cs et Mg.

Il reste les positions spéciales 4c qui correspondent aux plans réflecteurs.

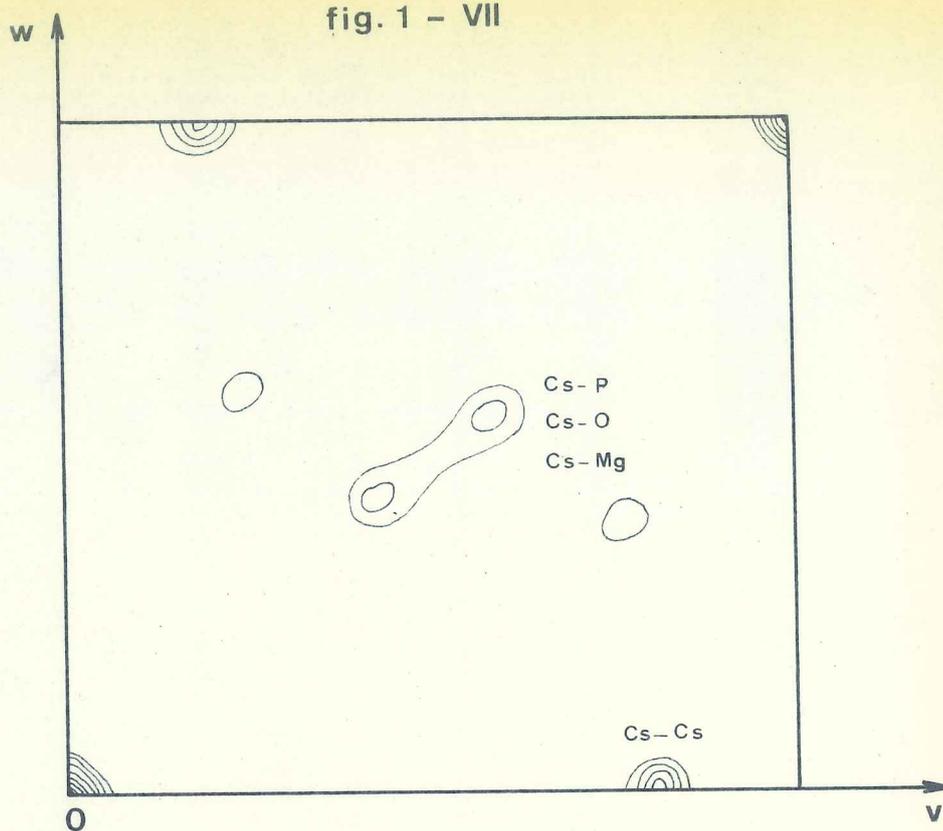
$$4c \quad m \quad \left(\frac{1}{4} \ y \ z ; \frac{1}{4} \ \frac{1}{2} - y \ \frac{1}{2} + z \right)$$

Projection de PATTERSON (100)

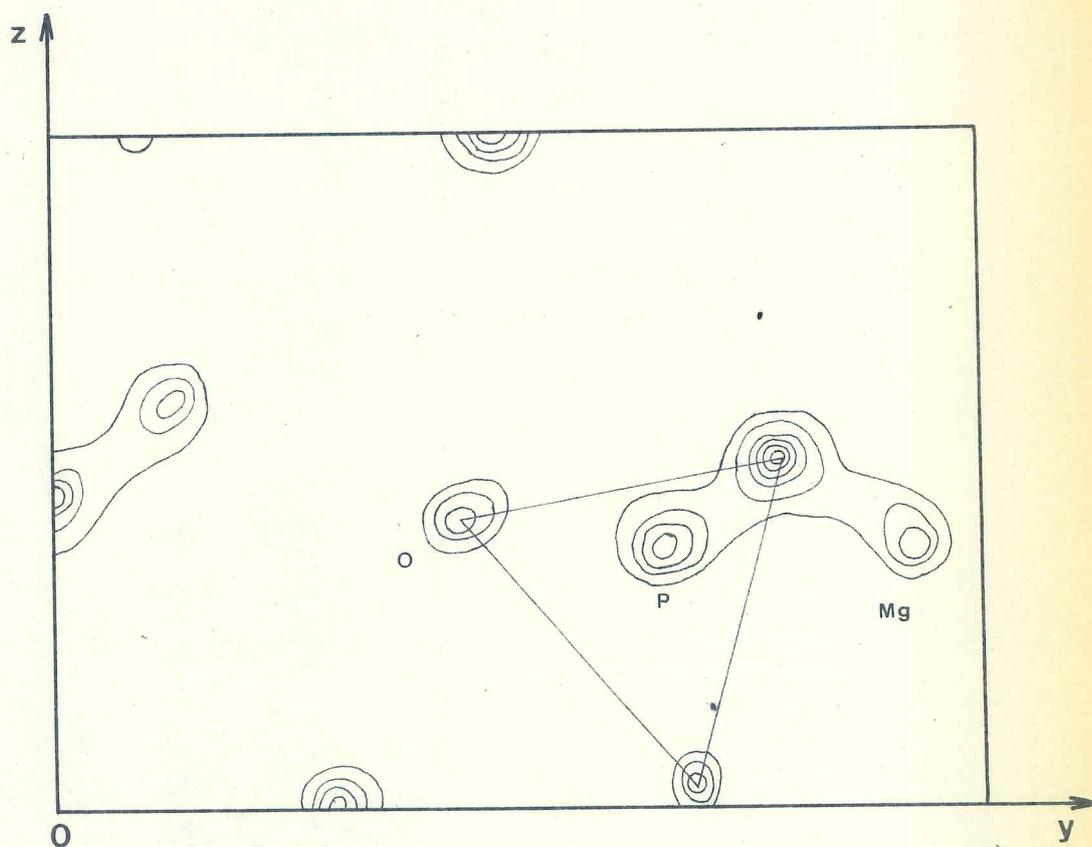
La figure (1a-VII) représente la projection de PATTERSON dans le plan (v, w) en utilisant toutes les réflexions OKL disponibles pour faire la sommation.

$$P(v, w) = \sum_k \sum_l |_{okl} \cos 2\pi (ku + lw)$$

fig. 1 - VII



a. Patterson 100



b. Fourier - différence 100

Les pics très forts placés en

$$\begin{pmatrix} v = 0,42 \\ w = 0,00 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} v = 0,50 \\ w = 0,50 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} v = 0,08 \\ w = 0,50 \end{pmatrix}$$

correspondant aux distances Cs - Cs.

L'examen des composantes des vecteurs atomiques Cs - Cs définis à partir des positions du site 4c conduit aux solutions suivantes :

$$\begin{pmatrix} y = 0,21 \\ z = 0,00 \end{pmatrix}$$

Dans l'hypothèse plaçant également les atomes de phosphore et de magnésium dans ce même site 4c, les autres pics conduisent aux résultats suivants:

$$\begin{pmatrix} y = 0,41 \\ z = 0,20 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} y = 0,58 \\ z = 0,28 \end{pmatrix}$$

Remarque importante :

Les positions équivalentes des atomes de césium déduites de la projection de PATTERSON s'écrivent :

$$\pm \left(\frac{1}{4} \quad Y \quad 0 \quad ; \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{2} - Y \quad \frac{1}{2} \right) \text{ car } z = 0, \text{ avec } y = 0,21$$

et pouvant se mettre sous la forme.

$$\left(\frac{1}{4} \quad y \quad 0 \quad ; \quad \frac{3}{4} \quad \bar{y} \quad 0 \right) + \text{translation } \left(\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right)$$

Or ces positions sont celles d'un réseau I ; donc une réflexion hkl n'existe que si la somme h+k+l est paire.

Cela nous amène donc à conclure que les atomes de césium sont responsables des fortes pseudo-symétries observées sur les intensités de diffraction et qui ont rendu particulièrement délicate la détermination des conditions d'existence réelles des réflexions $h k l$. En effet, les réflexions pour lesquelles la somme $h + k + l$ et les conséquences $h + k$, $k + l$ et $l + h$ sont impaires, sont très faibles et souvent inobservables.

C . LOCALISATION DES AUTRES ATOMES

Projection de FOURIER et différence de FOURIER(100)

Le nombre d'électrons portés par les atomes de césium représente pratiquement la moitié du nombre total des électrons contenus dans la maille. La méthode de l'atome lourd qui consiste à attribuer au facteur de structure le signe de la contribution de cet atome est bien justifiée dans notre cas.

Expérimentalement, nous avons calculé la projection de la densité électronique dans le plan (100) à partir des facteurs de structure observés à qui nous avons attribué les phases calculées pour les atomes de césium.

Le tableau (VII-1) représente les coordonnées des différents pics de la projection de FOURIER(100) avec les densités respectives.

On remarque que magnésium et phosphore sont indiscernables et qu'un atome d'oxygène est encore mal défini. Aussi, nous avons calculé une projection de FOURIER différence en retranchant la contribution de l'atome de césium.

Cette sommation se met sous la forme :

$$\rho(\text{différence}) = \sum_k \sum_l \left| F_{okl}(\text{obs}) - F_{okl}(\text{Cs}) \right| \cos \left(2\pi (ky + lz) + \alpha \right)$$

α représente la phase de la contribution des atomes autres que

T A B L E A U [VII-1]

Numéro de l'atome	Densités	y	z	Atome correspondant
1	54	0,21	0,00	césium
2	11	0,41	0,20	phosphore et magnésium
3	10	0,58	0,20	
4	10	0,58	0,28	oxygènes superposés
5	5	0,42	0,00	oxygène seul
6	3	-	-	oxygène seul mais positions imprécises

les césium, car la différence $\left| F_{okl}(\text{obs}) - F_{okl}(\text{Cs}) \right|$ normalisée représente la contribution des atomes autres que les césium.

Si $\alpha(\text{Cs})$ représente la phase de la réflexion OKL (Cs), on prend :

$$\begin{aligned} \text{pour } \left| F_{OKL}(\text{obs}) - F_{OKL}(\text{Cs}) \right| > 0 & \quad \alpha = \alpha(\text{Cs}) \\ \text{pour } \left| F_{OKL}(\text{obs}) - F_{OKL}(\text{Cs}) \right| < 0 & \quad \alpha = \pi - \alpha(\text{Cs}) \end{aligned}$$

La figure (1b-VII) montre cette projection de FOURIER - différence.

La projection de FOURIER(100) définitive calculée en introduisant césium, phosphore et magnésium est donnée par la figure (2-VII).

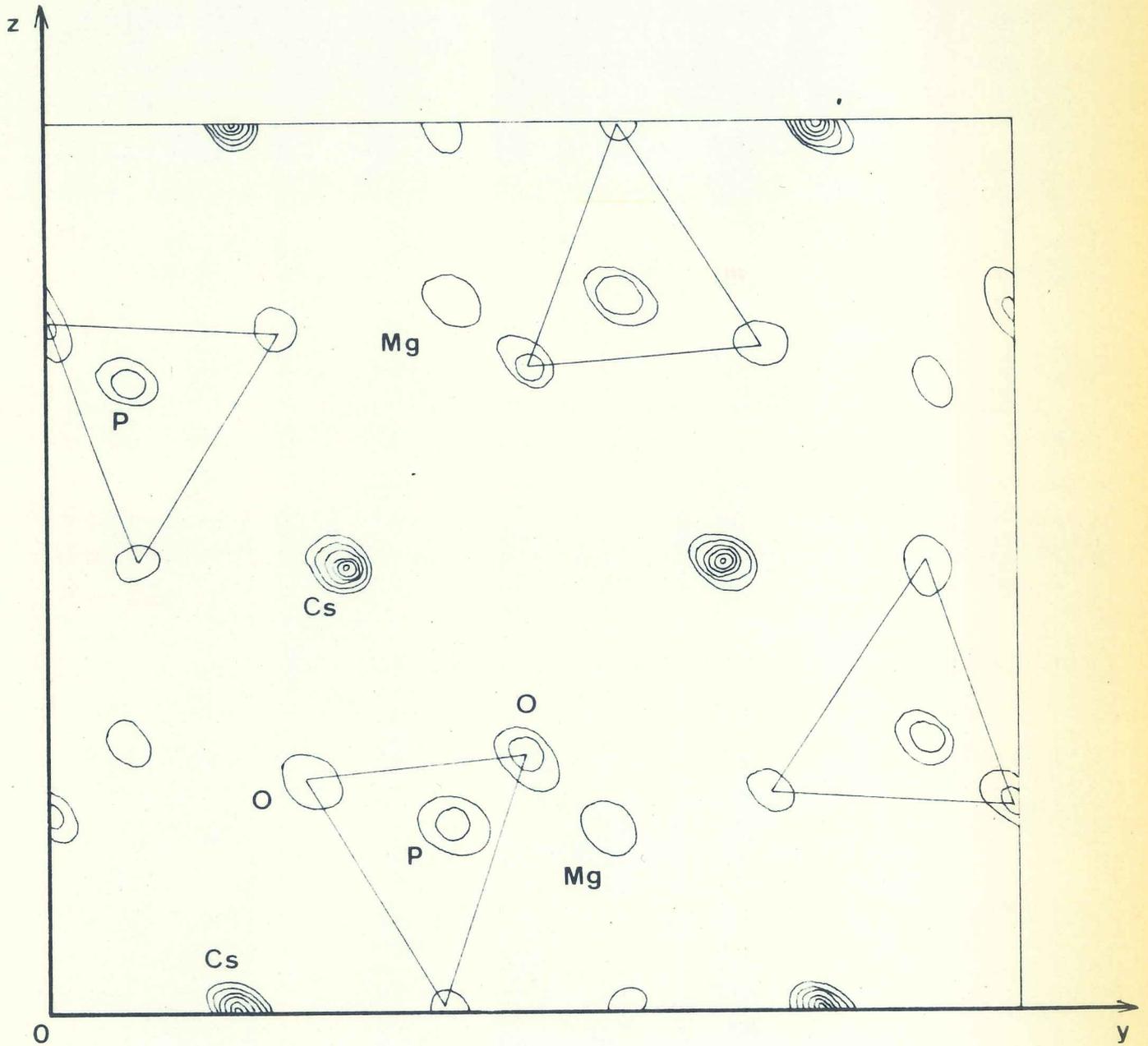
Un calcul des distances P - O et Mg - O donne respectivement des valeurs comprises entre 1,45 et 1,60 Å, d'une part, et entre 1,85 et 2,00 Å, d'autre part. Bien que ces valeurs soient courantes chez les phosphates, leurs données sont insuffisantes pour définir la symétrie exacte des tétraèdres PO_4 et MgO_4 . On ne peut pas dire s'ils admettent ou non un plan de symétrie parallèle à (001).

Projection de PATTERSON(001)

Pour connaître avec une plus grande certitude le groupe spatial de notre cristal, nous avons fait des mesures également sur un second cristal orienté selon la direction de l'axe c. Nous avons rencontré beaucoup de difficultés pour cette orientation car les cristaux de Mg Cs PO_4 se présentent sous forme de baguettes allongées selon la direction de l'axe \vec{a} . Il nous a fallu en casser un, puis en prendre un éclat ayant les dimensions optima pour que l'on puisse en tirer des résultats valables.

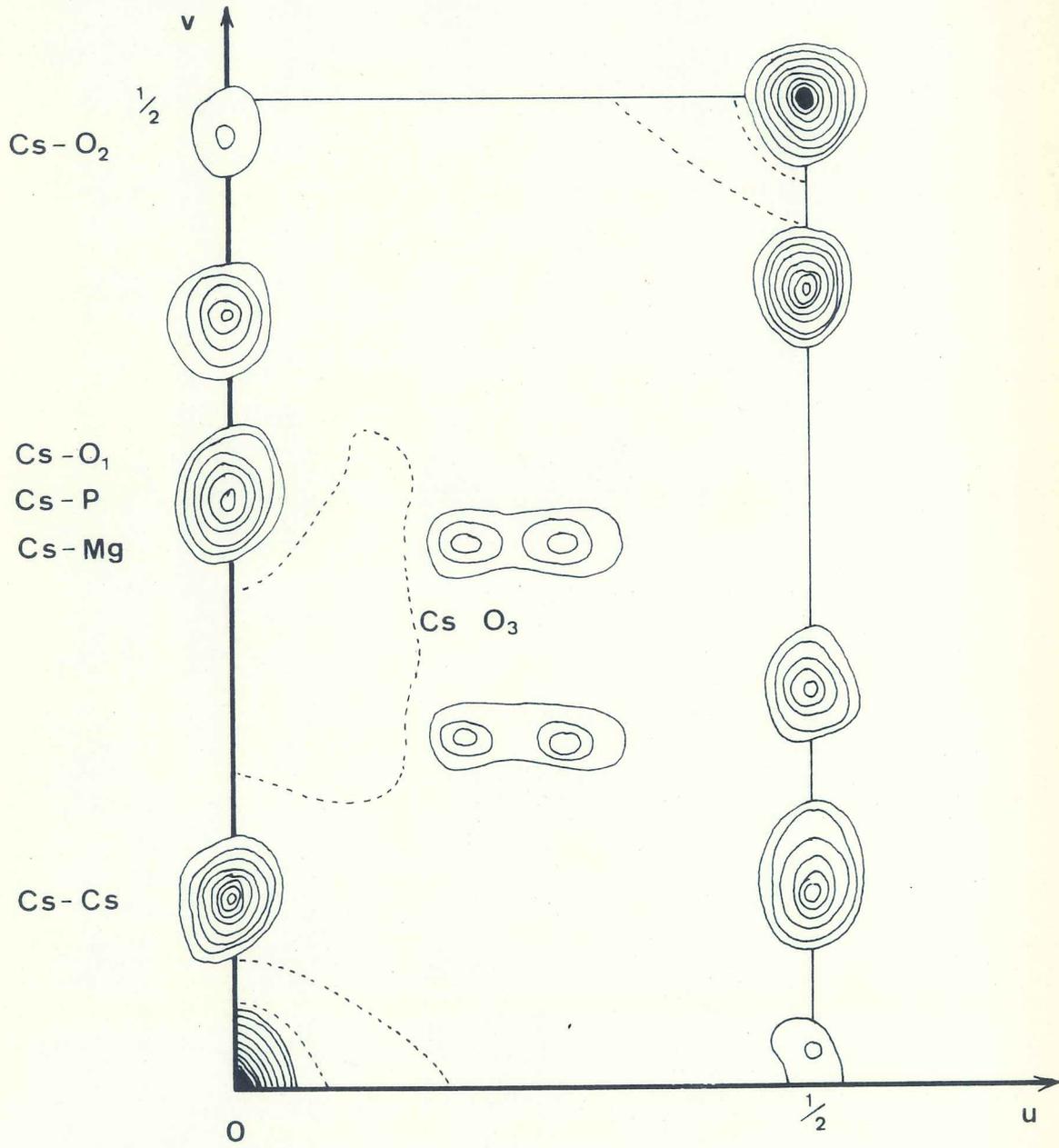
La figure (3-VII) représente la projection de PATTERSON(001) obtenue en utilisant toutes les réflexions du type h k o. Elle nous a

fig. 2 - VII



Fourier 100 calculée à partir des
phases de Cs, P et Mg

fig. 3 - VII



Patterson (001)

permis de fixer définitivement le groupe spatial centrosymétrique Pmcn. On voit, en effet, nettement à partir des différents vecteurs atomiques que césium, phosphore, magnésium et oxygène sont situés sur des miroirs "m".

D . AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Tous les atomes sont répartis sur 6 sites cristallographiques dans le groupe d'espace centrosymétrique Pmcn.

4 Cs 4 P 4 Mg et 2 x 4 O en positions spéciales 4 c
8 O en positions générales 8d.

Pour fixer l'abscisse x de l'oxygène placé en positions générales, nous avons donné à la distance $O - O$ la valeur 2,50 Å, valeur trouvée souvent pour l'arête d'un tétraèdre PO_4 . Cela donne $x = 0,025$.

L'affinement de la structure se passe en deux temps :

- Premier temps

Un affinement des paramètres de position fournis par la synthèse de FOURIER a été entrepris en prenant comme facteurs de diffusion atomique les valeurs données dans les tables internationales, volume III.

Toutes les intensités non nulles, 276 au total, ont été utilisées pour affiner les 13 paramètres de position atomique, les 6 facteurs isotropes d'agitation thermique étant maintenus fixes ; $B = 0,5 \text{ \AA}^2$ pour tous les atomes.

Le résidu cristallographique est passé de 0,34 à 0,15. A ce stade de l'affinement, il s'est avéré que les intensités calculées correspondant aux taches intenses étaient systématiquement plus grandes que les intensités observées. Cela peut s'expliquer, soit par une saturation des films, soit par une erreur systématique provenant du fait que la mesure des taches fortes nécessite plusieurs poses de film successives.

- Deuxième temps

Après avoir retiré les intensités correspondant aux taches fortes, nous avons repris les calculs en affinant les 13 paramètres de position atomique et les 6 facteurs isotropes d'agitation thermique. Après quelques cycles d'affinement, la valeur du résidu cristallographique s'est stabilisée à 0,096.

Le tableau (VII-2) groupe les paramètres de position atomique et leurs écarts standards.

Introduction d'une fonction de pondération

Dans la méthode d'affinement de structure par moindres carrés, il faut introduire en général une fonction de pondération si l'on veut mieux tenir compte des erreurs de mesure sur les I_{obs} . Dans ces conditions, les calculs doivent conduire à des paramètres atomiques meilleurs et plus proches de la réalité.

Ainsi, nous avons attribué des poids à nos intensités suivant le schéma proposé par HUGHES (VII,2) :

$$p(hkl) = 1/I(hkl) \quad \text{pour } I(hkl) > 16 I_{min}$$

$$p(hkl) = 1/16I(hkl) \quad \text{pour } I(hkl) \leq 16 I_{min}$$

I_{min} étant la plus petite valeur mesurable de l'intensité.

Un affinement repris en utilisant des intensités pondérées a conduit à des paramètres atomiques qui n'ont pas varié d'une manière significative mais qui ont des écarts-types légèrement améliorés.

Nature	Sites	x	y	y	B (\AA^2)
Cs	(4c)m	1/4	.2038	.0061	.204
			.0001	.0003	.046
Mg	(4c)m	1/4	.5893	.1979	.444
			.0016	.0016	.122
P	(4c)m	1/4	- .4168	- .1840	.443
			.0015	.0015	.201
O (1)	(4c)m	1/4	- .4360	- .0178	1.310
			.0025	.0042	.594
O (2)	(4c)m	1/4	- .2698	- .2711	1.095
			.0026	.0030	.555
O (3)	(8d)	.0362	- .4772	- .2565	.655
		.0056	.0012	.0015	.239

TABLEAU [VII-2]

Coordonnées des positions atomiques et leurs déviations standards

VII-3 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La description de la structure du composé $Mg Cs PO_4$ dans le groupe spatial centrosymétrique Pmcn est confirmée.

La figure (4-VII) représente la projection de la maille élémentaire dans le plan (100). On voit nettement la disposition des tétraèdres PO_4 et $Mg O_4$ qui constituent la charpente tridimensionnelle rencontrée dans la tridymite βSiO_2 . Dans chaque maille se développent suivant la direction de l'axe c deux chaînes de tétraèdres alternés $PO_4 - Mg O_4 - PO_4 \dots\dots$, avec des oxygènes de liaison situés à la cote $x = \frac{1}{4}$ pour la première, et à la cote $x = \frac{3}{4}$ pour la seconde.

L'union de ces deux chaînes constitue des anneaux de huit tétraèdres d'axes orientés parallèlement à la direction de l'axe \vec{a} du cristal. Ces anneaux forment des cavités qui sont occupées par les atomes de césium.

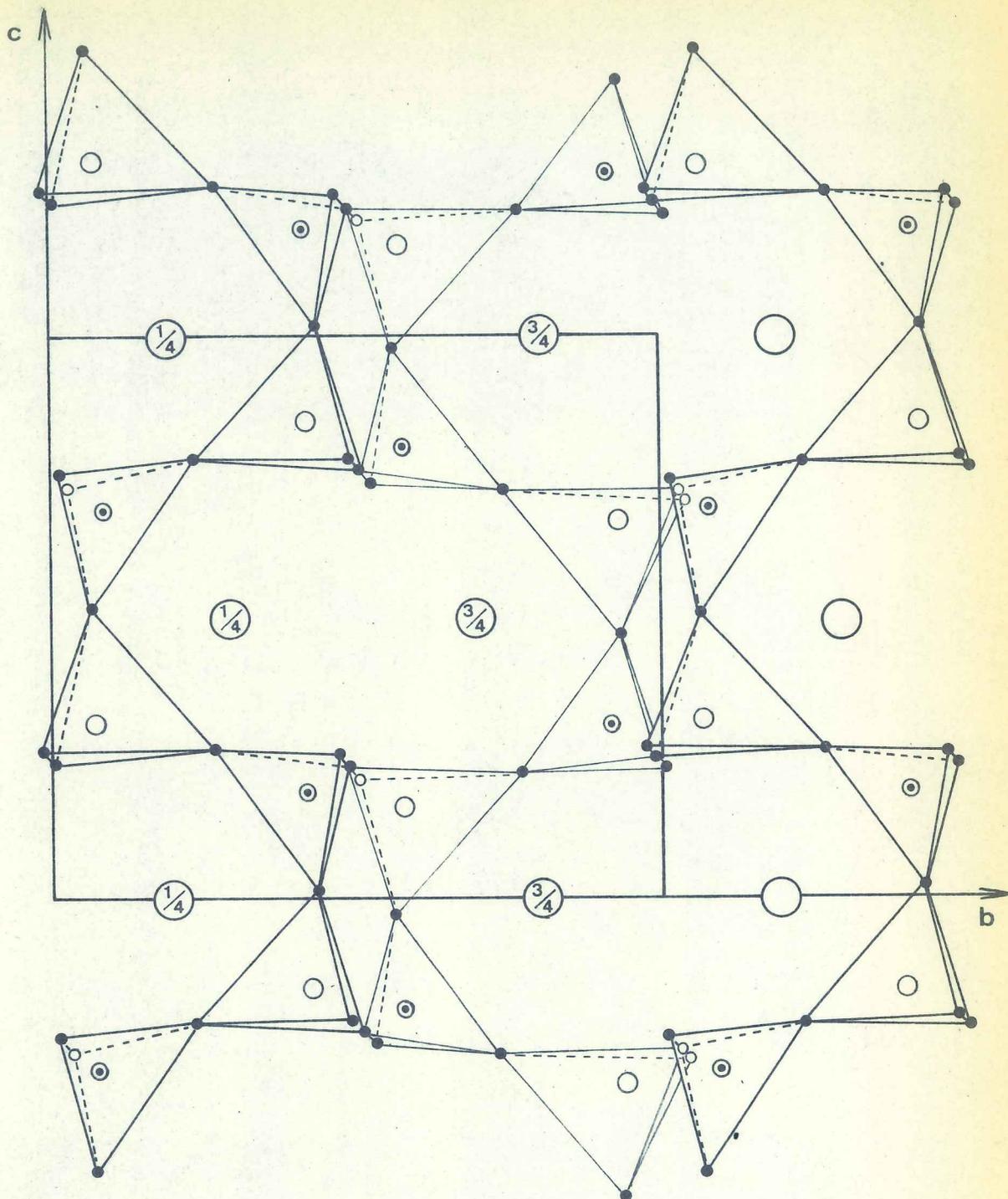
La figure (5 -VII) représente la projection de la structure dans le plan (001). Les bases des tétraèdres ne sont pas parallèles au plan de la face (a, b). L'angle dièdre formé par la face (a, b) et la base d'un tétraèdre PO_4 mesure $3^\circ 33' \pm 20'$. Pour un tétraèdre $Mg O_4$, cet angle mesure $5^\circ 10' \pm 22'$. Les bases de deux tétraèdres opposés par leurs sommets forment donc un angle de $2^\circ 23' \pm 42'$.

- Voisinage du césium

Le polyèdre de coordination du césium est formé par 11 oxygènes. Une telle coordinence se rencontre assez souvent chez les phosphates pour les cations assez gros (exemple : cas du potassium dans $Cu K_2 (PO_3)_4$).

Les distances Cs - O s'étalent entre $3,24 \text{ \AA}$ et $3,69 \text{ \AA}$, la valeur moyenne de cette distance étant de $3,45 \text{ \AA}$ figure (6a-VII).

fig. 4 - VII



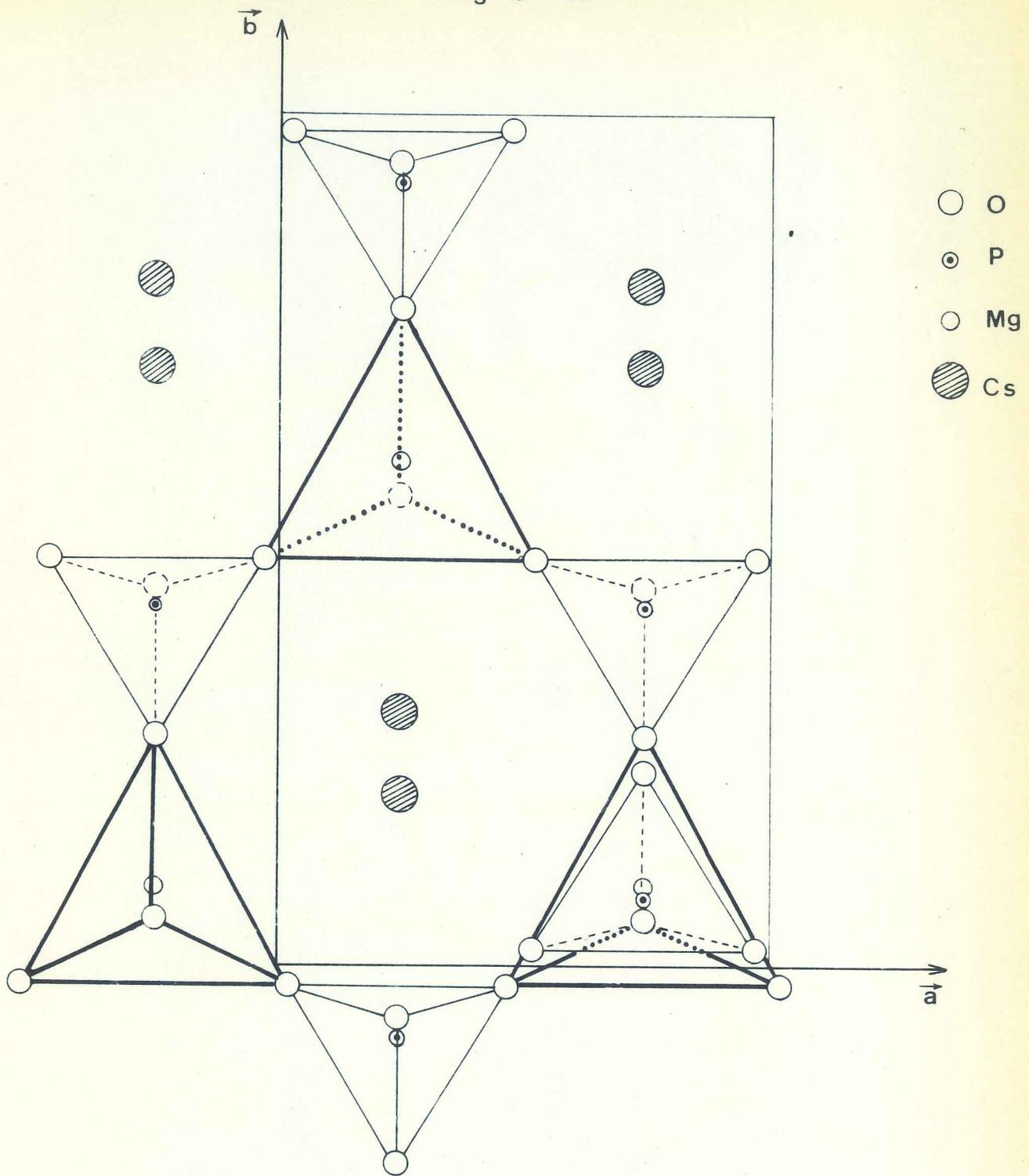
chaîne à $X: \frac{3}{4}$

chaîne à $X: \frac{1}{4}$



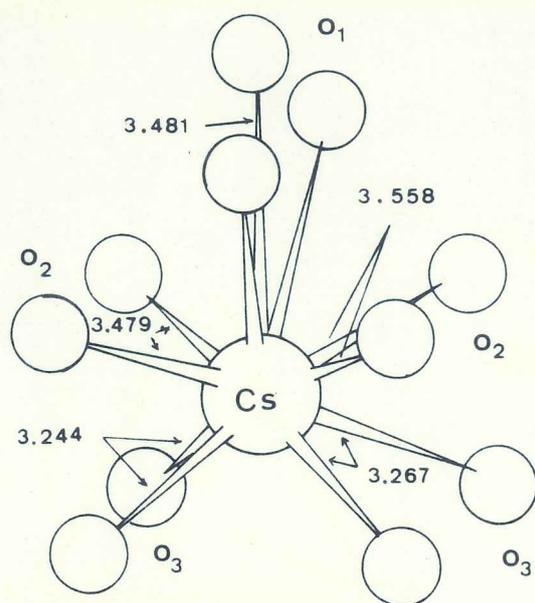
Structure de MgCsPO_4 projetée
suivant l'axe \vec{a}

fig. 5 - VII

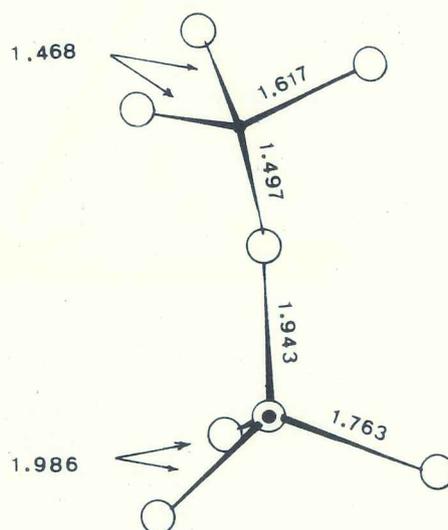
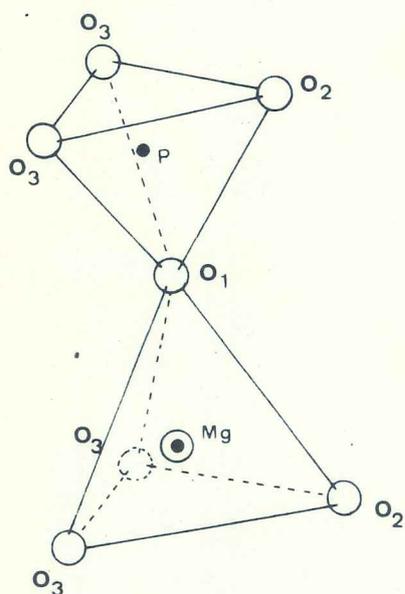


MgCsPO_4 - projection suivant l'axe \vec{c}

fig. 6 - VII



(a) Voisinage du Cs



(b) Caractéristiques des tétraèdres PO₄ et MgO₄

Si l'on tient compte des rayons ioniques mesurés d'après PAULING et du terme correctif ΔN établi par ZACHARIASEN, on doit avoir pour la distance Cs - O et pour une coordination 11 ;

$$D = R_{O^{2-}} + R_{Cs} + \Delta N$$

$$= 1,40 \text{ \AA} + 1,69 \text{ \AA} + 0,17 \text{ \AA} = 3,26 \text{ \AA}$$

Malgré cette différence, la valeur moyenne mesurée pour notre composé reste toujours en bon accord avec les valeurs moyennes citées dans la littérature. Ces valeurs sont comprises entre 3,28 Å et 3,42 Å.

-Voisinage du phosphore et du magnésium

La figure (6b-VII) met en évidence les caractéristiques de deux tétraèdres PO_4 et MgO_4 .

Comme on doit s'y attendre, les tétraèdres PO_4 et MgO_4 sont déformés en raison, d'une part, du caractère "cycle-chaîne" de la structure, et, d'autre part, de la présence des atomes de césium dans les cavités qui accentue encore davantage la dissymétrie entre phosphore et magnésium qui constituent les noyaux de ces enchaînements.

Le tableau (VII-3) représente les différentes distances mesurées dans chaque tétraèdre indépendant. On constate que les longueurs moyennes, à savoir :

$$P - O = 1,512 \text{ \AA} \pm 0,025 \text{ \AA}$$

$$(O - O) = 2,484 \text{ \AA} \pm 0,030 \text{ \AA}$$

dans le tétraèdre PO_4

$$Mg - O = 1,920 \text{ \AA} \pm 0,022 \text{ \AA}$$

$$(O - O) = 3,070 \text{ \AA} \pm 0,036 \text{ \AA}$$

dans le tétraèdre MgO_4

T A B L E A U (VII-3)

Distances mesurées dans chaque tétraèdre indépendant :

tétraèdre PO₄

$$P - O_1 = 1,496 \text{ \AA}$$

$$P - O_2 = 1,617 \text{ \AA};$$

$$P - O_3 = P - O_3' = 1,468 \text{ \AA}$$

$$(P - O)_{\text{moyenne}} = 1,512 \text{ \AA}$$

$$\text{distance } (O - O)_{\text{moyenne}} = 2,484 \text{ \AA}$$

$$\text{angle } (O, P, O) = 97,80 \text{ \AA} \text{ à } 125,86 \text{ degrés}$$

$$\text{valeur moyenne } 109,06 \text{ degrés}$$

tétraèdre Mg O₄

$$Mg - O_1 = 1,942 \text{ \AA}$$

$$Mg - O_2 = 1,763 \text{ \AA}$$

$$Mg - O_3 = Mg - O_3' = 1,986 \text{ \AA}$$

$$(Mg - O)_{\text{moyenne}} = 1,920 \text{ \AA}$$

$$\text{distance } (O - O)_{\text{moyenne}} = 3,070 \text{ \AA}$$

$$\text{angle } (O, Mg, O) = 101,13 \text{ \AA} \text{ à } 119,75 \text{ degrés}$$

$$\text{valeur moyenne } 108,92 \text{ degrés}$$

La précision sur les distances est de l'ordre de 0,025 \AA

Sur les angles, elle est de l'ordre de 1,20 degré

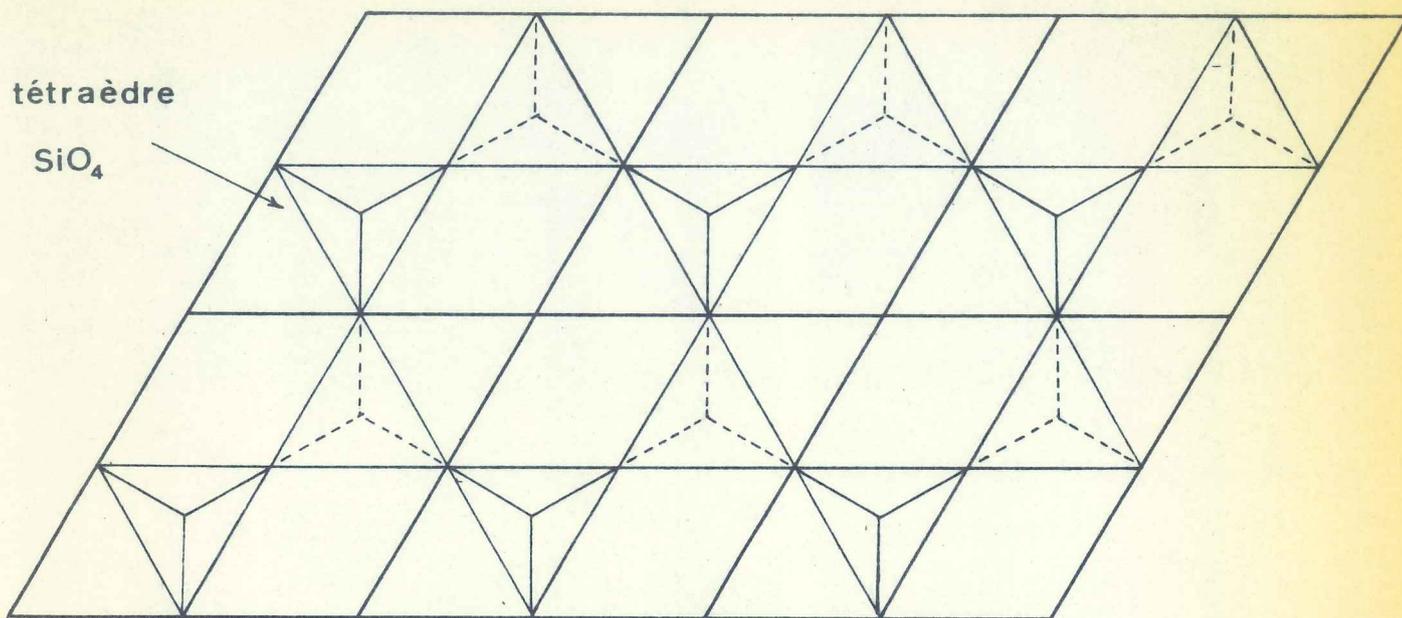
sont en bon accord avec les valeurs rencontrées fréquemment pour ces distances. Le calcul donne pour une distance $\text{Mg} - \text{O}$, coordinence 4, la valeur 1,94 Å.

La figure (7-VII) montre la différence essentielle qui existe entre la structure tridymite $\beta\text{-SiO}_2$ et la structure de notre composé. On voit :

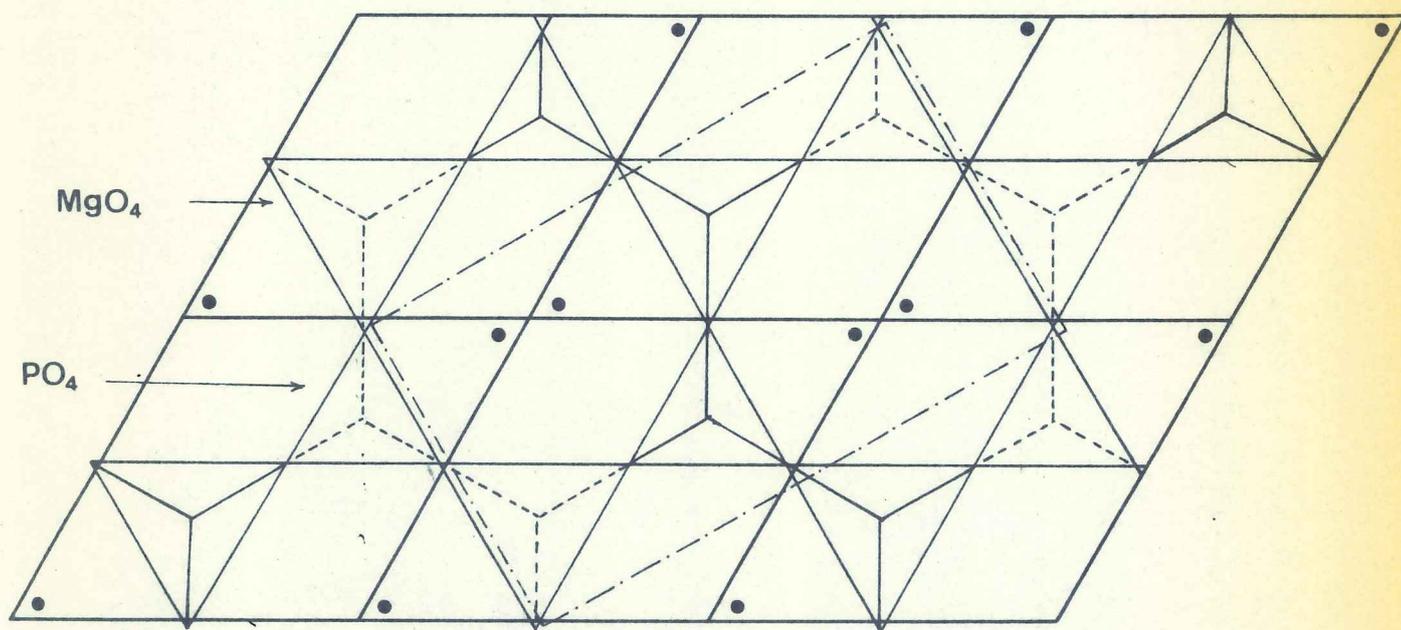
1°) dans le cas de la tridymite que les tétraèdres SiO_4 pointent leurs sommets alternativement, une fois vers le haut, une fois vers le bas,....

2°) dans le cas de Mg Cs PO_4 , trois tétraèdres pointent leurs sommets vers le haut, dans l'ordre $\text{PO}_4 - \text{MgO}_4 - \text{PO}_4$, trois autres vers le bas, dans l'ordre $\text{MgO}_4 - \text{PO}_4 - \text{MgO}_4$, et ainsi de suite...

fig. 7 - VII . Projections schématisées



β -tridymite SiO_2



MgCsPO_4

Contour de la maille réelle de MgCsPO_4

C H A P I T R E VIII

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE

CoRbPO₄, forme monoclinique

VIII-1. DIMENSIONS DE LA MAILLE ET GROUPES SPATIAUX

Parmi les plusieurs variétés cristallines du composé CoRbPO_4 , nous étudierons dans ce chapitre la structure d'une forme monoclinique. Une mesure précise de la maille cristalline a été réalisée à partir d'un cliché de chambre à focalisation, avec la radiation $K\alpha$ du fer. La maille renferme quatre unités formulaires et a pour dimensions :

$$\begin{aligned} a &= 8,997 \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{A}} \\ b &= 5,431 \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{A}} \\ c &= 8,862 \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{A}} \\ \beta &= 90,176 \pm 0,001 \text{ degrés} \end{aligned}$$

$$\text{Volume de la maille} = 433,0 \pm 0,3 \overset{\circ}{\text{A}}^3$$

La densité mesurée par picnométrie : $d_{\text{obs}} = 3,09 \pm 0,03$
est en bon accord avec la densité calculée : $d_{\text{calc}} = 3,11$.

A la seule règle d'extinction observée

$$0 \ K \ 0 \ \text{éteinte pour } K=2n+1$$

lui correspond le groupe spatial non centrosymétrique $P2_1$, confirmé à la suite d'un test de piézoélectricité positif.

Pseudosymétrie dans cette structure

Les clichés de WEISSENBERG en équi-inclinaison révèlent l'existence d'une très forte pseudo-symétrie dans cette structure. En effet, le fait que les intensités $I(hkl)$ et $I(hk\bar{l})$ soient souvent du même ordre de grandeur traduit bien la présence de deux pseudo-axes binaires parallèles respectivement aux directions des axes \vec{a} et \vec{c} .

Les réflexions du type $h\ 00$ n'existent également que pour $h = 2n$. Cela renforce la présence d'un pseudo-axe binaire, un axe 2_1 parallèle à la direction de l'axe \vec{a} .

Seule la technique de mesure des intensités sur un diffractomètre automatique nous permettra de résoudre cette structure.

VIII-2.

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Les intensités diffractées ont été mesurées aux rayons-X à la radiation $K\alpha$ du molybdène sur un diffractomètre automatique 4 cercles Hilger-Watts piloté en temps réel par un ordinateur CII 510, à l'aide du langage LAMI de BASSI et al (VIII,1).

Le cristal a la forme d'un parallélépipède de dimensions approximatives : 0,04 mm X 0,05 mm X 0,06 mm. Son coefficient d'absorption linéaire est assez élevé pour la radiation $K\alpha Mo$: $\mu = 161\text{ cm}^{-1}$ (cela est dû à la présence du rubidium dans ce composé). Mais cette absorption ne doit pas trop gêner la résolution de notre structure car dans le cas le plus défavorable, le facteur d'absorption μR vaut 0,56, ce qui est une valeur qui n'est pas encore trop élevée.

L'axe binaire de ce cristal a été orienté suivant l'axe Ψ du goniomètre dont les mouvements Ω et 2θ ont été couplés. Les réflexions ont été explorées par pas de 0,02 degré sur Ω .

Au total 1052 réflexions ont été collectées dans le domaine $0 < \theta < 30$ degrés.

862 de ces réflexions, jugées avoir été mesurées dans de bonnes conditions ($I_{\text{brute}} < 100$ coups) ont été retenues pour les calculs.

La stabilité de la mesure a été contrôlée par le passage toutes les 25 réflexions de trois raies de référence (103, 310, 022). La variation maximum enregistrée sur ces raies standards n'a pas dépassée 3% pendant toute la manipulation.

A - LOCALISATION DES ATOMES DE Rb, Co et P

Tout comme le composé Mg Cs PO_4 (ou Mg Rb PO_4) étudié dans le chapitre précédent, le monophosphate Co Rb PO_4 doit être constitué également par un arrangement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et CoO_4 . Une comparaison des distances interréticulaires et des intensités relatives sur clichés de poudre nous a permis d'établir la correspondance suivante entre les axes :

Composés	MgCsPO_4	MgRbPO_4	CoRbPO_4
a (Å)	9,646	9,303	8,997
b (Å)	5,526	5,338	5,431
c (Å)	8,935	8,829	8,861
β (degrés)	90,0	90,0	90,176

On constate que les plus grandes variations ont eu lieu suivant la direction de l'axe \vec{a} et qu'elles sont nettement plus faibles suivant les deux autres. Elles sont respectivement de 3,3%; 1,6% et 0,3% entre les dimensions des composés MgRbPO_4 et CoRbPO_4 .

Au total 1052 reflexions ont été collectées dans le domaine $0 < \theta < 30$ degrés.

862 de ces reflexions, jugées avoir été mesurées dans de bonnes conditions ($I_{\text{brute}} < 100$ coups) ont été retenues pour les calculs.

La stabilité de la mesure a été contrôlée par le passage toutes les 25 reflexions de trois raies de référence (103, 310, 022). La variation maximum enregistrée sur ces raies standards n'a pas dépassée 3% pendant toute la manipulation.

A - LOCALISATION DES ATOMES DE Rb, Co et P

Tout comme le composé Mg Cs PO_4 (ou Mg Rb PO_4) étudié dans le chapitre précédent, le monophosphate Co Rb PO_4 doit être constitué également par un arrangement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et CoO_4 . Une comparaison des distances interréticulaires et des intensités relatives sur clichés de poudre nous a permis d'établir la correspondance suivante entre les axes :

Composés	MgCsPO_4	MgRbPO_4	CoRbPO_4
a (Å)	9,646	9,303	8,997
b (Å)	5,526	5,338	5,431
c (Å)	8,935	8,829	8,861
β (degrés)	90,0	90,0	90,176

On constate que les plus grandes variations ont eu lieu suivant la direction de l'axe \vec{a} et qu'elles sont nettement plus faibles suivant les deux autres. Elles sont respectivement de 3,3%; 1,6% et 0,3% entre les dimensions des composés MgRbPO_4 et CoRbPO_4 .

Il est évident que pour localiser les atomes de Rb, Co, P et ainsi que certains oxygènes, nous exploiterons au maximum les données structurales dont nous disposons sur le composé MgCsPO_4 . Cependant, il faut tenir compte de la symétrie cristalline de notre composé (groupe $P2_1$) qui est plus basse que celle de MgCsPO_4 (groupe $Pm\bar{c}n$). L'enchaînement des tétraèdres PO_4 et Co4 doit être moins régulier dans l'espace et leur arrangement sera certainement plus proche de celui du sulfate NH_4LiSO_4 de DOLLASE (VIII,2) (groupe $P2_1cn$).

Nous partirons des positions du groupe $P2_1cn$ pour interpréter la synthèse de PATTERSON tridimensionnelle $P(u,v,w)$ réalisée à partir des 862 observations utilisables.

Les positions de ce groupe $P2_1cn$

$$\begin{array}{cccccc} x & y & z & \bar{x} & \frac{1}{2} + y & \bar{z} \\ \frac{1}{2} - x & y & \frac{1}{2} + z & \frac{1}{2} + x & \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} - z \end{array}$$

peuvent être décrites dans le groupe monoclinique $P2_1$ par doublement de ce site, en donnant les positions suivantes :

$$\begin{array}{l} (x_1 \quad y_1 \quad z_1) \quad \text{et} \quad (x_2 \quad y_2 \quad z_2) \\ \text{avec} \quad x_2 = \frac{1}{2} - x_1 \\ \quad \quad y_2 = y_1 \\ \quad \quad z_2 = \frac{1}{2} + z_1 \end{array}$$

Ainsi, nous avons pu identifier les pics interatomiques correspondant aux atomes Rb, Co et P qui se répartissent sur 6 sites cristallographiques.

Le tableau suivant groupe les coordonnées de ces différents atomes.

	x	y	z
Rb ₁	.195	.00	.00
Rb ₂	.305	.00	.50
Co ₁	.407	.50	.175
Co ₂	.083	.50	-.325
P ₁	.583	.00	.175
P ₂	.09	.50	.316

On remarque qu'ils sont tous pratiquement en positions centrosymétriques. La complexité de cette synthèse de PATTERSON et ainsi que les superpositions toujours fréquentes de différents pics ne nous ont pas permis de localiser tous les oxygènes.

Une synthèse de FOURIER calculée à partir des positions de ces atomes doit nous donner d'une part la structure réelle, et d'autre part son image. C'est le centre de symétrie imposé par ces "atomes lourds" qui est responsable de la formation de cette image.

Résultats :

Sur cette synthèse de FOURIER à 3 dimensions, en plus des atomes de départ, nous n'avons réussi à identifier que deux oxygènes : O₃ et O₄ sur les huit à localiser.

A ce stade, afin de vérifier notre modèle, nous avons effectué un affinement de paramètres de position portant uniquement sur ces atomes, soit 8 sites cristallographiques au total.

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme de BUSING et al (VIII,3) sur un ordinateur IBM 360-65. La valeur du résidu cristallographique R est de 0,155 après trois cycles d'affinement. Nous avons remarqué que certains atomes s'écartent légèrement des positions centrosymétriques à la fin de cet affinement.

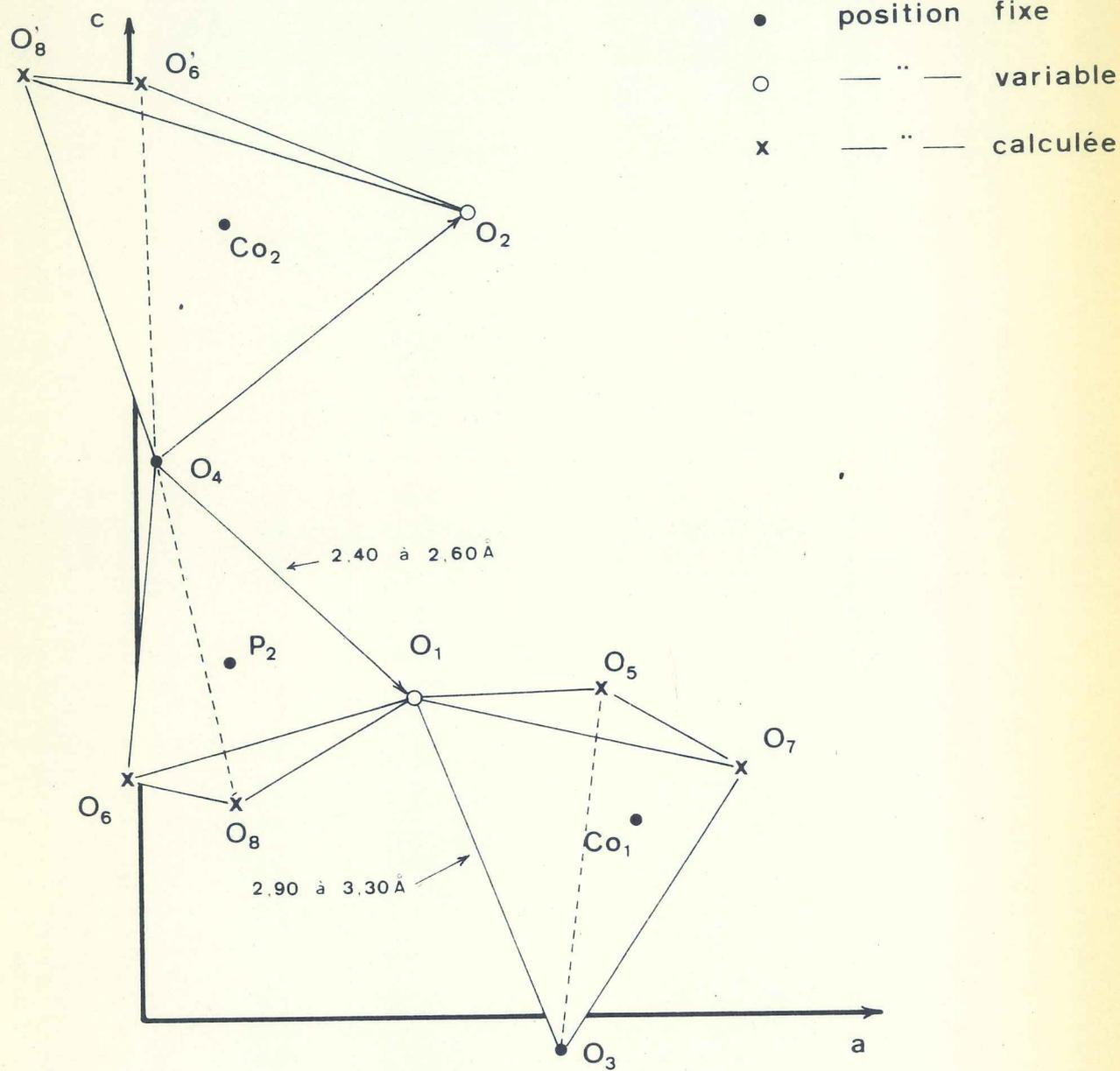
Pour obtenir les positions des autres oxygènes, nous avons fait appel à la géométrie des tétraèdres PO_4 et CoO_4 . Cette méthode consiste à calculer dans un tétraèdre supposé régulier, à partir de la connaissance des positions de deux oxygènes et du phosphore, les coordonnées des deux autres oxygènes.

Notre modèle de structure étant constitué essentiellement par un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et CoO_4 alternés, l'opération consiste à faire varier les longueurs des côtés de deux tétraèdres voisins (entre $2,40\text{Å}$ et $2,60\text{Å}$ pour un tétraèdre PO_4 , et entre $2,90\text{Å}$ et $3,20\text{Å}$ pour un tétraèdre CoO_4). Il faut que pour deux tétraèdres voisins, les valeurs trouvées se recoupent.

Mais dans notre cas, la difficulté réside dans le fait que les positions de nos deuxièmes oxygènes, à savoir O_1 et O_2 , sont inconnues, les deux premiers étant O_3 et O_4 . Il nous a donc fallu faire tourner également le côté O_1O_3 autour de l'oxygène O_3 tout en respectant les longueurs P_2O_1 , Co_1O_1 , O_1O_3 , O_1O_4 , etc voir fig. (I-VIII).

De cette façon, nous avons pu trouver des résultats cohérents, c'est-à-dire des oxygènes O_1 et O_2 qui nous ont permis de déterminer d'autres oxygènes : O_5 et O_7 d'une part, et O_6 et O_8 d'autre part, pouvant appartenir à deux tétraèdres voisins.

fig. 1 - VIII



B - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

A partir de toutes les positions calculées dans l'opération ci-dessus et ainsi que de celles des Rb, Co et P trouvées lors du premier affinement, nous avons procédé à un second affinement complet. Pour les 14 sites cristallographiques, nous avons affiné au total 55 paramètres, dont 41 paramètres de position atomique et 14 facteurs d'agitation thermique isotrope. Le groupe $P2_1$ étant un groupe glissant, nous avons fixé la cote de l'atome de rubidium Rb_1 à l'origine: $y = 0,0$.

Après 4 cycles d'affinement, le résidu cristallographique R sur les facteurs de structure s'est stabilisé à 0,110 (Des observations encore jugées trop faibles, donc mal mesurées, ont été retirées du calcul).

A ce stade, nous avons effectué une synthèse de FOURIER complète, qui confirme bien l'emplacement de tous les atomes. Elle nous a montré que tous les atomes d'oxygène ont des formes assez allongées, surtout O_1 et O_6 . Les autres atomes sembleraient avoir des formes légèrement sphériques, mis à part Rb_2 , Co_2 et P_2 .

Cela signifie que ces atomes sont soumis à une agitation thermique assez fortement anisotrope.

Ainsi, dans un second affinement de structure nous avons introduit des facteurs d'agitation thermique anisotrope de DEBYE-WALLER défini par l'expression :

$$\exp [- (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

Après 4 cycles d'affinement, la valeur finale du résidu R est de 0,076.

Les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans les tableaux [VIII-1] et [VIII-2] avec leurs écarts-type entre parenthèses.

Les coefficients B_e représentent les facteurs thermiques isotropes équivalents calculés à partir des β_{ii}

$$B_e = \frac{4}{3} \left\{ \frac{\beta_{11}}{a^2} + \frac{\beta_{22}}{b^2} + \frac{\beta_{33}}{c^2} \right\}$$

Une synthèse de FOURIER complète, et ainsi qu'une synthèse de FOURIER - différence a été calculée à partir des valeurs finales des paramètres atomiques et thermiques.

La figure (2-VIII) représente la synthèse de FOURIER complète en projection dans le plan (a,c).

VIII-3.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La description de la structure du composé CoRbPO_4 est confirmée dans le groupe spatial non centrosymétrique $P2_1$.

La figure (3-VIII) représente la projection de cette structure dans le plan (a,b). Comme dans le cas du composé MgCsPO_4 décrit dans le chapitre précédent, deux chaînes de tétraèdres alternés $\text{PO}_4\text{-CoO}_4\text{-PO}_4\text{-CoO}_4\text{-...}$ se développent dans chaque maille suivant la direction de l'axe \vec{c} . La réunion de ces deux chaînes forme des cavités de deux natures différentes dans lesquelles viennent se loger les atomes de rubidium.

fig. 2 - VIII

Synthèse de Fourier finale

vue suivant l'axe \vec{b}

Intervalles à l'échelle de $3e\text{\AA}^{-2}$

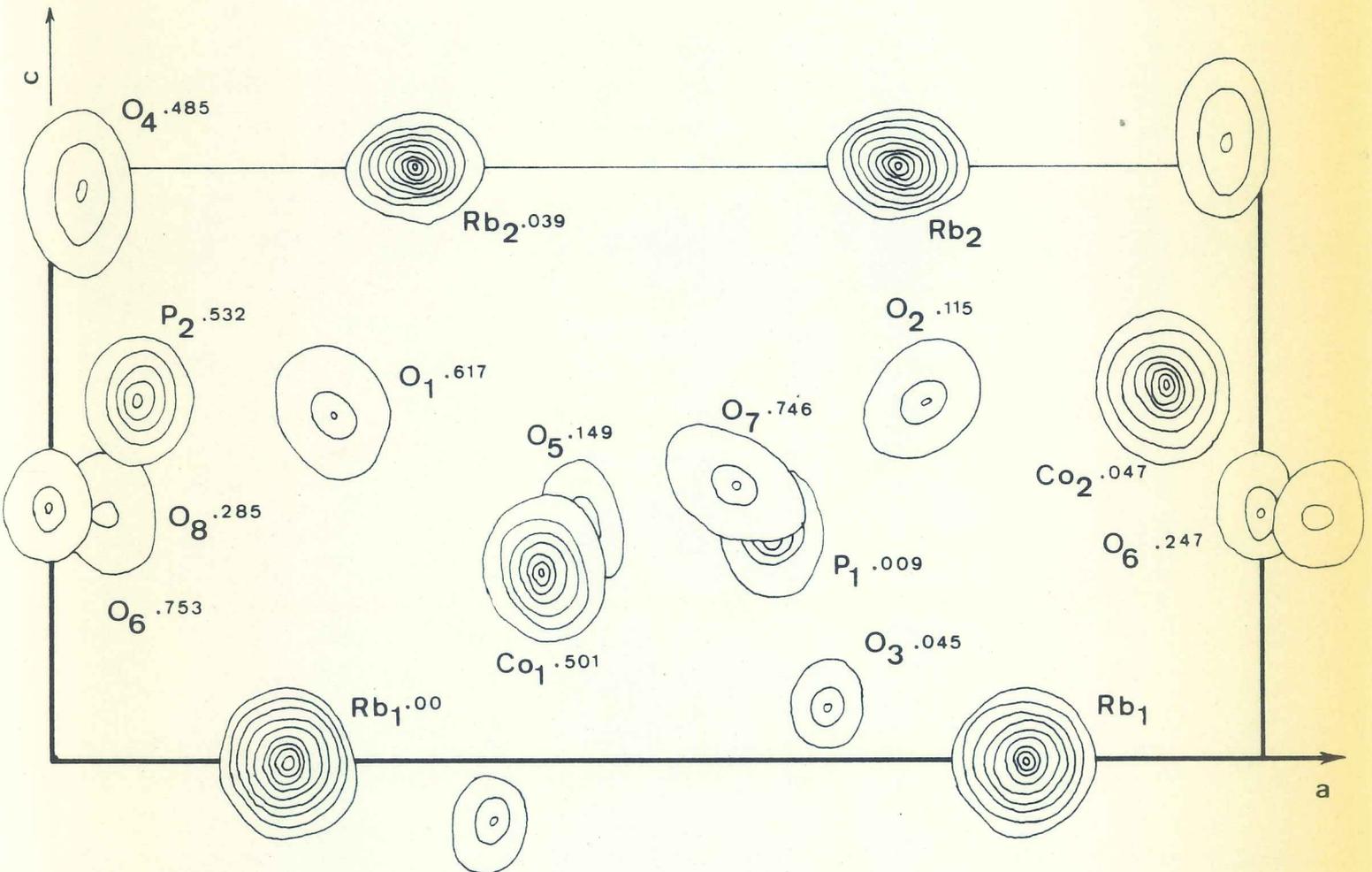
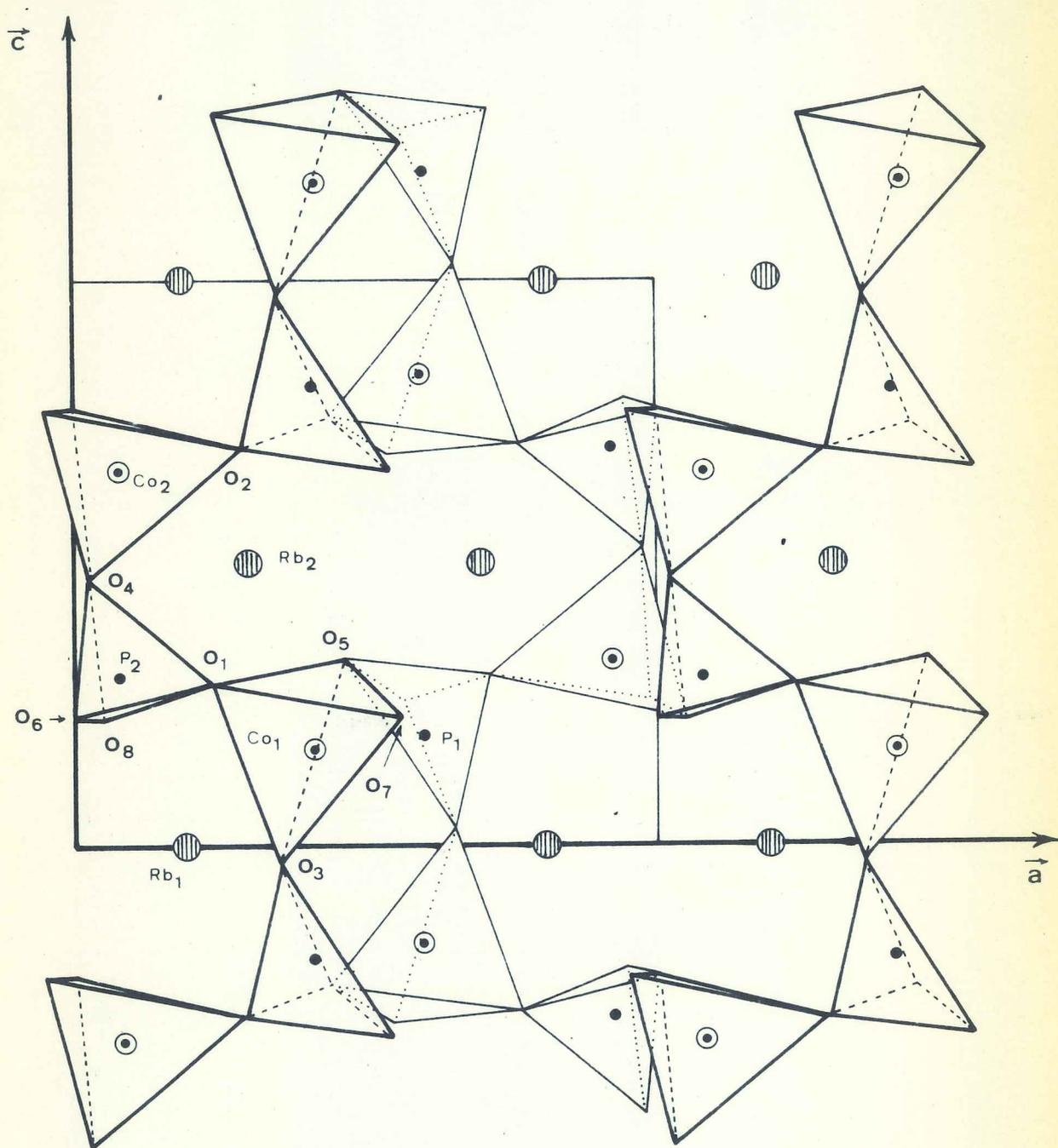


fig. 3 - VIII



CoRbPO_4 - vue suivant l'axe \vec{b}

T A B L E A U [VIII-1]

Paramètres des positions atomiques

et

leurs écarts-types, entre parenthèses.

	x	y	z	$B_e (\text{\AA}^2)$
Rb ₁	0,1927(4)	0,0000	-0,0058(4)	1,28
Rb ₂	0,3026(5)	0,0397(11)	0,4933(4)	1,52
Co ₁	0,4082(6)	0,5015(16)	0,1719(6)	1,03
Co ₂	0,0749(5)	0,5470(14)	-0,3272(5)	0,69
P ₁	0,5994(13)	0,0095(29)	0,1940(13)	1,04
P ₂	0,0779(11)	0,5321(25)	0,3026(9)	0,65
O ₁	0,2382(40)	0,6180(49)	0,2868(33)	4,50
O ₂	-0,2903(40)	0,1161(50)	0,2989(32)	1,99
O ₃	0,3520(33)	0,5452(44)	-0,292(30)	3,01
O ₄	0,0222(26)	0,4854(40)	0,4697(22)	2,29
O ₅	0,4608(25)	0,1498(47)	0,2243(37)	2,18
O ₆	-0,0072(39)	0,7538(43)	0,2306(42)	3,96
O ₇	0,5589(31)	0,7456(50)	0,2378(31)	2,67
O ₈	0,0520(35)	0,2837(50)	0,2347(38)	3,04

T A B L E A U [VIII-2]

Tableau des facteurs d'agitation thermique anisotrope (Les β')
et des facteurs d'agitation thermique isotrope (Les β)

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$	$B_{11} (\text{\AA}^2)$	$B_{22} (\text{\AA}^2)$	$B_{33} (\text{\AA}^2)$
Rb ₁	.0057(4)	.0086(12)	.0031(4)	.0017(6)	-.0004(2)	-.0006(2)	1.28	1.86	1.01	.97
Rb ₂	.0073(4)	.0156(16)	.0011(4)	-.0032(7)	.0009(2)	.0023(4)	1.52	2.38	1.84	.35
Co ₁	.0054(5)	.0073(15)	.0015(5)	-.0005(6)	.0014(3)	-.0016(8)	1.03	1.76	.87	.47
Co ₂	.0039(5)	.0025(15)	.0015(5)	-.0003(6)	.0010(3)	-.0018(6)	.69	1.29	.29	.50
P ₁	.0037(8)	.0057(26)	.0039(12)	.0024(16)	-.0027(7)	-.0023(15)	1.04	1.20	.67	1.24
P ₂	.0045(8)	.0044(24)	.0000(9)	-.0013(14)	.0008(6)	.0013(15)	.65	1.46	.52	.01
O ₁	.0197(66)	.0271(70)	.0307(86)	-.0021(62)	.0336(66)	.0002(80)	6.40	6.40	3.20	9.66
O ₂	.0054(26)	.0128(79)	.0086(39)	-.0041(35)	.0017(21)	-.0097(40)	1.99	1.75	1.51	2.72
O ₃	.0183(48)	.0206(102)	.0020(31)	.0096(64)	-.0039(30)	.0016(51)	3.01	5.94	2.43	.64
O ₄	.0066(26)	.0321(95)	.0031(29)	-.0000(40)	.0089(21)	.0090(43)	2.29	2.15	3.79	.96
O ₅	.0021(26)	.0120(77)	.0141(53)	-.0028(30)	.0074(32)	.0087(40)	2.18	.70	1.42	4.44
O ₆	.0139(48)	.0078(71)	.0203(58)	.0112(44)	-.0122(43)	-.0143(53)	3.96	4.53	.92	6.40
O ₇	.0078(35)	.0211(90)	.0095(41)	-.0044(48)	-.0083(31)	.0125(53)	2.67	2.52	2.49	2.99
O ₈	.0116(43)	.0149(91)	.0114(47)	.0014(47)	.0009(35)	-.0146(59)	3.04	3.78	1.76	3.59

La figure (4-VIII) montre la projection de cette structure dans le plan (a,b). Vue sous cet angle, on peut la décrire comme étant formée par des groupes de 6 tétraèdres. Les trois tétraèdres adjacents pointent vers le haut tandis que les trois autres pointent vers le bas. Cette séquence s'écrit HHHBBB pour notre composé alors qu'elle est HBHBHB dans le cas de la tridymite.

Cette figure rend mieux la ressemblance qui existe entre la structure de notre composé et celle du sulfate de DOLLASE $[\text{NH}_4\text{LiSO}_4]$. Une légère différence réside dans l'arrangement entre tétraèdres.

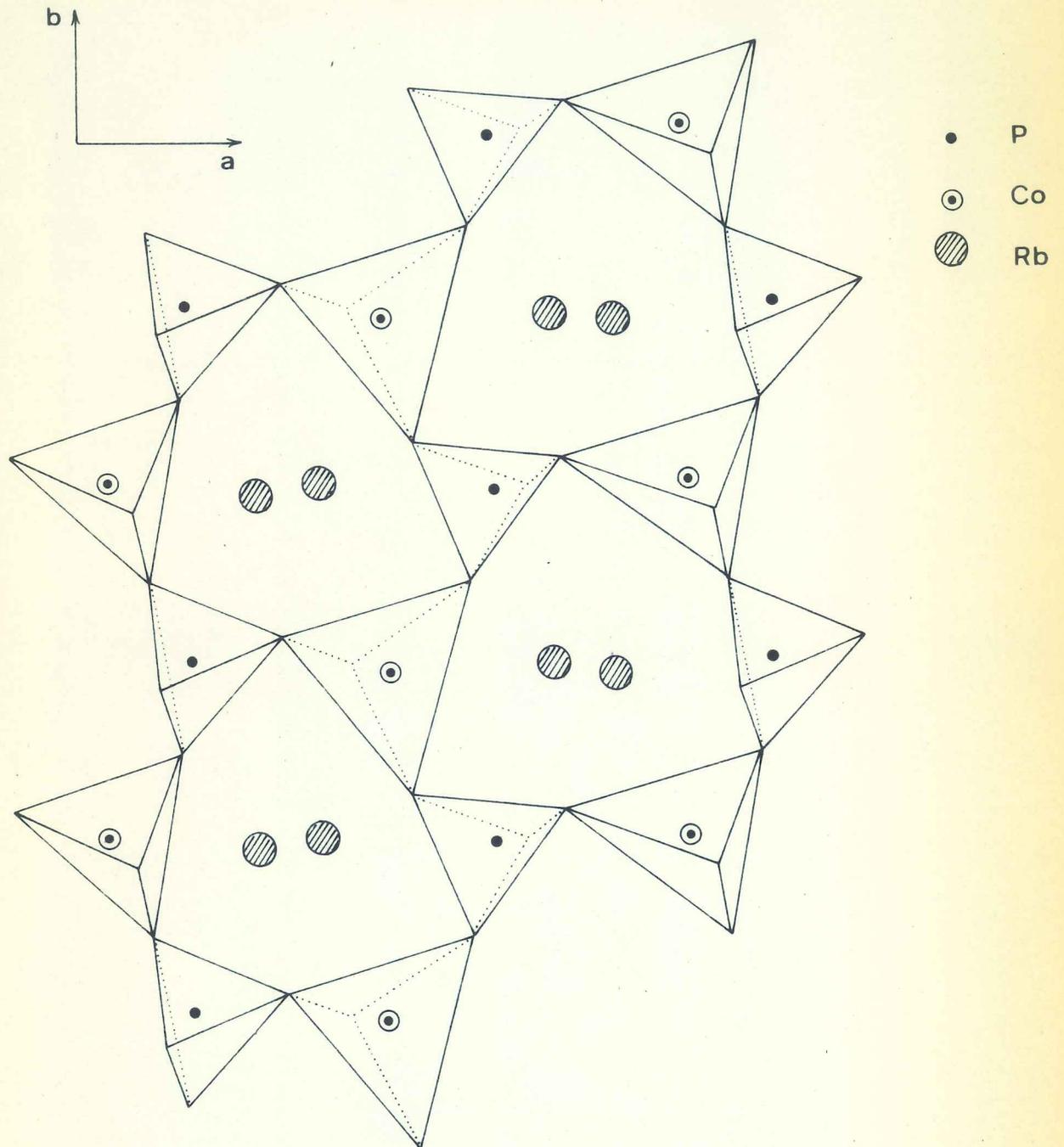
En effet, dans le cas du sulfate, les trois atomes S, O₁ et Li sont presque alignés-angle (S-O₁-Li) = 173,2° - alors que dans notre composé, les angles (Co-O-P) mesurent 140,5° et 144,9°. [Dans le cas de la tridymite forme 220°C étudiée par DOLLASE (VIII,4), l'angle (Si-O-Si) mesure 178,7°].

Ce coude assez marqué, a pour conséquence d'incliner les bases des tétraèdres PO₄ et CoO₄ d'un angle variant entre 11° et 13°30' par rapport au plan (a,b) - voir fig. (5-VIII). Vus parallèlement à l'axe \vec{c} , fig. (6-VIII), les tétraèdres PO₄ et CoO₄ sont très décalés les uns par rapport aux autres. Il n'en est pas du tout ainsi, aussi bien dans le sulfate NH_4LiSO_4 que dans le monophosphate MgCsPO_4 où les tétraèdres se recouvrent presque totalement, vus dans ces mêmes conditions.

Voisinages du phosphore et du cobalt

Dans cette structure, quatre tétraèdres dont deux PO₄ et deux CoO₄ sont indépendants. Ils sont très déformés, contrairement aux tétraèdres isolés des monophosphates qui sont quasi réguliers. C'est le caractère "chaînes-cycles" de cette structure qui doit être responsable en grande partie de ces déformations. La présence des atomes de rubidium et l'agitation thermique ne font qu'accentuer leur dissymétrie.

fig. 4 - VIII



Structure de CoRbPO_4
vue d'une couche de tétraèdres PO_4 et CoO_4
suivant l'axe \vec{c}

fig. 5 - VIII

STRUCTURE de CoRbPO_4
projection suivant l'axe \vec{a}

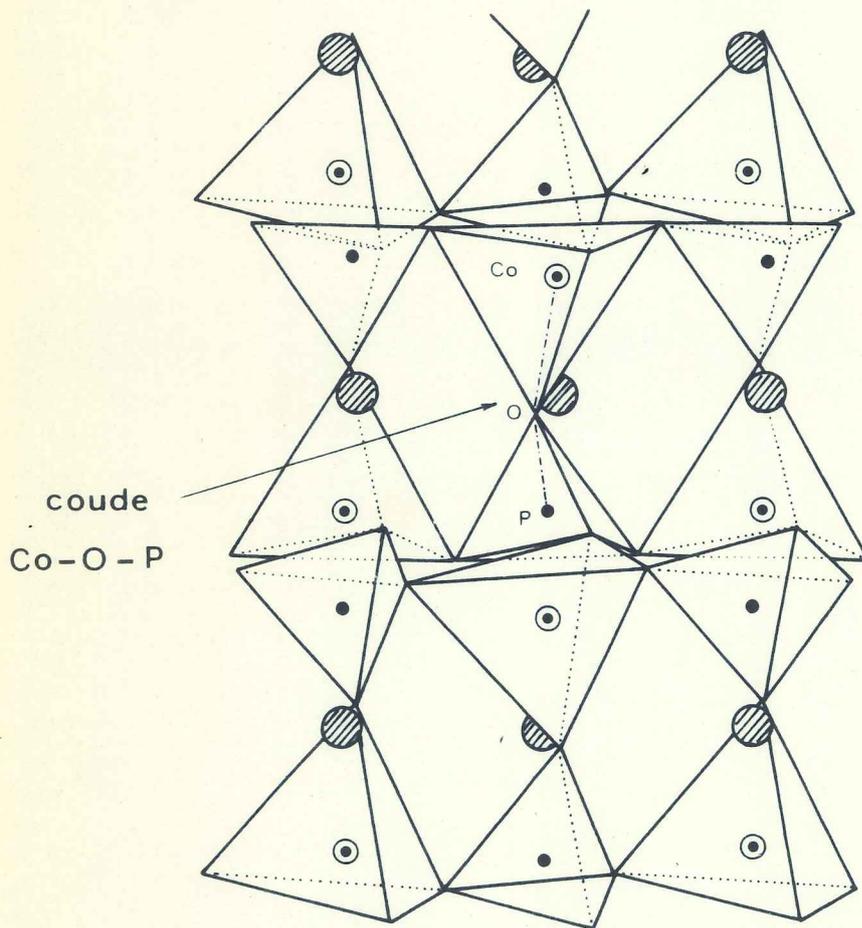
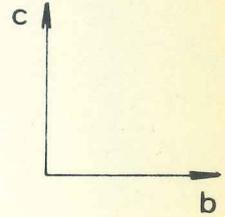
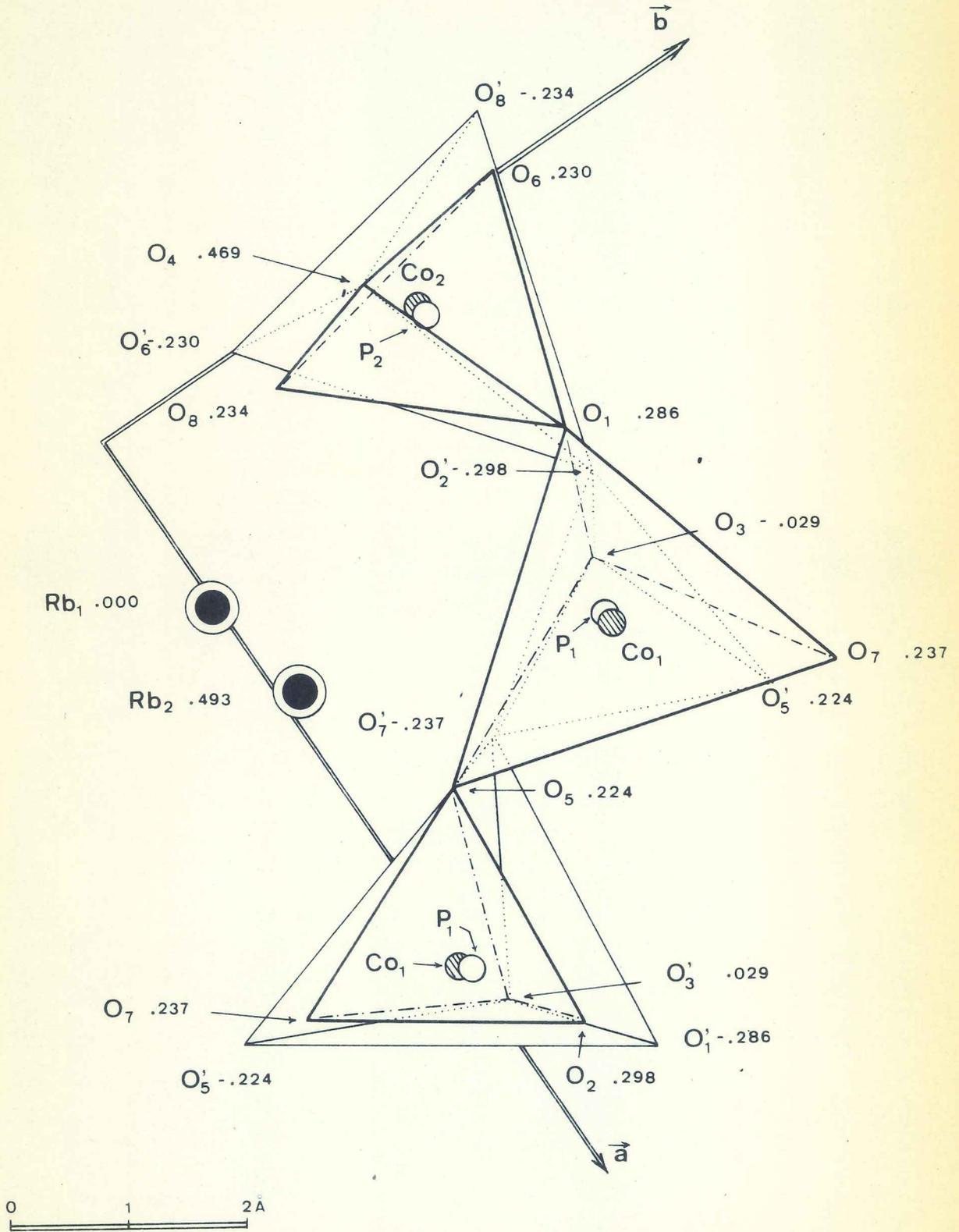


fig. 6 - VIII

CoRbPO₄ - projection suivant l'axe \vec{c}



On peut voir dans le tableau [VIII-3] les différentes caractéristiques de ces tétraèdres : longueurs des liaisons et angles de valence.

Malgré les caractères déformés de ces tétraèdres, on constate que les valeurs moyennes des liaisons et surtout des angles de valence :

$$\begin{aligned} (P_1 - O)_{\text{moyen}} &= 1,500\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,030\overset{\circ}{\text{Å}} \\ (O - O)_{\text{moyen}} &= 2,445\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,040\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \text{angle } (O, P_1, O)_{\text{moyen}} &= 109,3 \pm 1,6 \text{ degré} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (P_2 - O)_{\text{moyen}} &= 1,535\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,030\overset{\circ}{\text{Å}} \\ (O - O)_{\text{moyen}} &= 2,504\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,035\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \text{angle } (O, P_2, O)_{\text{moyen}} &= 109,5 \pm 1,6 \text{ degré} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (Co_1 - O)_{\text{moyen}} &= 1,960\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,036\overset{\circ}{\text{Å}} \\ (O - O)_{\text{moyen}} &= 3,195\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,040\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \text{angle } (O, Co_1, O)_{\text{moyen}} &= 109,2 \pm 1,6 \text{ degré} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (Co_2 - O)_{\text{moyen}} &= 1,938\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,030\overset{\circ}{\text{Å}} \\ (O - O)_{\text{moyen}} &= 3,158\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,04\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \text{angle } (O, Co_2, O)_{\text{moyen}} &= 109,2 \pm 1,6 \text{ degré} \end{aligned}$$

restent en bon accord avec les valeurs rencontrées dans d'autres phosphates. On peut aussi remarquer que dans chaque tétraèdre PO_4 , la liaison P-O dirigée approximativement selon l'axe \vec{c} est plus longue que les trois autres. Dans chaque tétraèdre CoO_4 , c'est exactement l'inverse qui se passe ; toutefois, la somme de deux liaisons adjacentes $PO + CoO$ reste pratiquement constante

$$\text{distance } (PO + CoO)_{\text{moyenne}} = 3,470\overset{\circ}{\text{Å}} \pm 0,040\overset{\circ}{\text{Å}}$$

T A B L E A U [VIII-3]

*Distances et angles de valence dans les tétraèdres
PO₄ et CoO₄*

Les distances sont exprimées en angströms (Å) et les angles en degrés.

<u>Tétraèdre P₁</u>	P ₁ - O ₂	1,465	$\sigma = 0,015\text{Å}$ (P ₁ -O) _{moyen} = 1,500 ± 0,030
	P ₁ - O ₃	1,530	
	P ₁ - O ₅	1,486	
	P ₁ - O ₇	1,516	

O ₂ -O ₃	2,467	$\sigma = 0,017\text{Å}$	O ₂ P ₁ O ₃	110,9	$\sigma = 0,8 \text{ degré}$
O ₂ -O ₅	2,343		O ₂ P ₁ O ₅	105,1	
O ₂ -O ₇	2,464		O ₂ P ₁ O ₇	111,4	
O ₃ -O ₅	2,474		O ₃ P ₁ O ₅	110,2	
O ₃ -O ₇	2,577		O ₃ P ₁ O ₇	115,6	
O ₅ -O ₇	2,344		O ₅ P ₁ O ₇	102,6	
(O-O) _{moyen}	= 2,445 ± 0,035		(O P O) _{moyen}	= 109,3 ± 1,6	

<u>Tétraèdre P₂</u>	P ₂ - O ₁	1,524	$\sigma = 0,015\text{Å}$ (P ₂ -O) _{moyen} = 1,535 ± 0,030
	P ₂ - O ₄	1,580	
	P ₂ - O ₆	1,557	
	P ₂ - O ₈	1,480	

O ₁ -O ₄	2,633	$\sigma = 0,018\text{Å}$	O ₁ P ₂ O ₄	116,0	$\sigma = 0,8 \text{ degré}$
O ₁ -O ₆	2,386		O ₁ P ₂ O ₆	101,5	
O ₁ -O ₈	2,497		O ₁ P ₂ O ₈	112,5	
O ₄ -O ₆	2,576		O ₄ P ₂ O ₆	110,4	
O ₄ -O ₈	2,365		O ₄ P ₂ O ₈	101,2	
O ₆ -O ₈	2,571		O ₆ P ₂ O ₈	115,8	
(O-O) _{moyen}	= 2,504 ± 0,035		(O P O) _{moyen}	= 109,5 ± 1,6	

T A B L E A U [VIII-3]

(suite)

Tétraèdre Co₁

	Co ₁ - O ₁	1,947	$\sigma = 0,018\overset{\circ}{\text{Å}}$		
	Co ₁ - O ₃	1,875			
	Co ₁ - O ₅	2,033			
	Co ₁ - O ₇	1,987		(Co ₁ -O) _{moyen} = 1,960±0,036	
O ₁ -O ₃	3,034	$\sigma = 0,020\overset{\circ}{\text{Å}}$	O ₁ Co ₁ O ₃	105,1	$\sigma = 0,8 \text{ degré}$
O ₁ -O ₅	3,290		O ₁ Co ₁ O ₅	111,4	
O ₁ -O ₇	2,991		O ₁ Co ₁ O ₇	98,9	
O ₃ -O ₅	3,260		O ₁ Co ₁ O ₅	113,0	
O ₃ -O ₇	3,210		O ₃ Co ₁ O ₇	112,4	
O ₅ -O ₇	3,385		O ₅ Co ₁ O ₇	114,7	
(O - O) _{moyen}	= 3,195±0,040		(O Co ₁ O) _{moyen}	= 109,2±1,6	

Tétraèdre Co₂

	Co ₂ - O ₂	1,992	$\sigma = 0,015\overset{\circ}{\text{Å}}$		
	Co ₂ - O ₄	1,904			
	Co ₂ - O ₆	1,916			
	Co ₂ - O ₈	1,941		Co ₂ -O _{moyen} = 1,938±0,030	
O ₂ -O ₄	3,263	$\sigma = 0,020\overset{\circ}{\text{Å}}$	O ₂ Co ₂ O ₄	113,7	$\sigma = 0,8 \text{ degré}$
O ₂ -O ₆	3,276		O ₂ Co ₂ O ₆	113,9	
O ₂ -O ₈	3,287		O ₂ Co ₂ O ₈	113,3	
O ₄ -O ₆	2,955		O ₄ Co ₂ O ₆	101,3	
O ₄ -O ₈	3,203		O ₄ Co ₂ O ₈	112,7	
O ₆ -O ₈	2,966		O ₆ Co ₂ O ₈	100,5	
(O - O) _{moyen}	= 3,158±0,040		(O P O) _{moyen}	= 109,2±1,6	

En ce qui concerne les liaisons cobalt-oxygène dont la valeur moyenne est de $1,95\text{\AA}$, il nous est impossible de préciser leur nature tant que nous n'avons pas effectué une correction due à l'agitation thermique sur nos distances interatomiques. Signalons que pour une liaison Co-O entièrement ionique, le calcul donne $2,01\text{\AA}$ pour cette distance.

Voisinages des atomes de rubidium

La figure (3-VIII) nous montre bien les deux cavités occupées par les atomes de rubidium. Toutes les deux se développent parallèlement à l'axe \vec{b} du cristal, la plus petite dimension, mais leurs sections perpendiculairement à cet axe sont très différentes. Tandis que la cavité occupée par Rb_1 semble s'étaler régulièrement dans le plan (a,c), celle occupée par Rb_2 , par contre, est nettement aplatie selon l'axe \vec{a} .

Comme on doit s'y attendre, chaque rubidium a sa figure de coordination.

- Rb_1 a 9 voisins oxygènes dont 4 à courtes distances : $2,872$ à $3,074\text{\AA}$ et 5 autres plus éloignés : $3,185$ à $3,356\text{\AA}$
distance moyenne = $3,134\text{\AA}$
- Rb_2 a 7 voisins oxygènes dont 5 à courtes distances : $2,840$ à $2,980\text{\AA}$ et 2 autres plus éloignés : $3,503\text{\AA}$
distance moyenne = $3,091\text{\AA}$

Le tableau [VIII-4] groupe toutes les distances RB-O.

T A B L E A U [VIII-4]

Liaisons Rb-O exprimées en angströms: (Å)

Rubidium Rb₁

Rb ₁ - O ₃	2,872	σ = 0,020Å ^o
Rb ₁ - O ₈	2,920	
Rb ₁ - O ₆	2,930	
Rb ₁ - O' ₆	3,074	
Rb ₁ - O' ₈	3,185	
Rb ₁ - O ₅	3,241	
Rb ₁ - O' ₃	3,293	
Rb ₁ - O ₇	3,336	
Rb ₁ - O ₁	3,356	

Rubidium Rb₂

Rb ₂ - O ₅	2,840	σ = 0,020Å ^o
Rb ₂ - O ₇	2,911	
Rb ₂ - O ₄	2,845	
Rb ₂ - O ₂	2,957	
Rb ₂ - O ₁	2,980	
Rb ₂ - O ₈	3,500	
Rb ₂ - O ₄	3,507	

VIII-4. PHENOMENES D'AGITATION THERMIQUE

Une étude détaillée de la synthèse de FOURIER à 3 dimensions, à savoir étude de la forme des différents atomes, nous a conduit aux résultats suivants :

- L'atome de cobalt est sensiblement sphérique et les atomes d'oxygène ont des formes très allongées. Ces derniers sont donc soumis à de fortes agitations thermiques anisotropes. Dans un tétraèdre CoO_4 , les grands axes des ellipsoïdes de vibration sont approximativement perpendiculaires aux liaisons Co-O ; les petits axes sont grossièrement parallèles à ces mêmes liaisons. On peut donc prévoir pour un tétraèdre CoO_4 le modèle thermique proposé par BUSING et LEVY (VIII,5) : le 'riding motion'. C'est le cobalt qui joue ici le rôle de l'atome lourd, et l'oxygène celui de l'atome léger.

- L'atome de phosphore a une forme légèrement allongée, il doit être soumis également à des phénomènes thermiques anisotropes. Le modèle thermique pour un tétraèdre PO_4 serait donc différent du modèle proposé pour le tétraèdre CoO_4 . L'hypothèse des atomes vibrant en phase serait à envisager dans un tétraèdre PO_4 .

CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES COMPOSES

DU TYPE $M^I M^{II} PO_4$

Nous venons de voir que les composés $MgCsPO_4$ (chap. VII) et $CoRbPO_4$ (chap. VIII) ont les mêmes charpentes structurales : les tétraèdres PO_4 et $M^{II}O_4$ alternent dans l'espace et sont arrangés suivant la séquence HHHBBB. Dans la tridymite $\beta-SiO_2$, la séquence s'écrit HBHB pour les tétraèdres SiO_4 . (H = haut, B = bas)

Bien que la séquence de l'arrangement des tétraèdres soit la même dans ces deux composés, ces tétraèdres ne sont pas tout à fait disposés de la même manière. Alors que la projection de la structure de $MgCsPO_4$ dans le plan (a,b) rappelle exactement celle de la tridymite, (voir fig.(7-VII) du chapitre précédent) il n'en est pas du tout de même dans le cas de $CoRbPO_4$ (voir fig(4-VIII)). En effet, vues parallèlement à l'axe \vec{c} , les cavités ont des morphologies différentes dans les deux cas. La structure de $CoRbPO_4$ est très proche de celle de NH_4LiSO_4 pour lequel DOLLASE pense que cette disposition respective des cations et anions favoriserait l'orientation des liaisons N-H ...O et que cela n'arriverait pas avec un atome à symétrie sphérique. Or, ce même type d'arrangement arrive pour un atome à symétrie sphérique comme Rb, et peut-être pour bien d'autres atomes comme K et Tl. (cas des composés $CoKPO_4$, variété basse température et $CoTlPO_4$).

Après cette étude d'ensemble des monophosphates métalliques mixtes, il apparaît que la valeur du rapport des rayons ioniques des cations monovalents et bivalents semble être un critère insuffisant pour déterminer le type structural d'un composé du type $M^I M^{II} PO_4$.

Les configurations électroniques du cobalt et du magnésium sembleraient contribuer au passage d'un type de structure à un autre.

En effet, les composés $MgRbPO_4$ et $CoRbPO_4$ ont des types de structure différents, tandis que $CoRbPO_4$ (forme monoclinique) $CoKPO_4$ variété basse température et $CoTiPO_4$ semblent être isotypes.

En ce qui concerne la variété haute température de $CoKPO_4$ dont les conditions d'existence des raies de diffraction conduisent sans ambiguïté au groupe spatial orthorhombique $P2_12_12_1$, nous avons rencontré une certaine particularité sur les clichés de chambre à précession. Chaque tache de diffraction, en effet, est entourée de 4 à 6 autres petites taches plus ou moins faibles.

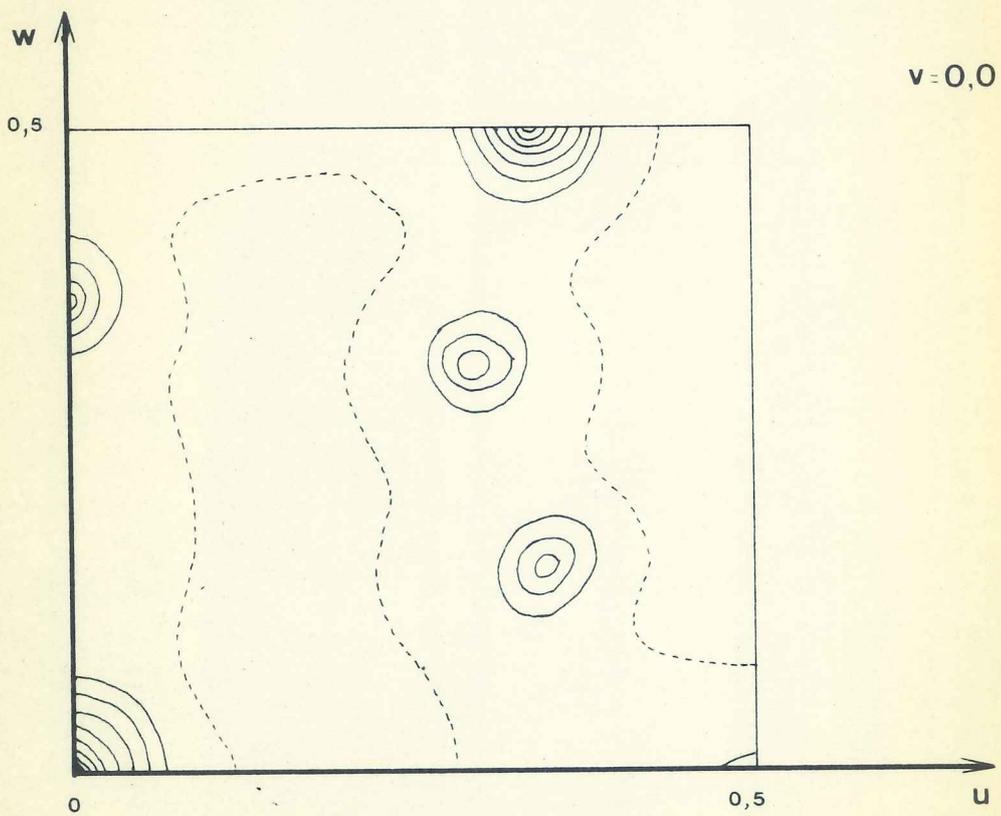
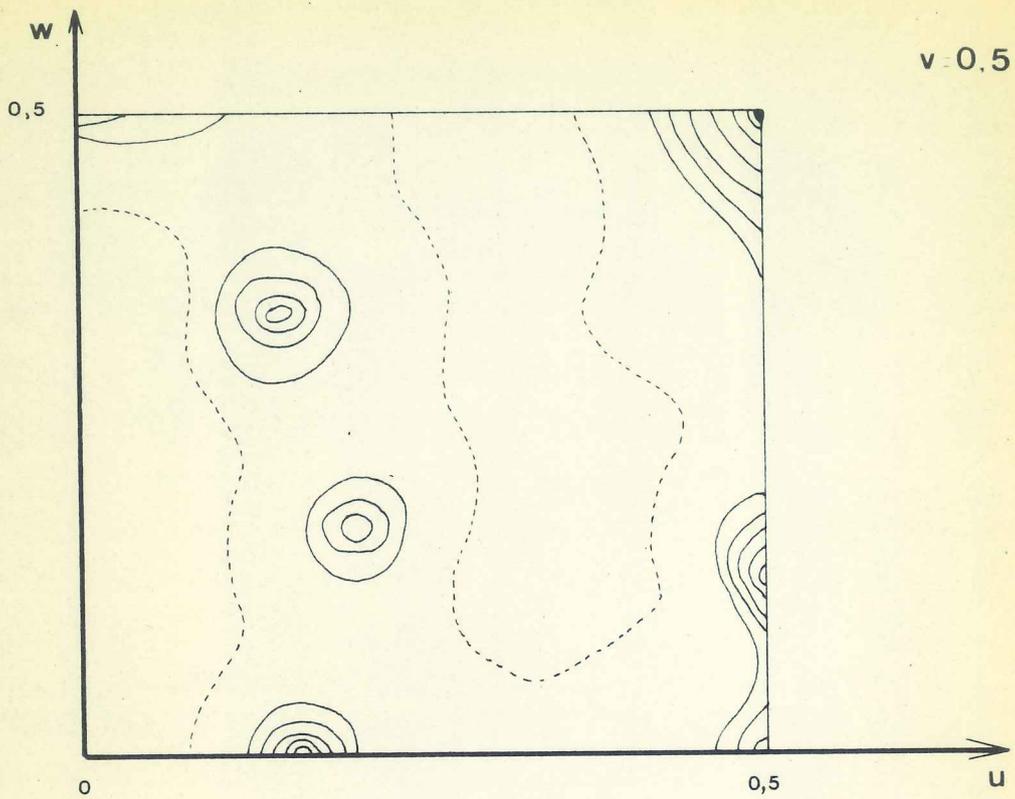
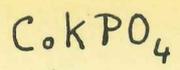
Il est évident dans ces conditions, que des intensités mesurées sur monocristal même sur le diffractomètre automatique seront faussées. Mais il est toutefois possible, pour obtenir une idée sur l'arrangement des cations et anions, de faire une synthèse de PATTERSON tridimensionnelle à partir des 300 réflexions que nous avons pu mesurer. Les figures (7-VIII) montrent deux sections, respectivement à $v = 0,50$ et $v = 0,0$.

Les positions des pics ont nettement changé par rapport à leurs positions dans les deux composés que nous venons d'étudier. Il faut toujours prévoir un arrangement tridimensionnel des tétraèdres PO_4 et CoO_4 formant des cavités aux morphologies différentes de celles connues jusqu'à maintenant.

Un essai d'affinement des paramètres de position calculés à partir de la synthèse de PATTERSON a donné un résidu cristallographique de 0,20 sur les facteurs de structure. Ce résultat montre que nous avons le modèle sans pouvoir toutefois le confirmer pleinement.

Fig. 7-VIII

Sections de Patterson



<i>CONCLUSION GENERALE</i>

Le travail qui vient d'être présenté a contribué à l'étude thermique puis cristallographique de phosphates métalliques mixtes dont les domaines d'existence sur les diagrammes ternaires de la figure (I-I) du chapitre I se ramènent aux droites DE et QR.

La première partie est une contribution à l'étude de l'influence des rayons ioniques des cations monovalents M^I dans les systèmes binaires du type $P^I PO_3 - M^{II} (PO_3)_2$ lorsque les rayons ioniques des cations bivalents restent voisins (respectivement $0,65\text{\AA}$ et $0,72\text{\AA}$ pour Mg^{++} et Co^{++})

Nous avons remarqué que pour un cation monovalent donné, les diagrammes d'équilibre thermique ont mêmes allures générales et les composés définis qu'ils mettent en évidence sont souvent du même type de formule chimique, et parfois du même type structural.

Les composés nouveaux que nous avons préparé, au nombre d'une trentaine environ, peuvent se classer en une dizaine de types de structure. Dans tous ces composés, les cations bivalents ont toujours des voisinages octaédriques. Quant aux cations monovalents, leurs coordinences sont toujours supérieures ou égales à 6 [voisinage octaédrique du M^I dans $CuLi(PO_3)_3$ et dans $MgTl_4(P_3O_9)_2$].

Dans la deuxième partie, nous avons mis en évidence un cas d'isomorphisme de masse nouveau entre un monophosphate mixte hexahydraté, un sulfate mixte hydraté et un chloroplatinate (et un fluomanganate) de potassium.

L'étude des monophosphates mixtes anhydres du type $M^I M^{II} PO_4$ nous a permis de confirmer des analogies structurales avec la tridymite $\beta-SiO_2$, notamment pour $MgCsPO_4$ et $CoRbPO_4$.

Il faut remarquer ici, que le polymorphisme existe pour les monophosphates mixtes anhydres comme pour les poly et métaphosphates avec les cations monovalents K^+ et Rb^+ .

Ce travail justifie bien l'importance que l'on doit porter aux phosphates qui sont des composés aussi dignes d'intérêt et certainement aussi riches en propriétés physiques et chimiques que les silicates et les sulfates.

TABLE DES MATIERES

<u>CHAPITRE I</u>	<u>INTRODUCTION</u>	1
I-1	<i>Classification des phosphates</i>	2
I-2	<i>Plan de la thèse</i>	5
 <u>CHAPITRE II</u>	 <u>METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
II-1	<i>Etablissement des diagrammes d'équilibre thermique</i>	8
	1) <i>Préparation des composés de base</i>	10
	2) <i>Préparation des composés pour A.T.D.</i>	16
II-2	<i>Préparation des composés définis</i>	17
II-3	<i>Détermination des paramètres cristallins ou paramètres de maille</i>	20
II-4	<i>Détermination des données structurales</i>	23
II-5	<i>Analyse chromatographique</i>	23
 <u>CHAPITRE III</u>	 <u>SYSTEMES BINAIRES DU TYPE $M^I PO_3 - M^{II} (PO_3)_2$</u>	 25
III-1	<i>Etude des systèmes binaires</i>	25
	1) <i>Systèmes binaires $LiPO_3 - Mg(PO_3)_2$ et $LiPO_3 - Co(PO_3)_2$</i>	26
	2) <i>Systèmes binaires $NaPO_3 - Mg(PO_3)_2$ et $NaPO_3 - Co(PO_3)_2$</i>	32
	3) <i>Systèmes binaires $KPO_3 - Mg(PO_3)_2$ et $KPO_3 - Co(PO_3)_2$</i>	36
	4) <i>Systèmes binaires $RbPO_3 - Mg(PO_3)_2$ et $RbPO_3 - Co(PO_3)_2$</i>	42
	5) <i>Systèmes binaires $AgPO_3 - Mg(PO_3)_2$ et $AgPO_3 - Co(PO_3)_2$</i>	52
	6) <i>Systèmes binaires $TlPO_3 - Mg(PO_3)_2$ et $TlPO_3 - Co(PO_3)_2$</i>	57
III-2	<i>Données structurales sur les composés définis apparaissant dans les systèmes binaires $M^I PO_3 - M^{II} (PO_3)_2$</i>	68
	1) <i>Composés du type $M^{II} M^I (PO_3)_6$</i>	68
	2) <i>Composés du type $M^{II} M^I (PO_3)_4$</i>	69
	3) <i>Composés du type $M^{II} M^I (PO_3)_3$</i>	71
III-3	<i>Conclusion</i>	78

<u>CHAPITRE IV</u>	DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE $MgTl_4(P_3O_9)_2$	81
IV-1	Dimensions de la maille et groupes spatiaux	81
IV-2	Détermination de la structure	83
	A. Localisation des atomes de thallium	84
	B. Localisation des cycles P_3O_9	86
	C. Affinement des paramètres de position	89
	D. Vérification de l'accord entre intensités observées et calculées aux rayons-X	91
IV-3	Description de la structure	92
IV-4	Comparaison de l'anion trimétaphosphate P_3O_9 dans le composé $MgTl_4(P_3O_9)_2$ avec les autres anions P_3O_9 de composés déjà connus.	96
<u>CHAPITRE V</u>	ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES COMPOSES DU TYPE $M^I M^{II} PO_4, nH_2O$ avec $n = 0, 1, 6$	
V-A.	Etude des monophosphates mixtes hexahydratés	99
V-B.	Etude des monophosphates mixtes monohydratés	101
V-C.	Etude des monophosphates mixtes anhydres	105
	C-1 Préparation des composés	105
	C-2 Etude cristallographique des composés $M^I M^{II} PO_4$	108
<u>CHAPITRE VI</u>		
VI-A.	Détermination de la structure de $MgCsPO_4, 6H_2O$ forme hexagonale.	
	VI-A-1 Dimensions de la maille et groupes spatiaux	125
	VI-A-2 Détermination de la structure	126
	VI-A-3 Description de la structure	131
VI-B.	Détermination de la structure de $MgCsPO_4, 6H_2O$ forme cubique	
	VI-B-1 Dimensions de la maille et groupe spatial	137
	VI-B-2 Détermination de la structure et affinement	137
	VI-B-3 Description de la structure	141

VI-C. *Phénomènes thermiques et isomorphisme de masse
dans le cas du composé $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$*

VI-C-1	<i>Phénomènes thermiques dans le composé $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$</i>	143
VI-C-2	<i>Isomorphisme de masse</i>	147

CHAPITRE VII DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE $MgCsPO_4$

VII-1	<i>Dimensions de la maille et groupes spatiaux</i>	150
VII-2	<i>Détermination de la structure</i>	151
	A- <i>Hypothèse de structure au départ</i>	153
	B- <i>Localisation des atomes de césium</i>	153
	C- <i>Localisation des autres atomes</i>	156
	D- <i>Affinement de la structure</i>	159
VII-3	<i>Description de la structure</i>	162

CHAPITRE VIII DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE $CoRbPO_4$,
FORME MONOCLINIQUE.

VIII-1	<i>Dimensions de la maille et groupes spatiaux</i>	166
VIII-2	<i>Détermination de la structure</i>	
	A- <i>Localisation des atomes de Rb, Co et P</i>	168
	B- <i>Affinement de la structure</i>	172
VIII-3	<i>Description de la structure</i>	173
VIII-4	<i>Phénomènes d'agitation thermique</i>	182

	CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES COMPOSES DU TYPE $M^I M^{II} PO_4$	183
--	--	-----

CONCLUSION GENERALE

185

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

- I, 1* - A. DURIF, C. MARTIN, I. TORDJMAN et D. TRANQUI (1966)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 89, 439-441.
- I, 2* - M. BEUCHER (1969)
Mat. Res. Bull. 4, 15-18.
- I, 3* - M. BAGIEU-BEUCHER et DUC TRANQUI (1970)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 93, 505-508.
- I, 4* - M. BAGIEU-BEUCHER et DUC TRANQUI (1972)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. (à paraître)

CHAPITRE II

- II, 1* - W.C. ROBERT-AUSTEN (1899)
Proc. Inst. Mech. Engrs. London
W.C. ROBERT-AUSTEN (1899)
Metallographist, 2, 186.
- II, 2* - R.M. GRUVER (1943)
J. Am. Ceram. Soc. 31, 323.
- II, 3* - BOERSMA (1955)
J. Am. Ceram. Soc. 38, 281.
- II, 4* - M. BEUCHER (1968)
Thèse 3ème Cycle - Université de Grenoble.
- II, 5* - M. BEUCHER et J. C. GRENIER (1968)
Mat. Res. Bull. 3, 643-648.
- II, 6* - TABLES INTERNATIONALES, Vol II, p. 107
- II, 7* - M. LAÜGT (1972)
Acta Cryst. B28, 201.
- II, 8* - VON K. H. JOST (1961)
Acta Cryst. 14, 844.
- II, 9* - VON K. H. JOST (1963)
Acta Cryst. 16, 640.

- II, 10 - HELEN ONDIK (1966)
Acta Cryst. 18, 226.
- II, 11 - VON E. THILO und R. RÄTZ (1949)
Zeitschrift für anorganische Chemie, Band 258.
- II, 12 - VON K.H. JOST (1963)
Acta Cryst. 16, 623.
- II, 13 - VON K.H. JOST und H.J. SCHULZE (1971)
Acta Cryst. B27, 1345.
- II, 14 - A. DURIF et J.C. GRENIER (1972)
Acta Cryst. (à paraître).
- II, 15 - D.E.C. CORBRIDGE (1956)
Acta Cryst. 9, 301.
- II, 16 - J.P. EBEL (1951)
Thèse d'Etat - Université de Strasbourg.

CHAPITRE III

- III, 1 - M. LAÜGT (1969)
C.R. Acad. Sci. Fr. 269C, 1122.
- III, 2 - B. THONNERIEUX (1967)
D.E.S. Université de Grenoble.
- III, 3 - R. ANDRIEU et R. DIAMENT (1964)
C.R. Acad. Sci. Fr. 259, 4708.
- III, 4 - M.T. AVERBUCH-POUCHOT, C. MARTIN, E. RAKOTOMAHANINA-
RALAISOA et A. DURIF (1970)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 93, 282-286.
- III, 5 - B. THONNERIEUX, D. TRANQUI, A. DURIF et M.T. AVERBUCH-
POUCHOT (1968)
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 266, 208-210.
- III, 6 - D. TRANQUI, I. TORDJMAN, A. DURIF et M.T. AVERBUCH-
POUCHOT (1968)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 91, 242-246.

- III, 7* - R. ANDRIEUX, R. DIAMENT, A. DURIF, M.T. POUCHOT
et D. TRANQUI (1966)
C.R. Acad. Sci. fr. t.262B, 718.
- III, 8* - R. MASSE, J.C. GRENIER, M.T. AVERBUCH-POUCHOT, D. TRANQUI
et A. DURIF (1967)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. t. 90, 158.
- III, 9* - W. H. ZACHARIASEN (1930)
Z. Krist. t. 74, 139.
- III, 10* - D. TRANQUI, I. TORDJMAN, M.T. AVERBUCH-POUCHOT et
G. BASSI (1970)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 93,413-420.
- III, 11* - D. TRANQUI, J.C. GRENIER, A. DURIF et J.C. GUITEL (1967)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 90,252.
- III, 12* - J.C. GRENIER et R. MASSE (1968)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 91, 428-439.
- III, 13* - E. RAKOTOMAHANINA-RALAISSOA, I. TORDJMAN et A. DURIF (1972)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. (à paraître).
- III, 14* - I. TORDJMAN, D. TRANQUI et M. LAÜGT (1970)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 93, 160-165.
- III, 15* - I. TORDJMAN, D. TRANQUI, A. DURIF et M.T. AVERBUCH-
POUCHOT (1968)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 91, 242.
- IIIⁿ16* - DUC TRANQUI (1968)
Thèse d'Etat - Université de Grenoble.
- III, 17* - M. LAÜGT (1972)
Acta Cryst. B 28, 2352.

CHAPITRE IV

- IV, 1* - R. MASSE, J.C. GRENIER, M.T. AVERBUCH-POUCHOT,
D. TRANQUI et A. DURIF (1967)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. t.90, 158. puy

- IV, 2 - M. BAGIEU-BEUCHER, I. TORDJMAN et A. DURIF (1971)
Revue de Chimie minérale t.8, p. 753.
- IV, 3 - J.C. GRENIER et R. MASSE (1968)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 91, 428-439.
- IV, 4 - C. MARTIN et A. MITSCHLER (1972)
Acta Cryst. B28, 2348.

CHAPITRE V

- V, 1 - A. WHITAKER and J.W. JEFFERY (1970)
Acta Cryst. B26, 1429.
- V, 2 - A. FERRARI, M.E. TANI e R. BONATI (1956)
Gazz. Chim. Ital. 86,1026.
- V, 3 - A. FERRARI, L. CAVALCA e M. NARDELLI, nota I (1955)
Gazz. Chim. Ital. 85,169.
- V, 4 - A. FERRARI, L. CAVALCA e M. NARDELLI, nota II (1955)
Gazz. Chim. Ital. 85,1232.
- V, 5 - H. BASSET and W.L. BEDWELL (1933)
J. Chem. Soc. 854-871.
- V, 6 - A.W. FRAZIER, J.R. LEHR and J.P. SMITH (1964)
J. Agr. Food Chem. 12, 198-201.
- V, 7 - D. TRANQUI, A. DURIF, J.C. GUITEL et M.T. AVERBUCH-
POUCHOT (1968)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 91, 10-12.
- V, 8 - D. TRANQUI, A. DURIF, J.C. GUITEL et M.T. AVERBUCH-
POUCHOT (1968)
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. N° Spécial p.1759.
- V, 9 - W.L. BRAGG and G.B. BROWN (1926)
Zeitschr. f. Kristall. 63,538.

CHAPITRE VI

- VI, 1 - A. FERRARI, M.E. TANI e R. BONATI (1956)
Gazz. Chim. Ital. 86,1026.
- VI, 2 - A. FERRARI, L. CAVALCA e M. NARDELLI nota II (1955)
Gazz. Chim. Ital. 85,1232.
- VI, 3 - WERNER, H. BAUR (1964)
Acta Cryst. 17, 1361.
- VI, 4 - A. WHITAKER and J.W. JEFFERY (1970)
Acta Cryst. B 26, 1429.
- VI, 5 - D. JUNE SUTOR (1967)
Acta Cryst. 23,418.
- VI, 6 - FULLER (1959)
J. Phys. Chem. 63,1705.
- VI, 7 - L. FANFANI and P.F. ZANAZZI (1967)
Acta Cryst. 22,173.
- VI, 8 - F. GABASSI, L. GIARDA and G. FAGHERAZZI (1972)
Acta Cryst. B 28, 1665.
- VI, 9 - T. K. KJÄLLMAN and I. OLOVSSON (1972)
Acta Cryst. B 28,1692.
- VI,10 - A. FERRARI, L. CAVALCA e M. NARDELLI nota I (1955)
Gazz. Chim. Ital. 85,169.
- VI,11 - W.R. BUSING and H.A. LEVY (1964)
Acta Cryst. 17,142.
- VI,12 - SIR LAWRENCE BRAGG (1914)
Crystal Structures of minerals.

CHAPITRE VII

- VII, 1 - W. A. DOLLASE (1969)
Acta Cryst. B 25, 2298.
- VII, 2 - E. W. HUGHES (1941)
S. amer. Chem. Soc. 63,1737.

CHAPITRE VIII

- VIII, 1 - G. BASSI, J.C. GUITEL et M. GEYNET (1972)
J. App. Cryst. 5,230.
- VIII, 2 - W.A. DOLLASE (1969)
Acta Cryst. B25, 2298.
- VIII, 3 - W. R. BUSING, K.O. MARTIN and H.A. LEVY (1962)
ORFLS - ORNL - TM - 305 - Oak Ridge National
Laboratory, Oak-Ridge, Tennessee.
- VIII, 4 - W.A. DOLLASE (1967)
Acta Cryst. 23,617.
- VIII, 5 - W. R. BUSING and H.A. LEVY (1964)
Acta Cryst. 17,142.

- 16-III Projection (001) de la structure de $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$
 17-III Projection (001) de la structure de $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$
 18-III Projection (001) de la structure bénitoïte $\text{Ba Ti Si}_3\text{O}_9$
 19-III Description de la structure de $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ dans le plan
 (a,b)
 20-III Projection de la structure de $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ dans le plan
 (b,c)
 21-III Projection (001) de la structure de $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$
 22-III Etude à la μATD des systèmes $\text{Co}(\text{PO}_3)_2\text{-LiPO}_3$ et
 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2\text{-NaPO}_3$

CHAPITRE IV

- 1- IV Projection de PATTERSON (100), structure de $\text{MgTi}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$
 2- IV Repérage d'un tétraèdre PO_4 dans l'espace
 3- IV Variation du résidu cristallographique R en fonction de
 l'angle ψ et pour différentes valeurs de l'angle α .
 4- IV Projection schématisée de la structure de $\text{MgTi}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$
 dans le plan (001)
 5- IV Projection de $\text{MgTi}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ suivant l'axe \vec{c} .
 6- IV Environnement du thallium à (0,0,0)
 7- IV Environnement du thallium à (1/3 2/3 1/4)
 8- IV Environnement du thallium à (1/3 2/3 0,036)

CHAPITRE V

- 1- V Projection (100) de la structure de la struvite et
 schéma des liaisons H.
 2- V Projection (010) de la structure de $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 3- V Projection (001) de la structure de MgLiPO_4

CHAPITRE VI

- 1- VI Structure de $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Projection de PATTERSON (001) et Projection de FOURIER (001).
- 2- VI Vue d'ensemble de la structure de $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la forme hexagonale.
- 3- VI Schéma des liaisons H dans $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et dans l'epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- 4- VI Voisinage du césium dans $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ forme cubique.
- 5- VI Vue d'ensemble de la structure de $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la forme cubique.
- 6- VI Projection (001) schématisée de la structure de $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ forme cubique.
- 7- VI Projection (001) schématisée de la structure de $\text{MgCsPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ forme hexagonale.
- 8- VI Projection (100) de la structure de l'epsomite.

CHAPITRE VII

- 1-VII Structure de MgCsPO_4 : Projection de PATTERSON (100) et FOURIER - différence (100).
- 2-VII Projection de FOURIER (100) calculée à partir des phases de Cs, P et Mg.
- 3-VII Projection de PATTERSON (001) de la structure MgCsPO_4 .
- 4-VII Projection (100) de la structure de MgCsPO_4 .
- 5-VII Projection (001) de la structure de MgCsPO_4 .
- 6-VII Caractéristiques des tétraèdres PO_4 et MgO_4 dans MgCsPO_4 .

CHAPITRE VIII

- 1-VIII Schéma représentant les différentes positions des atomes au départ de la structure de CoRbPO_4 .
- 2-VIII Synthèse de FOURIER finale pour CoRbPO_4 .
- 3-VIII Vue de la structure de CoRbPO_4 suivant l'axe \vec{b} .

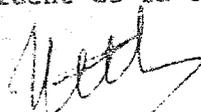
- 4-VIII Structure de CoRbPO_4 : Vue d'une couche de tétraèdres PO_4 et CoO_4 suivant l'axe \vec{c} .
- 5-VIII Structure de CoRbPO_4 : projection suivant l'axe \vec{a} .
- 6-VIII Structure de CoRbPO_4 : projection suivant l'axe \vec{c} .
Vue de la superposition des tétraèdres.
- 7-VIII Structure de CoKPO_4 : Sections de PATTERSON.

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 6 Nov. 1979

le Président de la thèse



Professeur L. NÉEL
MEMBRE DE L'INSTITUT
NATIONAL DU LABORATOIRE
DE MÉCANIQUE

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale