

N° d'ordre

T0031  
1968/DS

# THÈSES

*présentées*

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**TRAN-QUI-DUC**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE**

Contribution à l'étude de quelques  
phosphates de cobalt et de nickel

---

**2<sup>e</sup> THÈSE**

Propositions données par la Faculté

*Soutenues le 26 Mars 1968, devant la Commission d'Examen*

MM. L. NÉEL

*Président*

E. F. BERTAUT

A. DURIF

R. PAUTHENET

} *Examineurs*



## LISTE des PROFESSEURS

-----

DOYENS HONORAIRES : M. MORET  
M. WEIL

DOYEN : M. BONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

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



PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

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

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

PROFESSEURS ASSOCIES

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



MAITRES de CONFERENCES :

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

MAITRES de CONFERENCES ASSOCIES :

MM. SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
NATR Lubomir	B.M.P.V.
NAYLOR Arch	Physique Industrielle



MAITRES de CONFERENCES ASSOCIES (suite)

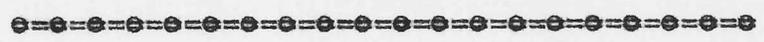
MM. SILBER Léo  
NAZAKI Akihiro  
RUTLEDGE Joseph  
DONOHO Paul

Radioélectricité  
Mathématiques Appliquées  
Mathématiques Appliquées  
Physique Générale





P L A N            D E T A I L L E



INTRODUCTION

CHAPITRE I

ETUDES CRISTALLO-CHIMIQUES de QUELQUES POLYPHOSPHATES et ORTHOPHOSPHATES MIXTES.

I.- Métaphosphates mixtes Co(Ni)-K(NH<sub>4</sub>)-  
\*\*\*\*\*

A.- Etude des SELS de POTASSIUM :  
=====

a) Introduction

b) Etude du système Co(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-K(PO<sub>3</sub>)

1 / Détermination du diagramme d'équilibre :

- α) appareillage,
- β) préparation des échantillons,
- γ) résultats obtenus.

2 / Etudes Cristallographiques :

α) Préparation des échantillons :

- cas de CoK(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,
- cas de CoK<sub>2</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

β) Etude aux rayons-X :

- Polymorphie de CoK(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,
- CoK(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> forme "basse température",
- CoK(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> forme "haute température",
- CoK<sub>2</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

B.- Etude des SELS d'AMMONIUM :  
=====

a) Introduction

b) Etude des composés du type Co(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-xNH<sub>4</sub>(PO<sub>3</sub>)



- $\alpha$ ) Etude cristallographique de la forme rhomboédrique de  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ ,
- $\beta$ ) Etude cristallographique de la forme hexagonale de  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ ,
- $\alpha$ ) Etude cristallographique de la forme orthorhombique de  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ ,

- 1/ Identification cristallographique,
- 2/ Détermination de la structure.

c) Etude des composés du type  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2 \cdot x\text{NH}_4(\text{PO}_3)$

- ) Etude cristallographique de la forme orthorhombique de  $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$ ,
- ) Etude cristallographique de la forme rhomboédrique de  $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$  :
- 1/ Identification cristallographique,
- 2/ Détermination de la structure.

II.- Orthophosphates mixtes ammoniaco-métalliques monohydratés

$\text{M}^{\text{II}}\text{NH}_4(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .- \*\*\*\*\*

A.- Introduction

B.- Préparation

C.- Etude cristallographique.

( CHAPITRE II )

A.- Généralités sur les méthodes de détermination des structures.

B.- Détermination de la structure de  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$   
par la méthode des inégalités.

C.- Détermination de la structure de  $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$   
par les considérations stériques.



D.- Détermination de la structure de  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$   
par la méthode de Patterson.

CHAPITRE III

COMPARAISON ENTRE LES STRUCTURES des SILICATES et des PHOSPHATES.

CONCLUSION & RESUME

appendice I : Calcul des angles de liaisons dirigées dans l'hypothèse d'hybridisation  $\text{SP}^3$ .

appendice II : Technique de chromatographie sur papier.

appendice III : Organigramme du programme "Harker".

appendice IV : Une méthode de ponctualisation d'une série de Fourier.

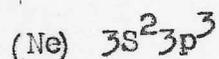
=====



## INTRODUCTION

=====

Le Phosphore, qui occupe la 15<sup>e</sup> case du tableau périodique, a la configuration électronique :



ce qui permet d'envisager plusieurs modes de liaisons :

- $p^3$  coordination trois, à angle droit
- $Sp^3$  coordination quatre, tétraédrique
- $Sp^3d$  coordination cinq, bipyramidal
- $Sp^3d^2$  coordination six, octaédrique.

Parmi ces quatre possibilités, la liaison hybride  $Sp^3$  tétraédrique est la plus fréquente ; c'est le cas de tous les phosphates.

L'étude comparée des structures a montré une certaine analogie avec les silicates. On justifie cette analogie structurale entre ces deux groupes de composés par le fait que l'espace aménagé par les quatre oxygènes tétraédriques est suffisamment large pour loger les atomes de Si ou P, mais cette considération géométrique n'explique pas la préférence de l'environnement tétraédrique, ni la stabilité du groupement  $PO_4$  dans les diverses réactions chimiques.

La théorie de Valence dirigée de Pauling (1, 2) a permis de comprendre cette préférence en montrant par l'hypothèse d'hybridisation des orbitales que les maxima de la densité électronique sont dirigés vers les quatre sommets du tétraèdre.

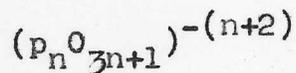
(On trouve à l'appendice I le principe de ce calcul).

Au point de vue purement structural, on peut classer les composés de phosphore tétraédrique en plusieurs catégories :



- Les orthophosphates dont la structure de base est constituée essentiellement par les tétraèdres  $(PO_4)^{-3}$
- Les pyrophosphates ou diphosphates qui sont caractérisés par l'ensemble des tétraèdres reliés entre eux, deux à deux, par un sommet commun.
- Les polyphosphates avec leurs structures comportant des chaînes de longueur comprise entre  $10^2$  et  $10^6$  tétraèdres.
- Les métaphosphates ; c'est le cas où les chaînes se renferment sur elles-mêmes.

On peut décrire ces différents cas par la formule :



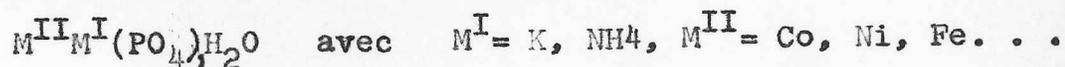
où, pour  $n = 1, 2, 3, \infty$  on retrouve respectivement les ortho, pyro, poly et métaphosphates. Signalons aussi l'existence des ultra-phosphates à chaînes ramifiées (structure hypothétique) qui se différencient des métaphosphates par la présence d'atomes de phosphores dits ternaires liés aux tétraèdres voisins par trois oxygènes.

Dans ce qui suit, nous allons exposer quelques résultats obtenus au cours de notre étude cristallographique et cristallographique des phosphates mixtes :

cobalt-potassium

cobalt-ammonium.

Cette étude est principalement axée sur les métaphosphates mixtes ; elle est ensuite complétée par l'étude structurale de quelques nouveaux types d'orthophosphates mixtes :



Le plan de travail est le suivant :

Nous consacrons la première partie à l'étude cristallographique

Centre National de la Recherche  
Scientifique  
Laboratoire d'Électrostatique  
et de Physique du métal  
Commissariat aux recherches sur les  
hautes températures

./.



chimique des poly et orthophosphates mixtes ; la deuxième partie est réservée aux déterminations et descriptions de nouveaux types de structures des composés étudiés précédemment. Enfin, nous terminons notre étude sur les phosphates par un essai de comparaison entre les silicates et les phosphates afin de délimiter leurs analogies, mais aussi leurs différences structurales.



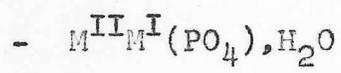
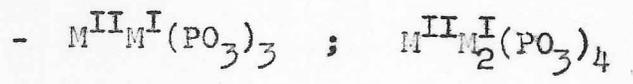
Centre National de la Recherche  
Scientifique  
Laboratoire d'Investigation  
et de Synthèse  
Centre de Recherche  
des Hautes Températures  
- 175, rue de la  
Sécheresse - 91190 Gif-sur-Yvette

C H A P I T R E I  
=====

E T U D E C R I S T A L L O C H I M I Q U E

des C O M P O S E S

de T Y P E :





---

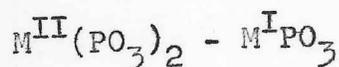
I.- les METAPHOSPHATES MIXTES  $M^{II}M^I(PO_3)_3$   
 et  $M^{II}M^I_2(PO_3)_4$ .

---

A.- ETUDE des SELS de POTASSIUM.-  
 =====

a) INTRODUCTION.-

Les études chimiques ou cristallographiques sur les composés apparaissant dans le système du type :



sont rares. En dehors des études effectuées au laboratoire, on ne peut citer que les travaux :

- d'ANDRIEUX et DIAMENT - 1964 - sur les systèmes  
 $Mg(PO_3)_2 - KPO_3$  et  
 $Ca(PO_3)_2 - KPO_3$ .
- de GILL et TAYLOR sur le système  $Ca(PO_3)_2 - KPO_3$  (1964).
- de MOREY sur le système  $Ca(PO_3)_2 - NaPO_3$  (1952),
- de GRIFFITH sur le même système (1952).

Les études sur le système  $Ca(PO_3)_2 - KPO_3$  dont le diagramme d'équilibre a été complètement déterminé (Fig. 1) mettent en évidence un seul composé défini  $CaK(PO_3)_3$  ; par contre, l'étude du système  $Mg(PO_3)_2 - KPO_3$  montre qu'à côté du composé  $MgK(PO_3)_3$  semble exister un autre composé à point de fusion péritectique de formule  $MgK_2(PO_3)_4$  (Fig. 2).

Le diagramme d'équilibre  $Ca(PO_3)_2 - Na(PO_3)$  est, lui, totalement



Fig I  
 SYSTEME BINNAIRE  $KPO_3 - Ca(PO_3)_2$

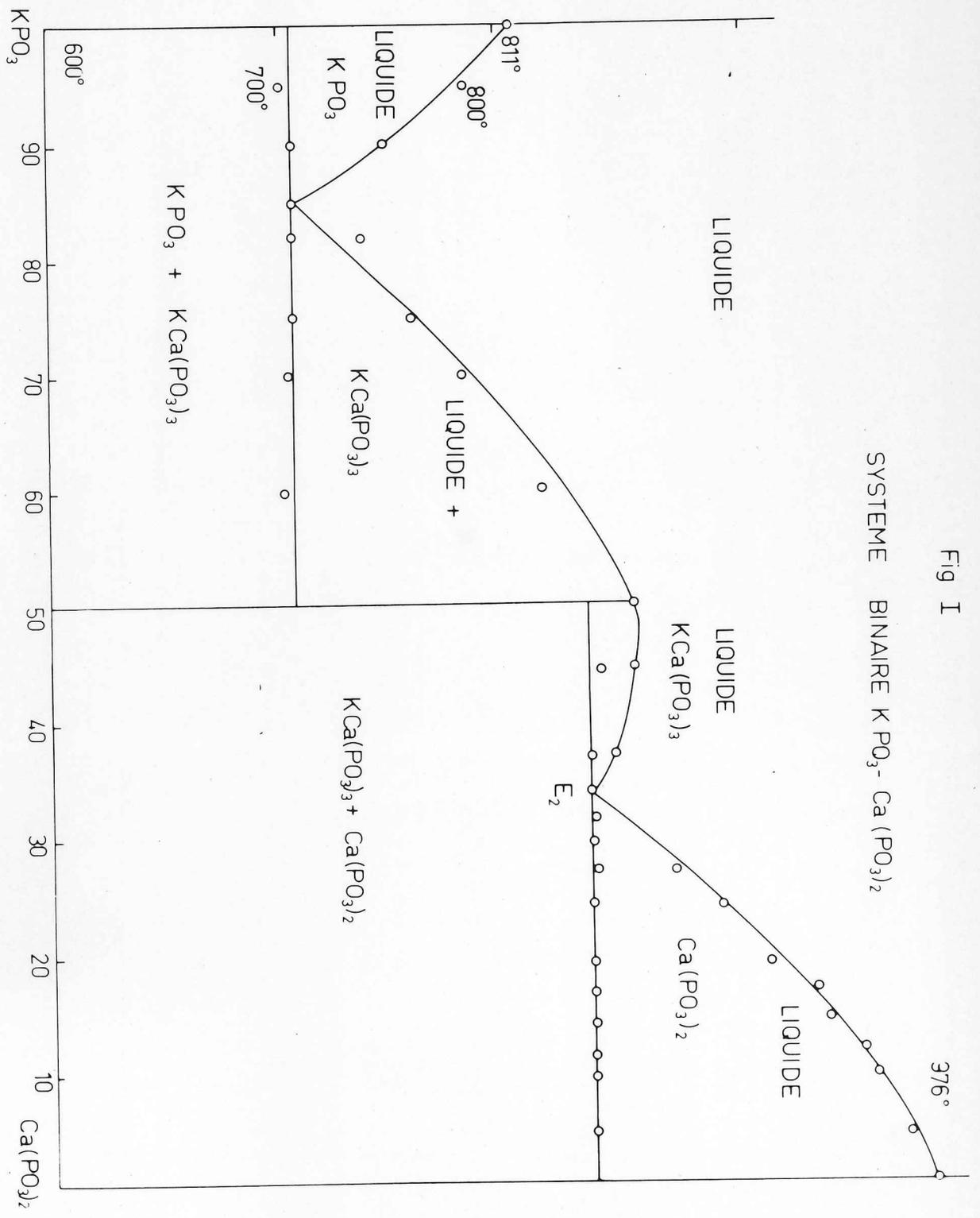




Fig II

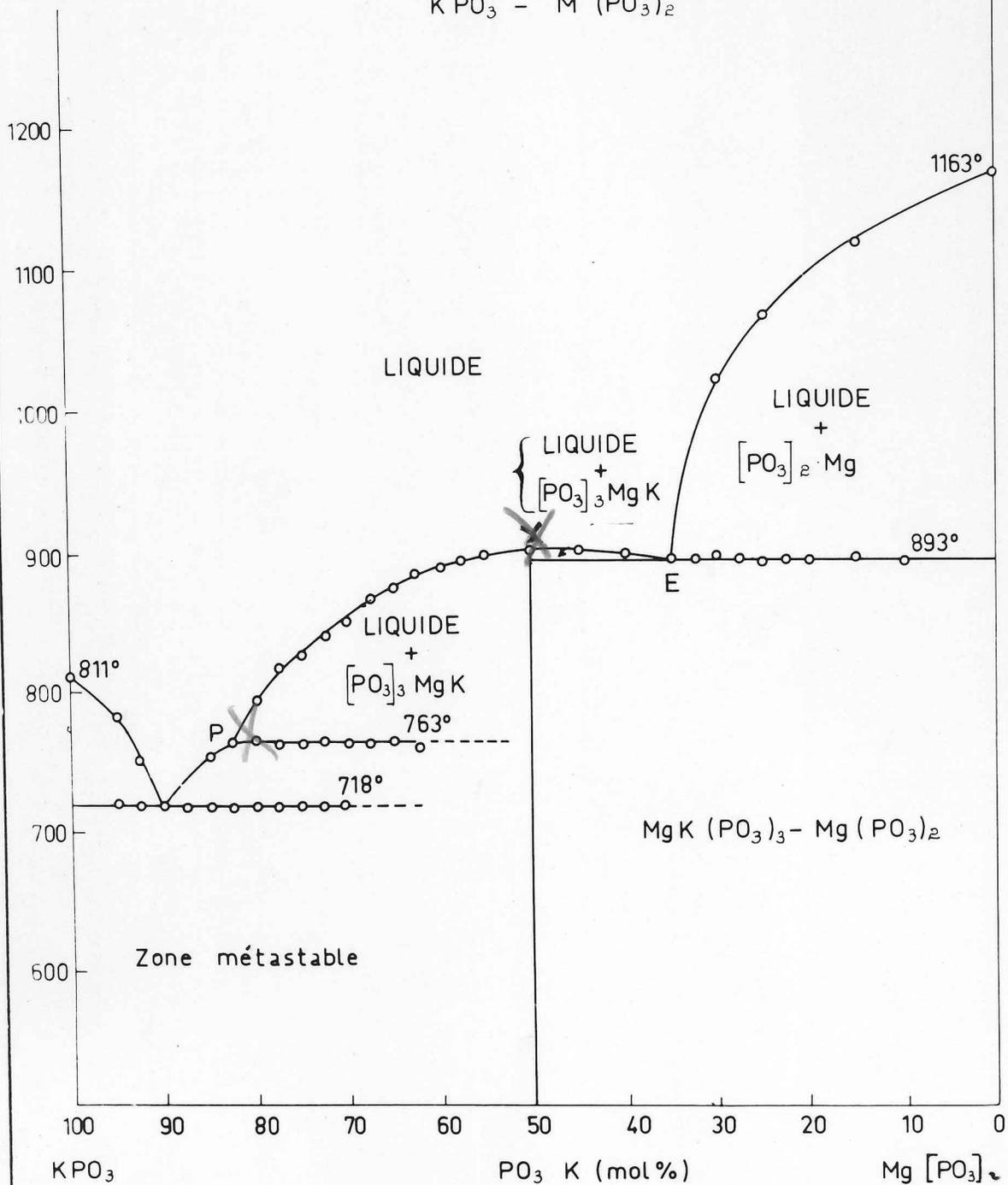




TABLEAU I

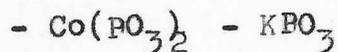
Données expérimentales : système binaire  $KPO_3 - Co(PO_3)_2$

N°	Pourcentage molaire		Eutectique	Décomposi-	Début de	Phase cristal-
	$KPO_3$	$Co(PO_3)_2$	(°C)	tion(°C)	fusion	line stable avec
					(°C)	le liquide
1	100	0			803	$KPO_3$
2	95	5	676		762	$KPO_3$
3	90	10	676		721	$KPO_3$
4	87,5	12,5	676		690	$KPO_3$
5	85	15	676		682	$CoK_2(PO_3)_4$
6	82,5	17,5	676		694	$CoK_2(PO_3)_4$
7	80	20	676		704	$CoK_2(PO_3)_4$
8	75	25	676		717	$CoK_2(PO_3)_4$
9	72,5	27,5	676	721	721	$CoK_2(PO_3)_4$
10	70	30	676	721	740	(péritectique)
10	70	30	676	721	740	$CoK(PO_3)_3$
11	66,66	33,33		721	760	$CoK(PO_3)_3$
12	65	35		721	766	$CoK(PO_3)_3$
13	60	40		721	782	$CoK(PO_3)_3$
14	55	45		721	790	$CoK(PO_3)_3$
15	50	50			796	$CoK(PO_3)_3$
16	45	55	740		794	$CoK(PO_3)_3$
17	40	60	740		793	$CoK(PO_3)_3$
18	35	65	740		789	$CoK(PO_3)_3$
19	30	70	740		781	$CoK(PO_3)_3$
20	25	75	740		768	$CoK(PO_3)_3$
21	22,5	77,5	740		759	$CoK(PO_3)_3$
22	20	80	740		748	$CoK(PO_3)_3$
23	17,5	82,5	740		800	$Co(PO_3)_2$
24	15	85	740		978	$Co(PO_3)_2$
25	10	90	740		1026	$Co(PO_3)_2$
26	0	100			1060	$Co(PO_3)_2$



différent, le seul composé apparaissant est un trimétaphosphate de formule  $\text{Ca Na}_4(\text{PO}_3)_6$ .

Nous avons étudié dans la première partie de ce travail le système



en déterminant tout d'abord les diagrammes d'équilibre de manière à préciser les composés mixtes existants et en établissant ensuite les structures cristallines de ces composés.

b) ETUDE du SYSTEME BINAIRE de METAPHOSPHATE de COBALT et de METAPHOSPHATE de POTASSIUM  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$  :

1 / Détermination du diagramme d'équilibre.-

Pour déterminer le diagramme d'équilibre, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle en montée de température.

- - appareillage d'analyse thermique différentielle -

L'appareillage utilisé comprenait une tête de mesure NETZSCHE modifiée au laboratoire (2), un four électrique ADAMEL muni d'un système de programmation de température de CHENEVARD et deux enregistreurs suiveurs de spot de type SEFRAM. Les vitesses de montée en température étaient de  $10^\circ/\text{min.}$  ou  $5^\circ/\text{min.}$  suivant les régions du diagramme à explorer.

La précision des mesures des températures peut être estimée à  $\pm 5^\circ\text{C}$  au dessous de  $700^\circ\text{C}$  et à  $\pm 10^\circ\text{C}$  au-dessus de cette température.

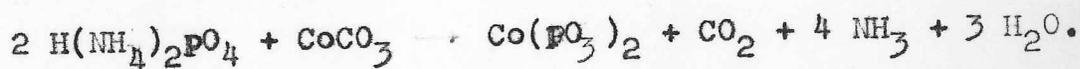
- - préparation des échantillons -

Les échantillons utilisés étaient des mélanges bien broyés et homogénéisés de métaphosphate de cobalt :  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$  et



de métaphosphate de potassium  $KPO_3$  calcinés aux environs de  $500^\circ C$  à l'air pendant des durées de l'ordre de 3 à 4 jours. Durant cette calcination, le mélange est souvent broyé et homogénéisé.

Le métaphosphate de cobalt était préparé suivant le schéma de réaction :



cette réaction étant conduite aux environs de  $400^\circ C$  à l'air. Le produit obtenu est vérifié aux rayons X par comparaison de son diagramme de poudre avec celui du composé standard.

Le métaphosphate de potassium était préparé à partir du phosphate diacide de potassium calciné à  $1000^\circ C$  à l'air.



La masse vitreuse obtenue était alors finement broyée et dévitrifiée par un nouveau chauffage aux environs de  $400 - 500^\circ C$ .

- - Résultats obtenus - description du diagramme binaire  
 $Co(PO_3)_2 - KPO_3$ .  
 -----

Le diagramme obtenu (Fig.3) montre clairement dans ce système l'existence de deux composés définis (2)

- a)  $Co K (PO_3)_3$  à fusion congruente,
- b)  $Co K_2 (PO_3)_4$  à point de fusion péritectique.

Le tableau I fournit les principales données expéri-

./.



mentales sur ce diagramme, le tableau II les diverses phases en équilibre, tandis que le tableau III résume les caractéristiques des points singuliers du diagramme.

On remarque ici une grande analogie avec le diagramme d'équilibre obtenu par ANDRIEUX et DIAMANT (1964) dans le cas du système  $Mg(PO_3)_2 - KPO_3$ .

## 2 / Etude cristallographique.

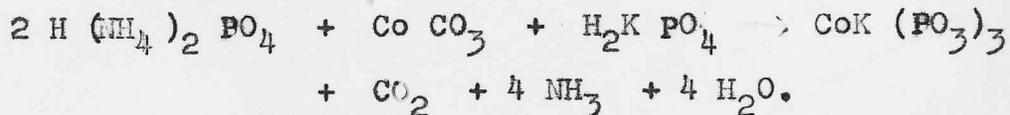
### - Préparation des échantillons.

#### - Cas de $CoK(PO_3)_3$

On opère par calcination du mélange suivant :



La réaction peut se schématiser ainsi :



L'opération est conduite en deux temps. Un premier chauffage est effectué pendant quelques heures à des températures de l'ordre de 200° à 300° C. Le produit obtenu est alors finement broyé et recuit durant 24 heures à des températures comprises entre 400° et 600° ; le produit obtenu est rose.

#### - Cas de $CoK_2(PO_3)_4$ .

On opère ici par calcination d'un mélange de  $2 K PO_3 + Co (PO_3)_2$ .

Cette calcination est effectuée à une température

./.

Zone	Système $KPO_3 - Co(BO_3)_2$
I	Cristaux $KPO_3$ + cristaux $CoK_2(PO_3)_4$
II	Liquide + cristaux $KPO_3$
III	Liquide + cristaux $CoK_2(PO_3)_4$
IV	Cristaux $CoK_2(PO_3)_4$ + Cristaux $CoK(BO_3)_3$
V	Liquide + cristaux $CoK(BO_3)_3$
VI	Liquide + cristaux $CoK_2(PO_3)_4$
	Cristaux $CoK(PO_3)_3$ + cristaux $Co(PO_3)_2$
	Liquide + cristaux $Co(PO_3)_2$
	Liquide homogène

Systeme  $KPO_3 - Co(PO_3)_2$

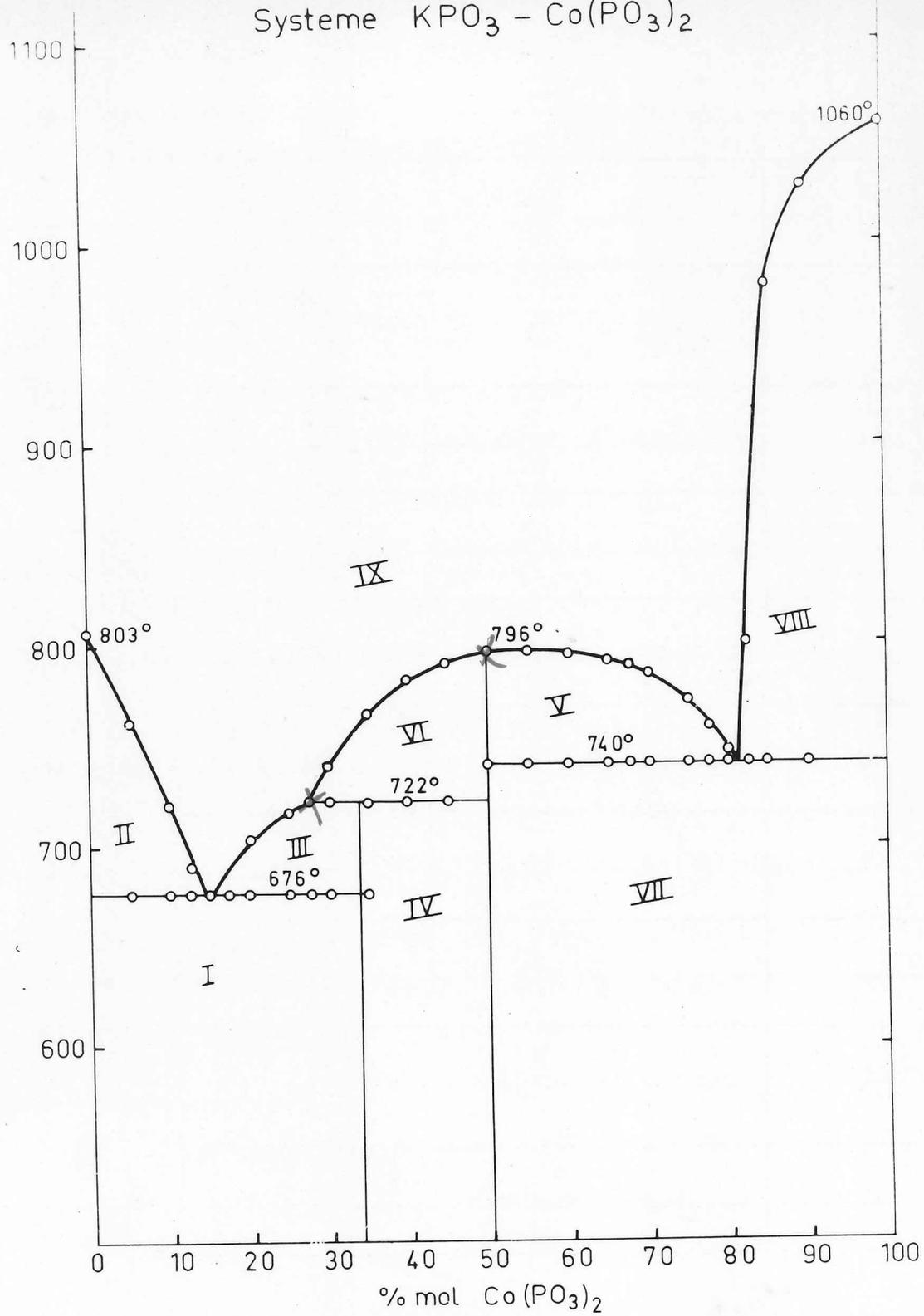


FIG:3



T A B L E A U    II

-----  
DIVERSES PHASES en EQUILIBRE

Zone	Système $K PO_3 - Co (PO_3)_2$
I	Cristaux $K PO_3$ + cristaux $CoK_2(PO_3)_4$
II	Liquide + cristaux $KPO_3$
III	Liquide + cristaux $CoK_2(PO_3)_4$
IV	Cristaux $CoK_2(PO_3)_4$ + Cristaux $CoK(PO_3)_3$
V	Liquide + cristaux $CoK(PO_3)_3$
VI	Liquide + cristaux $CoK_2(PO_3)_4$
VII	Cristaux $CoK(PO_3)_3$ + cristaux $Co(PO_3)_2$
VIII	Liquide + cristaux $Co(PO_3)_2$
IX	Liquide homogène



T A B L E A U      I I I

=====

	CONCENTRATION MOLLAIRE	Température de fusion en °C.
$K P O_3$	100 % $K P O_3$	803
Eutectique $E_1$	13,75 % $Co(P O_3)_2$ - 86,25 % $K P O_3$	676
Péritectique p	27,5 % $Co(P O_3)_2$ - 72,5 % $K P O_3$	721
Composé défini $CoK (P O_3)_3$	50 % $Co(P O_3)_2$ - 50 % $K P O_3$	796
Eutectique $E_2$	81,25 % $Co(P O_3)_2$ - 18,75 % $K P O_3$	740
$Co (P O_3)_2$	100 % $Co(P O_3)_2$	1060

points singuliers du système  $K P O_3 - Co(P O_3)_2$



inférieure d'une centaine de degrés à celle du palier péritectique. Le produit obtenu est également rose ; cette coloration est, selon la théorie du champ cristallin, caractéristique de l'environnement octaédrique du cobalt (40 - 42)

- Etude aux rayons X.
- Polymorphie de  $\text{CoK}(\text{PO}_3)_3$ .

Un examen rapide des diagrammes de rayons X obtenus avec ce composé montre que ces diagrammes sont très différents s'il s'agit d'un échantillon préparé à basse température ou d'un échantillon préparé à haute température (environ  $600^\circ$ ) ;  $\text{KCo}(\text{PO}_3)_3$  possède donc deux variétés cristallines.

Si l'établissement d'un diagramme d'équilibre n'a pas permis de mettre en évidence le polymorphisme, cela est dû au fait que les échantillons destinés à l'analyse thermique étaient calcinés à  $500^\circ\text{C}$  soit environ à  $100^\circ\text{C}$  au-dessus du point de transformation, et que cette transformation rhomboédrique  $\rightarrow$  hexagonale est irréversible.

## 2 / $\text{CoK}(\text{PO}_3)_3$ forme "Basse-Température" (3)

Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que ce composé est rhomboédrique avec une maille définie par :

$$a_{\text{rh}} = 6,321 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad \alpha = 107;16^\circ$$

ou en description hexagonale :

$$a = 10,18 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 6,983 \pm 0,005 \text{ \AA}$$



Il y a une seule unité moléculaire  $\text{CoK}(\text{PO}_3)_3$  dans la maille rhomboédrique.

Les seules extinctions observées sont :

$$-h + k + l = 3n.$$

L'analyse chromatographique (voir Annexe II) montre qu'il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies. Nous n'avons pu trouver aucune analogie avec un autre composé déjà connu ; il s'agit d'un nouveau type de structure.

Nous en avons déterminé la structure en utilisant un composé isomorphe : le sel de nickel ammonium :  $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$ . La détermination de cette structure sera donc traitée dans la deuxième partie de ce travail consacré aux sels d'ammonium.

Le dépouillement du diagramme de diffraction de ce composé est représenté dans le tableau 4. Les valeurs de  $d_{\text{obs}}$  ont été obtenues avec la chambre de Guinier ( $2\pi R = 360 \text{ mm}$ ) en utilisant la radiation du cobalt  $\text{K}\alpha$ . Les valeurs des intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu obtenus à partir d'un diffractogramme effectué à la même longueur d'onde.

### 3 / $\text{CoK}(\text{PO}_3)_3$ forme "Haute-Température" (4)

Les analyses chromatographiques montrent que pour la variété haute température, il s'agit d'un trimétaphosphate.

Pour cette forme, la maille est hexagonale avec

$$a = 6,63_7 \text{ \AA} \quad c = 9,79_5 \text{ \AA}$$

et il y a deux unités moléculaires par maille.



TABLEAU IV

Dépouillements des diffractogrammes  
 obtenus sur Philips Norelco à la longueur d'onde  
 $K\alpha$  du cuivre pour  $M^{II} = Zn, Mg$  et  $Ni$ , sur cristallobloc C.G.R.  
 à la longueur d'onde  $K\alpha$  du cobalt pour  $M^{II} = Co$ .

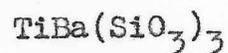
Les intensités sont les hauteurs des  
 pics au-dessus du fond continu.

(composé  $M^{II} K(PO_3)_3$  forme basse température)

$ZnK(PO_3)_3$			$CoK(PO_3)_3$		$NiK(PO_3)_3$		$MgK(PO_3)_3$	
hkl	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
101	5,46	62	5,48	45	5,47	56	5,51	44
110	5,08	100	5,09	100	5,06	100	5,10	100
201	3,72	31	3,73	43	3,71	37	3,75	76
102	3,24	3	3,24	3	3,24	3	-	0
210	3,00	22	3,01	25	2,99	21	3,01	10
300	2,93	23	2,94	29	2,92	24	2,94	15
202	2,73	49	2,73	50	2,73	51	2,75	45
220	2,54	15	2,54	17	2,52	14	2,54	8
212	2,40	16	2,41	18	2,40	16	2,41	9
003	2,32	6	2,32	9	2,32	9	2,33	12
311	2,30	15	2,30	23	2,29	19	2,31	21
113	-	0	2,11	4	2,11	4	2,12	2
401	-	0	2,10	5	-	0	-	0
312	1,998	24	2,00	29	1,990	22	2,01	18
321	1,935	2	1,942	4	1,925	3	1,944	2
410	1,918	4	1,923	4	1,908	3	-	0
402	1,857	4	1,862	5	1,850	4	1,864	2
303	1,819	3	1,821	3	1,814	3	1,827	1
322	1,744	4	1,749	6	1,737	5	1,750	2
223	-	0	-	0	1,708	2	1,719	1
104	1,707	3	1,712	4	-	0	-	0
501	-	0	-	0	1,696	3	1,709	3
330	1,691	6	1,696	9	1,681	6	1,695	4
204	-	0	-	0	1,618	9	1,627	5
421	1,616	20	1,619	13	1,606	2	-	0
502	1,569	4	1,572	5	1,561	4	1,574	2
214	-	0	-	0	1,542	2	1,550	1
511	1,539	6	1,543	5	1,529	3	1,542	1
422	1,498	2	1,502	3	1,491	3	-	-



L'examen de la maille, aussi bien que la formule chimique de ce composé, suggèrent ici une analogie avec un triméta silicate bien connu, la Benitoïte (5)



dont la maille :

$$a = 6,61 \text{ \AA} \qquad c = 9,72 \text{ \AA}$$

renferme aussi deux unités moléculaires.

On peut dans cette hypothèse schématiser les échanges atomiques par :



Un calcul rapide effectué à partir des intensités observées pour ce composé montre qu'il y a bien isomorphie avec la benitoïte.

L'arrangement atomique de ce trimétaphosphate appartenant au groupe d'espace  $D_{3h}^2 \overline{P6}C2$  est alors le suivant :

2	Co	en	(c)		(1)
2	K	en	(e)	$NH_4$	(2)
6	P	en	(k)		(3)
6	O <sub>I</sub>	en	(k)		
12	O <sub>II</sub>	en	(l)		(4)



La figure 3' représente une projection de ce type de structure suivant C. La structure peut se décrire de la manière suivante :

Les cycles  $P_3O_9$  sont situés à la cote  $1/4$  et  $3/4$  ; le cycle en  $3/4$  ayant subi une rotation de  $60^\circ$  par rapport au cycle en  $1/4$ , les atomes de cobalt et de potassium sont répartis en files homogènes sur les axes ternaires. Le voisinage d'un atome de cobalt est alors un octaèdre quasi régulier, tandis que celui d'un atome de potassium est formé de 12 voisins.

C'est à notre connaissance le premier cycle  $P_3O_9$  de symétrie  $\bar{6}$  signalé à ce jour ; aussi nous a-t-il paru intéressant d'en préciser les caractéristiques géométriques. Nous avons, pour cela, utilisé, non pas le sel cobalt-potassium, mais un composé isomorphe : le sel de magnésium-potassium :  $MgK(PO_3)_3$  décrit par Andrieu et Diamant (1964) et (1966). Le détail de ce travail a été donné ailleurs (R. Masse et Al (1967)). Il en ressort que le cycle  $P_3O_9$  dans le sel de magnésium potassium est extrêmement voisin de celui donné par Zachariassen (1930) pour le groupement  $Si_3O_9$  de la bénomite.

Il convient de signaler que ce travail confirme l'isomorphie de  $CoK(PO_3)_3$  avec la bénomite.

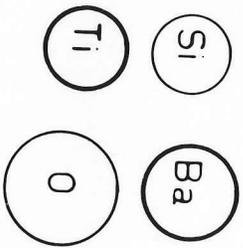
Le tableau 5 donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de  $CoK(PO_3)_3$  forme "haute-température". Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites plus haut pour la forme "basse température".

Rappelons que la transformation rhomboédrique  $\longrightarrow$  hexagonale est irréversible.

#### 4 / Etude cristallographique du composé $CoK_2(PO_3)_4$

Le tableau 6 rassemble le dépouillement d'un diagramme





Projection sur le plan (001)

FIG : 3

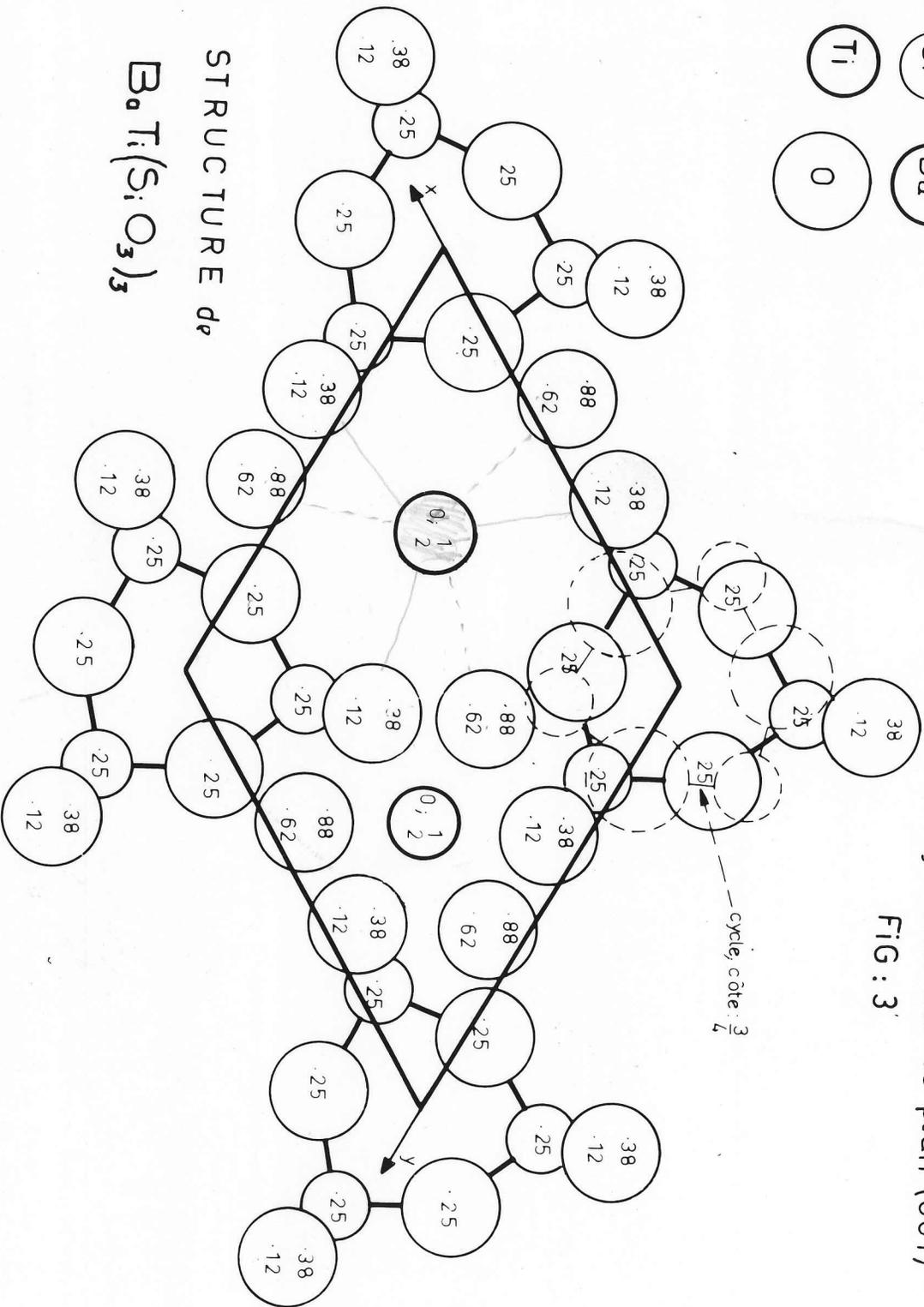




TABLEAU V

Dépouillement du diagramme de diffraction  
de (  $\lambda$  Co K $\alpha$  )

CoK (PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> forme haute température

<u>h,k,l,</u>	d <u>obs.</u>	I <u>obs.</u>
100	5,76	29
002	4,91	10
102	3,73	100
110	-	-
111	3,14	54
200	2,87	29
112	2,75	94
202	2,48	8
004	2,45	12
113	-	-
104	-	-
210	2,17	16
211	2,12	21
212	-	-
114	1,969	20
300	1,912	20
204	1,863	21
213	1,807	5
302	1,781	12
115	-	-
220	1,656	3
221 )	1,631	4
006 )		
214 )	1,623	27
310	1,592	58
311 )		
222 )	1,570	27
106 )		
312	1,513	11



Suite du Tableau V

<u>h,k,l,</u>	d <u>obs.</u>	I <u>obs.</u>
304	1,508	5
223	-	-
116	1,465	14
215	1,454	3
400	1,434	4
313	1,431	7
206	1,418	4
402	1,377	9
224	1,372	7

---



TABLEAU VI

Dépouillement du diagramme de Debye-Scherrer (Longueur d'onde  $K\alpha$  du Cobalt) composé  $\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs.}}$	h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs.}}$
110	8,22	8,21	100	33 $\bar{1}$		2,721	
020	6,29	6,29	14	240	2,720	2,720	29
11 $\bar{1}$		6,04		400	2,706	2,708	29
200		5,41		24 $\bar{1}$	2,650	2,652	16
111	5,10	5,10	29	132		2,593	
20 $\bar{1}$		4,93		222	2,548	2,550	5
021		4,80		42 $\bar{1}$	2,516	2,519	8,5
220	4,10	4,10	11	11 $\bar{8}$	2,490	2,492	11
130	3,90	3,91	11	420		2,488	
22 $\bar{1}$	3,88	3,88	61	241)		2,467)	
002	3,718	3,718	7	402)	2,464	2,465)	14
11 $\bar{2}$	3,62	3,62	76	150	2,449	2,451	5
13 $\bar{1}$	3,58	3,58	11,5	331	2,438	2,438	5
310	3,47	3,47	29	33 $\bar{2}$		2,406	
20 $\bar{2}$ )		3,44	51	042	2,401	2,402	8
31 $\bar{1}$ )		3,43		15 $\bar{1}$	2,363	2,364	16
221		3,36		24 $\bar{2}$		2,323	
131	3,35	3,35	74	023	2,303	2,306	8
022		3,20		312		2,303	
112	3,19	3,19	26	22 $\bar{3}$		2,300	
040	3,145	3,146	67	42 $\bar{2}$		2,296	
22 $\bar{2}$	3,020	2,021	23	151	2,293	2,294	8
311		2,915		113	2,269	2,269	11
041	2,894	2,897	11	31 $\bar{3}$		2,258	
31 $\bar{2}$	2,860	2,860	31	421		2,227	
13 $\bar{2}$	2,809	2,810	59	511		2,183	
202	2,787	2,789	81	13 $\bar{3}$	2,173	2,174	14
330	2,733	2,736	83	510	2,135	2,135	8



de diffraction de ce composé effectué avec les mêmes conditions expérimentales que celles précédemment décrites.

Il résulte de ce diagramme que  $\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$  cristallise avec une maille monoclinique

$$a = 11,11 \quad b = 12,585 \quad c = 7,627 \quad \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\beta = 102^\circ 86'$$

contenant 4 unités moléculaires.

Les extinctions systématiques observées :

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

$$h \ 0 \ l \quad l = 2n$$

$$0 \ k \ 0 \quad k = 2n$$

conduisent à deux groupes d'espace possibles :

$$C_c \quad \text{ou} \quad C2/c$$

L'analyse (voir annexe II) chromatographique montre qu'il s'agit d'un polyphosphate à chaînes infinies. Nous n'avons pas entrepris l'étude de ce nouveau type de structure car la détermination de la structure de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  isomorphe est en cours dans notre Laboratoire.

Nous avons rassemblé dans le tableau 7 l'ensemble des résultats cristallographiques obtenus dans l'étude du système  $\text{KPO}_3\text{-Co}(\text{PO}_3)_2$ .



TABLEAU VII

Formules	Systèmes cristallins	Mailles	Z	Groupe d'espace	D <sub>x</sub>	Volume moléculaire	Type de structure
CoK(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> forme basse température	Rhomboédrique	a = 6,321 α = 107°16' a <sub>H</sub> = 10,18 c <sub>H</sub> = 6,985	1 3	R 32	2,66	208,8	N <sub>1</sub> NH <sub>4</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Voir ch. II
CoK(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> forme haute température	Hexagonale	a = 6,637 C = 9,795	2	P 6 C 2	2,98	186,8	Benitoite
CoK <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	monochimique	a = 11,11; b = 12,585; c = 7,627 β = 102,86	4	C c ou Cc/2	2,89	259,9	?

Données cristallographiques des composés définis apparaissant

le diagramme binaire K(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Co(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

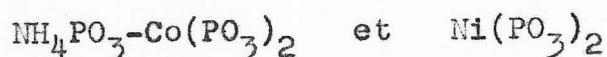


## B.- ETUDE des SELS d'AMMONIUM.-

=====

### a) INTRODUCTION.-

La décomposition avant fusion du métaphosphate d'ammonium ne permet pas l'établissement d'un diagramme d'équilibre selon la technique que nous avons décrite pour les sels de potassium. Nous avons utilisé pour la préparation des composés pouvant apparaître dans les systèmes



la méthode suivante :

On chauffe à des températures relativement basses (270° - 360°C) des mélanges  $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  contenant un très gros excès de phosphate acide biammoniacal. Après quelques heures de chauffage, on obtient un liquide sirupeux transparent qui, peu à peu, laisse déposer les cristaux. Les durées de chauffage sont de l'ordre de 12 à 24 heures. Si la durée de chauffage est prolongée au-delà de 36 heures, on obtient toujours comme produit final  $\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$ .

En faisant varier dans un très large domaine les paramètres suivants :

- 1) Concentration : rapport en poids  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 / \text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$  entre 1 et 25,
- 2) Durée de chauffage : entre quelques heures à 36 heures.
- 3) Température : entre 260 et 360°C,

nous avons pu obtenir des composés de type





b) ETUDE des COMPOSES du TYPE  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2 \cdot x \text{NH}_4\text{PO}_3$

Au cours des préparations systématiques décrites dans l'introduction, nous avons vu apparaître trois types de cristaux correspondant à des métaphosphates mixtes cobalt-ammonium.

1 / Des cristaux roses foncés ayant la forme d'un rhomboèdre parfait ;

2 / Des cristaux roses très foncés en forme de poires, possédant la symétrie ternaire très nette ;

3 / Des plaquettes roses rectangulaires souvent groupées en touffes.

Aucune autre variété cristalline n'a pu être isolée dans ce système.

Tous ces cristaux correspondent à des composés du type III :  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ .

Les trois variétés de cristaux isolés correspondent donc à trois formes cristallines du composé  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ .

.- Etude cristallographique de la forme rhomboédrique de  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ .

Les diagrammes de diffraction montrent qu'il s'agit d'un composé rhomboédrique avec

$$\begin{array}{lll} a = 6.383 & \alpha = 107.02' & \text{avec } Z = 1 \\ \text{soit } a_H = 10.264 \text{ \AA} & c_H = 7.119 \text{ \AA} & Z = 3 \end{array}$$

pour la maille hexagonale.

On retrouve ici un composé isomorphe de la forme rhomboédrique basse température de  $\text{CoK}(\text{PO}_3)_3$ .

L'analyse chromatographique (voir appendice II) vient d'ailleurs confirmer cette analogie en montrant qu'il s'agit là aussi d'un polyphosphate en chaînes infinies.

Rappelons que la détermination de ce nouveau type de structure a été effectuée à l'aide du sel de nickel ammonium







TABLEAU VII'

Dépouillement des diagrammes de diffraction  
 ( $\lambda_{K\alpha}(Co)$ ) des composés du type  $M^{II} NH_4(PO_3)_3$   
 isomorphes de  $M^{II} K(PO_3)_3$ , 'forme basse température'

H K L	$MgNH_4(PO_3)_3$		$NiNH_4(PO_3)_3$		$CoNH_4(PO_3)_3$	
	d obs.	I obs.	d obs.	I obs.	d obs.	I obs.
101	5,58	100	5,53	100	5,56	100
110	5,14	72	5,08	69	5,13	70
021	3,78	30	3,73	22	3,77	10
012	-	0	-	0	-	0
211	3,04	11	3,01	30	3,04	11
300	2,96	5	2,97	14	2,96	4
202	2,79	47	2,77	44	2,77	34
220	2,56	3	2,54	7	2,57	3
122	2,45	3	2,43	8	2,44	2
003	2,38	7	2,37	6	2,37	1
131	2,33	8	2,31	10	2,33	3
113	2,16	1	2,15	5	2,15	1
401	-	0	2,10	2	2,12	1
312	2,03	7	2,01	15	2,03	5
321	1,958	2	1,936	3	1,958	1
410	-	0	1,914	1	1,937	<1
042	-	0	1,866	2	1,884	1
303	1,854	4	1,839	6	1,849	2
232	1,769	1	1,751	3	1,768	1
223	1,744	1	1,729	2	1,741	<1
104	-	0	-	0	-	0
051	1,720	1	1,703	1	1,723	1
330	1,707	2	1,688	4	1,709	1
024	1,656	3	1,645	6	1,650	1
241	1,632	1	1,614	3	1,634	1
502	1,589	1	1,573	3	1,590	<1
214	1,577	1	1,564	1	1,571	<1
511	1,555	1	1,538	4	1,556	1



TABLEAU VII-<sup>1</sup> (Suite)

	$\text{MgNH}_4(\text{PO}_3)_3$		$\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$		$\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$	
422	1,518	<1	1,502	1	1,518	1
413	1,502	2	1,490	4	1,500	1
152	1,454	<1	1,441	-	1,456	<1
134	1,446	2	1,435	-	1,442	1
520	1,420	2	1,406	-	1,423	1



TABLEAU VIII

Dépouillement du diagramme de Debye-Scherrer utilisant la longueur d'onde  $K\alpha$  du cobalt du composé  $\text{Co NH}_4(\text{PO}_3)_3$  hexagonal.

<u>h k l</u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>
100	5,79	5,79	100
002	4,91	4,90	15
102	3,74	3,75	68
111	3,17	3,17	29
200	2,90	2,90	12,5
112	2,76	2,76	26
202	2,49	2,49	7,5
004	2,45	2,45	5
113	2,34	2,33	1
104	2,26	2,26	1
210	2,19	2,17	5
211	2,14	2,14	9
212	2,00	2,00	3
114	1,978	1,977	5
300	1,931	1,931	3
204	1,872	1,871	7
213	1,820	1,819	1
302	1,797	1,798	2
310	1,607	1,609	2
311	1,586	1,586	5
106	1,574	1,576	2
312	1,527	1,528	2
116	1,469	1,470	1
313	1,442	1,442	1
206	1,424	1,425	1



analogie avec un autre composé existant. Il s'agit d'un nouveau type de structure que nous avons déterminé. (voir chap. II).

c) ETUDE des COMPOSES du TYPE  $Ni(PO_3)_2 - NH_4(PO_3)$

Les résultats obtenus dans ce système par la méthode déjà décrite (B 1) sont très semblables à ceux obtenus pour le système précédent. Seule la phase hexagonale de type bénitoïde n'apparaît pas comme dans le système  $KPO_3 - Ni(PO_3)_2$ .

On se trouve donc ici en présence de deux phases cristallines correspondant toutes deux à des composés  $NiNH_4(PO_3)_3$  :

- a / une forme orthorhombique isomorphe décrite dans le système cobalt-ammonium ;
- b / une forme rhomboédrique isomorphe de celle décrite dans le système cobalt-ammonium et dans les systèmes Co - K et Ni - K.

.- Etude cristallographique de la forme rhomboédrique de  $NiNH_4(PO_3)_3$ .-

L'examen aux rayons X des cristaux obtenus montre que la maille de cette variété est très voisine de celle de  $CoNH_4(PO_3)_3$  orthorhombique. On a ici :

$$a = 5,09_6 \text{ \AA} ; \quad b = 11,88_8 \text{ \AA} ; \quad c = 12,92_7 \text{ \AA}$$

et quatre unités moléculaires par maille.

La structure est celle décrite pour le composé  $CoNH_4(PO_3)_3$  orthorhombique.

.- Etude cristallographique de la forme rhomboédrique de  $NiNH_4(PO_3)_3$ .-

1) Identification cristallographique.

L'examen des monocristaux qui se présentent sous forme de



rhomboèdres très réguliers vert olive (43) (44) montre que la maille rhomboédrique :

$$a = 6,383 \text{ \AA} \quad \alpha = 107^{\circ} 02'$$

ou en description hexagonale :

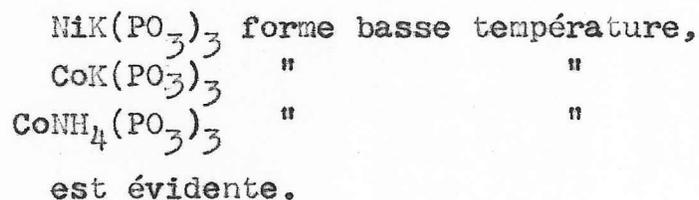
$$a = 10,13 \text{ \AA} \quad c = 7,078 \text{ \AA}$$

renferme trois unités moléculaires dans la description hexagonale.

Le tableau IV rassemble le dépouillement d'un diagramme de poudre.

L'analyse chromatographique (voir appendice II) montre qu'il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies.

L'isomorphie avec :




---

## II.- ETUDE des ORTHOPHOSPHATES MIXTES AMMONIACAUX METALLIQUES MONOHYDRATES.-

---

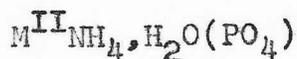
### INTRODUCTION.-

Parmi les composés tétraédriques du phosphore, les orthophosphates sont de loin les plus stables. Cette stabilité relative

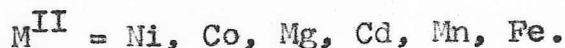


par rapport aux pyro et métaphosphates est due à la tendance de rupture de la liaison P - O - P au point de branchement entre les sommets de deux tétraèdres du groupement pyro et méta (régulé anti-branching point de Van Waser).

Nous voulons nous limiter dans ce travail à l'étude de quelques orthophosphates mixtes ammoniaco-métalliques monohydratés de type :

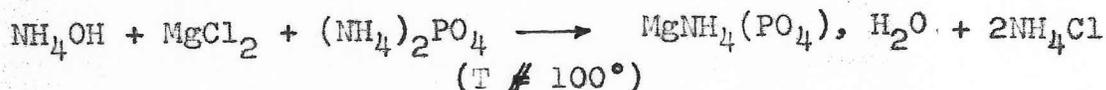


avec



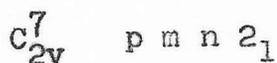
#### PREPARATION CHIMIQUE.-

En 1937, V. Auger et Al ont préparé pour la première fois le monohydrate  $MgNH_4(PO_4), H_2O$  par déshydratation de  $MgNH_4(PO_4), 6H_2O$ ; actuellement, on peut préparer la série de  $M^{II}NH_4(PO_4), H_2O$  à partir d'une solution de sels solubles de  $M^{II}Cl_2 + NH_4OH$  en faisant précipiter les monohydrates par l'addition du  $NH_4H(PO_4)$  selon la réaction de formation : (6)



#### ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.-

Les dépouillements des diagrammes de poudre (voir tabl. 9) des composés  $M^{II}(PO_4)NH_4, H_2O$  ont montré qu'ils sont tous isomorphes et cristallisés dans deux groupes de symétrie possible,



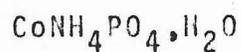
non centro-symétrique



centro-symétrique .



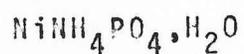
TABLEAU 9



<u>h</u> <u>k</u> <u>l</u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>	<u>h</u> <u>k</u> <u>l</u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>
0 0 1	8,77	100	1 1 4	1,879	2
1 0 1	4,73	3	2 1 3		0
0 0 2	4,39	2	0 2 3	1,854	1
0 1 1	4,21	3	3 0 1		0
1 1 0	3,65	1	2 2 0	1,825	1
1 0 2		0	2 2 1	1,786	1
1 1 1	3,37	2	1 2 3	1,760	1
0 1 2	3,23	1	0 0 5	1,754	1
0 0 3	2,92	1	3 1 0	1,745	1
2 0 0	2,80	13	2 0 4	1,728	1
1 1 2			3 0 2		0
2 0 1	2,67	1	3 1 1	1,712	1
1 0 3		0	2 2 2	1,685	1
0 1 3	2,50	2	1 0 5	1,674	1
0 2 0	2,40	1	0 1 5		0
2 0 2	2,36	1	2 1 4		0
2 1 1	2,34	1	3 1 2	1,622	1
0 2 1	2,31	1	0 2 4	1,619	1
1 1 3	2,28	3	1 1 5		0
0 0 4		0	3 0 3		0
1 2 1	2,14	1	0 3 1	1,573	
2 1 2	2,12	1	1 2 4	1,554	
0 2 2	2,10	1	2 2 3	1,547	1
1 0 4	2,04	1	1 3 0	1,538	
2 0 3		0	1 3 1	1,515	
0 1 4	1,994	1	0 3 2		0
1 2 2	1,970	1	3 1 3	1,488	1
			2 0 5	1,488	1



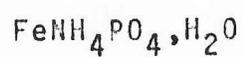
TABLEAU 9 (suite)



h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$	h	k	l	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{obs}}$
0	0	1	8,82	100	1	1	4	1,877	5
1	0	1	4,73	8	2	1	3		0
0	0	2	4,40	4	0	2	3	1,845	3
0	1	1	4,19	9	3	0	1		0
1	1	0	3,62	2	2	2	0	1,810	2
1	0	2		0	2	2	1	1,773	2
1	1	1	3,35	7	0	0	5	1,753	2
0	1	2	3,23	1	1	2	3		0
0	0	3	2,93	2	3	1	0		0
2	0	0	2,79	31	2	0	4	1,725	2
1	1	2			3	0	2		0
2	0	1	2,66	1	3	1	1	1,700	1
1	0	3		0	2	2	2	1,673	4
0	1	3	2,49	5	1	0	5		
0	2	0	2,38	2	0	1	5		0
2	0	2		0	2	1	4		0
2	1	1	2,32	3	0	2	4	1,612	4
0	2	1	2,29	1	3	1	2		
1	1	3	2,27	9	1	1	5		0
0	0	4		0	3	0	3		0
1	2	1	2,12	1	0	3	1	1,559	1
2	1	2	2,11	4	1	2	4	1,549	1
0	2	2	2,09	2	2	2	3	1,541	1
1	0	4	2,04	2	1	3	0	1,524	1
2	0	3		0	1	3	1	1,502	1
0	1	4	1,992	1	0	3	2	1,491	1
1	2	2		0	3	1	3		
					2	0	5	1,485	3



TABLEAU 9 (fin)



<u>h k l</u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u> <u>(non</u> <u>exploitable)</u>	<u>h k l</u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u> <u>(non</u> <u>exploitable)</u>
0 0 1	8,84		1 2 1	2,15	
1 0 1	4,76		2 1 2	2,13	
0 0 2	0		0 2 2	2,12	
0 1 1	4,23		1 0 4	2,06	
1 1 0	3,67		2 0 3	0	
1 0 2	0		0 1 4	0	
1 1 1	3,39		1 2 21	0	
0 1 2	3,26		1 1 4	1,888	
0 0 3	2,94		2 1 3	0	
2 0 0	2,83		0 2 3	1,863	
1 1 2	2,82		3 0 1	0	
2 0 1	2,69		2 2 0	1,836	
1 0 3	0		2 2 1	1,797	
0 1 3	2,51		1 2 3	1,771	
0 2 0	2,41		0 0 5	0	
2 0 2	0		3 1 0	0	
2 1 1	2,35		2 0 4	1,738	
0 2 1	2,33		3 0 2	0	
1 1 3	2,29		3 1 1	1,722	
0 0 4	0		2 2 2	1,694	



En fait, l'étude de la structure cristalline de l'un d'eux ( $\text{CoNH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a montré qu'il s'agissait du groupe non centro-symétrique  $C_{2v}^2$  p m n 2<sub>1</sub>.

Le tableau 9 rassemble les dépouillements de trois composés  $\text{M}^{\text{II}}\text{NH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ( $\text{M}^{\text{II}}$  = Co, Ni, Fe).



C H A P I T R E            I I

=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=

A /            GENERALITES sur les METHODES de DETERMINATION de  
STRUCTURE CRISTALLINE.

B /            DETERMINATION de la STRUCTURE du COMPOSE  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ .

C /            DETERMINATION de la STRUCTURE de  $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$ .

D /            DETERMINATION de la STRUCTURE de  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



A.- GENERALITES sur les METHODES de DETERMINATION de  
STRUCTURE CRISTALLINE.-

=====

INTRODUCTION.-

Avant d'exposer en détail les différentes étapes que nous avons suivies pour déterminer les structures des composés :

$\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$	orthorhombique,
$\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$	rhomboédrique,
$\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$	orthorhombique,

un survol rapide sur les méthodes de détermination de structure utilisées à ce jour, n'est peut-être pas inutile.

PROBLEME des PHASES.-

Les expériences de diffraction des rayons-X par un monocristal ou un échantillon de poudre permettent de mesurer les intensités des taches de diffraction correspondant à chaque noeud du réseau réciproque :

$$I_{hkl} = K |F_{hkl}(\dots r_i)|^2 ; r_i (x_i y_i z_i)$$



$K$  étant une constante indépendante de  $r_i$

$F$  facteur de structure défini comme :

$$F = \sum_i^N f_i \exp 2\pi i (h r_i) ; \quad h(hkl) ;$$

$f_i$  = facteur de diffusion atomique.

Dans l'hypothèse de l'atome ponctuel, on peut écrire  $\rho(r)$  sous forme :

$$\rho(r) = \sum_i^N f_i \delta(r - r_i)$$

$$(1) \rho(r) = \frac{1}{V} \sum F_{hkl} \exp -2\pi i (hr_i)$$

Autrement dit la recherche d'une structure d'un cristal se ramène à la connaissance des valeurs de  $F_{hkl}$ . Malheureusement, les expériences de diffraction ne fournissent que les modules de  $F_{hkl}$ .

Il existe actuellement diverses méthodes qui permettent théoriquement de déterminer les phases (ou signes) des facteurs de structures à partir de leurs modules.

a) Méthode de Patterson.-

Cette méthode est due à Patterson, qui a eu l'idée de corréler la densité électronique  $\rho(r)$  avec elle-même, soit :

$$P(u) = \frac{1}{V^2} \int_R \rho(r) \rho(r - u) dv$$

qu'on peut mettre sous forme de série de Fourier :

$$P(u) = \frac{1}{V^2} \sum_h |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (h u)$$

$P(u)$  est maximum (maximum local) lorsque

$$u = r_i - r_j$$



Cette propriété intéressante de  $P(u)$  a permis de résoudre les structures à partir des  $|F_{hkl}|$  (du moins théoriquement).

b) Méthode des inégalités.

Le principe est très simple ; supposons que l'on ait la relation d'inégalité entre les facteurs de structure unitaires  $U_h$  et  $U_{2h}$  (7) (8) (9) :

$$U_h^2 = \frac{1}{2} (1 + U_{2h})$$

on voit que, si  $|U_h|^2 > 1/2$ , alors  $U_{2h}$  sera positif.

L'origine des relations d'inégalités entre les facteurs de structures est basée sur la positivité de  $\rho(r)$  et l'emploi judicieux de l'inégalité Schwartz-Couchy. Plus généralement, on peut traiter la théorie des inégalités : (formalisme de Karle et Hauptman).

La transformation de Fourier de (1) donne : (10) (11)

$$F_h = \int_R \rho(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} \, dV(\mathbf{r})$$

On peut dès lors construire les formes hermitiennes du type :

$$(2) \sum_h \sum_{h'} \mathcal{H}_h \mathcal{H}_{h'}^* F_{h-h'} =$$

$$V \int_R \rho(\mathbf{r}) \sum_{h,h'} \mathcal{H}_h \mathcal{H}_{h'}^* \exp \{2\pi i (\mathbf{h} - \mathbf{h}') \cdot \mathbf{r}\} \, d\mathbf{r}$$

où  $\mathcal{H}_h$  est une variable indépendante.

Comme on a :  $F_h = F_h^*$  (2) s'écrit alors :



$$\sum_{hh'} \mathcal{H}_h \mathcal{H}_{h'}^* F_{h-h'} = V \int_R f(r) \left| \sum_h \mathcal{H}_h \exp 2\pi i h r \right|^2 dr$$

L'intégrale à droite est positive ( $f(r) \geq 0$ ), on a donc :

$$\sum_h \sum_{h'} \mathcal{H}_h \mathcal{H}_{h'}^* F_{h-h'} \geq 0$$

Or la condition nécessaire et suffisante pour qu'une forme hermitienne soit définie, non négative, est que le déterminant construit à partir de  $F_{h-h'}$  soit lui-même positif :

$$(3) \quad \begin{bmatrix} F_0 & F_{h_1} & F_{h_2} & \dots & F_{h_n} \\ F_{h_1} & F_0 & F_{h_1-h_2} & \dots & F_{h_1-h_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{h_n} & F_{h_n-h_1} & \dots & \dots & F_{h_0} \end{bmatrix} \geq 0$$

Toutes les relations d'inégalités peuvent être déduites de (3).

c) Méthode statistique. - (12) (13) (14)

Wilson a montré en 1948 que les facteurs de structure associés au réseau réciproque d'un cristal, sous certaines hypothèses, obéissent aux lois statistiques simples.



En partant de l'hypothèse de distribution uniforme des positions atomiques à l'intérieur de la maille, l'Auteur a montré que la probabilité  $p(u)du$  pour qu'un facteur de structure unitaire soit compris entre  $u$  et  $U + dU$  est de la forme :

$$P(u)du = (2\pi\xi_2)^{-1/2} \exp(-U^2/2\xi_2) dU$$

pour un cristal centrosymétrique, et

$$P(|u|)d|u| = (2|u|/\xi_2) \exp(-U^2/\xi_2) d|u|$$

avec

$$\xi_2 = \sum_i f_i^2 / (\sum_i f_i)^2$$

pour un cristal non centrosymétrique.

Mais l'étape décisive fut l'introduction de la notion de probabilité composée (15) (16-17) (18-23) qui a permis d'évaluer la probabilité de signe de  $U_h$  lorsque les signes de :

$$\begin{aligned} & - U_{h'} \cdot U_{h-h'} \\ \text{ou} & - \sum_{h'} U_h U_{h-h'} \end{aligned}$$

sont connus.

#### d) Minimisation de la fonction R.-

On cherche souvent à estimer la véracité d'une structure en comparant les intensités calculées et observées. On admet que la structure proposée est acceptable lorsque la fonction  $R$  définie arbitrairement :

$$R = \sum_{hkl} (F_o - F_c) / \sum_{hkl} F_c \quad ;$$



est de l'ordre de 15 %.

Ou, mieux encore, on cherche à minimiser la fonction S, définie comme<sup>(24)</sup>

$$S = R + D$$

où D est fonction des distances interatomiques, D devient grand lorsque l'une des distances dépasse une certaine valeur. On peut donc rechercher une structure par minimisation de S (...xi...). On peut minimiser S par balayage uniforme, par déplacement vers le gradient négatif, ou par le "simplexe". Ces deux dernières méthodes de minimisation paraissent très intéressantes, mais, pour l'instant, les travaux les utilisant sont rares.

Dans ce qui suit, nous illustrerons les méthodes décrites par la détermination des structures de trois phosphates :

- $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$  par les méthodes des inégalités et statistiques,
- $\text{CoNH}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par la méthode de Patterson.
- $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$  par la recherche directe du minimum de la fonction S.

#### B.- DETERMINATION de la STRUCTURE du COMPOSE $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$ .-<sup>(44)</sup>

=====

##### TECHNIQUES EXPERIMENTALES.-

Le cristal utilisé avait la forme d'une plaquette rectangulaire de dimensions :

$$0,05 \times 0,016 \times 1,00 \text{ mm.}$$



La détermination des paramètres de maille a été effectuée par la méthode du cristal tournant et Weissenberg-équinclinaison. Ces paramètres de réseau ont été ensuite affinés par la méthode des moindres carrés utilisant les angles de Bragg mesurés sur diagramme de poudre (chambre de Guinier  $\lambda\text{CoK}\alpha$ ).

Finalement, les valeurs a, b, c de la maille orthorhombique adoptées sont :

$$\begin{aligned} a &= 5.14_2 \text{ \AA} \\ b &= 11.9_6 \text{ \AA} \\ c &= 12.9_7 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Chaque maille élémentaire renferme quatre unités moléculaires de  $\text{NH}_4\text{Co}(\text{PO}_3)_3$ .

Les intensités des réflexions hkl ont été mesurées sur les clichés de Weissenberg par comparaison des taches de diffraction avec les taches d'une échelle d'intensité calibrée.

La radiation  $\text{K}\alpha$  du molybdène a été utilisée pour réduire le phénomène d'absorption.

Les 215 réflexions ainsi mesurées sont ensuite corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation et de  $\alpha_1 \alpha_2$ .

#### GROUPES d'ESPACE POSSIBLES.-

Les indices hkl de toutes les réflexions observées obéissent aux conditions :

h k l	pas de conditions
o k l	$k = 2n$
h o l	$l = 2n$



Les extinctions nous conduisent à deux groupes de symétrie possibles :

p b c m	centrosymétrique,
p c a 2 <sub>1</sub>	non centrosymétrique.

### PROJECTION de PATTERSON selon [100]

Ces deux groupes (pbcm et pca2<sub>1</sub>) ont pour projection selon (100) le groupe plan p m g.

Une projection de Patterson a été effectuée avec toutes les réflexions (o k l) disponibles.

Sur cette projection, on remarque :

- deux pics forts en 1/2, 0 ; 1/2, 1/2 ;
- deux zones floues de contours mal délimités,
- le pic à l'origine.

Les deux pics forts pourraient être attribués aux vecteurs interatomiques Co-Co ; par contre, les zones floues sont pour l'instant inexploitable.

Ce manque de résolution de la projection est dû probablement à :

- la complexité de la structure (empiètement des pics),
- l'absence de l'atome lourd,
- l'effet de sommation finie de la série de Fourier.

On peut tourner la difficulté en essayant de rechercher les signes des facteurs de structure par les relations d'inégalités, et statistiques ; évidemment, la connaissance de la position de l'atome de cobalt sera utile par la suite.

### RECHERCHE des RELATIONS entre les SIGNES par la METHODE des INEGALITES.-

En 1948, D. Harker et J.S. Kasper<sup>(7)</sup> ont montré (en se basant



sur la positivité de la densité électronique et l'inégalité de Schwartz-Couchy) l'existence de certaines relations d'inégalité entre les facteurs de structure ; en tenant compte des éléments de symétrie, les mêmes Auteurs dérivent de nouvelles relations bien connues des Cristallographes.

Nous rappelons seulement ici la relation d'inégalité utilisée de façon systématique dans ce travail.

C'est la relation :

$$(U_H + U_{H'})^2 \leq (1 \pm U_H + H') (1 \pm U_H - H') ; \quad (1)$$

avec

$$U_H = \frac{F(h, k, l)}{\sum_I^n f_i (h k l)} ;$$

où  $F(hkl)$  est le facteur de structure exprimé à l'échelle absolue.

$f_i$  le facteur de diffusion atomique,

$N$  le nombre d'atomes dans la maille élémentaire.

RELATIONS POSSIBLES entre les SIGNES, DEDUITES de l'INEGALITE (1).-

Posons (25) :

$$A = (1 + U_H + H') (1 + U_H - H') ;$$

$$B = (1 - U_H + H') (1 + U_H - H') ;$$

$$C = (1 + U_H + H') (1 - U_H - H') ;$$

$$D = (1 - U_H + H') (1 - U_H - H') ;$$



$$E = ( U_H + U_{H'} )^2 ;$$

$$F = ( U_H - U_{H'} )^2 ;$$

L'inégalité (1) prévoit selon les valeurs des modules A, B, C, D, E, F, les six types de relations de signes entre les facteurs unitaires  $U_H$ ,  $U_{H'}$ ,  $U_H + H'$ ,  $U_H - H'$  (voir tableau 10).

Remarque :

L'utilisation de l'inégalité (1) comporte deux avantages essentiels :

- la relation (1) est valable pour tout groupe doué d'un centre de symétrie (il y a 92 groupes  $\bar{I}$ , 138 non centro-symétriques, mais, parmi ces derniers, un bon nombre ont une projection centro-symétrique.
- son exploitation systématique ne pose aucune difficulté de programmation.

METHODE STATISTIQUE et METHODE des INEGALITES.-

En principe, la méthode des inégalités donne des relations exactes entre les signes des facteurs de structure, mais ses possibilités sont beaucoup plus limitées que celles des méthodes statistiques.

Prenons par exemple la troisième condition du tableau 10, si elle est satisfaite, on a sûrement :

$$(3) \quad S_{H - H'} = S_H \cdot S_{H'}$$

où  $S_H$  veut dire signe de  $U_H$ .

Inversement, lorsque la troisième condition n'est plus vérifiée,



TABLEAU X

Relations entre les signes des facteurs de structure

:	:	:	:
:	Ordre de grandeur	:	Relations entre les signes
:	entre A, B, C, D, E, F	:	:
:	1	:	:
:	A > E > B > C > D > F	:	$S_{H-H'} = S_{H+H'} = S_H S_{H'} \quad (*)$
:	:	:	:
:	2	:	:
:	A > B > E > C > F > D	:	$S_{H-H'} = S_H S_{H'}$ et $S_{H+H'} = S_H S_{H'}$
:	:	:	:
:	3	:	:
:	A > B > E > C > D > F	:	$S_{H-H'} = S_H S_{H'}$
:	:	:	:
:	4	:	:
:	A > B > C > E > F > D	:	$S_{H-H'} = -S_H S_{H'}$
:	:	:	:
:	5	:	:
:	A > B > C > E > D > F	:	$S_{H-H'} = S_{H+H'} = S_H S_{H'}$ ou
:	:	:	$S_{H-H'} = -S_{H+H'} = S_H S_{H'}$ ou
:	:	:	$S_{H-H'} = -S_{H+H'} = S_H S_{H'}$ ou
:	:	:	$S_{H-H'} = -S_{H+H'} = -S_H S_{H'}$
:	:	:	:
:	6	:	:
:	A > B > C > D > E > F	:	Tous les signes sont possibles
:	:	:	:

(\*)  $S_H$  désigne signe de  $U_H$



l'égalité (3) restera probablement vraie, avec une probabilité

$$P_+ (U_H + H', U_H U_{H'}) = 1/2 (1 + \text{thc} |U_H + H', U_H U_{H'}|)$$

où c est une constante qui dépend des facteurs de diffusion  $f_i$  du cristal.

D'une façon générale, on peut montrer que les méthodes des inégalités et statistique expriment souvent la même corrélation de signes entre les facteurs de structure ; la première est un cas limite (événement sûr) de la seconde.

#### Démarche suivie.-

Dans la recherche des signes des facteurs de structure, nous avons suivi la démarche suivante :

1/- Exploitation systématique de l'inégalité (1) ; ce travail nous a fourni un certain nombre de signes sûrs.

2/- Quand le nombre de signes connus est suffisamment grand, nous utilisons alors la procédure :

$$S_H = S \frac{U_H}{U_H + H'} \quad (4)$$

la moyenne étant portée sur toute les réflexions  $H'$ , avec la probabilité de validité  $P_+$  :

$$P_+ (U_H, U_H U_{H'}) = 1/2 (1 + \text{thc} |U_H| \sum_{H'} U_H U_{H'})$$

#### Remarque.-

Plusieurs auteurs (26) (27) ont utilisé avec succès la méthode des inégalités à la détermination de structure.

On peut exploiter les relations d'inégalité, soit par :



- la méthode graphique qui consiste à chercher dans l'espace des facteurs de structures en question les "zones permises" et les zones "interdites".
- la méthode algébrique qui consiste à combiner les signes des facteurs de structure dont les valeurs algébriques ne "contredisent" pas l'inégalité utilisée. Nous utiliserons la deuxième méthode d'exploitation dont la mise en programme ne présente aucune difficulté particulière.

Programme d'Exécution de l'Inégalité (1)

But du programme :

Le but du programme est d'envisager toutes les relations possibles entre les signes des facteurs de structure en utilisant comme entrée (données numériques) les intensités mesurées.

Organigramme :

Ce programme baptisé "Harker" est organisé :

1°) Transformation des F(h) en U(h).

Cette transformation est faite par l'intermédiaire de E(h) (§ Bertaut) (28.31).

On a un effet :

$$E(h) = F(h) / (\sum_i f_i^2)^{1/2} = \frac{F}{\sqrt{F^2}} ;$$

$$U(H) = F(h) / \sum_i f_i ;$$

$$U(h) = E(h) (\sum_i f_i^2)^{1/2} / \sum_i f_i ;$$

où les f<sub>i</sub> sont exprimées sous forme polynomiale

$$f_i = \sum_{n=1}^9 a_n^{(i)} x^n ;$$

$$x = \sin \theta / \lambda ;$$

Les coefficients a<sub>n</sub><sup>(i)</sup> du polynôme de degré 9 sont



déterminés par approximation moindres carrés (32) (33).

2°) Rangement des indices

L'ensemble des réflexions qui constitue l'entrée du programme doit être rangé selon l'ordre indiqué ci-dessous :

H	U(H)	H'	U(H')	H + H'	U(H + H')
---	------	----	-------	--------	-----------

où H veut dire (h k l).

3°) Test sur les valeurs A, B, C, D, E, F

Les valeurs de A, B, C, D, E, F "traversent" les six tests du tableau 10 et selon le résultat du test on trouve en "sortie" l'une des six relations indiquées au tableau 10.

Le schéma détaillé de l'organigramme se trouve à l'annexe II.

Recherche des Signes

Le tableau 11 donne une séquence du résultat à la sortie de la calculatrice CAE-510.

Pour exploiter ces résultats, il est nécessaire de connaître les signes de certains facteurs de structure au départ.

a) choix de l'origine.

Pour fixer l'origine, nous allons choisir arbitrairement les signes de deux réflexions indépendantes. Ces réflexions doivent être fortes et figurées dans le tableau 11.

L'intérêt d'un tel choix est évident ; nous fixons donc :

$$S(0, 2, 7) = -1$$

$$S(0, 4, 9) = -1.$$



TABLEAU XI

Une séquence de sortie du programme  
"Harker"

$$\begin{aligned} S(02\bar{8}) &= S(0\ 10\ 4) = S(0\ \bar{6}\ 12) \\ S(028) \times S(0\ 6\ \bar{2}) &= S(0\ 4\ 10) \\ S(028) \times S(0\ 4\ 2) &= S(0\ 6\ 6) \\ S(028) \times S(0\ 2\ 0) &= S(0\ 0\ 8) \\ S(026) \times S(0\ 6\ \bar{4}) &= S(0\ \bar{4}\ 10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(024) \times S(0\ \bar{8}\ 4) &= S(0\ 6\ 8) = S(0, 10, 0) \\ S(020) \times S(0\ 2\ 8) &= S(0\ 0\ 8) \\ S(020) \quad S(0\ 1\bar{0}\ 0) &= S(0, 12, 0) \\ S(008) \quad S(0\ 4\ 2) &= S(0\ 4\ 6) = S(0\ 5\ 10) \\ S(00\bar{8}) \quad S(0\ 4\ 4) &= S(0\ 4\ 12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(00\bar{8}) \quad S(0\ 4\ 4) &= S(0\ 4\ 12) \\ S(00\bar{8}) \quad S(0\ 8\ 1) &= S(0\ 8\ 9) \\ S(040) \quad S(0\ \bar{4}\ 10) &= S(0\ \bar{8}\ 10) \\ S(04\bar{1}) \quad S(0\ 4\ \bar{9}) &= S(0\ 0\ 8) \\ S(04\bar{4}) \quad S(0\ 0\ 8) &= S(0\ \bar{4}\ 12) \\ S(0410) \quad S(0\ 8\ 4) &= S(0\ 6\ 3) \quad S(0\ 2\ \bar{7}) \end{aligned}$$

où  $S(h\ k\ l)$  veut dire signe de la réflexion  $(h\ k\ l)$

---



b) Nous avons ensuite paramétré (34)

$$S(0\ 8\ 4) = a \quad (a = \pm 1)$$

$$S(0\ 0\ 8) = b \quad (b = \pm 1)$$

A partir des signes des réflexions (027), (049) fixés par le choix de l'origine et de (084) et (008) nous avons pu déterminer, à l'aide des données du tableau 11, 37 signes sur les 70 réflexions de la "strate" (o k l) en fonction de a et b ; par la suite, l'un de ces signes (066) s'est révélé faux.

Remarque : Le choix de l'origine, c'est-à-dire le choix des signes des réflexions (0, 2, 7) et (049), conduit au signe plus pour la plupart des réflexions (o k l) ; autrement dit, par ce choix, nous avons fixé l'atome "lourd" à l'origine.

#### Projection de la densité électronique (2) sur le plan (yz)

La projection de la densité électronique (x, y, z) selon la direction 1 0 0 peut être mise sous forme d'une série de Fourier :

$$(3) \quad \rho(y, z) = \frac{1}{S} \sum_{k\ l} F_{o\ k\ l} \cos 2\pi (ky + lz)$$

A cette projection, on fait souvent correspondre une projection ponctualisée qui consiste à remplacer les  $F(h, k, l)$  dans (3) par  $E(h, k, l)$  : la ponctualisation a pour effet d'améliorer le pouvoir de résolution des pics de Fourier.

La projection ponctualisée de  $\rho(r)$  (Fig.4) nous a permis de localiser :

- l'atome de cobalt à l'origine,
- un atome de phosphore en 1/4, 0,
- un autre atome de phosphore en 0,42, 0,13,
- et un certain nombre de pics dus aux atomes d'oxygène.

#### Première tentative d'affinement de la projection (y, z).

Les paramètres de positions ( $y_i, z_i$ ) donnés par la projection de  $\rho(r)$  ne sont qu'approximatifs ; un affinement sur les  $y_i, z_i$



à partir de ce modèle est nécessaire.

A titre indicatif, nous donnons le facteur de confiance R à ce stade ; R étant défini comme :

$$R = \sum_{h k l} (I_c - K I_o) / \sum_{h k l} I_c$$

$I_c$  étant les intensités calculées à partir des  $y_i z_i$ ,

K " le facteur de normalisation entre  $I_c$  et  $I_o$ , intensités observées.

$$R = 32 \%$$

Un affinement a été tenté en utilisant les facteurs de diffusion

$$f_{Co} = 25$$

$$f_{Op} = 10$$

$$f_{O^{--}} = 10$$

$$f_{NH_4} = 8$$

Après plusieurs cycles d'itérations, le résidu cristallographique tombe à 20 %.

Nous remarquons d'autre part que les coefficients de température du phosphore ont tendance à devenir négatifs ; ceci est dû au fait que le pouvoir de diffusion de l'atome de phosphore a été pris trop petit par rapport à sa valeur réelle.

#### Recherche du facteur de diffusion optimum du phosphore.

Pour corriger cet inconvénient, on peut poser :

$$f_P = f_{Op} (1 + \epsilon) ; \quad \epsilon \text{ étant le terme correctif.}$$



Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F(h k l) = \sum_i f_i \cos 2\pi(ky + lz) + \sum_{\substack{\text{atome P} \\ \text{seulement}}} f_o \cos 2\pi(ky + z) \cdot \frac{P}{P}$$

$\xi$  étant petit, sa corrélation avec les paramètres de positions des autres atomes est faible ; il est donc loisible de chercher pas à pas la valeur de  $\xi$  qui rend R minimum. Ce minimum a eu lieu à la valeur :

$$\begin{aligned} \xi &= 0,24 \\ R &= 17 \%. \end{aligned}$$

Remarque.-

Les intensités mesurées ont une précision bien insuffisante pour donner au calcul précédent un sens physique sérieux, d'autant plus que les structures étudiées comportent trop de paramètres pour ce genre de problème. Il semble cependant peu probable que la liaison P - O soit purement ionique dans l'hypothèse de liaison hybride  $SP^3$  (voir annexe I). Nous prenons donc provisoirement  $f_p = 13,0$  en attendant la prochaine détermination expérimentale de  $f_p$  dans le cas d'une structure plus simple.

Deuxième Tentative d'Affinement.-

Une nouvelle tentative d'affinement a été entreprise en prenant :  
 $f_{Co} = 25$  ;  $f_p = 13$  ;  $f_{O^-} = 9$  ;  $f_{NH_4} = 8$ .

Après plusieurs cycles d'affinement, le résidu cristallographique tombe à 16 % et, surtout, les coefficients de températures oscillent autour des valeurs acceptables (voir tableau 12).

Détermination des paramètres  $x_i$ .-

A ce stade de détermination de structure, nous avons en réalité une idée précise de la structure en chaîne de la molécule  $CoNH_4(PO_3)_3$ , voir fig.5, et, par suite de considération stérique,



TABLEAU XII

	y, z avant l'affinement		y, z après l'affinement		coefficient de température
O <sub>I</sub>	0.09	0.09	0.303	0.086	0.6
O <sub>II</sub>	0.16	0.06	0.145	0.050	0.6
O <sub>III</sub>	0.44	0.135	0.448	0.136	0.6
O <sub>IV</sub>	0.50	0.11	0.502	0.096	0.6
O <sub>V</sub>	0.40	0.25	0.398	0.250	0.6
P <sub>I</sub>	0.42	0.135	0.422	0.134	0.4
Co	0.50	0.50	0.50	0.50	0.32
P <sub>II</sub>	0.25	0.00	0.250	0.000	0.4
NH <sub>4</sub>	0.24	0.25	0.262	0.250	0.8



nous pourrions fixer les cotes  $x_i$ .

Nous avons cependant préféré, pour déterminer les  $x_i$ , utiliser une autre méthode plus lourde mais qui a l'avantage de confirmer le groupe de symétrie du cristal  $Pbc2_1$  ou  $Pca2_1$ .

### Système linéaire des facteurs de structure (35).

Cette méthode est due à L. Kutschabsky, E. Hölne.

Supposons à priori que le groupe du cristal est centrosymétrique. Le facteur de structure  $F(h k l)$  s'écrit :

$$F(h k l) = 2 \sum_j^n f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$F(h k l) = 2 \sum_{j_n}^n f_j \cos 2\pi (ky_j + lz_j) \cos 2\pi hx_j$$

$$- 2 \sum_j^n f_j \sin 2\pi (ky_j + lz_j) \sin 2\pi hx_j$$

Soient :

$$c_j^{(h)} = \cos 2\pi hx_j ;$$

$$s_j^{(h)} = \sin 2\pi hx_j ;$$

$$a_{ij} = 2f_j \cos 2\pi (ky_j + lz_j) ;$$

$$b_{ij} = 2f_j \sin 2\pi (ky_j + lz_j) ;$$

Avec cette notation, le facteur de structure  $F(h k l)$  ou  $F_i^{(h)}$  s'écrit :



$$(1) \quad F_i^{(h)} = \sum_j^n a_{ij} C_j^{(h)} - \sum_j^n b_{ij} S_j^{(h)}$$

On reconnaît en (1) la forme linéaire en  $C_j^{(h)}$  et  $S_j^{(h)}$ , et connaissant les coefficients  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$  c'est-à-dire la projection de la densité électronique, on peut déterminer les  $C_j^{(h)}$  et  $S_j^{(h)}$ .

### Résolution du système linéaire.-

Pour résoudre le système (1), il faut connaître les signes des  $F_j^{(h)}$  ; on peut pour cela procéder en deux étapes :

- 1 / On résoud d'abord (1) en prenant les  $F_i^{(h)} = 0$  (raies très faibles) ; le système (1) devient alors homogène et les inconnues  $C_j^{(h)}$  et  $S_j^{(h)}$  seront déterminées, soit en fonction de l'une d'elles, soit en fonction de la cote de l'atome du cobalt qui est en position sans paramètres.
- 2 / Les  $C_j^{(h)}$  et  $S_j^{(h)}$  trouvés précédemment permettent d'accéder aux signes de toutes les réflexions. Une deuxième résolution de (1) avec les  $F_i^{(h)} \neq 0$  redonne les  $S_j^{(h)}$  et  $C_j^{(h)}$  avec plus de précision.

Le tableau 13 rassemble les  $x_i$  trouvés par cette méthode.

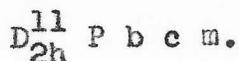
TABLEAU 13

$C_o$	0,0
$P_I$	0,47
$P_{II}$	0,70
$O^{--}$	0,60
$O^{--}$	0,92
$O^{--}$	0,18
$O^{--}$	0,62
$O^{--}$	0,54
$NH_4$	0,15



Remarques :

- 1° / Les distances interatomiques correspondant aux valeurs du tableau sont acceptables,
- 2° / Ce calcul nous a permis de fixer le groupe d'espace du cristal ; c'est le groupe



Affinement tri-dimensionnel.

Un affinement utilisant toutes les réflexions observables (215 : 0 k l ; 1 k l ; 2 k l) a permis d'abaisser le résidu cristallographique de 25 % à 13 %.

Remarque :

Vu la capacité de la calculatrice dont nous disposons, nous sommes obligés de "bloquer" un certain nombre de paramètres et de procéder à l'affinement en plusieurs étapes ; ce procédé n'est pas strictement valable.

Description de la structure.

Le tableau 14 rassemble les paramètres de position de la structure ; les distances interatomiques correspondantes sont consignées dans le tableau I6.

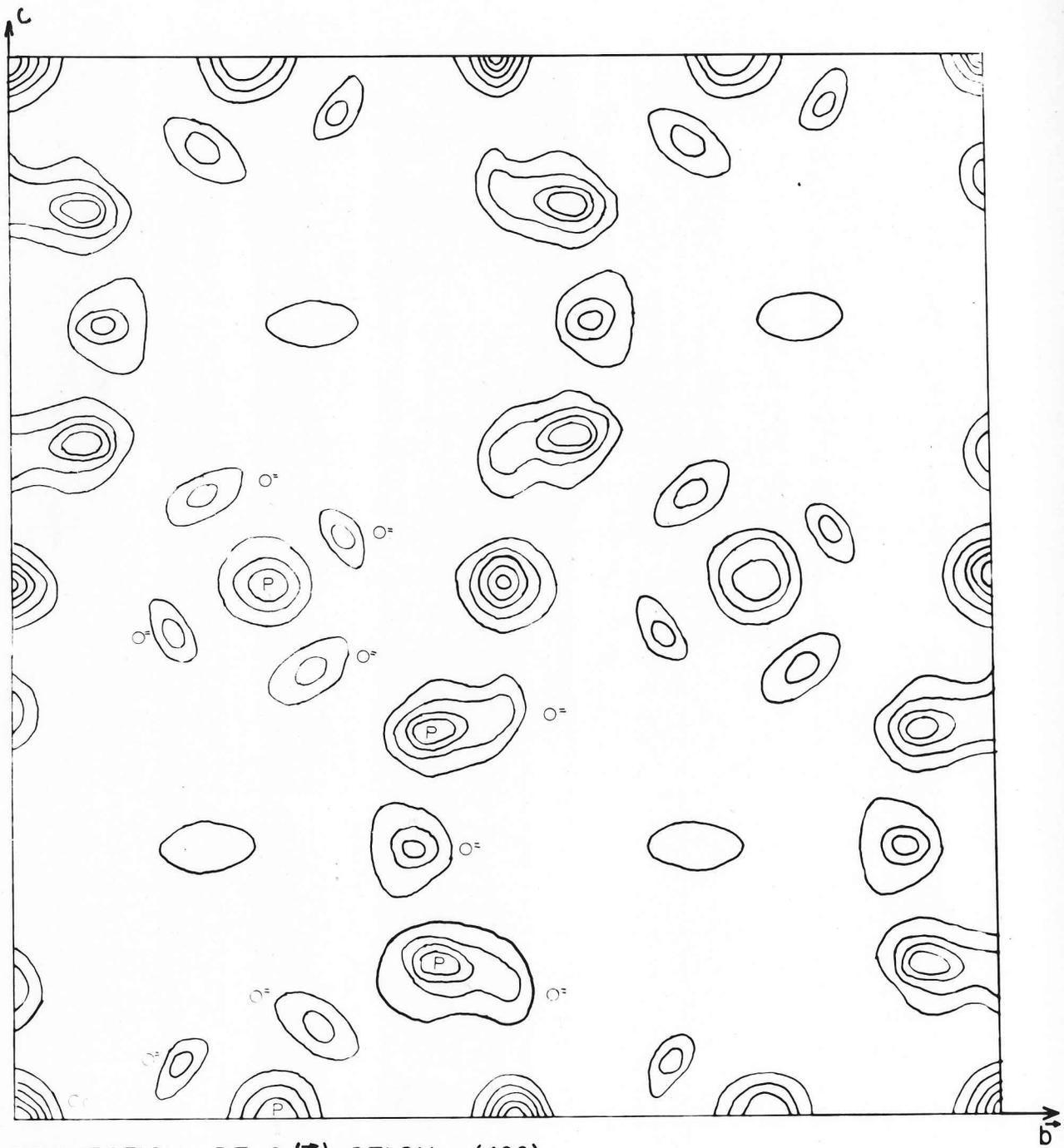
La structure ainsi décrite, est caractérisée par des chaînes infinies  $(PO_3)_\infty$  de période 6- tétraèdres. La chaîne est parallèle à la plus grande dimension.

Chaque maille élémentaire est traversée par deux chaînes ; entre les deux chaînes, il y a deux interstices de volumes différents. L'atome de cobalt se trouve au lieu de rapprochement maximum des deux chaînes (Fig. 5).

Le second interstice de volume plus grand est occupé par l'ion  $NH_4^+$  qui n'a pu être localisé avec une grande précision.

On trouve dans le tableau 15 les facteurs de structure observés et calculés .





PROJECTION DE  $\rho(\vec{r})$  SELON (100)  
 (Cristal  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$  orthorhombique)

fig. 4



TABLEAU XIV

Atomes	Sites	Coordonnées	x	$\sigma_x \times 10^3$	y	$\sigma_y \times 10^3$	z	$\sigma_z \times 10^3$
4 Co	4(a)	0,0,0 ; 1/2,1/2,0 ; 1/2,0,1/2 ; 1/2,1/2,1/2 ; 1/2		/		/		/
4 NH <sub>4</sub>	4(d)	+ (x,y,1/4 ; x,1/2-y,3/4)	0.00	7	0.260	5	0.250	/
P P <sub>I</sub>	4(c)	+ (x,1/4,0 ; x, 1/4,1/2)	0.730	4	0.250	/	0.00	/
8 P <sub>II</sub>	8(e)	+ (x y z ; x, y, 1/2 - z) ; x, 1/2-y, z ; x, 1/2-y, 1/2+z	0.456	5	0.421	3	0.134	3
8 O <sub>I</sub>	8(e)		0.548	6	0.304	4	0.085	3
8 O <sub>II</sub>	8(e)		0.901	5	0.147	4	0.049	5
8 O <sub>III</sub>	8(e)		0.172	6	0.447	3	0.135	4
8 O <sub>IV</sub>	8(e)		0.662	6	0.501	2	0.094	4
4 O <sub>V</sub>	4(d)		0.574	6	0.399	3	0.250	/

Paramètres de positions atomiques de CoNH<sub>4</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 Groupe d'espace P b c m D<sub>2h</sub><sup>12</sup>



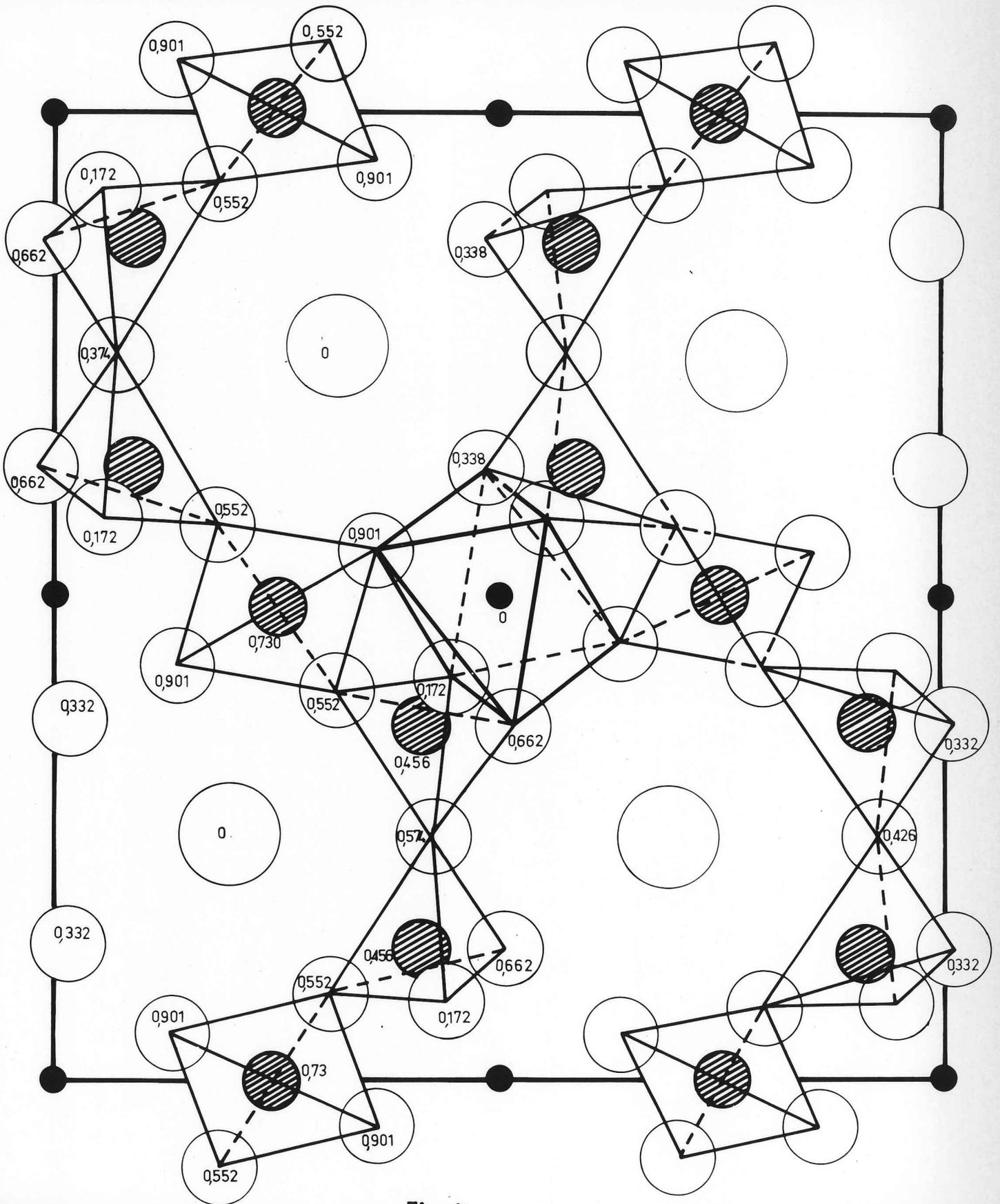


Fig: 5



TABLEAU 15

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 0 4	0	2,4	0 6 4	89,7	73,4	1 1 10	46,0	36,8
0 0 6	59,9	63,6	0 6 5	11,5	10,0	1 1 11	0	2,4
0 0 8	180,7	194,4	0 6 6	13,7	19,1	1 1 12	46,7	40,9
0 0 10	23,5	35,8	0 6 7	11,5	6,3	1 2 0	40,4	37,3
0 0 12	48,6	45,0	0 6 8	76,3	72,0	1 2 1	82,0	91,2
0 0 14	113,1	107,4	0 8 0	68,4	54,4	1 2 2	124,3	121,3
0 2 1	104,7	119,6	0 8 1	60,3	59,9	1 2 3	56,5	70,4
0 2 2	26,2	33,7	0 8 2	91,6	104,3	1 2 4	99,7	94,4
0 2 3	41,9	27,4	0 8 3	40,1	40,1	1 2 5	0	6,5
0 2 4	71,9	69,3	0 8 4	178,8	172,2	1 2 6	84,3	79,1
0 2 5	101,0	90,4	0 8 5	14,9	11,0	1 2 7	18,2	22,0
0 2 6	51,2	67,0	0 8 6	62,8	57,4	1 2 8	8,1	23,5
0 2 7	76,4	73,8	0 8 7	24,2	19,3	1 2 9	58,4	54,6
0 2 8	88,3	85,4	0 8 8	44,3	40,9	1 2 10	94,5	89,9
0 2 9	74,1	64,7	0 8 9	46,8	46,5	1 2 11	0,0	3,0
0 2 10	3,3	8,6	0 8 10	80,2	96,7	1 2 12	85,3	72,6
0 4 0	128,6	121,5	0 10 0	37,7	35,4	1 3 0	96,7	93,8
0 4 1	81,1	86,4	0 12 0	135,2	137,6	1 3 1	0,0	1,8
0 4 2	109,8	122,8	1 0 2	97,2	94,8	1 3 2	46,8	43,3
0 4 3	34,5	38,1	1 0 6	92,9	85,6	1 3 3	33,7	29,7
0 4 4	117,9	111,5	1 0 8	0	2,1	1 3 4	21,0	17,8
0 4 5	97,2	87,0	1 0 10	66,5	56,9	1 3 5	30,3	29,9
0 4 6	91,0	79,4	1 0 12	69,5	65,4	1 3 6	57,6	58,3
0 4 7	15,7	14,2	1 1 0	71,0	68,9	1 3 7	0,0	3,6
0 4 8	77,7	89,8	1 1 1	0	18,0	1 3 8	68,7	67,0
0 4 9	110,0	101,9	1 1 2	62,7	69,6	1 3 9	0,0	14,0
0 4 10	132,4	126,5	1 1 3	0	12,0	1 3 10	37,8	25,3
0 4 11	4,7	10,0	1 1 4	76,4	72,4	1 4 0	68,3	90,4
0 4 12	104,3	112,4	1 1 5	43,1	45,6	1 4 1	26,5	35,9
0 6 0	21,5	20,0	1 1 6	28,2	19,2	1 4 2	38,3	11,2
0 6 1	35,7	45,6	1 1 7	28,2	17,4	1 4 3	24,6	20,4
0 6 2	109,2	101,6	1 1 8	18,8	17,3	1 4 4	53,5	68,9
0 6 3	66,5	62,6	1 1 9	45,7	45,7	1 4 5	74,8	67,3



TABLEAU 15 (suite)

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
1 4 6	79,1	76,1	1 8 1	53,4	46,4	2 3 2	36,2	33,3
1 4 7	19,7	25,8	1 8 2	62,0	55,7	2 3 3	0	1,1
1 4 8	94,2	108,8	1 8 3	28,6	26,2	1 3 4	28,6	25,9
1 4 9	74,8	72,1	1 8 4	17,8	18,4	2 3 5	28,1	31,8
1 4 10	7,7	21,6	1 8 5	62,2	52,8	2 3 6	23,5	17,7
1 5 0	25,8	22,5	1 8 6	62,2	52,8	2 3 7	24,9	21,2
1 5 1	31,5	29,8	1 8 7	57,6	52,5	2 4 0	0,0	8,2
1 5 2	24,6	32,4	1 8 8	40,2	31,1	2 4 1	23,3	30,0
1 5 3	52,7	52,7	2 0 2	25,8	22,9	2 4 2	26,5	24,1
1 5 4	77,2	73,2	2 0 4	4,7	3,6	2 4 3	0,0	11,0
1 5 5	16,2	14,0	2 0 6	21,6	19,6	2 4 4	71,1	67,5
1 5 6	16,3	32,2	2 0 8	81,6	76,3	2 4 5	51,3	46,9
1 5 7	16,3	18,0	2 1 0	0	0,9	2 4 6	14,9	17,0
1 5 8	23,4	20,2	2 1 1	35,9	32,3	2 4 7	0,0	8,8
1 6 0	153,6	142,7	2 1 2	3,3	8,7	2 4 8	0,0	4,7
1 6 1	0,0	3,1	2 1 3	36,2	31,4	2 4 9	66,3	56,5
1 6 2	84,8	73,2	2 2 0	81,3	95,0	2 5 0	25,7	25,5
1 6 3	20,7	22,6	2 2 1	66,2	55,4	2 5 1	47,0	33,2
1 6 4	27,7	19,7	2 2 2	101,9	112,1	2 5 2	24,1	28,5
1 6 5	0,0	16,0	2 2 3	27,6	26,5	2 5 3	43,3	59,3
1 6 6	116,6	106,4	2 2 4	82,0	98,4	2 5 4	14,9	25,8
1 6 7	0,0	9,5	2 2 5	35,3	37,0	2 6 0	36,4	31,8
1 6 8	117,6	109,7	2 2 6	148,0	147,4	2 6 1	0,0	10,0
1 7 0	33,2	45,8	2 2 7	41,0	35,1	2 6 2	134,0	129,3
1 7 1	41,8	28,8	2 2 8	114,8	117,8	2 6 3	18,1	19,2
1 7 2	34,0	29,5	2 2 9	37,7	40,0	2 6 4	158,9	148,1
1 7 3	28,7	23,3	2 2 10	60,1	65,9	2 6 5	0,0	7,1
1 7 4	28,8	37,8	2 2 11	0	0,2	2 6 6	86,9	83,4
1 7 5	34,0	37,1	2 2 12	30,8	42,8	2 6 7	0,0	5,1
1 7 6	34,2	37,8	2 2 13	23,5	30,6	2 6 8	7,4	22,1
1 7 7	23,2	23,8	2 2 14	93,8	84,6	2 6 9	0,0	3,3
1 7 8	47,5	41,2	2 3 0	50,1	43,1	2 6 10	105,5	106,2
1 8 0	128,1	119,4	2 3 1	0	2,6	2 6 11	0,0	2,2



TABLEAU 15 ( fin)

h	k	l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2	6	12	100,0	94,0
2	7	0	15,1	10,8
2	8	0	0,0	19,8
2	8	1	42,6	48,6
2	8	2	18,1	11,0
2	8	3	31,3	26,8
2	8	4	81,6	72,1
2	9	0	25,2	21,8
2	10	0	99,6	98,2
2	10	1	33,1	37,2
2	10	2	84,8	78,4
2	10	3	41,8	35,8
2	10	4	62,0	56,2
2	10	5	46,8	46,6
2	10	6	66,7	77,9
2	10	7	0,0	14,4
1	10	8	85,2	79,4



TABLEAU XVI

Distances interatomiques dans  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$

Distances oxygène-oxygène	Distances Phosphore-Phosphore
$\text{O}_I - \text{O}_{II} = 2,56 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$\text{P}_I - \text{O}_V = 1,62 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$\text{O}_I - \text{O}_{III} = 2,67 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$\text{P}_I - \text{O}_{III} = 1,49 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$\text{O}_I - \text{O}_{IV} = 2,67 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$\text{P}_I - \text{O}_{IV} = 1,52 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$\text{O}_I - \text{O}_V = 2,42 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$\text{P}_I - \text{O}_V = 1,64 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$\text{O}_{II} - \text{O}_{III} = 2,67 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$\text{P}_{II} - \text{O}_I = 1,62 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$\text{O}_{III} - \text{O}_{IV} = 2,66 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$\text{P}_{II} - \text{O}_{II} = 1,63 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$\text{O}_{III} - \text{O}_V = 2,61 \pm 0,08 \text{ \AA}$	
$\text{O}_{IV} - \text{O}_V = 2,41 \pm 0,08 \text{ \AA}$	
<u>Distances Cobalt-Oxygène</u>	
$2 \times \text{Co} - \text{O}_{II} = 1,94 \pm 0,04 \text{ \AA}$	
$2 \times \text{Co} - \text{O}_{III} = 2,06 \pm 0,04 \text{ \AA}$	
$2 \times \text{Co} - \text{O}_{IV} = 2,12 \pm 0,04 \text{ \AA}$	



C.- DETERMINATION de la STRUCTURE de  $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$ .-<sup>(45)</sup>

TECHNIQUE EXPERIMENTALE.-

Les intensités ont été obtenues à partir d'un diagramme de poudre effectué sur le diffractomètre Philips Norelco à la radiation du cuivre K .

L'échantillon de poudre était d'abord pulvérisé et dispersé dans du Nujol pour prévenir les effets d'orientation. Les intensités ont été déterminées par pesées de l'aire des pics au-dessus du fond continu.

DETERMINATION de la STRUCTURE.-

La seule règle d'extinction observée correspond à la translation rhomboédrique

$$- h + k + l = 3n.$$

L'étude a été entreprise en utilisant le groupe le plus général,  $R\bar{3}$  ; le groupe centrosymétrique  $R\bar{3}$  a dû être rejeté après un examen positif de piézoélectricité.

Les positions équivalentes du groupe  $R\bar{3}$  en description hexagonale sont :

$$9(b) \text{ xyz } \quad y, x - y, z ; \quad y - x, x, z ;$$

$$3(a) \text{ ooz}$$

$$+ \text{ translation } 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 2/3 ; 2/3, 1/3, 1/3 ;$$

Comme la maille hexagonale ( $a = 10,13 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,08 \text{ \AA}$ ) ne contient que trois unités moléculaires  $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$ , les ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  se trouvent nécessairement sur l'axe ternaire (position 3a).

On a donc la répartition atomique :



3 Ni	en	3(a)
3 NH <sub>4</sub>	en	3(a)
9 P	en	9(b)
27 O	en	3 x 9(b).

A partir de ces données et des considérations qui vont suivre, on peut imaginer un modèle approximatif qui servira de base de travail.

- a) L'existence des axes ternaires interdit aux chaînes de  $(PO_3)_\infty$  de se développer dans une autre direction que celle de C.
- b) Compte tenu de la symétrie, du nombre de molécules par maille et de la valeur de C (7.08 Å), il est probable que la période des chaînes est de trois tétraèdres. Trois chaînes traverseront donc le plan de base de la maille hexagonale.
- c) Il est également probable que ces chaînes sont éloignées au maximum des rangées de cations ; elles doivent par conséquent se trouver sur l'une des familles d'axes  $3_1$ .
- d) La coloration rosée des cristaux du sel de cobalt isomorphe indique que dans ce type de structure le cation bivalent doit avoir un voisinage octaédrique (4O,4I).

L'ensemble de ces considérations et la connaissance des distances interatomiques habituelles dans les composés de ce type conduisent à un modèle d'arrangement qui fournit un bon accord entre les intensités observées et calculées.

A ce stade, des affinements par la méthode des moindres carrés ont rapidement convergé vers le modèle définitif en permettant de dégager les symétries supplémentaires qui amènent à décrire cette structure avec le groupe d'espace R32.



Le facteur de véracité est alors de 12 %.

### DESCRIPTION de la STRUCTURE.-

Les chaînes de tétraèdres de période de trois tétraèdres s'enroulent autour de l'axe  $z_1$ . Les oxygènes extérieurs de la chaîne ( $O_I$ ) (voir fig. 6) forment des octaèdres quasi réguliers autour des atomes de nickel.

La coordination de l'ammonium est de douze oxygènes ; six d'entre eux proviennent des oxygènes de liaisons ( $O_{II}$ ) de P - O - P ; six autres des faces triangulaires communes que possède cette figure avec les octaèdres de  $NiO_6$ .

Le tableau 17 consigne les paramètres des positions atomiques dans le groupe  $R\bar{3}2$ .

Le tableau 18 rassemble les principales distances interatomiques et angles des liaisons, et le tableau 19 les facteurs de structure calculés et observés.

### D.- DETERMINATION de la STRUCTURE de $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .- (46)

#### PREPARATION et MORPHOLOGIE des CRISTAUX.-

Les cristaux préparés par la méthode décrite par Basset et Bedwell (49) sont de trop petite taille pour être montés sur la tête du goniomètre. Ces petits cristaux sont dissous à l'ébullition dans une solution saturée de phosphate mono-ammoniacal que l'on évapore lentement à 60° environ.

Après évaporation à sec, la masse obtenue est reprise par l'eau. Les cristaux obtenus de cette façon sont suffisamment gros pour permettre l'étude cristallographique.

Les cristaux de  $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$  ainsi préparés ont la forme d'une plaquette extrêmement mince ; son plan de développement est le plan



Fig:6  
 STRUCTURE de  
 $N_4NH_4(PO_3)_3$

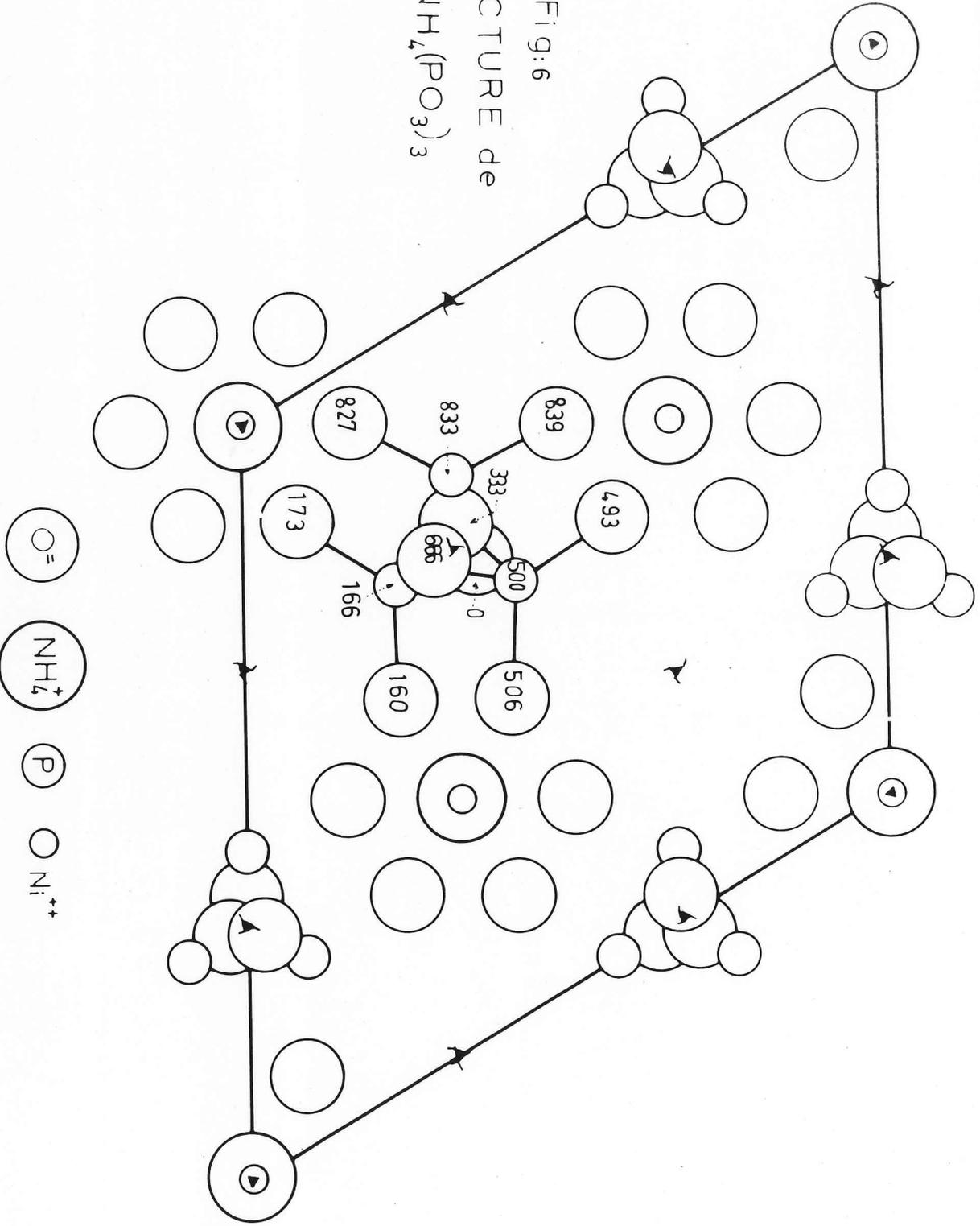
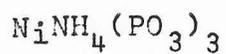




TABLEAU XVII

Atome	x	y	z
3Ni en 3(a)	0	0	0
3NH <sub>4</sub> en 3(a)	0	0	1/2
9 P en 9 (e)	$\overline{0.430}$	0	1/2
18 O <sub>I</sub> en 18(f)	0.189	0.094	0.173
9 O <sub>II</sub> en 9 (d)	$\overline{0.355}$	0	0

Paramètres de position de la structure de :



rhomboédrique

R32



TABLEAU XVIII

Distances interatomiques et angles de liaisons dans la structure de :  
 $\text{NiNH}_4 (\text{PO}_3)_3$  rhomboédrique

Dans un tétraèdre  $\text{PO}_4$

$$\text{O}_I - \text{O}'_I = 2.53 \text{ \AA}$$

$$\text{P} - \text{O}_I = \text{P} - \text{O}'_I = 1.46 \text{ \AA}$$

$$\text{O}'_I - \text{O}_{II} = \text{O}_I - \text{O}'_{II} = 2.62 \text{ \AA}$$

$$\text{P} - \text{O}_{II} = \text{P} - \text{O}'_{II} = 1.61 \text{ \AA}$$

$$\text{O}_I - \text{O}_{II} = \text{O}'_I - \text{O}'_{II} = 2.39 \text{ \AA}$$

$$\text{O}'_{II} - \text{O}_{II} = 2.40 \text{ \AA}$$

$$\widehat{\text{O}_I - \text{P} - \text{O}'_I} = 120^\circ ;$$

$$\widehat{\text{O}_I - \text{P} - \text{O}_{II}} = \widehat{\text{O}'_I - \text{P} - \text{O}'_{II}} = 101^\circ$$

$$\widehat{\text{O}_{II} - \text{P} - \text{O}'_{II}} = 96^\circ ;$$

$$\widehat{\text{O}_{II} - \text{P} - \text{O}'_I} = \widehat{\text{O}_I - \text{P} - \text{O}'_{II}} = 117^\circ$$

$$\widehat{\text{P} - \text{O}'_{II} - \text{P}} = 128^\circ ;$$

Dans l'octaèdre  $\text{NiO}_6$

$$\text{Ni} - \text{O} = 2.06 \text{ \AA}$$

$$\text{O} - \text{O} = 2.97$$

$$\text{O} - \text{O} = 2.89$$

Voisinage de  $\text{NH}_4$

$$\text{NH}_4 - \text{O} = 2.85 \quad (6)$$

$$\text{NH}_4 - \text{O} = 3.47 \quad (6)$$



TABLEAU XIX

Facteurs de structure observés et calculés  
de  $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$  rhomboédrique forme

"basse température"

: h l l :	F <sub>obs.</sub>	F <sub>cal.</sub>	: h k l :	F <sub>obs.</sub>	F <sub>cal.</sub>	:
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
: 101 :	11,5	12,2	: 303 :	7,1	7,7	:
: 110 :	11,4	11,9	: 30 $\bar{3}$ :	8,2	8,9	:
: 20 $\bar{1}$ :	8,3	6,2	: 32 $\bar{2}$ :	6,6	8,3	:
: 211 :	9,0	9,1	: 330 :	11,1	11,0	:
: 300 :	8,7	9,4	: 20 $\bar{4}$ :	14,2	15,1	:
: 202 :	16,6	18,8	: 42 $\bar{1}$ :	7,5	6,1	:
: 220 :	7,8	8,3	: 502 :	12,1	15,3	:
: 21 $\bar{2}$ :	6,0	6,6	: 214 :	4,2	5,2	:
: 003 :	12,3	9,8	: 511 :	9,0	9,0	:
: 31 $\bar{1}$ :	8,1	7,3	: 413 :	6,7	7,6	:
: 113 :	5,2	5,3	: 4 $\bar{5}$ 3 :	7,0	7,9	:
: 401 :	6,2	4,8	: 51 $\bar{2}$ :	6,3	5,1	:
: 312 :	11,8	10,8	: 31 $\bar{4}$ :	10,7	8,7	:
: 321 :	5,5	4,4	: 520 :	14,2	12,5	:
:	:	:	:	:	:	:



de base a c.

La couleur du cristal est rose ; cette teinte est caractéristique de l'ion cobalt dans les sites octaédriques.

### DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.-

Nous recherchons d'abord les constantes du réseau en indexant les clichés de Weissenberg-équi-inclinaison, utilisant la radiation  $\text{CoK}\alpha$ , ensuite l'indexation d'un diagramme de poudre effectué sur la Chambre de Guinier à la radiation du cobalt permet de préciser les paramètres de la maille orthorhombique :

$$a = 5,550 \text{ \AA}$$

$$b = 8,850 \text{ "}$$

$$c = 4,805 \text{ "}$$

La densité calculée est égale :

$$D_x = 2,23 \text{ g/cm}^3.$$

Chaque maille élémentaire comporte deux unités moléculaires.

Parmi les réflexions observées les indices de Miller obéissent aux conditions :

$$h \ k \ l \quad \text{pas de condition ,}$$

$$h \ 0 \ l \quad h + l = 2n.$$

Ces conditions correspondent à deux groupes de symétrie possibles :

$$1^\circ / C_{2v}^7 \ p \ m \ n \ 2_1$$

avec les positions équivalentes :

$$4b / x, y, z \quad ; \quad \bar{x}, y, z$$

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

$$2a / 0, y, z \quad ; \quad 1/2, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \quad ;$$



$2^{\circ}/ D_{2h}^{13}$  P m m n, centrosymétrique.

Avec ce groupe centro-symétrique, il nous semble difficile de décrire la structure en respectant la coordination tétraédrique du phosphore. Nous allons choisir provisoirement le groupe P m n  $2_1$ .

MESURE des INTENSITES.-

L'estimation des intensités des réflexions h k l a été effectuée par comparaison des taches de diffraction avec une échelle d'intensité.

Les deux séries de clichés de Weissenberg sur lesquels nous avons fait les mesures d'intensité ont été effectuées à la radiation  $K_{\alpha}M_o$ . Ces clichés ont été obtenus en faisant tourner le cristal autour de l'axe a (réflexions o k l) et de l'axe c (réflexions h k o).

Les intensités mesurées sont ensuite corrigées du facteur de Lorentz - polarisation, et " $\alpha_1, \alpha_2$ "; aucune correction d'absorption n'a pu être entreprise parce-que nous ne disposons pas encore d'un programme de correction d'absorption pour un cristal de section quelconque.

DETERMINATION de la STRUCTURE.-

Le groupe de symétrie P m n  $2_1$  étant adopté, la répartition des atomes à l'intérieur de la maille du cristal  $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$  doit être nécessairement :

Co	en	2(a)
P	en	2(a)
NH <sub>4</sub>	en	2(a)
H <sub>2</sub> O	en	2(a).



Par contre les huit oxygènes peuvent être placés soit :

- 1.- tous en 2(a)
- 2.- Quatre en 4(b) et quatre 2X 2(a)
- 3.- tous en 4(b).

Les hypothèses 1.- et 3.- sont incompatibles avec les considérations cristallographiques suivantes :

- L'atome de phosphore doit être au centre du tétraèdre formé par les quatre oxygènes,
- La molécule d'eau occupe forcément l'un des six sommets de l'octaèdre entourant le cobalt.

Il reste donc à examiner la répartition

Co	en	2(a)
P	en	2(a)
NH <sub>4</sub>	en	2(a)
H <sub>2</sub> O	en	2(a)
O <sub>I</sub>	en	2(a)
O <sub>II</sub>	en	2(a)
O <sub>III</sub>	en	4(b)

Remarques.

- Avec une telle répartition, la détermination de cette structure se ramène à la connaissance de la projection de la densité électronique  $\rho(r)$  sur le plan yz ; en effet, avec l'hypothèse 2.- la structure dépendrait de 15 paramètres de positions dont 14 sont en  $y_1, z_1$ .

- La connaissance à priori de la répartition atomique dans des sites bien déterminés facilitera l'interprétation de la fonction de Patterson.



PROJECTIONS de PATTERSON  $P_1(V, W)$  et  $P_2(U, V)$ .

Les deux projections  $P_1$  et  $P_2$  ponctualisées ont été effectuées.

La première projection  $P_1(V, W)$  (voir Fig.7) nous a permis de localiser rapidement les vecteurs :

- Co - Co	en	0,0 ;	0,5
- Co - P	en	0,16 ;	0,08
- Co - O <sub>III</sub>	en	0,10 ;	0,24.

La seconde projection  $P_2(U, V)$  confirme l'identification des vecteurs précédents.

Il ne nous reste plus qu'à localiser O<sub>I</sub>, O<sub>II</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>, pour déterminer complètement la structure.

Pour cela, nous allons utiliser la méthode dite de "Fourier successifs" qui est basée sur la propriété suivante :

Si on représente la densité électronique d'un cristal par une Série de Fourier utilisant un certain nombre de termes seulement, alors, cette série comportera des différents maxima dont l'emplacement donne les positions :

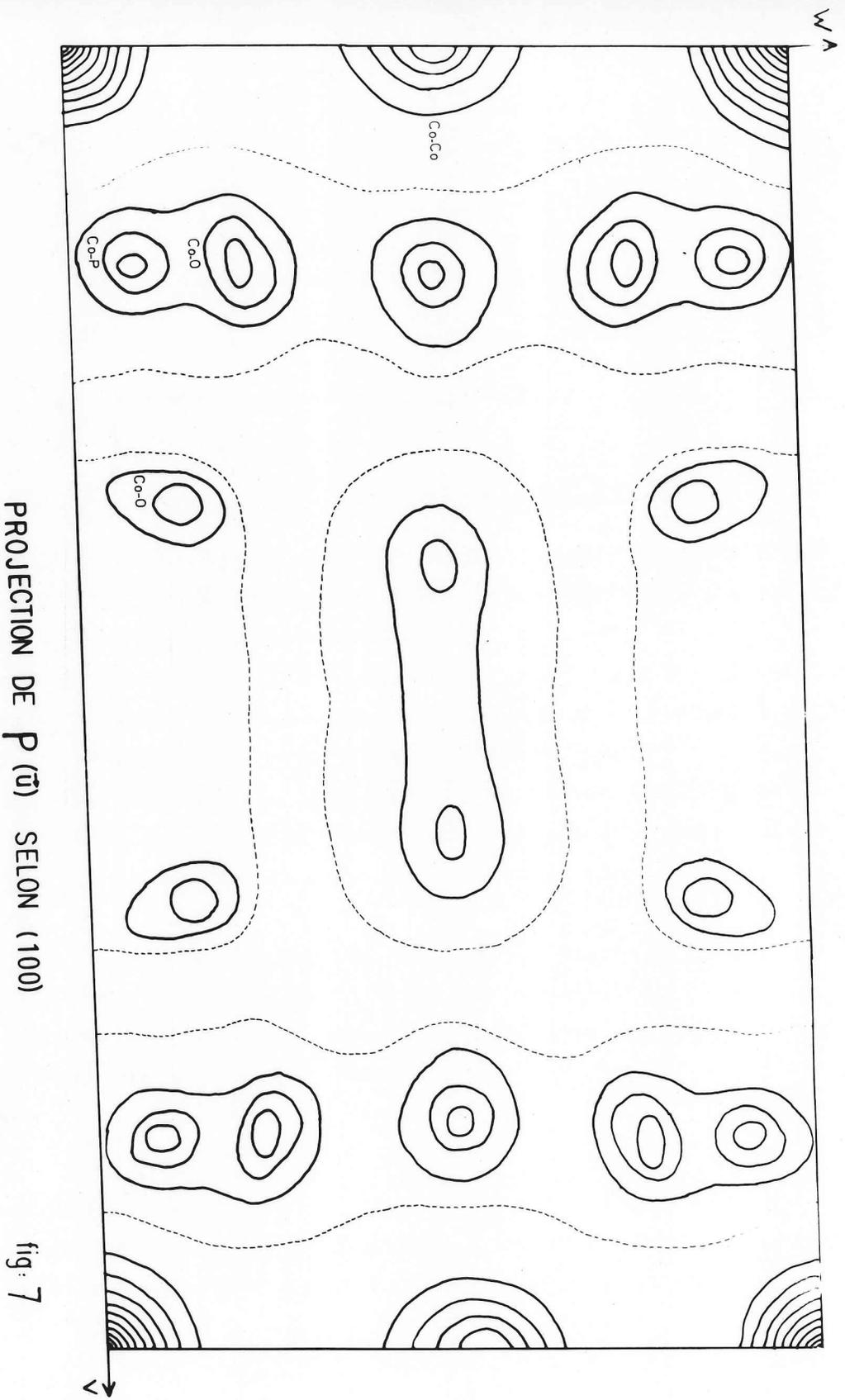
- des atomes déjà localisés (partie connue de la structure.
- des atomes dont on cherche encore à localiser les positions (partie encore inconnue de la structure),
- des pics satellites dus à l'introduction d'un ou plusieurs éléments de symétrie supplémentaires, plus des pics parasites dus à l'effet d'une sommation finie.

Résoudre une structure partiellement connue par cette méthode consiste à distinguer les pics dus aux atomes à localiser et les pics parasites.

Remarque :

Nous avons ponctualisé la fonction  $P(u)$  en remplaçant les coefficients  $F^2(h k l)$  de la série :





PROJECTION DE  $P(\vec{u})$  SELON  $(100)$

fig. 7



$$P(u) = \sum_{hkl} F^2 hkl \cos 2\pi (hU + kV + lW)$$

par :

$$F^2 hkl / \left( \sum_i f_i / \sum_i z_i \right) (\sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2} + 0,16)$$

La justification du facteur (36)

$$(\sin^2 \theta / \lambda^2 + 0,16)$$

se trouve à l'appendice IV.

### PROJECTION de la DENSITE ELECTRONIQUE $\rho(r)$ sur le plan yz.

Les paramètres de positions des atomes localisés par la projection de Patterson  $P_1(U, W)$  (Co, O<sub>III</sub>, P) permettent de calculer les phases approximatives des raies fortes.

La projection de Fourier selon (100) Fig.8 faite avec ces raies fortes révèlent d'une part les positions des atomes déjà localisés par la projection  $P_1(U, W)$  et, d'autre part, un certain nombre de pics. L'utilisation de ces pics permet de déterminer le reste de la structure. En effet, les pics dont les positions permettent de reconstituer entièrement la projection de Patterson sont dus aux atomes de la structure.

Une nouvelle projection de Fourier utilisant toutes les réflexions  $0 k l$  confirme l'essentiel de la structure.

Le tableau 20 consigne les paramètres de positions donnés par cette dernière projection de Fourier.

### AFFINEMENT de STRUCTURE.

Nous avons tenté à ce stade plusieurs cycles d'affinement, ce qui nous a permis d'abaisser le résidu cristallographique à 13 %.



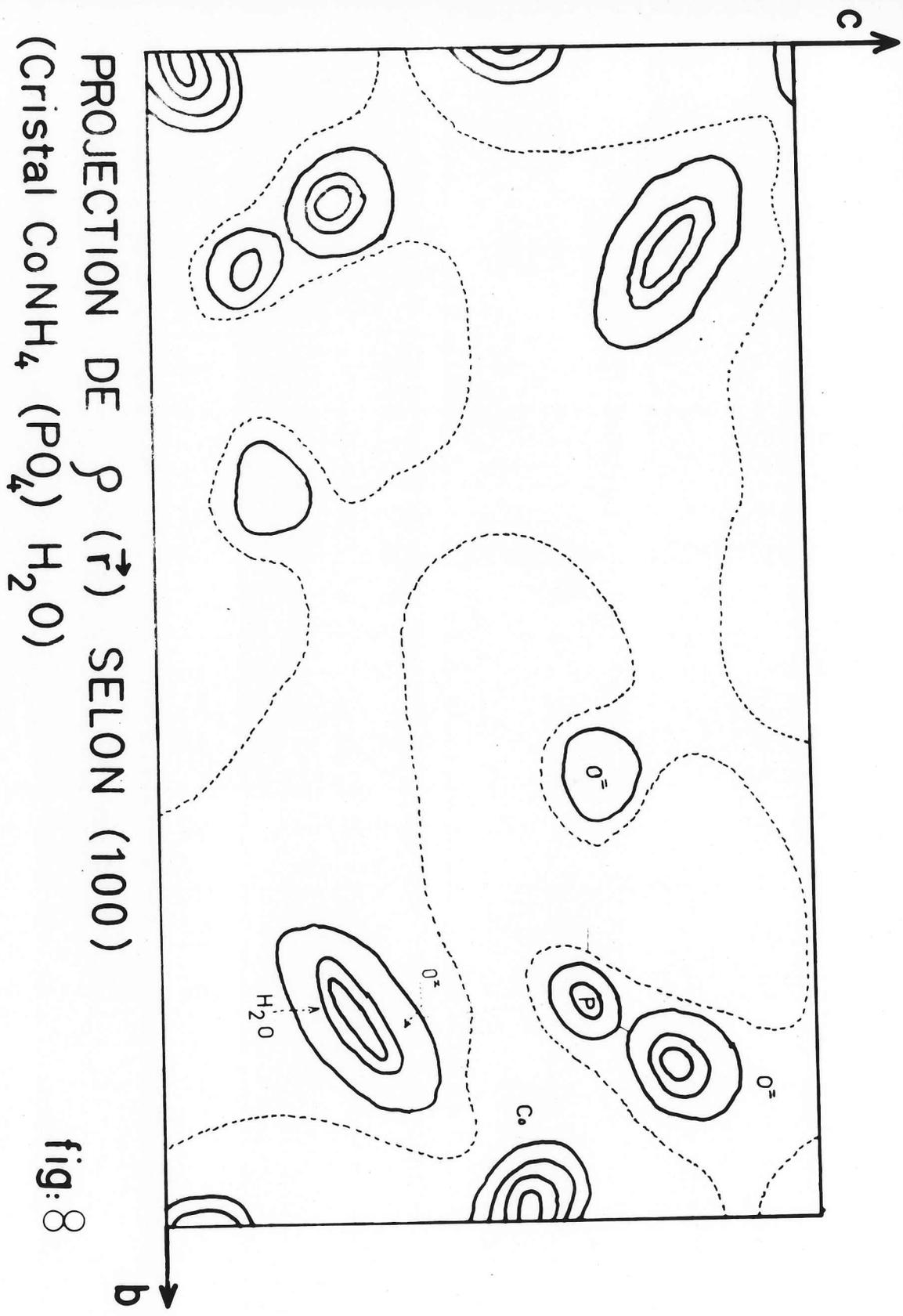




TABLEAU XX

	Y	Z
C <sub>3</sub>	- 0.025	0.550
P	0.180	0.150
O <sub>I</sub>	0.145	- 0.160
O <sub>II</sub>	0.373	0.170
O <sub>III</sub>	0.130	0.285
NH <sub>4</sub>	0.530	0.61
H <sub>2</sub> O	- 0.165	0.270

Paramètres de position avant l'affinement.



Le tableau 21 donne les paramètres de position et leurs écarts standard correspondant au dernier cycle d'affinement.

Remarque :

- Le facteur de température isotrope B a été déterminé en traçant la courbe  $\text{Log}(I_c/I_0)$  en fonction de  $\sin^2\theta/\lambda$ ; la pente de cette courbe donne la valeur expérimentale de B. Nous avons trouvé  $B = 0.4$  A.

- Aucun affinement sur le coefficient B n'a été tenté parce-que le nombre d'observations dont nous disposons est insuffisant par rapport au nombre de paramètres à affiner.

DESCRIPTION de la STRUCTURE.-  
=====

La structure cristalline de  $\text{CoNH}_4(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  est constituée par deux plans compacts d'octaèdres Co ( $\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$ ).

Ces plans sont parallèles au plan de base (a, c), c'est aussi le plan de développement du cristal.

L'atome de cobalt occupe approximativement le centre d'un octaèdre déformé dont les six sommets sont constitués par 5 oxygènes et une molécule d'eau. (Fig. 9,10).

L'environnement tétraédrique du phosphore est plus régulier; chaque molécule de  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est, par conséquent, formée par un ensemble de tétraèdres et d'octaèdres reliés par une arête commune (fig.10).

L'espace entre les 2 plans compacts d'octaèdres est occupé seulement par l'ion  $\text{NH}_4^{4+}$ ; l'ammonium possède ainsi six premiers voisins d'oxygène et de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le tableau 22 donne les distances des premiers voisins de Co, P, et  $\text{NH}_4$ .

Le tableau 22' consigne les distances entre les atomes d'oxygène et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le tableau 23 rassemble les facteurs de structure calculés et observés .



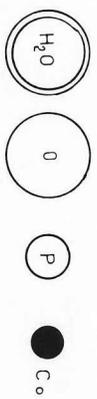
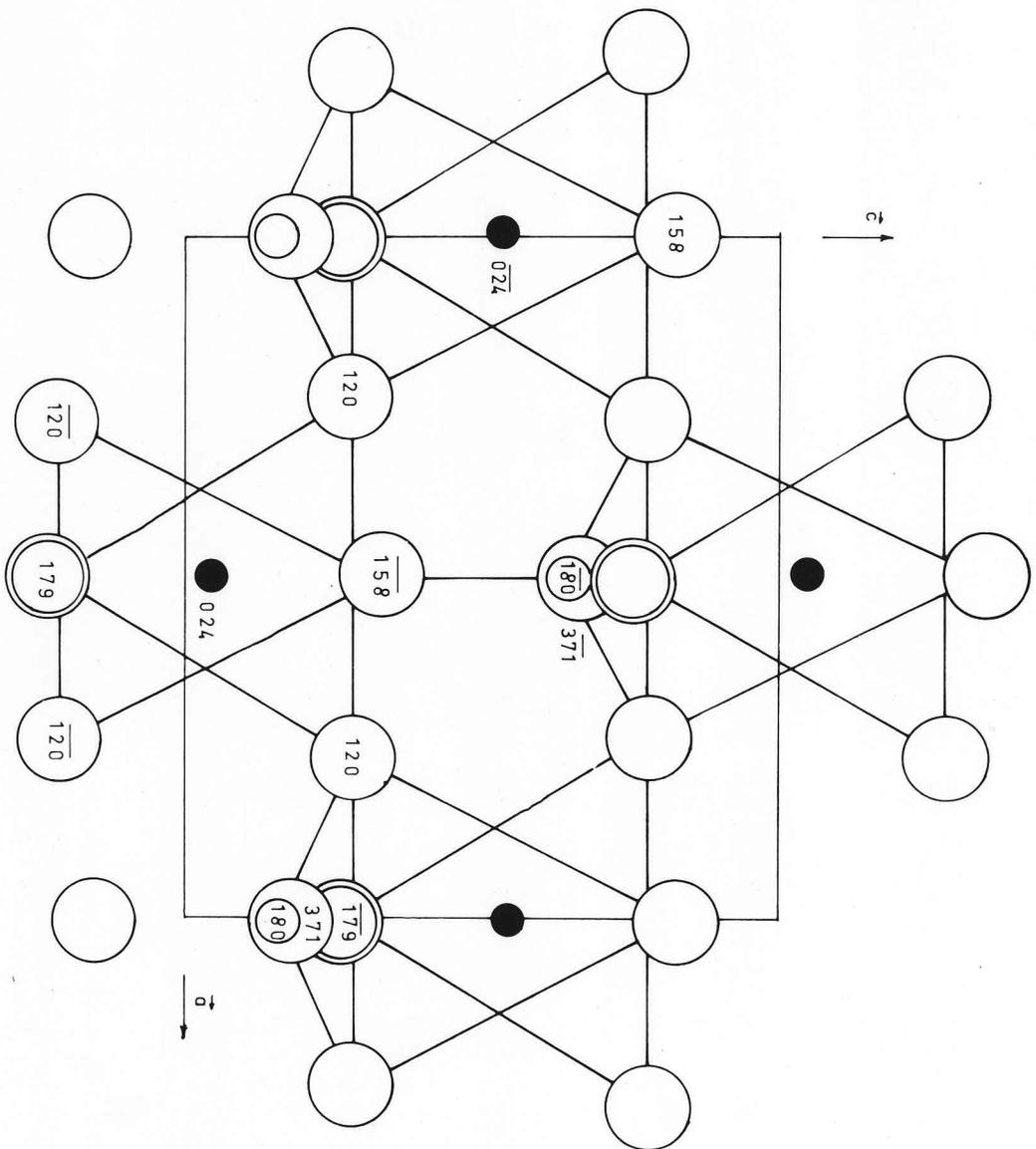
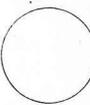
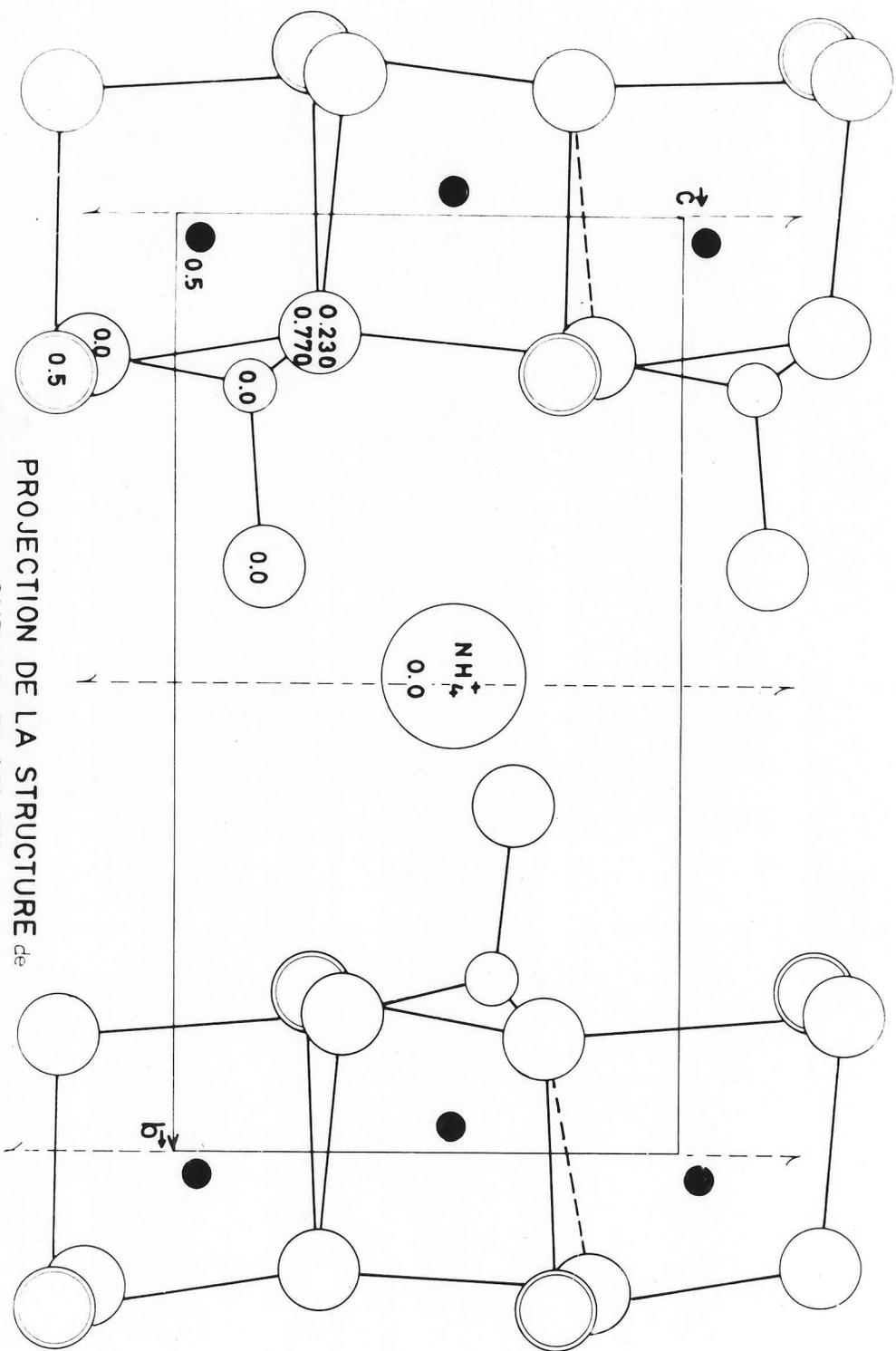


Fig. 9 STRUCTURE de  $\text{CoNH PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
 (Projection selon  $\vec{b}$ )



$H_2O$   Oxygène  Phosph.  Cobalt 



PROJECTION DE LA STRUCTURE de  $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$  SUR LE PLAN YX

fig.:10



TABLEAU XXI

	x	$\sigma_x$	y	$\sigma_y$	Z	$\sigma_Z$
Co	0.000	-	-0.0240	0.0010	0.546	-
P	0.000	-	0.1846	0.0024	0.1380	0.0041
O <sub>I</sub>	0.000	-	0.1580	0.0052	-0.1690	0.011
O <sub>II</sub>	0.0000	-	0.3522	0.0048	0.1690	0.010
NH <sub>4</sub>	0.000	-	0.5390	0.0066	0.6590	0.014
H <sub>2</sub> O	0.000	-	-0.179	0.0062	0.2330	0.0096

Paramètres de position après l'affinement  
de  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



TABLEAU XXII

: Voisinage du Cobalt :	Voisinage du phosphore :	Voisinage de $\text{NH}_4^+$ :
: $\text{Co}-\text{O}_I = 2,11 \text{ \AA}$ :	: $\text{P}-\text{O}_I = 1,49 \text{ \AA}$ :	: $\text{NH}_4^+ - \text{O}_I = 3,47 \text{ \AA}$ :
: $\text{Co}-\text{O}_{III} = 2,08, 2,18 (\times 4)$ :	: $\text{P}-\text{O}_{II} = 1,49 \text{ \AA}$ :	: $\text{NH}_4^+ - \text{O}_{II} = 2,87, 2,95,$ : $2,95 \text{ \AA}$ :
: $\text{Co}-\text{H}_2\text{O} = 2,03 \text{ \AA}$ :	: $\text{P}-\text{O}_{III} = 1,57 \text{ \AA} (\times 2)$ :	: $\text{NH}_4^+ - \text{O}_{III} = 3,42 \text{ \AA}$ :
: :	: :	: $\text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O} = 3,22 \text{ \AA}$ :
: :	: :	: :

TABLEAU XXII' (Fin)

Distances oxygènes-oxygènes  
et oxygènes -  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{O}_I - \text{O}_{III} = 2,56 \text{ \AA}$
$\text{O}_I - \text{O}_{II} = 2,37 \text{ \AA}$
$\text{O}_{II} - \text{O}_{III} = 2,48 \text{ \AA}$
$\text{O}_I - \text{H}_2\text{O} = 2,85 \text{ \AA}$
$\text{O}_{III} - \text{H}_2\text{O} = 2,66 \text{ \AA}$



TABLEAU XXIII

<u>H</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>FO</u>	<u>FC</u>	<u>H</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>FO</u>	<u>FC</u>
0	1	1	32.86	39.64	0	2	0	24.46	22.77
0	2	1	17.53	12.52	0	3	0	21.88	20.02
0	3	1	37.54	31.47	0	4	0	5.61	2.45
0	4	1	11.31	11.04	0	5	0	32.96	34.37
0	5	1	17.79	15.86	0	6	0	48.54	47.44
0	6	1	27.66	30.25	6	0	0	40.93	40.26
0	7	1	38.53	37.42	1	1	0	26.80	25.79
0	8	1	16.33	22.33	1	2	0	00	2.13
0	1	2	11.52	18.04	1	3	0	11.75	21.14
0	2	2	45.39	41.42	1	4	0	22.45	25.32
0	3	2	44.94	53.85	1	5	0	46.95	49.16
0	4	2	49.93	48.77	1	6	0	17.84	12.16
0	5	2	36.37	35.57	2	1	0	27.55	26.20
0	6	2	20.96	22.14	2	2	0	22.45	18.15
0	7	2	11.58	8.84	2	3	0	11.22	13.97
0	1	3	22.19	17.36	2	4	0	33.21	32.97
0	2	3	8.80	13.20	2	5	0	50.20	53.87
0	3	3	16.96	12,54	2	6	0	45.66	46.87
0	4	3	25.19	26.74	3	1	0	11.22	10.55
0	5	3	22.21	22.28	3	2	0	11.22	7.76
0	6	3	25.72	26.69	3	3	0	22.52	22.19
0	7	3	27.28	31.07	3	4	0	27.32	23.63
0	8	3	22.41	21.52	3	5	0	31.55	35.31
0	1	4	32.54	38.70	3	6	0	00	4.72
0	2	4	31.21	28.25	4	1	0	43.14	41.27
0	3	4	20.81	20.23	4	2	0	11.22	14.59
0	4	4	16.56	10.82	4	3	0	5.61	3.46
0	5	4	9.70	7.20	4	4	0	00	4.44
0	6	4	12.74	7.64	4	5	0	36.33	25.97
0	7	4	20.78	19.69	2	0	0	81.19	87.35
0	0	2	42.59	45.26	4	0	0	79.03	80.55
0	0	4	26.42	23.58					
0	3	0	15.98	20.02					
0	4	0	7.89	2.45					
0	5	0	35.37	34.37					
0	6	0	42.59	47.44					

Comparaison entre les facteurs de structure calculés et observés .



Remarques.-

Le modèle de structure des composés  $M^{II}M^I(PO_4)_2H_2O$  proposé ci-dessus est en accord avec les résultats d'interprétation de leurs spectres d'infra-rouge par J.J. Fraissard et J.J. Etienne<sup>(41)</sup>:

a) Groupement  $H_2O$

La bande d'absorption d'intensité relativement faible située vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  doit être attribuée à la vibration  $\nu_1$  de l'eau, ce qui prouve que cette dernière se trouve sous forme moléculaire.

Par ailleurs, le fait que la raie  $3200\text{ cm}^{-1}$  soit pratiquement indépendante du phosphate considéré, la disparition complète de cette bande dans le spectre de  $MnK(PO_4)_2H_2O$ , enfin le déplacement régulier de la raie  $3400\text{ cm}^{-1}$  vers les faibles nombres d'onde en fonction du poids atomique croissant du cation métallique, prouvent que la bande  $3400\text{ cm}^{-1}$  est seule attribuable à  $H_2O$  et que cette molécule est directement coordonnée au cation métallique.

b) Groupement  $NH_4$

La comparaison des spectres montre qu'il n'existe pratiquement aucun déplacement de  $NH_4^+$  d'un phosphate à l'autre ;  $NH_4^+$  n'est donc pas en relation directe avec l'atome métallique. Cette situation explique pourquoi les produits  $M^{II}M^I(PO_4)_2H_2O$  se décomposent avec départ simultané d'eau et d'ammoniaque.



C H A P I T R E      I I I



C O M P A R A I S O N      entre

les    S T R U C T U R E S      des

S I L I C A T E S

et des

P H O S P H A T E S .



---

### III.- COMPARAISON ENTRE les STRUCTURES des SILICATES et des PHOSPHATES.

---

Avant de faire une comparaison entre les structures des silicates et des phosphates, nous rappelons d'abord quelques caractéristiques structurales des phosphates, qui sont consignées dans le tableau 24. Ensuite, à l'aide de simples considérations qualitatives, nous essayerons de justifier ces données expérimentales.

TABLEAU 24  
=====

Figure de coordination du phosphore et distances moyennes P - O.

Orthophosphates		Phosphates Condensés.	
Figure de Coordination de P	Tétraèdre régulier	Tétraèdre sensiblement déformé	
distance P - O	$d = 1.55 \text{ \AA}$	$d_1 = 1.48 \text{ \AA}$	$d_p = 1.60 \text{ \AA}$

(Moyenne faite à partir d'une trentaine de structures différentes)

$d_1$  = distance P - Oxygène libre

$d_p$  = " P - Oxygène de pont



## Coordination tétraédrique de P dans le groupement $PO_4$ .-

---

Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, ce type de coordination est la conséquence de l'hybridisation  $SP^3$  des orbitales S - P de l'atome de phosphore. C'est le cas de la plupart des orthophosphates où les 4 liaisons P - O ne sont pas perturbées. Par contre, dans les structures des phosphates condensés, ces liaisons P - O ne sont plus identiques ; il en résulte une déformation du tétraèdre  $PO_4$ . On peut comprendre le mécanisme de cette déformation en élucidant la nature de la liaison P - O.

### Nature de la liaison P - O .-

---

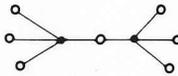
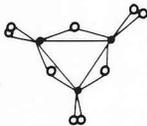
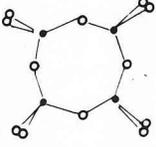
Nous allons essayer d'approcher la véritable nature de la liaison de P - O en nous basant sur quelques données expérimentales ci-dessous :

Distances de liaisons covalentes déduites à partir des rayons covalents

	simple liaison	double liaison
P	1.1 Å	1.0 Å
O	0.74 Å	0.62 Å
distance P - O	1.84 Å	1.62 Å



Tab: 25

TYPE	SILICALES	PHOSPHATES	isomorphes	Disposition des tétraèdes $PO_4$	Disposition des tétraèdes $SiO_4$
OLIVINE	$Mg_2 Si_2 O_6$	$Na_3 (PO_4)$ $Li_3 (PO_4)$ $Li_1 M_n (PO_4)$ $Li_1 Fe_2 (PO_4)$	oui oui oui oui	Tétraèdre isolé (ou Ortho) 	idem
$Zn K$ Zirkon	$Zr_2 Si_2 O_6$	$Y PO_4$ $Ca PO_4$ $B_i PO_4$	oui très proche très proche		
GRENATS	$Ca_3 Al_2 (SiO_4)_3$	$Na_3 Al_2 (PO_4)_3$ $Ca_1 Na_1 Al_2 (PO_4)_3$	oui oui		
Phenacite	$Be_2 Si_2 O_6$	?			
Thorveilitite	$Se_2 Si_2 O_7$	$Mg_2 P_2 O_7$ $Mn_2 P_2 O_7$	oui oui	Deux tétraèdes liés par 1 sommet (pyro) 	idem
	?	$Zr_2 P_2 O_7$ $Ti_2 P_2 O_7$ $Hf_2 P_2 O_7$ $Sr_2 P_2 O_7$ $U_2 P_2 O_7$			
Benitoite	$Ba Ti (SiO_3)_3$	$Ca K (PO_3)_3$ $Mg K (PO_3)_3$ $Ca NH_4 (PO_3)_3$ $Cd K (PO_3)_3$ $Zn K (PO_3)_3$	oui oui oui oui oui	Tricycles (méta) 	idem
	$Ca_2 Al_2 B (Si_4 O_{12})$	$Al_4 (P_4 O_{12})_3$ $Na_4 (P_4 O_{12})_3$		Tétracycles (méta) 	



BERYL	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$	$Na_6(P_6O_{18})6H_2O$	même type de cycle	Hexacycles (meta) 	idem
PYROXENES	$\beta Ca Si_2O_6$ $Ca Mg(Si_2O_6)$	$Na_2 P_2O_6$ $Ba (P_2O_6)_2$ $Li P_2O_6$	oui	Chaîne infinie (méta) 	idem 
AMPHIBOLES	$F_2 Ca_2 Mg_5 (Si_4 O_{11})_8$	$Ca P_6 O_{11}$ $Na_2 P_6 O_{11}$	non non	non observé structure encore inconnue	
STRUCTURE en feuillet	$Mg_3(OH)_2 Si_4 O_{10}$	$P_4 O_{10}$ Forme stable  $P_6 O_{10}$ Forme instable	non non	 forme stable forme instable	non observé non observé
	non observé	$Na_5 P_3 O_{10}$ $(NH_4)_6 P_6 O_{15}$ $Ba_3 P_6 O_{15}$ $Pb_3 P_6 O_{15}$ $Bi_3 P_6 O_{15}$  $Ca_4 P_6 O_{15}$		Chaines finies de périodes ③  → non observé ④  → non observé ⑤  → non observé ⑥  → non observé	
Zéolite	Zéolite	→ improbable	non	improbable	Zéolites
<i>crystalite</i>	$Si O_2$  $Si O_2$	→ improbable $PO_2$ ↑	non oui	$PO_2?$ improbable  idem	
FELDSPATH	$Ba (Al Si_3 O_8)_2$	$Ba (Zn PO_4)_2$	très voisin	 ● P ○ Zn	 ● Al Si



Ces distances sont calculées à partir de l'hypothèse d'une liaison purement covalente.

D'après Pauling, le degré de "ionocité"  $\rho$  de la liaison P - O est égal à :

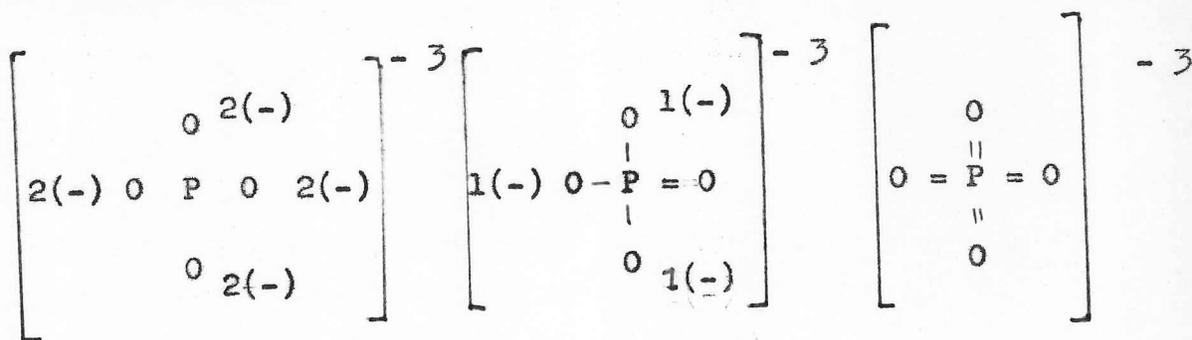
$$\rho = 16 |x(p) - x(o)| + 3,5 |x(p) - x(o)|^2 \neq 30\%$$

avec  $x(p) = 3,4$  et  $x(o) = 1,70$ .

Il est donc nécessaire d'appliquer la correction empirique de Shoemaker-Stevenson pour tenir compte de ce caractère partiellement ionique de la liaison P - O ; ceci ramène les distances calculées plus haut à :

$$\begin{aligned} \text{distance P - O (simple liaison)} &= 1.84 - 0.09 (x_{(P)} - x_{(O)}) = 1.71 \text{ \AA} \\ \text{distance P - O (double liaison)} &= 1.62 - 0.09 (x_{(P)} - x_{(O)}) = 1.49 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La distance P - O observée (1.55 Å) est bien comprise entre 1.49 et 1.71 Å. Pour justifier cette valeur intermédiaire, on pourrait imaginer qu'il y a un état de résonance entre les 3 configurations ci-dessous



En première approximation, la distance observée serait la moyenne pondérée des liaisons simple et double covalente, soit :

$$d = \text{dist(P - O) moyenne} = \frac{3 \times 1.71 + 5 \times 1.49}{8} \neq 1.57 \text{ \AA}$$



Remarque :

Il s'agit ici d'une approximation : les états extrêmes de double et simple liaison ne correspondant pas à la réalité physique.

Déformation du tétraèdre de  $PO_4$ .

Les distances P - O dans les phosphates condensés se divisent en deux catégories :

- $d_1$ , distance entre P et l'oxygène libre (1.48 Å)
- $d_p$ , " " " " de pont (1.60 Å)

En effet, dans les phosphates condensés, les groupements  $PO_4$  sont reliés entre eux par un ou plusieurs oxygènes dits "oxygènes de pont" et c'est la présence des liaisons P - O - P qui modifie l'état de résonance précédent. Il en résulte :

- l'augmentation du caractère double liaison dans P -  $O_1$ ,
- " " " simple " " P -  $O_p$ .

Notons aussi que la présence des liaisons d'hydrogène peut provoquer une déformation du tétraèdre  $PO_4$ .

Nous voyons donc, à une déformation près, le groupement  $PO_4$  constituer la base même de toute les structures des phosphates ; ce genre de coordination n'est pas spécifique au phosphore, on le retrouve dans les structures des sulfates, germanates, arsénates et surtout des silicates.

Comparaison entre les structures des silicates et des phosphates.

D'après ce que nous venons de voir plus haut, nous pouvons



considérer que les structures des phosphates (ou silicates) sont constituées d'un anion complexe  $P_n O_m - (2m - 5n)$  ou  $Si_n O_m - (2m - 4n)$  qui peut renfermer une très grande variété de cations monovalents, bivalents, trivalents.

Nous avons consigné dans le tableau 25 les différents types de structures des silicates et des phosphates en suivant l'ordre croissant de  $n$ . Sur ce tableau, nous voyons qu'il y a une analogie remarquable avec les silicates en ce qui concerne les ortho, pyro, métaphosphates; dans ces composés, le rapport de  $m/n$  vaut respectivement 4; 3,5; 3 pour  $m/n < 3$ , c'est-à-dire à partir des amphiboles, nous remarquons qu'il n'existe plus d'analogie entre les silicates et les phosphates. Cette divergence n'est pas étonnante puisque, dans les groupements  $SiO_4$  et  $PO_4$  qui constituent l'unité de base des silicates et des phosphates, l'atome de silicium et l'atome de phosphore ont une valence différente.

C'est ainsi que lorsque  $n$  devient grand, il est impossible d'avoir un arrangement de  $PO_4$  analogue à celui de  $SiO_4$  sans s'écarter fortement des règles de stabilité électrostatique de Pauling.

Ainsi, s'il n'y a pas de structure de phosphates à enchaînement tridimensionnel de tétraèdres  $PO_4$  du type de  $(SiO_2)_n$ , c'est parce que le groupement  $(PO_2)_n$  aurait dans ce cas une charge  $+n$ ; par contre on peut compenser cette charge positive par des groupements de charge négative; c'est ainsi qu'il existe un phosphate de type  $AlPO_4$  isomorphe de la cristobalite  $SiO_2$  où la charge positive de  $PO_2$  est compensée par la charge négative de  $AlO_2$ . Dans ce dernier phosphate, les oxygènes forment une double couche de tétraèdres dont les sites sont alternativement occupés par le zinc et le phosphore.

Nous voyons donc qu'il y a réellement une analogie structurale

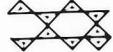
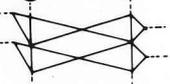
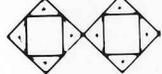
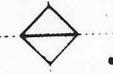


entre les familles des silicates et des phosphates (tableau 26) tant que la différence de valence entre les anions  $(\text{Si}_n \text{O}_m)^{-(2n - 4m)}$  et  $(\text{P}_n \text{O}_m)^{-(2n - 5m)}$  peut être compensée par le remplacement d'un cation bivalent ou trivalent.

---



Tabl. 26

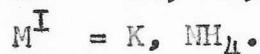
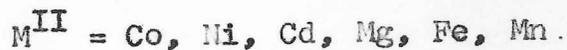
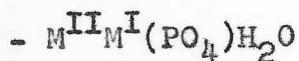
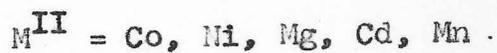
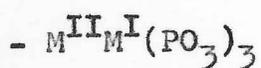
	Simple	Double	Triple	Quadruple	Quintuple	Sextuple	
Tetraèdre isolé	P  oui Si oui	 oui oui	 oui non	 oui non	 oui non	 oui non	non non
Chaines infinies	P  ? Si oui	 ? oui	non oui	non non	non non	non non	non non
Echaffaudage	P  oui Si oui						
Cycles	P  oui Si oui	 ? oui	non non	non non	non non	non non	non non
Couche	P  oui Si oui	non oui	non non	non non	non non	non non	non non



## C O N C L U S I O N

\*\*\*\*\*

Les techniques de diffraction des rayons X et la chromatographie sur papier appliquées aux phosphates ont permis d'étudier de façon détaillée les composés de types :



Résumons ici les différents résultats obtenus au cours de cette étude :

### I.- RESULTATS CRISTALLO-CHIMIQUES.-

#### A) les METAPHOSPHATES.-

Le diagramme de phase du système binaire  $Co(PO_3)_2-K(PO_3)$  a permis d'isoler deux composés définis :

- $CoK(PO_3)_3$  à fusion congruente,
- $CoK_2(PO_3)_4$  à fusion péritectique.

Les composés  $M^{II}M^I(PO_3)_3$  présentent un polymorphisme intéressant.

Ils ont, selon leur température de préparation :

- 1.- la forme hexagonale à haute température, isomorphe du métasilicate  $BaTi(SiO_3)_3$  (groupe de symétrie  $P6C2$ ),
- 2.- la forme orthorhombique dans le cas de  $M^I = NH_4$ ,



3.- la forme rhomboédrique à basse température (groupe de symétrie  $R\bar{3}2$ ).

La transformation irréversible rhomboédrique  $\rightarrow$  hexagonale est accompagnée d'une contraction de volume moléculaire de l'ordre de 10 % ; ceci se traduit par une diminution de la distance moyenne  $M^I - O$  qui passe de 3,1 Å dans le cas de la structure rhomboédrique, à 2,9 Å dans la structure hexagonale.

B) les ORTHOPHOSPHATES MIXTES  $M^{II}M^I(PO_4)H_2O$ .-

Nous avons mis au point une méthode de préparation des composés de type  $M^{II}M^I(PO_4)H_2O$ . L'étude cristallographique détaillée a montré qu'ils sont tous isomorphes de  $CoNH_4(PO_4)H_2O$  dont nous avons réussi à déterminer la structure.

## II.- DETERMINATION de STRUCTURES.-

Après l'étude cristallographique précédente, nous avons ensuite établi trois nouveaux types de structures :

### A.- METAPHOSPHATES

a) Structure de la variété orthorhombique de  $CoNH_4(PO_3)_3$  (cf.  $I_{a2}$ )

La structure cristalline de ce composé est formée par deux chaînes infinies de tétraèdres  $PO_4$  ; l'ion de cobalt bivalent se trouve dans le site octaédrique, au point de rapprochement de deux chaînes.

b) Structure de  $NiNH_4(PO_3)_3$ , variété rhomboédrique (cf.  $I_{a3}$ )

Il s'agit d'une structure en chaîne hélicoïdale qui se dévelop-



pe autour de l'axe  $3_1$  ; l'environnement du cation  $Ni^{2+}$  est octaédrique, tandis que l'ammonium  $NH_4^+$  possède 12 voisins d'oxygène dont six se trouvent à une distance 2,85 Å de  $NH_4^+$  et six à 3.47 Å.

Ce type de structure est, à notre connaissance, le premier exemple connu en chimie minérale.

## B.- ORTHOPHOSPHATES (cf I<sub>b</sub>)

### Structure de $CoNH_4(PO_4) \cdot H_2O$

La structure de cette variété est constituée par deux plans parallèles d'octaèdres  $Co [O_5H_2O]$  qui ont une arête commune avec le tétraèdre de  $PO_4$ . L'espace entre ces couches d'octaèdres compacts est occupé par l'ion  $NH_4^+$ . L'environnement particulier du cobalt (5 voisins oxygènes et une molécule d'eau) est confirmé par le dépouillement de son spectre d'absorption d'infra-rouge.

Ce modèle de structure, en accord avec l'étude de l'infra-rouge, permet d'expliquer le départ simultané de  $H_2O$  et de  $H_2O NH_4$  lors de la décomposition thermique du produit.

## III.- COMPARAISON PHOSPHATES - SILICATES.-

Nous avons ensuite essayé d'établir un parallèle entre les silicates et les phosphates. L'analogie est presque parfaite en ce qui concerne la possibilité des groupements de  $PO_4$  et de  $SiO_4$  de s'associer pour former des chaînes finies (type pyro), infinies, ou cycles. Il s'agit d'un arrangement unidimensionnel de  $PO_4$ . Par contre tout enchaînement tridimensionnel de  $PO_4$  analogue à  $(SiO_2)_n$  est impossible car, dans de tels arrangements



le groupement  $(\text{PO}_2)_n$  correspondant aurait une charge positive (c'est pourquoi  $(\text{PO}_2)_n$  n'existe pas). Par contre, on connaît un composé de type  $\text{SiO}_2$ , à savoir  $\text{AlPO}_4$ , où il y a pour ainsi dire compensation de charge. Remarquons cependant que les tétraèdres  $\text{PO}_4$  y sont isolés ; de même,  $\text{Ba}(\text{AlSiO}_4)_2$  et  $\text{Ba}(\text{ZnPO}_4)_2$  ne diffèrent que par une occupation ordonnée entre Zn et P dans les sites tétraédriques chez l'un et une occupation statistique chez l'autre (voir tableau 24).

Ainsi, s'il existe une certaine analogie entre les silicates et les phosphates, l'étude systématique de ces derniers composés ne sera pas moins intéressante. La chimie des phosphates est très riche ; elle nous a déjà permis de connaître de nouveaux types de structures (voir Chapitre II et Tableau 24), mais notre connaissance en ce domaine reste insuffisante et loin d'être définitive. Au contraire, les phosphates offrent et offriront des perspectives de travail pour l'avenir, aussi bien dans l'étude de la cristallographie que dans le domaine de la connaissance pure des structures cristallines.

#### IV.- CALCULS CRISTALLOGRAPHIQUES.-

Les méthodes de détermination de structure nécessitent souvent un très gros volume de calculs numériques. Cet inconvénient est dans une large mesure surmonté grâce aux calculatrices automatiques. C'est dans cette optique que nous avons écrit un certain nombre de programmes exécutant les calculs des méthodes directes de recherche de structure et de correction des intensités observées. Une collaboration étroite entre Cristallographes et Mathématiciens est fort souhaitable dans ce domaine.

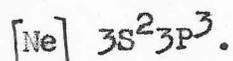


A N N E X E I

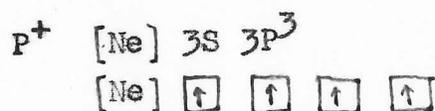
=====

CALCUL des ANGLES de LIAISONS dans l'HYPOTHESE de l'HYBRIDISATION des ORBITALES  $SP^3$  dans le PHOSPHORE TETRAEDRIQUE.-

La configuration électronique de l'atome neutre du phosphore est de la forme :



On admet que, dans le groupement  $(\text{PO}_4)^{-3}$ , le phosphore perd un électron  $3S$  et sa configuration électronique correspondante devient :



Les orbitales "effectives" qui assurent la liaison tétraédrique de  $\text{P}^+$  sont les différentes combinaisons linéaires de

$$\psi_s, \psi_{P_x}, \psi_{P_y}, \psi_{P_z} :$$

$$\psi_i = a_i \psi_s + b_i \psi_{P_x} + c_i \psi_{P_y} + d_i \psi_{P_z}.$$

Les coefficients  $a_i, b_i, c_i, d_i$ , seront déterminés par le principe de recouvrement maximum.

Première orbitale I

La variation de la partie radiale de  $\psi_s$  et  $\psi_p$  est faible, pratiquement seules les harmoniques sphériques interviennent dans le calcul.

On a :

$$\begin{aligned} \psi_s &= 1 \\ \psi_{P_x} &= 3 \sin \theta \cos \varphi \\ \psi_{P_y} &= 3 \sin \theta \sin \varphi \\ \psi_{P_z} &= 3 \cos \theta \end{aligned} \quad \text{(fonctions normalisées)}$$



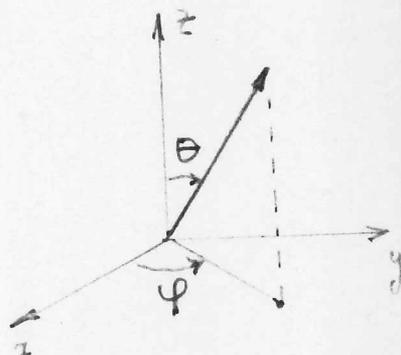
Soit Ox passant par le maximum de  $\psi_I$  ;  
dans ce cas,  $d_1 = c_1 = 0$ .

$$\psi_I = a_1 \psi_s + b_1 \psi_{px} ; \text{ avec } a_1^2 + b_1^2 = 1 \text{ (normalisation)}$$

$$\psi_I = a_1 + \sqrt{1 - a_1^2} \sqrt{3} \sin 90^\circ \cdot \cos 0^\circ$$

$$\left(\frac{\partial \psi_I}{\partial a_1}\right) = 0 \text{ (principe de recouvrement maximum)}$$

$$\text{d'où } a_1 = 1/2$$



Deuxième orbitale  $\psi_{II}$

Il est possible de choisir  $\psi_{II}$  tel que  $\psi_{II}$  est dans Ox, Oz, c'est-à-dire  $c_2 = 0$

$$\psi_{II} = a_2 \psi_s + b_2 \psi_{px} + d_2 \psi_{pz}$$

avec :

$$a_2^2 + b_2^2 + d_2^2 = 1$$

et

$$a_1 a_2 + b_1 b_2 + d_1 d_2 = 0 \quad (\psi_I \psi_{II} = 0)$$

$\psi_{II}$  étant dans le plan Ox, Oz, l'angle  $\varphi = 0$  ou  $180^\circ$ ; prenons  $= 180^\circ$ .

Le principe de recouvrement maximum permet de calculer  $b_2$  à partir des équations (1) et (2) :

$$(1) \left(\frac{\partial \psi_{II}}{\partial \theta}\right)_{b_2} = -b_2 \sqrt{3} \cos \theta - \sqrt{3(1 - 4b_2^2)} \sin \theta = 0$$



$$(2) \left( \frac{\partial \mathcal{U}_{II}}{\partial b_2} \right)_{\theta} = -\sqrt{3}(1 + \sin \theta) + \frac{1}{2} (3 - 12 b_2^2)^{-\frac{1}{2}} (-24 b_2) \cos \theta =$$

Après réduction de (1) et (2) on trouve :

$$b_2 = 1/2\sqrt{3}$$

$$\mathcal{U}_{II} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \theta \cos \psi + \sqrt{2} \cos \theta \quad (\psi = 180)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mathcal{U}_{II}}{\partial \theta} \right) &= \frac{1}{2} \cos \theta - \sqrt{2} \sin \theta = 0 \\ &= 19^{\circ}28' \end{aligned}$$

soit un angle de liaison O - P - O de  
109°28'.



A N N E X E I I

TECHNIQUE de CHROMATOGRAPHIE sur PAPIER.-

Le principe de la chromatographie 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 propriété, appliquée aux phosphates, a permis d'isoler et d'identifier aisément les ortho, pyro, et métaphosphates. Nous décrivons rapidement les diverses opérations suivies :

a) Dépot de la goutte de solution sur papier

A l'aide d'une micropipette, on dépose une goutte de  $10 \text{ mm}^3$  sur la ligne située à 3 cm environ du papier découpé selon le patron indiqué par la figure 1. On laisse ensuite sécher les gouttes à la température ambiante. La concentration de la solution est ajustée de manière à renfermer à peu près 6 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pour 1 l de solution.

b) Composition de la solution (37)

Pour les expériences effectuées dans notre laboratoire, nous avons employé la solution de composition :

Eau	: 30 ml ;	Isopropanol	: 20 ml
Ethanol	: 35 ml ;	Ammoniaque 22° B	: 20 ml
Isobutanol	: 15 ml ;	Acide Trichloracétique	: 5 ml

c) Chromatographie ascendante

Cette technique donne d'excellents résultats et nécessite un appareillage très simple : le papier est posé directement sur un cristalliseur en pyrex contenant le solvant et maintenu vertical par un dispositif de baguettes en verre ; le solvant monte



alors par capillarité.

L'ensemble est enfermé dans une cloche étanche et saturée de vapeur d'eau et de solvant à la température de 18°C à 1° près.

La durée de l'opération est de l'ordre de 20 h.

d) Développement

A la fin de l'opération, le papier est séché à l'étuve à 70°. Les taches sont ensuite révélées par le procédé décrit ci-dessous : (38) (39)

On pulvérise le papier d'une solution de :

- acide perchlorique à 60 %, 5 cm<sup>3</sup>
- molybdate d'ammonium 4 %, 25 cm<sup>3</sup>
- HClN, 10 cm<sup>3</sup>
- Eau distillée, 25 cm<sup>3</sup>.

Les acides contenus dans la solution pulvérisée hydrolyse partiellement les poly et métaphosphates en orthophosphates qui, au contact du molybdate, se transforment en phosphomolybdate jaunâtre. Le papier est ensuite introduit sous une cloche d'atmosphère de H<sub>2</sub>S ; par suite de la réduction du phosphomolybdate en bleu de molybdène, les taches deviennent bleues.

POSSIBILITES & LIMITES de la CHROMATOGRAPHIE.-

Les taches d'émigration des différents types de phosphates sont en principe distinctes. Pratiquement, on peut séparer (voir figure 1) :

- Orthophosphate
  - Diphosphate
  - Tripolyphosphate
- } séparation très nette
- 
- Trimétaphosphate
  - Tétraphosphate
- } séparation assez nette



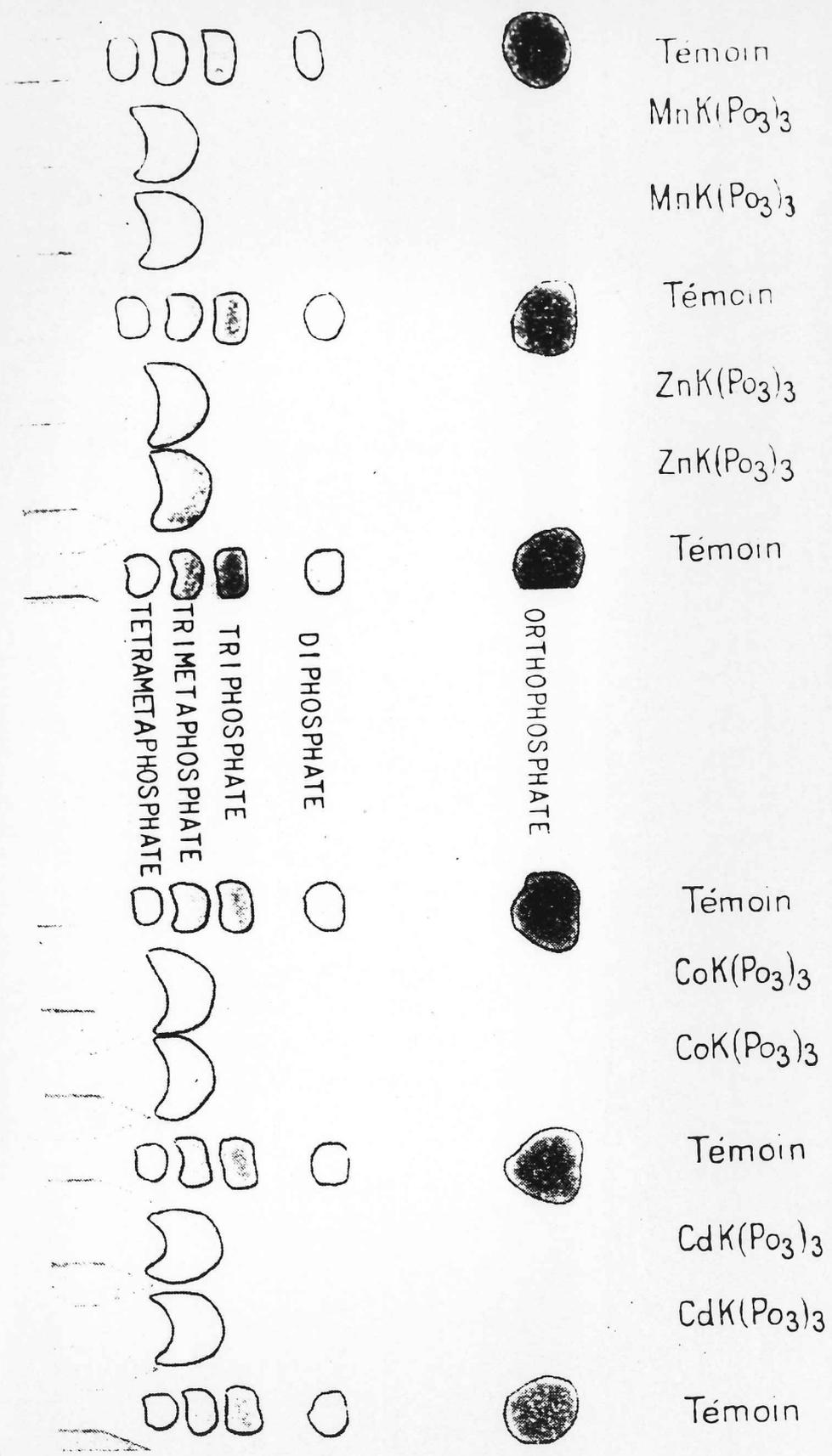


Fig. 1.



- Hexamétaphosphate
- Octamétaphosphate
- Métaphosphate à chaînes infinies



une bonne préparation des plaques est nécessaire.

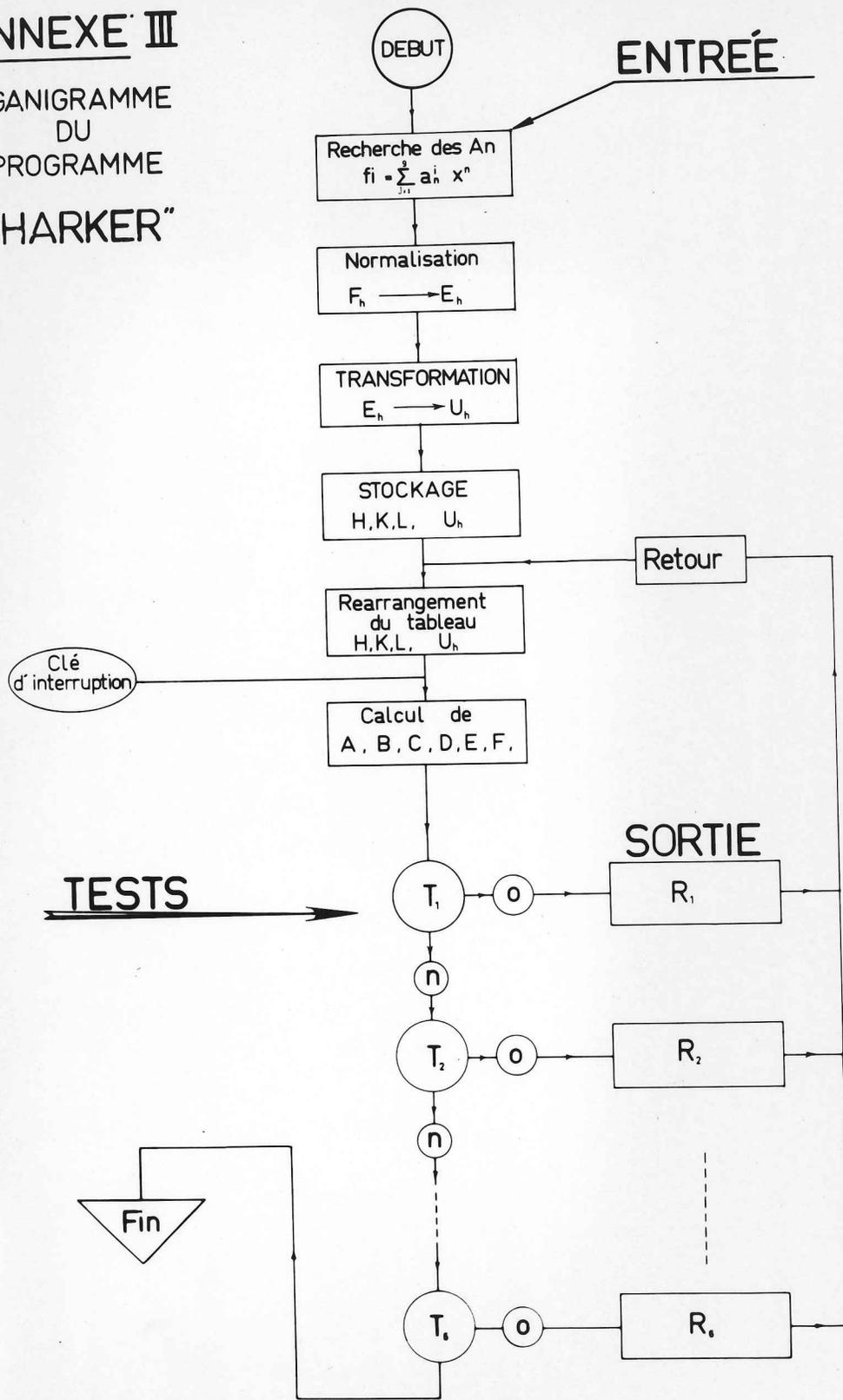




# ANNEXE III

ORGANIGRAMME  
DU  
PROGRAMME

"HARKER"





( A P P E N D I C E   I V )

UNE METHODE de PONCTUALISATION

-----

P r i n c i p e :

Soit  $P(u)$  la fonction de Patterson dont on veut améliorer le pouvoir séparateur ; elle est définie :

$$P(u) = V^{-1} \int \rho(r) \rho(r + u) dV(r)$$

et  $Q(u)$  la fonction corrélée de  $d\rho(r)/dr$  ;  $P(u)$  est essentiellement positive et n'oscille donc pas autour de la valeur 0.  $Q(u)$  oscille autour du pic central et présente des maxima aux mêmes points que  $P(u)$ .

Construisons une nouvelle fonction  $P'(u)$  à partir d'une combinaison linéaire :

$$a P(u) + b Q(u)$$

$P'(u)$  aura évidemment des maxima aux mêmes points ( $u_1$ ) que  $P(u)$ . En jouant sur le rapport  $A/B$ , on peut améliorer le pouvoir séparateur des pics dans  $P'(u)$ .

Explicitons ce principe (36) :

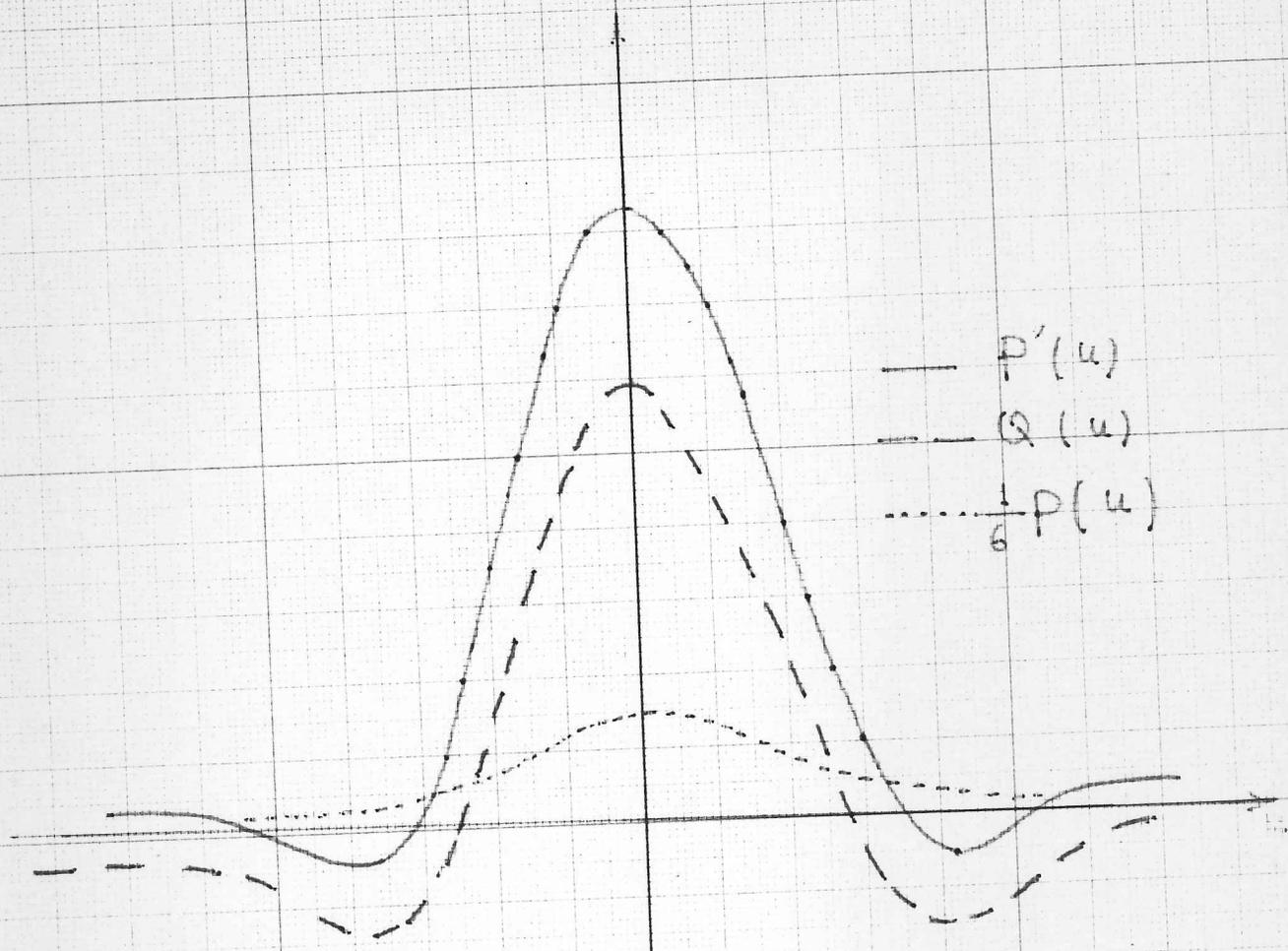
Soit  $P(u)$  la fonction de Patterson à une dimension :

$$P(u) = a^{-2} \int_0^1 \rho(x) \rho(x + u) dx$$

On définit  $Q(u)$  comme :

$$Q(u) = a^{+2} \int_0^1 \frac{d\rho(x)}{dx} \cdot \frac{d\rho(x + u)}{dx} dx$$





—  $P'(u)$   
- -  $Q(u)$   
...  $\frac{1}{6}P(u)$

5

10

15



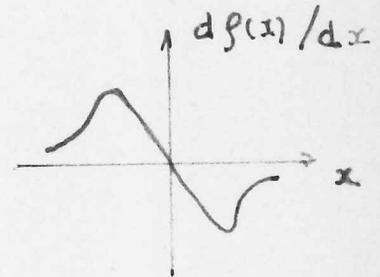
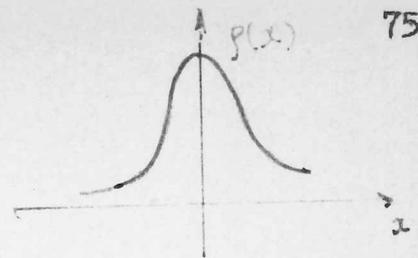
En trois dimensions  $Q(u, v, w)$  :

$$Q(u) = V^{-1} \int \Delta \rho(x) \Delta \rho(x + x) dv$$

avec :

$$\Delta = a^{\#} \frac{\partial}{\partial x} + b^{\#} \frac{\partial}{\partial y} + c^{\#} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\text{et } \sin^2 \theta / \lambda^2 = h^2 a^{\#} \cdot a^{\#} + k^2 b^{\#} \cdot b^{\#} + l^2 c^{\#} \cdot c^{\#} + 2 h l a^{\#} \cdot c^{\#} + 2 k l b^{\#} \cdot c^{\#} + 2 h k a^{\#} \cdot b^{\#}$$



Si on forme  $P'(u)$  à partir d'une combinaison linéaire

$$P'(u) = \mathcal{K} \rho(u) + Q(u)$$

$$P'(u) = \frac{16\pi^2}{V^2} \sum_{h,k,l} \left( \mathcal{K}' + \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) |F^2| \cos 2\pi(H \cdot u)$$

$P'(u)$  est maximum lorsque  $P(u)$  l'est, mais le pouvoir de résolution de  $P'(u)$  est plus important.



B I B L I O G R A P H I E

=O=

1. C.R. ANDRIEU et DIAMENT, Acad.Sci.Paris, 259, 4708.
2. B. THONNERIEUX, D.E.S. Université de Grenoble, 1967.
3. A. DURIF et Al, Bull.Soc.Franç.Minér.Crist. 1966, LXXXIX, 273.274.
4. R. ANDRIEU et Al, C.R. Acad.Sc.Paris, T.262, p.718.721 (7/3/66)
5. W.H. ZACHARIASEN (1930) Z.Krist. 74, 139-146.
6. TRANQUI DUC, A. DURIF, M.T. ABERBUCH-POUCHOT, J.C. GUITEL, Structure cristalline des composés du type  $M^{II}NH_4PO_4 \cdot H_2O$ , Colloque International sur les phosphatés minéraux solides, Toulouse, 16.20/5
7. J.C. SLATER, Directed Valence in polyatomic molecules, Phys.Rev. 37, 481-489 (1931).
8. D. HARKER et J.S. KASPER, Acta Cryst.(1948), 1, 70.
9. J. GILLIS, Acta Cryst.(1948) 1, 174
10. J.S. KASPER, C.M. LUCKNT, HARKER, Acta Cryst.(1950) 3, 436.
11. HAUPTMAN H. et KARLE J. (1950 a) Phys.Rev. 80, 224,
12. HAUPTMAN H. et KARLE J. (1950 b) Acta Cryst. 3, 478.
13. WILSON A.J.C. (1949) Acta Cryst, 2, 318.
14. WILSON A.J.C. (1951) Research.Lond. 4, 141.
15. WILSON A.J.C. (1956) Acta Cryst. 2. 143
16. HAUPTMAN H. et KARLE (1953), Solution of the phase problem I. The centro symétrie crystal. A.C.A. Monograph number 3.
17. KLUG A. (1958), Acta Cryst. 11, 515.
18. WOALFSON M.M. (1954) Acta Cryst. 7, 61.
19. BERTAUT E.F. Acta Cryst.(1955), 8, 537.
20. BERTAUT E.F. " " (1955), 8, 544.
21. BERTAUT E.F. " " (1955), 8, 823.
22. BERTAUT E.F. " " (1956), 9, 455.
23. BERTAUT E.F. " " (1957), 10, 753.
24. SPONSLER G.C. (1957), Information and Control 1 (n° 2) Academic Press, New.York.
25. Méthodes des ravins.



26. GRISSON E. (1951) Acta Cryst. 4, 487,
27. TOMUE Y, KOO C.H et NITTA J (1958) Acta Cryst, 2, 774,
28. GILLIS J (1958) Acta Cryst, 2, 833,
29. BERTAUT E.F. (1956) Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. (1956), 79,  
392,
30. BERTAUT E.F., BLUM P (1956) Acta Cryst, 2, 121,
31. BERTAUT E.F, BLUM P, MANGANO (1956) Bull. Soc. Franç. Minér.  
Crist. 79, 536.
32. BERTAUT E.F., DULAC J, Table de linéarisation des produits et  
puissances des facteurs de structure (1955)  
Laboratoire d'Electrostatique et de Physique  
du Métal,
33. BRUSENTSEV F.A., Soviet Physics-Crystallography (1963), Vol. 8,  
n° 3.
34. TRANQUI Duc, Recherche du degré optimum de l'Approximation  
Polynomiale des facteurs de diffusion atomique
35. KARLE I.L., BRITTS K and BRENNER S (1964), Acta Cryst., 17, 150
36. KUTSHABSKY L., HOLNER E (1965) Acta Cryst. 19, 747.
37. JACOBSON R.A., WUNDERLICH J.A., LIPSCOMB W.N (1965), Acta Cryst  
14, 598.
38. AURENCE J., DEGEORGES M et NORMAND, Bulletin de la Société Chimique  
de France (1964) p. 508,
39. HANES C.S. et ISCHERWOOD F.A, Nature 164, 1107 (1949),
40. EBEL J.B. Thèse : "Recherche Chimique et Biologiques sur les p  
"et Métaphosphates" (1951) Strasbourg.
41. ABRAGAM A et PRYCE M.H.L, Proc. Roy. Soc. (London) A.206 : 173  
(1951).
42. PRATT G.W et COELLO R., Phys. Rev. II6 : 281 (1959),
43. FRAISSARD J et ETIENNE J.J., Ecole des Mines de Paris, Colloqu  
International sur les phosphates minéraux  
solides, Toulouse, (1967).



44. BALLHAUSEN C.J et JORGENSEN, Acta Chem. Scand., 9 : 397 (1955)
45. JORGENSEN C.R., Acta Chem. Scand, 9 : 1362 (1955),  
JORGENSEN C.R., Acta Chem. Scand, 10: 887 (1956),
46. TRANQUI Duc et Al, sous presse,
47. TRANQUI Duc et Al, sous presse,
48. TRANQUI Duc et Al, sous presse
49. BASSET H., BEDWELL W.L., J. Chem. Soc. 854-871 (1933),  
BRIDGER G.L., MURREL L., SALUTSKY, et R.W. STAROSTKA.,  
Agricultural and food Chemistry, Vol. 10, 181-188 (May/June  
1962).
-



PROGRAMMES UTILISES //

I.N.S.	Calcul de facteurs des structures	<u>BASSI</u>
AFI-AFP	Affinements par moindres carrés "matrices pleines"	<u>BASSI</u>
PMU-V-W	Calculs d'une série de	<u>GEYNET</u>
PMU-V-W	Fourier	
ABSORPTION	Calcul du facteur d'absorption par un cristal de section rectangulaire	<u>Mme ROUDAUT</u>
RMC	Recherche par moindres carrés, des coefficients polynomiales des facteurs de diffusion atomiques.	<u>TRANQUI D.</u>
NMB	Normalisations par la méthode de BERTAUT	
	F            E	<u>TRANQUI D.</u>
DII	Distances interatomiques	<u>GEYNET.</u>
LP , 2	Correction de Lorentz-polarisation et $1/2$ (forme des taches) pour monocristaux Weissenberg et de précession.	<u>TRANQUI D.</u>
P.D.E.	Probabilités de signes corrélés (Méthode indiquée par BERTAUT, voir références.)	<u>TRANQUI D.</u>
HARKER	Exploitation d'une relation d'inéga- lité entre facteurs de structures de HARKER	<u>TRANQUI D.</u>
REDIDU	Calcul des résidus cristallogra- phiques.	<u>TRANQUI D.</u>



VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble

