

N° d'ordre

T0043  
1969/DS

1969-7  
(043) DE  
(1)

# THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

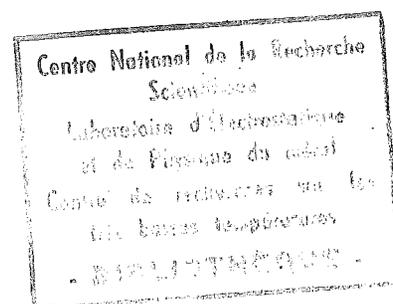
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

**Isaac TORDJMAN**

1<sup>er</sup> THÈSE



ÉTUDE STRUCTURALE DE QUELQUES POLY-et MÉTAPHOSPHATES  
DE FORMULE  
 $M^{II} M_2^I (PO_3)_4$

2<sup>ème</sup> THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Juin 1969  
devant la Commission d'Examen

MM. L. NEEL

Président

E. F. BERTAUT

G. MONTEL

A. DURIF

} Examineurs

*Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de Grenoble.*

*J'adresse mes très respectueux remerciements à Monsieur le Professeur L. NEEL, Membre de l'Institut, qui a bien voulu m'accueillir dans son groupe de Laboratoires et me faire l'honneur d'être Président du Jury de Thèse.*

*Ma profonde gratitude va à Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S., pour l'accueil qu'il m'a réservé aux Rayons-X et le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.*

*Monsieur MONTEL, Professeur à la faculté des Sciences de Toulouse, dont les travaux sur les phosphates font autorité, a bien voulu accepter de venir juger ce travail. Qu'il me soit permis de lui adresser mes plus vifs remerciements.*

*Ce fut un plaisir pour moi, que de travailler sous la direction de Monsieur A. DURIF, Directeur Scientifique au C.N.R.S., qui n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements. Sa disponibilité fut de tous les instants. Je suis heureux de l'en remercier ici.*

*Je voudrais unir dans une même pensée amicale tous les membres du Laboratoire des Rayons-X, chercheurs et techniciens, et particulièrement ceux de l'équipe "Phosphates". J'ai toujours trouvé dans celle-ci l'esprit d'entraide qui a contribué à créer le climat harmonieux dans lequel s'est accompli ce travail. J'en remercie très sincèrement Madame AVERBUCH, Madame BAGIEU-BEUCHER, Madame MARTIN, Mademoiselle LAUGT, Monsieur TRAN QUI et Monsieur GUITEL, ce travail est aussi le leur.*

Je tiens à louer pour son organisation et son efficacité le groupe de calcul de notre laboratoire, à exprimer mes remerciements à son responsable Monsieur G. BASSI, à ses collaborateurs Madame ROUDAUT et Monsieur R. SIEGFRIED pour leurs accueils et leurs conseils.

Il m'est particulièrement agréable de souligner le dévouement de Monsieur M. GEVNET, son aide amicale me fut d'un précieux secours dans la réalisation de tous les calculs où il a pris une part déterminante.

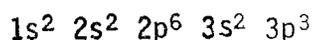
Je n'aurais garde d'oublier Madame BACMANN et Monsieur HUART qui m'ont assisté dans mes débuts au laboratoire des Rayons-X.

Enfin, je remercie chaleureusement Mademoiselle H. GUZY pour les efforts, la diligence et le goût qu'elle a apportés avec tant d'amabilité à l'impression de cette thèse.

# INTRODUCTION

## I - COORDINATION TETRAEDRIQUE DU PHOSPHORE

L'atome neutre de phosphore possède 15 électrons répartis suivant la configuration électronique suivante :



La théorie de l'hybridation nous enseigne que les orbitales qui sont stables dans un atome isolé, peuvent se combiner entre elles pour former de nouvelles orbitales qui sont stables dans les molécules.

Les électrons s et les électrons p peuvent s'hybrider de différentes manières ; celle que l'on rencontre dans les phosphates est l'hybridation  $sp^3$  où les maxima de densité électronique sont dirigés vers les 4 sommets d'un tétraèdre régulier.

Le principe du recouvrement maximum, laisse prévoir que les liaisons de l'ion  $P^{5+}$  avec les ions  $O^{2-}$  doivent se faire suivant ces directions. Ainsi s'explique la formation de l'anion tétraédrique  $PO_4^{3-}$  et sa stabilité dans les diverses réactions chimiques.

Pour bien situer notre travail dans l'ensemble des phosphates, il faut rappeler la classification de ces derniers.

## II - CLASSIFICATION DES PHOSPHATES

Les phosphates sont considérés du point de vue chimique comme des sels d'acides complexes, dont les anions sont formés par des groupements de tétraèdres  $PO_4$ .

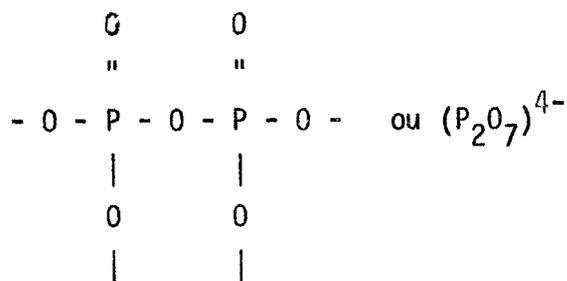
Cette classification sera basée sur le nombre de tétraèdres constituant ces groupements et leur arrangement mutuel. On distingue ainsi 3 familles principales :

a) Les phosphates linéaires ou  $n^-$  polyphosphates :

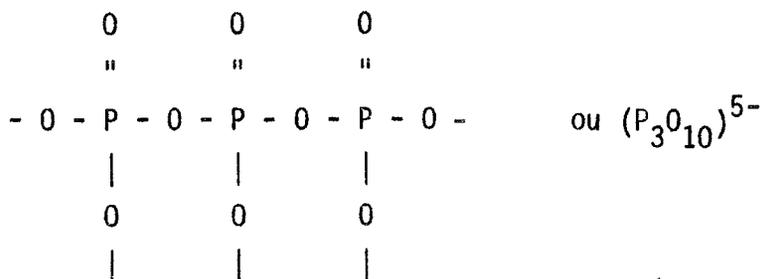
Ils sont caractérisés par la liaison linéaire de  $n$  tétraèdres  $PO_4$  qui forment des chaînes où deux tétraèdres donnés possèdent en commun un oxygène de liaison.

- Pour  $n=1$ , on a affaire à des tétraèdres isolés. C'est le cas des monophosphates (ou orthophosphates).

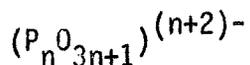
- Si  $n=2$ , on a deux tétraèdres  $PO_4$ , accolés par un sommet commun. Ces composés s'appellent diphosphates ou pyrophosphates ; leur formule s'écrit :



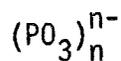
- Pour  $n=3$ , nous obtenons des triphosphates dont l'anion a pour formule :



- Plus généralement la liaison linéaire de  $n$  tétraèdres  $\text{PO}_4$ , entraîne la formation d'anions de formule générale :



Pour  $n$  très grand, on obtient les polyphosphates "à chaînes infinies" de formule générale :



En réalité, ces chaînes comprennent  $10^2$  à  $10^6$  tétraèdres. Ce qui les différencie en premier lieu est le nombre de tétraèdres dans la période de la chaîne. Nous avons ainsi des chaînes de 2, 3, 4, 5 et 6... tétraèdres par période. Des chaînes de périodicité supérieure à 6 n'ont pas encore été observées.

b) Phosphates cycliques ou n-métaphosphates

Dans un phosphate cyclique, la chaîne des n tétraèdres  $PO_4$  se referme sur elle-même et forme un cycle.

L'existence des dicyclophosphate (n=2) n'a jamais été montrée. Dans de tels composés, les deux tétraèdres du cycle doivent être reliés par une arête commune : il s'ensuit alors, que les ions  $P^{5+}$  de forte charge, sont trop rapprochés pour garantir la stabilité du composé.

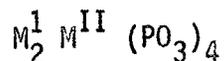
Par contre l'existence des tri-, tétramétaphosphates a été prouvée. VAN WAZER et KROUPA ont montré qu'il existe des anions cycliques contenant jusqu'à 8 tétraèdres  $PO_4$ .

c) Les phosphates à chaînes ramifiées

Sans entrer dans les détails, disons simplement, que dans cette famille, un tétraèdre  $PO_4$  peut venir s'accoler à un autre tétraèdre appartenant à une autre chaîne.

III - PLAN DE LA THESE

L'étude de quelques familles de poly- et métaphosphates mixtes de formule générale :



où  $M^I$  est un cation monovalent et  $M^{II}$  un cation bivalent constitue l'objet de ce travail.

Plus précisément nous avons étudié trois classes de composés nouveaux :

- I) Composés du type  $SrK_2(PO_3)_4$
- II) Composés du type  $Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$
- III) Composés du type  $CuK_2(PO_3)_4$ .

Dans notre classification, ces composés se rangent soit dans les polyphosphates (à chaînes infinies) soit dans les métaphosphates (cyclophosphates).

Le premier chapitre est consacré d'une part aux résultats obtenus dans l'étude des systèmes binaires au moyen de l'analyse thermique différentielle, résultats qui ont montré l'existence de ces composés, d'autre part aux données cristallographiques relatives à ces composés.

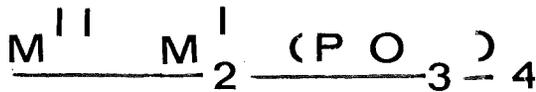
Le *deuxième chapitre* est consacré à l'étude d'un sel de cation bivalent  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  qui ne rentre pas dans les classes de composés étudiés ; mais comme nous l'avons souvent rencontré au cours de ce travail, il était naturel de l'inclure dans notre étude, d'autant plus que rien n'avait été fait dans ce sens auparavant.

Le *troisième chapitre* est consacré à la détermination de la structure des composés du type  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

Le *quatrième chapitre* est consacré à la détermination de la structure des composés du type  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  et le *cinquième et dernier chapitre* à celle des composés du type  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES COMPOSES



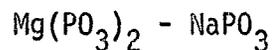
APERCU GENERAL SUR L'ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES :  $M^{II}(PO_3)_2 - M^I PO_3$

L'établissement des systèmes binaires  $M^{II}(PO_3)_2 - M^I PO_3$  montre l'existence de trois types de poly- ou métaphosphates mixtes :

- a) les composés de formule  $M^{II}M^I(PO_3)_3$  ou composés (1-1)
- b) les composés de formule  $M^{II}M_2^I(PO_3)_4$  ou composés (1-2)
- c) les composés de formule  $M^{II}M_4^I(PO_3)_6$  ou composés (1-4).

Les seuls phosphates mis en évidence jusqu'à ce jour dans l'étude de tels systèmes appartiennent à l'un de ces trois types et se trouvent dans une zone de concentration telle que le pourcentage molaire de  $M^{II}(PO_3)_2$  soit égal ou inférieur à 50%.

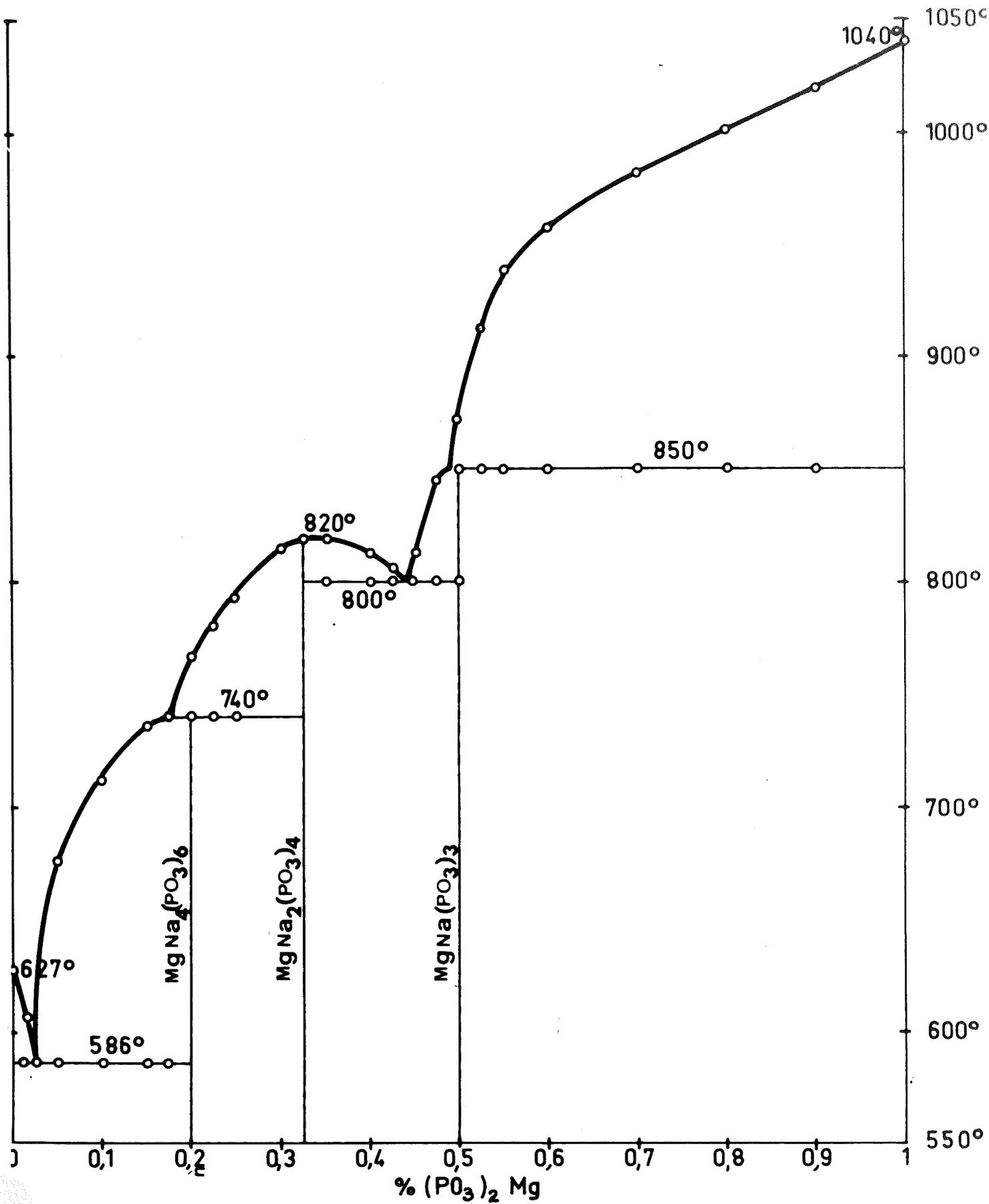
A titre d'exemple, citons le diagramme binaire :



Réalisé par Mademoiselle THONNERIEUX et al. (1968), il fait apparaître simultanément les trois types de composés cités plus haut : (fig. 1).

Fig 1

# DIAGRAMME BINAIRE $(\text{PO}_3)_2 \text{Mg} - \text{PO}_3 \text{Na}$



- un composé 1-1 :  $MgNa(PO_3)_3$  (50% de  $Mg(PO_3)_2$ ),
- un composé 1-2 :  $MgNa_2(PO_3)_4$  (33% de  $Mg(PO_3)_2$ ),
- un composé 1-4 :  $MgNa_4(PO_3)_4$  (20% de  $Mg(PO_3)_2$ ).

Nous allons nous intéresser aux composés 1-2 de formule générale  $M^{II}M_2^I(PO_3)_4$  qui apparaissent dans de tels diagrammes.

On en compte actuellement une trentaine ; tous ont été préparés dans notre laboratoire.

On y distingue plusieurs types de structure. Citons entre autres :

- Structure du type  $SrK_2(PO_3)_4$  (5 représentants)
- Structure du type  $Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$  (9 représentants)
- Structure du type  $CuK_2(PO_3)_4$  (5 représentants)
- Structure du type  $PbK_2(PO_3)_4$  (forme haute température)
- Structure du type  $MgNa_2(PO_3)_4$
- Structure du type  $MgTe_2(PO_3)_4$  (forme basse température).

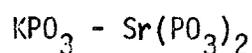
Cette liste est bien entendu, loin d'être restrictive.

La détermination des trois premiers types de structure constitue l'objet de notre travail.

Ce premier chapitre est consacré aux résultats fournis par l'étude des systèmes binaires et aux caractéristiques cristallographiques des composés (1-2) qui apparaissent dans ces systèmes.

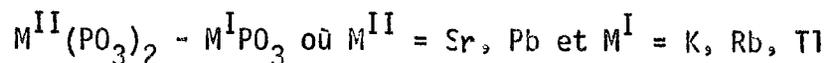
I - COMPOSES  $M^{II}M^I_2(PO_3)_4$  DU TYPE  $SrK_2(PO_3)_4$

$SrK_2(PO_3)_4$  est le seul composé défini qui apparaît dans le diagramme d'équilibre :



Ce diagramme est représenté par la *figure 2* où sont précisées les principales caractéristiques thermiques.

L'étude systématique des diagrammes binaires



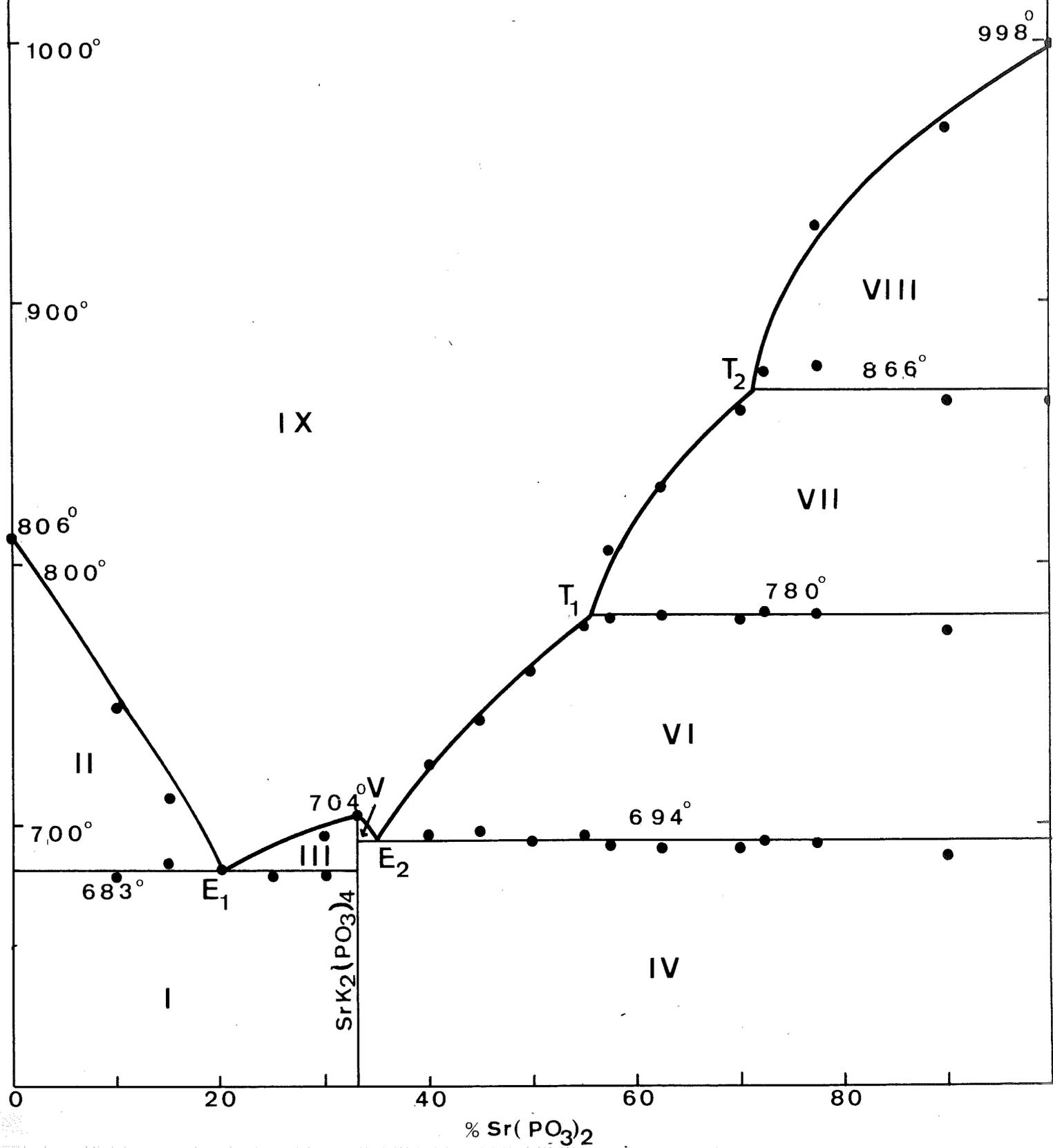
établit l'existence de toute une série de composés définis, isomorphes du sel  $SrK_2(PO_3)_4$  :

<u>Systeme</u>	<u>Composés définis</u>	<u>Références</u>
$Sr(PO_3)_2 - RbPO_3$	$SrRb_2(PO_3)_4$	M <sup>me</sup> MARTIN (1969)
$Sr(PO_3)_2 - TlPO_3$	$SrTl_2(PO_3)_4$	"
$Pb(PO_3)_2 - KPO_3$	$PbK_2(PO_3)_4$	"

A cette liste, il faut ajouter le sel  $Sr(NH_4)_2(PO_3)_4$ .

L'analyse chromatographique montre que tous ces composés sont des tétramétaphosphates. Ils cristallisent dans une maille quadratique centrée qui contient deux unités moléculaires  $Z = 2$ . Le groupe d'espace est  $I\bar{4} (S_4^2)$  (voir chapitre III).

fig:2 SYSTEME  $KPO_3 - Sr(PO_3)_2$



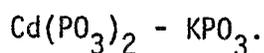
Le *tableau 1* rassemble les dimensions des mailles de tous ces composés.

TABLEAU 1

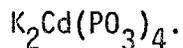
Formules	Mailles	
	a	c
$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	7,575	10,26
$\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$	7,445	10,17
$\text{SrRb}_2(\text{PO}_3)_4$	7,585	10,28
$\text{SrTl}_2(\text{PO}_3)_4$	7,608	10,25
$\text{PbK}_2(\text{PO}_3)_4^*$	7,445	10,17

II - COMPOSES  $M^{II}M^I_2(\text{PO}_3)_4$  DU TYPE  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$

La *figure 3* représente le diagramme d'équilibre :



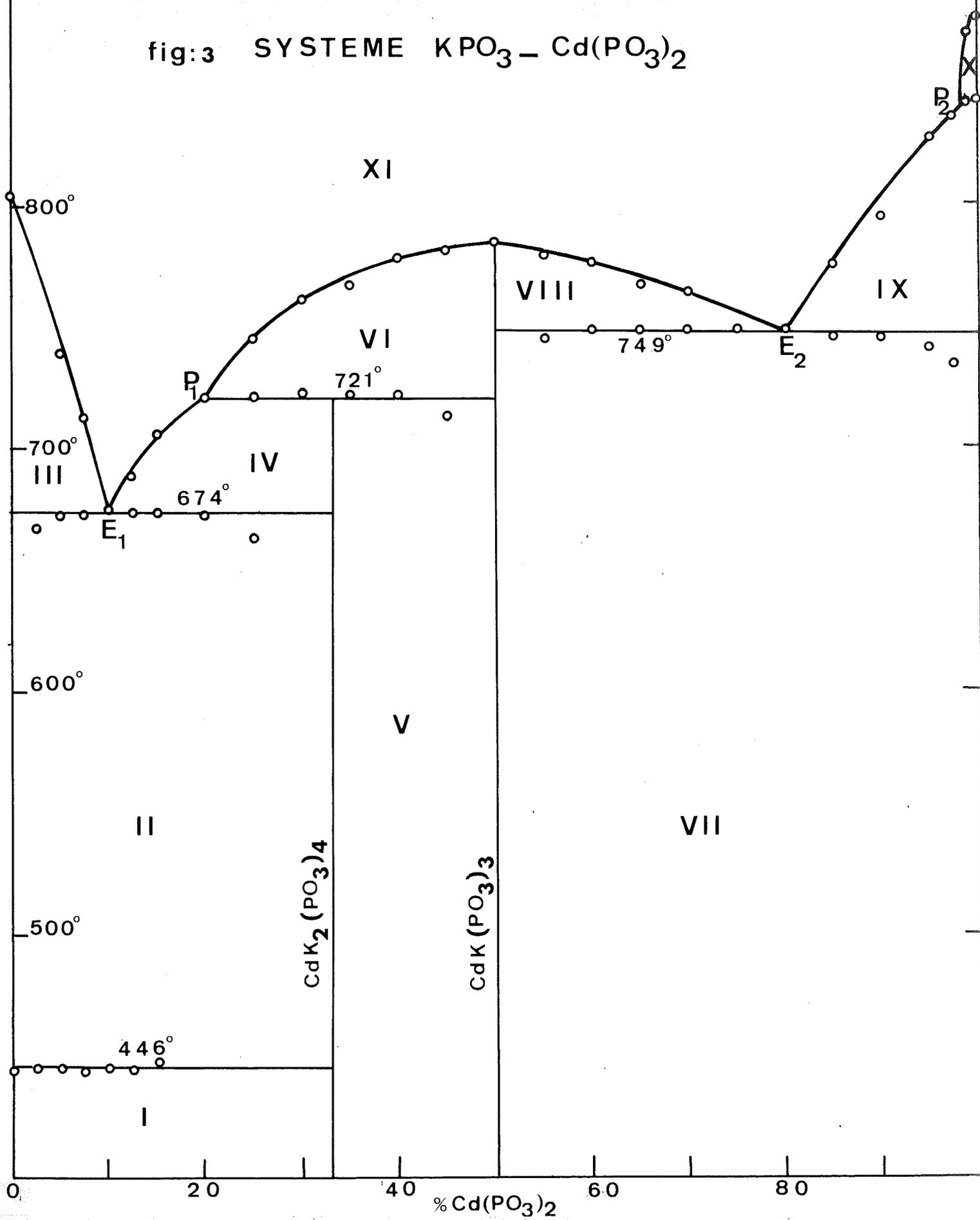
Elle met en évidence l'existence d'un composé mixte défini :



Les principales caractéristiques thermiques sont précisées sur le *graphique*.

\* Signalons l'existence d'une 2° forme (haute température) du sel de plomb-potassium qui cristallise dans une maille orthorhombique de dimensions :  $a = 14,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,61$ ,  $c = 9,235$ . Elle renferme 12 unités moléculaires. Il s'agit d'un polyphosphate.

fig:3 SYSTEME  $KPO_3 - Cd(PO_3)_2$



Là encore, nous pouvons dresser la liste des systèmes binaires et des composés définis isomorphes mis en évidence :

<u>Systemes binaires</u>	<u>Composés définis</u>	<u>Références</u>
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$	$\text{CdK}_2(\text{PO}_3)_4$	MERMET <i>et al.</i> (1969)
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{RbPO}_3$	$\text{CdRb}_2(\text{PO}_3)_4$	MERMET <i>et al.</i> (1969)
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{CsPO}_3$	$\text{CdCo}_2(\text{PO}_3)_4$	Mme AVERBUCH (1969)
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{RbPO}_3$	$\text{CaRb}_2(\text{PO}_3)_4$	HENRY (1969)
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{TlPO}_3$	$\text{MgTl}_2(\text{PO}_3)_4$	RAKOTOMAHANINA (1969)
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{RbPO}_3$	$\text{MgRb}_2(\text{PO}_3)_4$	" (1969)

L'analyse chromatographique montre que tous ces composés sont des polyphosphates à chaînes infinies. Ils ont même type de structure que les sels  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  et  $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ . Ils cristallisent dans une maille monoclinique qui contient quatre unités moléculaires par maille ( $Z = 4$ ). Le groupe d'espace est  $P 2_1/n (C_{2h}^5)$  (voir chapitre IV).

Le *tableau 2* rassemble les dimensions des mailles de ces composés.

TABLEAU 2

Formules	Mailles (Å)			β
	a	b	c	
Mn(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11	12	7,839	101°50'
Cd(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11,338	13,197	7,879	101°48'
Co(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11,22	12,80	7,72	101°0'
CdK <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11,20	13,06	7,782	101°85'
CdRb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11,38	13,19	7,87	101°94'
CdCs <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11,65	13,44	8,014	102°02'
CaRb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11,436	13,352	7,908	101°89'
MgTl <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11,209	12,823	7,761	102°22'
MgRb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11,603	13,195	7,735	101°15'

III - COMPOSES  $M^{II}M_2^{II}(PO_3)_4$  DU TYPE  $CuK_2(PO_3)_4$

$CuK_2(PO_3)_4$  apparaît dans le diagramme d'équilibre (fig. 4).

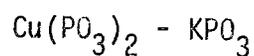
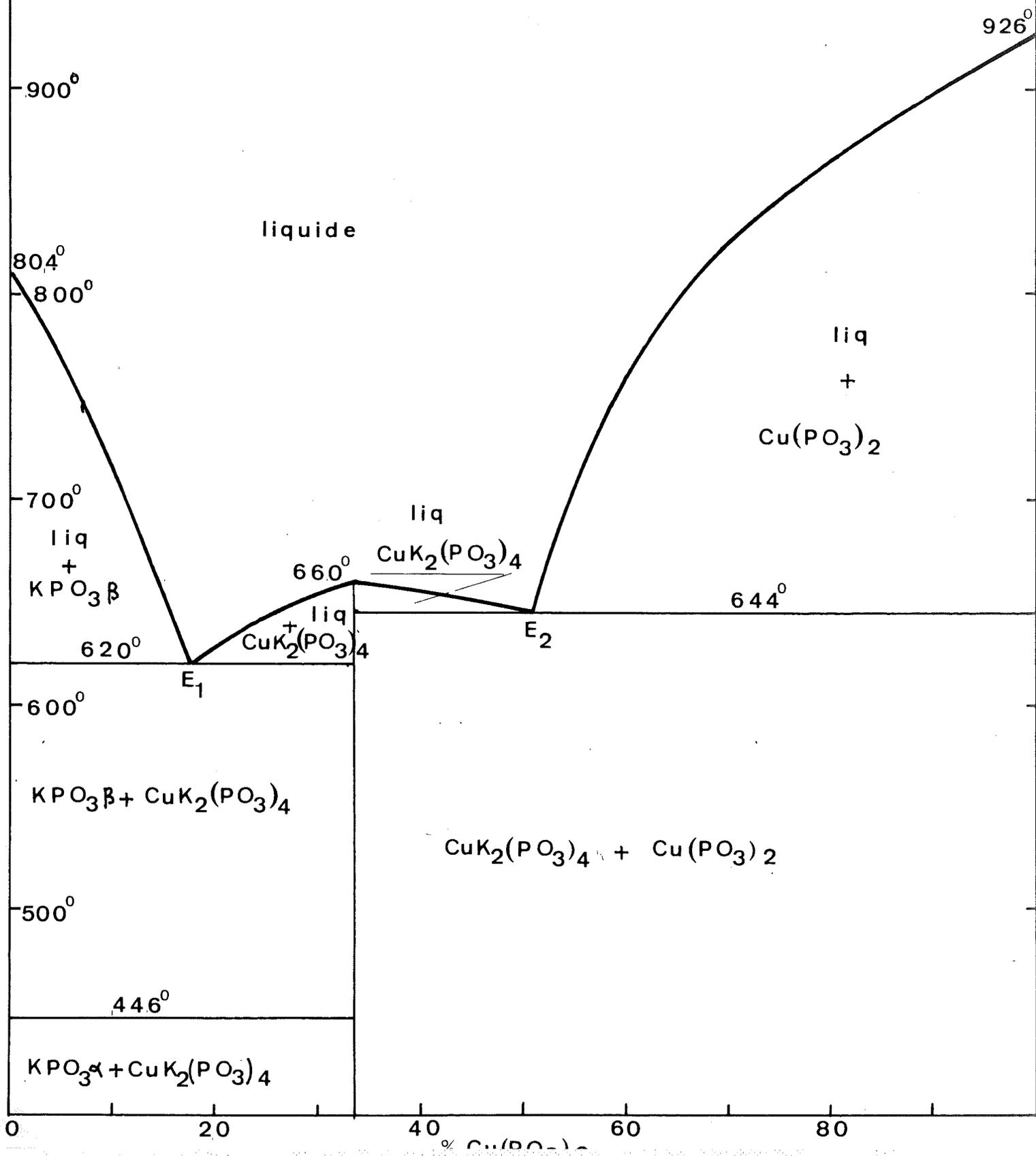


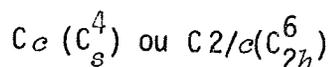
fig : 4 SYSTEME  $\text{KPO}_3 - \text{Cu}(\text{PO}_3)_2$



Les principales caractéristiques thermiques sont précisées sur la *figure*. L'étude des systèmes binaires suivants nous amène à mettre en évidence toute une série de composés supposés isomorphes de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

<u>Systèmes binaires</u>	<u>Composés définis</u>	<u>Références</u>
$\text{Cu}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$	$\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$	M <sup>lle</sup> LAUGT et al. (1967)
$\text{Co}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$	$\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$	M <sup>lle</sup> THONNERIEUX (1967)
$\text{Cu}(\text{PO}_3)_2 - \text{NaPO}_3$	$\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$	M <sup>lle</sup> LAUGT (1968)
$\text{Ni}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$	$\text{NiK}_2(\text{PO}_3)_4$	M <sup>lle</sup> MERMET (1968)
$\text{Cu}(\text{PO}_3)_2 - \text{AgPO}_3$	$\text{CuAg}_2(\text{PO}_3)_4$	M <sup>lle</sup> LAUGT (1968)

L'analyse chromatographique montre l'existence de chaînes de tétraèdres infinies. L'étude aux rayons X suggère l'isomorphie de ces composés. Ils cristallisent dans des mailles très voisines de celles des polyphosphates du type  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ . Elles sont monocliniques et renferment 4 unités moléculaires par maille ( $Z = 4$ ). Mais le groupe d'espace diffère (voir chapitre V).



Le *tableau 3* rassemble les formules et les dimensions des mailles de cette série de composés.

TABLEAU 3  
~~~~~

| Formules                       | Mailles (Å) |        |       | β       |
|--------------------------------|-------------|--------|-------|---------|
|                                | a           | b      | c     |         |
| $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  | 10,94       | 12,25  | 7,90  | 100°29' |
| $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ | 9,398       | 13,30  | 7,717 | 95°37'  |
| $\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$  | 11,11       | 12,58  | 7,627 | 102°53' |
| $\text{NiK}_2(\text{PO}_3)_4$  | 11,091      | 12,554 | 7,582 | 103°3'  |
| $\text{CuAg}_2(\text{PO}_3)_4$ | 9,522       | 13,18  | 7,771 | 95°31'  |

Remarques.

1) Nous remarquons dans le *tableau précédent* que les dimensions  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$  et  $\text{CuAg}_2(\text{PO}_3)_4$  diffèrent sensiblement des autres composés : de ce fait, il ne nous est pas encore possible d'affirmer avec certitude que ces composés sont isomorphes de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

2) Deux composés  $\text{ZnK}_2(\text{PO}_3)_4$  et  $\text{CdTl}_2(\text{PO}_3)_4$  ont des mailles voisines des composés précédents.

|                                |  |          |  |       |  |       |  |         |
|--------------------------------|--|----------|--|-------|--|-------|--|---------|
| $\text{ZnK}_2(\text{PO}_3)_4$  |  | $\alpha$ |  | $b$   |  | $c$   |  | $\beta$ |
|                                |  | 11,112   |  | 12,55 |  | 7,681 |  | 102°32' |
| $\text{CdTl}_2(\text{PO}_3)_4$ |  | 11,44    |  | 13,20 |  | 7,855 |  | 102°58' |

Il n'a pas encore été possible de décider, s'ils appartiennent au groupe de  $\text{CuK}_2$  ou au groupe de  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ .

§§§§§§§§§§

CHAPITRE II

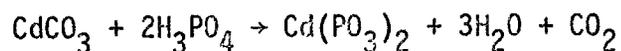
STRUCTURE CRISTALLINE DE Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

## INTRODUCTION

Deux méthodes peuvent être utilisées pour la préparation de monocristaux du polyphosphate de cadmium :

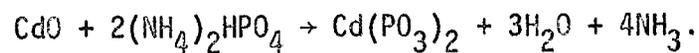
- La première signalée par *THILO et al.* consiste à introduire le carbonate ou l'oxyde de cadmium dans un excès d'acide orthophosphorique et à porter le mélange à une température de 450°C.

Le schéma réactionnel s'écrit



- Dans la seconde méthode, l'acide orthophosphorique est remplacé par du phosphate biammonique.

La cristallisation s'effectue à 450°C selon la réaction :

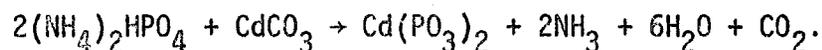


Les cristaux apparaissent sous forme de plaquettes rectangulaires ou losangiques.

Les poudres sont préparées par synthèse directe, en calcinant en deux temps le mélange



suivant la réaction :



Une première calcination est effectuée pendant quelques heures à des températures de l'ordre 300° à 400°C. Le produit est alors finement broyé et recuit durant quelques jours à des températures plus élevées.

L'analyse chromatographique montre l'existence de chaînes infinies  $(\text{PO}_3)_\infty$  \*.

---

\* Rappelons que le principe de cette technique est basé sur la diffusion d'un liquide à travers une matière poreuse, la vitesse de diffusion variant selon le poids de la molécule contenue dans ce liquide. Cette technique appliquée aux phosphates permet d'identifier les ortho-, pyro-, ... poly- et métaphosphates. (Ebel, 1951).

$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  cristallise dans une maille orthorombique de paramètres :

$$a = 9,607 \pm 0,003 \text{ \AA} ; b = 13,7 \pm 0,01 ; c = 7,037 \pm 0,003$$

Le nombre  $Z$  d'unités moléculaires contenu dans la maille doit être un multiple de 4, d'après le groupe d'espace. En outre, il doit conduire à un volume moléculaire habituellement rencontré pour ce type de composé (100 à 120  $\text{cm}^3$ ) : le nombre  $Z = 8$  satisfait aux conditions précédentes.

La présence du cation  $\text{Cd}^{++}$  de fort pouvoir diffusant suggère l'utilisation de la méthode de l'atome lourd pour la détermination du signe des facteurs de structure. Cependant, à cause de ce pouvoir diffusant de  $\text{Cd}^{++}$ , il est prévisible que la recherche des oxygènes à l'aide de synthèses de Fourier, s'avérera assez difficile car ils risquent d'être masqués par l'atome lourd.

D'où la nécessité d'utiliser les synthèses de Fourier-différence, la connaissance de la géométrie du groupement tétraédrique  $\text{PO}_4$ , et celle de la coordination probablement octaédrique de Cd.

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La technique de mesure utilisée était celle des films multiples sur chambre de Meissenberg avec la longueur d'onde du molybdène. La mesure des taches était faite visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité.

La rotation du cristal autour de l'axe  $\vec{c}$  permet de recueillir 57 réflexions du type  $h k 0$  ; la rotation autour de l'axe  $\vec{a}$ , 54 réflexions du type  $0 k l$ .

Les corrections de Lorentz-polarisation et  $\alpha_1, \alpha_2$  ont été faites. Par contre, les dimensions du cristal choisi étaient telles (0,1 x 0,1 mm) qu'aucune correction d'absorption n'était nécessaire. Ces données ont été complétées par les intensités d'un diagramme de poudre obtenu sur diffractomètre Philips Norelco avec la longueur d'onde du cuivre.

L'échantillon finement broyé, était dispersé dans du Nujol pour prévenir les effets d'orientation des cristaux. Dans ce dernier cas, les intensités étaient déterminées par pesée.

II - GROUPE D'ESPACE

Les indices  $h k l$  des réflexions observées sur les clichés de Weissenberg obéissent aux conditions suivantes :

$$h k 0 \quad \text{avec } h = 2n$$

$$0 k l \quad \text{avec } k = 2n$$

$$h 0 l \quad \text{avec } l = 2n$$

Elles conduisent sans ambiguïté au groupe d'espace

$$Pbca \quad \text{ou} \quad (D_{2h}^{15}).$$

Les positions équivalentes s'écrivent :

$$8c) \pm x, y, z ; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z} ; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z ; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z).$$

$$4b) 0, 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, 0, 0.$$

$$4a) 0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$$

III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

A - LOCALISATION DE L'ATOME LOURD DANS LE PLAN (ab)

1) Premières hypothèses de structure :

Pour localiser les 8 atomes de cadmium deux possibilités se présentent :

- soit les placer en positions spéciales (4b) et (4a),
- soit les placer en positions générales (8c).

Dans le premier cas, la contribution due cadmium pour toutes les raies du type (0 k l) avec  $k + l = 2n + 1$  doit être nulle.

Or, certaines intensités de ce type sont très fortes : elles sont donc incompatibles avec une contribution nulle de Cd.

Par la suite, nous avons supposé que tous les atomes occupent les positions générales (8c), hypothèse qui a été confirmée par l'étude de la projection Patterson suivante.

2) Projection de Patterson (0 0 1)

La projection de la fonction de Patterson suivant la direction  $\vec{c}$  s'écrit :

$$p(u, v) = \frac{1}{(ab)^2} \sum_h \sum_k I(hk0) \cos 2\pi (hu + kv)$$

Nous avons représenté sur la *figure 5* le résultat de cette sommation, pour un quart de la maille de Patterson. La symétrie autour du miroir placé en  $u = 1/4$  a été laissée en évidence pour une raison qui sera explicitée plus loin (B).

L'examen des composantes  $(u, v)$  des vecteurs interatomiques Cd-Cd, définis à partir des positions (8c) conduit à quatre solutions possibles pour la localisation de l'atome lourd dans la maille directe (fig. 6 ).

Les atomes Cd peuvent être en :

$$a) \begin{cases} x = 0 \\ y = 0,20 \end{cases}$$

de part et d'autre du plan de glissement  $y = 1/4$

$$b) \begin{cases} x = 0,25 \\ y = 0,20 \end{cases}$$

" " " "

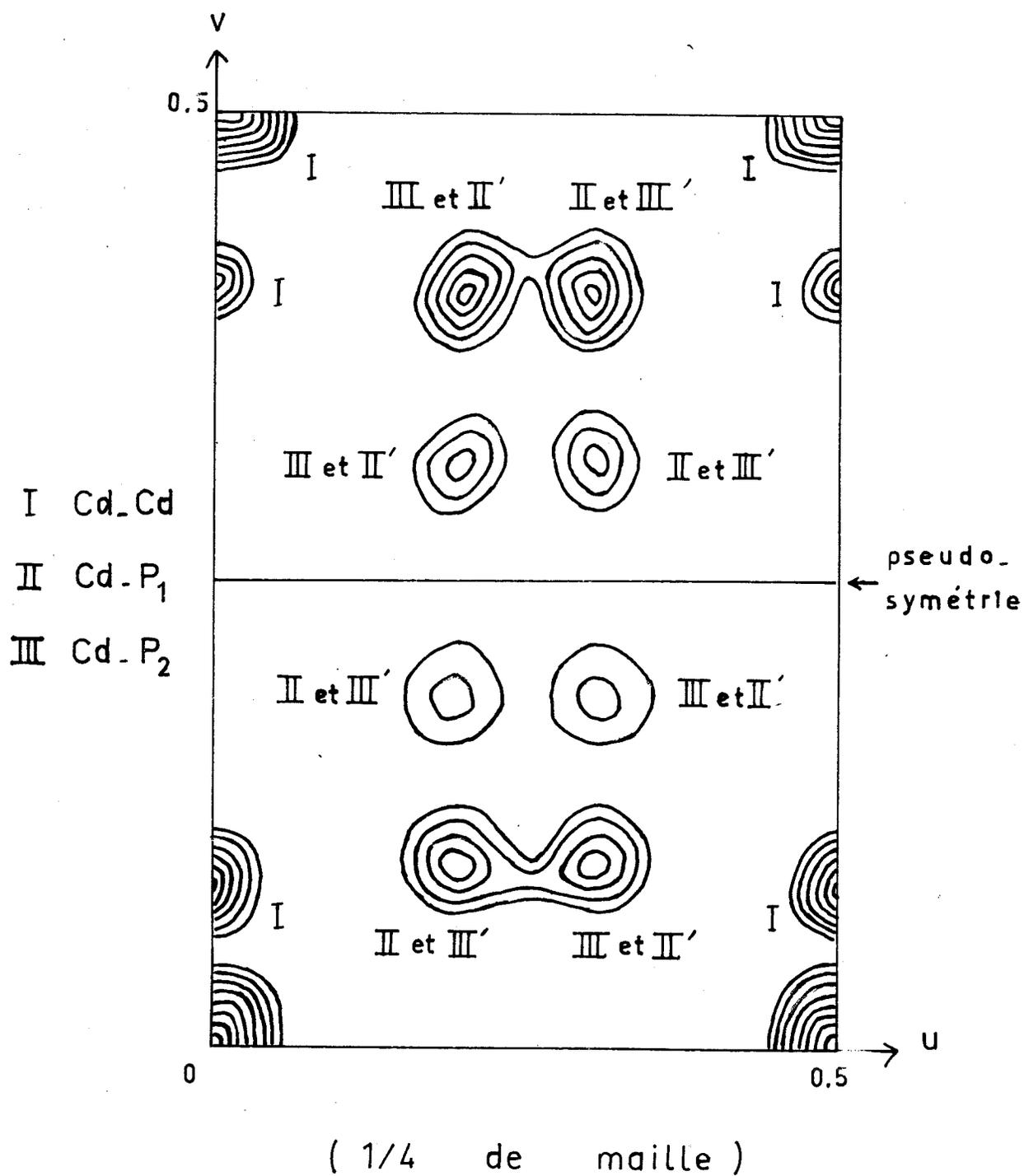
$$c) \begin{cases} x = 0,25 \\ y = 0,25 \end{cases}$$

autour de l'axe hélicoïdal  $2_1$  en  $x = 1/4$

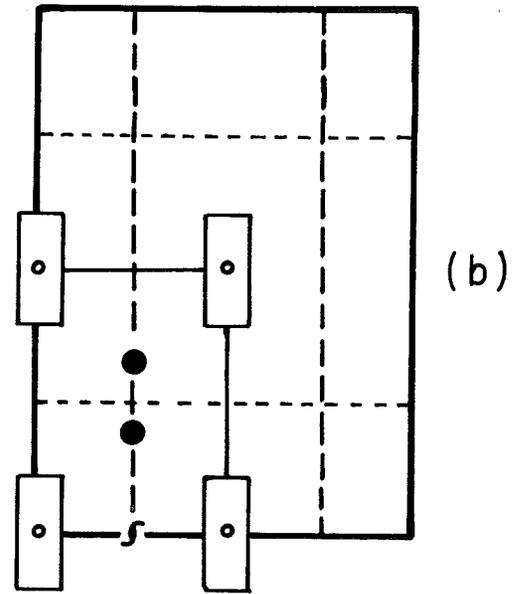
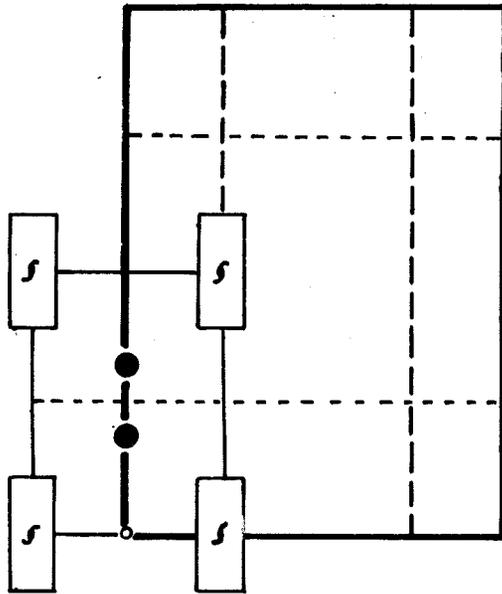
$$d) \begin{cases} x = 0 \\ y = 0,05 \end{cases}$$

autour du centre de symétrie.

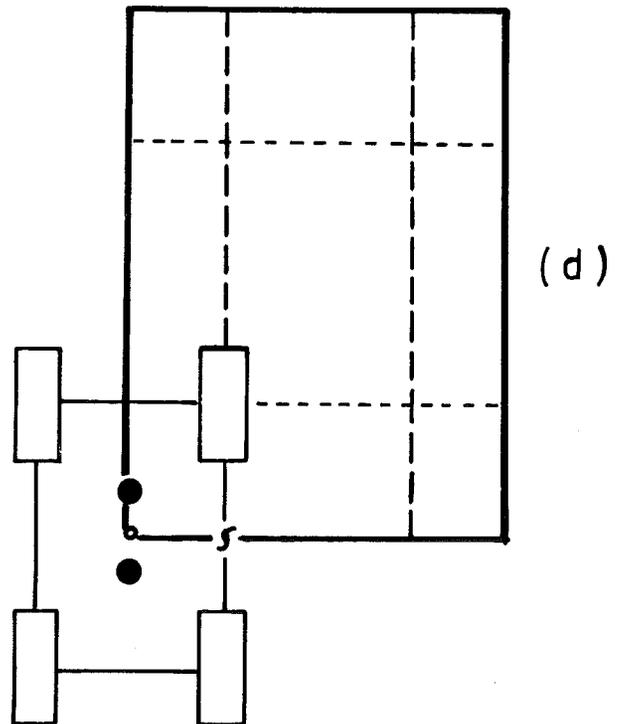
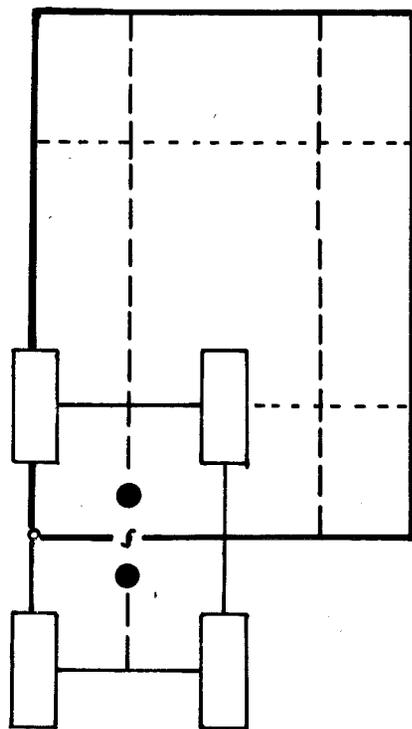
( Fig. 5 ) Projection de Patterson ( 001 )



Projections schématiques (001)  
des 4 possibilités de structure.



( Fig. 6 )



projection de 4 atomes de phosphore ● cadmium .

Les cas a) et b) sont indiscernables, l'origine de la maille pouvant être indifféremment sur le centre de symétrie ou sur l'axe  $2_1$  dans cette projection.

### B - PROJECTION DE FOURIER (0 0 1)

#### 1) Localisation des atomes de phosphore :

La méthode de l'atome lourd, qui consiste à attribuer le signe de la contribution de l'atome lourd au facteur de structure, nous a permis de calculer la projection de la densité électronique dans le plan (0 0 1) :

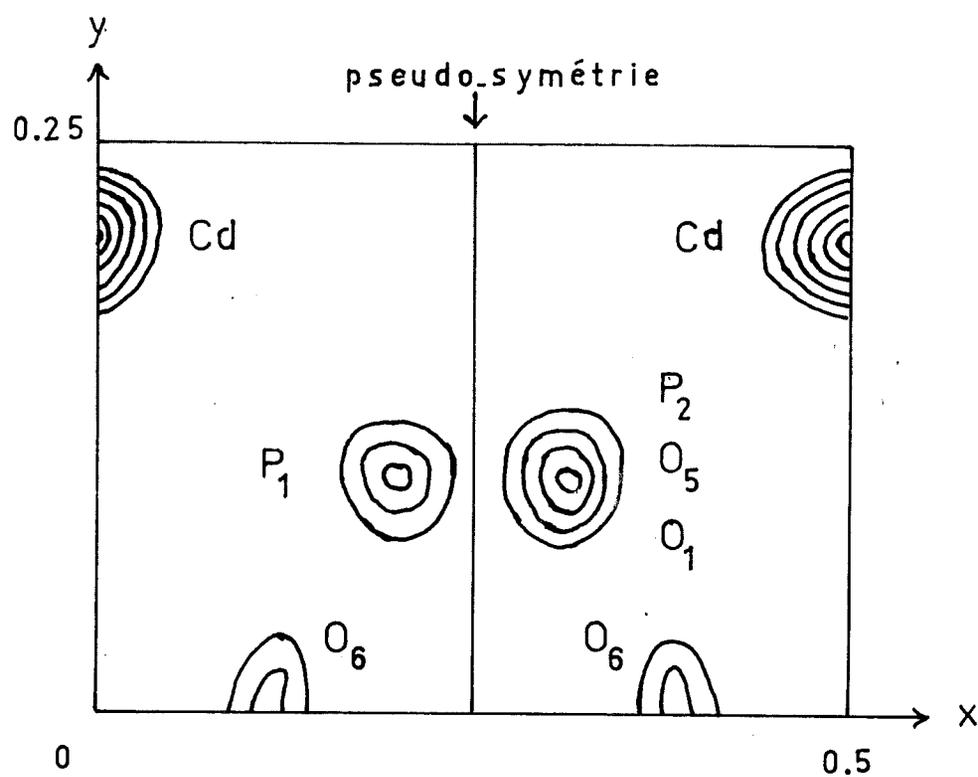
$$\rho(x, y) = \frac{1}{ab} \sum_h \sum_k F(hk0) \cos 2\pi (hx + ky)$$

La *figure 7* montre les deux sites de phosphore  $P_1$  et  $P_2$  mis en évidence par cette projection de Fourier :

$$\begin{cases} x_1 = 0,195 \\ y_1 = 0,105 \end{cases} \quad \begin{cases} x_2 = 0,305 \\ y_2 = 0,105 \end{cases}$$

Pour les différents cas envisagés précédemment, il apparaît que les chaînes de tétraèdres peuvent se développer :

( Fig. 7 ) Projection de Fourier ( 0 0 1 )



( 1/8 de maille )

- a) suivant la petite dimension  $c = 7,04 \text{ \AA}$  autour des axes  $z_1$ ,
- b) autour des centres de symétrie,
- c) le long des plans de glissement  $y = \frac{1}{4}$  en  $X = 0,5$
- d) le long des plans de glissement  $y = \frac{1}{4}$  en  $X = 0,25$

2) Etude de la pseudo-symétrie du motif

On peut constater sur la *figure 7*, l'existence d'une pseudo-symétrie entre les projections  $(x,y)$  des atomes  $P_1$  et  $P_2$  :  $P_2$  semble être symétrique de  $P_1$  par rapport au pseudo-miroir perpendiculaire à  $Ox$  en  $x = \frac{1}{4}$ . Cette propriété se généralise pour l'ensemble de la structure par le raisonnement développé ci-dessous.

La projection  $(0\ 0\ 1)$  de la densité électronique au point  $(xy)$ , peut s'écrire sous la forme :

$$\rho(x,y) = \frac{4}{ab} \left( \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=2n}^{\infty} F_{hk0} \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky \right. \\ \left. - \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=2n+1}^{\infty} F_{hk0} \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky \right)$$

Nous voulons lui comparer la densité électronique au point  $(\frac{1}{2}-x, y)$ . Sachant que les réflexions  $(hko)$  n'existent que pour  $h=2n$ , nous obtenons :

$$\rho(\frac{1}{2}-x, y) = \frac{4}{ab} \left( \sum_{h_0}^{\infty} \sum_{k=2n}^{\infty} F_{hko} \cos 2\pi h x \cdot \cos 2\pi k y \right. \\ \left. + \sum_{h_0}^{\infty} \sum_{k=2n+1}^{\infty} F_{hko} \sin 2\pi h x \cdot \sin 2\pi k y \right)$$

Donc théoriquement les deux quantités  $\rho(x, y)$  et  $\rho(\frac{1}{2}-x, y)$  sont différentes. L'expérience montre qu'elles sont à peu près égales. En effet, si l'on considère les réflexions observées avec  $k=2n+1$  dans le plan  $(0 0 1)$  : elles sont à la fois peu nombreuses et très faibles. Il résulte de ce fait, que leur contribution à la sommation de Fourier est aussi très faible.

Nous pouvons donc écrire approximativement :

$$\rho(\frac{1}{2}-x, y) \approx \frac{4}{ab} \left( \sum_{h_0}^{\infty} \sum_{k=2n}^{\infty} F_{hko} \cos 2\pi h x \cdot \cos 2\pi k y \right) \approx \rho(x, y)$$

Cette relation entraîne bien une pseudo-symétrie autour d'un miroir  $(100)$  placé en  $x = \frac{1}{4}$ .

Remarques

Dans la maille de Patterson représentée (fig. 5) le pic Cd-P situé par exemple en  $(u = 0,305, v = 0,1)$  s'interprète à la fois comme un pic Cd-P<sub>2</sub> et comme un pic Cd-P<sub>1</sub>' symétrique de Cd-P<sub>1</sub> ( $u = 0,195, v = 0,1$ ).

Par ailleurs, une pseudo-symétrie des pics de Patterson apparaissant autour du pseudo-miroir  $v = \frac{1}{4}$ , se justifie pour les mêmes raisons que celles exposées plus haut .

C - DETERMINATION DES PARAMETRES Z

1) Projection de Patterson (100)

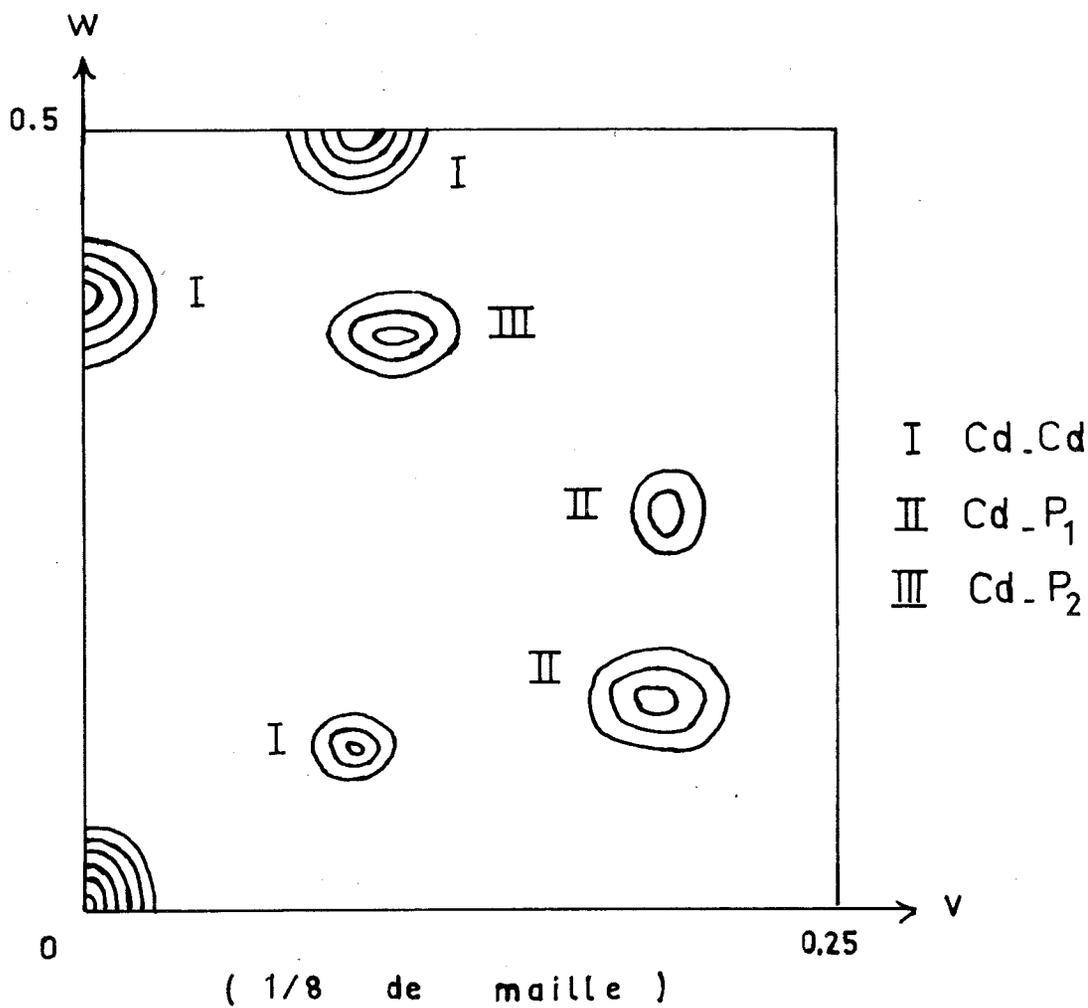
Elle s'écrit :

$$p(u,w) = \frac{1}{(bc)^2} \sum_k \sum_l I(Ok_l) \cos 2\pi(kv+lw)$$

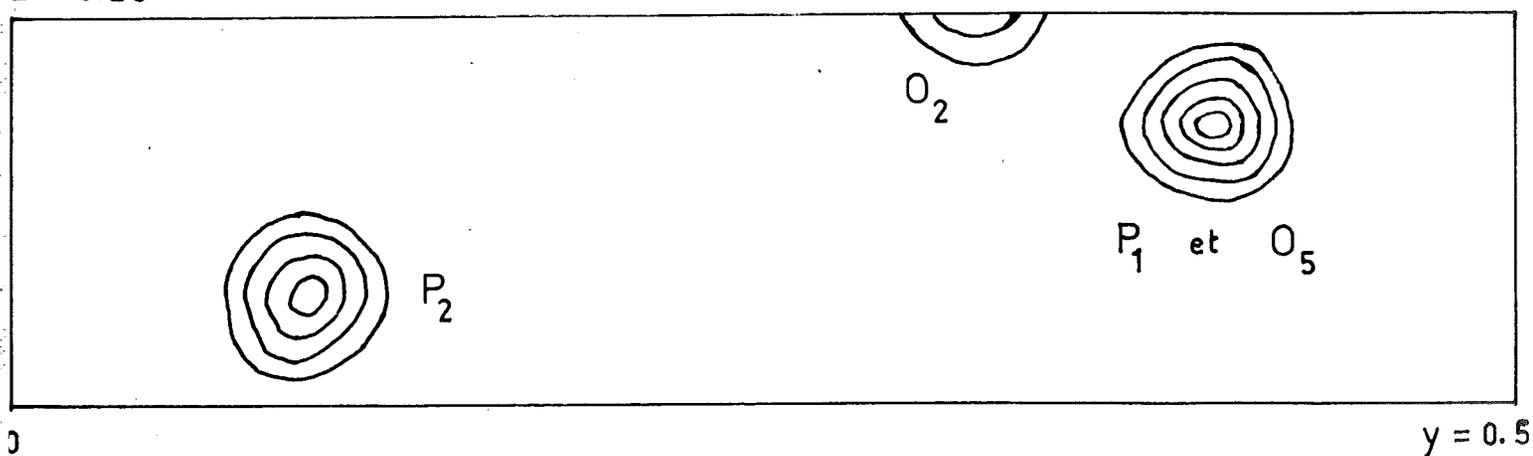
L'étude de cette projection (fig.8 ) nous a conduit à la détermination des paramètres  $z$  des atomes Cd et a confirmé les paramètres  $y$  :

$$y = 0,20 \quad \text{ou} \quad y = 0,05$$
$$z = 0,05 \quad \text{ou} \quad \text{équivalents.}$$

( Fig. 8 ) Projection de Patterson (100)



Z = 0.25



( Fig. 8' ) Projection de Fourier-différence (100)

Cependant un calcul approché de la distance interatomique Cd-Cd dans le cas (d) aboutit à une valeur de 1,6 Å inacceptable. Nous abandonnons par conséquent la possibilité de structure qui plaçait les atomes de cadmium autour des centres de symétrie.

## 2) Projection de Fourier (1 0 0)

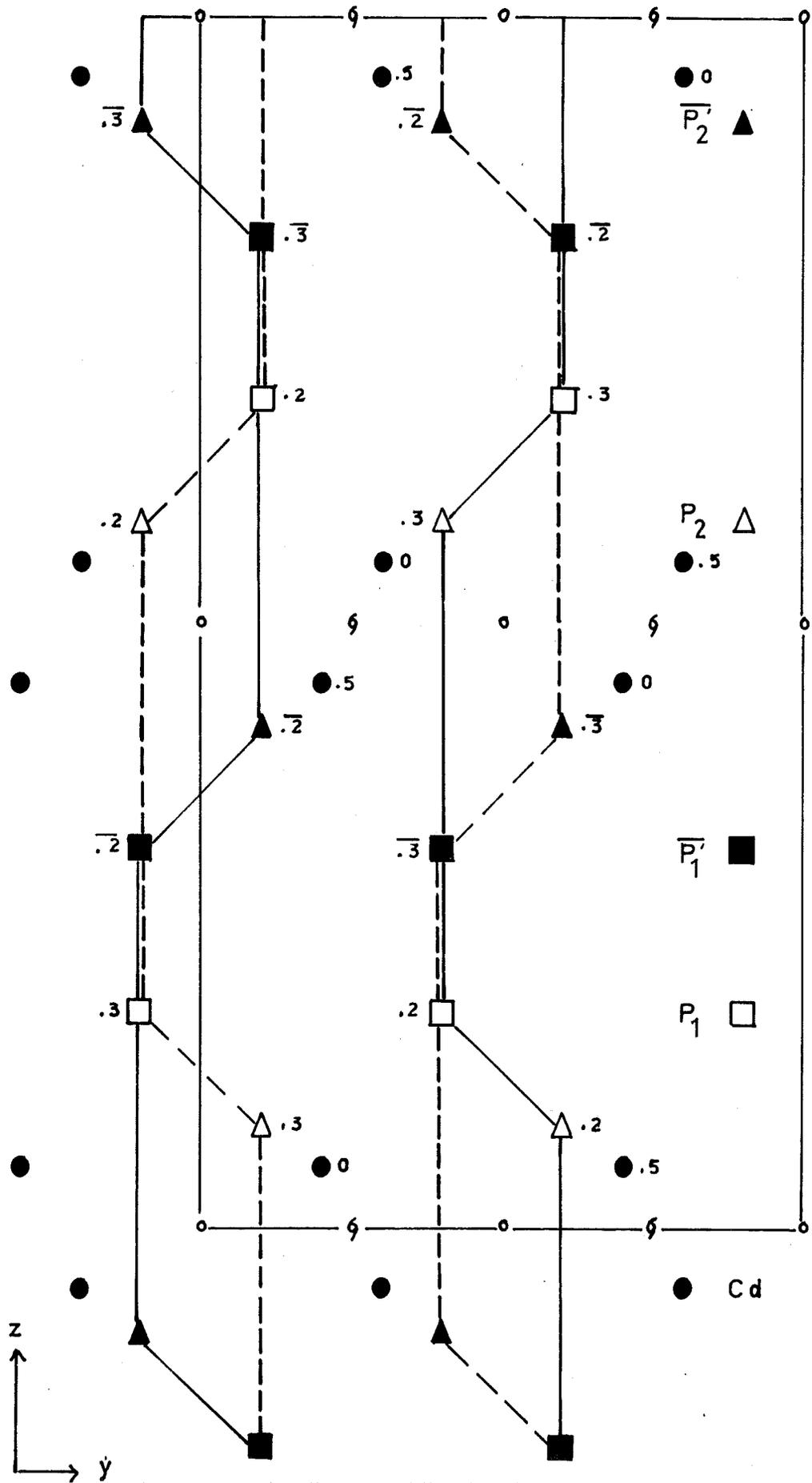
Nous avons réalisé dans le plan (1 0 0) une projection de Fourier-différence. Celle-ci est obtenue en retirant des facteurs de structure la contribution des 8 atomes de cadmium.

La *figure 8* indique les positions de  $P_1$  et  $P_2$  en

$$\begin{cases} y_1 = 0,40 \\ z_1 = 0,18 \end{cases} \quad \begin{cases} y_2 = 0,1 \\ z_2 = 0,075 \end{cases}$$

Divers essais d'affinement, effectués avec les valeurs paramétriques approchées  $x, y, z$  des atomes Cd, P et  $P_2$ , nous ont amené à rejeter les possibilités de structure (b) et (c). La *figure 9* représente la projection schématique (1 0 0) des "chaines de phosphore" entourées par les atomes de cadmium. On peut remarquer la superposition en projection des chaînes qui se déduisent l'une de l'autre par centro-symétrie.

( Fig.9 ) Projection schématique (100) des chaînes .



## D - DETERMINATION DES ATOMES D'OXYGENE

### 1) Difficultés rencontrées

La localisation des atomes d'oxygène s'est avérée difficile pour les quatre raisons suivantes :

- le fort pouvoir diffusant des cations  $\text{Cd}^{++}$  qui masquent ainsi les oxygènes sur les projections de Fourier,
- la superposition des projections  $(x, y)$  des atomes de phosphore et d'oxygène appartenant à la même chaîne,
- la superposition  $(y, z)$  de plusieurs atomes appartenant à des chaînes différentes,
- l'existence d'un pseudo miroir en  $x = \frac{1}{4}$ .

L'interprétation de projection de Fourier (0 0 1) et de projections de Fourier-différence (1 0 0) a permis cependant de situer très grossièrement quelques atomes d'oxygène. Par exemple :

- $O_6$  ( $x \approx 0,11$ ,  $y \approx 0$ ) sur la projection (0 0 1)
- $O_2$  ( $y \approx 0,32$   $z \approx 0,25$ ) sur la projection (1 0 0).

Pour les localiser tous, il a fallu faire appel à une méthode basée sur d'autres informations connues telles que : la géométrie des groupements  $PO_4$  et les valeurs des liaisons interatomiques Cd-O, P-O et O-O.

## 2) Utilisation de la géométrie des groupements $PO_4$

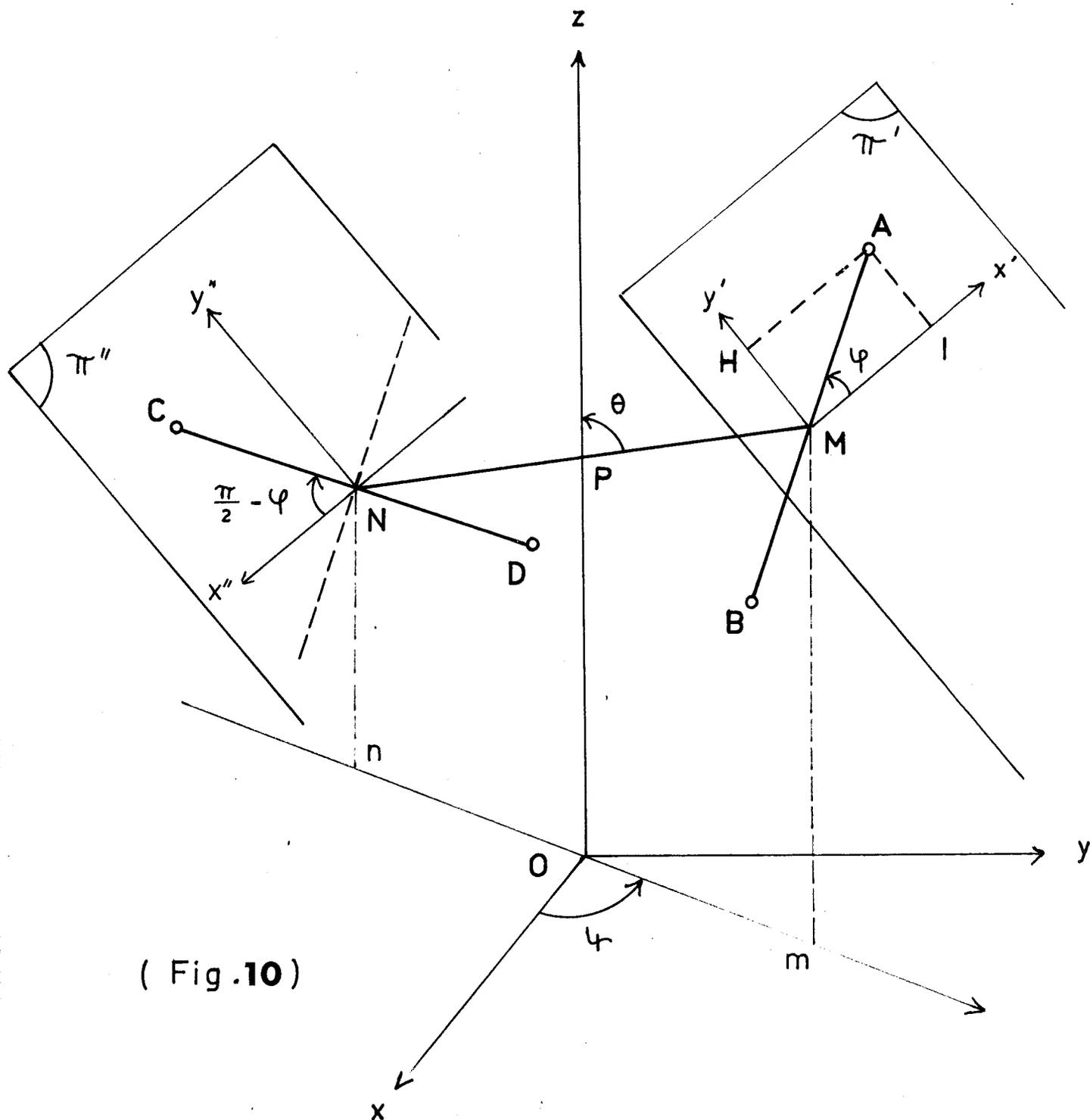
Dans une première approximation, on suppose que chaque tétraèdre  $PO_4$  est régulier et que l'atome P se place au centre de gravité. Les coordonnées de P étant fixées, le tétraèdre  $PO_4$  admet 3 degrés de liberté, à savoir les 3 angles d'Euler qui caractérisent la rotation du tétraèdre autour de son centre de gravité.

Un tétraèdre régulier est mis en évidence sur *la figure 10* par ses arêtes orthogonales AB et CD et la droite NM joignant leurs milieux (c'est-à-dire leur perpendiculaire commune).

Leur centre de gravité P est situé sur cette droite et sur l'axe  $Oz$  vertical du système de référence ( $Oxyz$ ).

- L'angle  $\theta = (\vec{Pi}, \vec{Oz})$  appelé angle de nutation, représente la rotation du tétraèdre dans un plan vertical passant par Pi.

Tétraèdre régulier ABCD repéré par  
 les angles d'Euler  $\theta, \varphi, \varphi$ .



( Fig.10 )

- L'angle  $\psi = (\vec{Ox}, \vec{Om})$  correspond à la rotation du tétraèdre autour de  $Oz$ , donc à une précession.

- L'angle  $\phi = (\vec{Mx'}, \vec{MA})$  repère l'arête AB dans le plan  $M'$  perpendiculaire à PM. Il définit donc la rotation propre du tétraèdre autour de son axe NM.

La relation vectorielle suivante conduit aux coordonnées de A et par suite à celles de B, C et D.

$$\vec{OA} = \vec{OP} + \vec{PM} + \vec{MI} + \vec{MH}$$

$\vec{MI}$  et  $\vec{MH}$  étant les projections du vecteur MA sur les axes de repère  $Ox', Oy'$  dans le plan  $\Pi'$ .

Si le tétraèdre a pour côté  $2a$  :

$$|\vec{MA}| = a \quad \text{et} \quad M|\vec{PM}| = \frac{a}{\sqrt{2}} = b$$

Nous obtenons avec ces notations :

$$x_A = b \sin\theta \cos\psi - a \cos\phi \sin\psi - a \cos\theta \cos\psi \sin\phi$$

$$y_A = b \sin\theta \sin\psi - a \cos\phi \cos\psi - a \cos\theta \sin\psi \sin\phi$$

$$z_A = z_p + b \cos\theta + a \sin\phi \sin\theta.$$

Le point B est défini de la même manière en changeant  $\phi$  en  $\Pi + \phi$  :

$$x_B = b \sin \theta \cos \psi + a \cos \phi \sin \psi + a \cos \theta \cos \psi \sin \phi$$

$$y_B = b \sin \theta \sin \psi - a \cos \phi \cos \psi + a \cos \theta \sin \psi \sin \phi$$

$$z_B = z_p + b \cos \theta - a \sin \phi \sin \theta$$

Les coordonnées de C s'obtiennent à partir des premières formules par les transformations de :

$\theta$  en  $\Pi - \theta$ ,  $\psi$  en  $\Pi + \psi$  et  $\phi$  en  $\Pi - \phi$

$$x_C = -b \sin \theta \cos \psi + a \sin \phi \sin \psi - a \cos \theta \cos \psi \cos \phi$$

$$y_C = -b \sin \theta \sin \psi - a \sin \phi \cos \psi - a \cos \theta \sin \psi \cos \phi$$

$$z_C = z_p - b \cos \theta + a \cos \phi \sin \theta.$$

Le point D est déterminé à partir des coordonnées précédentes par le changement de  $\phi$  en  $\Pi + \phi$  .:

$$x_D = -b \sin \theta \cos \psi - a \sin \phi \sin \psi + a \cos \theta \cos \psi \cos \phi$$

$$y_D = -b \sin \theta \sin \psi + a \sin \phi \cos \psi + a \cos \theta \sin \psi \cos \phi$$

$$z_D = z_p - b \cos \theta - a \cos \phi \sin \theta$$

### 3) Utilisation des liaisons interatomiques

On considère deux tétraèdres  $T_1$  et  $T_2$  identiques au précédent, liés entre eux par un oxygène.

La méthode consiste à faire tourner  $T_1$  et  $T_2$  autour de leurs centres  $P_1$  et  $P_2$  jusqu'à ce que les six oxygènes viennent à des distances convenables des cations.

Plus précisément :

- Les deux oxygènes de "liaison" de  $T_1$  par exemple, doivent être placés à une distance de 1,55 Å en moyenne de l'atome de phosphore  $P_2$  du tétraèdre  $T_2$  et du phosphore  $P'_2$  du deuxième tétraèdre  $T'_2$  voisin de  $T_1$ .

- Les deux autres oxygènes, dits "libres" de  $T_1$  doivent venir à une distance de l'ordre 2,35 Å des atomes de cadmium.

Une recherche systématique des positions obéissant à de telles conditions a été effectuée par la calculatrice CAE 510.

#### IV - AFFINEMENT ET RESULTATS

Les neuf sites cristallographiques de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  et le coefficient de normalisation des facteurs de structure observés et calculés fournissent un nombre total de 28 paramètres à affiner.

Pour l'affinement de la structure, nous avons utilisé un programme établi par M. Bassi. Ce programme, basé sur la méthode des moindres carrés, consiste à minimiser la fonction résiduelle :

$$R = \frac{\sum (F_{obs}^2 - F_{cal}^2)^2}{\sum (F_{obs})^2}$$

Les données expérimentales des couches  $(hko)$  et  $(okl)$  nous amènent à la répartition atomique consignée dans le *tableau 4* ( $\sigma$  est l'écart quadratique moyen calculé sur chaque paramètre de position).

Les coordonnées des six atomes d'oxygène, obtenues par la méthode décrite précédemment, n'ont pas varié de plus de 2/100 de maille après leur affinement.

Les facteurs de véracité sur les facteurs de structure F sont :

R = 9% sur la couche  $(okl)$  - (48 réflexions)

R = 10% sur la couche  $(hko)$  - (54 réflexions).\*

---

\* Etant donné le nombre limité de nos observations, nous n'avons pas fait de correction de température.

TABLEAU 4  
~~~~~

	X $\sigma_x$	Y $\sigma_y$	Z $\sigma_z$
Cd	-0,0090 0,0007	0,2055 0,0004	0,0558 0,0009
P <sub>1</sub>	0,2130 0,0016	0,3970 0,0017	0,1780 0,0029
P <sub>2</sub>	0,3200 0,0017	0,4040 0,0018	0,5870 0,0028
O <sub>1</sub>	0,288 0,005	0,376 0,004	0,007 0,008
O <sub>2</sub>	0,089 0,005	0,331 0,004	0,237 0,015
O <sub>3</sub>	0,396 0,005	0,317 0,004	0,621 0,008
O <sub>4</sub>	0,153 0,005	0,397 0,004	0,645 0,008
O <sub>5</sub>	0,291 0,005	0,409 0,004	0,350 0,008
O <sub>6</sub>	0,125 0,005	0,490 0,004	0,127 0,008

TABLEAU 5

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$
0	2	0	2,41	-1,94	3	1	1	1,46	1,54	4	3	0	0,81	-0,96
1	1	1	0,34	0,21	2	0	2	1,89	2,00	1	6	1	0,02	-0,03
0	2	1	0,28	0,05	2	4	0	3,11	3,09	1	5	2	0,40	-0,47
2	0	0	0,98	0,89	2	1	2	1,16	1,15	3	3	2	1,34	1,58
2	1	0	0,56	0,56	2	2	2	1,66	-1,67	2	6	0	1,94	1,92
1	2	1	0,57	-0,37	1	5	1	2,36	2,37	1	3	3	1,13	-1,13
2	2	0	3,30	-3,65	3	3	1	1,81	-1,82	4	3	1	0,44	-0,44
2	1	1	0,88	0,92	0	4	2	1,02	1,02	3	5	1	2,17	2,15
1	3	1	2,08	-2,15	2	3	2	0,51	0,48	4	0	2	2,11	2,10
0	0	2	1,89	1,96	4	0	0	2,24	2,11	2	6	1	0,62	-0,61
2	2	1	1,09	-1,09	3	1	2	1,28	-1,59	2	5	2	0,39	-0,39
0	4	0	1,26	-1,25	0	6	0	0,56	-0,54	4	4	0	0,52	0,52
2	3	0	0,18	-0,21	4	2	0	2,35	-2,25	4	1	2	0,10	0,10
1	0	2	1,82	-2,03	2	5	1	0,77	0,74	0	6	2	0,04	0,05
1	1	2	1,66	-1,74	1	1	3	0,91	0,87	2	3	3	0,09	0,10
0	2	2	1,81	-1,83	4	1	1	0,05	-0,05	4	2	2	1,62	-1,84
0	4	1	1,33	1,13	3	2	2	0,23	-0,22	1	4	3	0,11	-0,13
2	3	1	0,59	-0,55	3	4	1	0,02	-0,02	4	4	1	1,04	1,18
1	2	2	0,51	-0,57	0	2	3	2,54	-2,69	1	7	1	2,27	-2,16
1	4	1	0,84	0,47						5	1	1	0,41	0,39

TABLEAU 6

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>o</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>o</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$
2	0	0	1,06	0,89	6	9	0	0,68	-0,37
2	1	0	0,58	0,56	6	10	0	2,23	2,21
2	6	0	1,78	1,92	6	12	0	1,74	-1,55
2	8	0	2,06	-2,26	6	14	0	1,17	1,03
2	10	0	0,88	0,84	8	0	0	1,09	1,27
2	12	0	2,02	-2,03	8	1	0	0,76	0,94
2	14	0	2,01	1,89	8	2	0	1,68	-1,66
4	0	0	1,94	2,11	8	3	0	0,61	-0,38
4	2	0	2,30	-2,25	8	4	0	1,74	1,65
4	3	0	0,96	-0,96	8	6	0	1,07	1,04
4	4	0	0,66	0,52	8	8	0	1,25	-1,07
4	6	0	0,80	-0,65	8	9	0	0,70	-0,78
4	7	0	0,46	0,37	8	10	0	1,02	1,03
4	8	0	1,07	-1,06	8	11	0	0,85	0,76
4	10	0	1,82	1,83	8	12	0	1,43	-1,58
4	11	0	0,69	0,69	8	14	0	1,30	1,34
4	12	0	2,18	-2,18	10	0	0	2,13	2,44
4	14	0	1,10	1,18	10	1	0	0,58	0,72
6	0	0	2,24	2,43	10	2	0	1,16	-1,30
6	1	0	1,09	0,92	10	3	0	0,99	-1,28
6	2	0	1,36	-1,35	10	10	0	1,84	1,65
6	4	0	0,77	0,60	12	0	0	0,72	0,82
6	6	0	0,50	-0,73	12	1	0	1,24	1,38
6	8	0	0,94	-0,83	12	2	0	1,41	-1,33

TABLEAU 7

<i>o k l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	<i>o k l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$
0 2 0	1,82	-1,94	0 12 3	1,20	-1,02
0 4 0	1,39	-1,25	0 16 3	0,77	-0,82
0 6 0	0,61	-0,54	0 18 3	1,66	1,64
0 8 0	0,95	-0,94	0 2 4	1,12	-1,00
0 10 0	4,04	4,07	0 4 4	0,47	0,29
0 12 0	1,21	-1,16	0 6 4	0,62	0,63
0 16 0	0,82	-1,04	0 12 4	0,93	-0,81
0 20 0	1,58	1,67	0 2 5	1,37	-1,40
0 4 1	1,46	1,14	0 4 5	0,98	1,09
0 6 1	1,24	-1,12	0 6 5	1,64	-1,77
0 8 1	0,60	0,76	0 8 5	1,98	2,17
0 16 1	0,60	-0,70	0 10 5	0,74	-0,78
0 0 2	2,05	1,96	0 14 5	0,77	0,69
0 0 4	0,38	-0,75	0 16 5	1,65	-1,56
0 0 6	0,49	-0,75	0 18 5	1,90	1,65
0 0 8	1,39	-1,43	0 2 6	0,89	1,07
0 0 10	1,09	-1,21	0 8 6	0,90	1,06
0 2 2	2,01	-1,83	0 4 7	1,57	1,51
0 4 2	0,98	1,02	0 6 7	1,69	-1,61
0 8 2	1,01	-0,83	0 14 7	0,85	0,77
0 10 2	1,25	1,43	0 16 7	1,16	-1,15
0 12 2	1,81	-1,81	0 2 8	0,84	1,21
0 14 2	1,68	1,27	0 10 8	1,70	-1,55
0 2 3	2,61	-2,69	0 12 8	1,30	1,36
0 4 3	2,15	2,18	0 2 10	0,98	1,16
0 6 3	2,06	-1,77	0 8 10	0,90	0,92
0 8 3	2,27	2,11	0 10 10	0,92	-1,03

TABLEAU 8

$O_6-O_5 = 2,50 \text{ \AA}$	$O_5-O_2 = 2,35$	$P_1-O_1 = 1,43$
$O_6-O_1 = 2,37$	$O_5-O_1 = 2,46$	$P_1-O_5 = 1,43$
$O_6-O_2 = 2,34$	$O_1-O_2 = 2,58$	$P_1-O_2 = 1,55$
		$P_1-O_6 = 1,57$

$O_1P_1O_2 = 119^\circ 52'$	$O_1P_1O_6 = 104^\circ 19'$
$O_2P_1O_5 = 104^\circ 4'$	$O_2P_1O_6 = 97^\circ 19'$
$O_5P_1O_6 = 112^\circ 51'$	$O_5P_1O_1 = 118^\circ 34'$

$O_6-O_5 = 2,52$	$O_5-O_3 = 2,50$	$P_2-O_3 = 1,42$
$O_6-O_4 = 2,64$	$O_5-O_4 = 2,47$	$P_2-O_4 = 1,66$
$O_6-O_3 = 2,65$	$O_3-O_4 = 2,58$	$P_2-O_5 = 1,69$
		$P_2-O_6 = 1,57$

$O_3P_2O_5 = 106^\circ$	$O_5P_2O_6 = 101^\circ$
$O_3P_2O_4 = 113^\circ$	$O_3P_2O_6 = 124^\circ$
$O_4P_2O_6 = 109^\circ$	$O_4P_2O_5 = 95^\circ$

$P_1O_5P_2 = 157^\circ$	$(P_1P_2 = 3,06)$
$P_1O_6P_2 = 127^\circ$	$(P_1P_2 = 2,82)$

Note

- Les distances sont évaluées avec une erreur relative probable de 3 à 4%.  
Les angles avec une erreur de 3 à 6%,

Le facteur de confiance de 7% obtenu avec les réflexions ( $hkl$ ) du diagramme de poudre confirme pleinement le modèle proposé (tableau 5).

Les listes des facteurs de structure calculés et observés sont inscrites dans les *tableaux* 6, 7.

#### V - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure du polyphosphate de cadmium est représentée en projection :

- dans le plan (001) sur la *figure* 11
- dans le plan (100) sur la *figure* 12, où une seule chaîne est dessinée.

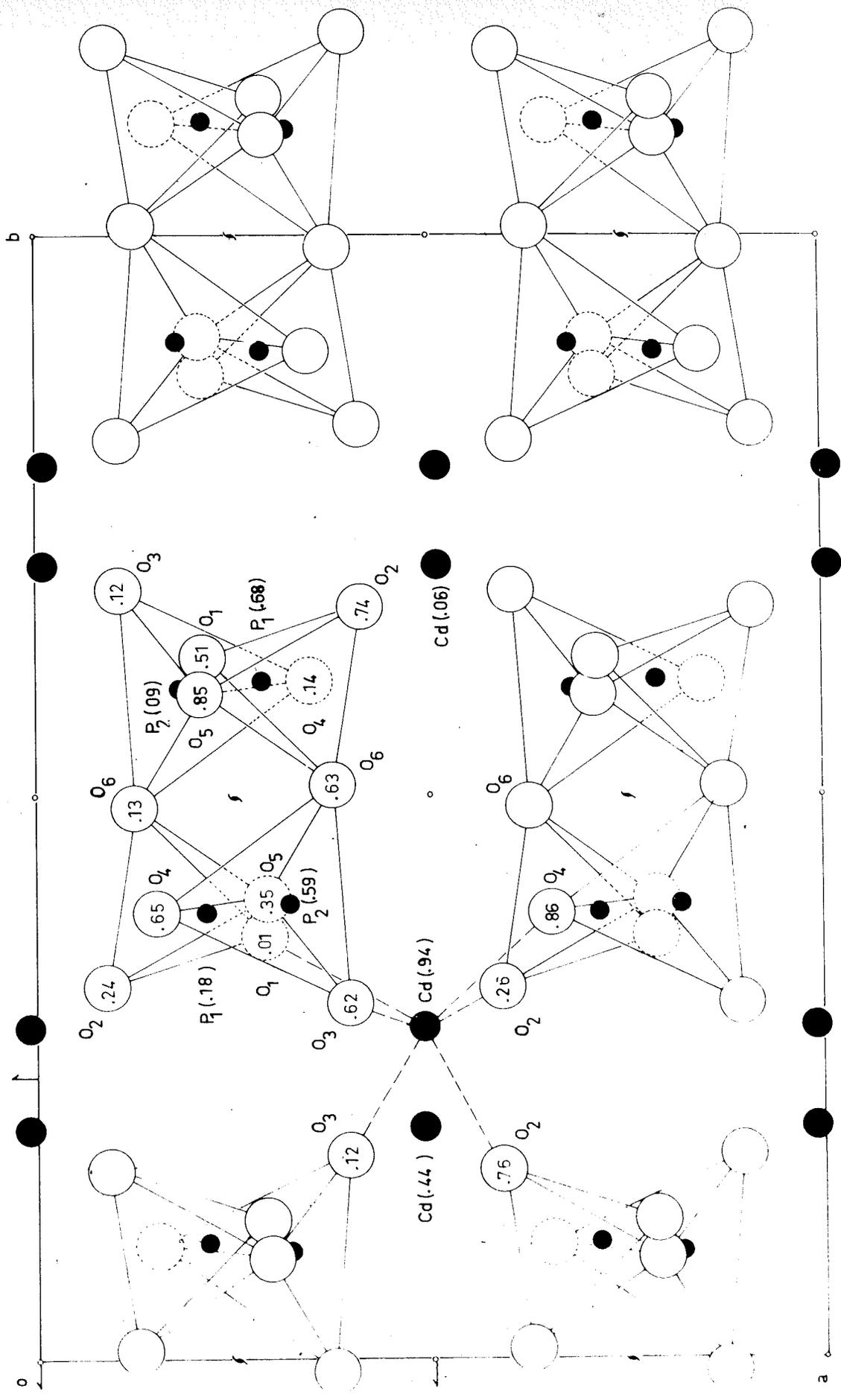
Le *tableau* 8 donne les distances et les angles de liaison des tétraèdres  $PO_4$  de la chaîne.

##### 1) Enchaînement de la structure

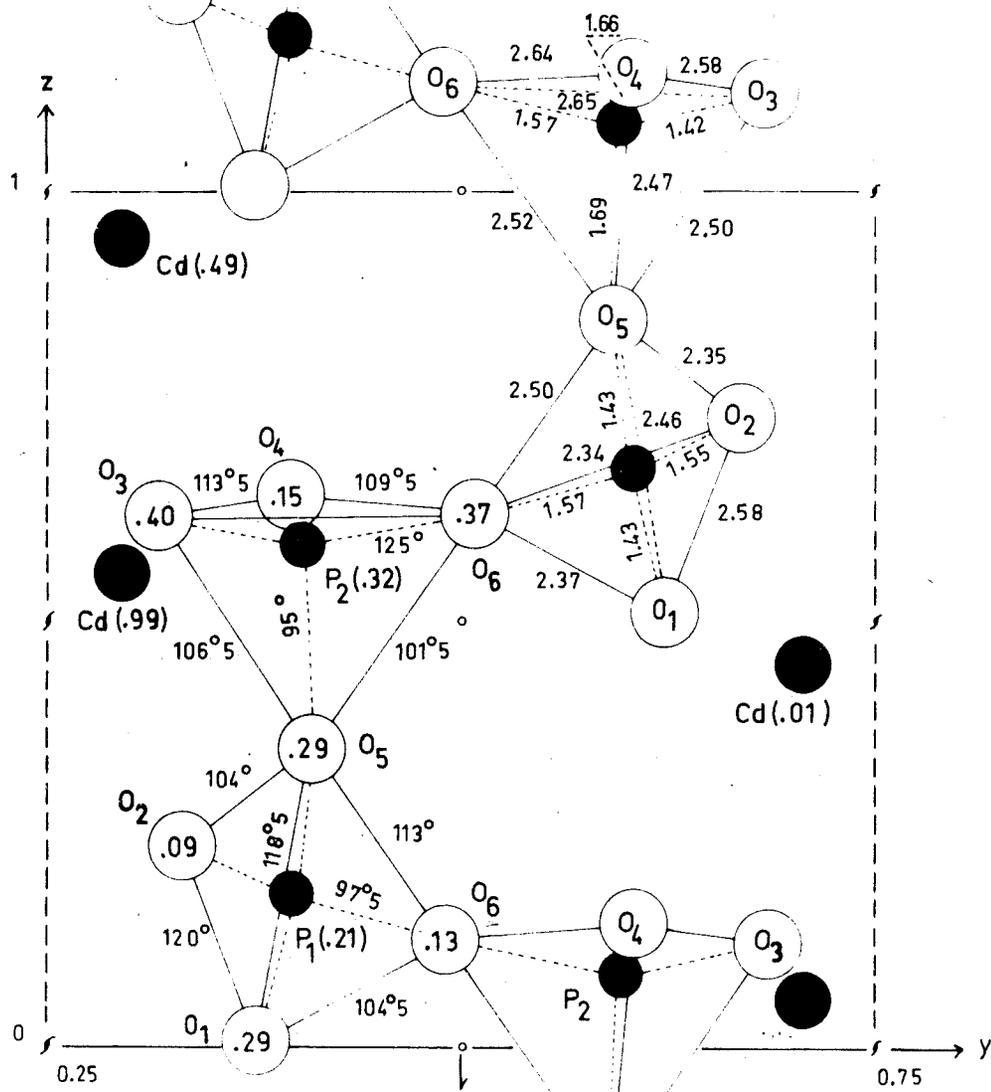
Les chaînes se développent suivant la petite dimension  $\vec{c}$  et s'enroulent autour des axes  $2_1$ .

( Fig. 11 ) PROJECTION ( 001 ) DE  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$

- oxygène
- cadmium
- phosphore

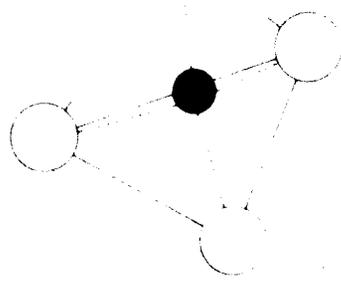


PROJECTION D'UNE  
CHAÎNE SUR LE  
PLAN (100).



-  oxygène
-  cadmium
-  phosphore

( Fig .12 )



Il existe quatre chaînes par maille, chacune ayant une période de quatre tétraèdres. Deux de ces tétraèdres sont indépendants, les deux autres s'en déduisent par l'opération de symétrie  $2_1$ .

Nous sommes en présence, semble-t-il, d'un nouveau type d'enchaînement. En effet, si nous considérons deux tétraèdres indépendants, nous constatons qu'une arête de l'un est à peu près dans le prolongement de la hauteur de l'autre.

La cohésion entre les chaînes est réalisée par les atomes de cadmium qui sont répartis dans les plans parallèles aux plans cristallographiques de la maille.

## 2) Environnement du cadmium

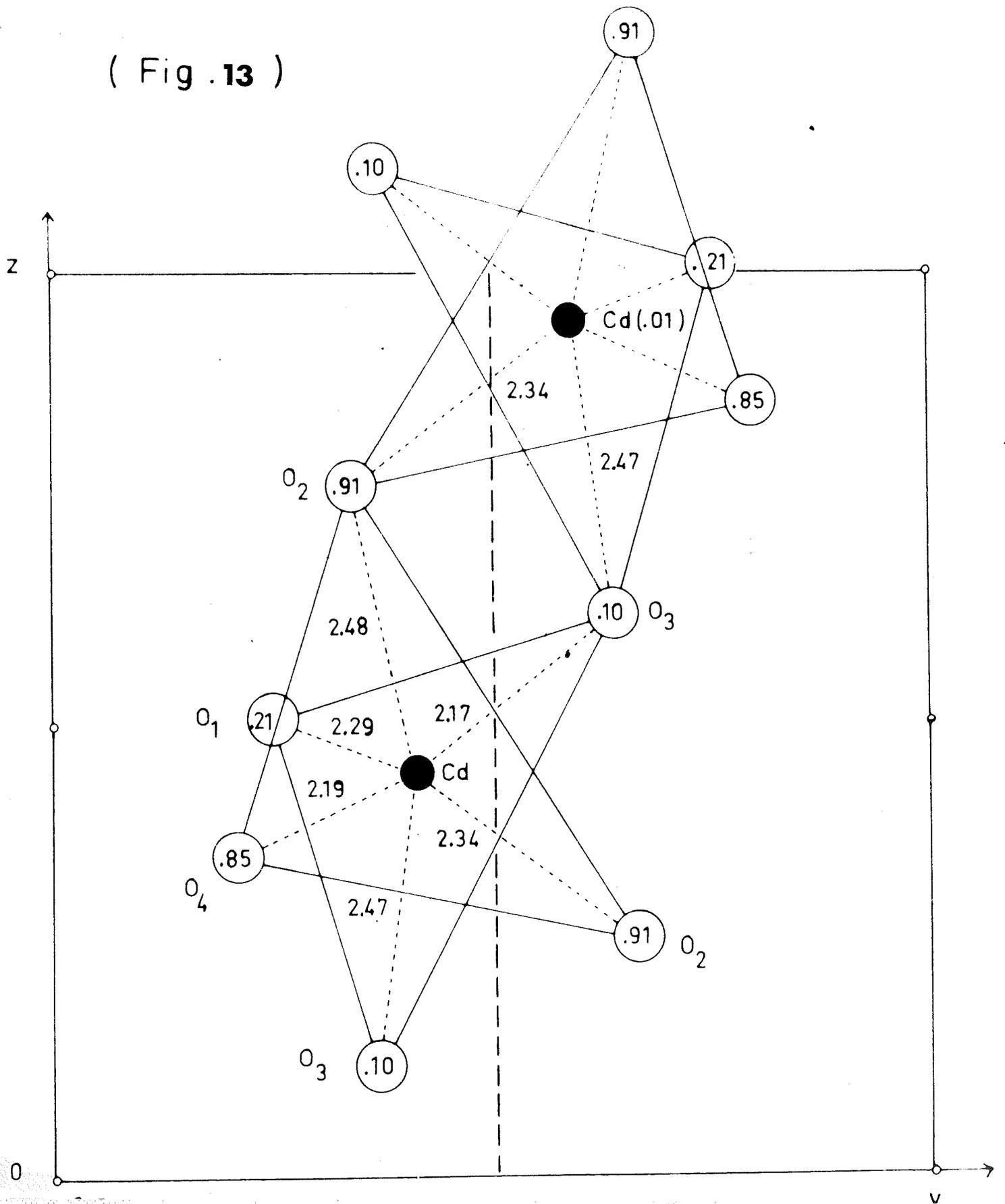
Les atomes de cadmium admettent un voisinage de 6 atomes d'oxygène qui forment un octaèdre distordu.

Seuls les oxygènes "*libres*" des tétraèdres  $PO_4$  participent à la figure de coordination du cadmium.

Ces oxygènes sont situés à une distance moyenne, observée habituellement, de  $2,34 \overset{\circ}{\text{Å}}$  du cadmium (fig. 13).

# Environnement du Cadmium .

( Fig .13 )



Les octaèdres de coordination forment des chaînes qui se développent suivant  $\vec{c}$  le long d'un plan de glissement.

Deux octaèdres de coordination voisins ont une arête commune.

VI - COMPARAISON AVEC LES STRUCTURES EN CHAINES  $M^{II}(PO_3)_2$  CONNUES

Les structures des polyphosphates  $Cd(PO_3)_2$ ,  $Pb(PO_3)_2$  (JOST, 1964) et  $Ba(PO_3)_2$  (GRENIER, 1967) possèdent toutes les trois, quatre chaînes par maille suivant la plus petite dimension. Ces chaînes ont une période de quatre tétraèdres pour les composés de cadmium et du plomb, de deux tétraèdres pour le composé du baryum.

Chaque cation possède une coordination différente en oxygène :

- 6 pour  $Cd^{++}$ ,
- 8( $Pb_1$ ) et 7( $Pb_2$ ) pour  $Pb^{++}$ ,
- 10 pour  $Ba^{++}$ .

Les valeurs moyennes des distances interatomiques et des angles relatifs aux groupements  $PO_4$  dans les trois structures peuvent être comparés dans le *tableau 9*.

Nous avons adopté les notations  $O_i$  et  $O_e$  pour distinguer les deux types d'oxygène d'un tétraèdre :

- $O_i$  représente un oxygène intérieur à la chaîne (oxygène de liaison).
- $O_e$  correspond à un oxygène extérieur (oxygène libre).

Il résulte de ce tableau que les distances et les angles du groupement  $PO_4$  varient peu d'un composé à l'autre.

Le fait que les différents oxygènes d'un tétraèdre  $PO_4$  ne jouent pas le même rôle entraîne une déformation de ce tétraèdre par rapport au tétraèdre régulier. Cet écart se traduit en valeurs moyennes :

- par des distances  $PO_i$  supérieures à  $PO_e$
- par des angles extérieurs  $O_ePO_e$  supérieurs aux angles intérieurs  $O_iPO_i$  et mixtes  $O_ePO_i$ .

On peut remarquer également que l'angle d'ouverture  $P_jOP_{j+1}$  à l'intérieur d'une même chaîne, varie très nettement pour  $Cd(PO_3)_2$  (écart de  $30^\circ$ ) et relativement peu pour les deux autres composés (écarts de  $10^\circ$ ).

TABLEAU 9

$M^{II}(PO_3)_2$	$Cd(PO_3)_2$	$Pb(PO_3)_2$	$Ba(PO_3)_2$
$r(M^{++})$	$r(C^{++}) = 1,03 \text{ \AA}$	$r(Pb^{++}) = 1,32 \text{ \AA}$	$r(Ba^{++}) = 1,42 \text{ \AA}$
période	4 T	4 T	2 T
$P-O_i$	$1,57 \text{ \AA}$	$1,56 \text{ \AA}$	$1,59 \text{ \AA}$
$P-O_e$	$1,52 \text{ \AA}$	$1,46 \text{ \AA}$	$1,49 \text{ \AA}$
O-O	$2,52 \text{ \AA}$	$2,50 \text{ \AA}$	$2,52 \text{ \AA}$
$O_iPO_i$	$107^\circ$	$109^\circ$	$97^\circ$
$O_ePO_e$	$117^\circ$	$116^\circ$	$117^\circ$
$O_iPO_j$	$107^\circ$	$107^\circ$	$105^\circ$
$P_j P_{j+1}$	$2,94 \text{ \AA}$	$2,92 \text{ \AA}$	$2,90 \text{ \AA}$
$P_j O P_{j+1}$	$127^\circ, 157^\circ$	$147^\circ, 143^\circ$ $138^\circ$	$116^\circ, 125^\circ$

Nature de la liaison P - O

Le *tableau 9* fait ressortir deux catégories bien distinctes P - O :

a) Distances phosphore-oxygène libre (ou extérieur) : elles sont de l'ordre de 1,48 à 1,50 Å.

b) Distances phosphore-oxygène de pont (ou intérieur) : elles sont de l'ordre de 1,65 Å. Elles sont plus longues que les précédentes. Pour expliquer ce fait, on peut invoquer l'hypothèse d'une liaison purement ionique entre le phosphore et les oxygènes du tétraèdre  $PO_4$  : l'interaction entre les ions  $P^{5+}$  de forte charge, de deux tétraèdres voisins allonge la liaison  $PO_i$  et augmente POP.

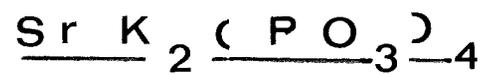
Cependant, l'examen des densités électroniques dans les synthèses de Fourier montre que les pics de phosphore contiennent deux fois plus d'électrons que ceux d'oxygène : ceci est en contradiction avec le rapport 10/10 en électrons des ions  $P^{5+}$  et  $O^{2-}$ . Le rapport 15/8 en électrons des atomes neutres de phosphore et oxygène est plus conforme avec le fait expérimental avancé.

Cela nous amène à conclure que la liaison P - O est une liaison principalement covalente. En fait, en appliquant la règle d'ionicité de Pauling, cette liaison possède un caractère ionique non négligeable de l'ordre de 30% ce qui explique partiellement l'allongement des distances  $PO_i$ .



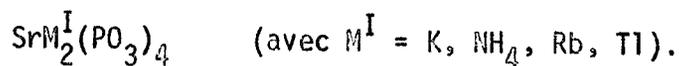
CHAPITRE III

S TR U C T U R E    C R I S T A L L I N E    D E



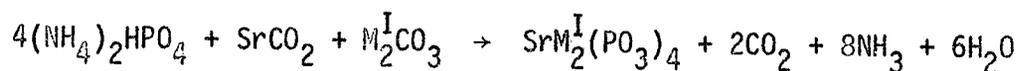
## INTRODUCTION

L'étude des systèmes binaires tels que  $KPO_3 - Sr(PO_3)_2$  a permis de mettre en évidence toute une famille de composés nouveaux de formule



Les diagrammes de diffraction aux rayons X suggèrent l'isomorphie de ces composés.

Pour leur préparation, on utilise le schéma de réaction suivant :



La température du mélange réactionnel est élevée progressivement de l'ambiante jusqu'à 450°C environ. Les produits obtenus dans ce premier stade sont alors finement broyés et recuits longuement à 400°C.

Les diagrammes de diffraction montrent que ces quatre composés sont quadratiques centrés.

Une mesure sommaire des densités et des considérations stériques conduisent à admettre deux unités moléculaires par maille. Pour le composé  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$ , celle-ci a pour dimensions

$$a = 7,455 \pm 0,05 \quad ; \quad c = 10,17 \pm 0,02$$

Le *tableau 10* reproduit le dépouillement du diagramme de diffraction de  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

L'analyse chromatographique montre que l'on a affaire à des tétramétaphosphates.

L'objet du *présent chapitre* est la détermination du type de structure de ces composés à l'aide du sel  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

Dans toute cette gamme de composés nous ne disposions que de monocristaux de  $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  très gros, difficiles à orienter si on les casse.

Nous avons donc été poussés à utiliser un diffractogramme de poudre du sel  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$  où les données certes n'étaient pas très nombreuses mais par contre assez précises.

Par ailleurs, la géométrie du cycle, disposé autour de l'axe 4 ou  $\bar{4}$ , nous suggère d'utiliser au maximum des considérations stériques dans la recherche de cette structure.

TABLEAU 10

$h k l$	$d_o$	$I_o$	$h k l$	$d_o$	$I_o$
1 0 1	6,02	100	3 3 0	-	0
1 1 0	5,27	1	4 0 2	1,747	1
0 0 2	5,10	9	2 1 5	1,736	30
2 0 0	-	0	3 1 4	1,728	
1 1 2	3,40	24	0 0 6	-	0
2 1 1	3,17	71	4 2 0	1,665	14
1 0 3	3,09	45	3 3 2	-	0
2 0 2	3,05	70	1 1 6	1,613	9
2 2 0	2,63	32	4 1 3	1,595	14
0 0 4	2,54	5	4 2 2	1,582	6
3 0 1	2,41	33	3 0 5	1,573	4
2 1 3	2,28	33	2 0 6	1,542	5
3 1 0	-	0	4 0 4	-	0
2 2 2	2,34	22	431-501	-	0
1 1 4	2,29	15	4 1 1	1,473	12
3 1 2	2,14	10	5 1 0	1,460	3
2 0 4	2,10	11	3 2 5	-	0
3 2 1	2,02	17	3 3 4	-	0
3 0 3	2,00	15	1 0 7	-	0
1 0 5	1,963	4	2 2 6	1,425	3
4 0 0	1,863	8	5 1 2	1,403	8
2 2 4	1,842	3	4 2 4	1,393	10
4 1 1	1,779	11	3 1 6	1,376	14

## I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les données utilisées, ont été obtenues à partir d'un diffractogramme effectué sur Philips-Norelco, avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre.

L'échantillon très finement pulvérisé, était dispersé dans du nujol pour éviter tout effet d'orientation. Les intensités étaient déterminées par pesée.

## II - GROUPE D'ESPACE

Les indices  $hkl$  des réflexions observées obéissent à la seule condition :

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

Ceci nous laisse le choix entre les deux groupes les plus généraux du réseau quadratique centré :  $I_4$  ou  $I_{\bar{4}}$ .

### a) Cas de la symétrie $I_4$

Nous avons à répartir les 4 atomes de potassium et les 2 atomes de strontium des deux unités moléculaires de la maille entre les deux positions spéciales :

$$4(b) : 0, \frac{1}{2}, z ; \frac{1}{2}, 0, z ; \frac{1}{2}, 0, z + \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} ;$$

$$2(a) : 0, 0, z ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2} ;$$

L'hypothèse de tous les cations répartis sur les axes 4 position 2(a) est écartée pour des raisons stériques évidentes.\*

On est amené alors à placer les 4K en 4(b) :

Or les atomes placés en position spéciale 4(b) ne contribuent que pour les réflexions  $hkl$  telles que  $l = 2n$ .

Ainsi la contribution des atomes de potassium serait nulle pour les réflexions : 103, 303, 211,  $\bar{2}11$ , 301 etc...

Or dans le diffractogramme obtenu pour le composé isomorphe  $\text{SrTl}_2(\text{PO}_3)_4$ , où le thallium se substitue au potassium, ces réflexions sont très intenses, ce qui est incompatible avec une contribution nulle, des atomes de Tl de très fort pouvoir diffusant. Pour cette raison, le groupe  $I_4$  a été rejeté. Nous avons alors envisagé le groupe  $I_4 (S_4^2)$ .

Les cations y sont placés en positions spéciales :

---

\* En effet, plaçons pour fixer les idées un cation Sr à l'origine de la maille : nous aurons quatre cations 2Sr et 2K répartis sur l'axe c, ce qui nous donne une distance moyenne de deux cations au plus égale à  $C/3 = 3,4$  Å. Cette distance étant trop courte, cette hypothèse est donc à rejeter.

$$4K \text{ en } 4(e) : 0,0,z ; 0,0,\bar{z} ; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}+z ; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}-z ;$$

$$2Sr \text{ en } 2(c) : 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4} ; \frac{1}{2},0,\frac{3}{4} ;$$

Les 3 sites d'oxygène, et celui de phosphore sont placés en position générale :

$$8(g) : x,y,z ; \bar{x},\bar{y},z ; \bar{y},x,\bar{z} ; y,\bar{x},\bar{z} \pm \text{translation.}$$

Nous avons 6 sites cristallographiques, soit 13 paramètres à déterminer.

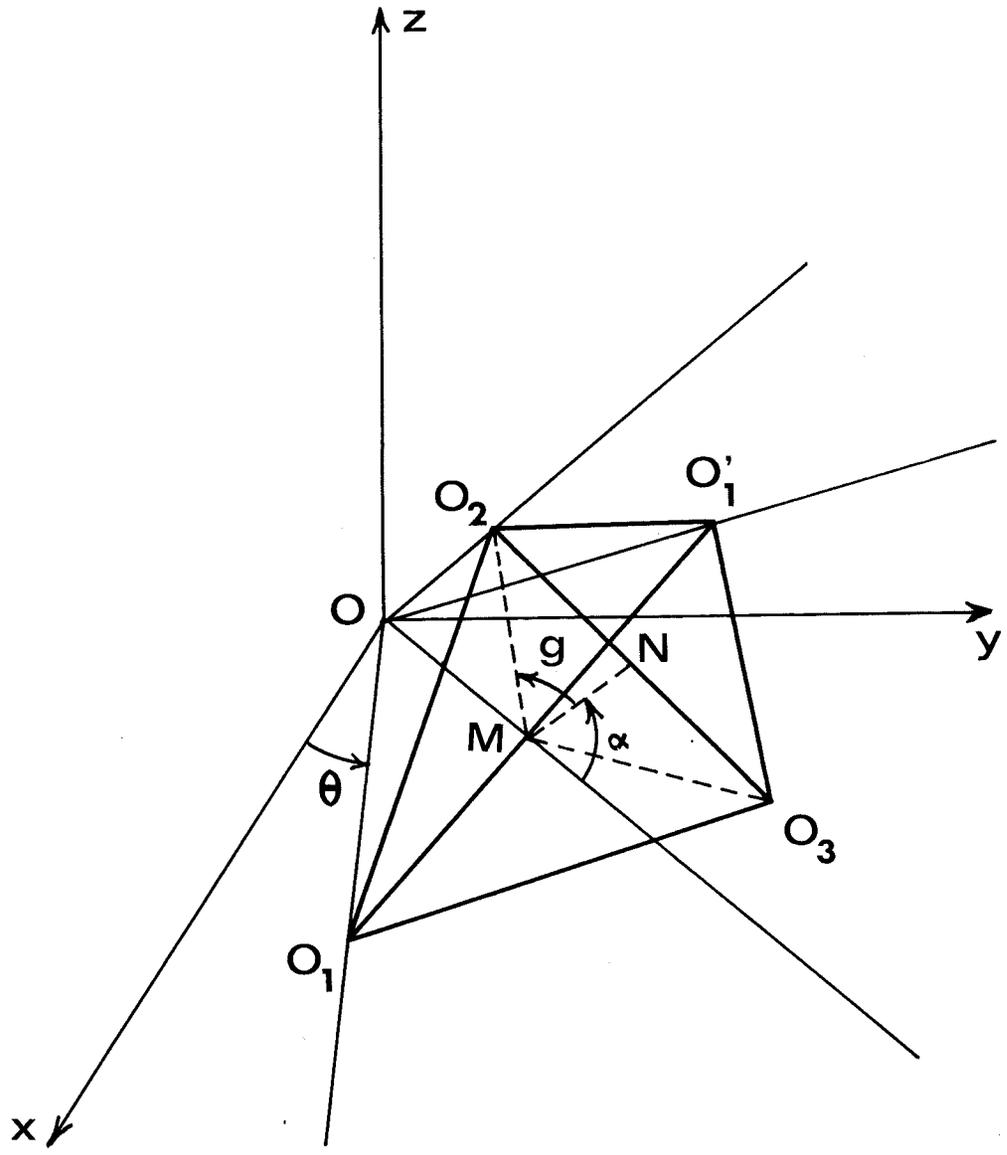
### III - APPROCHE DE LA STRUCTURE

Les 4 tétraèdres du cycle  $P_4O_{12}$  sont reliés entre eux, par l'opérateur de symétrie  $\bar{4}$ .

Dans une première approximation, on peut admettre que les tétraèdres  $PO_4$  sont réguliers, que le phosphore se place au centre de gravité et que les 4 atomes d'oxygène de liaison forment un carré dans le plan  $z = 0$ , le carré étant centré sur l'origine.

Dans ce modèle, le cycle  $P_4O_{12}$  admet alors 2 degrés de liberté : l'angle  $\theta$  de rotation du cycle autour de l'axe  $\bar{4}$  et l'angle  $\alpha$  de rotation d'un tétraèdre autour de l'arête formée par les oxygènes de liaison. (fig. 14).

( Fig.14 ) : TETRAEDRE REPERE PAR  $(\theta, \alpha)$  .



Sur cette *figure*  $\theta$  est l'angle  $(\vec{Ox}, \vec{OO}_1)$ ,  $\alpha$  est l'angle de la droite qui joint les milieux M et N des arêtes  $O_1O'_1$  et  $O_2O_3$ . avec le plan  $Z = 0$

Les coordonnées des trois sites d'oxygène s'écrivent alors :

$2g$  étant l'angle dièdre de deux faces du tétraèdre  $\alpha$  arête du tétraèdre  $PO_4$ .

$$\begin{cases} x_1 = \frac{a}{\sqrt{2}} \cos\theta \\ y_1 = \frac{a}{\sqrt{2}} \sin\theta \\ z_1 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_2 = \left[ \frac{a}{2} + \frac{a\sqrt{3}}{2} \cos(g+\alpha) \right] \cos\left(\theta + \frac{\pi}{4}\right) \\ y_2 = \left[ \frac{a}{2} + \frac{a\sqrt{3}}{2} \cos(g+\alpha) \right] \sin\left(\theta + \frac{\pi}{4}\right) \\ z_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2} \sin(g+\alpha) \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_3 = \left[ \frac{a}{2} + \frac{a\sqrt{3}}{2} \cos(g-\alpha) \right] \cos\left(\theta + \frac{\pi}{4}\right) \\ y_3 = \left[ \frac{a}{2} + \frac{a\sqrt{3}}{2} \cos(g-\alpha) \right] \sin\left(\theta + \frac{\pi}{4}\right) \\ z_3 = -\frac{a\sqrt{3}}{2} \sin(g-\alpha) \end{cases}$$

Pour les coordonnées du phosphore, on utilise, la relation du barycentre

$$\begin{cases} X_p = (X_1 + X'_1 + X_2 + X_3)/4 \\ Y_p = (Y_1 + Y'_1 + Y_2 + Y_3)/4 \\ Z_p = (Z_2 + Z_3)/4 \end{cases}$$

La détermination de la structure se ramène donc à la connaissance de trois paramètres :  $\theta$ ,  $\alpha$  et  $z$  côté de potassium. Nous avons alors cherché systématiquement, pour toutes les combinaisons possibles de  $Z$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ , le minimum du facteur de véracité

$$R = \sum (|F_{obs.}| - |F_{cal.}|) / \sum |F_{obs.}|$$

$R$  portant sur 14 réflexions simples (correspondant à la contribution d'un plan  $hkl$  unique).

Une assez bonne concordance ( $R = 0,18$ ) entre les  $F$  observés et les  $F$  calculés s'obtient pour :

$$\begin{aligned} \theta &= 15^\circ \\ \alpha &= -95^\circ \\ z &= 0,32 \end{aligned}$$

Les calculs ont été effectués sur la calculatrice CAE 510.

#### IV - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Des affinements successifs par la méthode des moindres carrés, en partant du modèle proposé, et en utilisant cette fois le totalité des données, nous amène à la répartition atomique donnée dans le *tableau 11*.

Le facteur de véracité est alors de 0,07 sur les facteurs de structure.

En cours d'affinement, certains paramètres ont quelque peu varié : ainsi les oxygènes de liaison ne restent plus dans le plan  $Z = 0$  ; ils s'en écartent de part et d'autre d'une distance de 0,7 Å ;

Le *tableau 12* résume les valeurs des  $F$  observés et des  $F$  calculés. La *figure 15* donne une vue détaillée du cycle. Le *tableau 13* donne les distances interatomiques et les angles de liaison dans le cycle  $P_4O_{12}$ .

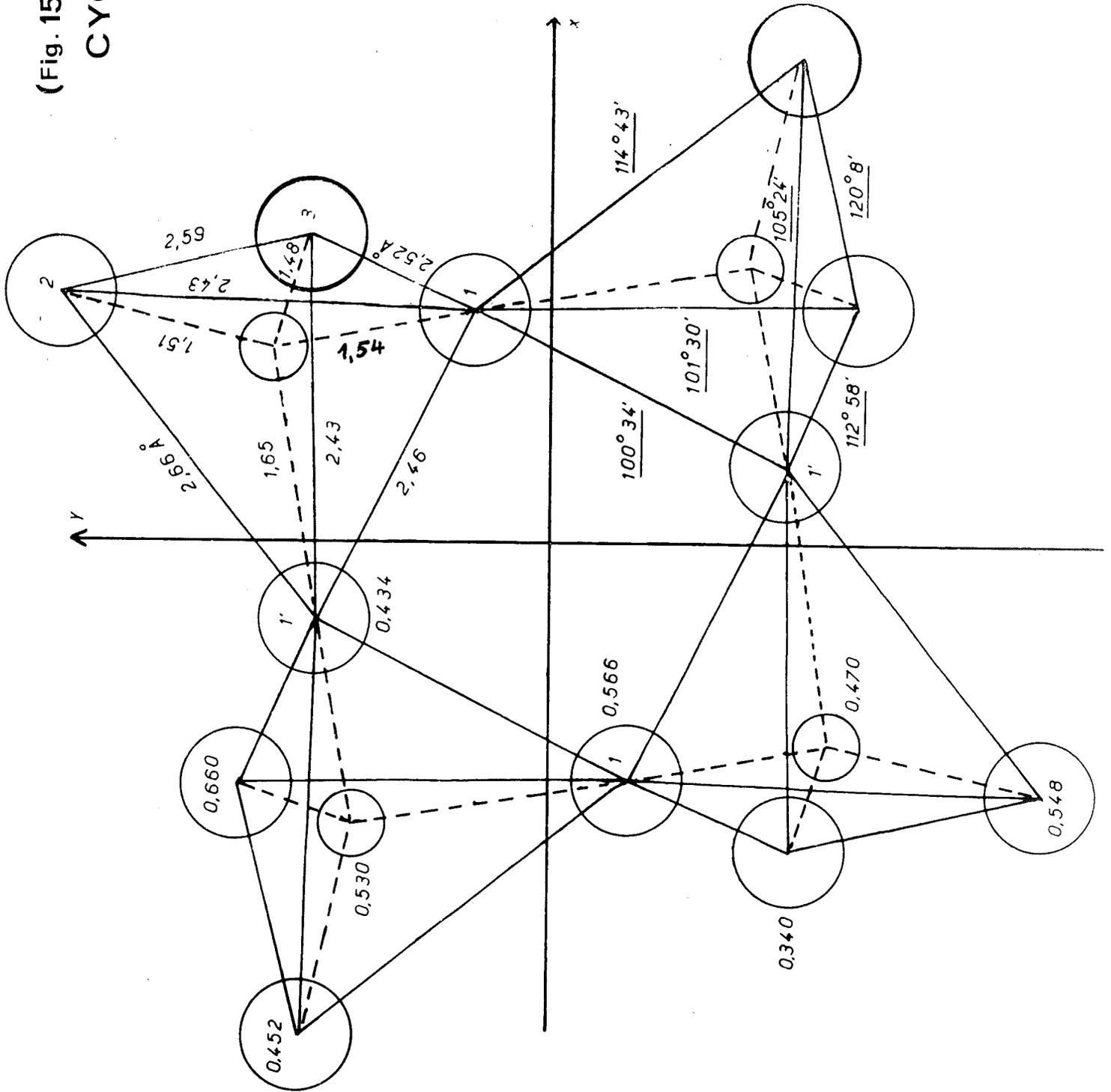
#### V - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

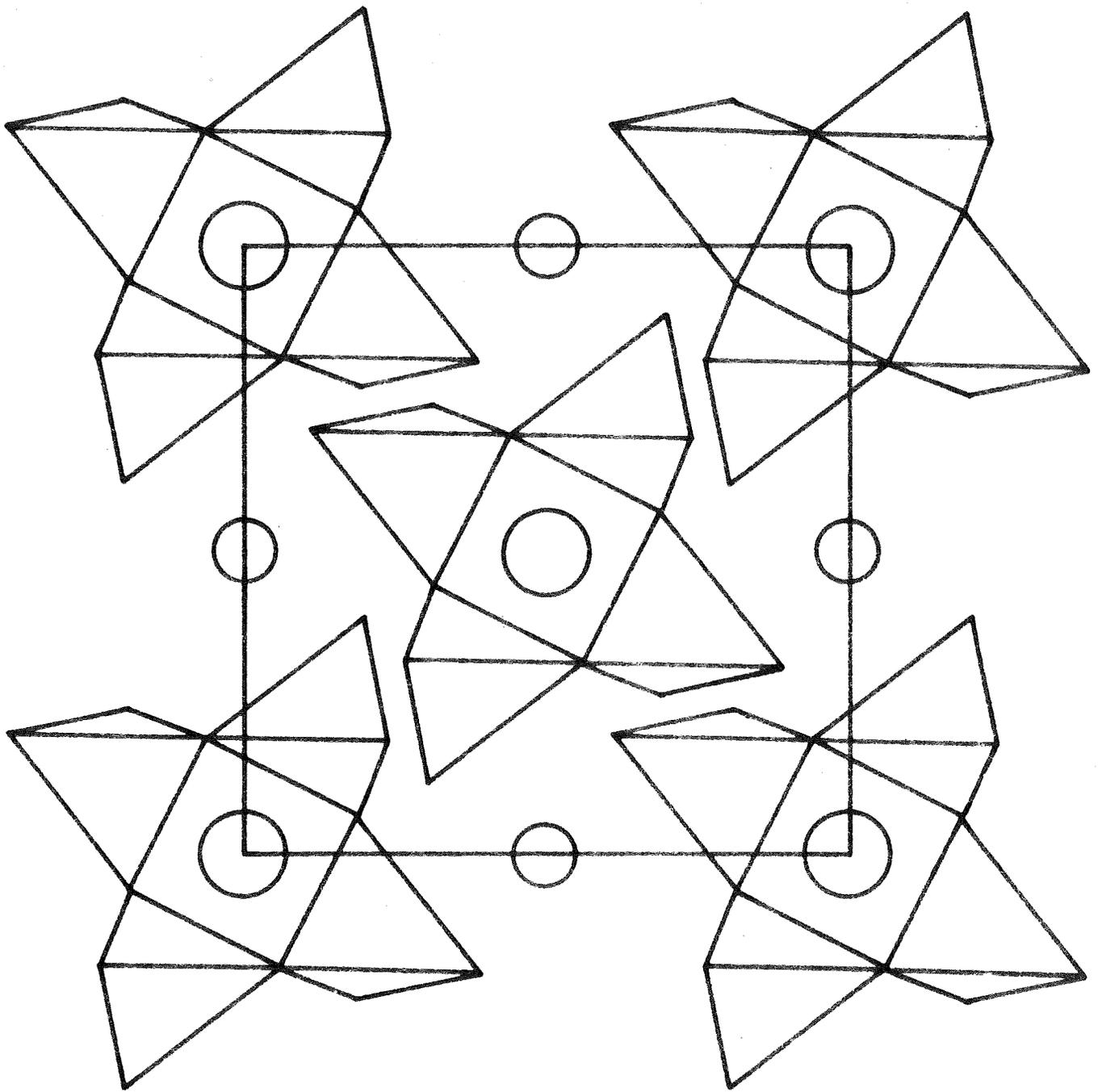
Les *figures 16* et *17* illustrent l'ensemble de la structure-

Chaque maille contient 2 cycles  $P_4O_{12}$ , l'un centré en 0,0,0 et l'autre centré en  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

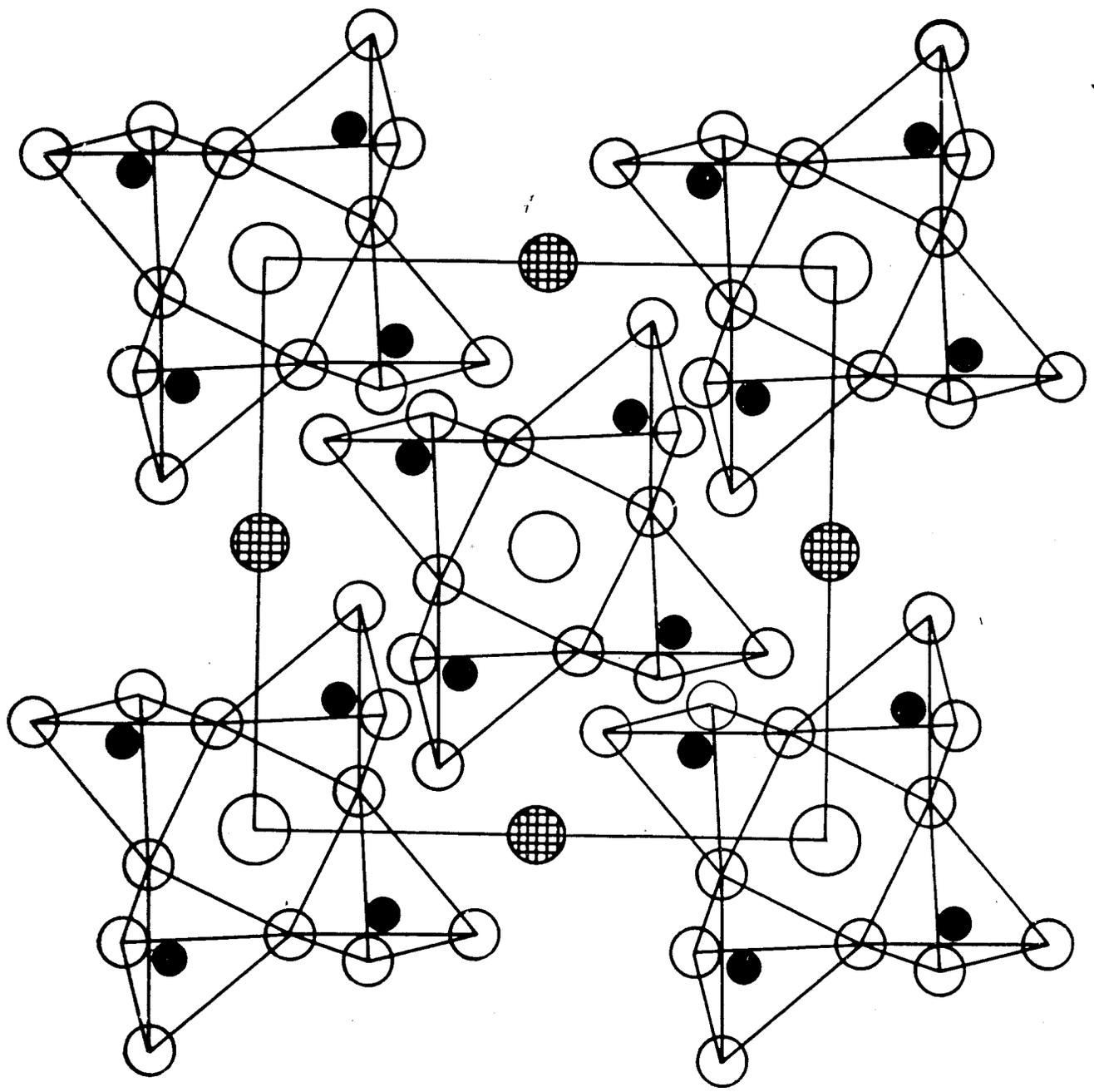
(Fig. 15)

CYCLE P<sub>4</sub>Q<sub>12</sub>





(Fig.16) : PROJECTION (001) : VUE D'ENSEMBLE .



( Fig.17 )

K   
  P   
  Sr   
  O   
 PROJECTION (001) DETAILEE

Les atomes K se trouvent sur l'axe des cycles : ils en assurent la cohésion suivant  $\vec{c}$ .

2 atomes K sont distants de  $3,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$  : cette distance nous parait un peu courte, mais il faut tenir compte du fait que les ions de potassium sont fortement écrantés par les oxygènes des deux cycles placés respectivement dans les plans moyens  $(0,0,0)$  et  $(0,0,1)$ .

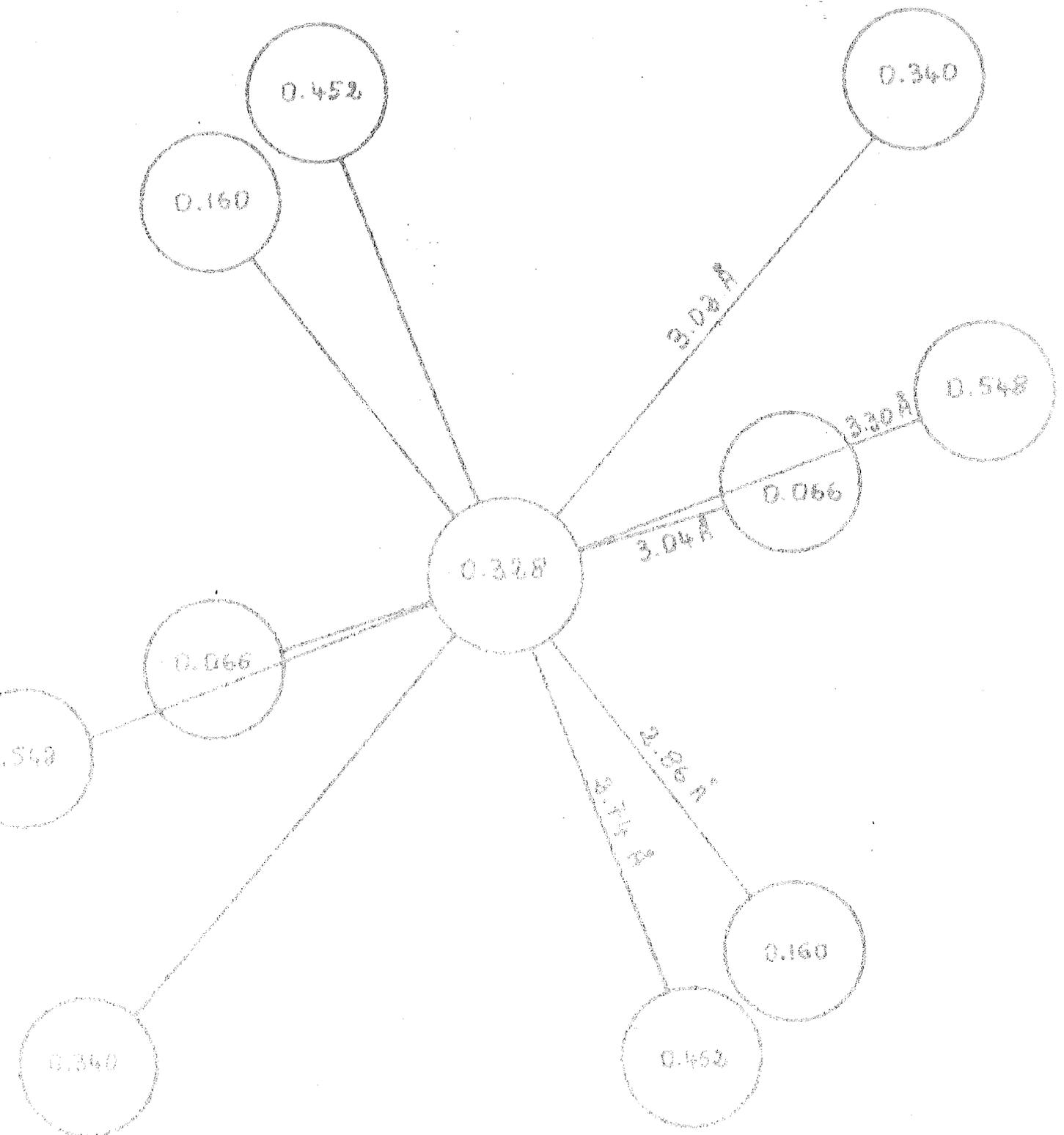
Un atome de potassium a quatre anions oxygène comme proches voisins à des distances respectives de  $2,74 \overset{\circ}{\text{Å}}$  et  $2,86 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , six voisins plus éloignés, deux à  $3,02$ , deux à  $3,04$  et 2 à  $3,30 \overset{\circ}{\text{Å}}$  (fig. 18).

C'est une coordination habituellement rencontrée pour un gros cation tel que  $\text{K}^+$ .

Les atomes de strontium se trouvent sur les médiatrices des faces  $(a,c)$  à mi-chemin entre les cycles : ils en assurent la cohésion suivant  $\vec{a}$ .

Un atome de strontium admet huit voisins, 4 à  $2,56 \overset{\circ}{\text{Å}}$  et quatre à  $2,65 \overset{\circ}{\text{Å}}$  (fig. 19).

Là encore, c'est une coordination de Sr fréquemment rencontrée.



(Fig. 18) Voisinage de l'atome de potassium

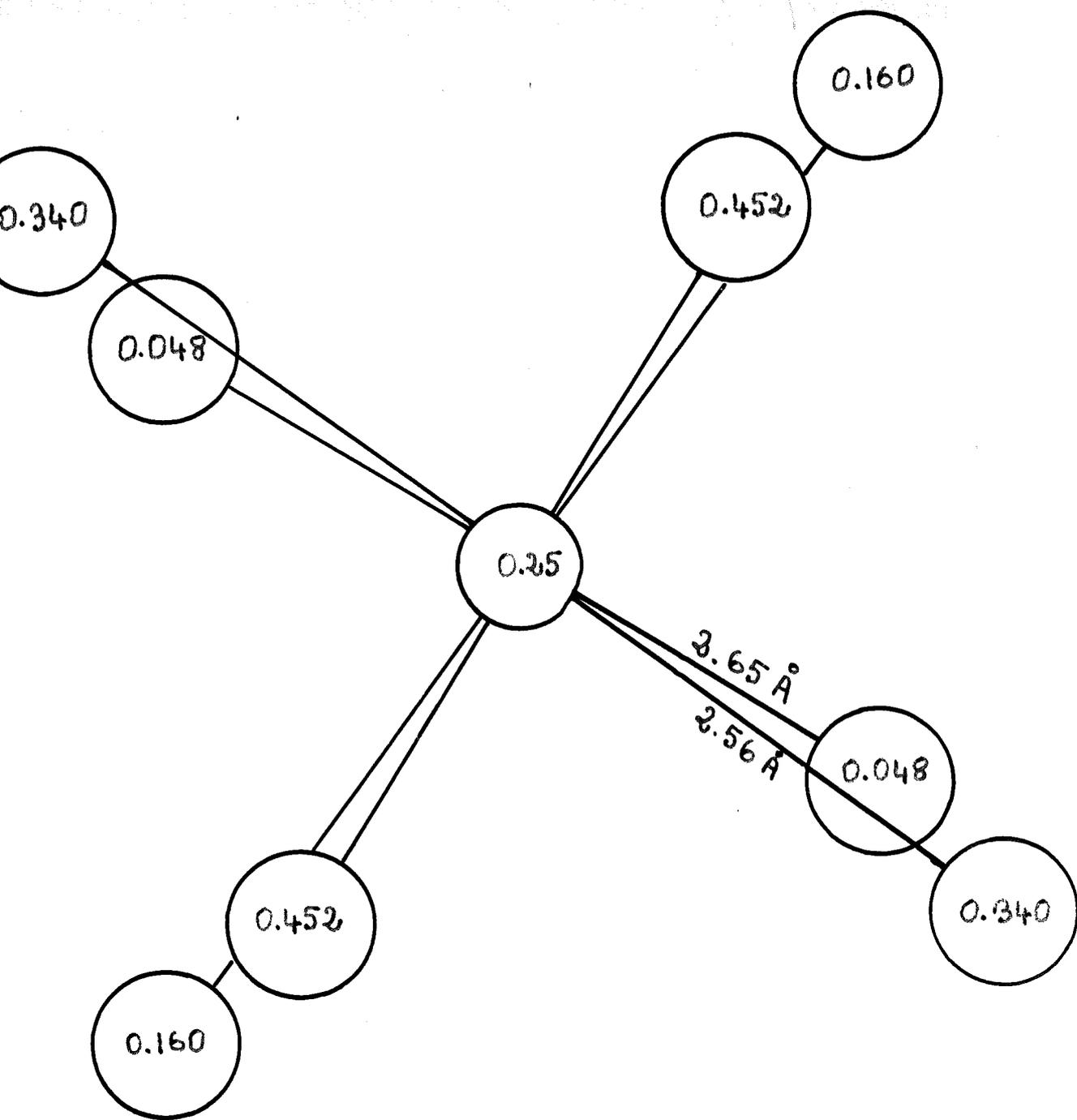


Fig. 19) : Voisinage de l'atome de Strontium

TABLEAU 11  
~~~~~

|                       | X<br>$\sigma_x$ | Y<br>$\sigma_y$ | Z<br>$\sigma_z$  |
|-----------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| K en 4(e)             | 0               | 0               | 0,3280<br>0,0030 |
| Sr " 2(e)             | 0,0             | 0,5             | 0,25             |
| P " 8(g)              | 0,1540<br>0,003 | 0,2170<br>0,004 | -0,030<br>0,004  |
| O <sub>1</sub> " 8(g) | 0,186<br>0,008  | 0,060<br>0,007  | 0,066<br>0,006   |
| O <sub>2</sub> " 8(g) | 0,193<br>0,008  | 0,385<br>0,008  | 0,048<br>0,005   |
| O <sub>3</sub> " 8(g) | 0,240<br>0,008  | 0,189<br>0,008  | -0,160<br>0,006  |

Note

Etant donné le nombre limité de nos intensités et la valeur relativement petite de l'angle de réflexion  $\theta$ , nous n'avons pas tenu compte des paramètres thermiques.

TABLEAU 12

| <i>h</i>  | <i>k</i> | <i>l</i> | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ | <i>h</i>  | <i>k</i> | <i>l</i> | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ |
|-----------|----------|----------|------------|------------|----------|----------|----------|------------|------------|-----------|----------|----------|------------|------------|
| 1         | 0        | 1        | 6,9        | 8,4        | 1        | 0        | 5        | 5,8        | 5,5        | 2         | 0        | 6        | 6,6        | 6,3        |
| 0         | 0        | 2        | 4,9        | 3,8        | 4        | 0        | 0        | 10,8       | 10,0       | 4         | 0        | 4        | 6,5        | 5,7        |
| 1         | 1        | 2        | 5,6        | 5,3        | 2        | 2        | 4        | 5,0        | 4,1        | 5         | 0        | 1        | 8,6        | 8,3        |
| 2         | 1        | 1        | 8,8        | 9,7        | 4        | 1        | 1        | 8,3        | 7,6        | 4         | 3        | 1        | 3,0        | 2,9        |
| $\bar{2}$ | 1        | 1        | 7,7        | 8,5        |          |          |          | 5,1        | 4,7        |           |          |          | 7,6        | 7,4        |
| 1         | 0        | 3        | 9,2        | 9,6        | 3        | 2        | 3        | 10,4       | 9,9        | 3         | 2        | 5        | 1,7        | 1,6        |
| 2         | 0        | 2        | 12,8       | 13,8       |          |          |          | 8,9        | 8,5        |           |          |          | 5,6        | 5,1        |
| 2         | 2        | 0        | 12,3       | 14,3       | 3        | 2        | 0        | 1,0        | 0,9        | 3         | 3        | 4        | 4,5        | 4,1        |
| 0         | 0        | 4        | 9,2        | 7,6        | 4        | 0        | 2        | 9,8        | 9,6        | 2         | 2        | 6        | 4,1        | 4,2        |
| 3         | 0        | 1        | 11,2       | 11,3       | 2        | 1        | 5        | 7,4        | 7,6        |           |          |          | 1          | 0          |
| 2         | 1        | 3        | 5,1        | 5,7        |          |          |          | $\bar{2}$  | 1          | 5         | 9,1      | 9,4      | 5          | 1          |
| $\bar{2}$ | 1        | 3        | 8,6        | 9,6        | 3        | 1        | 4        | 9,7        | 9,9        | $\bar{5}$ | 1        | 2        |            |            |
| 3         | 1        | 0        | 0,5        | 0,5        |          |          |          | $\bar{3}$  | 1          | 4         | 4,9      | 5,1      | 4          | 2          |
| $\bar{3}$ | 1        | 0        | 6,3        | 4,5        | 4        | 2        | 0        | 8,9        | 9,7        | $\bar{4}$ | 2        | 4        |            |            |
| 2         | 2        | 2        | 8,6        | 9,5        |          |          |          | $\bar{4}$  | 2          | 0         | 10,6     | 11,6     | 3          | 1          |
| 1         | 1        | 4        | 8,2        | 8,1        | 3        | 3        | 2        | 4,0        | 4,3        | $\bar{3}$ | 1        | 6        |            |            |
| 3         | 1        | 2        | 5,8        | 5,6        | 1        | 1        | 6        | 8,2        | 8,9        | 5         | 2        | 1        | 4,4        | 4,7        |
| $\bar{3}$ | 1        | 2        | 3,9        | 3,8        | 4        | 1        | 3        | 7,0        | 7,1        | 5         | 2        | 1        | 6,8        | 7,2        |
| 2         | 0        | 4        | 6,5        | 6,3        |          |          |          | $\bar{4}$  | 1          |           |          |          | 3          | 8,2        |
| 3         | 2        | 1        | 3,8        | 3,7        | 4        | 2        | 2        | 6,4        | 6,6        | $\bar{4}$ | 3        | 3        | 7,6        | 7,0        |
| $\bar{3}$ | 2        | 1        | 8,6        | 8,5        |          |          |          | $\bar{4}$  | 2          | 2         | 3,4      | 3,5      | 5          | 0          |
| 3         | 0        | 3        | 9,4        | 9,3        | 3        | 0        | 5        | 6,4        | 6,6        | 2         | 1        | 7        | 9,2        | 8,4        |
|           |          |          |            |            |          |          |          |            |            |           |          |          | $\bar{2}$  | 1          |

TABLEAU 13  
~~~~~

$$\begin{array}{ll} O_1 - O_1' = 2,46 \text{ \AA} & O_1' - O_2 = 2,66 \\ O_1 - O_2 = 2,43 & O_1' - O_3 = 2,43 \\ O_1 - O_3 = 2,52 & O_2 - O_3 = 2,59 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} P - O_1 = 1,54 \\ P - O_1' = 1,65 \\ P - O_2 = 1,51 \\ P - O_3 = 1,48 \end{array}$$

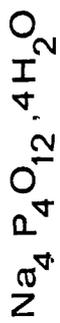
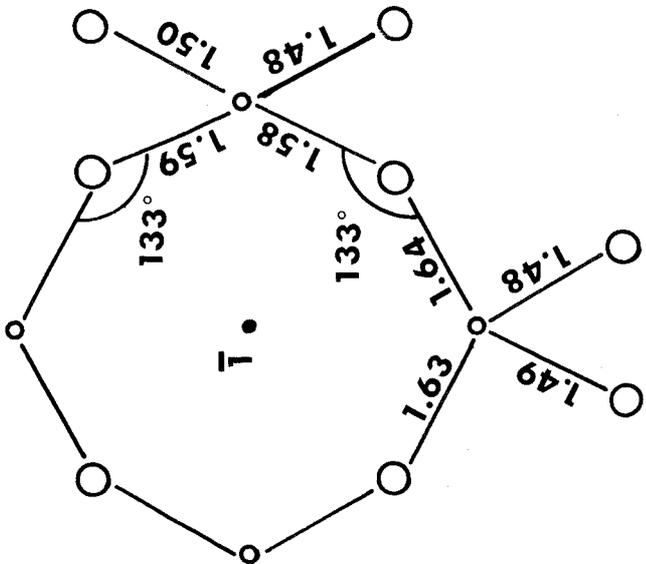
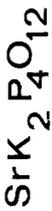
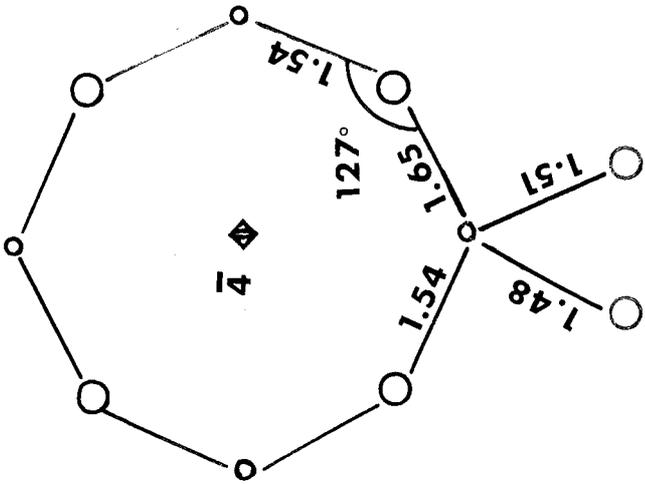
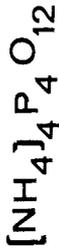
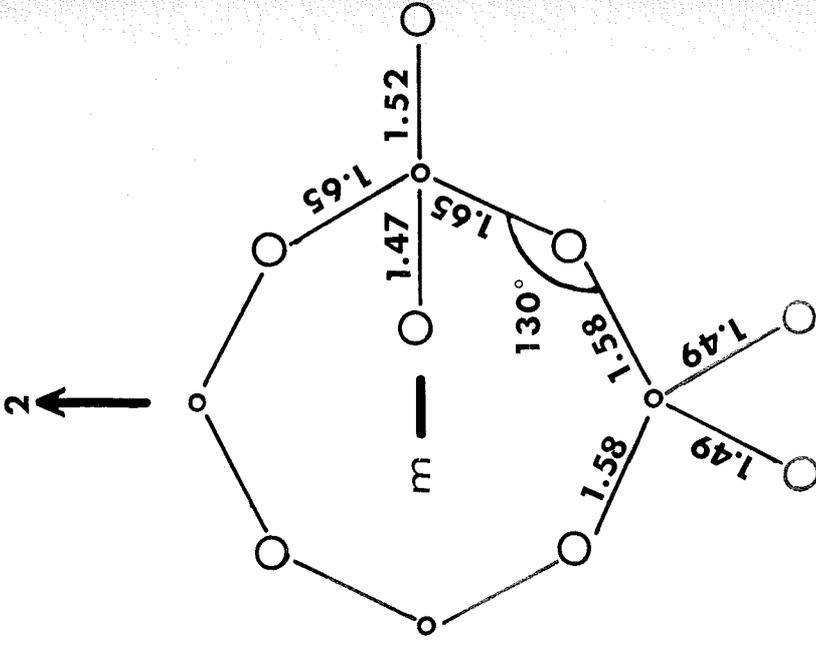
$$\begin{array}{ll} \widehat{O_1 P O_1'} = 100^\circ & \widehat{O_1' P O_2} = 115^\circ \\ \widehat{O_1 P O_3} = 113^\circ & \widehat{O_1 P O_2} = 105^\circ \\ \widehat{O_1' P O_3} = 101^\circ & \widehat{O_3 P O_2} = 120^\circ \end{array}$$

$$\widehat{P O_1' P} = 127^\circ 44'$$

Note

Les distances sont évaluées avec une erreur relative probable de 3 à 4 %, les angles avec une erreur de 3 à 6 %.

Fig.20: Comparaison des cycles  $P_4O_{12}$



V - COMPARAISON DE L'ANION  $P_4O_{12}$  DANS  $SrK_2(PO_3)_4$  AVEC LES AUTRES ANIONS  $P_4O_{12}$  DEJA CONNUS

Il serait intéressant de comparer le cycle  $P_4O_{12}$  dans  $SrK_2(PO_3)_4$  avec les autres cycles  $P_4O_{12}$  des autres tétramétaphosphates dont la structure est connue.

Il n'en existe que quatre

- le premier est le tétramétaphosphate d'aluminium  $Al(PO_3)_3$  dont la structure a été déterminée par PAULING et SHERMAN (1937).  $P_4O_{12}$  y admet la symétrie  $\bar{4}$ .

- le second est le tétramétaphosphate d'ammonium  $(NH_4)_4P_4O_{12}$ . La structure a été étudiée par ROMMERS, KETELAAR et C.H. MAC GILLAVRY (1951) et affinée par CRUISEK (1964). L'anion  $P_4O_{12}$  y admet la symétrie  $2/m$ .

- le troisième est la forme monoclinique du tétramétaphosphate tétrahydrate de sodium  $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ . La structure a été étudiée par H.M. ONDIK, S. BLOCK, C.H. MAC GILLAVRY (1961).  $P_4O_{12}$  y possède un centre de symétrie.

- le quatrième est le tétramétaphosphate de sodium acide  $Na_2H_2P_4O_{12}$  (JARCHOW, 1963) ne possède aucun élément de symétrie.

$(PO_3)_3 Al$  n'ayant pas été affiné,  $Na_2H_2(PO_3)_4$  étant perturbé par des phénomènes complexes d'ordre-désordre, nous ne

retiendrons pour notre comparaison que les 2° et 3° tétramétaphosphates cités.

La *figure 20* représente une vue schématique des cycles. Nous y voyons que les angles de liaison POP et les distances  $PO_e$  ( $O_e$  oxygène extérieur) et  $PO_i$  ( $O_i$  oxygène intérieur) sont remarquablement similaires :

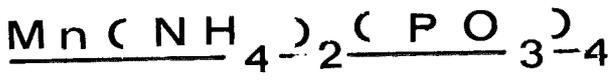
$$\begin{aligned} PO_i &\approx (1,65 - 1,58 \text{ \AA}) \\ PO_e &\approx (1,48 - 1,51 \text{ \AA}) \\ POP &\approx 130^\circ \end{aligned}$$

Là encore les distances  $PO_i$  sont plus grandes que les distances  $PO_e$ .

§§§§§§§§§§§§§§§§

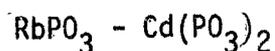
CHAPITRE IV

STRUCTURE CRISTALLINE DE

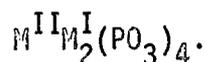


## INTRODUCTION

L'étude des systèmes binaires tels que : métaphosphate de rubidium - métaphosphate de cadmium



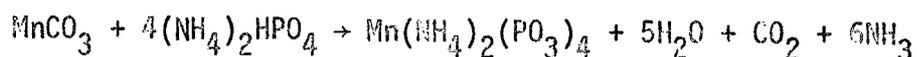
permettait de mettre en évidence toute une famille de composés nouveaux de formule :



Les polyphosphates  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{CdRb}_2(\text{PO}_3)_4$  appartiennent à cette famille.

Les diagrammes de poudre suggèrent l'isomorphie de ces composés. La détermination de leur type de structure, à partir du sel  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  constitue l'objet du présent chapitre.

Les cristaux de ce sel sont obtenus en portant un mélange de carbonate de manganèse et de phosphate biammonique en gros excès à une température de 350°C pendant un jour suivant le schéma de réaction :



Les cristaux de  $\text{CdRb}_2(\text{PO}_3)_4$  sont obtenus en introduisant un mélange de  $\text{CdCO}_3$  et de  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  dans un flux d'acide métaphosphorique  $\text{HPO}_3$  dans les proportions suivantes : 1 mole de  $\text{CdCO}_3$  et 1 mole de  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  pour 14 moles d'acide  $\text{HPO}_3$ . Après avoir chauffé pendant 24 h à  $400^\circ\text{C}$ , il se dépose des cristaux de  $\text{CdRb}_2(\text{PO}_3)_4$ .

L'analyse chromatographique montre l'existence de chaînes infinies de tétraèdres  $\text{PO}_4$ .

Ces polyphosphates cristallisent dans une maille monoclinique dont les paramètres ont été déterminés par la méthode du cristal tournant et de Weissenberg en équi-inclinaison. Ces paramètres ont été ensuite affinés par la méthode des moindres carrés, utilisant les angles de Bragg, mesurés sur un diagramme de poudre. Ce dernier a été obtenu sur la chambre à focalisation de Guinier ( $2\pi R = 360 \text{ mm}$ ) avec la longueur d'onde  $K\alpha$  du Cobalt.

Les paramètres finalement adoptés pour la maille de  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  sont :

$$a = 11,297 \text{ \AA}$$

$$b = 12,993$$

$$c = 7,839$$

$$\beta = 101,5^\circ$$

Le volume de la maille étant approximativement de  $1200 \text{ \AA}^3$ , le volume moléculaire de ce type de composé étant de  $300 \text{ \AA}^3$ , chaque maille élémentaire renferme donc quatre unités moléculaires ( $Z = 4$ ).

Pour mener à bien, la résolution de la structure cristalline de ces composés, nous avons essayé de tirer parti au maximum de leur isomorphie. Ainsi l'existence des deux sels isomorphes de Mn et Cd suggère l'emploi de la méthode du remplacement isomorphe pour la détermination du signe des facteurs de structure.

L'existence du composé  $\text{Cd}(\text{Rb})_2(\text{PO}_3)_4$ , où l'ion lourd  $\text{Rb}^+$  remplace  $(\text{NH}_4)^+$ , nous a permis de mieux préciser la position des ions  $(\text{NH}_4)^+$  légers.

Pour localiser les oxygènes et les phosphores, c'est le composé  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  qui a été utilisé : cette tâche aurait été difficile avec les autres composés, à cause du fort pouvoir diffusant de Cd et Rb, qui auraient masqué les atomes légers.

## I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Le cristal utilisé avait la forme d'un parallélépipède terminé aux deux extrémités par des pyramides. Sa section avait pour dimensions : 0,06 et 0,04 mm.

La technique de mesure employée était celle des films multiples sur chambre de Weissenberg utilisée avec la longueur d'onde du molybdène. La mesure des taches était faite visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité.

Nous avons ainsi mesuré les intensités des strates :

- a)  $hk0, hk1, \dots, hk6$  de  $Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$
- b)  $hk0$  de  $Cd(NH_4)_2(PO_3)_4$
- c)  $hk0$  de  $CdRb_2(PO_3)_4$
- d)  $0k1$  de  $Cd(NH_4)_2(PO_3)_4$ .

Pour obtenir cette dernière strate il fallait faire tourner le cristal autour de sa dimension  $\vec{a}$ . A cet effet, nous avons utilisé la chambre de précession de Buerger.

Les corrections de Lorentz-Polarisation et  $(\alpha_1, \alpha_2)$  ont été faites. Par contre, vu les petites dimensions du cristal choisi et les faibles coefficients d'absorption avec la radiation du molybdène, aucune correction d'absorption n'était nécessaire.

## II - GROUPE D'ESPACE

Les indices  $h k l$  des réflexions observées sur les clichés de Weissenberg obéissent aux conditions suivantes :

$$h\ 0\ 0 \quad \text{avec } h = 2n$$

$$0\ k\ 0 \quad \text{" } k = 2n$$

$$0\ 0\ l \quad \text{" } l = 2n$$

$$h\ 0\ l \quad \text{" } h + l = 2n$$

Elles aboutissent sans ambiguïté au groupe :

$$P\ 2_1/n \quad \text{ou} \quad (C_{2h}^5)$$

L'hypothèse d'une répartition de tous les atomes en position générale  $4(e)$  :

$$\pm (x, y, z) ; \pm \left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z\right) ;$$

a été confirmée par la suite.

Elle nous conduit à déterminer 19 sites cristallographiques soit 57 paramètres de position : 1 site pour Mn, 4 pour les phosphores, 12 pour les oxygènes, 2 pour les ammoniums. Il faut ajouter en outre 19 paramètres thermiques.

### III - ETUDE DE LA PROJECTION $ab$

#### a) Projection de Patterson (0 0 1) :

La projection de la fonction de Patterson sur  $ab$  s'écrit :

$$P(u, v) = \frac{1}{(ab)^2} \sum_h \sum_k I(h k 0) \cos 2\pi (hV + kV)$$

L'examen des vecteurs interatomiques Mn-Mn (ou Cd-Cd) nous permet de localiser sans ambiguïté ces atomes dans la maille directe (voir tableau 14)

TABLEAU 14  
~~~~~

|                                               |           |                                               |                                            |                                               |
|-----------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                               | $x, y, z$ | $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ | $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$                | $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ |
| $x, y, z$                                     | 0         | $\frac{1}{2}-2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2z$ | $2\bar{x}, 2\bar{y}, 2\bar{z}$             | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$    |
| $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ |           | 0                                             | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$ | $2x, 2\bar{y}, 2z$                            |
| $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$                   |           |                                               | 0                                          | $\frac{1}{2}+2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+2z$ |
| $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ |           |                                               |                                            | 0                                             |

Le *tableau 14* nous montre l'existence de deux pics dans la maille de Patterson de coordonnées respectives

$$\begin{cases} X_1 = \pm (\frac{1}{2}-2x) \\ Y_1 = 0,5 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} X_2 = 0,5 \\ Y_2 = \pm (\frac{1}{2}-2y) \end{cases}$$

La projection de Patterson confirme l'existence de ces pics, très intenses et nous permet de déterminer les coordonnées  $(x,y)$  de  $Mn^{++}$  ou  $Cd^{++}$

$$\begin{aligned} X_1 = 0,46 & \rightarrow x = 0,02 \\ Y_1 = 0,20 & \rightarrow y = 0,15 \end{aligned}$$

Les autres possibilités pour localiser  $Mn^{++}$  dépendent du choix de l'origine, mais du point de vue structural elles se ramènent à une détermination unique.

b) Détermination des signes des facteurs de structure  $F_{hko}$  par la méthode du remplacement isomorphe

Pour déterminer les signes des facteurs de structure  $F_{hko}$ , nous avons employé la méthode du remplacement isomorphe utilisant  $Cd(NH_4)_2(PO_3)_4$ . Appelons  $F_1$  et  $F_2$  les facteurs de structure d'une réflexion donnée, normalisés à l'échelle absolue, des sels de Mn et Cd.

Soit  $F_{PO}$ , la contribution des atomes de phosphore et oxygène que nous supposons avec une assez bonne approximation invariante dans les deux structures.

Appelons  $F_{Cd}$  et  $F_{Mn}$  les contributions connues de  $Cd^{++}$  et  $Mn^{++}$ .

$$\text{Nous pouvons écrire : } \begin{cases} F_1 = F_{Mn} + F_{PO} \\ F_2 = F_{Cd} + F_{PO} \end{cases}$$

d'où

$$\boxed{F_1 - F_2 = F_{Mn} - F_{Cd}} \quad (1)$$

A partir de cette relation, cherchons à déterminer les signes de  $F_1$  et  $F_2$  dont les modules respectifs sont connus.

La différence  $F_1 - F_2$  peut se mettre sous 4 formes possibles, selon les signes attribués à  $F_1$  et  $F_2$ , à savoir :

$$|F_1| - |F_2| ; -|F_1| - |F_2| ; |F_1| + |F_2| ; -|F_1| + |F_2| ;$$

La connaissance de  $F_{Mn} - F_{Cd}$  permet de choisir, l'une des 4 combinaisons et d'arriver ainsi aux signes recherchés.

#### Remarques

1) Le procédé est d'autant plus sûr que la différence  $F_{Mn} - F_{Cd}$  est plus grande.

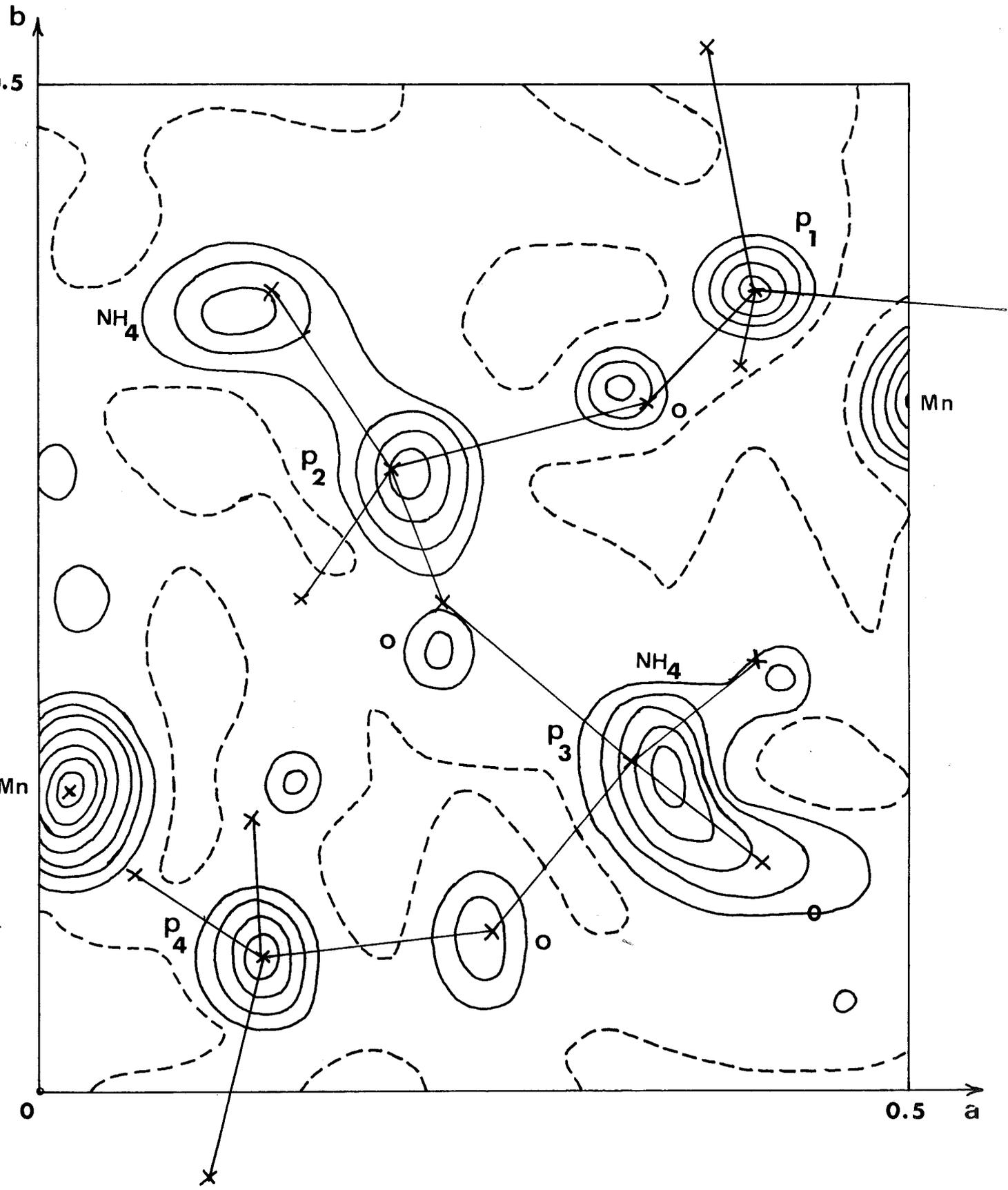
2) Si  $F_2$  est nul et si  $F_1'$  est le facteur de structure non normalisé, on peut obtenir le coefficient de normalisation à partir de (1) ; en effet nous avons :

$$F_1 = k_1 F_1' = F_{Mn} - F_{Cd}$$
$$k_1 = \frac{F_{Mn} - F_{Cd}}{F_1'}$$

#### c) Projection de Fourier sur le plan ab

Une projection de Fourier suivant  $\vec{c}$  (fig.21), à partir des signes ainsi déterminés fait apparaître :

Fig. 21: Projection de Fourier (001).



1) Les 4 sites de phosphore de la maille :

$$P_1 : x = 0,40 ; y = 0,41 ;$$

$$P_2 : x = 0,20 ; y = 0,31 ;$$

$$P_3 : x = 0,36 ; y = 0,15 ;$$

$$P_4 : x = 0,13 ; y = 0,08 ;$$

2) Certains oxygènes "libres" et trois oxygènes de liaison

Ces oxygènes de liaison se projettent respectivement entre  $P_1$  et  $P_2$ ,  $P_2$  et  $P_3$ ,  $P_3$  et  $P_4$ . Le quatrième n'apparaît pas : il est probablement couvert par le cation  $Mn^{++}$  qui se trouve à proximité.

3) Les ions ammonium

Le premier se projette probablement autour de  $P_3$ , ainsi qu'un oxygène ce qui explique la formation d'un pic assez étendu et bien intense autour de  $P_3$ .

Le deuxième ammonium et un oxygène se situent en projection au point de coordonnées :  $x = 0,12$  et  $y = 0,38$ .

Par la suite pour préciser davantage la position des ions ammonium, nous avons eu recours à une projection de Fourier suivant  $\vec{c}$ , utilisant les réflexions  $h k 0$  du sel  $CdRb_2(PO_3)_4$  où les Rb de fort pouvoir diffusant remplacent les  $(NH_4)^+$ .

L'étude de cette projection de Fourier, nous amène à deux hypothèses quant à l'emplacement des chaînes :

- Elles peuvent se déployer autour de l'axe hélicoïdal  $2_1$  parallèle à  $\vec{b}$  : dans ce cas le phosphore  $P_1$  se raccorde au phosphore  $P_4'$ , déduit de  $P_4$  par l'opération de symétrie du groupe :  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$  ;

- Elles peuvent suivre une direction parallèle à  $\vec{a}$  : dans ce cas  $P_1$  se raccorde à  $P_4''$  déduit de  $P_4$  par l'opération de symétrie du groupe :  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ .

Seule la connaissance des cotes  $z$  des phosphores permet de trancher entre ces deux hypothèses

#### IV - DETERMINATION DES COTES

##### a) Projection de Patterson (1 0 0)

L'étude de la projection de Patterson suivant  $\vec{a}$ , faite à partir des réflexions  $0k\ell$  du sel  $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  nous amène à fixer rapidement la cote de  $\text{Cd}^{++}$  (ou  $\text{Mn}^{++}$ ).

Le tableau 14 nous montre l'existence de deux pics Cd-Cd dans la maille de Patterson de coordonnées respectives :

$$\begin{cases} Y_1 = 0,5 \\ Z_1 = \pm (\frac{1}{2}+2) \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} Y_2 = \frac{1}{2}-2y \\ Z_2 = 0,5 \end{cases}$$

La projection de Patterson confirme l'existence de ces pics très intenses et nous permet de déterminer la cote  $z$  du cadmium et de confirmer son ordonnée  $y$  :

$$\begin{array}{lcl} Y_2 = 0,20 & \rightarrow & y = 0,15 \\ Z_1 = 0 & \rightarrow & z = \pm 0,25 \end{array}$$

d'où finalement pour les coordonnées de Cd (ou Mn)

$$\begin{cases} x = 0,0 \\ y = 0,15 \\ z = 0,75 \end{cases}$$

#### b) Sections de Fourier parallèles à $ab$

La localisation du manganèse, nous permet de fixer avec une forte probabilité (proportionnelle à la contribution du manganèse et à l'intensité totale diffractée), la plupart des signes des réflexions les plus fortes réparties sur toutes les strates  $h k 0, h k 1 \dots h k 6$ , des films de Weissenberg obtenus à partir de  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ .

Une série de sections de Fourier parallèles au plan  $ab$  utilisant ces signes, ont été effectuées. Cela nous a permis :

- 1) de déterminer les cotes des 4 atomes de phosphore,
- 2) de localiser la plupart des oxygènes et les ammoniums.

La localisation des atomes P permet d'affirmer que les chaînes de tétraèdres  $PO_4$ , se développent suivant une direction parallèle à la diagonale  $\vec{a} + \vec{c}$ , le phosphore  $P_1$  étant raccordé à  $P_4$ .

Les oxygènes non localisés sont trouvés avec avec une bonne approximation par des considérations stériques.

Enfin, les cotes des deux  $NH_4$  ont été précisées après examen d'un diagramme de poudre du sel  $Cd(Rb)_2(PO_3)_4$ .

#### V - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

A partir du modèle obtenu une série d'affinements par la méthode des moindres carrés utilisant la quasi-totalité des réflexions réparties sur toutes les strates, nous amène finalement, à la répartition atomique du *tableau 15*.

Nous avons écarté au cours de l'affinement les réflexions trop saturées (040, 330, 400, 660, 202...) ou trop faibles qui sont en général mal mesurées.

Les facteurs de véracité calculés, à partir des paramètres du *tableau 15* sont de :

|      |     |         |
|------|-----|---------|
| 9 %  | sur | $h k 0$ |
| 7 %  | "   | $h k 1$ |
| 10 % | "   | $h k 2$ |
| 9 %  | "   | $h k 3$ |
| 9 %  | "   | $h k 4$ |
| 12 % | "   | $h k 5$ |
| 16 % | "   | $h k 6$ |

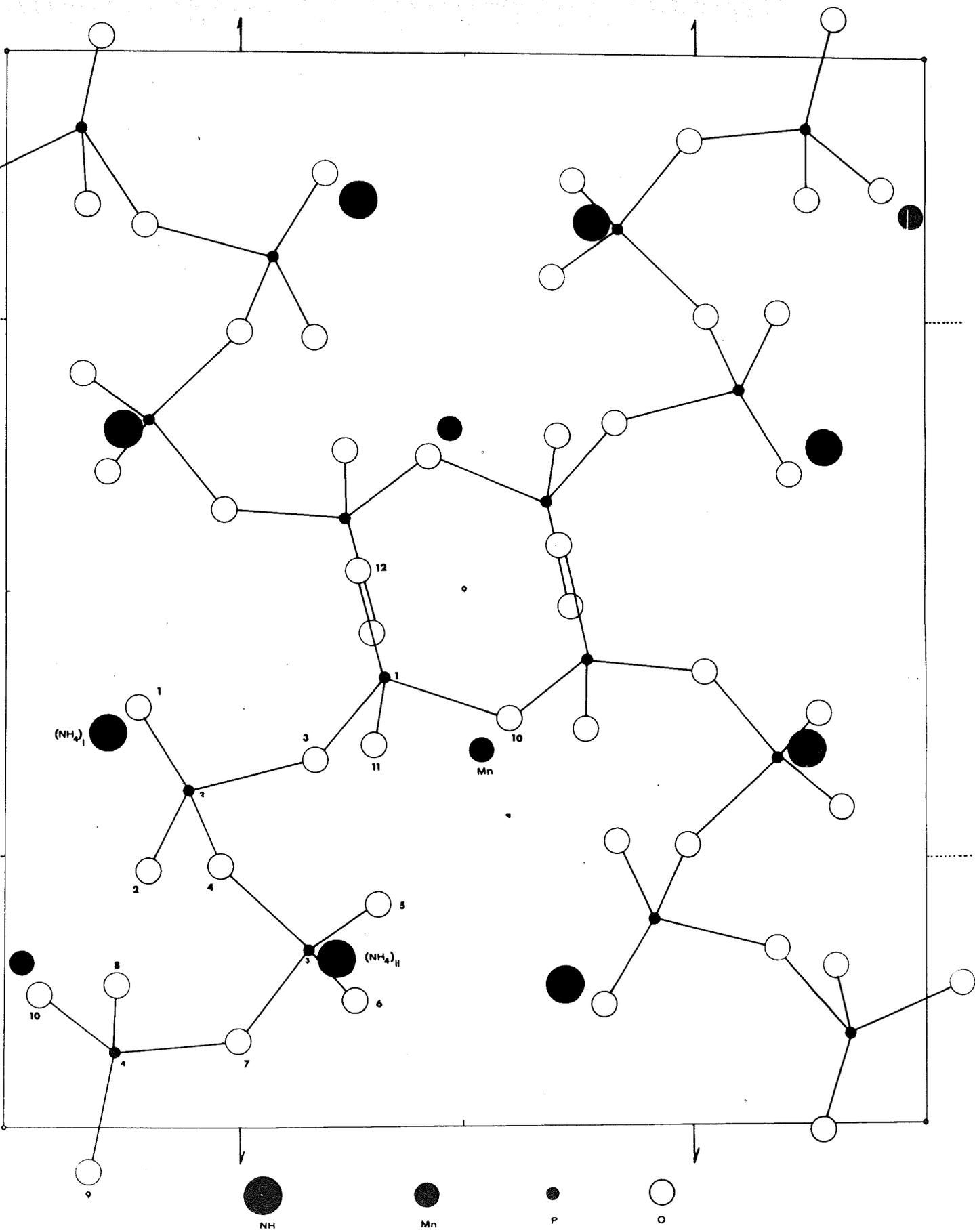
Ce qui représente un facteur de véracité de moins de 10 % sur l'ensemble des strates. La liste des facteurs des structures observés et calculés est dressée dans le *tableau 16*.

Le *tableau 17* donne les distances interatomiques et les angles de liaison, lesquels sont similaires à ceux rencontrés habituellement dans les phosphates.

## VI - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

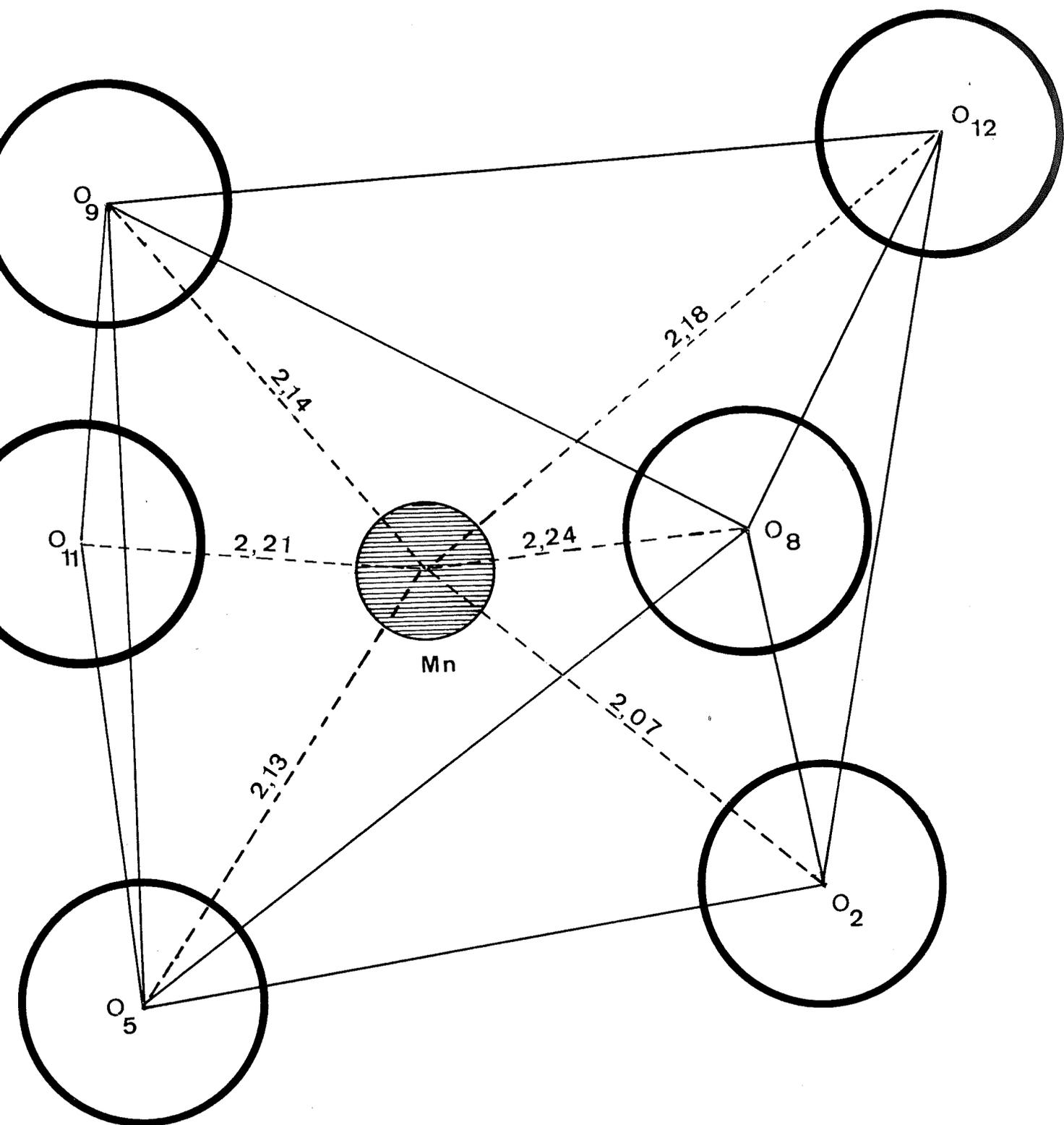
La maille comprend deux chaînes de période huit tétraèdres  $PO_4$  chacune. Les deux chaînes se déduisent l'une de l'autre par le centre d'inversion.

A l'intérieur de chaque chaîne, nous avons deux demi-périodes de 4 tétraèdres  $PO_4$ , reliées entre elles par une opération de symétrie d'un plan de glissement diagonal  $\frac{a+c}{2}$ . Elles se développent ainsi suivant une direction parallèle à la diagonale de la face  $ac$



(FIG 22) PROJECTION (001) DE LA STRUCTURE  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ .

Fig. 23 : Voisinage de Mn



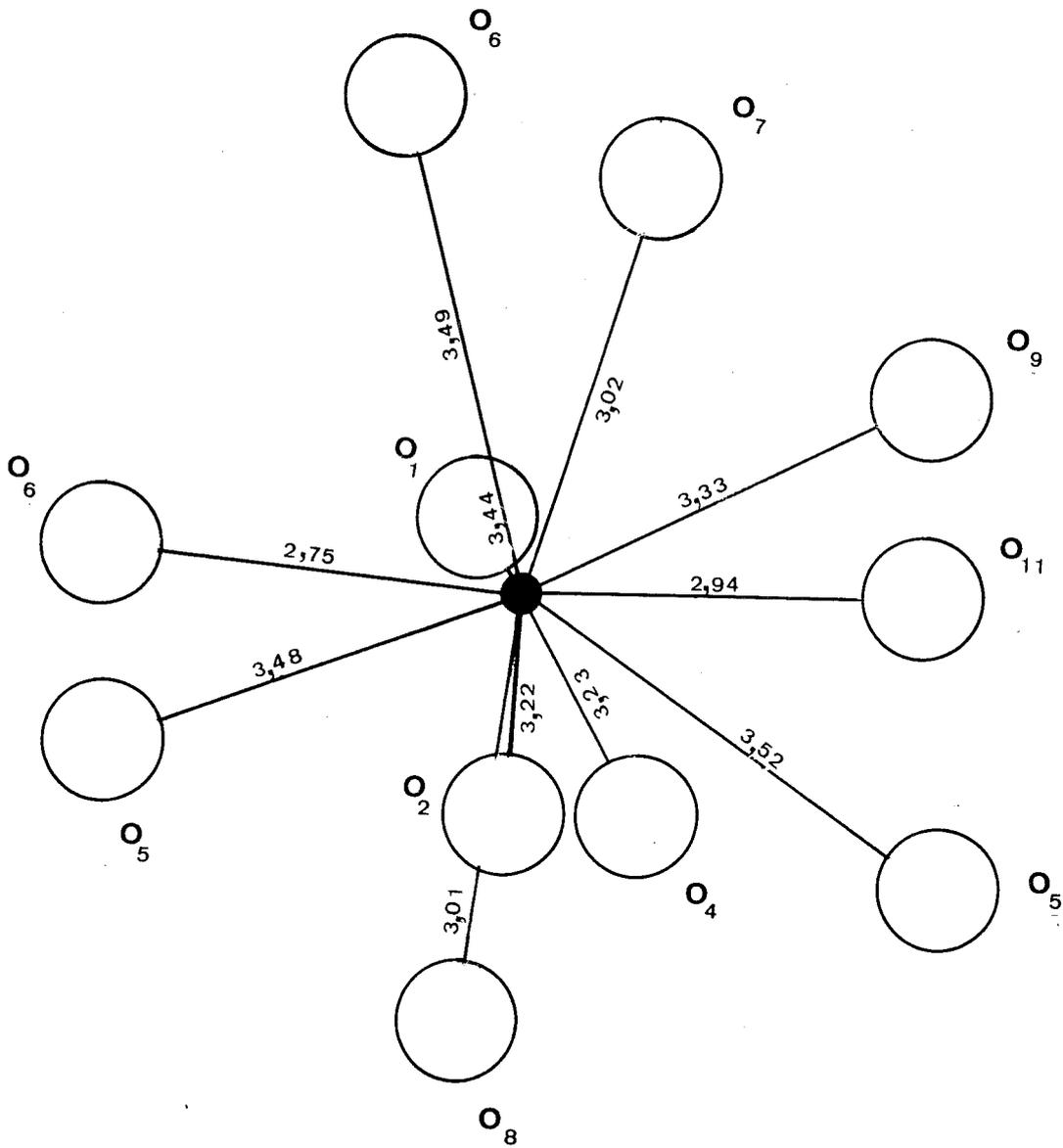


Fig 24 : Voisinage de K<sub>1</sub>.

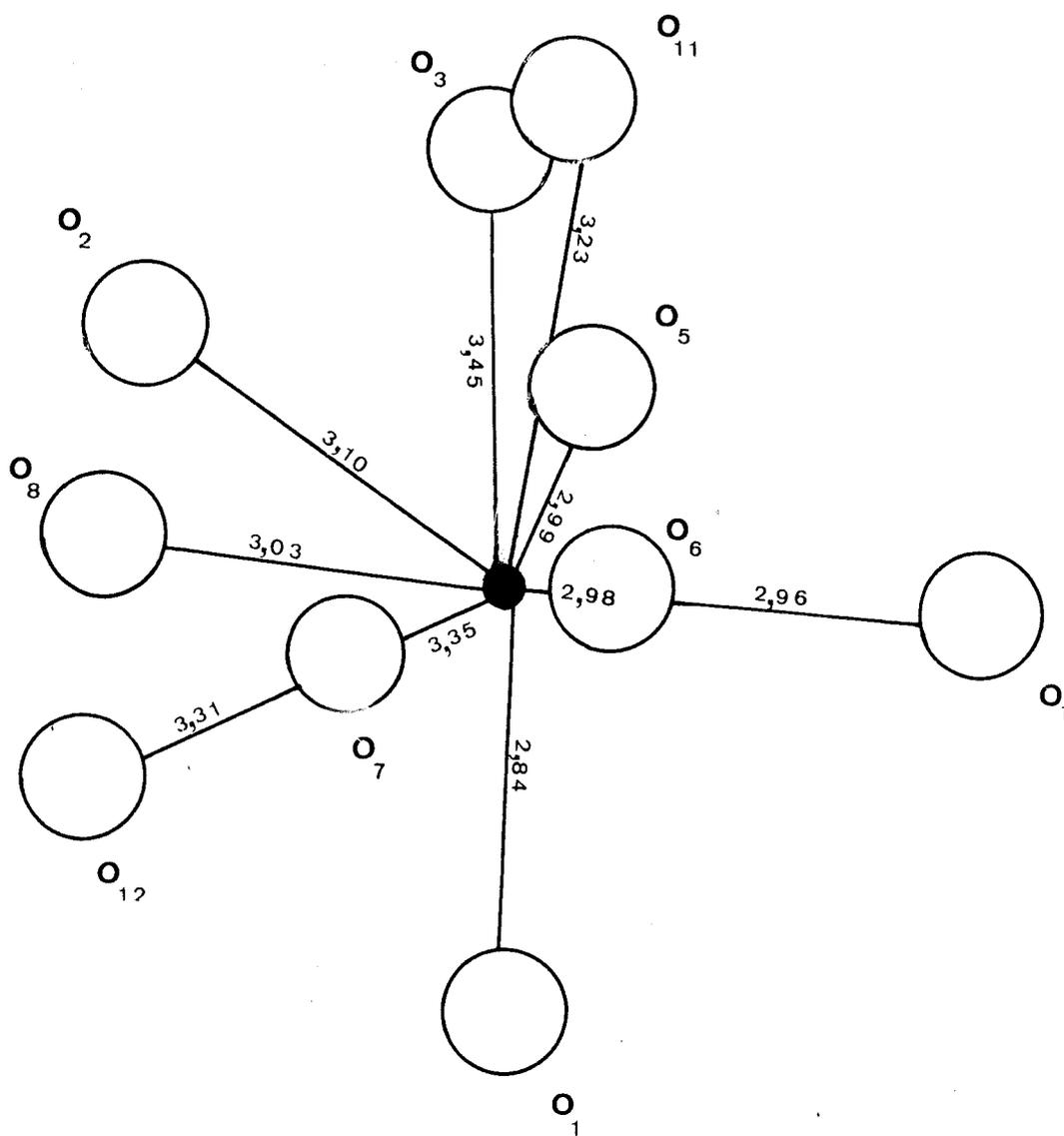


Fig.25 : Voisinage de  $K_{11}$ .

et forment une sorte de sinusoïde : c'est à notre connaissance un nouveau type de chaîne dans les polyphosphates.

Remarquons aussi que la période de huit tétraèdres  $PO_4$  qui forment cette chaîne est aussi la plus longue qu'on ait trouvée à ce jour dans les polyphosphates.

Les oxygènes extérieurs qui ne participent pas à la liaison P - O - P forment un octaèdre presque régulier dans lequel vient se loger le cation  $Mn^{++}$ , les six distances Mn - O étant comprises entre 2,07 et 2,24 Å : 1 cation Mn assure la cohésion de 4 chaînes tétraèdres  $PO_4$ .

Les cations  $NH_4^+$ , plus gros, ont un voisinage plus complexe : le premier a 11 voisins, les distances  $NH_4 - O$ , étant comprises entre 2,75 Å et 3,52 ; le second a dix voisins, les distances  $NH_4 - O$  étant comprises entre 2,84 Å et 3,45 Å.

La figure 22 représente la vue d'ensemble de la structure, la figure 23, le voisinage de  $Mn^{++}$ , la figure 24 celui de  $(NH_4^+)_1$  et la figure 25 celui de  $(NH_4^+)_2$ .

TABLEAU 15

|                                 | $X$<br>$\sigma_x$ | $Y$<br>$\sigma_y$ | $Z$<br>$\sigma_z$ | $T$   |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| Mn                              | 0,0164<br>0,0006  | 0,1492<br>0,0004  | 0,7645<br>0,0010  | 0,421 |
| P <sub>1</sub>                  | 0,4119<br>0,0009  | 0,4063<br>0,0007  | 0,8380<br>0,0017  | 0,102 |
| P <sub>2</sub>                  | 0,2065<br>0,0010  | 0,3108<br>0,0007  | 0,5922<br>0,0018  | 0,252 |
| P <sub>3</sub>                  | 0,3412<br>0,0009  | 0,1635<br>0,0007  | 0,4125<br>0,0017  | 0,243 |
| P <sub>4</sub>                  | 0,1268<br>0,0010  | 0,0683<br>0,0007  | 0,1815<br>0,0017  | 0,162 |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> | 0,1581<br>0,0024  | 0,3650<br>0,0020  | 0,0865<br>0,0048  | 0,258 |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 0,3638<br>0,0030  | 0,1151<br>0,0022  | 0,9274<br>0,0050  | 0,922 |
| O <sub>1</sub>                  | 0,1340<br>0,0026  | 0,3975<br>0,0021  | 0,5142<br>0,0038  | 3,054 |

TABLEAU 15 (suite)

|       |                  |                  |                  |       |
|-------|------------------|------------------|------------------|-------|
| $0_2$ | 0,1532<br>0,0025 | 0,2467<br>0,0020 | 0,7233<br>0,0045 | 0,767 |
| $0_3$ | 0,3434<br>0,0022 | 0,3423<br>0,0023 | 0,6950<br>0,0040 | 0,769 |
| $0_4$ | 0,2325<br>0,0028 | 0,2452<br>0,0021 | 0,4539<br>0,0041 | 0,717 |
| $0_5$ | 0,4104<br>0,0026 | 0,2164<br>0,0019 | 0,2779<br>0,0043 | 0,240 |
| $0_6$ | 0,4124<br>0,0027 | 0,1138<br>0,0019 | 0,5671<br>0,0042 | 0,725 |
| $0_7$ | 0,2640<br>0,0023 | 0,0802<br>0,0018 | 0,2978<br>0,0038 | 0,927 |
| $0_8$ | 0,1229<br>0,0025 | 0,1366<br>0,0021 | 0,0377<br>0,0041 | 0,031 |
| $0_9$ | 0,1006<br>0,0029 | 0,0423<br>0,0021 | 0,1430<br>0,0043 | 2,828 |

TABLEAU 15 (suite et fin)

|               |                  |                  |                  |       |
|---------------|------------------|------------------|------------------|-------|
| $\theta_{10}$ | 0,0554<br>0,0026 | 0,1105<br>0,0021 | 0,3187<br>0,0041 | 1,312 |
| $\theta_{11}$ | 0,3997<br>0,0028 | 0,3588<br>0,0026 | 0,0019<br>0,0045 | 0,317 |
| $\theta_{12}$ | 0,3349<br>0,0031 | 0,5187<br>0,0020 | 0,8140<br>0,0045 | 0,525 |

NOTE

Les coefficients de température isotropes sont très grossièrement déterminés.

TABLEAU 16

| <i>k</i> | <i>l</i> | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ |
|----------|----------|------------|------------|----------|----------|----------|------------|------------|----------|----------|----------|------------|------------|
| 8        | 0        | 3,03       | 3,38       | 5        | 1        | 0        | 6,03       | 7,28       | 0        | 2        | 1        | 7,16       | 7,10       |
| 0        | 0        | 5,46       | 4,41       | 5        | 2        | 0        | 2,84       | 2,61       | 0        | 3        | 1        | 2,43       | 2,19       |
| 2        | 0        | 5,36       | 5,24       | 5        | 3        | 0        | 4,90       | 4,21       | 0        | 4        | 1        | 3,78       | 3,42       |
| 2        | 0        | 3,19       | 2,90       | 5        | 6        | 0        | 4,58       | 4,61       | 0        | 6        | 1        | 6,04       | 5,07       |
| 4        | 0        | 4,52       | 4,65       | 5        | 7        | 0        | 5,82       | 6,25       | 0        | 7        | 1        | 3,39       | 3,62       |
| 5        | 0        | 4,45       | 4,38       | 5        | 10       | 0        | 4,64       | 4,00       | 0        | 8        | 1        | 11,78      | 11,62      |
| 7        | 0        | 6,01       | 5,23       | 5        | 11       | 0        | 5,38       | 6,07       | 0        | 10       | 1        | 7,43       | 7,89       |
| 9        | 0        | 4,89       | 4,35       | 6        | 1        | 0        | 6,85       | 6,75       | 1        | 1        | 1        | 12,22      | 12,28      |
| 2        | 0        | 6,14       | 5,79       | 6        | 2        | 0        | 6,11       | 6,10       | 1        | 2        | 1        | 5,54       | 4,59       |
| 3        | 0        | 6,02       | 5,78       | 6        | 3        | 0        | 3,19       | 3,65       | 1        | 3        | 1        | 14,87      | 15,13      |
| 2        | 0        | 5,11       | 5,31       | 6        | 4        | 0        | 4,74       | 4,44       | 1        | 5        | 1        | 2,85       | 1,69       |
| 3        | 0        | 2,27       | 1,72       | 6        | 5        | 0        | 7,65       | 8,01       | 1        | 6        | 1        | 7,01       | 6,97       |
| 5        | 0        | 5,15       | 5,16       | 6        | 10       | 0        | 7,68       | 8,64       | 1        | 7        | 1        | 10,97      | 10,93      |
| 6        | 0        | 4,39       | 3,21       | 7        | 2        | 0        | 3,50       | 3,00       | 1        | 9        | 1        | 6,51       | 6,26       |
| 8        | 0        | 5,45       | 5,23       | 7        | 3        | 0        | 3,45       | 3,16       | 2        | 2        | 1        | 2,60       | 1,74       |
| 1        | 0        | 6,46       | 6,56       | 7        | 5        | 0        | 5,33       | 5,19       | 2        | 3        | 1        | 3,26       | 2,98       |
| 2        | 0        | 5,11       | 4,73       | 7        | 6        | 0        | 4,03       | 4,52       | 2        | 4        | 1        | 2,11       | 2,96       |
| 4        | 0        | 7,10       | 7,50       | 7        | 8        | 0        | 3,91       | 3,90       | 2        | 5        | 1        | 4,42       | 4,37       |
| 7        | 0        | 6,86       | 7,48       | 7        | 9        | 0        | 4,79       | 4,29       | 2        | 7        | 1        | 6,25       | 5,96       |
| 8        | 0        | 3,44       | 2,73       | 8        | 0        | 0        | 7,44       | 8,75       | 2        | 8        | 1        | 9,49       | 8,97       |
| 1        | 0        | 5,04       | 4,95       | 8        | 1        | 0        | 4,31       | 3,74       | 3        | 1        | 1        | 3,20       | 2,75       |
| 2        | 0        | 6,94       | 6,87       | 8        | 2        | 0        | 3,89       | 3,02       | 3        | 2        | 1        | 2,60       | 1,44       |
| 4        | 0        | 4,22       | 3,78       | 8        | 3        | 0        | 7,26       | 7,46       | 3        | 3        | 1        | 8,15       | 8,04       |
| 5        | 0        | 6,99       | 7,07       | 8        | 7        | 0        | 6,78       | 7,04       | 3        | 5        | 1        | 7,11       | 6,59       |
| 6        | 0        | 4,25       | 4,94       | 9        | 1        | 0        | 4,39       | 5,40       | 3        | 6        | 1        | 4,16       | 4,14       |
| 7        | 0        | 3,49       | 3,56       | 9        | 2        | 0        | 9,26       | 10,28      | 3        | 8        | 1        | 4,68       | 5,06       |
| 9        | 0        | 5,23       | 4,39       | 10       | 1        | 0        | 8,12       | 9,26       | 3        | 9        | 1        | 4,97       | 4,87       |
| 11       | 0        | 4,02       | 4,57       | 10       | 3        | 0        | 4,50       | 4,48       | 3        | 10       | 1        | 4,81       | 5,50       |

TABLEAU 16 (suite)

| <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> |
|----------|----------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|
| 2        | 1        | 7,07                    | 7,90                    | 7        | 9        | 1        | 2,34                    | 3,06                    | 1        | 8        | 2        | 5,29                    | 5,62                    |
| 3        | 1        | 5,22                    | 5,26                    | 7        | 10       | 1        | 6,44                    | 6,77                    | 2        | 1        | 2        | 4,45                    | 4,69                    |
| 4        | 1        | 7,90                    | 7,44                    | 8        | 1        | 1        | 4,83                    | 4,85                    | 2        | 2        | 2        | 2,49                    | 2,49                    |
| 5        | 1        | 5,94                    | 6,25                    | 8        | 2        | 1        | 5,98                    | 6,11                    | 2        | 3        | 2        | 3,04                    | 2,92                    |
| 8        | 1        | 5,51                    | 5,52                    | 8        | 3        | 1        | 7,17                    | 7,19                    | 2        | 4        | 2        | 6,39                    | 6,19                    |
| 10       | 1        | 6,61                    | 6,72                    | 8        | 4        | 1        | 5,08                    | 4,76                    | 2        | 5        | 2        | 2,98                    | 1,65                    |
| 11       | 1        | 3,67                    | 3,15                    | 8        | 6        | 1        | 3,80                    | 4,11                    | 2        | 6        | 2        | 4,83                    | 4,42                    |
| 12       | 1        | 4,36                    | 4,97                    | 8        | 7        | 1        | 6,42                    | 7,04                    | 3        | 1        | 2        | 5,83                    | 7,22                    |
| 1        | 1        | 9,42                    | 9,75                    | 9        | 0        | 1        | 5,98                    | 4,52                    | 3        | 2        | 2        | 6,05                    | 6,56                    |
| 2        | 1        | 3,88                    | 3,63                    | 9        | 8        | 1        | 4,48                    | 4,70                    | 3        | 3        | 2        | 3,55                    | 2,03                    |
| 3        | 1        | 10,32                   | 8,31                    | 11       | 0        | 1        | 5,11                    | 5,59                    | 3        | 5        | 2        | 3,13                    | 2,09                    |
| 4        | 1        | 8,54                    | 8,59                    | 13       | 0        | 1        | 4,70                    | 5,48                    | 3        | 8        | 2        | 5,20                    | 4,70                    |
| 5        | 1        | 3,93                    | 4,13                    | 10       | 7        | 1        | 5,34                    | 6,40                    | 3        | 12       | 2        | 6,53                    | 6,98                    |
| 6        | 1        | 3,21                    | 3,68                    | 13       | 0        | 1        | 4,85                    | 5,50                    | 4        | 1        | 2        | 4,59                    | 4,49                    |
| 7        | 1        | 3,90                    | 4,32                    | 14       | 1        | 1        | 7,21                    | 7,39                    | 4        | 2        | 2        | 3,27                    | 3,99                    |
| 1        | 1        | 6,67                    | 5,67                    | 14       | 3        | 1        | 6,57                    | 6,84                    | 4        | 3        | 2        | 5,84                    | 5,76                    |
| 2        | 1        | 8,66                    | 8,91                    | 0        | 1        | 2        | 1,64                    | 1,28                    | 4        | 4        | 2        | 9,87                    | 10,32                   |
| 4        | 1        | 2,55                    | 3,13                    | 0        | 2        | 2        | 3,64                    | 2,80                    | 4        | 5        | 2        | 4,20                    | 2,88                    |
| 5        | 1        | 8,40                    | 8,57                    | 0        | 3        | 2        | 3,34                    | 3,38                    | 5        | 2        | 2        | 5,52                    | 4,80                    |
| 6        | 1        | 6,50                    | 7,11                    | 0        | 4        | 2        | 2,84                    | 2,52                    | 5        | 3        | 2        | 12,69                   | 13,97                   |
| 0        | 1        | 11,69                   | 11,79                   | 0        | 7        | 2        | 4,11                    | 3,60                    | 5        | 4        | 2        | 9,91                    | 10,20                   |
| 1        | 1        | 4,47                    | 5,23                    | 0        | 10       | 2        | 4,67                    | 4,03                    | 5        | 5        | 2        | 4,48                    | 5,09                    |
| 2        | 1        | 5,99                    | 5,83                    | 1        | 1        | 2        | 10,89                   | 12,40                   | 5        | 7        | 2        | 9,81                    | 10,53                   |
| 3        | 1        | 2,67                    | 2,34                    | 1        | 2        | 2        | 6,70                    | 6,95                    | 5        | 8        | 2        | 6,16                    | 6,30                    |
| 5        | 1        | 7,88                    | 7,96                    | 1        | 3        | 2        | 5,61                    | 4,74                    | 5        | 9        | 2        | 5,17                    | 3,74                    |
| 6        | 1        | 3,59                    | 3,85                    | 1        | 4        | 2        | 5,91                    | 5,34                    | 6        | 2        | 2        | 7,89                    | 7,72                    |
| 8        | 1        | 5,02                    | 5,21                    | 1        | 5        | 2        | 8,81                    | 9,58                    | 6        | 5        | 2        | 10,57                   | 11,13                   |

TABLEAU 16 (suite)

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> |
|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|
| 6        | 6        | 2        | 6,37                    | 6,50                    | 2        | 1        | 3        | 2,71                    | 3,98                    | 6        | 9        | 3        | 4,04                    | 3,22                    |
| 7        | 2        | 2        | 5,49                    | 5,53                    | 2        | 2        | 3        | 4,51                    | 5,00                    | 6        | 10       | 3        | 4,68                    | 4,13                    |
| 7        | 6        | 2        | 4,18                    | 5,06                    | 2        | 6        | 3        | 7,89                    | 8,97                    | 6        | 11       | 3        | 4,67                    | 3,97                    |
| 7        | 10       | 2        | 4,92                    | 5,28                    | 2        | 8        | 3        | 9,32                    | 9,57                    | 6        | 12       | 3        | 4,37                    | 3,97                    |
| 8        | 1        | 2        | 6,95                    | 7,22                    | 2        | 10       | 3        | 7,04                    | 6,75                    | 7        | 0        | 3        | 10,74                   | 11,58                   |
| 8        | 3        | 2        | 3,64                    | 3,80                    | 2        | 12       | 3        | 5,18                    | 4,09                    | 7        | 1        | 3        | 4,42                    | 4,23                    |
| 8        | 6        | 2        | 4,42                    | 4,15                    | 3        | 0        | 3        | 2,96                    | 1,64                    | 7        | 4        | 3        | 9,61                    | 10,33                   |
| 8        | 10       | 2        | 6,47                    | 7,22                    | 3        | 1        | 3        | 5,38                    | 6,93                    | 8        | 2        | 3        | 3,72                    | 3,22                    |
| 9        | 2        | 2        | 6,38                    | 6,61                    | 3        | 2        | 3        | 2,54                    | 2,25                    | 8        | 5        | 3        | 4,73                    | 4,63                    |
| 0        | 3        | 2        | 5,10                    | 4,27                    | 3        | 3        | 3        | 5,14                    | 4,65                    | 8        | 6        | 3        | 4,13                    | 3,84                    |
| 1        | 2        | 2        | 8,62                    | 9,27                    | 3        | 5        | 3        | 9,38                    | 10,18                   | 9        | 0        | 3        | 9,81                    | 10,49                   |
| 2        | 1        | 2        | 6,53                    | 6,85                    | 3        | 6        | 3        | 8,44                    | 9,43                    | 9        | 2        | 3        | 4,20                    | 4,53                    |
| 0        | 1        | 3        | 3,07                    | 2,57                    | 3        | 7        | 3        | 10,34                   | 11,06                   | 9        | 3        | 3        | 3,86                    | 2,17                    |
| 0        | 2        | 3        | 5,40                    | 4,83                    | 3        | 9        | 3        | 7,37                    | 7,06                    | 9        | 5        | 3        | 4,66                    | 4,71                    |
| 0        | 4        | 3        | 11,19                   | 11,77                   | 4        | 2        | 3        | 5,88                    | 5,96                    | 10       | 1        | 3        | 4,25                    | 4,02                    |
| 0        | 5        | 3        | 4,79                    | 5,06                    | 4        | 3        | 3        | 5,41                    | 5,55                    | 10       | 3        | 3        | 6,14                    | 6,60                    |
| 0        | 8        | 3        | 8,99                    | 9,02                    | 4        | 4        | 3        | 3,04                    | 2,82                    | 10       | 7        | 3        | 4,74                    | 5,54                    |
| 0        | 9        | 3        | 8,67                    | 8,39                    | 4        | 7        | 3        | 8,06                    | 8,30                    | 11       | 0        | 3        | 4,96                    | 5,22                    |
| 0        | 10       | 3        | 4,61                    | 3,98                    | 4        | 8        | 3        | 4,28                    | 3,74                    | 12       | 7        | 3        | 8,12                    | 9,77                    |
| 0        | 11       | 3        | 5,42                    | 4,98                    | 5        | 0        | 3        | 3,13                    | 2,22                    | 13       | 0        | 3        | 6,03                    | 5,25                    |
| 0        | 0        | 3        | 3,77                    | 4,11                    | 5        | 3        | 3        | 5,97                    | 6,63                    | 0        | 0        | 4        | 4,19                    | 4,49                    |
| 1        | 1        | 3        | 9,30                    | 9,87                    | 5        | 8        | 3        | 4,44                    | 4,50                    | 0        | 1        | 4        | 4,58                    | 3,77                    |
| 1        | 2        | 3        | 4,24                    | 3,72                    | 5        | 11       | 3        | 5,38                    | 5,10                    | 0        | 2        | 4        | 3,64                    | 4,69                    |
| 1        | 5        | 3        | 7,68                    | 8,18                    | 5        | 13       | 3        | 5,00                    | 3,30                    | 0        | 3        | 4        | 5,30                    | 5,58                    |
| 1        | 6        | 3        | 5,58                    | 5,22                    | 6        | 1        | 3        | 5,69                    | 5,52                    | 0        | 4        | 4        | 4,81                    | 2,63                    |
| 1        | 9        | 3        | 9,13                    | 9,32                    | 6        | 2        | 3        | 5,97                    | 6,13                    | 0        | 5        | 4        | 4,99                    | 5,15                    |
| 1        | 10       | 3        | 12,46                   | 12,79                   | 6        | 3        | 3        | 6,81                    | 6,85                    | 0        | 8        | 4        | 6,91                    | 6,50                    |

TABLEAU 16 (suite)

| $l$ | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ | $h$ | $k$ | $l$ | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ | $h$ | $k$ | $l$ | $F_{obs.}$ | $F_{cal.}$ |
|-----|------------|------------|-----|-----|-----|------------|------------|-----|-----|-----|------------|------------|
| 4   | 4,17       | 3,10       | 5   | 2   | 4   | 4,83       | 5,95       | 2   | 5   | 5   | 4,88       | 5,20       |
| 4   | 5,83       | 5,72       | 5   | 3   | 4   | 4,19       | 3,08       | 2   | 8   | 5   | 6,55       | 6,30       |
| 4   | 6,45       | 6,43       | 6   | 1   | 4   | 4,82       | 5,03       | 2   | 9   | 5   | 5,64       | 6,14       |
| 4   | 6,33       | 6,75       | 6   | 3   | 4   | 4,48       | 4,01       | 3   | 0   | 5   | 2,69       | 3,83       |
| 4   | 4,03       | 4,56       | 6   | 9   | 4   | 6,59       | 6,45       | 3   | 3   | 5   | 3,43       | 3,03       |
| 4   | 10,15      | 10,29      | 7   | 3   | 4   | 5,41       | 5,93       | 3   | 5   | 5   | 4,28       | 5,70       |
| 4   | 4,39       | 3,82       | 7   | 4   | 4   | 8,19       | 8,88       | 3   | 6   | 5   | 4,46       | 3,16       |
| 4   | 3,48       | 2,41       | 7   | 7   | 4   | 5,51       | 5,04       | 3   | 8   | 5   | 5,36       | 5,28       |
| 4   | 7,14       | 6,94       | 7   | 8   | 4   | 5,46       | 5,18       | 3   | 9   | 5   | 4,88       | 4,94       |
| 4   | 7,35       | 6,79       | 8   | 5   | 4   | 7,45       | 7,92       | 3   | 10  | 5   | 7,13       | 7,87       |
| 4   | 6,97       | 7,61       | 10  | 1   | 4   | 6,95       | 6,68       | 4   | 1   | 5   | 3,55       | 4,37       |
| 4   | 5,79       | 7,19       | 11  | 2   | 4   | 6,16       | 6,57       | 4   | 5   | 5   | 4,32       | 4,07       |
| 4   | 4,62       | 4,73       | 0   | 2   | 5   | 7,50       | 7,61       | 4   | 6   | 5   | 4,44       | 4,50       |
| 4   | 5,57       | 5,03       | 0   | 3   | 5   | 3,26       | 3,30       | 4   | 7   | 5   | 5,26       | 4,44       |
| 4   | 5,96       | 5,50       | 0   | 4   | 5   | 2,98       | 2,46       | 4   | 8   | 5   | 5,28       | 3,45       |
| 4   | 5,47       | 6,23       | 0   | 5   | 5   | 3,77       | 3,00       | 4   | 11  | 5   | 5,10       | 5,03       |
| 4   | 4,62       | 5,00       | 0   | 6   | 5   | 6,95       | 6,45       | 5   | 0   | 5   | 4,92       | 5,34       |
| 4   | 5,42       | 5,41       | 0   | 7   | 5   | 5,82       | 5,01       | 5   | 1   | 5   | 3,60       | 2,29       |
| 4   | 7,34       | 6,89       | 0   | 9   | 5   | 6,85       | 5,73       | 5   | 4   | 5   | 5,99       | 5,80       |
| 4   | 10,42      | 11,11      | 1   | 1   | 5   | 3,23       | 4,00       | 5   | 5   | 5   | 4,95       | 4,41       |
| 4   | 4,10       | 4,65       | 1   | 3   | 5   | 3,55       | 2,72       | 5   | 6   | 5   | 7,94       | 8,74       |
| 4   | 6,12       | 5,82       | 1   | 7   | 5   | 5,50       | 6,11       | 5   | 7   | 5   | 5,95       | 5,81       |
| 4   | 6,30       | 6,58       | 1   | 8   | 5   | 6,18       | 4,67       | 6   | 1   | 5   | 5,44       | 6,68       |
| 4   | 5,51       | 5,16       | 2   | 2   | 5   | 3,88       | 4,72       | 6   | 2   | 5   | 4,48       | 4,04       |
| 4   | 5,37       | 6,10       | 2   | 4   | 5   | 7,61       | 6,11       | 6   | 3   | 5   | 6,93       | 7,90       |

TABLEAU 16 (suite et fin)

| <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>F<sub>obs.</sub></i> | <i>F<sub>cal.</sub></i> |
|----------|----------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|
| 7        | 5        | 5,82                    | 6,28                    | 1        | 7        | 6        | 5,80                    | 5,12                    | 5        | 1        | 6        | 2,60                    | 3,02                    |
| 1        | 5        | 6,10                    | 6,60                    | 1        | 8        | 6        | 3,95                    | 2,35                    | 5        | 2        | 6        | 2,56                    | 2,95                    |
| 3        | 5        | 6,64                    | 6,95                    | 1        | 11       | 6        | 3,87                    | 3,33                    | 5        | 4        | 6        | 3,57                    | 3,08                    |
| 0        | 5        | 9,93                    | 10,49                   | 1        | 14       | 6        | 5,75                    | 5,11                    | 5        | 5        | 6        | 4,31                    | 4,45                    |
| 4        | 5        | 5,73                    | 5,78                    | 2        | 1        | 6        | 1,76                    | 0,36                    | 6        | 0        | 6        | 3,17                    | 3,48                    |
| 1        | 6        | 2,06                    | 1,52                    | 2        | 2        | 6        | 2,01                    | 0,94                    | 6        | 1        | 6        | 3,58                    | 4,48                    |
| 2        | 6        | 10,68                   | 9,90                    | 2        | 3        | 6        | 2,23                    | 1,78                    | 6        | 3        | 6        | 3,68                    | 4,08                    |
| 3        | 6        | 2,36                    | 3,03                    | 2        | 5        | 6        | 3,99                    | 4,01                    | 6        | 4        | 6        | 3,56                    | 4,18                    |
| 4        | 6        | 2,35                    | 2,00                    | 2        | 9        | 6        | 4,87                    | 2,45                    | 6        | 5        | 6        | 3,42                    | 3,96                    |
| 5        | 6        | 3,17                    | 2,20                    | 3        | 1        | 6        | 5,76                    | 7,46                    | 6        | 7        | 6        | 3,39                    | 3,98                    |
| 6        | 6        | 11,19                   | 10,83                   | 3        | 2        | 6        | 9,53                    | 10,63                   | 7        | 4        | 6        | 3,83                    | 3,49                    |
| 0        | 6        | 4,88                    | 4,84                    | 3        | 3        | 6        | 6,09                    | 6,31                    | 7        | 8        | 6        | 4,36                    | 5,07                    |
| 1        | 6        | 3,71                    | 5,31                    | 3        | 6        | 6        | 3,15                    | 2,18                    | 8        | 8        | 6        | 3,88                    | 3,71                    |
| 2        | 6        | 3,30                    | 2,51                    | 3        | 7        | 6        | 3,73                    | 3,36                    | 8        | 9        | 6        | 4,95                    | 5,89                    |
| 3        | 6        | 2,00                    | 0,60                    | 4        | 0        | 6        | 5,48                    | 5,95                    | 9        | 4        | 6        | 6,46                    | 7,36                    |
| 4        | 6        | 2,78                    | 2,26                    | 4        | 1        | 6        | 4,83                    | 6,29                    | 9        | 8        | 6        | 4,06                    | 4,89                    |
| 5        | 6        | 3,78                    | 3,70                    | 4        | 3        | 6        | 5,78                    | 6,98                    | 10       | 3        | 6        | 4,19                    | 4,68                    |
| 6        | 6        | 7,57                    | 7,51                    | 4        | 8        | 6        | 3,34                    | 3,18                    | 10       | 5        | 6        | 5,17                    | 5,73                    |

TABLEAU 17

Tétraèdre 1

$$O_3 - O_{10} = 2,476 \text{ \AA}$$

$$O_3 - O_{11} = 2,372$$

$$O_3 - O_{12} = 2,483$$

$$O_{10} - O_{11} = 2,515$$

$$O_{10} - O_{12} = 2,549$$

$$O_{11} - O_{12} = 2,532$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 - O_3 = 1,484 \\ P_1 - O_{10} = 1,672 \\ P_1 - O_{11} = 1,456 \\ P_1 - O_{12} = 1,495 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{O_3 - P_1 - O_{10}} = 103^\circ \\ \widehat{O_3 - P_1 - O_{11}} = 107 \\ \widehat{O_3 - P_1 - O_{12}} = 112 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{O_{10} - P_1 - O_{11}} = 107 \\ \widehat{O_{10} - P_1 - O_{12}} = 107 \\ \widehat{O_{11} - P_1 - O_{12}} = 118 \end{array} \right.$$

---

TABLEAU 17 (suite)

Tétraèdre 2

$$O_3 - O_4 = 2,405$$

$$O_3 - O_2 = 2,529$$

$$O_3 - O_1 = 2,604$$

$$O_4 - O_2 = 2,453$$

$$O_2 - O_1 = 2,363$$

$$O_2 - O_1 = 2,536$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2 - O_3 = 1,645 \\ P_2 - O_4 = 1,455 \\ P_2 - O_2 = 1,537 \\ P_2 - O_1 = 1,453 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overbrace{O_3 - P_2 - O_4} = 101 \\ \overbrace{O_3 - P_2 - O_2} = 105 \\ \overbrace{O_3 - P_2 - O_1} = 114 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overbrace{O_4 - P_2 - O_2} = 110 \\ \overbrace{O_4 - P_2 - O_1} = 109 \\ \overbrace{O_2 - P_2 - O_1} = 116^\circ \end{array} \right.$$

---

TABLEAU 17 (suite)

Tétraèdre 3

$$O_4 - O_5 = 2,680$$

$$O_4 - O_6 = 2,666$$

$$O_4 - O_7 = 2,529$$

$$O_5 - O_6 = 2,627$$

$$O_5 - O_7 = 2,448$$

$$O_6 - O_7 = 2,459$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_3 - O_4 = 1,702 \\ P_3 - O_5 = 1,589 \\ P_3 - O_6 = 1,463 \\ P_3 - O_7 = 1,558 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overbrace{O_4 - P_3 - O_5} = 109^\circ \\ \overbrace{O_4 - P_3 - O_6} = 115 \\ \overbrace{O_4 - P_3 - O_7} = 102 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overbrace{O_5 - P_3 - O_6} = 119 \\ \overbrace{O_5 - P_3 - O_7} = 102 \\ \overbrace{O_6 - P_3 - O_7} = 109 \end{array} \right.$$

---

TABLEAU 17 (suite)

Tétraèdre 4

$$0_7 - 0_8 = 2,437$$

$$0_8 - 0_9 = 2,496$$

$$0_7 - 0_9 = 2,554$$

$$0_8 - 0_{10} = 2,493$$

$$0_7 - 0_{10} = 2,426$$

$$0_9 - 0_{10} = 2,525$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_4 - 0_7 = 1,642 \\ P_4 - 0_8 = 1,428 \\ P_4 - 0_9 = 1,485 \\ P_4 - 0_{10} = 1,566 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overbrace{0_7 - P_4 - 0_8} = 105 \\ \overbrace{0_7 - P_4 - 0_9} = 109 \\ \overbrace{0_7 - P_4 - 0_{10}} = 98 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overbrace{0_8 - P_4 - 0_9} = 118 \\ \overbrace{0_8 - P_4 - 0_{10}} = 113 \\ \overbrace{0_9 - P_4 - 0_{10}} = 112 \end{array} \right.$$



TABLEAU 17 (suite et fin)  
~~~~~

Angles de liaison P - O - P

$$\overset{\frown}{P_1 - O_3 - P_2} = 142$$

$$\overset{\frown}{P_2 - O_4 - P_3} = 141$$

$$\overset{\frown}{P_3 - O_7 - P_4} = 137$$

$$\overset{\frown}{P_4 - O_{10} - P_1} = 132$$

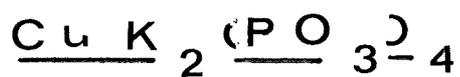
---

Note . - Les distances sont évaluées probablement avec une précision de 2%, les angles avec une précision de 2 à 4%.



CHAPITRE V

STRUCTURE CRISTALLINE DE

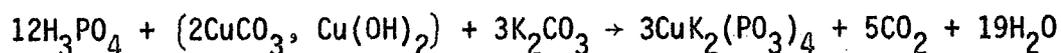


## INTRODUCTION

L'étude du système binaire polyphosphate de potassium-métaphosphate de cuivre :  $\text{PO}_3\text{K} - (\text{PO}_3)_2\text{Cu}$  montre l'existence d'un seul composé défini  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

La détermination de la structure cristalline de ce composé constitue l'objet du présent chapitre.

Les cristaux de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  sont obtenus par la méthode de Thilo : on introduit du carbonate basique de cuivre et du carbonate de potassium dans un excès d'acide orthophosphorique et on porte le mélange à une température de  $450^\circ\text{C}$ . Le schéma réactionnel s'écrit :



L'analyse chromatographique montre l'existence de chaînes infinies de tétraèdres  $(\text{PO}_3)_\infty$ .

Ce polyphosphate cristallise dans une maille monoclinique de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 10,940 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b &= 12,250 \pm 0,003 \\ c &= 7,9037 \pm 0,0016 \\ \beta &= 100,4894 \pm 0,0003^\circ \end{aligned}$$

Par considération du volume de la maille, et du volume moléculaire ( $300 \text{ \AA}^3$ ) habituellement rencontré pour les phosphates de formule  $M_2^{I,II}(PO_3)_4$ , nous aboutissons à une valeur de 4 unités moléculaires par maille ( $Z = 4$ ).

$CuK_2(PO_3)_4$  et  $Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$  ont des formules similaires et des mailles très voisines.

Bien que les groupes d'espace soient différents, nous pouvons penser que les structures de ces deux composés présentent de fortes analogies : cette hypothèse constitue l'idée directrice dans la détermination de la structure de  $CuK_2(PO_3)_4$ .

## I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La technique de mesure utilisée était celle des films multiples sur chambre de Weissenberg avec la longueur d'onde du molybdène. La mesure des taches était faite visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité. La rotation du cristal autour de  $\vec{c}$  permettait de recueillir les intensités réparties sur six strates :  $hk0, hk1, \dots, hk5$ .



Un examen des paramètres de position des sites de  $(\text{NH}_4)_1$  et  $(\text{NH}_4)_2$  nous montre que ces deux cations se déduisent l'un de l'autre par une inversion dont le centre se trouve en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  : ces cations occupent alors la position (8e) de C2/c.

De plus l'autre cation Mn de la structure se situe avec une très bonne approximation dans la position (4e)  $(0, y, \frac{1}{4})$  de C2/c.

Ainsi les cations de la structure de  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  sont en position centro-symétrique dans le groupe C2/c.

Cela nous mène à penser que leurs correspondants K et Cu dans  $\text{CuK}(\text{PO}_3)_4$  se trouvent sensiblement dans les mêmes positions, et par là, il est possible d'induire que  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  cristallise dans le groupe C2/c.

### III - APPROCHE DE LA STRUCTURE

L'étude des sections de Patterson, parallèles au plan *ab*, confirme les positions présumées des cations K et Cu.

A ce stade, nous avons attribué aux facteurs de structure, les signes de la contribution  $F_K + F_{\text{Cu}}$ . Ces signes nous ont permis alors, d'effectuer des synthèses de Fourier, dans des plans parallèles à *ab*.

Les résultats de cette opération, n'ont pas été en général déterminants, dans la localisation des phosphores et oxygènes ; en particulier, nous devons avoir un oxygène de liaison entre  $P_3$  et  $P_4$ , nécessairement localisé sur le centre de symétrie de coordonnées  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  : en effet, si cet oxygène était déplacé tant soit peu du centre de symétrie, celui-ci induirait un autre oxygène à une distance trop petite, ce qui est inacceptable.

Or, nous n'avons aperçu rien de tel, dans les sections de Fourier.

Cependant, nous avons tenté une série d'affinements par la méthode des moindres carrés, utilisant les paramètres fournis par ces sections de Fourier.

Ces affinements n'ont point convergé d'où nous avons conclu que  $CuK_2$  ne cristallisait pas dans le groupe  $C2/c$ . Nous avons alors opté pour le groupe  $Cc$ .

Les paramètres de départ étaient ceux de la structure de  $Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$ .

#### Affinement de la structure

Une série d'affinements qui utilisaient les réflexions de toutes les strates, d'où l'on a écarté toutes les taches fortement saturées ou très faibles, ordinairement mal mesurées, aboutit à un résidu cristallographique sur les intensités de 0,25.

A ce stade, les distances interatomiques étaient satisfaisantes dans l'ensemble ; la coordination octaédrique du cuivre était celle que l'on rencontre habituellement : 4 liaisons courtes (1,9 à 2,1 Å), formant approximativement un carré centré sur Cu, et deux liaisons longues (2,40 à 2,50 Å) terminant l'édifice bipyramidal.

Après avoir retouché certaines distances, qui nous semblaient erronées, nous avons affiné à nouveau et le facteur de véracité a convergé rapidement vers une valeur minimum de moins de 8% sur les facteurs de structures avec des distances interatomiques acceptables.

Les résidus cristallographiques sur les différentes strates sont alors de :

9%	sur 48 réflexions de la couche	<i>hk0</i>
8%	41	" " <i>hk1</i>
6%	34	" " <i>hk2</i>
7%	20	" " <i>hk3</i>
7%	28	" " <i>hk4</i>
10%	41	" " <i>hk5.</i>

Les paramètres de position sont consignés dans le *tableau 18.*

Les distances interatomiques et les angles de liaison dans le *tableau 19.*

La liste des facteurs de structure observés et calculés est dressée dans le *tableau 20*

TABLEAU 18

	X $\sigma_x$	Y $\sigma_y$	Z $\sigma_z$	T
Cu	0,0304 0,0017	0,1572 0,0004	0,7507 0,0034	0,014
P <sub>1</sub>	0,4168 0,0027	0,4278 0,0017	0,8262 0,0041	0,100
P <sub>2</sub>	0,1929 0,0022	0,3388 0,0014	0,5753 0,0041	0,298
P <sub>3</sub>	0,3491 0,0020	0,1849 0,0009	0,4267 0,0043	0,100
P <sub>4</sub>	0,1408 0,0025	0,0749 0,0019	0,1953 0,0043	0,433
K <sub>1</sub>	0,1676 0,0014	0,3729 0,0010	0,0883 0,0028	0,346
K <sub>2</sub>	0,3622 0,0018	0,1370 0,0011	0,9058 0,0031	0,782

TABLEAU 18 (suite)

0 <sub>1</sub>	0,1125 0,0030	0,4198 0,0023	0,4739 0,0060	0,324
0 <sub>2</sub>	0,1702 0,0032	0,2668 0,0020	0,7257 0,0060	0,300
0 <sub>3</sub>	0,3107 0,0031	0,4076 0,0026	0,6611 0,0060	0,300
0 <sub>4</sub>	0,2377 0,0035	0,2673 0,0027	0,4460 0,0060	0,652
0 <sub>5</sub>	0,4196 0,0039	0,2185 0,0027	0,2900 0,0070	0,354
0 <sub>6</sub>	0,4300 0,0035	0,1513 0,0025	0,5734 0,0060	0,689
0 <sub>7</sub>	0,2751 0,0046	0,0751 0,0035	0,3236 0,0076	1,996
0 <sub>8</sub>	0,1520 0,0060	0,1407 0,0042	0,046 0,0100	1,041
0 <sub>9</sub>	0,1199 0,0043	-0,0395 0,0032	0,1574 0,0073	0,197

TABLEAU 18 (suite et fin)

$0_{10}$	0,0386	0,1266	0,2650	1,195
	0,0035	0,0025	0,0068	
$0_{11}$	0,3952	0,3604	0,9691	0,212
	0,0048	0,0035	0,0081	
$0_{12}$	0,4182	0,5559	0,8376	0,624
	0,0050	0,0035	0,0085	

TABLEAU 19

Tétraèdre 1

$$O_3 - O_{10} = 2,51 \text{ \AA}$$

$$O_3 - O_{11} = 2,51$$

$$O_3 - O_{12} = 2,46$$

$$O_{10} - O_{11} = 2,45$$

$$O_{10} - O_{12} = 2,71$$

$$O_{11} - O_{12} = 2,64$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 - O_3 = 1,60 \\ P_1 - O_{10} = 1,64 \\ P_1 - O_{11} = 1,43 \\ P_1 - O_{12} = 1,57 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{O_3 - P_1 - O_{10}} = 102^\circ \\ \widehat{O_3 - P_1 - O_{11}} = 112^\circ \\ \widehat{O_3 - P_1 - O_{12}} = 102^\circ \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \widehat{O_{10} - P_1 - O_{11}} = 106^\circ \\ \widehat{O_{10} - P_1 - O_{12}} = 115^\circ \\ \widehat{O_{11} - P_1 - O_{12}} = 123^\circ \end{array} \right.$$

TABLEAU 19 (suite)

Tétraèdre 2

$$O_1 - O_2 = 2,72$$

$$O_1 - O_3 = 2,40$$

$$O_1 - O_4 = 2,35$$

$$O_2 - O_3 = 2,43$$

$$O_2 - O_4 = 2,46$$

$$O_3 - O_4 = 2,45$$

$$\begin{cases} P_2 - O_1 = 1,46 \\ P_2 - O_2 = 1,54 \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_2 - O_3 = 1,59 \\ P_2 - O_4 = 1,50 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \widehat{O_3 - P_2 - O_4} = 130^\circ \\ \widehat{O_3 - P_2 - O_2} = 104^\circ \\ \widehat{O_3 - P_2 - O_1} = 105^\circ \end{cases}$$

$$\begin{cases} \widehat{O_4 - P_2 - O_2} = 102^\circ \\ \widehat{O_4 - P_2 - O_1} = 108^\circ \\ \widehat{O_2 - P_2 - O_1} = 105^\circ \end{cases}$$

---

TABLEAU 19 (suite)

Tétraèdre 3

$$O_4 - O_5 = 2,59$$

$$O_4 - O_6 = 2,59$$

$$O_4 - O_7 = 2,61$$

$$O_5 - O_6 = 2,37$$

$$O_5 - O_7 = 2,41$$

$$O_6 - O_7 = 2,53$$

$$\begin{cases} P_3 - O_4 = 1,61 \\ P_3 - O_5 = 1,50 \end{cases}$$

$$\begin{cases} P_3 - O_6 = 1,39 \\ P_3 - O_7 = 1,70 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \overbrace{O_4 - P_3 - O_5} = 113^\circ \\ \overbrace{O_4 - P_3 - O_6} = 119^\circ \\ \overbrace{O_4 - P_3 - O_7} = 104^\circ \end{cases}$$

$$\begin{cases} \overbrace{O_5 - P_3 - O_6} = 111^\circ \\ \overbrace{O_5 - P_3 - O_7} = 98^\circ \\ \overbrace{O_6 - P_3 - O_7} = 110^\circ \end{cases}$$

TABLEAU 19 (suite et fin)

Tétraèdre 4

$$O_7 - O_8 = 1,63$$

$$O_7 - O_9 = 2,40$$

$$O_7 - O_{10} = 2,62$$

$$O_8 - O_9 = 2,43$$

$$O_8 - O_{10} = 2,31$$

$$O_9 - O_{10} = 2,44$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_4 - O_7 = 1,63 \\ P_4 - O_8 = 1,45 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_4 - O_9 = 1,44 \\ P_4 - O_{10} = 1,48 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overbrace{O_7 - P_4 - O_8} = 108^\circ \\ \overbrace{O_7 - O_4 - O_9} = 103^\circ \\ \overbrace{O_7 - O_4 - O_{10}} = 115^\circ \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overbrace{O_8 - P_4 - O_9} = 114^\circ \\ \overbrace{O_8 - P_4 - O_{10}} = 104^\circ \\ \overbrace{O_9 - P_4 - O_{10}} = 113^\circ \end{array} \right.$$

Angles de liaison

$$\overbrace{P_1 - O_3 - P_2} = 173^\circ$$

$$\overbrace{P_2 - O_4 - P_3} = 137^\circ$$

$$\overbrace{P_3 - O_7 - P_4} = 127^\circ$$

$$\overbrace{P_4 - O_{10} - P_1} = 130^\circ$$

Note. - Les distances sont évaluées probablement avec une précision de 2 à 3% et les angles avec une précision de 2 à 6%.

Centre National de la Recherche  
Scientifique  
Laboratoire d'Éliméstatistique  
et de Physique du Soleil  
Centre de recherches sur les  
hautes températures  
- BIBLIOTHÈQUE -

TABLEAU 20

<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$
0	0	14,60	15,00	3	7	0	13,63	15,65	8	14	0	6,84	6,80
0	0	8,80	9,54	9	7	0	4,07	4,89	4	16	0	7,19	7,09
1	0	10,09	10,78	13	7	0	5,03	4,86	0	4	1	10,02	9,52
1	0	2,92	2,86	15	7	0	7,36	7,27	0	6	1	7,73	8,23
1	0	2,34	4,68	2	8	0	3,69	4,31	0	8	1	14,39	15,75
2	0	7,52	6,41	6	8	0	6,70	6,55	1	5	1	6,40	5,90
2	0	3,48	2,64	10	8	0	7,48	7,46	1	13	1	9,49	10,65
2	0	5,23	5,63	1	9	0	9,70	10,16	1	17	1	11,77	12,69
2	0	4,45	4,42	3	9	0	4,23	3,73	2	2	1	4,74	4,32
3	0	3,72	2,85	7	9	0	6,58	6,30	2	6	1	6,56	5,91
3	0	4,53	4,91	9	9	0	10,97	10,48	2	8	1	8,69	8,22
3	0	14,30	12,31	2	10	0	6,53	6,03	3	1	1	4,84	3,12
3	0	7,42	8,89	4	10	0	4,81	3,12	3	3	1	9,38	8,92
4	0	4,32	4,38	6	10	0	7,93	7,26	3	5	1	7,30	7,40
4	0	7,42	8,51	3	11	0	5,05	5,02	3	9	1	6,03	6,56
4	0	4,98	5,16	0	12	0	6,80	5,72	4	2	1	5,01	3,82
5	0	5,68	6,08	2	12	0	4,00	3,01	4	4	1	13,12	13,45
5	0	8,79	8,70	4	12	0	4,62	4,59	4	6	1	10,40	10,08
5	0	5,27	3,84	1	13	0	7,15	6,90	4	8	1	5,81	4,72
5	0	5,32	5,51	7	13	0	6,75	7,02	4	10	1	10,96	11,64
6	0	4,26	3,93	9	13	0	7,52	7,68	4	14	1	8,82	9,53
6	0	6,73	7,34	0	14	0	8,52	8,74	5	1	1	12,04	12,88
6	0	9,97	10,20	4	14	0	5,10	5,19	5	3	1	13,15	13,81

TABLEAU 20 (suite)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$
5	5	1	10,90	11,14	1	5	2	5,0	5,6	$\bar{2}$	6	2	10,6	10,2
5	9	1	7,54	8,08	1	9	2	11,6	11,2	$\bar{3}$	5	2	8,4	8,1
5	11	1	9,07	9,29	2	2	2	6,7	6,2	$\bar{3}$	7	2	12,6	12,9
6	2	1	9,95	10,81	2	6	2	11,0	11,6	$\bar{3}$	9	2	5,6	4,3
7	1	1	7,71	9,31	3	9	2	8,5	7,7	$\bar{4}$	8	2	7,7	7,8
7	3	1	5,33	4,85	4	0	2	7,2	6,7	$\bar{4}$	10	2	8,8	8,4
7	5	1	5,23	5,72	4	4	2	9,0	9,6	0	4	3	11,2	12,2
7	7	1	7,27	7,65	4	6	2	6,7	6,8	0	8	3	11,6	11,5
8	2	1	7,62	8,08	5	1	2	5,4	5,8	0	10	3	13,4	11,7
8	4	1	8,73	7,19	5	5	2	8,7	9,0	1	5	3	11,8	11,7
8	6	1	7,49	7,68	6	0	2	12,1	11,0	1	9	3	12,5	12,1
9	3	1	7,91	6,69	6	2	2	5,8	5,8	2	2	3	7,9	8,9
$\bar{1}$	3	1	5,65	3,61	6	6	2	11,0	11,4	2	4	3	7,5	7,9
$\bar{1}$	5	1	10,13	10,94	7	1	2	5,3	5,8	2	6	3	8,0	7,5
$\bar{1}$	7	1	5,15	3,46	8	0	2	18,7	19,0	2	8	3	12,6	12,8
$\bar{1}$	9	1	11,76	11,38	8	2	2	7,1	7,6	3	7	3	16,5	16,5
$\bar{2}$	6	1	5,20	5,39	8	4	2	9,9	10,1	4	2	3	8,0	9,0
$\bar{2}$	8	1	7,40	7,29	8	6	2	7,0	8,4	5	3	3	6,9	6,0
$\bar{2}$	10	1	13,98	15,15	10	0	2	9,3	8,5	6	2	3	11,5	11,0
$\bar{2}$	14	1	11,63	11,48	11	1	2	11,5	11,9	6	10	3	15,1	14,0
0	2	2	3,2	4,1	11	3	2	10,7	10,9	$\bar{1}$	3	3	6,6	5,6
0	4	2	5,7	5,0	$\bar{1}$	5	2	5,9	4,4	$\bar{1}$	5	3	11,9	11,6
0	6	2	5,8	5,3	$\bar{1}$	7	2	11,7	11,8	$\bar{3}$	7	3	11,1	11,7
0	8	2	6,4	7,0	$\bar{1}$	9	2	7,6	7,8	$\bar{3}$	9	3	14,5	14,4

TABLEAU 20 (suite et fin)

$h$	$k$	$l$	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	$h$	$k$	$l$	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$	$h$	$k$	$l$	$F_{obs.}$	$F_{cal.}$
1	11	3	14,9	13,8	2	8	4	8,18	8,90	3	5	7	10,19	10,86
1	4	3	9,0	12,3	3	5	4	8,79	9,52	3	5	11	7,61	7,63
2	2	4	5,62	6,93	3	7	4	6,77	6,98	4	6	2	6,91	8,05
2	4	4	4,71	4,95	4	6	4	5,57	5,21	4	6	5	6,01	6,34
2	6	4	5,49	4,59	5	9	4	9,69	9,06	5	7	3	5,31	4,19
2	9	4	10,10	9,92	6	8	4	9,69	10,03	5	8	2	5,93	6,60
2	6	4	7,20	6,30	0	4	5	2,94	2,67	5	8	10	10,23	11,20
2	8	4	7,29	6,82	0	10	5	6,19	3,92	5	1	3	2,76	3,43
2	12	4	7,42	7,75	0	12	5	5,78	5,82	5	1	5	4,73	4,78
3	1	4	7,87	8,61	1	5	5	5,55	6,17	5	1	7	9,49	10,28
3	3	4	4,17	3,33	1	9	5	4,80	4,64	5	1	9	8,33	8,22
3	5	4	5,82	4,66	2	2	5	2,72	2,30	5	1	11	11,49	11,18
3	7	4	7,52	7,16	2	8	5	11,76	11,81	5	1	13	6,40	7,60
3	9	4	6,67	5,91	2	10	5	7,76	8,43	5	2	6	6,27	5,56
3	6	4	11,20	11,72	3	1	5	4,38	3,61	5	2	8	5,25	5,06
3	10	4	7,87	7,83	3	3	5	6,99	5,63	5	2	12	9,42	9,44
3	3	4	5,14	5,97	3	5	5	7,08	8,12	5	3	5	6,21	5,93
3	5	4	6,02	6,32	3	9	5	9,50	10,07	5	3	7	3,88	1,46
3	8	4	9,20	7,69	4	2	5	5,80	6,48	5	3	9	4,99	4,79
3	1	4	7,35	7,67	4	4	5	5,45	6,69	5	4	6	5,99	6,37
3	7	4	12,91	13,78	4	6	5	6,23	4,75	5	4	8	5,94	5,76
3	0	4	7,49	7,72	4	8	5	9,31	8,79	5	4	10	7,04	7,63
3	0	4	11,46	11,95	5	1	5	6,16	6,70	5	5	9	11,73	11,25
3	7	4	10,79	10,74	5	5	5	6,72	6,99					

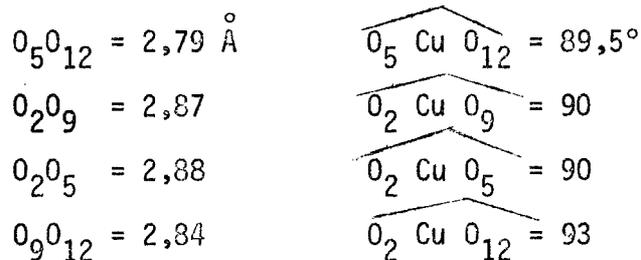
Description de la structure

La structure de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ , présente ainsi que nous l'avons prévu une grande analogie avec celle de  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  : ces chaînes de tétraèdres  $\text{PO}_4$ , ont même direction ( $\vec{a}+\vec{c}$ ) et même période (8 tétraèdres) dans les deux structures.

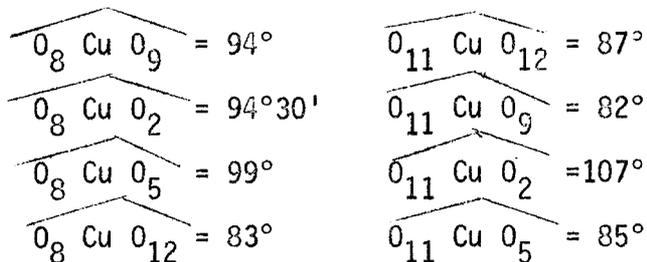
La figure 26 représente une vue d'ensemble de la structure.

Le cation Cu, a une coordination octaédrique déformée : 4 liaisons courtes respectivement de 2,00 ; 2,07 ; 1,96 ; 1,96 Å et deux liaisons longues de 2,45 et 2,48 Å (fig. 27).

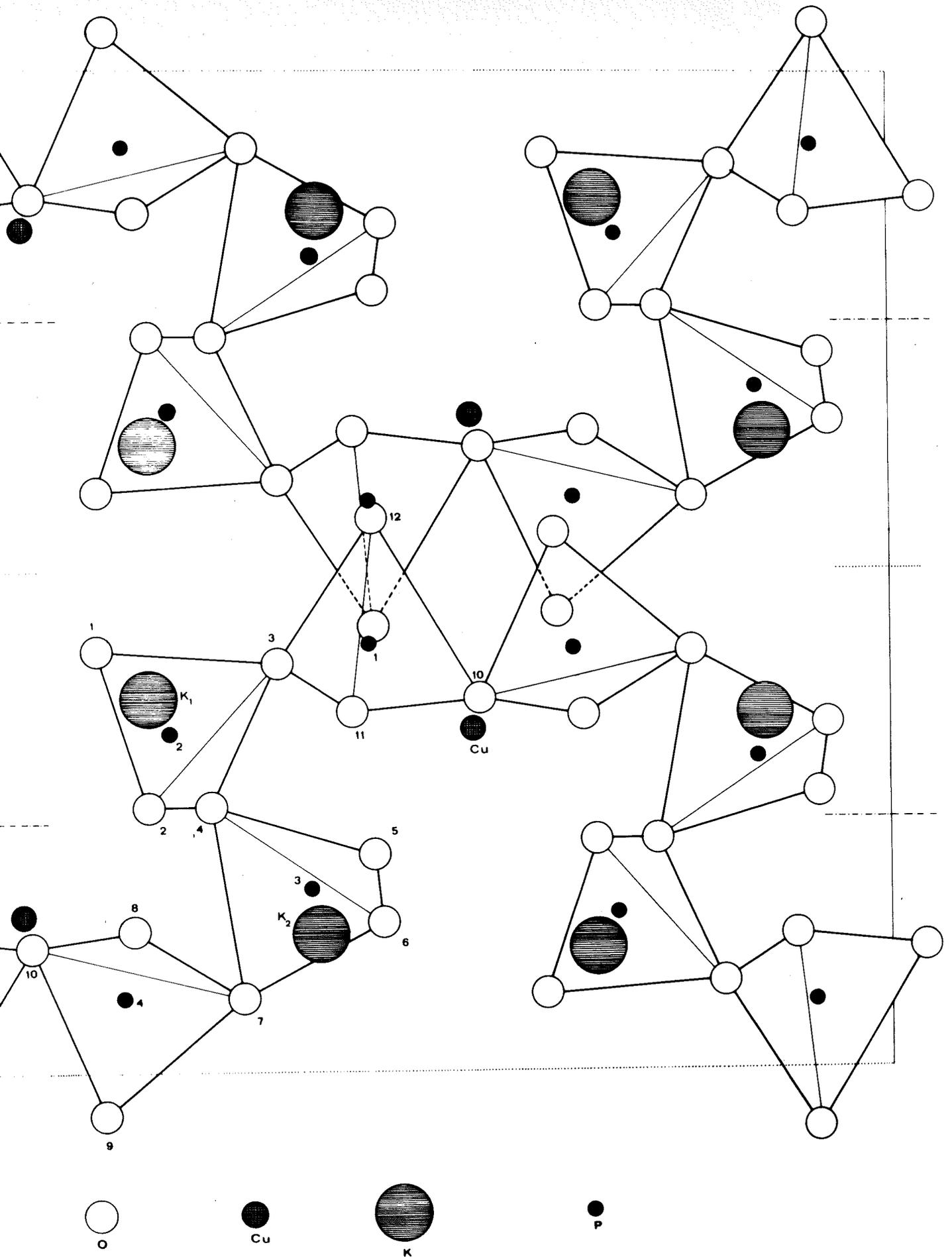
Les 4 oxygènes des liaisons courtes forment approximativement un carré centré sur Cu, avec les caractéristiques suivantes :



Les deux autres oxygènes des liaisons longues ( $\overset{\circ}{\text{O}}_8$  et  $\overset{\circ}{\text{O}}_{11}$ ) forment avec les quatre autres des angles O Cu O assez voisins de  $90^\circ$ .



(FIG 26) : PROJECTION (001) DE LA STRUCTURE  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ .



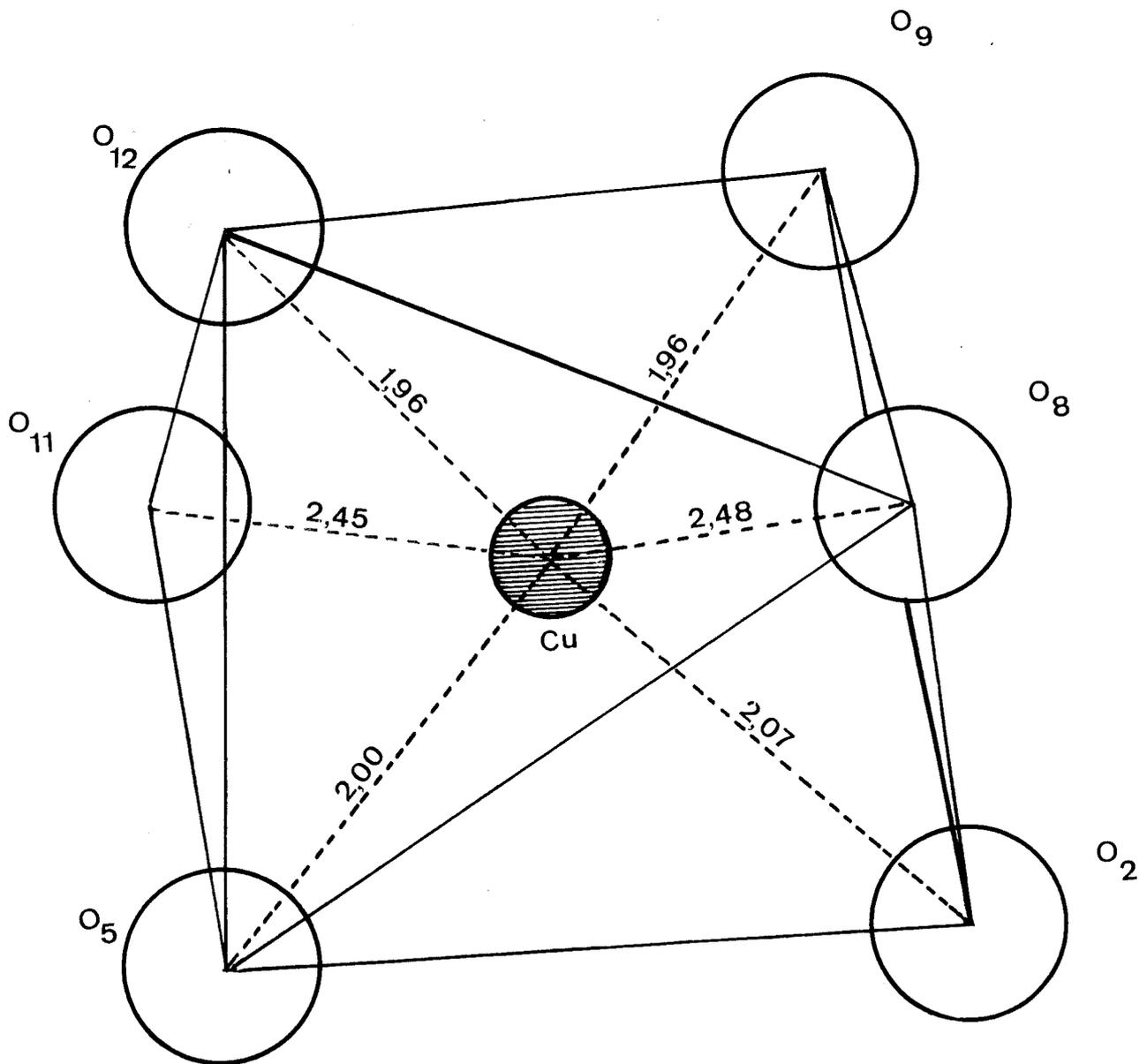


Fig. 27: Voisinage de Cu

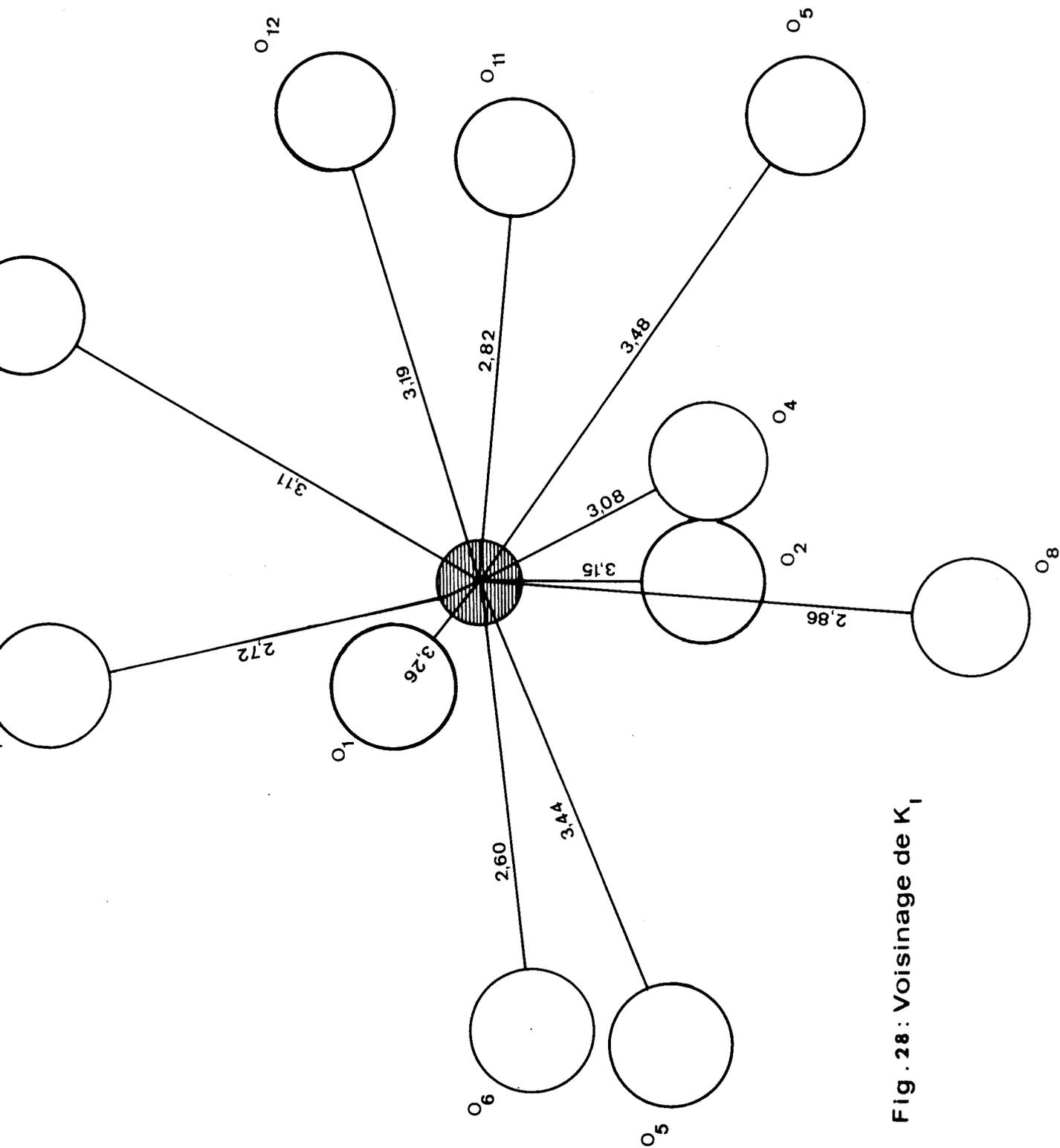


Fig . 28 : Voisinage de  $K_1$

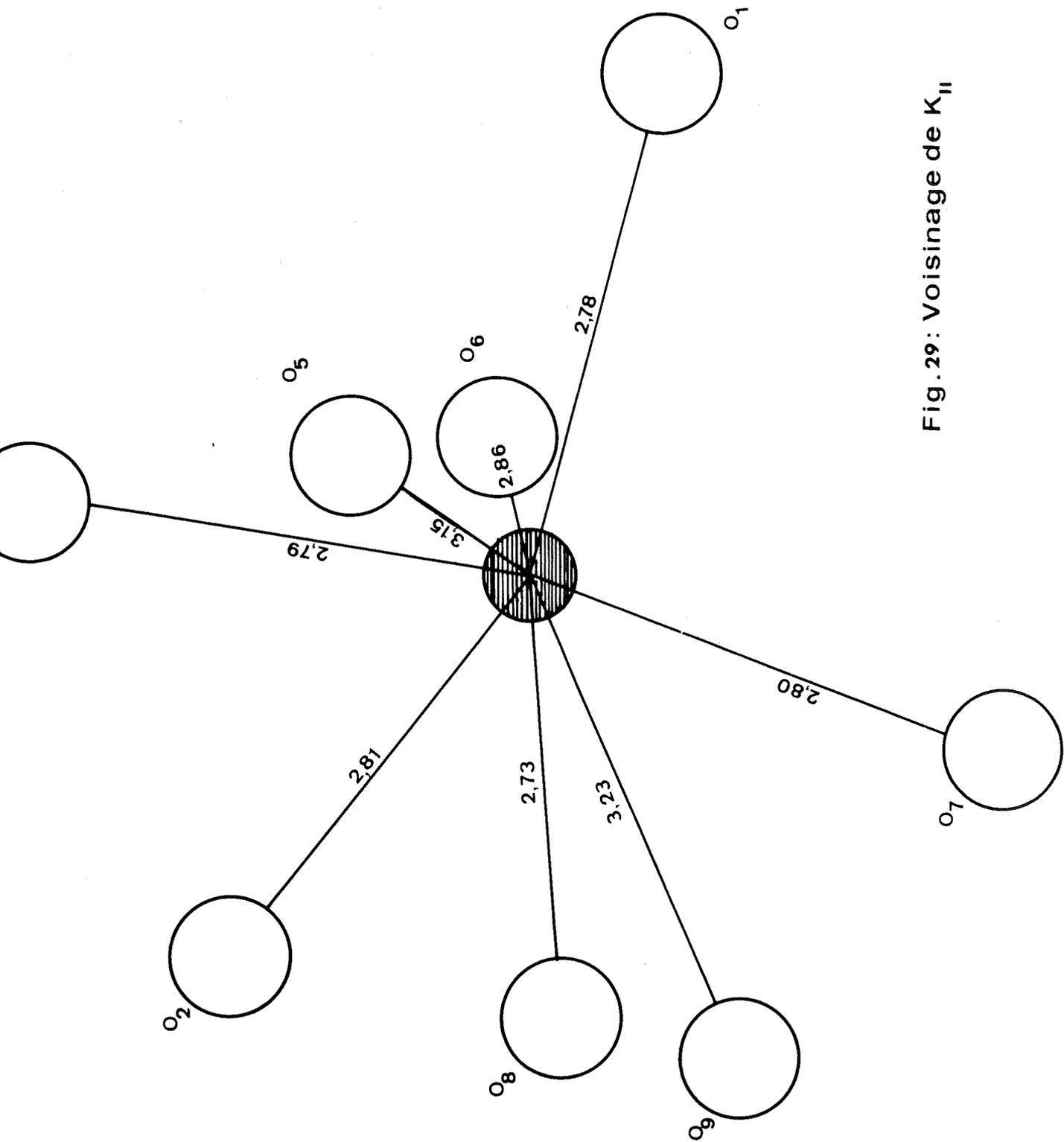


Fig.29: Voisinage de  $K_{11}$

Cette déformation de l'environnement octaédrique du cuivre est due à l'effet Jahn-Teller ; elle serait aussi responsable de l'abaissement de la symétrie du cristal (perte du centre d'inversion).

Les cations  $K_1$  et  $K_2$  ont un voisinage plus complexe :

$K_1$  a 11 voisins à des distances comprises entre 2,60 et 3,48 Å<sup>o</sup>  
(fig. 28).

$K_2$  a 8 voisins à des distances comprises entre 2,73 et 3,23 Å<sup>o</sup>  
(fig. 29).

C O N C L U S I O N

Au terme de cette étude, nous pouvons établir un bref résumé des résultats apportés par ce travail :

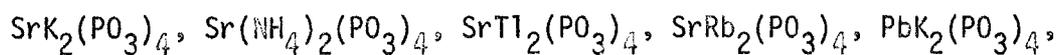
. Nous avons tout d'abord déterminé la structure du polyphosphate de cadmium fréquemment rencontré dans notre étude.

. Nous avons ensuite entrepris l'étude des caractéristiques et des structures cristallines d'une vingtaine de composés nouveaux de formule générale  $M^{II}M^I_2(PO_3)_4$ .

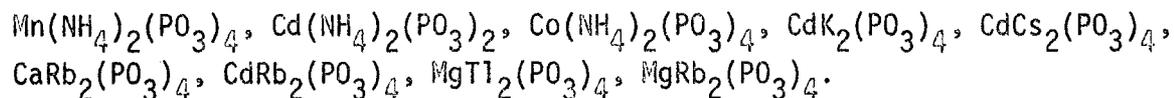
Tous ont été préparés dans notre laboratoire.

Nous y distinguons trois types de composés isomorphes :

- 5 tétramétaphosphates quadratiques centrés :



- 9 polyphosphates à chaînes infinies monocliniques :



- 5 autres polyphosphates à chaînes infinies monocliniques :

$\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{NiK}_2(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{CuAg}_2(\text{PO}_3)_4$ .

- 2 autres polyphosphates  $\text{ZnK}_2(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{CdTl}_2(\text{PO}_3)_4$  appartiennent à l'une des deux dernières familles : une ambiguïté subsiste à ce sujet.

A l'intérieur de la famille des composés du type  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  il reste à trouver ceux qui pourraient être centro-symétriques : l'abaissement de symétrie du au cation Cu serait intéressante à étudier.

Mais la richesse de cette catégorie de composés est loin d'être épuisée : il reste, entre autres, à déterminer les structures des composés  $\text{PbK}_2(\text{PO}_3)_4$  (haute température),  $\text{MgTl}_2(\text{PO}_3)_4$  (forme basse température),  $\text{MgNa}_2(\text{PO}_3)_4$ .

Bien d'autres composés 1-2 trouvés récemment ne sont pas mentionnés ici.

Au cours de ce travail, nous avons essayé de tirer parti au maximum des données géométriques des anions  $\text{PO}_4$  et leur agencement mutuel ; programmées et traitées systématiquement par l'ordinateur CAE-510 de notre laboratoire, ces données se sont avérées fécondes et utiles : chaque fois, elles ont complété efficacement les procédés classiques utilisés dans la détermination des structures. Celles-ci nécessitent de plus en plus, un gros volume de calculs, vu leur complexité croissante.

A cet égard, les phosphates se révèlent aussi riches et aussi dignes d'intérêt que les silicates et justifient largement toutes les études entreprises dans ce domaine.

§§§§§§§§§§§§§§§§

BIBLIOGRAPHIE

## CHAPITRE I

Mademoiselle B. THONNERIEUX et al., Système binaire  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{NaPO}_3$   
(C. R. Acad. Sc. Paris, t. 267, p. 968-970, 1968).

Madame C. MARTIN et al., Systèmes binaires  $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$  etc...  
(C. R. Acad. Sc. Paris, à paraître, 1969).

A. MERMET et al., Systèmes binaires  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$  et  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_3 - \text{RbPO}_3$   
(Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., à paraître, 1969).

Madame M.T. AVERBUCH, Système binaire  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{CsPO}_3$   
(C. R. Acad. Sc. Paris, à paraître, 1969).

Y. HENRY, Système binaire  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{RbPO}_3$   
(Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. à paraître, 1969).

E. RAKOTOMAHANINA : Systèmes binaires  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{TlPO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 - \text{RbPO}_3$   
(Materials Research Bulletin, à paraître, 1969).

Mademoiselle M. LAUGT et al., Système binaire  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$   
(C. R. Acad. Sc. Paris, t. 265, p. 741, 743, 1967).

Mademoiselle B. THONNERIEUX et al. Système binaire  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$   
(C. R. Acad. Sc. Paris, t. 266, p. 208-210, 1968).

Mademoiselle M. LAUGT et al., Système binaire  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2 - \text{NaPO}_3$   
(C. R. Acad. Sc. Paris, t. 266, p. 1700 - 1702, 1968).

A. MERMET, Système binaire  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$   
(D.E.S., 1968, Grenoble).

Mademoiselle M. LAUGT, Système binaire  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2 - \text{AgPO}_3$   
(C. R. Acad. Sc. Paris, t. 267, 1489 - 1491, 1968).

## CHAPITRE II

THILO et al., Z. Anorg. all. chemie, Band 290, 209 et 224 (1957).

J.P. EBEL, Thèse Strasbourg (1951).

G. BASSI, Affinement des structures cristallines  
(Thèse de 3<sup>o</sup> Cycle, Grenoble (1966)).

N.H. JOST, Structure du polyphosphate de Plomb  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$   
(Acta Cryst., 17, 1539 (1964)).

J.C. GRENIER et al., Structure du polyphosphate de baryum  
(Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 90, 24, (1967)).

## CHAPITRE III

PAULING et SHERMAN : "Crystal structure of  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ "  
Z. Krist., 96 A, 481 (1937).

ROMMERS KETELAAR et C.H. MAC GILLAVRY, The Crystal Structure of Ammonium -  
tétramétaphosphate,  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$   
(Acta. Cryst. 4, 114 (1951)).

D.W.J. CRUISEHANK, Refinements of structures containing bonds between  
Si, P, S or Cl and O or N  
(Acta. Cryst. 17, 674 (1964)).

H.M. ONDIK, S. BLOCK et al., The structure of the monoclinic form of sodium  
tétramétaphosphate tetrahydrate  
(Acta. Cryst. 14, 555 (1961)).

O.H. JARCHOW, Die strukturverfeinerung des zweidimensional fehlgeordneten  
Natrium metaphosphate  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$   
(Acta. Cryst. 17, 1253 (1964)).

- *International Tables for X-Ray Crystallography*  
(The Kynoch Press, Birmingham), Vol. I, II, III (1965).
- M.J. BUERGER., *Crystal Structure Analysis*,  
(J. Wiley and Sons).
- M.J. BUERGER., *X-Ray Crystallography*  
(J. Wiley and Sons).
- M.J. BUERGER., *Vector Space*  
(J. Wiley and Sons).
- E.W. NUFFIELD., *X-Ray Diffraction Methods*  
(J. Wiley and Sons).
- A. GUINIER., *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*  
(Dunod).
- J.R. Van WAZER., *Phosphorus and its compounds.*, Vol. I : *Chemistry*  
(Interscience Publishers, Inc., New-York).
- A. DURIF., *Chimie structurale des poly- et méta- phosphates mixtes des cations mono et bivalents*  
(Revue de chimie minérale t. 6, 1969, p. 209.)
- F. LIEBAU., *Chimie cristalline des phosphates*  
(Fortsehr. Miner. 42. 2. 266 - 302 -Stuttgart, 1966).

LEGENDE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : Liste et dimensions des mailles quadratiques des tétramétaphosphates isomorphes de  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$ . Groupe  $I\bar{4}$ .

TABLEAU 2 : Liste et dimensions des mailles des composés isomorphes de  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ .

TABLEAU 3 : Liste et dimensions des mailles des composés isomorphes de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ . Groupe d'espace Cc ou C2/c.

TABLEAU 4 : Répartition atomique de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$

TABLEAU 5, 6, 7 : Facteurs de structure observés et calculés (hkl, hk0, Okl)

TABLEAU 8 : Distances et angles de liaison des tétraèdres  $\text{PO}_4$  dans une chaîne.

TABLEAU 9 : Valeurs moyennes des distances et des angles dans les trois types de chaînes  $\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$ .

TABLEAU 10 : Dépouillement d'un diffractogramme de  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$

TABLEAU 11 : Répartition atomique de  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$  dans le groupe d'espace  $I\bar{4}$ .

TABLEAU 12 : Facteurs de structure calculés et observés pour  $\text{SrK}_2(\text{PO}_3)_4$

TABLEAU 13 : Distances interatomiques et angles de liaison dans le cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

TABLEAU 14 : Vecteurs interatomiques Mn-Mn (ou Cd-Cd).

TABLEAU 15 : Répartition atomique de  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  dans le groupe  $P2_1/n$

TABLEAU 16 : Facteurs de structure calculés et observés pour  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$

TABLEAU 17 : Distances interatomiques et angles de liaison

TABLEAU 18 : Répartition atomique de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  dans le groupe

TABLEAU 19 : Distances interatomiques et angles de liaison

TABLEAU 20 : Facteurs de structure calculés et observés pour  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

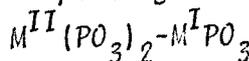
INTRODUCTION

1

CHAPITRE I : Généralités sur les composés  $M^{II}M^I_2(PO_3)_4$ 

7

- Aperçu général sur l'étude des systèmes binaires :

- I) Composés  $M^{II}M^I_2(PO_3)_4$  du type  $SrK_2(PO_3)_4$ 

9

- II) Composés  $M^{II}M^I_2(PO_3)_4$  du type  $Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$ 

10

- III) Composés  $M^{II}M^I_2(PO_3)_4$  du type  $CuK_2(PO_3)_4$ CHAPITRE II : Structure cristalline de  $Cd(PO_3)_2$ 

- Introduction

16

- I) Technique expérimentale

19

- II) Groupe d'espace

20

- III) Détermination de la structure

21

- IV) Affinement et résultats

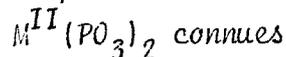
33

- V) Description de la structure

39

- VI) Comparaison avec les structures en chaînes

41

CHAPITRE III : Structure cristalline de  $SrK_2(PO_3)_4$ 

- Introduction

46

- I) Technique expérimentale

49

- II) Groupe d'espace

49

- III) Approche de la structure

51

- IV) Affinement de la structure

54

- V) Description de la structure

54

- VI) Comparaison de l'anion  $P_4O_{12}$  dans  $SrK_2(PO_3)_4$   
avec les autres anions  $P_4O_{12}$  déjà connus.

59

<u>CHAPITRE IV</u> : Structure cristalline de $Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$	
- Introduction	61
I) Technique expérimentale	63
II) Groupe d'espace	64
III) Etude de la projection ab	65
IV) Détermination des cotes	70
V) Affinement de la structure	72
VI) Description de la structure	73
<u>CHAPITRE V</u> : Structure cristalline de $CuK_2(PO_3)_4$	
- Introduction	88
I) Technique expérimentale	89
II) Groupe d'espace	90
III) Approche de la structure	91
<u>CONCLUSION</u>	106
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	
<u>LISTE DES OUVRAGES</u>	