T0257
1977/3e C

1977.4
(043)3e e.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

par

Darmapalah SEETHANEN

SUJET

Contribution à l'étude des trimétaphosphates hydratés

Soutenue le 22 décembre 1977 devant la commission d'Examen

Président J. BESSON

Examinateurs E.F. BERTAUT, Y. JEANNIN, A. DURIF

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNant : DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	LARROQUE Sacha	Mathématiques Appliquées
	LUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiclogie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELCT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM.	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT I)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)
	NEGRE Robert	Mécanique (IUT I)
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
	PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD André	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme	RENAUDET JAcqueline	Bactériologie (Pharmacie)
MM	ROBERT Jean-Bernard	Chimie Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère habilité à être directeur de thèse)
	SCHAERER René	Cancérologie
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologie
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRESDE CONFERENCESASSOCIES

MM.	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	HODGES Christopher	Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

Je tiens à exprimer ma respectueuse reconnaissance à Monsieur BERTAUT pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur BESSON, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, dont les travaux en chimie minérale font autorité, en présidant ce Jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur JEANNIN, Professeur à l'Université Scientifique Pierre et Marie Curie de Paris IV, qui a bien voulu accepter de venir juger ce travail.

Ma profonde gratitude va à Monsieur DURIF dont les précieux conseils et les encouragements m'ont permis de mener à bien ce travail. Sa disponibilité fut de tous les instants. Sa compréhension et ses qualités profondément humaines m'ont été d'un grand secours.

Qu'il me soit permis de remercier ici Monsieur DUCROS qui m'a initié à la cristallographie ainsi que Monsieur GUITEL dont l'enseignement m'a été très utile.

Je voudrais aussi remercier Madame AVERBUCH-POUCHOT et Monsieur MASSE qui m'ont assisté dans mes débuts ainsi que Monsieur BLOND dont j'ai apprécié l'aide technique.

J'unis dans une même pensée amicale tous les membres de l'équipe "Phosphates". J'ai toujours trouvé auprès d'eux un esprit d'entraide qui m'a beaucoup touché. Je remercie très sincèrement Monsieur TORDJMAN et Madame BAGIEU-BEUCHER pour leur collaboration ainsi que Monsieur COING-BOYAT et Madame BRUNEL-LAÜGT.

Il m'est impossible de mentionner tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire de Cristallographie et du Centre de Calcul qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde amitié.

Madame TREVISSON s'est acquittée avec rapidité et compétence de l'impression de ce mémoire. Je l'en remercie très sincèrement.

Enfin, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude à Mademoiselle CHABRE qui a assumé avec beaucoup de goût et de diligence cette édition.

PLAN DE LA THÈSE

Ce mémoire, consacré à l'étude cristallographique et structurale de quatre nouveaux trimétaphosphates hydratés, s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des phosphates condensés entreprise dans l'équipe dirigée par Monsieur DURIF.

Dans l'exposé qui suit, nous adopterons le plan suivant :

INTRODUCTION : Historique.

CHAPITRE I : Nomenclature des phosphates condensés et état des connaissances actuelles.

CHAPITRE II : Techniques et méthodes expérimentales.

CHAPITRE III : Etude cristallographique et structurale de deux nouveaux composés du type $M^{II}M^{I}(P_3O_9).nH_2O$.

CHAPITRE IV : Etude cristallographique et structurale de deux nouveaux composés du type $M^{II}M^{I}_4(P_3O_9)_2.nH_2O$.

CHAPITRE V : Discussion des résultats.

CONCLUSION : Perspectives.

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

Depuis la découverte du phosphore dans un liquide biologique par un alchimiste hambourgeois BRAND en 1669, une multitude de travaux se sont succédés sur ce mystérieux élément. Sa présence constante, démontrée depuis lors, dans toute cellule vivante, montre le rôle capital qu'il joue dans les phénomènes vitaux. Selon les biologistes, rien ne paraît se faire sans lui, ni les premiers temps de l'assimilation, ni les multiples dégradations qui libèrent l'énergie chimique, électrique, thermique, mécanique dont chaque être vivant doit disposer pour ses besoins, ni l'édification de la charpente osseuse, ni la génèse de nouvelles protéines, ni même la transmission des caractères héréditaires. Ainsi, depuis son assimilation par les plantes jusqu'à son retour à la terre par l'intermédiaire des micro-organismes, le phosphore semble être intimement lié au cycle de la vie. C'est dire son importance pour l'homme.

Pourtant, il y a encore quelques décennies, les acides ortho et pyrophosphoriques étaient considérés comme étant les seuls à intervenir dans la matière vivante. A peine commençait-on à entrevoir le rôle de l'adénosine triphosphate comme transporteur d'énergie. Mais des travaux relativement récents et qui demandent confirmation révèlent l'existence de métaphosphates dans du tissu d'insecte -HELLER, KARPIAK et ZUBIKOWA (1)- et de polyphosphates dans les levures et certaines bactéries (bacille diphtérique en particulier) et même dans certaines algues -EBEL (2)-. On voit dès lors l'intérêt qu'il y a pour le biologiste à posséder une bonne connaissance de la chimie des phosphates condensés.

Or, si la chimie des acides ortho et pyrophosphoriques est bien

connue dès 1929, il n'en est pas de même pour les acides poly et métaphosphoriques malgré une classification correcte donnée en 1848 par FLEITMAN et HENNEBERG (3) dont les travaux restèrent longtemps méconnus. L'extrême complexité du sujet, l'impossibilité, liée aux modes de préparation, d'obtenir des produits purs reproductibles et l'insuffisance des méthodes d'analyse en sont probablement les raisons principales. Lisons ce qu'écrit PASCAL (4) en 1923 : "Il y a peu de chapitres de la chimie minérale dont la confusion dépasse celle des métaphosphates. Chaque travail nouveau infirme souvent en partie des résultats antérieurs, apporte des faits difficiles à classer et le trouble s'accroît du fait que la nomenclature conservée ne s'accorde pas toujours avec le degré de polymérisation admis pour les différents acides".

Pour le physicien d'aujourd'hui qui dispose des progrés consirables réalisés dans le domaine de la synthèse chimique de composés cristallisés n'existant pas dans la nature et surtout du puissant moyen d'investigation que représente l'association de la diffractométrie aux rayons X et de l'informatique, le problème se pose sous un jour nouveau et il était naturel qu'il s'y intéresse.

Pour clore cette introduction, disons que si la connaissance purement théorique suffit à justifier la recherche fondamentale, abstraction faite des multiples conséquences qui en découlent inéluctablement pour la recherche appliquée, il est des cas où elle devient une nécessité pour la recherche engagée dans une autre discipline. Les considérations biologiques, auxquelles il est fait allusion dans les premiers paragraphes, apportent dans cet ordre d'idée, une motivation supplémentaire à l'étude systématique des phosphates condensés.

CHAPITRE I

CLASSIFICATION DES PHOSPHATES CONDENSÉS

L'anion tétraédrique $(PO_4)^{3-}$ est l'édifice le plus simple que l'on puisse construire à partir de l'élément phosphore P. La théorie de valence dirigée de Pauling permet de comprendre la stabilité de l'environnement tétraédrique due à la liaison hybride sp^3, qui est une combinaison de l'orbitale s et des trois orbitales p, dans laquelle les maxima de densité électronique sont dirigés vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier.

La présence de groupes de tétraèdres reliés entre eux par des sommets communs caractérise les phosphates condensés. Ceux-ci n'existent pas dans la nature. En effet, ne s'y trouvent que des orthophosphates, forme la plus oxydée, dans lesquels les tétraèdres PO_4 ne se présentent qu'isolés, d'où leur autre appelation de monophosphates. Ceci est dû à un phénomène d'hydrolyse qui conduit tous les édifices complexes à une dégénérescence plus ou moins rapide en l'unité structurale fondamentale.

Suivant le type d'association des tétraèdres, on peut répartir les phosphates condensés en trois grandes familles.

A - LES PHOSPHATES LINEAIRES

De formule générale $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$, ils se caractérisent par la présence de chaînes linéaires de tétraèdres. Suivant le nombre n de tétraèdres associés, on distingue pour :

n = 2 : les diphosphates : ou pyrophosphates connus depuis longtemps.

n = 3 : les triphosphates : ils sont maintenant courants.

n = 4 : les tétraphosphates : une seule structure de ce type a été étudiée jusqu'ici ; il s'agit de $(NH_4)_2SiP_4O_{13}$ -DURIF, AVERBUCH-POUCHOT et GUITEL (5).

On trouve ensuite les phosphates à chaînes infinies dans lesquels le rapport phosphore / oxygène tend vers 1/3. La formule générale devient alors $(PO_3)_n^{n-}$. Seul le nombre de tétraèdres contenus dans chaque maille permet de les différencier. On connaît des chaînes de période 2, 3, 4, 5, 6 et même 10 tétraèdres ($Ba_2K(PO_3)_5$ -MARTIN, TORDJMAN et DURIF (6)- et $LiPO_3$ -GUITEL et TORDJMAN (7)).

B - LES PHOSPHATES CYCLIQUES

Les chaînes de tétraèdres se referment dans ce cas sur elles-mêmes pour former des cycles de formule générale $(P_nO_{3n})^{n-}$. Signalons qu'on ne connaît aucun exemple de tétraèdres partageant une arête ou une face commune.

On a donc pour :

n = 3 : les trimétaphosphates : ce sont à ce jour les seuls cycles pour lesquels on connaît des méthodes de préparation reproductibles. C'est à cette catégorie que nous nous sommes intéressés et, dans celle-ci, plus particulièrement aux hydrates.

n = 4 : les tétramétaphosphates : on en connaît quelques-uns. Citons pour exemple : $PrNH_4(P_4O_{12})$ -MASSE, GUITEL et DURIF (8).

n = 5 : les pentamétaphosphates : une seule structure de ce type est connue : $Na_4NH_4(P_5O_{15}).4H_2O$ -JOST (9).

n = 6 : les hexamétaphosphates : on en connaît trois :

-$Na_6(P_6O_{18}).6H_2O$ -JOST (10).

-$Cu_2Li_2(P_6O_{18})$ -LAÜGT et DURIF (11).

-$Cr_2(P_6O_{18})$ -BAGIEU-BEUCHER et GUITEL (12).

n = 7 : les heptamétaphosphates : on n'en connaît aucun.

n = 8 : les octamétaphosphates : on n'en connaît qu'un seul dont la structure ait été faite : $Cu_3(NH_4)_2(P_8O_{24})$ -LAÜGT et GUITEL (13).

Aucun cycle d'ordre supérieur n'a été rencontré jusqu'ici.

C - LES PHOSPHATES A CHAINES RAMIFIEES

Dans cette famille, un tétraèdre PO_4 peut partager trois de ses sommets avec d'autres tétraèdres. Théoriquement, on distingue dans cette catégorie :

- les ultraphosphates : dans lesquels des chaînes infinies sont reliées entre elles. Ils sont rares. Citons CaP_4O_{11} dont la structure a été résolue par TORDJMAN, BAGIEU-BEUCHER et ZILBER (14) et HoP_5O_{14} résolue par TRAN QUI, BAGIEU-BEUCHER et DURIF (15)-.
- les isopolyphosphates : (chaînes finies ramifiées) non connus.
- les isométaphosphates : (cycles ramifiés) : non connus.

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

La diffraction des rayons X est aujourd'hui le procédé classique employé pour la résolution des structures. La collecte de mesures au diffractomètre automatique et le traitement des informations par ordinateur sont ses corollaires. Le but de ce chapitre n'est donc ni de reprendre le fondement théorique sur lequel s'appuient ces travaux, ni de donner une description détaillée du matériel utilisé, l'un et l'autre étant clairement exposés dans la littérature spécialisée. C'est ainsi que nous avons passé sous silence aussi bien l'aspect mathématique que technique de notre travail pour mettre l'accent sur les résultats physiques obtenus. On trouvera ici un survol rapide des différentes étapes que nous avons suivies, mettant surtout en évidence les particularités propres à l'étude entreprise.

A - PREPARATION DES COMPOSES A ETUDIER

Nous avons toujours utilisé la même méthode, inspirée de la réaction de métathèse, que BOULLE (16) appliqua à la préparation de $Ca_3(P_3O_9)_2.9H_2O$. Elle fait intervenir le trimétaphosphate d'argent monohydraté et le chlorure du ou des cations que l'on désire associer aux anions cycliques P_3O_9 et utilise la propriété d'insolubilité du chlorure d'argent AgCl dans l'eau.

Pratiquement, on introduit dans 200 cc d'eau, 11,6 g de trimétaphosphate d'argent monohydraté (insoluble) et, en proportions stoechiométriques, le chlorure du ou des cations à associer, en maintenant durant une dizaine de

minutes une forte agitation mécanique. Le chlorure d'argent (fortement insoluble) précipite. Le filtrat obtenu est abandonné à température ambiante. Par évaporation lente, la concentration augmente jusqu'à atteindre, au bout de quelques jours, une valeur limite, relative aux conditions de l'expérience, à partir de laquelle apparaissent les premiers cristaux. Quand ils ont atteint une taille suffisante pour l'analyse à la diffraction des rayons X, ces cristaux sont recueillis et séchés à l'air libre.

Le trimétaphosphate d'argent monohydraté qui est le produit de base pour la préparation des trimétaphosphates hydratés, s'obtient à partir du trimétaphosphate de sodium d'après la réaction ci-dessous, en milieu aqueux :

$$Na_3(P_3O_9) + 3AgNO_3 \xrightarrow{nH_2O} Ag_3(P_3O_9).H_2O + 3NaNO_3$$

Suivant les lois de Berthollet, la réaction est totale car $Ag_3(P_3O_9).H_2O$, insoluble, précipite. Il est alors filtré puis séché.

Quant au produit de départ, $Na_3(P_3O_9)$, il se prépare à partir de la réaction ci-après :

$$3NaH_2PO_4 \rightarrow Na_3(P_3O_9) + 3H_2O$$

Pratiquement, on chauffe à 550°C dans un creuset en or du phosphate monosodique pendant cinq heures au minimum. L'eau qui se forme au cours de la décomposition se volatilise et on recueille dans le creuset du trimétaphosphate de sodium pur.

Signalons encore que c'est parmi les cristaux d'une même préparation que les deux monocristaux nécessaires à l'étude de chaque composé ont

été choisis en fonction de leurs dimensions et de leur morphologie respectives, l'un pour étude sur chambre de Weissenberg ou précession et l'autre pour collecte de mesures au diffractomètre automatique. Le reste, finement broyé, a servi à l'obtention d'un diffractogramme de poudre.

B - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES CRISTALLINES

Elle s'est faite en trois temps.

1 - Etude sur monocristal :

La méthode du cristal tournant suivie de la méthode d'équi-inclinaison de Weissenberg permettent d'obtenir à partir de clichés les valeurs approximatives des paramètres du réseau et, par observation des règles d'extinction sur les indices hkl, les groupes d'espace possibles. Pour $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$, nous nous sommes aidés de la méthode de précession de Buerger.

2 - Etude sur poudre :

Un diffractogramme de poudre est ensuite effectué à la vitesse de 1/8° θ/mn sur un diffractomètre de poudre Philips Norelco fonctionnant à la radiation Kα du cuivre. Le choix de la vitesse, relativement lente, permet d'obtenir une bonne précision des mesures.

3 - Affinement des paramètres du réseau :

A partir des valeurs approchées des paramètres du réseau données par l'étude sur monocristal, un calcul systématique des angles de diffraction

de BRAGG est effectué. Les raies du diagramme de poudre sont alors indexées grâce aux valeurs des angles ainsi calculées. Un affinement par la méthode des moindres carrés sur les $\sin^2\theta$ conduit aux valeurs finales des paramètres du réseau.

Un calcul approximatif attribuant un volume de 20 $\mathring{A}^3$ à chaque atome d'oxygène permet d'obtenir en considérant le volume V de la maille le nombre entier Z d'unités formulaires qu'elle contient (ce nombre sera confirmé ensuite par la détermination de la structure), compte-tenu des groupes d'espaces possibles.

Connaissant la masse M de l'unité formulaire, il est facile de tirer alors la masse spécifique théorique de :

$$\mu_{th} = \frac{M \times Z}{V \times N}$$

$N = 6{,}02.10^{23}$ (nombre d'Avogadro).

C - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

On peut la décomposer en trois étapes.

1 - Collecte des données :

A partir de la mesure d'une quinzaine d'angles de BRAGG au diffractomètre automatique à quatre cercles, celui-ci donne les valeurs des paramètres de maille. Ces valeurs sont légèrement différentes, en général, de celles trouvées précédemment, à cause de l'erreur due au zéro de l'appareil. On procède ensuite à une mesure systématique, dans un domaine angulaire assez large, de toutes les intensités diffractées. Les caractéristiques propres à

chacune des séries de mesure sont données dans les paragraphes III et IV.

2 - Détermination des positions atomiques :

Les informations recueillies au diffractomètre automatique (paramètres cristallins, indices des plans hkl et intensité des réflexions correspondantes) permettent d'obtenir une synthèse de Patterson tridimensionnelle dont l'examen nous a conduit généralement à la détermination de quelques sites atomiques par recoupement de vecteurs interatomiques. Pour $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$, nous avons dû faire appel à des méthodes directes.

Des synthèses de Fourier successives utilisant les signes des contributions aux facteurs de structure des atomes ainsi localisés révèlent progressivement, par des calculs de densité électronique, toute la structure, atomes d'hydrogène exceptés.

3 - Affinement de la structure :

Les paramètres de position atomique et les coefficients d'agitation thermique sont ensuite affinés par la méthode des moindres carrés sur les $|F_{hkl}|^2$ à l'aide du programme SFLS-5 de PREWITT (17). Le plus souvent, nous avons alterné les affinements et les synthèses de Fourier au fur et à mesure de la détermination des positions atomiques.

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

Le résidu cristallographique :

$$R = \frac{|F_o^2 - F_c^2|}{F_o^2}$$

qui mesure l'accord entre la structure obtenue et la structure réelle est donné dans chaque étude.

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Partant de l'idée que les figures sont les meilleures des descriptions, nous avons, pour chaque structure, dessiné deux projections, l'une mettant en évidence les anions cycliques P_3O_9 avec les liaisons phosphore-oxygène et l'autre, les liaisons cations-oxygènes. De même, la présentation des résultats numériques sous forme de tableaux a été choisie pour sa commodité.

Il convient ici d'indiquer les notations que nous avons utilisées. En projection plane, on peut schématiquement représenter l'anion P_3O_9 par un hexagone dont les sommets seraient alternativement occupés par un atome de phosphore noté P(i)(avec i = 1, 2, 3) et un atome d'oxygène noté O(Lij), les indices i et j ($i \neq j$) indiquant le numéro des deux atomes de phosphore reliés par cet oxygène dit de liaison. Chaque atome de phosphore P(i) est de plus relié à deux autres atomes d'oxygène O(Eik) appelé oxygène extérieur (k = 1, 2).

Ainsi, les 12 atomes d'un cycle P_3O_9 se décomposent de la façon suivante :

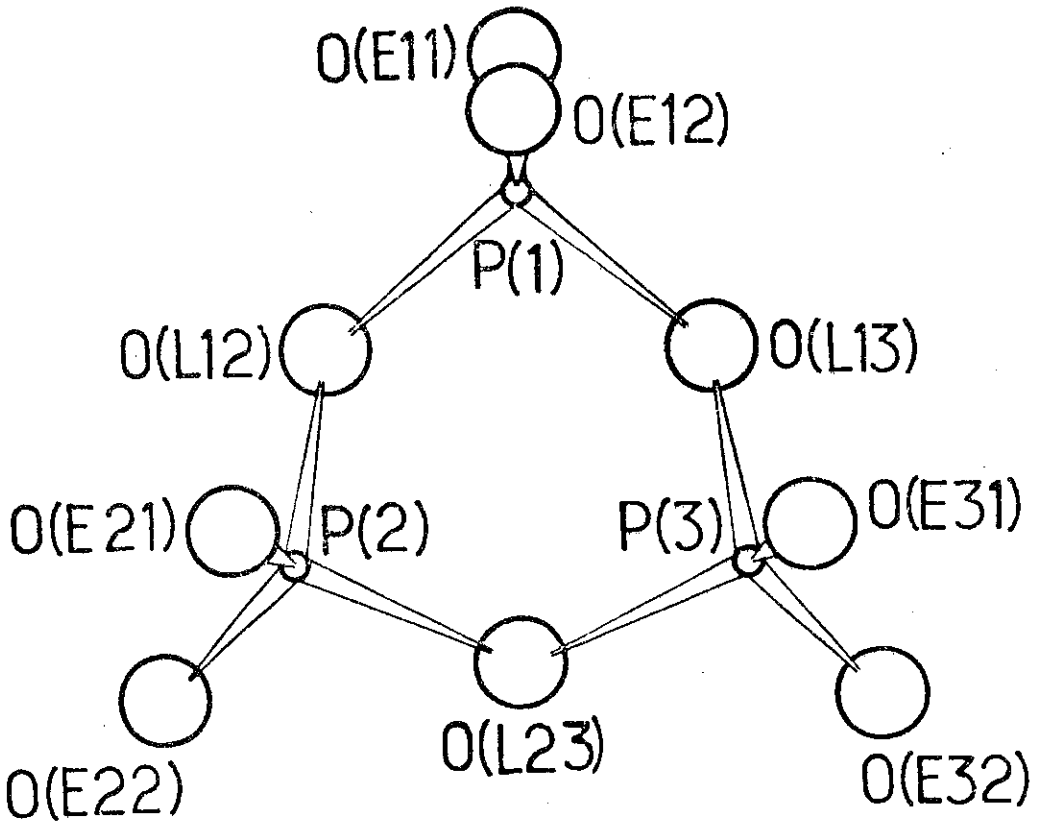
- 3 atomes de phosphore : P(1), P(2), P(3).
- 3 atomes d'oxygène de liaison : O(L12) reliant P(1) à P(2)
  O(L13) reliant P(1) à P(3)
  O(L23) reliant P(2) à P(3).
- 6 atomes d'oxygène extérieur : O(E11) et O(E12) liés à P(1)
  O(E21) et O(E22) liés à P(2)
  O(E31) et O(E32) liés à P(3).

Lorsque le cycle possède une certaine symétrie, cette distinction peut se ramener à une expression plus simple.

Dans tous les cas, les trois atomes de phosphore d'un cycle P_3O_9 sont liés chacun à quatre atomes d'oxygène (dont deux de liaison et deux extérieurs) situés, dans la réalité, aux sommets d'un tétraèdre approximativement régulier. Les trois atomes d'oxygène de liaison sont liés chacun à deux atomes de phosphore à la fois. Ce sont les sommets communs que partagent deux à deux les trois tétraèdres. Les six atomes d'oxygène extérieurs sont quant à eux liés, chacun, à un seul atome de phosphore, (voir figure ci-dessous).

La description de la structure a été facilitée par un calcul systématique des distances et des angles inter-atomiques. Le programme utilisé pour cela donne aussi les ellipsoïdes de vibration thermique.

Tous les calculs qui font appel à l'informatique ont été effectués sur l'ordinateur C.D.C.6600 de l'Université Scientifique de Paris IV (Halles aux Vins) par l'intermédiaire du terminal lourd de l'Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble (I.S.N.).



CHAPITRE III

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET STRUCTURALE

DE DEUX NOUVEAUX TRIMÉTAPHOSPHATES HYDRATÉS

DU TYPE $M^{II}M^{I}(P_3O_9).NH_2O$

Les composés de ce type dont la structure est connue avant cette étude sont :

- $SrNa(P_3O_9).3H_2O$

- $SrNH_4(P_3O_9).3H_2O$

- $BaNH_4(P_3O_9).H_2O$

Nous allons pour notre part étudier :

A - $BaAg(P_3O_9).4H_2O$*

B - $BaK(P_3O_9).H_2O$**

* paru dans Acta Cryst. (1977), B 33, 2716-2719

** à paraître dans Acta Cryst. (1978)

A - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET STRUCTURALE DU TRIMETAPHOSPHATE MIXTE DE BARYUM-ARGENT TETRAHYDRATE : $BaAg(P_3O_9).4H_2O$

1 - Préparation Chimique :

Ce sel se prépare facilement par voie aqueuse suivant le schéma réactionnel :

$$Ag_3(P_3O_9).H_2O + BaCl_2 \xrightarrow{nH_2O} BaAg(P_3O_9).4H_2O + \underline{2AgCl}\downarrow$$

Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes épaisses à symétrie pseudo-ternaire.

2 - Etude cristallographique :

Elle a été faite par A. DURIF et M.T. AVERBUCH-POUCHOT (18).

Nous rappelerons simplement que la maille est monoclinique avec :

$a = 21,35(3)$ Å $\quad b = 7,163(3)$ Å $\quad c = 18,35(2)$ Å

$\beta = 121,72(5)°$

Le nombre d'unités formulaires contenues dans une maille est Z = 8.

$M = 554,13$ g $\quad V = 2386,9$ Å^3 $\quad \mu_{th} = 3,08$ g/cm^3

Les groupes spatiaux possibles sont Cc et C2/c (hkl n'existe qu'avec h+k = 2n ; h0l n'existe qu'avec l = 2n et h = 2n).

Ces caractéristiques montrent que ce sel est isotype du composé correspondant de baryum-sodium $BaNa(P_3O_9).4H_2O$ -C. MARTIN et A. DURIF (19)- dont les paramètres de réseau sont :

$a = 21,33(8)$ Å $\quad b = 7,01(1)$ Å $\quad c = 18,26(8)$ Å

$\beta = 122,2(1)°$

Le tableau III-1 et le tableau III-1(bis) donnent respectivement le dépouillement des diagrammes de poudre de $BaAg(P_3O_9).4H_2O$ et de $BaNa(P_3O_9).4H_2O$.

3 - Etude structurale :

a - Techniques expérimentales :

Le cristal utilisé pour la détermination de la structure était un prisme à peu près cubique de 0,1 mm d'arête. Les intensités de 2552 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1100 fonctionnant à la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å). Les mesures ont été effectuées en balayage ω dans un domaine angulaire de 4 à 24° (Θ). Chaque réflexion était mesurée sur un domaine de 1,0° à la vitesse de 0,02°/s. A chaque extrêmité de ce domaine, le fond continu était mesuré durant 5 secondes. Aucune variation significative des trois réflexions de référence ($3\bar{5}2$, $\bar{3}5\bar{2}$ et 808) n'a été observée durant les mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions du cristal, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

Les valeurs des paramètres cristallographiques trouvées par le diffractomètre automatique sont :

$a = 21,29$ Å $\quad b = 7,154$ Å $\quad c = 18,32$ Å

$\beta = 121,64°$

Elles sont légèrement différentes de celles données par l'affinement du diagramme de poudre.

b - Détermination de la structure :

L'arrangement atomique a été déterminé par la méthode de l'atome lourd. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle immédiatement les sites de baryum et d'argent. Des synthèses de Fourier successives utilisant les signes des contributions de ces atomes aux facteurs de structure et effectuées dans le groupe centrosymétrique C2/c révèlent progressivement toute la structure, confirmant ainsi le choix du groupe d'espace. Une première série d'affinements avec des facteurs de température isotropes conduit à un résidu cristallographique de 0,055. A ce stade, 148 réflexions faibles d'intensité inférieure à 100 dans notre échelle de mesure et supposées mal mesurées, ont été éliminées. Après une deuxième série d'affinements avec des facteurs thermiques anisotropes cette fois, la valeur finale de R atteinte est 0,035.

A ce stade, une synthèse de Fourier-différence a confirmé le degré d'hydratation de ce sel.

Le tableau III-2 rassemble les paramètres de position atomique et les facteurs thermiques équivalents. Le tableau III-3 donne les facteurs thermiques anisotropes. Les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leurs orientations par rapport aux axes cristallographiques sont précisées dans le tableau III-4.

4 - Description de la structure :

Dans le groupe d'espace C2/c, les positions équivalentes sont :

x , y , z	$\bar{x} , \bar{y} , \bar{z}$	$x , \bar{y} , z+\frac{1}{2}$	$\bar{x} , y , \bar{z}+\frac{1}{2}$
$x+\frac{1}{2} , y+\frac{1}{2} , z$	$\bar{x}+\frac{1}{2} , \bar{y}+\frac{1}{2} , \bar{z}$	$x+\frac{1}{2} , \bar{y}+\frac{1}{2} , z+\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2} , y+\frac{1}{2} , \bar{z}+\frac{1}{2}$

La figure III-1 représente la projection de l'ensemble de la structure dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ et met en évidence les huit cycles contenus dans la maille. Ils se déduisent les uns des autres par les éléments de symétrie du groupe.

Tous les atomes se situent en position générale. L'une des conséquences est que l'anion cyclique P_3O_9 ne possède pas de symétrie particulière. Il est de forme trans. Ses caractéristiques géométriques sont rassemblées dans le tableau III-5. Les tétraèdres d'environnement des atomes de phosphore sont déformés, les distances P(i)-O(Eik) étant inférieures aux distances P(i)-O(Lij). Cette déformation se retrouve bien sûr dans les angles de liaison interatomique.

Les distances cations "premiers voisins" sont indiquées dans le tableau III-6. Nous y voyons que l'atome d'argent a une coordinence 6. Son octaèdre de coordination, très déformé, comprend cinq atomes d'oxygène appartenant au total à trois cycles différents et un atome d'oxygène provenant de la molécule d'eau O(W1). Les distances de liaison vont de 2,370(9) Å pour Ag-O(W1) à 2,706(5) Å pour Ag-O(E12). L'atome de baryum possède une coordinence 9. Son polyèdre de coordination se compose de cinq atomes d'oxygène empruntés à quatre cycles différents et de quatre atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau. La plus courte distance de liaison est ici de 2,714(5) Å pour Ba-O(E21) et la plus longue, de 2,987(6) Å pour Ba-O(W2).

Les polyèdres de coordination des cations possèdent des arêtes communes formant ainsi des enchaînements unidimensionnels de direction moyenne $[\vec{a}, -\vec{b}]$. Ces chaînes présentent une périodicité de quatre polyèdres : deux de coordination du baryum et deux de celle de l'argent. La cohésion à l'intérieur de chaque groupement périodique est assurée de la façon suivante : chacun des atomes d'argent partage l'arête O(E32)-O(E32) avec l'autre atome d'argent,

l'arête O(E11)-O(E22) avec l'un des deux atomes de baryum et l'arête O(E12)-O(E32) avec l'autre atome de baryum. La mise en commun de l'arête O(W2)-O(W2) des polyèdres de coordination des atomes de baryum assure la liaison entre les groupements d'une même chaîne.

Nous signalerons avant de terminer que les atomes d'oxygène de liaison ne font pas partie de l'environnement des cations. Cette particularité se rencontre dans la plupart des trimétaphosphates étudiés et dans tous les phosphates condensés en général. Nous essayerons d'en fournir une explication dans la conclusion ; de même pour les remarques faites sur les tétraèdres de l'anion cyclique P_3O_9.

TABLEAU III-1

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $BaAg(P_3O_9).4H_2O$
(les hauteurs des pics au-dessus du fond continu ont été ramenées à 100 pour la raie la plus forte)

h k l	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
2 0 0	9,081	9,064	6
2 0 $\bar{2}$	8,541	8,540	100
0 0 2	7,803	7,789	31
1 1 0	6,664		
1 1 $\bar{1}$	6,606	6,602	30
1 1 1	5,741		
1 1 $\bar{2}$	5,632	5,631	5
4 0 $\bar{2}$	5,326	5,320	1
3 1 $\bar{1}$	5,016	5,013	6
3 1 $\bar{2}$	4,942		
2 0 2	4,801	4,805	14
1 1 2	4,644	4,646	12
3 1 0	4,624		
2 0 $\bar{4}$	4,558		
1 1 $\bar{3}$	4,548	4,548	10
4 0 0	4,541		
3 1 $\bar{3}$	4,457	4,456	10
4 0 $\bar{4}$	4,270	4,270	20
3 1 1	4,016	4,019	5
0 0 4	3,902	3,900	5
3 1 $\bar{4}$	3,836		
1 1 3	3,763		
1 1 $\bar{4}$	3,692	3,693	10
5 1 $\bar{2}$	3,661		
5 1 $\bar{3}$	3,614	3,612	6
0 2 0	3,582		
5 1 $\bar{1}$	3,517	3,513	16
6 0 $\bar{2}$	3,513		

h k l	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
0 2 1	3,491	3,494	7
3 1 2	3,421		
6 0 $\bar{4}$	3,414	3,414	17
2 2 $\bar{1}$	3,395	3,395	17
5 1 $\bar{4}$			
2 2 0	3,332	3,332	15
2 2 $\bar{2}$	3,303	3,302	4
3 1 $\bar{5}$	3,266	3,267	6
0 2 2	3,255	3,255	7
4 0 2	3,251		
5 1 0	3,240	3,238	10
2 2 1	3,137	3,137	15
1 1 4	3,115		
2 2 $\bar{3}$	3,089	3,084	22
5 1 $\bar{5}$	3,084		
1 1 $\bar{5}$	3,063		
4 0 $\bar{6}$	3,053	3,053	18
2 0 4	3,050		
6 0 0	3,027	3,028	22
4 2 $\bar{2}$	2,972	2,971	10
0 2 3	2,950	2,950	26
2 0 $\bar{6}$	2,944		
4 2 $\bar{1}$	2,940		
3 1 3	2,922		
5 1 1	2,912	2,914	7
4 2 $\bar{3}$	2,900		
2 2 2	2,871	2,871	12

TABLEAU III-1(bis)

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $BaNa(P_3O_9).4H_2O$

(les hauteurs des pics au-dessus du fond continu ont été ramenées à 1000 pour la raie la plus forte)

h k l	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
2 0 0		9,03	0	5 1 $\bar{1}$		3,490	0
2 0 $\bar{2}$	8,50	8,52	850	0 2 1		3,420	0
0 0 2	7,72	7,73	45	6 0 $\bar{4}$	4,408	3,414	80
1 1 0	6,55	6,54	5	3 1 2	3,382	3,379	10
1 1 $\bar{1}$		6,49	0	5 1 $\bar{4}$			
1 1 1		5,64	0	2 2 $\bar{1}$		3,331	0
1 1 $\bar{2}$	5,57	5,55	30	2 2 0		3,270	0
4 0 $\bar{2}$	5,31	5,32	15	2 2 $\bar{2}$	3,243	3,244	10
3 1 $\bar{1}$	4,97	4,96	20	3 1 $\bar{5}$		3,238	0
3 1 $\bar{2}$	4,90	4,89	5	4 0 2	3,226	3,221	10
2 0 2	4,74	4,75	25	5 1 0		3,211	0
1 1 2		4,57	0	0 2 2		3,194	0
3 1 0		4,57	0	2 2 1		3,081	0
2 0 $\bar{4}$		4,53	0	1 1 4	3,074	3,076	85
4 0 0	4,50	4,51	20	5 1 $\bar{5}$		3,068	
1 1 $\bar{3}$		4,49		4 0 $\bar{6}$	3,038	3,040	30
3 1 $\bar{3}$	4,43	4,42	60	2 2 $\bar{3}$		3,038	
4 0 $\bar{4}$	4,25	4,26	1000	1 1 $\bar{5}$	3,113	3,029	70
3 1 1		3,966	0	2 0 4		3,018	
0 0 4	3,858	3,863	5	6 0 0		3,010	0
3 1 $\bar{4}$	3,809	3,804	15	4 2 $\bar{2}$		2,929	0
1 1 3		3,713	0	2 0 $\bar{6}$	2,919	2,921	30
1 1 $\bar{4}$	3,648	3,648	10	0 2 3	2,904	2,899	10
5 1 $\bar{2}$		3,638	0	4 2 $\bar{1}$		2,896	
5 1 $\bar{3}$	3,604	3,594	5	3 1 3		2,887	0
0 2 0		3,508	0	5 1 1		2,884	0
6 0 $\bar{2}$	3,500	3,506	10	4 2 $\bar{3}$		2,860	0

TABLEAU III-2

Paramètres de position atomique et facteurs thermiques équivalents dans $BaAg(P_3O_9).4H_2O$

Atomes	x(σ)	y(σ)	z(σ)	$B_{éq}$
Ba	0,44034(2)	0,32198(6)	0,06074(2)	1,24
Ag	0,27764(3)	0,42764(9)	0,07760(4)	2,13
P(1)	0,13641(9)	0,33347(25)	0,40286(10)	1,26
P(2)	0,40221(8)	0,09610(24)	0,23051(10)	1,15
P(3)	0,25112(8)	0,48298(24)	0,37716(10)	1,17
O(L12)	0,08448(23)	0,40733(65)	0,30636(28)	1,34
O(L13)	0,21532(24)	0,33641(72)	0,41028(31)	1,74
O(L23)	0,31905(23)	0,06412(70)	0,20774(28)	1,47
O(E11)	0,11968(28)	0,13528(73)	0,40662(35)	2,24
O(E12)	0,13696(31)	0,46828(84)	0,46386(38)	2,59
O(L21)	0,45094(26)	0,09215(76)	0,32484(31)	1,90
O(E22)	0,40318(27)	0,25914(74)	0,18150(31)	1,93
O(E31)	0,29538(26)	0,37996(72)	0,34926(33)	1,96
O(E32)	0,21217(26)	0,13314(67)	0,05735(31)	1,80
O(W1)	0,24521(35)	0,49992(90)	0,17995(38)	3,06
O(W2)	0,44185(26)	0,32817(84)	0,47263(32)	2,24
O(W3)	0,10019(35)	0,34198(99)	0,09741(43)	3,59
O(W4)	0,05529(41)	0,04155(106)	0,18196(46)	5,07

TABLEAU III-3

Facteurs thermiques anisotropes x 10^5 dans

$BaAg(P_3O_9).4H_2O$

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba	78(1)	663(6)	133(2)	22(3)	51(1)	51(3)
Ag	171(2)	952(11)	253(2)	20(4)	126(2)	33(4)
P(1)	96(4)	550(29)	143(6)	3(10)	62(4)	21(11)
P(2)	76(4)	625(31)	105(6)	- 61(9)	38(4)	- 28(11)
P(3)	61(4)	620(30)	130(6)	14(9)	37(4)	32(11)
O(L12)	73(11)	654(86)	146(17)	- 24(26)	35(11)	- 14(32)
O(L13)	104(12)	719(92)	229(19)	56(30)	74(13)	196(57)
O(L23)	70(11)	1014(98)	128(16)	- 91(28)	40(11)	-167(34)
O(E11)	168(15)	840(104)	264(23)	- 46(32)	96(16)	93(37)
O(E12)	235(18)	1396(125)	175(20)	226(40)	103(16)	79(42)
O(E21)	108(13)	1081(109)	153(18)	- 68(31)	31(13)	- 44(36)
O(E22)	162(15)	813(94)	234(21)	- 64(31)	119(15)	8(37)
O(E31)	117(13)	955(103)	248(22)	82(30)	93(14)	- 5(36)
O(E32)	120(13)	655(92)	183(19)	40(28)	35(13)	- 9(32)
O(W1)	315(22)	1494(134)	322(27)	129(45)	239(21)	56(49)
O(W2)	107(12)	1528(120)	229(20)	- 11(36)	88(13)	- 54(45)
O(W3)	273(20	1921(156)	396(29)	-223(49)	209(21)	-134(58)
O(W4)	342(27)	1583(170)	410(35)	-124(56)	- 14(25)	53(62)

TABLEAU III-4

Longueur des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et orientation par rapport aux axes cristallographiques dans $BaAg(P_3O_9).4H_2O$

Atome	U	θ/a	θ/b	θ/c
Ba	0,141 Å	100,3	44,6	47,8
	0,122	127,3	128,6	42,4
	0,112	39,2	108,8	86,8
Ag	0,179	77,9	80,2	44,8
	0,166	135,6	45,7	66,2
	0,146	131,8	134,1	54,7
P(1)	0,135	104,1	71,8	24,6
	0,126	17,3	95,2	105,0
	0,118	80,1	19,0	109,0
P(2)	0,138	127,7	37,8	73,6
	0,121	119,3	109,5	19,5
	0,099	51,6	59,0	79,8
P(3)	0,139	115,6	63,2	26,9
	0,124	68,3	28,5	116,8
	0,100	34,6	99,1	88,1
O(L12)	0,150	130,9	86,9	9,8
	0,132	99,9	16,1	95,5
	0,107	42,6	74,2	81,9
O(L13)	0,193	107,1	58,7	33,2
	0,133	17,9	76,1	109,6
	0,106	95,3	34,9	115,6
O(L23)	0,178	88,5	30,7	116,6
	0,125	149,5	73,8	35,6
	0,091	59,5	64,7	68,2
O(E11)	0,199	128,8	64,7	27,9
	0,167	47,5	96,9	74,6
	0,133	67,0	26,4	112,7

TABLEAU III-4 (suite)

O(E12)	0,233	41,8	50,0	103,8
	0,154	131,8	44,5	57,7
	0,142	89,3	106,3	35,8
O(E21)	0,176	135,3	48,5	54,9
	0,166	117,8	134,1	44,8
	0,117	58,2	73,9	65,9
O(E22)	0,173	61,1	103,9	62,4
	0,163	127,3	53,0	40,5
	0,129	50,9	40,4	117,0
O(E31)	0,179	113,2	112,2	23,1
	0,167	67,6	40,3	75,7
	0,120	33,2	121,7	107,8
O(E32)	0,187	145,3	99,9	26,7
	0,135	70,1	52,1	64,7
	0,124	117,1	39,7	98,1
O(W1)	0,240	48,5	67,4	78,5
	0,191	94,9	26,9	109,5
	0,149	138,1	76,2	22,9
O(W2)	0,201	86,1	15,2	104,6
	0,167	101,6	74,8	24,6
	0,128	12,2	90,7	109,4
O(W3)	0,273	97,9	45,3	121,4
	0,194	12,3	77,7	119,7
	0,156	99,3	47,3	46,0
O(W4)	0,345	152,4	81,6	32,9
	0,201	91,9	22,2	107,6
	0,181	62,5	69,6	63,1

TABLEAU III-5

Caractéristiques géométriques de l'anion cyclique P_3O_9 dans $BaAg(P_3O_9).4H_2O$

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L13)	O(L12)
O(E11)	1,472(6)	120,1(3)	106,0(3)	108,9(3)
O(E12)	2,551(8)	1,471(7)	109,5(3)	110,3(3)
O(L13)	2,465(8)	2,521(10)	1,613(6)	100,0(3)
O(L12)	2,506(7)	2,526(7)	2,465(6)	1,605(4)

P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L23)	O(L12)
O(E21)	1,477(5)	120,0(3)	107,6(3)	107,8(3)
O(E22)	2,560(7)	1,479(6)	108,6(3)	110,3(3)
O(L23)	2,492(5)	2,508(8)	1,608(5)	100,7(3)
O(L12)	2,488(7)	2,528(7)	2,470(8)	1,600(5)

P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L23)	O(L13)
O(E31)	1,482(7)	118,4(3)	106,5(3)	108,8(3)
O(E32)	2,554(8)	1,490(5)	110,5(3)	108,8(3)
O(L23)	2,468(7)	2,537(5)	1,597(4)	102,7(3)
O(L13)	2,500(10)	2,506(7)	2,491(7)	1,592(6)

P(1) - O(L12) - P(2) : 124,8(3)° P(1) - P(2) : 2,840(2) Å

P(1) - O(L13) - P(3) : 131,5(4)° P(1) - P(3) : 2,922(3) Å

P(2) - O(L23) - P(3) : 130,1(3)° P(2) - P(3) : 2,907(2) Å

(Les distances P-O (Å) sont soulignées, les angles O-P-O (°) sont inscrits dans les triangles supérieurs et les distances O-O (Å) dans les triangles inférieurs).

TABLEAU III-6

Distances cations-oxygènes dans

$BaAg(P_3O_9).4H_2O$

Ba - O(E21) : 2,714(5)	Ba - O(W4) : 2,772(7)
Ba - O(E22) : 2,749(7)	Ba - O(W3) : 2,809(8)
Ba - O(E11) : 2,796(6)	Ba - O(W2) : 2,877(7)
Ba - O(E32) : 2,821(4)	Ba - O(W2) : 2,987(6)
Ba - O(E12) : 2,922(6)	

Ag - O(E32) : 2,445(5)	Ag - O(W1) : 2,370(9)
Ag - O(E11) : 2,531(6)	
Ag - O(E22) : 2,624(5)	
Ag - O(E32) : 2,629(7)	
Ag - O(E12) : 2,706(5)	

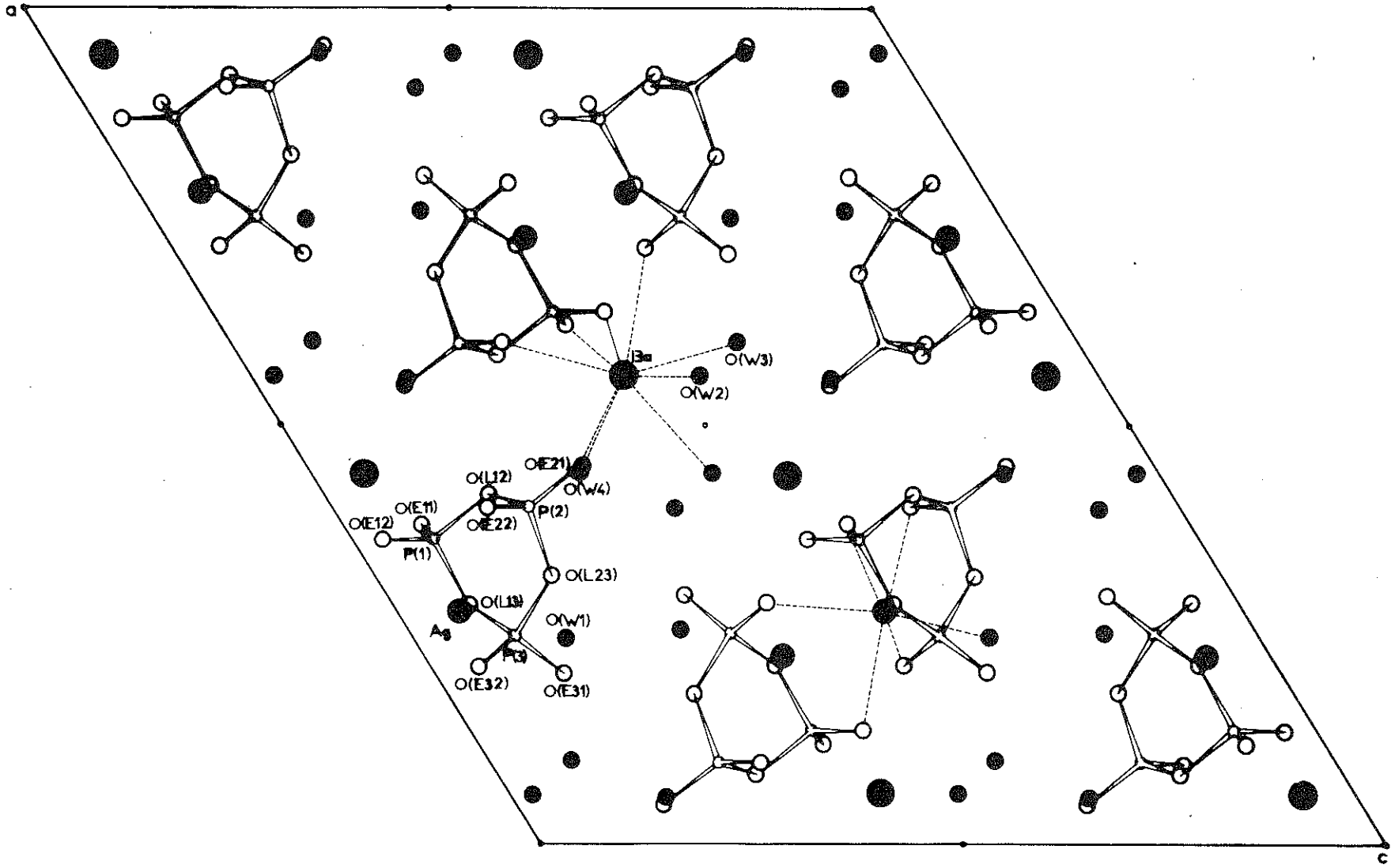


Figure III-1 : Projection dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ de l'arrangement atomique dans $BaAg(P_3O_9).4H_2O$

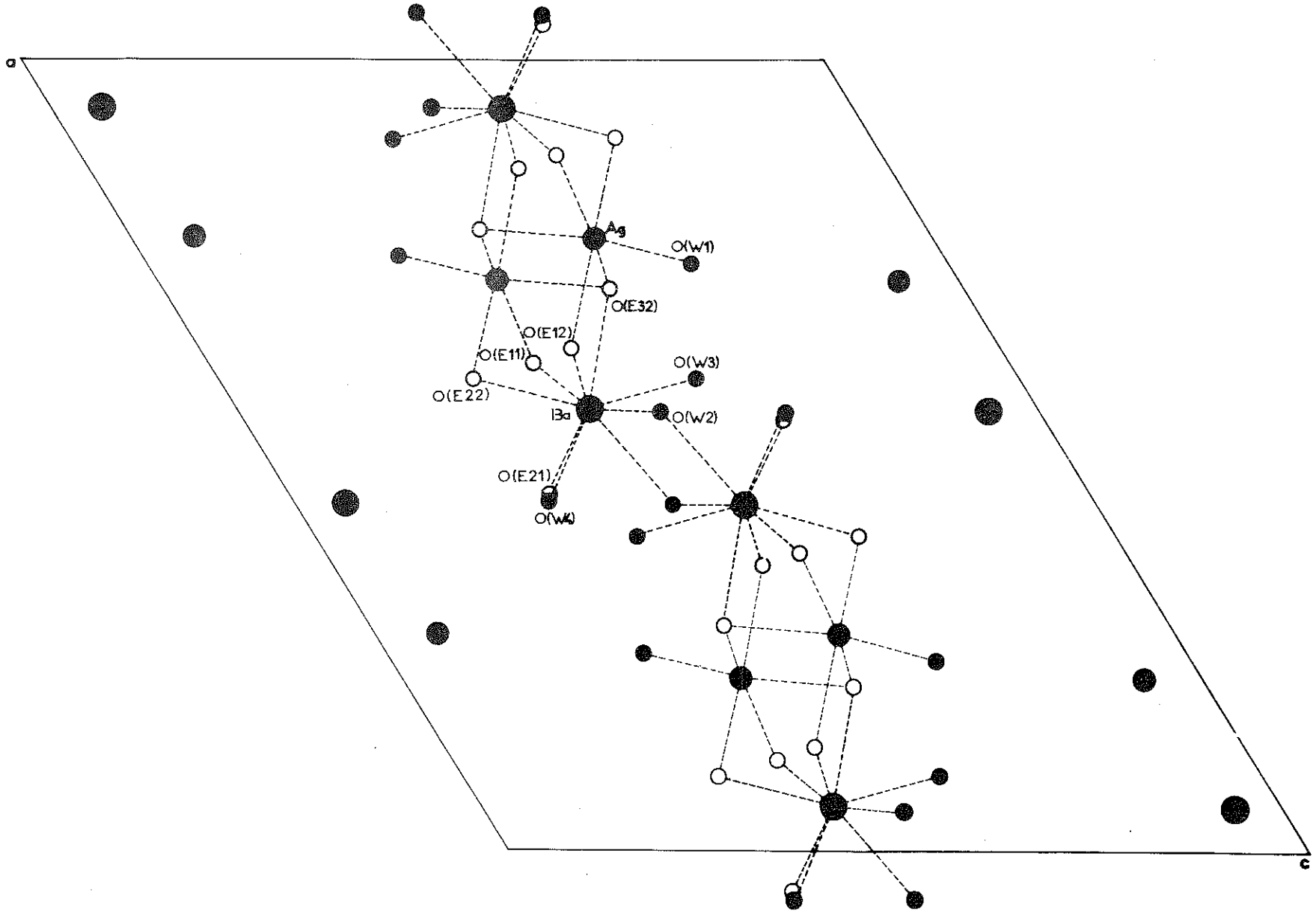


Figure III-2 :

Projection dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ de l'enchaînement des polyèdres de coordination des cations dans $BaAg(P_3O_9).4H_2O$

B - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET STRUCTURALE DU TRIMETAPHOSPHATE MIXTE DE BARYUM-POTASSIUM MONOHYDRATE : $BaK(P_3O_9).H_2O$

1 - Préparation chimique :

$BaK(P_3O_9).H_2O$ se prépare comme $BaAg(P_3O_9).H_2O$ par une réaction d'échange suivant le schéma :

$$Ag_3(P_3O_9).H_2O + BaCl_2 + KCl \xrightarrow{nH_2O} BaK(P_3O_9).H_2O + \underline{3AgCl}\downarrow$$

Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes hexagonales allongées, transparentes et minces, avec parfois des troncatures très régulières.

2 - Etude cristallographique :

La caractérisation du trimétaphosphate de baryum-potassium a été faite par C. MARTIN (20). Nous rappelerons les caractéristiques cristallographiques. La maille est monoclinique $P2_1/n$ (hOl : h+l = 2n ; OkO : k = 2n)

$a = 7,34(1)$ Å $\quad b = 17,77(2)$ Å $\quad c = 7,18(2)$ Å

$\beta = 95,24(5)°$

Le nombre d'unités formulaires contenues dans une maille est Z = 4.

$M = 431,52$ g $\quad V = 921,2$ Å^3 $\quad \mu_{th} = 3,11$ g/cm^3

Le même auteur signale un composé isotype $BaTl(P_3O_9).H_2O$ dont les caractéristiques cristallographiques sont :

$a = 7,39(1)$ Å $\quad b = 17,72(2)$ Å $\quad c = 7,21(1)$ Å

$\beta = 95,45(5)°$

Les tableaux III-a et III-a(bis) donnent respectivement le dépouillement des diagrammes de poudre de $BaK(P_3O_9).H_2O$ et de $BaTl(P_3O_9).H_2O$.

3 - Etude structurale :

a - Techniques expérimentales :

Le cristal utilisé pour la détermination de la structure était un fragment de prisme approximativement cubique de 0,05 mm d'arête. Les intensités de 693 réflexions indépendantes ont été mesurées au diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW1100 fonctionnant à la longueur d'onde K_β du molybdène (0,6329 Å). Les mesures ont été effectuées en balayage ω dans un domaine angulaire de 3 à 20° (Θ). Chaque réflexion était mesurée sur un domaine de 1,40° à la vitesse de 0,03°/s. A chaque extrêmité de ce domaine, le fond continu était mesuré durant 5 secondes. Aucune variation significative des deux réflexions de référence (060 et $0\bar{6}0$) n'a été observée durant les mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions du cristal, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

Les valeurs des paramètres cristallographiques trouvées par le diffractomètre automatique sont légèrement différentes de celles données par l'affinement du diagramme de poudre. En effet, elles sont :

$a = 7,32$ Å $\qquad b = 17,73$ Å $\qquad c = 7,13$ Å

$\beta = 95,22°$

b - Détermination de la structure :

L'arrangement atomique a été déterminé par la méthode de l'atome lourd. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle les sites de baryum,

de potassium et de phosphore. Quelques synthèses de Fourier effectuées à partir de ces positions révèlent alors la totalité de la structure. L'élimination des réflexions d'intensité inférieure à 100 dans notre échelle de mesure, suivie de quelques cycles d'affinement avec des facteurs thermiques isotropes conduit à une valeur de R égale à 0,064. Vu le nombre restreint de données collectées, il n'aurait pas été significatif de faire des affinements avec des facteurs thermiques anisotropes. Une synthèse de Fourier-différence est effectuée à ce stade, qui confirme le degré d'hydratation de ce sel.

Le tableau III-b rassemble les paramètres de position atomique et les facteurs thermiques équivalents.

4 - Description de la structure :

Les positions équivalentes du groupe $P2_1/n$ sont :

$$x\ ,\ y\ ,\ z \qquad \bar{x}\ ,\ \bar{y}\ ,\ \bar{z} \qquad x+\tfrac{1}{2}\ ,\ \bar{y}+\tfrac{1}{2}\ ,\ z+\tfrac{1}{2} \qquad \bar{x}+\tfrac{1}{2}\ ,\ y+\tfrac{1}{2}\ ,\ \bar{z}+\tfrac{1}{2}$$

Tous les atomes de $BaK(P_3O_9).H_2O$ se situent en position générale. La figure III-a représente la projection de l'ensemble de la structure dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ parallèlement à $\vec{c}$. Elle met en évidence les quatre cycles contenus dans la maille. Ils se déduisent les uns des autres par les éléments de symétrie du groupe d'espace. Comme dans $BaAg(P_3O_9).4H_2O$, les cycles sont de forme trans ne possèdant pas de symétrie particulière. Leurs caractéristiques géométriques sont consignées dans le tableau III-c. En ce qui concerne les tétraèdres d'environnement des atomes de phosphore, on peut formuler les mêmes remarques que dans l'étude précédente.

Le tableau III-d précise les distances cations-"premiers voisins".

L'atome de baryum possède un voisinage formé de neuf atomes d'oxygène dont sept sont des atomes d'oxygène extérieur appartenant à six cycles différents, les deux autres provenant des molécules d'eau. Son polyèdre de coordination est très déformé avec une distance vraiment courte de 2,62(3) Å pour Ba-O(E11) et une très longue de 3,34(3) Å pour Ba-O(E12). Le voisinage de l'atome de potassium comprend lui aussi neuf atomes d'oxygène dont six atomes d'oxygène extérieur et trois atomes d'oxygène de liaison. Ce dernier fait est assez rare pour être signalé et une de ses conséquences est que le tétraèdre d'environnement de l'atome de phosphore P(2) partage une arête commune avec chacun des deux polyèdres de potassium entre lesquels il se trouve. Il est vrai que l'une au moins des extrêmités de ces arêtes se trouve à plus de 3 Å de l'atome de potassium dont le polyèdre de coordination présente une déformation certaine avec des distances allant de 2,75(3) Å à 3,21(3) Å. Ses voisins appartiennent à cinq cycles différents.

Les polyèdres de coordination des cations possèdent des sommets communs, des arêtes et des faces communes formant ainsi un enchaînement tridimensionnel très complexe. En étudiant successivement les types de cations, on peut le décrire de la façon qui suit. L'enchaînement des polyèdres de potassium, bidimensionnel, forme un plan moyen parallèle au plan $(\vec{a}, \vec{c})$. Suivant la direction $\vec{a} + \vec{c}$, ils partagent les arêtes communes O(E21)-O(E22) et suivant la direction $\vec{a} - \vec{c}$, les sommets communs O(L12). En réalité, les atomes de potassium d'un même enchaînement n'appartiennent pas à un plan unique mais se répartissent sur deux plans parallèles très proches. Entre ces enchaînements se trouvent les atomes de baryum dont les polyèdres de coordination s'enchaînent parallèlement à $\vec{a}$, chaque polyèdre étant lié à l'un de ses deux voisins d'une même chaîne par une face commune en forme de losange dont les diagonales sont : O(E12)-O'(E12) et O(E31)-O'(E31) et à l'autre voisin par une arête commune O(W)-O'(W).

La mise en commun du sommet O(E12) entre un polyèdre de baryum et un premier polyèdre de potassium et des arêtes O(E12)-O(E22) et O(E22)-O(E32) entre le même polyèdre de baryum et deux polyèdres de potassium appartenant à un autre plan que le premier, assure la liaison suivant $\vec{b}$ des deux types d'enchaînement. La figure III-a illustre l'enchaînement des polyèdres de baryum et la figure III-b, celui des polyèdres de potassium.

En conclusion, on peut dire que les cations associés assurent une forte cohésion à la structure.

TABLEAU III-a

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $BaK(P_3O_9).H_2O$

(les hauteurs des pics au-dessus du fond continu ont été ramenées à 100 pour la raie la plus forte)

h k l	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
0 2 0	8,88	8,88	57*	2 2 $\bar{1}$	3,157	3,155	25
1 1 0	6,77	6,75	6	1 2 2		3,118	
0 1 1	6,61	6,62	6	2 3 0	3,104	3,104	5
1 2 0	5,64	5,64	8	2 1 1	3,088	3,086	3
0 2 1	5,55	5,56	15	0 3 2		3,058	
1 0 $\bar{1}$		5,35		1 1 2		3,052	
1 1 $\bar{1}$	5,12	5,12	8	1 5 $\bar{1}$		2,959	
1 0 1	4,88	4,88	9	0 6 0		2,960	
1 1 1	4,70	4,71	20	2 2 1	2,954	2,955	100
1 3 0		4,59		2 3 $\bar{1}$		2,934	
1 2 $\bar{1}$	4,58	4,58	23	1 2 2		2,925	
0 3 1	4,55	4,55	12	1 3 $\bar{2}$	2,898	2,900	5
0 4 0	4,44	4,44	48*	1 5 1	2,871	2,871	22
1 2 1	4,27	4,28	5				
1 3 $\bar{1}$	3,967	3,968	11				
1 4 0	3,793	3,790	16				
0 4 1		3,770					
1 3 1	3,769	3,766	16				
2 0 0	3,648	3,647	12				
2 1 0		3,575					
0 0 2	3,572	3,569	8				
0 1 2		3,501					
1 4 $\bar{1}$	3,415	3,415	14				
2 2 0	3,375	3,373	9				
2 1 $\bar{1}$		3,318					
0 2 2	3,314	3,312	7				
1 4 1		3,286					
1 1 $\bar{2}$		3,273					
1 5 0		3,193					
0 5 1		3,179					

TABLEAU III-b

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $BaTl(P_3O_9).H_2O$

(les hauteurs des pics au-dessus du fond continu ont été ramenées à 100 pour la raie la plus forte)

h k l	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	h k l	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
0 2 0	8,84	8,86	54	2 2 $\bar{1}$		3,181	
1 1 0	6,78	6,79	9	0 5 1		3,177	
1 1 1	6,63	6,65	12	1 2 $\bar{2}$		3,137	
1 2 0	5,66	5,66	10	3 3 0	3,123	3,123	34
0 2 1	5,57	5,58	23	2 1 1		3,106	
1 0 $\bar{1}$	5	5,40	13	0 3 2	3,066	3,067	40
1 1 $\bar{1}$		5,17	0	1 1 2		3,065	
1 0 1		4,91	0	2 2 1		2,972	
1 1 1	4,73	4,73	12	1 5 $\bar{1}$	2,956	2,963	
1 2 $\bar{1}$	4,61	4,61	12	0 6 0		2,952	100
1 3 0		4,61	0	2 3 $\bar{1}$		2,952	
0 3 1	4,56	4,56	42	1 2 2	2,935	2,936	20
0 4 0	4,43	4,43	80	1 3 $\bar{2}$		2,916	
1 2 1	4,29	4,29	36	1 5 1		2,873	
1 3 $\bar{1}$	3,986	3,986	30	2 4 0		2,830	
1 4 0	3,803	3,795	26	0 4 2	2,788	2,788	33
1 3 1	3,774	3,776	42	2 3 1		2,783	
0 4 1		3,769	0	1 3 2		2,753	
2 0 0		3,680	0	1 6 0		2,740	37
2 1 0	3,604	3,603	35	0 6 1		2,731	
0 0 2	3,594	3,589	34	2 4 $\bar{1}$		2,701	
0 1 2	3,515	3 518	6	2 0 $\bar{2}$		2,701	
1 4 $\bar{1}$	3,427	3,425	66	1 4 $\bar{2}$		2,674	
2 2 0	3,401	3,398	18	2 1 $\bar{2}$		2,670	
2 1 $\bar{1}$		3,347	0	1 6 $\bar{1}$		2,591	
0 2 2	3,326	3,326	54	2 2 $\bar{2}$		2,583	
1 1 $\bar{2}$	3,296	3,295	24	2 4 1		2,570	
1 4 1		3,289	0	2 5 0		2,552	
1 5 0	3,192	3,192	17	1 4 2		2,546	

TABLEAU III-c

Paramètres de position atomique $x10^4$ et facteurs thermiques équivalents dans $BaK(P_3O_9).H_2O$

Atomes	x(σ)	y(σ)	z(σ)	$B_{éq.}$
Ba	2356(4)	445(2)	1420(4)	1,55
K	3962(15)	2459(6)	4882(14)	2,31
P(1)	2548(16)	3919(6)	8079(15)	1,38
P(2)	3852(17)	2509(7)	9935(17)	1,86
P(3)	437(16)	1053(7)	6172(17)	1,67
O(L12)	2428(42)	3040(15)	8697(44)	2,47
O(L13)	3617(38)	4284(13)	- 15(36)	1,39
O(L23)	4750(38)	3092(17)	1529(39)	2,29
O(E11)	637(40)	4200(15)	7914(42)	2,54
O(E12)	3668(46)	3982(19)	6427(44)	3,93
O(E21)	5275(42)	2230(18)	8809(44)	3,29
O(E22)	2694(37)	1972(15)	881(35)	1,96
O(E31)	432(41)	638(17)	7944(42)	3,02
O(E32)	7047(39)	3957(17)	64(41)	2,75
O(W)	4983(41)	729(16)	831(42)	2,90

TABLEAU III-d

Caractéristiques géométriques des anions cycliques P_3O_9 dans $BaK(P_3O_9).H_2O$

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L13)
O(E11)	1,48(3)	119(2)	106(2)	108(2)
O(E12)	2,57(5)	1,50(4)	109(2)	112(2)
O(L12)	2,47(4)	2,55(4)	1,62(3)	101(1)
O(L13)	2,52(4)	2,60(4)	2,51(4)	1,64(2)
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L23)
O(E21)	1,46(3)	120(2)	111(2)	110(2)
O(E22)	2,54(4)	1,48(3)	105(2)	108(2)
O(L12)	2,53(4)	2,45(4)	1,61(3)	102(2)
O(L23)	2,53(4)	2,51(4)	2,52(4)	1,63(3)
P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L13)	O(L23)
O(E31)	1,46(3)	121(2)	101(2)	108(2)
O(E32)	2,56(4)	1,48(3)	112(2)	112(2)
O(L13)	2,39(4)	2,57(4)	1,62(2)	100(1)
O(L23)	2,50(4)	2,57(4)	2,49(4)	1,62(3)

P(1)-P(2) : 2,95(2)
P(1)-P(3) : 2,91(2)
P(2)-P(3) : 2,90(2)

P(1)-O(L12)-P(2) : 131(2)
P(1)-O(L13)-P(3) : 126(2)
P(2)-O(L23)-P(3) : 126(2)

TABLEAU III-e

Distances cations-oxygènes dans

$BaK(P_3O_9).H_2O$

K-O(L23) : 2,75(3)
K-O(E21) : 2,79(3)
K-O(E32) : 2,88(3)
K-O(L12) : 2,89(3)
K-O(E21) : 2,90(3)
K-O(E12) : 2,93(3)
K-O(E22) : 2,94(3)
K-O(E22) : 3,04(3)
K-O(L12) : 3,21(3)

Ba-O(E11) : 2,62(3)
Ba-O(E22) : 2,75(3)
Ba-O(E31) : 2,76(3)
Ba-O(E32) : 2,83(3)
Ba-O(W) : 2,84(3)
Ba-O(E31) : 2,87(3)
Ba-O(E12) : 2,89(3)
Ba-O(W) : 3,10(3)
Ba-O(E12) : 3,34(3)

Figure III-a

Projection suivant $\vec{c}$ dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ de l'arrangement atomique dans $BaK(P_3O_9).H_2O$

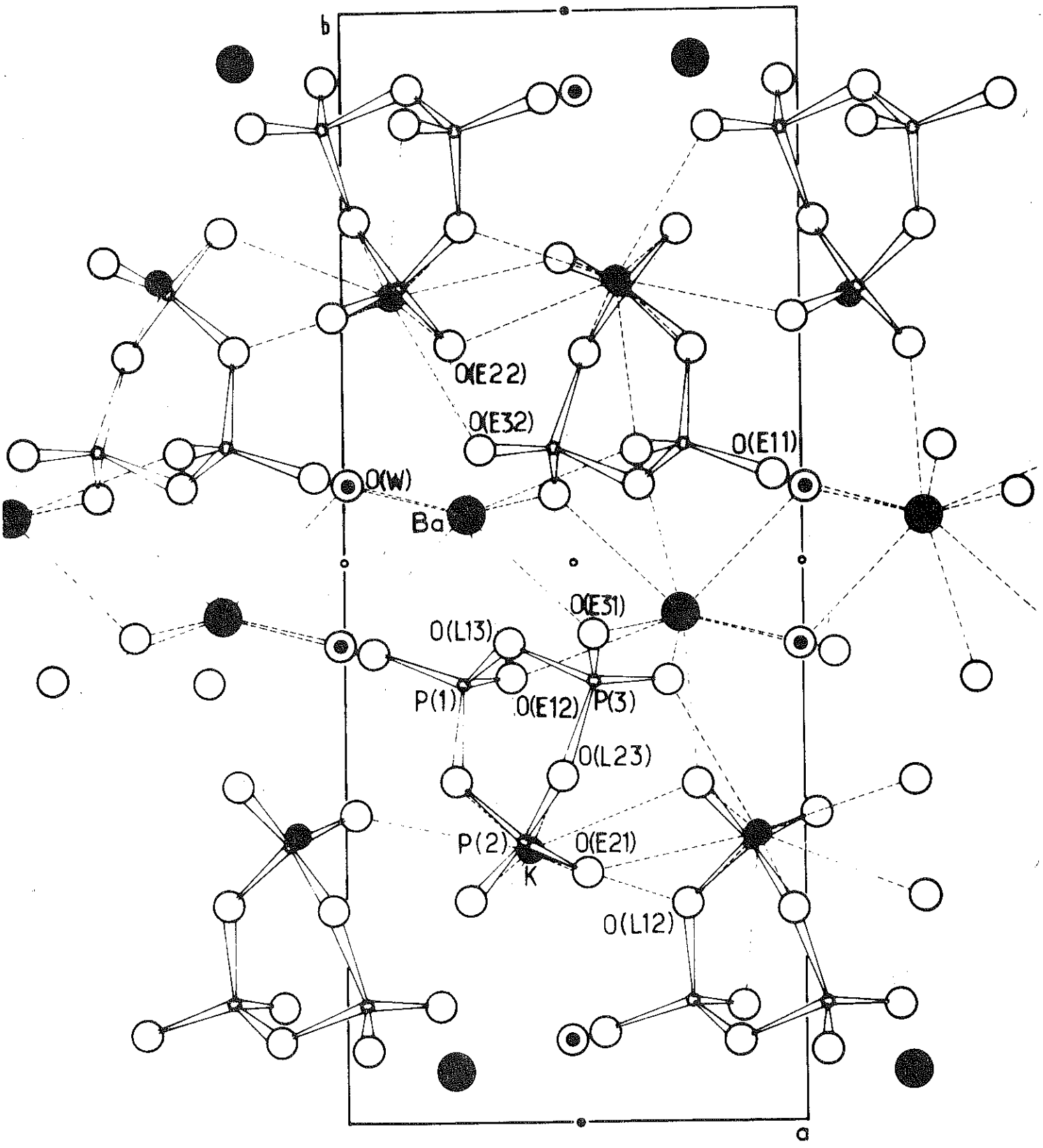
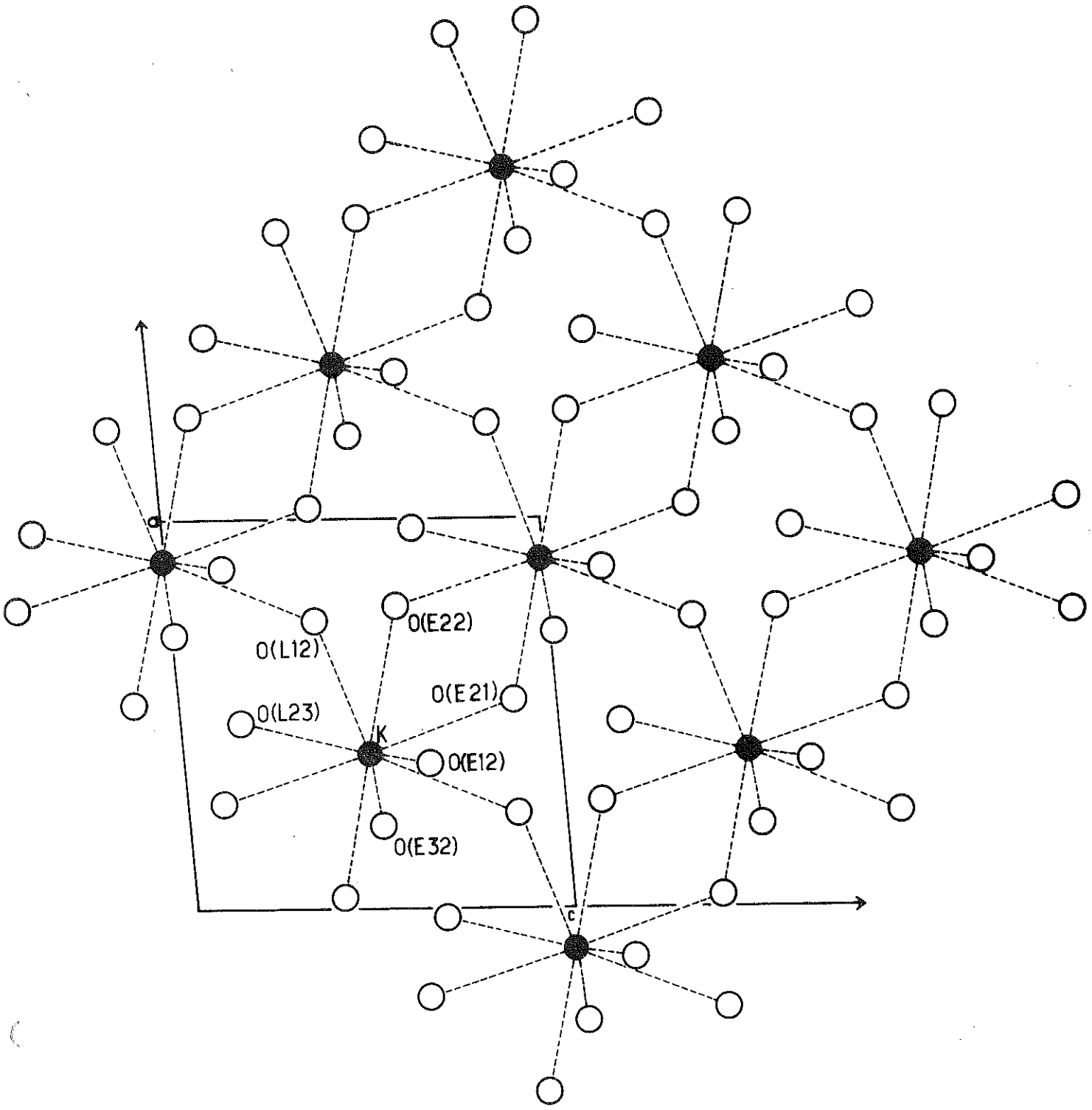


Figure III-b

Projection dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ de l'enchaînement des polyèdres de coordination des atomes de potassium dans $BaK(P_3O_9).H_2O$



CHAPITRE IV

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET STRUCTURALE DE

DEUX NOUVEAUX TRIMÉTAPHOSPHATES HYDRATÉS DU TYPE

$M^{II}M^{I}_4(P_3O_9)_2.NH_2O$

Aucune structure d'un composé de ce type n'avait été faite avant cette étude. Mais, récemment, la structure de $CdK_4(P_3O_9)_2.2H_2O$ a été résolue dans l'équipe.

Nous allons pour notre part étudier :

A - $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$*

B - $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$**

* paru dans Acta Cryst. (1978), B 34

** à paraître dans Acta Cryst. (1978)

A - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET STRUCTURALE DU TRIMETAPHOSPHATE MIXTE DE ZINC-POTASSIUM TETRAHYDRATE : $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$

1 - Préparation chimique :

Ce sel se prépare facilement par voie aqueuse suivant le schéma réactionnel :

$$2Ag_3(P_3O_9).H_2O + ZnCl_2 + 4KCl \xrightarrow{nH_2O} ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O + \underline{6AgCl}\downarrow$$

Les cristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes transparentes et épaisses, à symétrie monoclinique.

2 - Etude cristallographique :

L'étude préliminaire d'un monocristal par la méthode de Weissenberg montre que la maille est monoclinique et donne les valeurs approximatives des paramètres du réseau. Les extinctions observées (h + k = 2n) sont celles des groupes C2 et C2/m.

Un affinement des dimensions de la maille par la méthode des moindres carrés sur les $\sin^2\theta$, effectué à partir des données angulaires d'un diagramme de poudre recueilli à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco opérant à vitesse lente (1/8° θ/mm) à la longueur d'onde $K_{\alpha_1\alpha_2}$ du cuivre, conduit aux valeurs suivantes :

$a = 12,444(4)$ Å $\quad b = 10,978(2)$ Å $\quad c = 9,624(2)$ Å

$\beta = 124,4(2)°$

Le nombre d'unités formulaires contenues dans la maille est Z = 2.

$M = 767,62$ g $\qquad V = 1112,9$ Å^3 $\qquad \mu_{th} = 2,29$ g/cm^3

Le tableau IV-1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$.

3 - Etude structurale :

a - Techniques expérimentales :

Le cristal utilisé était un fragment de prisme approximativement cubique de 0,1 mm d'arête moyenne. Les intensités de 2732 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 utilisant la longueur d'onde K_α (0,7107 Å) du molybdène. Le domaine angulaire exploré était compris entre 3° et 40° (θ). Chaque réflexion était balayée dans un domaine de 1,40° à la vitesse de 0,03°/s. Le fond continu était mesuré durant 10 secondes de part et d'autre de ce domaine d'intégration qui était exploré en balayage ω. Aucune variation significative des trois réflexions de référence ($\bar{8}\bar{8}8$, $\bar{8}8\bar{8}$, $8\bar{8}\bar{8}$) n'a été observée au cours des mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions du cristal, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

Les valeurs des paramètres cristallins données par le diffractomètre automatique sont légèrement différentes de celles obtenues par l'affinement du diagramme de poudre avec :

$a = 12,639$ Å $\qquad b = 11,032$ Å $\qquad c = 9,764$ Å

$\beta = 125,17°$

b - Détermination de la structure :

La solution a été déterminée par l'étude de la synthèse de Patterson tridimensionnelle. La considération des sections de Harker a facilité la localisation des sites de zinc, de potassium et de phosphore. Des synthèses de Fourier successives utilisant les signes des contributions de ces atomes aux facteurs de structure confirment la détermination de ces sites en conformité avec le groupe spatial centrosymétrique C2/m et révèlent progressivement toute la structure, atomes d'hydrogène exceptés. On effectue alors une série d'affinements avec des facteurs thermiques isotropes qui conduit à une valeur du résidu cristallographique égale à 0,15, le facteur de rejet étant égal à 5 (facteur de rejet = $\frac{F_o - F_c}{\sigma}$; σ = écart standard sur F_{hkl}). On effectue ensuite une série d'affinements avec des facteurs thermiques anisotropes en prenant soin de ne pas affiner les β_{ij} nuls des atomes en position spéciale. La valeur de R atteinte n'est plus que de 0,051 pour 2432 réflexions indépendantes. L'élimination des réflexions d'intensité inférieure à 400 dans notre échelle de mesure conduit à une valeur finale de R égale à 0,042 pour 1784 réflexions. A ce stade, une synthèse de Fourier-différence est venue confirmer le nombre de molécules d'eau de l'unité formulaire.

Le tableau IV-2 rassemble les paramètres de position atomique et les facteurs thermiques équivalents. Le tableau IV-3 précise les facteurs thermiques anisotropes. Dans le tableau IV-4 sont données les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leurs orientations par rapport aux axes cristallographiques.

4 - Description de la structure :

Les positions équivalentes du groupe C2/m sont :

x , y , z	$\bar{x} , \bar{y} , \bar{z}$	$x , \bar{y} , z$	$\bar{x} , y , \bar{z}$
$x+\frac{1}{2} , y+\frac{1}{2} , z$	$\bar{x}+\frac{1}{2} , \bar{y}+\frac{1}{2} , \bar{z}$	$x+\frac{1}{2} , \bar{y}+\frac{1}{2} , z$	$\bar{x}+\frac{1}{2} , y+\frac{1}{2} , \bar{z}$

La figure IV-a représente la projection de l'ensemble de l'arrangement atomique dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ parallèlement à $\vec{c}$ et met en évidence la répartition des quatre cycles P_3O_9 dans la maille. Ils se déduisent les uns des autres par symétrie centrale ou par translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Les 12 atomes de phosphore de la maille se répartissent inégalement sur deux sites : les atomes du site P(1), au nombre de 4, se trouvent sur les miroirs, et les 8 atomes du site P(2) se situent en position générale de chaque côté de ces miroirs. Chaque cycle P_3O_9 est donc formé d'un atome de phosphore du site P(1) et de deux atomes de phosphore du site P(2) d'où une particularité intéressante : le cycle possède un miroir de symétrie sur lequel se trouvent, outre l'atome de phosphore P(1), ses deux atomes d'oxygène extérieur O(E11) et O(E12) ainsi que l'atome d'oxygène de liaison O(L22) qui relie les deux autres atomes de phosphore du cycle. Celui-ci est de configuration trans. Son plan moyen est approximativement perpendiculaire à $\vec{a}$. Le tableau IV-5 indique les principales caractéristiques géométriques de ces cycles, en parfait accord avec celles rencontrées dans les autres trimétaphosphates étudiés.

Le tableau IV-6 précise le voisinage des cations. L'atome de zinc, situé sur un centre de symétrie, possède un environnement octaédrique pratiquement régulier. Il se trouve au centre d'un carré déterminé par quatre atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau. Les deux autres atomes de l'environnement sont, symétriquement, de part et d'autre de ce carré, liant l'atome de zinc à deux cycles différents.

Les atomes de potassium se répartissent sur deux sites : les

atomes K(1) se trouvent sur les miroirs et les atomes K(2) sur les axes binaires. Ils ont tous une coordinence 6. L'octaèdre de coordination de K(1) est formé de deux atomes d'oxygène extérieur, d'un atome d'oxygène de liaison et d'un atome d'oxygène de molécule d'eau. Il est ainsi lié à trois cycles différents par des sommets communs. Les longueurs de liaison des coordinations vont de 2,762(3) Å pour K(1)-O(W) à 2,988(5) Å pour K(1)-O(L22). Il est à noter que si O(L22) fait partie de l'environnement de K(1), c'en est aussi le plus éloigné.

L'atome K(2) est environné uniquement d'atomes d'oxygène extérieur qui le lient à quatre cycles différents. Il se trouve curieusement décentré dans son octaèdre de coordination. Les distances vont ici de 2,782(4) Å pour K(2)-O(E21) à 2,991(2) Å pour K(2)-O(E22).

Les polyèdres de coordination des cations ont des arêtes communes : l'arête O(W)-O'(W) entre l'atome de zinc et l'atome de potassium du site K(1), et l'arête O(E11)-O(E21) entre les atomes de potassium du site K(1) et K(2).

La figure IV-2 montre l'enchaînement des polyèdres qui se développe suivant la direction moyenne $\vec{a} + \vec{c}$ avec une périodicité de cinq polyèdres : deux de potassium du site K(1), deux du site K(2) et un de l'atome de zinc. Chaque polyèdre de coordination de K(1) est lié à deux polyèdres de K(2) et vice-versa, le polyèdre de zinc n'étant lié qu'à celui de K(1).

Cet enchaînement assure ainsi la cohésion entre les cycles P_3O_9 et donne à la structure sa rigidité.

TABLEAU IV-1

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$

(les hauteurs des pics au-dessus du fond continu ont été ramenées à 100 pour la raie la plus forte)

h k l	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	I	h k l	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	I
0 0 1	7,940	7,900	4	$\bar{3}$ 3 1	2,728	2,728	8
1 1 0	7,499	7,462	3	$\bar{4}$ 2 2	2,697	2,694	11
$\bar{1}$ 1 1	7,110	7,081	14	$\bar{3}$ 3 2	2,670	2,669	22
$\bar{2}$ 0 1	6,192	6,172	100	0 0 3	2,647		
0 2 0	5,489	5,471	19	$\bar{4}$ 2 1	2,623	2,625	4
2 0 0	5,133	5,126	4	0 4 1	2,594		
$\bar{2}$ 0 2	4,665			3 1 1	2,572	2,573	5
1 1 1	4,588	4,582	17	4 0 0	2,567		
0 2 1	4,515	4,504	17	2 0 2	2,525		
$\bar{1}$ 1 2	4,323	4,316	14	$\bar{2}$ 4 1	2,509		
$\bar{2}$ 2 1	4,107	4,101	21	3 3 0	2,500	2,500	15
0 0 2	3,970			$\bar{4}$ 2 3	2,489		
$\bar{3}$ 1 1	3,836			$\bar{5}$ 1 2	2,423		
2 2 0	3,749	3,746	11	2 4 0	2,420		
$\bar{3}$ 1 2	3,677	3,678	4	1 3 2	2,388	2,387	11
$\bar{2}$ 2 2	3,555	3,553	8	0 2 3	2,384		
2 0 1	3,502	3,501	4	$\bar{3}$ 3 3	2,370	2,366	8
1 3 0	3,447	3,443	17	$\bar{2}$ 4 2	2,366		
$\bar{1}$ 3 1	3,407	3,401	23	$\bar{5}$ 1 3	2,355		
3 1 0	3,267	3,269	29	$\bar{2}$ 0 4	2,352		
0 2 2	3,217	3,215	16	$\bar{3}$ 1 4	2,350		
$\bar{2}$ 0 3	3,202	3,203	23	$\bar{4}$ 0 4	2,333		
$\bar{4}$ 0 2	3,096	3,095	17	4 2 0	2,325		
1 1 2	3,029	3,031	9	$\bar{1}$ 3 3	2,323		
$\bar{3}$ 1 3	2,993			2 2 2	2,294		
$\bar{4}$ 0 1	2,985	2,986	14	$\bar{5}$ 1 1	2,282		
1 3 1	2,963	2,962	37	0 4 2	2,258		
2 2 1	2,952			1 1 3	2,224		
$\bar{1}$ 1 3	2,899	2,900	30	$\bar{2}$ 2 4	2,162		
$\bar{1}$ 3 2	2,888			2 4 1	2,160		
$\bar{4}$ 0 3	2,793			$\bar{1}$ 1 4	2,151		
$\bar{2}$ 2 3	2,766			1 5 0 / $\bar{4}$ 2 4	2,147	2,147	7
0 4 0	2,745						

TABLEAU IV-2

Paramètres de position atomique $x10^5$ et facteurs thermiques équivalents dans $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$

Atomes	x(σ)	y(σ)	z(σ)	Béq.
Zn	00000(00)	50000(00)	50000(00)	1,24
K(1)	17476(12)	00000(00)	44082(20)	3,37
K(2)	00000(00)	22364(14)	00000(00)	3,49
P(1)	25694(09)	00000(00)	09819(10)	1,31
P(2)	34891(06)	36524(06)	21371(07)	1,44
O(E11)	15297(36)	00000(00)	12169(48)	2,73
O(E12)	39431(28)	00000(00)	24586(31)	1,87
O(E21)	47712(23)	32147(23)	26227(30)	2,46
O(E22)	27418(24)	29506(23)	26052(30)	2,43
O(L12)	24469(22)	11214(17)	-01576(22)	2,02
O(L22)	36668(40)	50000(00)	28719(34)	5,81
O(W)	11654(19)	36432(17)	49168(23)	1,72

TABLEAU IV-3

Facteurs thermiques anisotropes $x10^5$ dans

$ZnK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zn	294(4)	226(4)	288(6)	0	65(4)	0
K(1)	632(9)	608(8)	1991(24)	0	790(13)	0
K(2)	892(11)	860(11)	1286(17)	0	761(12)	0
P(1)	353(7)	223(5)	276(9)	0	80(6)	0
P(2)	396(5)	232(4)	350(6)	17(3)	121(5)	79(4)
O(E11)	570(28)	659(29)	1080(51)	0	489(33)	0
O(E12)	428(22)	418(19)	308(26)	0	61(19)	0
O(E21)	467(16)	558(18)	828(29)	114(14)	260(19)	213(19)
O(E22)	549(18)	524(17)	861(29)	12(14)	360(19)	241(19)
O(L12)	675(18)	229(10)	326(19)	-32(12)	107(15)	30(11)
O(L22)	2037(50)	760(22)	1166(38)	0	658(36)	0
O(W)	465(15)	257(11)	543(21)	41(11)	197(15)	22(12)

TABLEAU IV-4

Ellipsoïdes de vibration thermique dans

$ZnK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$

Atomes	u	$\theta/\vec{a}$	$\theta/\vec{b}$	$\theta/\vec{c}$
Zn	0,156 Å	168°	90°	43°
	0,118	90	0	90
	0,092	78	90	47
K(1)	0,254	97	90	28
	0,193	90	0	90
	0,159	7	90	118
K(2)	0,230	90	0	90
	0,222	50	90	75
	0,173	140	90	15
P(1)	0,165	7	90	132
	0,117	90	0	90
	0,093	83	90	42
P(2)	0,171	9	96	132
	0,127	81	34	70
	0,094	88	123	48
O(E11)	0,201	90	0	90
	0,186	86	90	39
	0,167	4	90	129
O(E12)	0,189	9	90	134
	0,160	90	0	90
	0,096	81	90	44
O(E21)	0,203	104	40	51
	0,184	154	114	50
	0,135	69	120	64
O(E22)	0,210	118	43	47
	0,173	32	79	95
	0,134	105	131	44

TABLEAU IV-4 (suite)

O(L12)	0,229 Å	6°	95°	128°
	0,119	85	18	79
	0,100	89	107	40
O(L22)	0,369	4	90	121
	0,216	90	0	90
	0,192	94	90	31
O(W)	0,180	11	83	133
	0,133	86	61	47
	0,122	100	30	107

TABLEAU IV-5

Principales caractéristiques géométriques des cycles P_3O_9 dans $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)
O(E11)	1,458(6)	120,1(2)	111,8(2)
O(E12)	2,552(5)	1,486(3)	105,3(1)
O(L12)	2,543(6)	2,463(3)	1,611(2)

P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L22)
O(E21)	1,483(3)	120,3(2)	110,4(2)	108,2(2)
O(E22)	2,572(5)	1,482(4)	107,1(1)	107,2(2)
O(L12)	2,533(3)	2,482(4)	1,601(2)	102,2(1)
O(L22)	2,506(5)	2,489(3)	2,498(3)	1,609(2)

P(1) - P(2) : 2,929(1)
P(2) - P(2) : 2,973(1)

P(1) - O(L12) - P(2) : 131,6(2)
P(2) - O(L22) - P(2) : 135,0(2)

TABLEAU IV-6

Environnement des cations dans

$ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$

2 x Zn - O(E12)	:	2,030(3) Å
4 x Zn - O(W)	:	2,134(2)
1 x K(1) - O(L22)	:	2,988(5)
1 x K(1) - O(E11)	:	2,966(6)
2 x K(1) - O(E21)	:	2,853(3)
2 x K(1) - O(W)	:	2,762(3)
2 x K(2) - O(E22)	:	2,991(2)
2 x K(2) - O(E11)	:	2,931(2)
2 x K(2) - O(E21)	:	2,782(4)

Figure IV-1

Projection suivant $\vec{c}$ dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ de l'arrangement atomique dans

$ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$

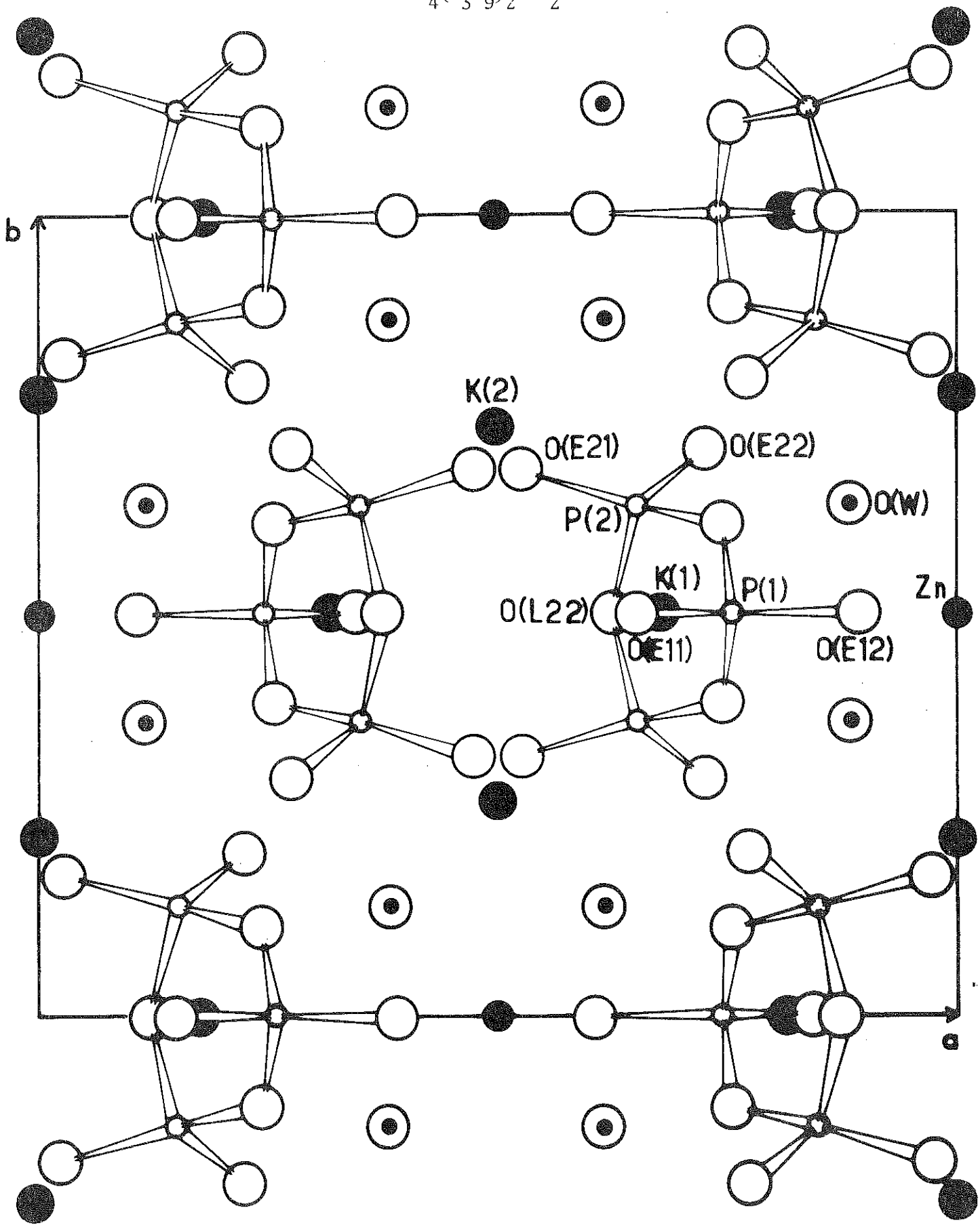
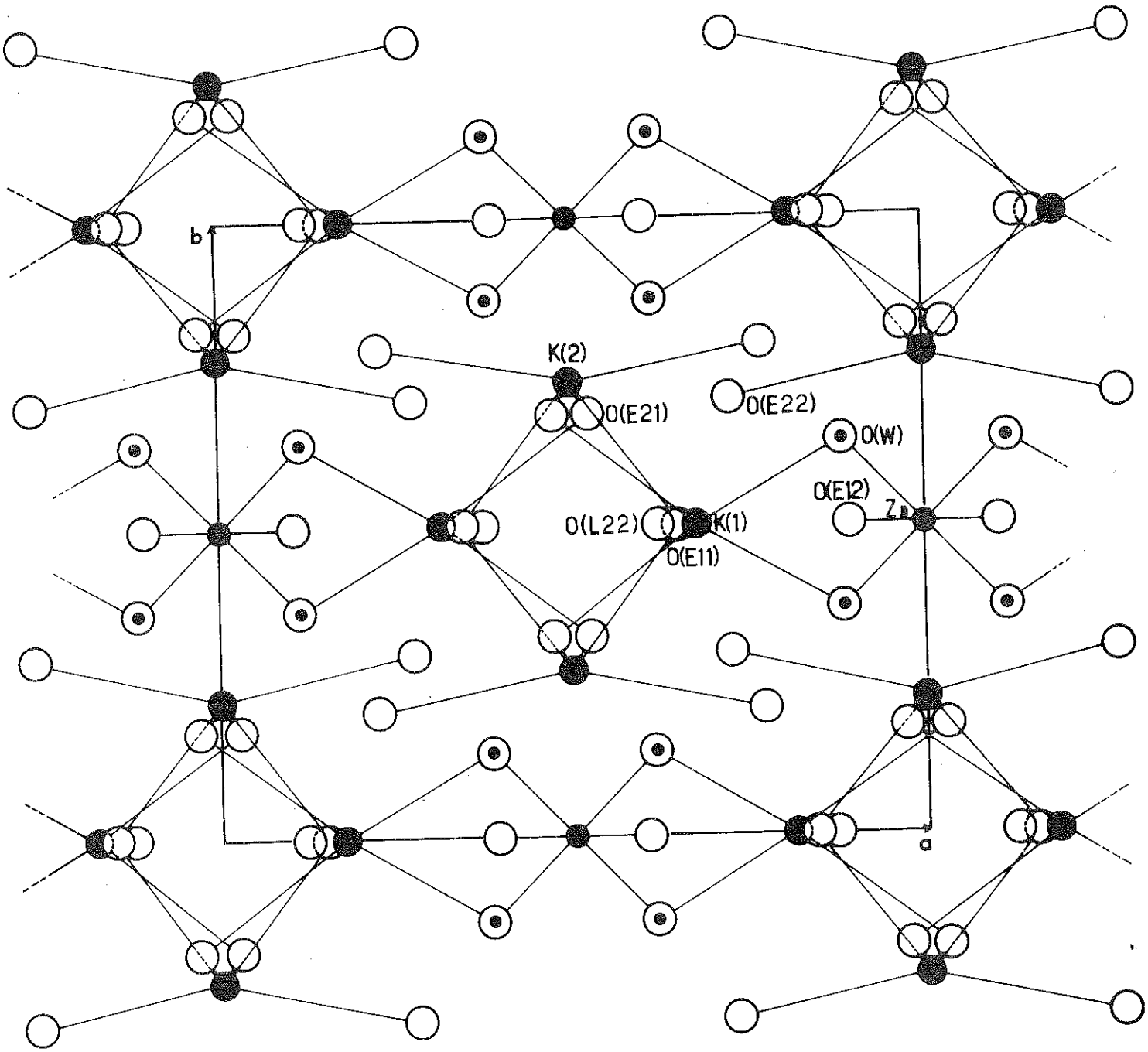


Figure IV-2

Projection suivant $\vec{c}$ dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ de l'enchaînement des polyèdres de coordination des cations dans $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$



B - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET STRUCTURALE DU TRIMETAPHOSPHATE MIXTE DE NICKEL-POTASSIUM HEPTAHYDRATE : $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$ ET ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE D'UN SEL ISOTYPE : $CoK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$

1 - Préparation chimique :

La méthode de préparation est identique à celle employée pour $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$. La réaction chimique s'écrit pour $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$:

$$2Ag_3(P_3O_9).H_2O + NiCl_2 + 4KCl \xrightarrow{nH_2O} NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O + \underset{\downarrow}{6AgCl}$$

En partant du chlorure de cobalt $CoCl_2$, au lieu du chlorure de nickel $NiCl_2$, on obtient $CoK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$. Les cristaux se présentent sous forme de pseudo-losanges épais de couleur verte pour le sel de nickel et rose pour le sel de cobalt. Le degré d'hydratation a été déterminé par perte au feu.

2 - Etudes cristallographiques :

L'étude préliminaire d'un monocristal par la méthode de Weissenberg donne une maille monoclinique. En réalité, l'arête choisie pour orienter le cristal n'était pas une direction cristallographique principale. Il était d'autre part difficile, vu la morphologie des cristaux, de coller le cristal suivant une direction différente de l'une de ses directions de croissances. Nous avons alors entrepris une étude sur chambre de précession par la méthode de BUERGER qui indique que la maille est orthorhombique.

Les règles d'extinction sont $h + k = 2n$ et $k + l = 2n$. Les paramètres cristallins, affinés par la méthode des moindres carrés sur les $\sin^2\theta$,

à partir des données angulaires d'un diagramme de poudre recueilli à l'aide d'un diffractomètre de poudre Philips Norelco opérant à vitesse lente (1/8°Θ/mn) à la longueur d'onde $K_{\alpha_1\alpha_2}$ du cuivre, sont :

$a = 22,88(1)$ Å $\quad b = 11,807(4)$ Å $\quad c = 8,696(3)$ Å

pour $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$

$a = 22,98(1)$ Å $\quad b = 11,869(2)$ Å $\quad c = 8,751(2)$ Å

pour $CoK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$.

Le nombre d'unités formulaires contenues dans la maille est Z = 4. On en déduit pour les deux composés une masse spécifique voisine de : $\mu_{th} = 2,27$ g/cm^3.

Les tableaux IV-a et a(bis) donnent respectivement le dépouillement des diagrammes de poudre de $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$ et $CoK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$.

3 - Etude structurale de $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$:

a - Techniques expérimentales :

Le cristal utilisé était un fragment de prisme approximativement sphérique de rayon moyen 0,08 mm. Les intensités de 1045 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent (0,5608 Å). Le domaine angulaire exploré était compris entre 3° et 23° (Θ). Chaque réflexion était balayée dans un domaine de 1,40° à la vitesse de 0,03°/s. Le fond continu était mesuré durant 8 secondes de part et d'autre de ce domaine d'intégration qui était exploré en balayage ω. Aucune variation significative des intensités des deux réflexions de référence (12 $\bar{4}$ 4 et $\bar{12}$ 4 $\bar{4}$) n'a été observée

au cours des mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions du cristal, aucune correction d'absorption n'a été nécessaire.

Les valeurs des paramètres cristallins données par le diffractomètre automatique et utilisées pour la résolution de la structure sont :

$a = 23,03$ Å $\qquad b = 11,882$ Å $\qquad c = 8,734$ Å

Elles sont légèrement différentes de celles obtenues par l'affinement du diagramme de poudre.

b - Détermination de la structure :

Les extinctions observées conduisent à cinq groupes d'espace possibles : Fmmm, Fmm2, Fm2m, F2mm et F222. Un test préalable de piézoélectricité qui s'est révélé positif exclut de ces possibilités le groupe centrosymétrique Fmmm. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle est effectuée mais elle est difficilement exploitable, vu la richesse de la symétrie. Par les méthodes directes -MULTAN (21)- on obtient des portions de structure, correctes en elles-mêmes, mais mal orientées les unes par rapport aux autres. Une étude approfondie des sections de Patterson jointe à des considérations stériques nous permettent d'atteindre le bon groupe d'espace et une ébauche convenable de la structure. Des synthèses de Fourier successives utilisant les résultats ainsi obtenus nous amènent à une bonne description de la structure dans le groupe d'espace Fm2m.

Une série d'affinements avec des facteurs thermiques isotropes effectués par la méthode des moindres carrés conduit à une valeur de R égale à 0,062. Avec des facteurs thermiques anisotropes, on effectue une deuxième

série d'affinements en prenant soin de ne pas affiner les β_{ij} nuls des atomes en position spéciale et on obtient une valeur de 0,050. Après élimination des réflexions d'intensité inférieure à 100 dans notre échelle de mesure, la valeur finale du résidu cristallographique est 0,043 pour 906 réflexions indépendantes.

Une synthèse de Fourier-différence effectuée à ce stade a confirmé le nombre de molécules d'eau de l'unité formulaire.

Le tableau IV-b rassemble les paramètres de position atomique et les facteurs thermiques équivalents. Le tableau IV-c précise les facteurs thermiques anisotropes. Dans le tableau IV-d sont données les longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leurs orientations par rapport aux axes cristallographiques.

4 - Description de la structure :

Les 16 positions équivalentes du groupe Fm2m s'obtiennent à partir des positions suivantes :

$$x\ ,\ y\ ,\ z \qquad \bar{x}\ ,\ y\ ,\ \bar{z} \qquad \bar{x}\ ,\ y\ ,\ z \qquad x\ ,\ y\ ,\ \bar{z}$$

en leur appliquant les translations du réseau faces centrées :

$$0\ ,\ 0\ ,\ 0 \qquad 0\ ,\ \tfrac{1}{2}\ ,\ \tfrac{1}{2} \qquad \tfrac{1}{2}\ ,\ 0\ ,\ \tfrac{1}{2} \qquad \tfrac{1}{2}\ ,\ \tfrac{1}{2}\ ,\ 0$$

La projection dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ représentée par la figure IV-a ne concerne que la moitié des atomes de la maille. Pour obtenir la totalité de l'arrangement atomique, il est nécessaire de faire l'opération de symétrie

miroir m perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$. Les atomes d'oxygène des cycles n'ont pas été représentés. Ils sont aux sommets des tétraèdres.

Les 24 atomes de phosphore de la maille se répartissent inégalement sur deux sites : les atomes P(1), au nombre de 8, sont sur les miroirs perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ et les 16 atomes P(2), en position générale de chaque coté de ces miroirs. Comme dans $ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$, chaque cycle P_3O_9 est formé d'un atome de phosphore du site P(1) et de deux atomes de phosphore du site P(2), d'où la même particularité : le cycle est coupé par un miroir de symétrie sur lequel se trouvent outre l'atome de phosphore P(1), ses deux atomes d'oxygène extérieur : O(E11) et O(E12) ainsi que l'atome d'oxygène de liaison O(L22) qui lie les deux autres atomes de phosphore du cycle. Celui-ci est de configuration trans. Son plan moyen est approximativement parallèle au plan $(\vec{a}, \vec{c})$. Le tableau IV-e indique les principales caractéristiques géométriques de ces cycles, en parfait accord avec celles rencontrées dans les autres trimétaphosphates étudiés.

Le tableau IV-f précise le voisinage des cations. Les atomes de nickel occupent les noeuds du réseau. De par leur situation sur l'intersection de deux miroirs, leur polyèdre de coordination possède la symétrie binaire de l'axe $\vec{b}$. Leur coordinence est 6. Les octaèdres de coordination sont légèrement déformés (Effet Jahn-Teller), les distances allant de 2,023(10) Å à 2,082(6) Å. On remarquera de plus que l'environnement du nickel est uniquement constitué d'atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau. Il n'est donc pas directement lié aux cycles.

Les 16 atomes de potassium se répartissent également entre deux sites : les atomes K(1) se situent sur des axes binaires et les atomes K(2) sur les miroirs perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$. Leur polyèdre de coordination

possède la symétrie de leur position. Les deux types d'atome ont la même coordinence 6. Les octaèdres de coordination de K(1), très peu déformés, sont constitués uniquement d'atomes d'oxygène extérieur provenant de quatre cycles différents. Les distances de coordination vont de 2,759(5) Å à 2,809(5) Å. Les octaèdres de coordination de K(2), un peu plus déformés que ceux de K(1), sont constitués de cinq atomes d'oxygène extérieur appartenant à trois cycles différents et d'un atome d'oxygène provenant de la seule molécule d'eau non liée au nickel, O(W4). Les distances de coordination vont de 2,694(5) Å pour K(2)-O(E21) à 2,826(6) Å pour K(2)-O(W4).

Les polyèdres de coordination du nickel sont isolés. Mais les polyèdres de coordination des atomes de potassium K(1) et K(2) partagent des arêtes communes. Les atomes K(1) forment parallèlement à l'axe $\vec{c}$ des enchaînements unidimensionnels par mise en commun des arêtes O(E11)-O(E12). Sur ces chaînes viennent s'accoller, alternativement d'un côté et de l'autre, un octaèdre de K(2), par mise en commun d'une arête O(E11)-O(E22) avec chacun des deux octaèdres de K(1) de la chaîne qui lui sont voisins. La figure IV-b met en évidence ce type d'enchaînement. Il suffit de faire l'opération de symétrie miroir m perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$ pour obtenir les quatre enchaînements (décalés de $\vec{a}/2$ et de $\vec{c}/2$) qui traversent la maille. Les atomes d'oxygène de coordination, non représentés, sont aux sommets des octaèdres.

TABLEAU IV-a

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$

h k l	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
2 0 0	11,44	11,36	88
1 1 1	6,69	6,67	23
0 2 0	5,90	5,89	23
4 0 0	5,72		
2 2 0	5,25	5,23	41
3 1 1	5,16	5,15	212
0 0 2	4,35		
4 2 0	4,11	4,11	61
2 0 2	4,06		
5 1 1	3,83	3,83	64
6 0 0	3,81	3,81	57
1 3 1	3,54	3,54	59
0 2 2	3,50	3,50	21
4 0 2	3,46	3,46	17
2 2 2	3,35	3,35	169
3 3 1	3,24	3,25	38
6 2 0	3,20	3,20	11
4 2 2	2,99	2,99	158
7 1 1	2,96		
0 4 0	2,952	2,954	21
6 0 2	2,867		
8 0 0 } 2 4 0	2,860	2,860	1000
5 3 1	2,822	2,823	20
1 1 3	2,794	2,793	14
3 1 3	2,641	2,640	37
4 4 0	2,623		
6 2 2	2,579	2,578	37
8 2 0	2,574		
0 4 2	2,442		
7 3 1	2,415		
5 1 3	2,397		
9 1 1	2,389		
8 0 2	2,389	2,389	21
2 4 2	2,388		
6 4 0	2,334	2,332	10
1 3 3	2,322	2,324	11
10 0 0	2,288	2,289	17

TABLEAU IV-a (bis)

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $CoK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$

h k l	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
2 0 0	11,49	11,44	154
1 1 1	6,73	6,73	21
0 2 0	5,93	5,94	21
4 0 0	5,75	5,75	18
2 2 0	5,27	5,27	37
3 1 1	5,18	5,18	131
0 0 2	4,38		
4 2 0	4,13	4,13	37
2 0 2	4,09		
5 1 1	3,85	3,85	47
6 0 0	3,83	3,83	162
1 3 1	3,56	3,56	47
0 2 2	3,52	3,52	18
4 0 2	3,48	3,48	8
2 2 2	3,37	3,37	131
3 3 1	3,26	3,26	21
6 2 0	3,22		
4 2 2	3,00	3,00	97
7 1 1	2,98		
0 4 0	2,967	2,967	17
6 0 2	2,882		
2 4 0 } 8 0 0	2,873	2,874	1000
5 3 1	2,837	2,837	8
1 1 3	2,811	2,811	14
3 1 3	2,657	2,657	18
4 4 0	2,637	2,637	13
6 2 2	2,593	2,592	31
8 2 0	2,586		
0 4 2	2,456		
7 3 1	2,427		
5 1 3	2,412		
2 4 2			
8 0 2	2,401	2,401	17
9 1 1			
6 4 0	2,346	2,346	15
1 3 3	2,336	2,336	8
10 0 0	2,298	2,298	17

TABLEAU IV-b

Paramètres de position atomique $x10^5$ et facteurs thermiques équivalents dans $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$

Atomes	x(σ)	y(σ)	z(σ)	$B_{éq.}$
Ni	0	0	0	1,33
K(1)	25000	2904(23)	25000	1,71
K(2)	11389(10)	60717(23)	0	1,74
P(1)	23557(9)	27202(25)	0	1,03
P(2)	13047(7)	32160(20)	16856(19)	1,08
O(L12)	19093(18)	25618(40)	14304(48)	1,57
O(L22)	10178(29)	31841(70)	0	1,87
O(E11)	27303(29)	17091(61)	0	1,74
O(E12)	25828(34)	38806(67)	0	2,09
O(E21)	9275(18)	25072(41)	26792(61)	1,77
O(E22)	13988(19)	44089(39)	21560(59)	1,78
O(W1)	9038(28)	527(68)	0	1,96
O(W2)	0	12086(73)	16853(102)	2,86
O(W3)	0	-11614(78)	16937(123)	3,83
O(W4)	0	51858(117)	0	4,04

TABLEAU IV-c

Facteurs thermiques anisotropes dans

$NiK_4(P_3O_9)_2 \cdot 7H_2O$

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	58(3)	209(11)	513(22)	0	0	0
K(1)	92(3)	289(12)	507(22)	0	48(9)	0
K(2)	92(4)	288(12)	539(25)	- 2(6)	0	0
P(1)	43(4)	201(14)	341(24)	23(6)	0	0
P(2)	50(2)	216(8)	310(15)	20(4)	28(6)	21(12)
O(L12)	67(7)	344(31)	443(53)	35(12)	13(15)	60(33)
O(L22)	63(11)	518(51)	438(75)	34(22)	0	0
O(E11)	82(12)	315(47)	561(85)	75(20)	0	0
O(E12)	127(16)	301(44)	614(91)	-62(23)	0	0
O(E21)	79(8)	338(29)	566(62)	3(14)	62(19)	100(36)
O(E22)	89(9)	259(28)	648(65)	- 4(13)	27(18)	- 53(35)
O(W1)	61(11)	424(48)	723(88)	-12(21)	0	0
O(W2)	126(15)	547(64)	924(119)	0	0	-319(72)
O(W3)	85(13)	527(61)	2199(204)	0	0	838(102)
O(W4)	100(24)	618(117)	2134(283)	0	0	0

TABLEAU IV-d

Ellipsoïdes de vibration thermique dans

$NiK_4(P_3O_9).7H_2O$

Atomes	u	$\theta/\vec{a}$	$\theta/\vec{b}$	$\theta/\vec{c}$	Atomes	u	$\theta/\vec{a}$	$\theta/\vec{b}$	$\theta/\vec{c}$
Ni	0,141 Å	90	90	0	O(E11)	0,181 Å	46	44	90
	0,125	0	90	90		0,147	90	90	0
	0,122	90	0	90		0,109	44	134	90
K(1)	0,166	31	90	59	O(E12)	0,196	27	117	90
	0,144	90	0	90		0,154	90	90	0
	0,129	121	90	31		0,131	63	27	90
K(2)	0,157	4	94	90	O(E21)	0,175	62	55	48
	0,144	90	90	0		0,150	130	42	100
	0,144	86	4	90		0,118	53	70	136
P(1)	0,128	57	33	90	O(E22)	0,167	56	105	39
	0,115	90	90	0		0,149	35	74	120
	0,097	33	123	90		0,132	94	22	68
P(2)	0,136	53	46	67	O(W1)	0,175	97	7	90
	0,113	64	134	55		0,167	90	90	0
	0,098	132	80	44		0,127	7	83	90
O(L12)	0,168	64	32	73	O(W2)	0,233	90	42	132
	0,127	117	94	27		0,184	0	90	90
	0,124	39	122	70		0,143	90	48	42
O(L22)	0,195	77	13	90	O(W3)	0,334	90	59	31
	0,130	90	90	0		0,151	0	90	90
	0,126	13	103	90		0,107	90	31	121
					O(W4)	0,287	90	90	0
						0,210	90	0	90
						0,164	0	90	90

TABLEAU IV-e

Principales caractéristiques géométriques des anions cycliques (P_3O_9) dans

$NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)
O(E11)	1,479(8)	123,6(3)	105,9(3)
O(E12)	2,602(11)	1,475(8)	109,4(3)
O(L12)	2,482(7)	2,534(8)	1,629(4)

P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L22)
O(E21)	1,489(5)	117,5(3)	108,2(3)	106,2(3)
O(E22)	2,548(7)	1,492(5)	111,8(3)	109,5(3)
O(L12)	2,511(6)	2,569(7)	1,610(5)	102,5(3)
O(L22)	2,483(6)	2,536(7)	2,514(7)	1,614(3)

P(1)-P(2) : 2,893(3)
P(2)-P(2) : 2,944(4)

P(1)-O(L12)-P(2) : 126,6(3)
P(2)-O(L22)-P(2) : 131,6(3)

TABLEAU IV-f

Environnement des cations dans

$NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$

2xNi-O(W1) : 2,082(6)
2xNi-O(W2) : 2,056(9)
2xNi-O(W3) : 2,023(10)

K(2)-O(W4) : 2,826(6)
2xK(2)-O(E22) : 2,794(5)

2xK(1)-O(E11) : 2,809(5)
2xK(1)-O(E22) : 2,760(5)
2xK(1)-O(E12) : 2,759(5)

K(2)-O(E11) : 2,712(7)
2xK(2)-O(E21) : 2,694(5)

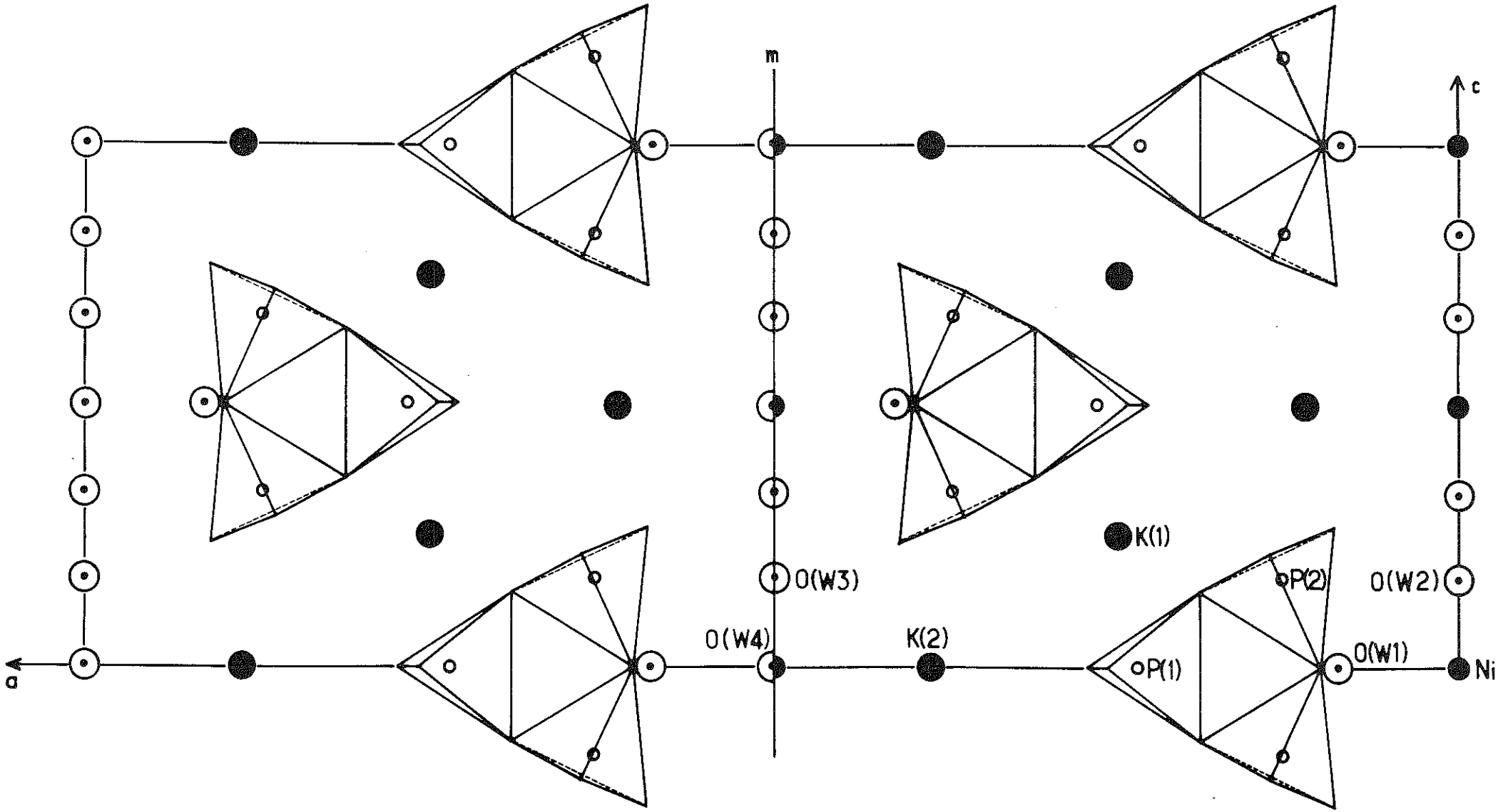


Figure IV-a : Projection dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ d'une partie de l'arrangement atomique dans $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$.
Les atomes d'oxygène de l'anion cyclique P_3O_9, non représentés, se trouvent aux sommets des tétraèdres.
(Pour obtenir la totalité de l'arrangement atomique, faire l'opération de symétrie : miroir m).

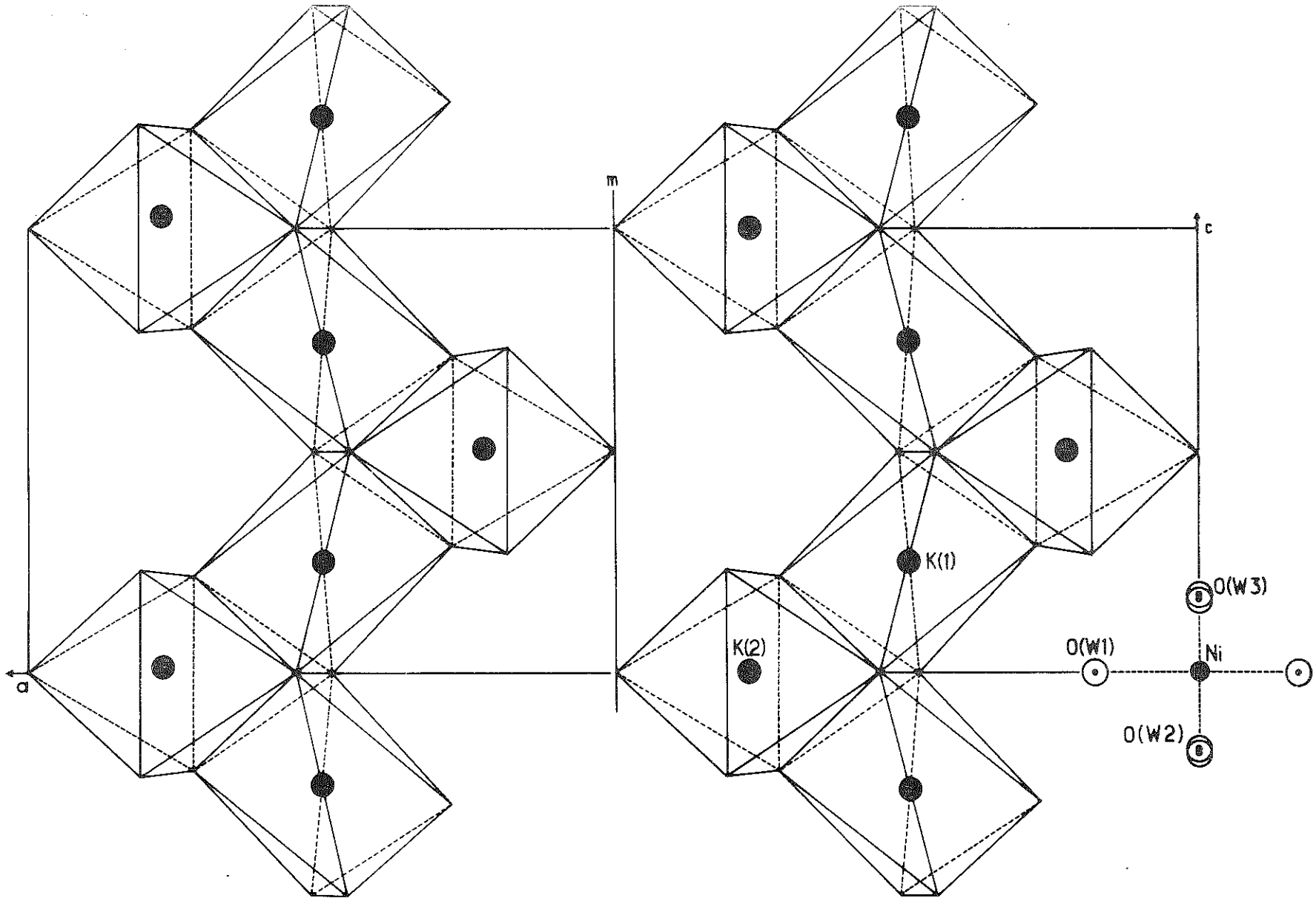


Figure IV-b : Projection dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ d'une partie de l'enchaînement des polyèdres de coordination des atomes de potassium dans $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$.
Les atomes d'oxygène de coordination, non représentés, se trouvent aux sommets des octaèdres.
(Pour obtenir les quatres chaînes qui traversent la maille, faire l'opération de symétrie : miroir m).

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

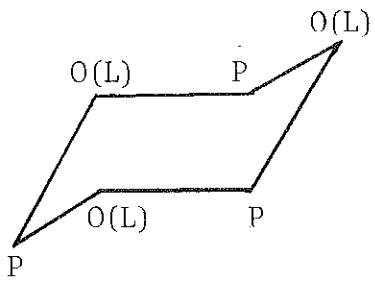
Dans l'étude que nous venons de présenter, nous avons noté des points communs entre les différents cycles P_3O_9.

En effet, alors que dans les monophosphates, les tétraèdres PO_4 (isolés) sont pratiquement réguliers, nous avons remarqué que, dans les trimétaphosphates étudiés, ils étaient toujours déformés. Ces déformations ne sont pas le simple fait du hasard. Elles sont liées aux rôles particuliers que jouent, dans le cycle, chacun des atomes d'oxygène. Pour confirmer la constance de cette particularité, nous l'avons vérifiée sur les dix-sept autres structures de trimétaphosphates hydratés connus à ce jour.

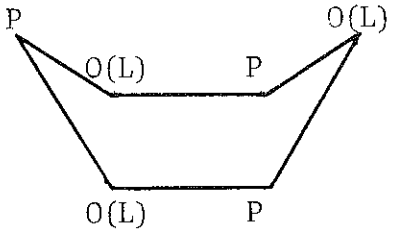
Pour cela, nous avons dressé un tableau des valeurs moyennes des principales distances et des principaux angles de liaison interatomique des cycles P_3O_9 observés dans chacun de ces composés (tableau V -1). Nous avons ensuite comparé chacune de ces valeurs avec les valeurs moyennes générales calculées pour tous les trimétaphosphates hydratés connus. Nous avons alors constaté qu'aucune ne s'en écartait d'une façon significative et ceci malgré des différences sensibles dans la forme géométrique propre à chacun des cycles.

Ainsi, le cycle P_3O_9 de $Li_3(P_3O_9).3H_2O$ possède un axe de symétrie d'ordre 3. Celui de $Ce(P_3O_9).3H_2O$ se caractérise par un axe sénaire inverse. Nous avons vu encore que celui de $NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$ est traversé par un plan de symétrie.

La figure formée par le cycle lui-même (atomes de phosphore et d'oxygène de liaison uniquement) peut être plat, ou au contraire, prendre, suivant l'angle que font entre eux le plan des trois atomes de phosphore et celui des trois atomes d'oxygène de liaison, la configuration "trans" (cas le plus souvent rencontré) ou la configuration "cis".



forme trans



forme cis

Dans tous les cas, quelle que soit la géométrie du cycle et quels que soient les cations associés, il ressort de l'examen du tableau V-1, illustré par la figure V-1 (schéma du cycle avec les distances moyennes), que pour les atomes des trois tétraèdres d'un même cycle :

1 - La distance moyenne "phosphore-oxygène de liaison" ne s'écarte jamais de plus de 0,02 Å de la valeur moyenne générale P-O(L) = 1,61 Å.

2 - La distance moyenne "phosphore-oxygène extérieur" ne s'écarte jamais de plus de 0,01 Å de la valeur moyenne générale P-O(E) = 1,48 Å.

3 - L'angle moyen "oxygène de liaison-phosphore-oxygène de liaison" est égal à 101° avec un écart maximal de 2° autour de cette valeur moyenne.

4 - L'angle moyen "oxygène extérieur-phosphore-oxygène extérieur" est égal à 119,9° avec un écart maximal de 1,4°.

5 - L'angle moyen "oxygène de liaison-phosphore-oxygène extérieur" ne s'écarte jamais de plus de 0,3° de la valeur moyenne générale O(L)-P-O(E) = 108,5°.

Les distances "oxygène de liaison-oxygène de liaison" varient très peu autour d'une valeur moyenne égale à 2,51 Å.

De même pour les distances "oxygène extérieur-oxygène extérieur" d'un même tétraèdre qui varient très peu autour de la valeur moyenne 2,56 Å.

Par contre les valeurs des distances "oxygène de liaison-oxygène extérieur" peuvent varier de 2,38 Å à 2,61 Å et les distances "phosphore-phosphore" varient de 2,83 Å à 2,98 Å.

Quant aux angles "phosphore-oxygène de liaison-phosphore", ils varient dans un domaine assez large, allant de 121° à 132° d'amplitude. Ils expliquent, malgré les fortes contraintes de distance que nous venons de passer en revue, que le cycle puisse prendre des configurations variées.

Nous allons tenter d'expliquer la différence fortement marquée entre les distances P-O(L) et P-O(E) en essayant de comprendre la nature de la liaison phosphore-oxygène dans le tétraèdre PO_4.

Dans l'hypothèse d'une liaison purement covalente, nous obtenons en faisant la somme des rayons covalents :

- 1,76 Å pour la liaison P-O dans le cas d'une liaison covalente simple.

- 1,55 Å pour la même liaison dans le cas d'une liaison covalente double.

Mais cette hypothèse est improbable et il convient de tenir compte du caractère partiellement ionique de la liaison P-O.

Cependant, nous pouvons dire que la liaison P-O(L), longue, se rapproche plus d'une liaison covalente simple tandis que la liaison P-O(E), courte, revêt plutôt un caractère double. Il semble donc que l'existence d'une liaison supplémentaire P-O(L) accentue le caractère simple de la liaison P-O(L), et en compensation, augmente le caractère double de la liaison P-O(E), le phosphore étant ici pentavalent. Ceci justifie le fait que l'atome d'oxygène de liaison soit rarement lié aux cations, sinon par une distance relativement grande. En ce qui concerne le caractère partiellement ionique de la liaison P-O, les règles de Pauling se trouvent vérifiées.

Des remarques qui précèdent, nous pouvons nous attendre à une rigidité assez grande de l'anion cyclique P_3O_9. Pour vérifier cette supposition, nous avons comparé, pour les atomes du cycle de $BaAg(P_3O_9).4H_2O$, les ellipsoïdes de vibration thermique obtenus d'une part dans l'hypothèse d'un bloc rigide et d'autre part dans l'hypothèse d'atomes entièrement indépendants. Le programme de calcul a été écrit par un membre de l'équipe, I. TORDJMAN, qui s'est inspiré pour cela des travaux de CRUISHANK (22) et de SHOEMAKER (23) relatifs à ce sujet. Nous avons trouvé des écarts inférieurs à 0,046 Å sur les β_{ij}^2 entre les résultats obtenus à partir des deux hypothèses de calcul. Ce qui indique que les atomes du cycle P_3O_9 vibrent tous pratiquement ensemble et non indépendamment les uns des autres. Cette rigidité du cycle est de l'ordre de rigidité moléculaire. D'autres essais devront cependant être effectués pour assembler suffisamment d'arguments en faveur d'une telle conclusion.

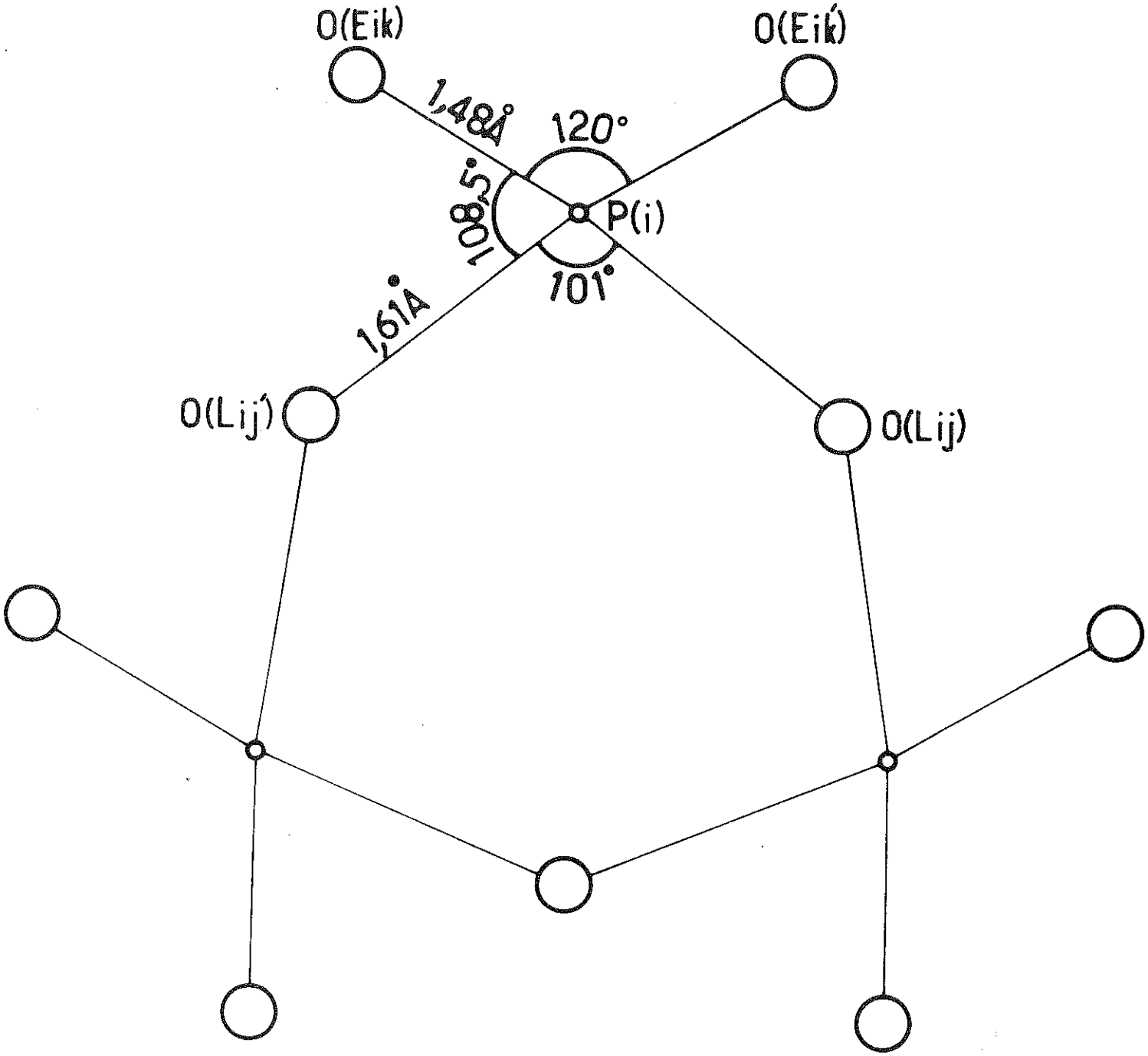
TABLEAU V-1

Valeurs moyennes des principales distances et des principaux angles de liaison interatomique des anions cycliques P_3O_9 dans les trimétaphosphates hydratés

Unité formulaire		$\overline{P-P}$	$\overline{P-O(L)}$	$\overline{P-O(E)}$	$\overline{O(L)-P-O(L)}$	$\overline{O(L)-P-O(E)}$	$\overline{O(E)-P-O(E)}$
$Na_3(P_3O_9).H_2O$	(24)	2,86	1,62	1,48	102,0	108,2	120,6
$Na_3(P_3O_9).6H_2O$	(25)	2,889	1,613	1,482	100,9	108,6	119,7
$Li_3(P_3O_9).3H_2O$	(26)	2,913	1,602	1,483	101,8	108,4	119,6
$Ag_3(P_3O_9).H_2O$	(27)	2,885	1,611	1,488	100,8	108,7	119,7
$Cs_3(P_3O_9).H_2O$	(28)	2,923	1,624	1,471	102,1	108,2	120,1
$LiK_2(P_3O_9).H_2O$	(29)	2,91	1,61	1,48	100,3	108,3	121,2
$Ba_3(P_3O_9)_2.6H_2O$	(30)	2,884	1,611	1,480	100,4	108,7	119,6
$Pb_3(P_3O_9)_2.3H_2O$	(31)	2,84	1,60	1,48	100	109	116
$Cd_3(P_3O_9)_2.10H_2O$	(32)	2,908	1,600	1,485	102,6	108,3	119,8
$Cd_3(P_3O_9)_2.14H_2O$	(33)	2,911	1,591	1,488	103,1	108,5	118,5
$Sr_3(P_3O_9)_2.7H_2O$	(34)	2,90	1,62	1,47	99,9	108,6	120,3
$SrNa(P_3O_9).3H_2O$	(35)	2,881	1,608	1,473	99,9	108,5	120,9
$SrNH_4(P_3O_9).3H_2O$	(36)	2,861	1,619	1,485	100,9	108.6	119,8
$BaNH_4(P_3O_9).H_2O$	(37)	2,890	1,603	1,476	101,1	108,6	119,5
$BaAg(P_3O_9).4H_2O$	(38)	2,890	1,602	1,478	101,3	108,6	119,5
$BaK(P_3O_9).H_2O$	(39)	2,92	1,62	1,48	101	109	120
$CdK_4(P_3O_9)_2.2H_2O$	(40)	2,939	1,604	1,475	101,7	108,2	120,6
$ZnK_4(P_3O_9)_2.4H_2O$	(41)	2,944	1,607	1,479	101,6	108,3	120,2
$NiK_4(P_3O_9)_2.7H_2O$	(42)	2,910	1,618	1,486	101,7	108,5	119,5
$Ba_2Zn(P_3O_9)_2.10H_2O$	(43)	2,89	1,62	1,48	103,1	108,3	119,2
$Ce(P_3O_9).3H_2O$	(44)	2,86	1,57	1,50	109	109	111
Moyennes générales		2,902	1,608	1,481	101,3	108,5	119,8

Figure V-1

Représentation schématique d'un cycle P_3O_9 avec les valeurs moyennes des distances et angles de liaison interatomique dans les tétraèdres



CONCLUSION

La présente mise au point sur les trimétaphosphates hydratés ne saurait représenter que momentanément nos connaissances en ce domaine. Déjà, de nouvelles structures sont en voie d'être résolues et de nouveaux composés (isotypes de structures connues ou non) sont synthétisés dans ce laboratoire.

Cependant, les travaux effectués jusqu'ici nous ont permis de présenter au chapitre V quelques résultats. Ils constituent une contribution modeste à l'étude systématique des phosphates condensés dont le champ d'étude reste encore vaste.

Ce n'est que lorsque nous aurons des données suffisamment nombreuses sur les constantes de ces édifices complexes que nous pourrons établir une théorie générale et des lois, et les appliquer à la recherche de propriétés physiques et chimiques dont nous entrevoyons déjà les riches applications.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

1 - J. HELLER, S. KARPIAK et I. ZUBIKOWA

Nature (1950) 166-187

2 - J.P. EBEL

Thèse N° 108/E (1951) - Faculté des Sciences de Strasbourg

3 - T. FLEITMANN et W. HENNEBERG

Annalen Chem. (1848) 64, 304-334

4 - P. PASCAL

Bull. Soc. Chim. (1923) 1611

CHAPITRE I

5 - A. DURIF, M.T. AVERBUCH et J.C. GUITEL

Journal of Solid State Chemistry (1976) 18, 391-393

6 - C. MARTIN, I. TORDJMAN et A. DURIF

Zeitschrift für Kristallographie (1975) 141, 403-411

7 - J.C. GUITEL et I. TORDJMAN

Acta Cryst. (1976) B 32, 2960

8 - R. MASSE, J.C. GUITEL et A. DURIF

Acta Cryst. (1977) B 33, 630-632

9 - K.H. JOST

Acta Cryst. (1972) B 28, 732

10 - K.H. JOST

Acta Cryst. (1965) 19, 555

11 - M. BRUNEL et A. DURIF

Acta Cryst. (1974) B 30, 2118

12 - M. BAGIEU et J.C. GUITEL

Acta Cryst. (1977) B 33, 2529

13 - M. BRUNEL et J.C. GUITEL

Zeitschrift für Kristallographie (1975) 141, 203-216

14 - I. TORDJMAN, M. BAGIEU et R. ZILBER

Zeitschrift für Kristallographie (1974) 140, 145-153

15 - D. TRAN QUI, M. BAGIEU et A. DURIF

Acta Cryst. (1954) B 30, 1751

C H A P I T R E I I

16 - A. BOULLE

C.R. Acad. Sc. Paris (1938) 206-517

17 - C.T. PREWITT

(1966) A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least Squares

Program : SFLS-5

C H A P I T R E I I I

18 - A. DURIF et M.T. AVERBUCH

Journ. of Appl. Cryst. (1976) 9, 247

19 - C. MARTIN et A. DURIF

Bull. Soc. fr. Minér. Crist. (1972) 95, 149-153

20 - C. MARTIN

Thèse A.O. 6947 - C.N.R.S. (1972) Faculté des Sciences de Grenoble

C H A P I T R E I V

21 - P. MAIN, M.M. WOOLFSON et G. GERMAIN

(1971) A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures MULTAN. Univ. of York

C H A P I T R E V

22 - CRUISHANK

Acta Cryst. (1956) 754-757

23 - SHOEMAKER

Acta Cryst. (1968) B 24, 63

24 - H.M. ONDIK

Acta Cryst. (1965) 18, 226

25 - I. TORDJMAN et J.C. GUITEL

Acta Cryst. (1976) B 32

26 - R. MASSE, J.C. GRENIER, G. BASSI et I. TORDJMAN

Zeitschrift für Kristallographie (1973) 137, 17-23

27 - M. BAGIEU, A. DURIF et J.C. GUITEL

Acta Cryst. (1975) B 31, 2264

28 - I. TORDJMAN, R. MASSE et J.C. GUITEL

Acta Cryst. (1977) B 33, 585

29 - E.D. EANES et H.M. ONDIK

Acta Cryst. (1962) 15, 1280

30 - R. MASSE, J.C. GUITEL et A. DURIF

Acta Cryst. (1976) B 32

31 - A. DURIF et M. BRUNEL

Journ. of Appl. Cryst. (1976) 9, 184

32 - M.T. AVERBUCH, A. DURIF et J.C. GUITEL

Acta Cryst. (1976) B 32, 1894

33 - M.T. AVERBUCH, A. DURIF et J.C. GUITEL

Acta Cryst. (1976) B 32, 1533

34 - I. TORDJMAN, A. DURIF et J.C. GUITEL

Acta Cryst. (1976) B 32, 205

35 - R. ZILBER, I. TORDJMAN, A. DURIF et J.C. GUITEL

Zeitschrift für Kristallographie (1974) 140, 350-359

36 - A. DURIF

(1976) Non publié. Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., Grenoble

37 - A. DURIF, C. MARTIN et G. BASSI

Bull. Soc. fr. Minér. Crist. (1975) 98, 19-24

38 - D. SEETHANEN, A. DURIF et J.C. GUITEL

Acta Cryst. (1977) B 33, 2716-2719

39 - D. SEETHANEN et A. DURIF

A paraître dans Acta Cryst. (1978)

40 - M.T. AVERBUCH

A paraître dans Acta Cryst. (1978) B 34

41 - D. SEETHANEN, A. DURIF et M.T. AVERBUCH

A paraître dans Acta Cryst. (1978) B 34

42 - D. SEETHANEN, I. TORDJMAN et M.T. AVERBUCH

A paraître dans Acta Cryst. (1978)

43 - A. DURIF, J.C. GUITEL et M.T. AVERBUCH

Acta Cryst. (1975) B 31, 2680

44 - M. BAGIEU, I. TORDJMAN et A. DURIF

Revue de Chimie Minérale (1971) 8, 753

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 25 novembre 1977

Le Président de la thèse

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale