

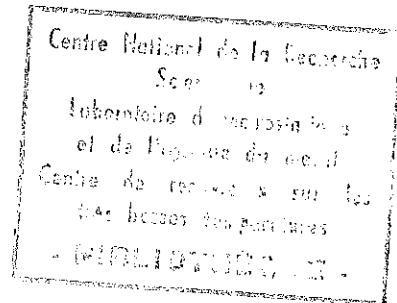
To 9-10
1963/30C

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble
pour obtenir le grade de Docteur de Troisième Cycle

par

Alex WAHPTAL



STRUCTURE DE L'ANTILERITE

CORRELATION AVEC LE VANADATE DE NICKEL

Soutenue le 24 Juin 1963 devant la Commission d'Examen

MM. L. JEEL	Président
E.F. BERTAUT	Examineurs
J.C. BARBIER	

A mon ami
Jean Chénava
il fera sûrement mieux
Alex

Je remercie bien vivement M. le Professeur L. NEEL de m'avoir accueilli dans son groupe de laboratoires.

Que M. E.F. BERTAUT, Directeur de Recherche, et M. A. DURIF, Maître de Recherche, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide précieuse et les nombreux conseils qu'ils m'ont sans cesse prodigués tout au long de l'élaboration de ma thèse.

Mes remerciements vont aussi à M. le Professeur J.C. BARBIER qui a bien voulu accepter de faire partie du jury.

Que tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, et particulièrement M. BLOND, Technicien, trouvent ici mes remerciements.

PLAN

	pages
I) PREPARATIONS DES DONNEES PHYSIQUES	
A) Généralités	1
B) Groupes d'espaces	2
C) Mesure des intensités et normalisation des facteurs de structure	3
D) Choix du groupe d'espace	4
1) Structure non centro-symétrique	
2) Structure centro-symétrique	
3) Moyen pratique	
4) Description du groupe Pnam	
II) DETERMINATION DES SIGNES PAR LA METHODE STATISTIQUE	
A) Normalisation des facteurs de structure	13
B) Linéarisation des facteurs de structure trigonométriques	16
C) Détermination des moments	16
D) Evaluation quantitative des probabilités des signes	17
III) CRISTALLO-CHIMIE - RESOLUTION DE LA STRUCTURE	
A) Etude par comparaison	25
1) Environnement du soufre dans quelques composés	
2) Environnement du cuivre dans quelques composés	
3) Correspondance entre l'orthovanadate de nickel et l'antlérite	
4) Conclusion	

B) Résolution proprement dite	32
I) Méthode de résolution	
2) Tableau des paramètres	
IV) CONCLUSION	42
V) BIBLIOGRAPHIE	44

CHAPITRE I

PREPARATION DES DONNEES PHYSIQUES.

A) GENERALITES :

L'antlérinite est un minéral secondaire que l'on trouve généralement dans les gisements de cuivre. Les principales mines où l'on trouve ce cristal se situent dans les régions désertiques; Andes, Arizona, Mexique, Chili.

Ce cristal se présente dans son état naturel sous forme d'épaisses tablettes et aussi sous forme d'aiguilles prismatiques selon l'axe c. Les spécimens qui nous ont servi étaient de ce dernier type.

L'antlérinite cristallise dans le système *orthorhombique*.

$$a : b : c = 0,6827 : 1 : 0,5027$$

$$a_0 = 8,22 \text{ KX}$$

$$b_0 = 11,97 \text{ KX}$$

$$1 \text{ KX} = 1,00202 \text{ \AA}$$

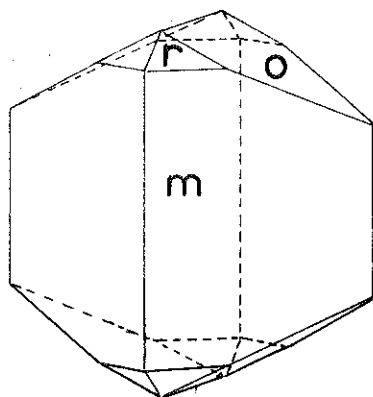
$$c_0 = 6,02 \text{ KX}$$

Le groupe d'espace donné dans la littérature est Pnam. La cellule unité contient 4 molécules. La forme du cristal nous a permis seulement de faire des clichés autour de l'axe c. Les raies que nous avons obtenues sont donc de la forme (hko) (hk1) (hk2), à l'exclusion de toutes autres.

B) GROUPES D'ESPACE

Les 3 diagrammes effectués à la chambre de Weissenberg ont donné les extinctions suivantes :

MORPHOLOGIE DE L'ANTLERITE



$c = 001$

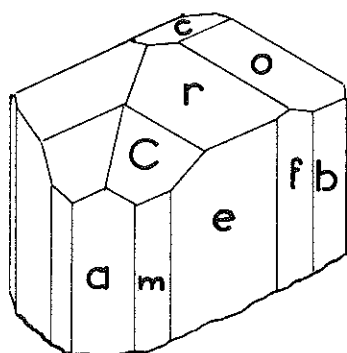
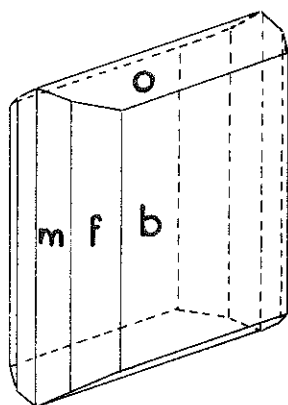
$b = 010$

$a = 100$

$f = 130$

$e = 120$

$m = 110$



Echantillon de la mine de
CHUQUICAMATA

h k l	aucune condition
o k l	$k + l = 2n$
h o l	$h = 2n$
h k o	aucune condition.

Le groupe d'espace de l'antlorite peut donc être soit le groupe Pnam - centro symétrique, soit le groupe Pna2₁ - non centro symétrique. Ces 2 groupes présentent les mêmes extinctions.

C) MEASURE DES INTENSITES ET NORMALISATION DES FACTEURS DE STRUCTURE

a) l'intensité des réflexions a été estimée visuellement selon la technique des films multiples et corrigée des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Aucune correction d'absorption n'a été faite (diamètre du cristal est égal à quelques I/O de mm ; radiation Co.K α).

Pour la correction de Lorentz polarisation on s'est servi d'abaque de Cole et Cole. On a tracé le réseau réciproque du cristal avec :

$$\begin{aligned} a \cdot a^x &= \sigma \\ b \cdot b^x &= \sigma \end{aligned}$$

$$\sigma = I O_{\text{cm}} \cdot \lambda$$

et par rotation du calque autour de l'origine on en a déduit les facteurs de correction.

b) On a construit la série des $\sin^2 \Theta$ correspondant à chaque tache,

$$\sin^2 \Theta = A h^2 + B k^2$$

$$A = 0,011811$$

$$B = 0,0055.$$

Il nous a été possible de corriger les facteurs de structure de l'agitation thermique et de la même façon de les normaliser.

En effet, Waller a montré qu'une bonne approximation de l'effet de l'agitation thermique sur les intensités réfléchies dans une structure, était d'écrire :

$$f = f_0 \cdot e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

B étant appelé le coefficient de température, et est égal à $8 \pi^2 \overline{U_1^2}$. Où $\overline{U_1^2}$ est la moyenne quadratique du déplacement normal à un plan réflecteur d'atomes depuis leur position moyenne.

$$\log \frac{f}{f_0} = -\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}, \text{ qui est de la forme } y = kx.$$

$$\text{Or } F = \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}, \text{ sera donc de la même forme.}$$

Pour les réflexions (hko), on a donc partagé les intervalles des $\sin^2 \theta$ en 3 parties contenant un nombre égal de réflexions n. On doit tenir compte dans le calcul de n du nombre de réflexions permises d'intensité nulle. Dans chaque intervalle on évalue la moyenne des F^2 , compte tenu de leur poids statistique, on calcule

$$\frac{1}{n} \sum F^2 / p.$$

On trace la courbe :

$$\log \frac{1}{n} \sum F^2 / p = f(\sin^2 \theta).$$

Cette courbe est sensiblement une droite, et sert de courbe de correction.

On divise ensuite chaque $F^2(\sin^2 \theta)$ par la valeur lue sur la courbe et par p. On a ainsi normalisé les facteurs de structure, et on les a corrigé de l'agitation thermique.

$\sum A^2 =$ nombre de réflexion, c'est-à-dire $A^2 = 1$, en fait il a fallu multiplier par une constante de proportionnalité, car nous n'avons pas eu du premier coup $\sum A^2 = n$.

On a normalisé de la même façon les réflexion hkl.

D) CHOIX DU GROUPE D'ESPACE

Comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons choisir soit le groupe $Pnam$ - centro symétrique, soit le groupe $Pna2_1$ - non centro symétrique.

Le problème du choix du groupe d'espace, traité par Wilson, se ramène au problème du "random walk".

Nous ne donnons que les résultats :

I) Structure non centro symétrique

$$F = A + j B;$$

$$I = |F|^2 = A^2 + B^2 \quad \text{et} \quad \langle I \rangle = \langle A^2 \rangle + \langle B^2 \rangle$$

La probabilité pour que I soit compris entre I et $I + dI$ est donnée par :

$$P(I)dI = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp \left(-\frac{I}{\langle I \rangle} \right) dI.$$

La probabilité $H(I_0)$ pour que l'intensité I soit égale ou inférieure à I_0 est donnée par :

$$H = \int_0^{I_0} P(I) dI$$

En posant:

$$\frac{I}{\langle I \rangle} = z.$$

$$H(z_0) = 1 - e^{-z_0}$$

2) Structure centro symétrique

Nous avons :

$$F = A \quad I = |F|^2 \quad \langle I \rangle = \langle A^2 \rangle$$

Nous avons alors :

$$P(I) dI = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle I \rangle}} \cdot \frac{1}{\sqrt{I}} \exp -\frac{I}{2\langle I \rangle}$$

et

$$N(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{z_0} \frac{dz}{\sqrt{z}} e^{-\frac{z}{2}}$$

En posant $z = 2x^2$

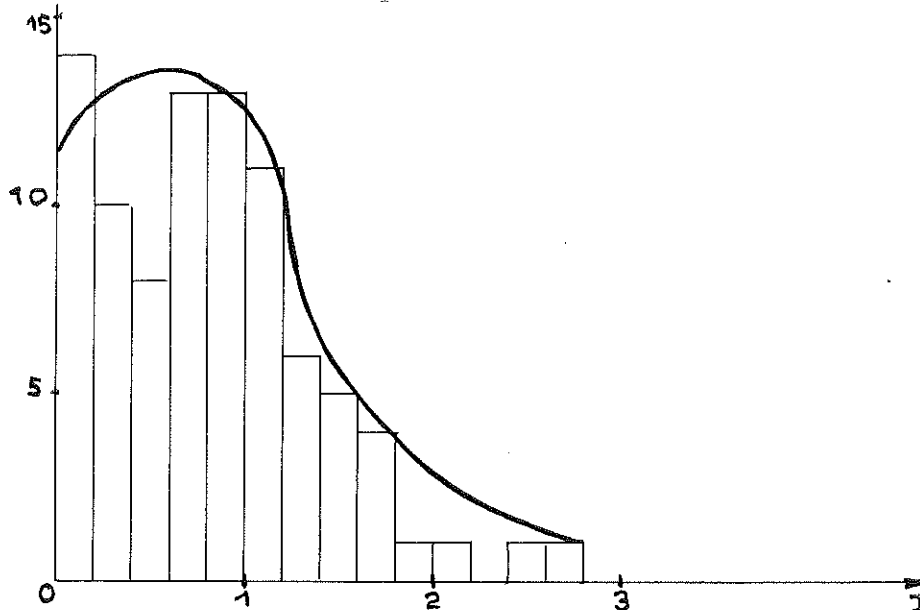
$$\text{Erf } x_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2} dx$$

$$N(z_0) = \text{Erf } \sqrt{\frac{1}{2} z_0}$$

Nous voyons que les formes analytiques de ces deux fonctions sont très différentes, et que nous pouvons ainsi détecter ou non un centre de symétrie.

5) Moyen pratique

On compte les facteurs de structure dont la valeur absolue est comprise entre 0 et 0,1 ; 0,2 et 0,4 etc... Nous trouvons la courbe suivante. La forme de cette courbe montre que nous sommes dans le cas d'une structure centro symétrique. Nous avons eu un maximum très net pour $I = 0$

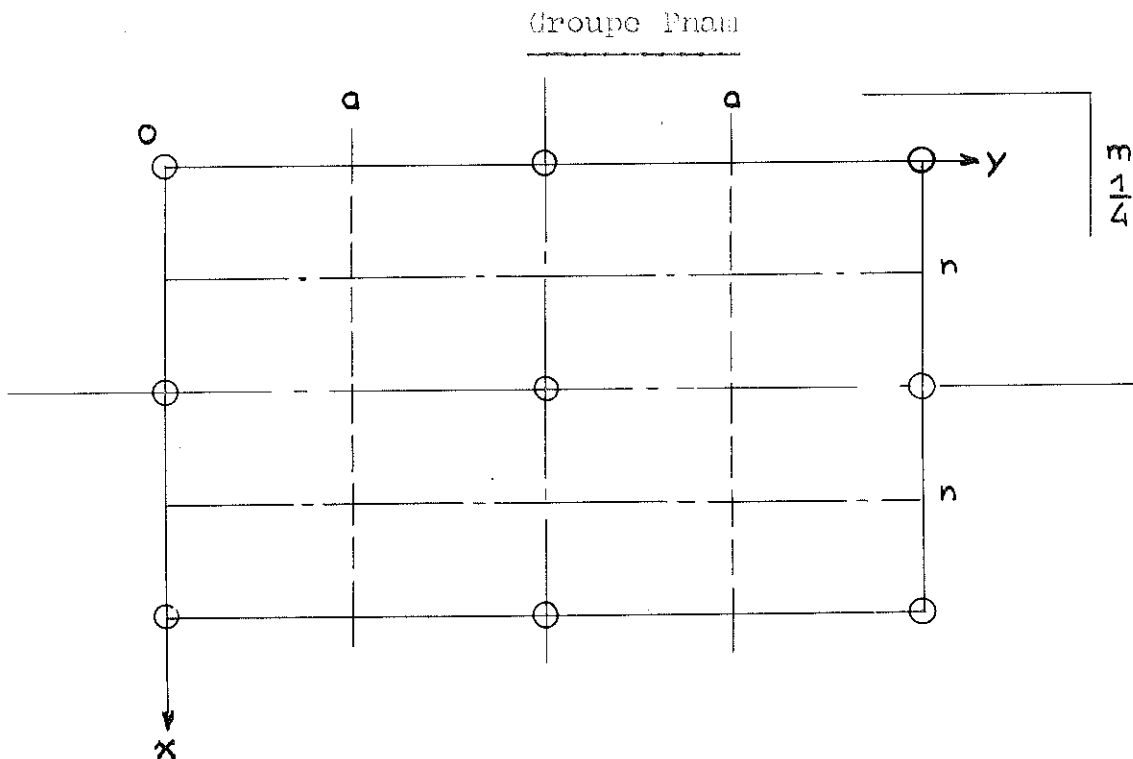


4) Description du groupe Pnam et forme des facteurs de structure (cf Tables Internationales).

Éléments de symétrie du groupe

Les éléments minima de symétrie du groupe Pnam sont :

- un plan de symétrie perpendiculaire à Ox, avec un glissement $\frac{b+c}{2}$
- un plan de glissement perpendiculaire à Oy, avec un glissement $\frac{a}{2}$
- un miroir perpendiculaire à Oz.



Position des atomes

Les tables Internationales nous donnent :

$$3(a) \quad \mp(x \ y \ z) \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z \right)$$

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

$$4(c) \quad \left(x, y, \frac{I}{4}\right) \quad \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{I}{4}\right) \\ \left(\frac{I}{2} - x, \frac{I}{2} + y, \frac{3}{4}\right) \quad \left(\frac{I}{2} + x, \frac{I}{2} - y, \frac{I}{4}\right)$$

$$4(b) \quad \left(0, \frac{I}{2}, 0\right) \left(0, \frac{I}{2}, \frac{I}{2}\right) \left(\frac{I}{2}, 0, 0\right) \left(\frac{I}{2}, 0, \frac{I}{2}\right)$$

$$4(a) \quad \left(0, 0, 0\right) \left(0, 0, \frac{I}{2}\right) \left(\frac{I}{2}, \frac{I}{2}, 0\right) \left(\frac{I}{2}, \frac{I}{2}, \frac{I}{2}\right)$$

Forme des facteurs de structure

$$\begin{aligned} h + k &= 2n \\ l &= 2n \end{aligned} \quad A = 3 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz$$

$$\begin{aligned} h + k &= 2n \\ l &= 2n + 1 \end{aligned} \quad A = -3 \sin 2\pi hx \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz$$

$$\begin{aligned} h + k &= 2n + 1 \\ l &= 2n \end{aligned} \quad A = -3 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz$$

$$\begin{aligned} h + k &= 2n + 1 \\ l &= 2n + 1 \end{aligned} \quad A = -3 \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz$$

[illegible]

hkl	$\sin^2 \Theta$	I/LP	I _{obs.}	I _{corr} (LP)	$\log \frac{I}{p}$	$\frac{I}{p}$	A^2	A^2 <i>normalized</i>	A
430	0,43941	0,55	84	27,7	1,275	18,85	1,47	1,53	1,24
350	0,24572	0,59	27	9,3	1,274	18,80	0,50	0,52	0,72
260	0,24784	0,70	57	20,0	1,273	18,80	1,06	1,10	1,05
440	0,27840	0,76	10	3,8	1,272	18,75	0,20	0,21	0,45
170	0,28475		0	0	1,272	18,70	0	0	0
510	0,30132	0,81	11	6,5	1,271	18,70	0,35	0,35	0,60
350	0,30699	0,81	100	40,5	1,271	18,55	2,17	2,25	1,50
520	0,31803	0,83	5	15,0	1,270	18,60	0,81	0,84	0,92
270	0,32025	0,83	5	2,1	1,270	18,60	0,11	0,11	0,33
450	0,33853	0,85	59	28,7	1,270	18,60	1,54	1,50	1,25
530	0,34588	0,88	117	51,5	1,258	18,5	2,78	2,89	1,70
090	0,35648	0,89	187	41,6	1,255	18,4	2,25	2,34	1,53
180	0,36830	0,91	5	2,3	1,262	18,3	0,12	0,12	0,35
370	0,37940	0,92	115	52,9	1,260	18,2	2,91	3,03	1,74
540	0,38487	0,93	5	2,3	1,259	18,15	0,12	0,13	0,36
450	0,38980	0,94	12	15,0	1,259	18,1	0,83	0,85	0,93
280	0,40384	0,93	12	5,8	1,258	18,10	0,32	0,33	0,57
500	0,42588	0,97	17	4,1	1,257	18,00	0,23	0,21	0,49
510	0,43145	0,97	38	18,5	1,255	17,90	1,03	1,07	1,03
550	0,43500	0,97	159	77,1	1,254	17,90	4,31	4,48	2,11
520	0,44815	0,98	27	13,2	1,252	17,85	0,74	0,77	0,88
470	0,46221	0,98	75	38,2	1,251	17,8	2,15	2,24	1,50
380	0,46295	0,98	32	15,7	1,250	17,8	0,88	0,92	0,96
190	0,46300	0,98	48	23,5	1,249	17,75	1,32	1,41	1,19

hkl	$\sin^2 \theta$	I/IF	Iobs.	$\frac{I_{\text{corr}}(I_F)}{p}$	$\log \frac{I}{p}$	$\frac{I}{p}$	A^2	A^2 normalized	A
500	0,74592	0,57	0	0	1,210	15,25	0	0	0
800	0,75711		0	0	1,209	15,20	0	0	0
750	0,78019		0	0	1,205	15,15	2,38	2,48	1,57
3110	0,78044	0,50	9	2,7	1,204	15,10	0	0	0
580	0,78236	0,59	30	8,9	1,202	15,5	0	0	0
0120	0,80209	0,55	83	11,4	1,200	16	0,17	0,18	0,42
1120	0,81351	0,52	0	0	1,197	15,75	0	0	0
2120	0,84940	0,44	225	49,5	1,194	15,65	3,15	3,29	1,81
770	0,85250	0,41	8	1,7	1,192	15,60	0,11	0,12	0,34
5100	0,85275	0,41	50	10,2	1,191	15,55	0,55	0,58	0,82
4110	0,85325	0,40	63	1,7	1,189	15,45	0,11	0,12	0,34
590	0,87422	0,37	142	26,2	1,188	15,40	1,70	1,77	1,33
3120	0,90855	0,30	38	5,7	1,184	15,25	0,37	0,38	0,52
790	0,93515	0,20	180	18	1,182	15,20	1,18	1,23	1,11
1130	0,94820	0,15	40	3	1,180	15,15	0,20	0,21	0,45
850	0,95910	0,14	120	10	1,178	15,10	0,65	0,59	0,83
910	0,95950	0,14	119	5	1,175	15,00	0,33	0,34	0,58
920	0,96010	0,11	150	15	1,175	14,95	1,00	1,04	1,02

hkl	$\sin^2 \Theta$	I/LP	Iobs.:Icorr(LP):	$\log \frac{I}{p}$	$\frac{I}{p}$	A^2	$A^2_{\text{normalized}}$	A	
530	0,47601	0,95	27	13,3	1,248	17,70	0,75	0,78	0,88
550	0,46527	0,99	53	25,2	1,245	17,60	1,49	1,55	1,24
570	0,45949	0,99	0	0	1,244	17,50	0	0	0
540	0,51500	0,98	21	10,3	1,242	17,45	0,59	0,50	0,78
480	0,54576	0,97	84	40,7	1,241	17,40	2,34	2,43	1,56
0100	0,55700	0,97	17	3,7	1,239	17,35	0,21	0,22	0,47
390	0,55764	0,97	10	52,4	1,238	17,30	3,03	3,15	1,77
550	0,55513	0,96	56	25,9	1,235	17,25	1,56	1,52	1,27
570	0,55858	0,96	0		1,235	17,20	0	0	0
1100	0,56883	0,95	72	34,5	1,232	17,15	2,02	2,10	1,45
710	0,58524	0,94	128	60,2	1,232	17,10	3,51	3,53	1,91
720	0,60195	0,92	8	3,7	1,230	17,00	2,18	2,27	1,51
2100	0,60432	0,92	25	11,9	1,228	16,90	0,70	0,73	0,85
650	0,62640	0,88	33	14,5	1,227	16,85	0,86	0,90	0,95
730	0,62980	0,88	0	0	1,225	16,80	0	0	0
490	0,64145	0,87	35	15,7	1,224	16,75	0,94	0,98	0,99
580	0,65223	0,85	0	0	1,222	16,70	0	0	0
3100	0,65347	0,83	72	29,9	1,220	16,65	1,79	1,86	1,35
740	0,66879	0,80	0	0	1,218	16,60	0	0	0
1110	0,68589	0,80	123	49,2	1,215	16,50	2,95	3,08	1,75
570	0,69881	0,75	54	20,5	1,214	16,55	1,24	1,29	1,13
750	0,71892	0,72	0	0	1,213	16,50	0	0	0
2100	0,72129	0,73	8	3	1,212	16,40	0,18	0,19	0,43
4100	0,74528	0,67	50	17	1,211	16,30	1,04	1,08	1,04

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES SIGNES PAR LA MÉTHODE STATISTIQUE

On a utilisé principalement la variante suivante de la méthode statistique qui consiste à comparer deux signes^x. Cette méthode, particulièrement utile en présence de plans de glissement, a déjà été appliquée avec succès à la détermination de la structure de R_2CaO_n ($R = V, Cr, Fe$) décrite dans le groupe $P6mm-D_{2h}^{11}$.

Bien que dans le cas de l'antlérite, il s'agisse du même groupe D_{2h}^{11} (avec un choix d'axes différents correspondant à $P6mm$) les formules^{xxx} ne sont pas directement utilisables car dans R_2CaO_n toutes les positions étaient particulières (4c). Dans l'antlérite nous avons supposé par contre que les atomes se trouvent en position générale.

On procède exactement et avec les mêmes notations que dans la référence^x par les étapes suivantes :

- Normalisation des facteurs de structure observés,
- Linéarisation des facteurs de structure trigonométrique dans le groupe $P6mm$,
- Détermination des moments z_2 et z_4 ,
- Evaluation quantitative des probabilités de signe.

A) LES FACTEURS DE STRUCTURE SONT RENORMALISÉS

Comme cela a été déjà écrit^{xxx} on obtient ainsi les tableaux des facteurs de structure normalisés $A(hko)$ et $A(hk\ell)$.

x) Méthode de détermination des signes relatifs

A.D. JENSEN - Bull. Soc. Cr. Min. 1930 II p.342

xxx) A.D. JENSEN, P. PEARL, G. MAGRAU

Bull. Soc. Cr. Min. 1934, VI, p.350.

VALEURS DE $I_A(hk0)$

$k \backslash h$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0			0,63		1,31		0,49			
1		0,32		1,42	1,41	0,60	1,03	1,91	1,57	0,58
2	0,39	1,09	0,83	1,32	0,90	0,92	0,83	1,51		1,02
3		1,24		0,32	1,24	1,70	0,83		1,06	
4	0,83	0,32	1,26	0,43	0,46	0,36	0,78		0,94	
5		0,87		0,72	1,26	2,11	1,27		1,15	
6	0,83	1,19	1,05	1,50	0,93	1,24	0,95		0,83	
7			0,33	1,74	1,50		1,13	0,34		
8	1,53	0,35	0,57	0,96	1,56		0,76	1,11		
9		1,19		1,77	0,99		1,33			
10	0,47	1,45	0,85	1,36	1,04	0,82				
11		1,75	0,43	0,42	0,34					
12	0,87		1,81	0,62						
13		0,46								

VALEURS DE $IA(hk\ell)$

$k \backslash h$	0	1	2	3	4	5	6	7
0			1,77					
1				0,61		1,33		
2		1,64	0,57	0,93	0,56	0,63		1,13
3	1,27	1,91	0,55	0,50	0,59			
4			1,02	1,11		1,11	2,69	1,42
5	0,30	0,74	0,91	1,63	1,33			
6		1,50	0,90	0,67				
7	0,72			1,99	1,03	2,45		
8		1,04	1,54	1,93		1,23		
9	2,14	1,73		0,32	0,30			
10				1,53				
11	0,56	2,13	0,76	0,34	0,71			
12		0,77	1,07					
13	0,42							

b) DES RELATIONS DE SYMÉTRIE DES FACTEURS DE STRUCTURE $\zeta(hkl)$

1) 1^{re} :

$$(1) \quad \zeta(hkl) = (-1)^{h+k+l} \zeta(h\bar{k}\bar{l}) = (-1)^l \zeta(h\bar{k}l) = (-1)^{h+l} \zeta(hk\bar{l}) = \zeta(h\bar{k}l).$$

La relation fondamentale de linéarisation est :

$$(2) \quad \zeta(hkl) \cdot \zeta(h'k'l') = \zeta(h+h', k+k', l+l') + \zeta(h-h', k-k', l-l') + (-1)^{h'+k'+l'} [\zeta(h+h', -k', l-l') + \zeta(h-h', k+k', l+l')] + (-1)^{l'} [\zeta(h-h', -k', l+l') + \zeta(h+h', k+k', l-l')] + (-1)^{h'+k'} [\zeta(h-h', k+k', l-l') + \zeta(h+h', k-k', l+l')]$$

On en déduit facilement la linéarisation de $\zeta^2(hkl)$ en faisant $h' = -h$, $k' = -k$, $l' = -l$ et de même la linéarisation de $\zeta^2(hko)$, $\zeta^2(hoo)$ et $\zeta^2(oko)$.

Mentionnons pour mémoire que les poids statistiques $p(hkl)$ (= coefficients de $\zeta(ooo)$ dans le second membre linéarisé) sont ainsi trouvés être :

$$(3) \quad p(hkl) = 1 \quad p(hko) = 2 \quad p(hoo) = p(oko) = 4$$

c) ON CALCULE LES MOMENTS.

$$(4) \quad z_n = 12 \varphi^n(Cu) + 4 \varphi^n(S) + 32 \varphi^n(O)$$

dans l'approximation

$$(5) \quad \varphi_j = z_j / (\sum_j z_j^2)^{1/2}$$

où z_j est la charge de l'ion j et $\sum$ est étendue à tous les ions de la maille. Nous trouvons ici ($z_2 = 1$, par définition),

$$z_3 = 0,258, \quad z_4 = 0,0692 \quad (6)$$

D) COMPARAISON DES SIGNES DE REFLEXIONS (h'k'o) et (h''k''o)
dans le groupe Pham

La probabilité $P^{\pm}$ pour que $A(h'k'o)$ et $A(h''k''o)$ aient le même signe est écrite :

$$(7) \quad P^{\pm} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{chir.}$$

On distingue deux cas :

$$\text{Ier) } \underline{h' \neq h''} \quad \underline{k' = k''} \quad (8)$$

On a ^{xx} :

$$(9) \quad X = 2z_h |A(h'k'o) A(h''k'o)| \left[\alpha(h_I) + (-1)^{h'+h''} \alpha(h_2) \right]$$

Ici l'on a abrégé

$$h_I = (h' - h'') / 2 ; h_2 = (h' + h'') / 2$$

$$\alpha(h) = \alpha(h_0) + \alpha(h, I)$$

$$\alpha(h_0) = (-1)^h \sum_k (-1)^k \left[A^2(hk_0) - I \right]$$

$$\alpha(hI) = -(-1)^h \sum_k (-1)^k \left[A^2(hkI) - I \right] \quad (10)$$

Les sommes $\alpha(h_0)$ et $\alpha(hI)$ se calculent facilement en formant des tableaux à double entrée en h et k de $\left[A^2(hkl) - I \right] (-1)^{h+k}$ pour $l = 0$ et $l = I$ et en sommant sur k (Tableaux I et II).

$$\text{2sd) } \underline{h' = h''} \quad \underline{k' \neq k''} \quad (11)$$

On a ici :

$$(12) \quad X = 2z_h \left[\beta(k_I) + (-1)^{h'+h''} \beta(k_2) \right] |A(h'k'o), A(h''k''o)|$$

VALEURS DE $(A^2(hko) - 1)(-1)^{h+k}$

$k \backslash h$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	$\sum_k$
0			-0,35		-0,31		-0,22		1,34		-0,78		-2,5		
1		-0,90	-0,20	0,54	0,90	-0,24	-0,43	-1	0,88	0,41	-1,1	2,08	1	-0,79	1,15
2	-0,60	1,0	-0,23	1,0	0,59	1,0	0,10	0,89	-0,67	1,0	-0,27	0,81	-2,29		6,91
3		1,03	-0,74	-0,90	0,81	-0,48	-1,25	2,03	-0,08	2,15	-0,86	-0,82	-0,62		0,63
4	0,72	-0,99	-0,18	-0,53	-0,79	-0,60	0,14	-1,24	1,43	0,02	-0,08	0,88			-1,34
5		-0,64	0,16	1,89	0,87	3,48	-0,55	1	1	-1	0,32				6,53
6	-0,76	-0,07	-0,23	0,22	-0,39	-0,62	-0,10	-0,29	-0,42	-0,77					-3,43
7		2,65	-1,27	-1,0	1,0	1,0	1,0	-0,88	-0,23						0,27
8	-1,0	-1,48	-1,0	-0,12	-0,12	-0,32	-0,31								-1,35
9		-0,66	-0,04												-0,70
$\sum_h$		-0,08	-4,5	1,10	2,56	1,22	-1,90	0,51	3,41	1,81	-2,61	2,95	3,66	-0,79	

TABLEAU 1

VALEURS DE $[A(hk1) - 1](-1)^{h+k}$

$k \backslash h$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Σ_k
0				-0,62		0,36		0,48		-3,59		0,69		0,82	
1			-1,69	2,67	1	-0,45	-1,25	-1	-0,09	2	1	3,54	0,40	-1	5,13
2	2,12	1	-0,67	0,70	0,4	0,17	-0,18	1	1,39	1	-1	0,42	0,14		6,13
3		-0,63	0,14	-0,75	-0,24	1,82	0,55	2,98	-2,91	-0,33	-1,51	-0,30	1		-0,18
4	-1,0	1,0	-0,69	0,65	-1,0	-2,53	-1,0	-0,17	-1,0	0,35	-1,0	0,50			-5,89
5		0,90	0,53	-1,0	-0,24	-1,0	1,0	4,99	-0,52	-1,0					3,66
6	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	6,23	1,0	-1,0	1,0	-1,0						6,23
7		-1,0	-0,39	-1,0	-1,03	-1,0	1,0	-1,0	1,0						-3,12
8	-1,0	1,0	-1,0	1,0	-1,0	1,0									0
Σ_h		3,27	-4,77	2,65	3,80	-0,63	-0,88	8,28	-3,13	-1,57	-2,51	4,85	1,54	-0,18	

TABLEAU 2

avec :

$$\beta(k) = \beta(k,0) + \beta(k,I) \quad ; \quad k_I = \left(\frac{k' - k''}{2}\right), \quad k_2 = \frac{k' + k''}{2}$$

$$(IB) \quad \beta(k_1) = (-I)^k \sum_h (-I)^h (A^2(hk_1) - I)$$

pour $1 = 0$ ou I

Les valeurs de $\alpha(h)$ et $\beta(k)$ sont données dans les Tableaux III et IV. Les valeurs de $\beta(k)$ sont ici plus grandes que celles des $\alpha(h)$ de sorte que la comparaison des signes de la catégorie 2sd) en est plus facile.

Illustrons l'emploi de la méthode par un exemple:

Comparer $A(h'k''0) = A(2,I2,0)$ aux raies de la même catégorie $A(2,k'',0)$ avec k'' pair.

On forme un Tableau V où dans la première colonne figurent les indices $(2,k'',0)$ et dans la deuxième colonne les $A(2,k'',0)$ correspondant.

Les colonnes suivantes (3 et 4) contiennent les valeurs de k_I et k_2 .

Dans les colonnes (5 et 6) on recopie les valeurs de $\beta(k_I)$ et de $(-I)^{h' + k'} \beta(k_2)$.

Enfin la dernière colonne contient la valeur de X calculé avec les données du Tableau.

Nous n'avons considéré que les valeurs de X dépassant 2.

Pour $X = 2$; on a

$$P^{\infty} = \frac{I}{2} + \frac{I}{2} \operatorname{th} 2 = 0,98$$

On déduit aisément la chaîne de signes :

$$(2,I2) = (2,2) = (2,4) = -(2,6) = (2,I0) = \eta$$

où η est un paramètre à déterminer ($\pm I$)

On construit ainsi un certain nombre de chaînes de signes dépendant de signes paramétriques. Nous avons pu ainsi ajouter à la chaîne précédente les chaînes suivantes :

TABLEAUX DES $\alpha(h)$ ET $\beta(k)$

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha(h,0)$		1,15	6,91	0,63	-1,34	6,53	-3,43	0,27	-1,35	-0,70
$\alpha(h,1)$		-5,13	-6,13	0,18	5,89	-3,66	-6,23	3,42	0,0	
$\alpha(h)$		-3,98	0,78	0,81	4,55	2,87	-9,66	3,69	-1,35	-0,70

k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\beta(k,0)$		-0,08	-4,58	1,10	2,56	1,22	-1,90	0,51	3,41	1,81	-2,61	2,95	3,66	-0,79
$\beta(k,1)$		3,27	-4,77	2,65	3,80	-0,63	0,83	8,28	-3,13	-1,57	-2,51	4,85	1,54	-0,18
$\beta(k)$		3,19	-9,35	3,75	6,36	0,59	-2,72	8,79	0,28	0,24	-5,12	7,80	5,21	-0,97

TABLEAUX 3 et 4

COMPARAISON DES SIGNES DE $A(h'k'i)$ et de $A(h'k''i)$

$$|A(h'k'i)| = |A(2,12,0)| = 1,831$$

$h'k''i$	$A(h'k''0)$	k_1	k_2	$\beta(k_1)$	$^{h+k}_1 \beta(k_2)$	X
200	0,63	6	6	-2,72		
2	0,88	7	5	8,79	0,59	2,1
4	1,26	8	4	0,28	6,36	2,1
6	1,05	9	3	0,24	3,75	
8	0,57	10	2	-5,12	-9,35	-2,1
10	0,85	11	1	7,80	2,37	2,37
12	1,81	12	0			

TABLEAU 5

$$\begin{aligned}
(4,1) &= (8,1) = (8,3) = -(8,5) = (4,3) = -(4,7) = -(4,9) = (4,11) = \alpha \\
(6,5) &= -(6,1) = -(6,9) = \alpha' \\
(3,6) &= -(5,6) = (5,2) = -(3,4) = -(3,10) = \beta \\
(1,10) &= (1,2) = -(1,8) = \beta' \\
(4,8) &= (4,6) = (4,0) = \delta \\
(1,11) &= (1,3) = \theta \\
(5,5) &= (5,3) = \varepsilon \\
(3,7) &= (3,1) = (3,9) = \gamma \\
-(0,4) &= (0,8) = 1
\end{aligned}$$

Les paramètres α, β, γ , etc... sont réduits par la méthode, bien connue, du triple produit ou mieux des triples produits car on admettra une relation entre ces paramètres comme certaine que si elle est vérifiée par plusieurs triples produits de grandes valeurs. C'est ainsi que les relations :

$$\gamma = \varepsilon = \theta = \alpha\beta \quad \alpha' = \alpha \quad \beta = \beta' \quad \eta = \alpha\alpha'$$

ont été vérifiées chacune sur 10 à 20 triples produits pour aboutir finalement aux choix suivant des signes de (h, k) .

$$\begin{aligned}
(4,1) &= (8,1) = (8,3) = -(8,5) = (4,3) = -(4,7) = -(4,9) = (4,11) = \\
(6,5) &= -(6,1) = -(6,9) = \alpha
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(3,6) &= -(5,6) = (5,2) = -(3,4) = -(3,10) = (1,10) = (1,2) = \\
-(1,8) &= \beta
\end{aligned}$$

$$(1,11) = (1,3) = (5,5) = (5,3) = (3,7) = (3,1) = (3,9) = \alpha\beta$$

$$\begin{aligned}
-(0,4) &= (0,8) = (2,12) = (2,2) = (2,4) = -(2,6) = (2,10) = \\
(4,8) &= (4,6) = (4,0) = 1
\end{aligned}$$

Deux signes sont arbitraires. Nous avons choisi $\alpha = 1$ (dans la classe des h pairs, k impairs) et $\beta = 1$ (h impair, k pair) ce qui rime l'origine.

Remarque :

Certains signes des réflexions invariantes sont directement déterminés par la connaissance de $\alpha(h)$ et $\beta(k)$.

Par exemple la probabilité pour que $A(0,2k,0)$ soit positif est donnée par :

$$P^+ = \frac{I}{2} + \frac{I}{2} \tanh x$$

avec

$$x = \sum_j \beta(k) \left| A(0,2k,0) \right|$$

C'est ainsi que l'on déduit que $(0,8,0) = I$ (signe de $\beta(4)$) et que $(0,4,0) = -I$ (signe de $\beta(2)$).

Le lecteur pourrait objecter que les relations des signes entre $(2,12)$; $(2,8)$; $(2,4)$ auraient pu être trouvées grâce à des triples produits avec $(0,4,0)$ et $(0,8,0)$. Le tableau V montre cependant qu'en plus de $\beta(2)$ et $\beta(4)$ nous avons fait intervenir $\beta(7)$, $\beta(10)$, $\beta(11)$ qui correspondent aux signes de $(0,14,0)$ $(0,20,0)$ $(0,22,0)$ non observables parce que en dehors de la sphère de réflexion.

La photo-somme correspondant aux 36 signes connus permet de reconnaître immédiatement les positions des atomes de Cu et en augmentant le contraste d'avoir aussi les atomes de soufre avec une bonne approximation.

CHAPITRE III

CRISTALLOCHIMIE : RESOLUTION DE LA STRUCTURE

Le photo-sommateur de von NIEBU, à cause de son pouvoir de résolution trop faible et à cause du facteur atomique peu important des oxygènes, a donné seulement la projection des cuivres et des soufres sur le plan (a b).

Il fallait donc d'autres informations pour pouvoir résoudre cette structure. Ces informations ont été fournies, principalement, par des considérations isomorphiques avec l'ortho-vanadate de nickel $V_2Ni_3O_8$ et avec la brochantite $SO_4Cu.3Cu(OH)_2$.

L'étude des environnements possibles et les plus fréquents du Cuivre et du soufre, dans différents sels et sulfates de cuivre, a été aussi entreprise. Les distances inter-atomiques S-O et Cu-O ont été répertoriées.

A) ETUDE PAR COMPARAISON

I) Environnement du soufre :

L'étude bibliographique d'une série de sels dans lesquels se trouve le groupement $(SO_4)^{--}$, a montré que le soufre est toujours au centre d'un tétraèdre d'oxygènes plus ou moins déformé et dont les distances S-O sont de l'ordre de 1,50 Å.

a) $Mg SO_4$	2(S - O)	1,52 Å
	2(S - O)	1,55 Å
b) $Ni SO_4$	2(S - O)	1,60 Å
	2(S - O)	1,53 Å
c) $Cu SO_4$	1(S - O)	1,48 Å
	1(S - O)	1,59 Å
	2(S - O)	1,53 Å

d) MgSO_4	$\text{I}(\text{S} - \text{O})$	$1,48 \overset{\circ}{\text{A}}$
	$\text{I}(\text{S} - \text{O})$	$1,52 \overset{\circ}{\text{A}}$
	$2(\text{S} - \text{O})$	$1,41 \overset{\circ}{\text{A}}$
e) $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2(\text{S} - \text{O})$	$1,48 \overset{\circ}{\text{A}}$
	$2(\text{S} - \text{O})$	$1,55 \overset{\circ}{\text{A}}$
f) $\text{Pb}(\text{Hf}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	$\text{I}(\text{S} - \text{O})$	$1,57 \overset{\circ}{\text{A}}$
	$3(\text{S} - \text{O})$	$1,55 \overset{\circ}{\text{A}}$
g) $\text{CuH}_{12}\text{H}_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2(\text{S} - \text{O})$	$1,53 \overset{\circ}{\text{A}}$
	$2(\text{S} - \text{O})$	$1,52 \overset{\circ}{\text{A}}$

Ce sel cristallise dans le système orthorhombique ($\text{Pna}2_1$; $Z = 8$) et possède un paramètre $c = 12,12 \text{ \AA}$, soit environ 2 fois le paramètre c de l'antlérite. La description de ce composé montre que les tétraèdres de soufre possèdent un plan de symétrie parallèle aux axes a , b et un axe d'ordre 2 suivant l'axe b ; en plus 4 tétraèdres "s'empilent" suivant l'axe c .

h) $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3(\text{S} - \text{O})$	$1,45 \overset{\circ}{\text{A}}$
	$\text{I}(\text{S} - \text{O})$	$1,44 \overset{\circ}{\text{A}}$

La brochantite cristallise dans le système monoclinique mais peut être décrite par un changement d'axes cristallins dans le système orthorhombique. Ce minéral possède un paramètre $c = 6,02 \text{ \AA}$, qui est le même que celui de l'antlérite. Les tétraèdres sont orientés de la même façon que précédemment et 2 tétraèdres de soufre pourraient "s'empiler" suivant l'axe c .

Il serait possible de donner encore de nombreux exemples, mais il peut être dit d'une façon presque générale que tous les sels possédant un groupement $(\text{SO}_4)^{--}$, possèdent des arrangements similaires quant à l'environnement du soufre.

2) Environnement du cuivre

L'étude bibliographique de quelques composés et sels minéraux comprenant du cuivre, a montré que le cuivre se situe généralement au centre d'un octaèdre d'oxygènes et d'OH plus ou moins déformé.

- Description de l'octaèdre

Quatre oxygènes et OH forment un "carré", au centre duquel se trouve le cuivre. Les distances Cu - O et Cu - OH sont alors de l'ordre de 2 Å. Il est convenu d'appeler "bras courts" de telles liaisons.

Les deux autres atomes (oxygènes ou OH) sont situés de part et d'autre de ce carré, dans des directions légèrement inclinées par rapport à la normale de ce carré. Les distances du cuivre à ces deux atomes sont très variables et en général supérieures à 2 Å. Il est convenu d'appeler "bras longs" de telles liaisons.

- Chaînes de cuivre

Dans de nombreux composés, il a été trouvé que les cuivres formaient des chaînes infinies dans une direction. Quand les distances entre cuivres sont de l'ordre de 3 Å la liaison entre ces cuivres se fait par l'intermédiaire des oxygènes ou des OH des "bras courts".

A titre d'exemple, il est donné des projections de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Pb}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3$ (Azurite), $\text{SO}_4 \cdot \text{Cu}$, $3\text{Cu}(\text{OH})_2$, qui montrent un tel entourage.

Il apparaît donc que ces carrés sont constitués, dans les sels considérés, soit par 4 oxygènes, soit par 2 oxygènes et 2 OH. D'autre part, les "bras longs" sont terminés soit par des oxygènes, soit par des OH selon le composé.

Remarque :

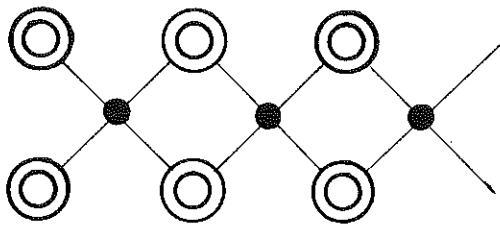
La liaison entre cuivre d'une même chaîne n'est plus identique à la précédente lorsque la formule chimique comporte des molécules H_2O .



PROJECTIONS MONTRANT LE CARRE ENTOURANT LE CUIVRE DANS

28

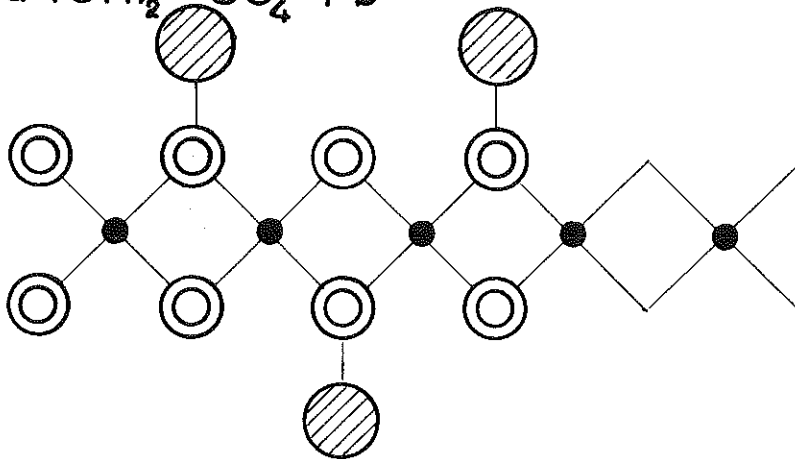
°) $\text{Cu}(\text{OH})_2$



● Cu

○ OH

°) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{SO}_4 \text{Pb}$

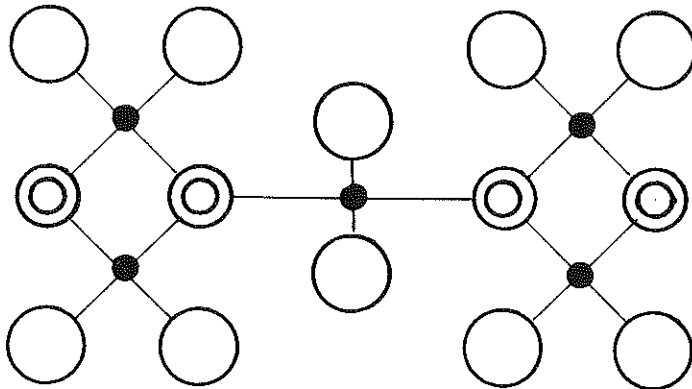


● Cu

○ OH

▨ Pb

°) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2 \text{CO}_3$ (Azurite)

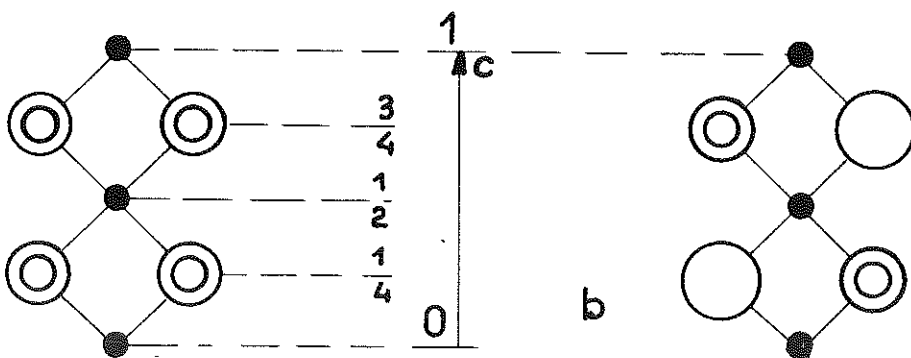


● Cu

○ O

○ OH

°) $\text{SO}_4 \text{Cu}, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Brochantite)



● Cu

○ OH

○ O

- La brochantite

Une description spéciale de la brochantite est intéressante car sa parenté avec l'antlérinite est très grande.

Il existe une analogie de formule chimique SO_4Cu , $3\text{Cu}(\text{OH})_2$ et surtout la brochantite et l'antlérinite ont un même paramètre c. Les cuivres sont disposés suivant des chaînes parallèles à l'axe c et sont distants de 3 Å l'un de l'autre.

Les plans des carrés sont tous parallèles à l'axe c, mais les carrés appartenant à des chaînes de cuivre différentes ne sont pas parallèles.

Ces carrés sont constitués comme l'indique le schéma. A des atomes de cuivres qui ne sont pas équivalents correspondent des entourages différents. Quand les deux chaînes de cuivre sont proches l'une de l'autre, l'oxygène ou le OH du "bras court" de l'un des cuivres appartient au "bras long" du cuivre de l'autre chaîne. Quand il existe des "espaces vides" entre chaîne de cuivre la liaison s'effectue en quelque sorte par le soufre.

3) Correspondance entre l'orthovanadate de nickel et l'antlérinite

Cette correspondance est d'ailleurs à la base de l'entreprise de résolution de cette structure.

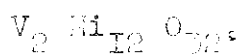
a) Analogie de maille

L'orthovanadate de nickel cristallise dans le système orthorhombique avec la maille suivante :

	a	b	c
$(\text{VO}_4)_2 \text{Ni}_3$	8,24 Å	11,39 Å	5,915 Å
$(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \text{Cu}_3$	8,23 Å	11,99 Å	6,02 Å

b) Analogie de formule chimique

Elle apparaît premièrement dans l'écriture chimique. La maille élémentaire de ce composé comporte 4 unités, soit



D'autre part le vanadium occupe des sites tétraédriques avec une distance $V - O = 1,50 \text{ \AA}$, et le nickel des sites octaédriques.

Les rayons ioniques des différents atomes sont du même ordre de grandeur.

D'après Goldschmidt, les rayons ioniques de Ni^{2+} et Cu^{2+} sont :

$$r(Ni^{2+}) = 0,73$$

$$r(Cu^{2+}) = 0,85 \text{ ? (légèrement inférieur)}$$

La correspondance suivante peut donc être faite

Vanadate de Nickel

12 Ni

4 V

16 O

4 V

16 O

Antilérite

12 Cu

4 Ni

16 O

4 $\square$ ($\square$ = lacune)

16 OH

Les 16 OH de l'antilérite doivent former 4 tétraèdres vides, correspondant aux 4 tétraèdres d'oxygènes du vanadium.

Il faut aussi que tous ces tétraèdres n'aient aucun atome en commun.

De cette manière une correspondance complète est réalisée entre ces deux composés. Cette correspondance n'est pas artificielle, car il a été mis en évidence, par ailleurs, (thèse de Jean-Claude de Lencqes-Cohen-Addad) l'existence de tétraèdres d'oxygènes à l'intérieur desquels se situaient les hydrogènes. Une étude par résonance magnétique et diffraction neutronique pourrait être intéressante. La localisation des hydrogènes que les RX sont incapables de voir, serait ainsi faite.

c) Description sommaire de la structure.

Comme dans la brochantite, des nickels distants environ de 3 Å forment des chaînes le long de l'axe c.

Les plans des carrés d'oxygènes sont tous parallèles aux axes c et b.

Quand deux chaînes de nickel sont voisines, la liaison entre nickels s'effectue au moyen d'un oxygène "bras court" de deux nickels "bras long" du nickel de l'autre chaîne.

Quand il existe un "espace vide" entre chaînes de nickel le vanadium sert de lien.

Tous les atomes sont approximativement dans des plans de côtes 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$.

D'autre part, comme en fait, ce sont les oxygènes qui tendent à imposer les dimensions de la maille, il est à noter que, sur des lignes parallèles à l'axe b, se trouvent 4 oxygènes et que sur des lignes parallèles à l'axe a, se trouvent 2 oxygènes.

4) Conclusion

L'idée dominante pour la résolution de la structure de l'antlérinite est donc^{sa} presque isomorphe avec la brochantite et le vanadate de nickel.

- Avec la brochantite il existe une analogie presque parfaite selon l'axe c ; c'est-à-dire des chaînes de cuivres infinies selon cette direction, et des tétraèdres orientés, comme il a été vu précédemment.

Quant aux distances S - O, il est préférable de se tenir à une valeur moyenne de 1,50 Å pour l'antlérinite. Cette valeur est plus grande que celles rencontrées dans la brochantite, mais les dimensions de mailles ne sont pas aussi comparables.

Pour les distances Cu-O, Cu-OH, du carré, elles ont été prises égales à 2 Å, valeurs rencontrées dans tous les composés, brochantite comprise.

Aucune hypothèse ne peut être faite sur les distances Cu-O, Cu-OH des "grands bras".

- Avec le vanadate de nickel il existe une analogie de position dans la maille. Il faut déterminer des tétraèdres d'oxygène entourant le soufre et des tétraèdres d'oxygènes vides.

De plus, à cause de l'analogie de maille et de l'analogie chimique il faut déterminer, puisque les positions des Ni et Cu d'une part, V et S d'autre part sont différents en projection, les mêmes enchaînements spatiaux, et principes structuraux.

2. PROBLEME PROPOSE A L'ETUDE

I) Méthode de résolution

Le photo-sémateur donne la projection des sources sur (a b), aucune ambiguïté n'est possible pour leurs côtes. Les 2 sources sont en position 4 c, seule compatible avec le groupe d'espace 2/m : de c

$$4(c) \quad 0 \quad x = 0,54 \quad y = 0,15 \quad z = 1,15$$

La première difficulté rencontrée a été de placer le côté les 12 cuivres. Le groupe d'espace donne, en effet, plusieurs possibilités. Après de longs tâtonnements, il a été choisi une position 4(d) et 4(c).

Une fois les cuivres placés en position 4(c), le côté des cuivres en position 4(d) est immédiate. Le effet la différence de côté entre 2 cuivres voisins, appartenant à deux chaînes différentes, doit être $\frac{1}{2}c$, pour respecter l'isomorphie avec la brochantite et le vanadate de nickel.

Au début de l'étude de cette structure, les positions 4(a), 4(b) ont été essayées et il a été absolument impossible de réaliser une structure répondant aux règles énoncées au paragraphe précédent.

Les positions des cuivres sont donc :

4(c)	Cu_I	$x = 0$	$y = 0$	$z = \frac{1}{4}$
8(d)	Cu_2	$x = 0,226$	$y = 0,375$	$z = 0$

(Les valeurs de x et y sont données par rapport à l'origine marquée sur la figure).

La résolution de la structure est maintenant pratiquement terminée.

O_I doit se placer de façon que la distance $\text{SO}_I = 1,50 \text{ \AA}$ et que Cu_2O_I soit un "bras court". Les deux cercles de centre S, de rayon $1,5 \text{ \AA}$ et de centre Cu_2 de rayon $1,33 \text{ \AA}$, définissent une petite zone dans laquelle doit se trouver O_I .

En effet, O_I et Cu_2 se trouvent à des côtes qui diffèrent de $\frac{1}{4}$, donc Cu_2O_I en projection vaut $1,33 \text{ \AA}$.

Les positions de O_I sont donc :

4(c)	O_I	$x \approx 0,23$	$y \approx 0,24$	$z = \frac{1}{4}$
------	--------------	------------------	------------------	-------------------

L'achèvement du tétraèdre d'oxygènes entourant le soufre (en supposant qu'il est à peu près régulier) donne les positions de O_2 et O_3 .

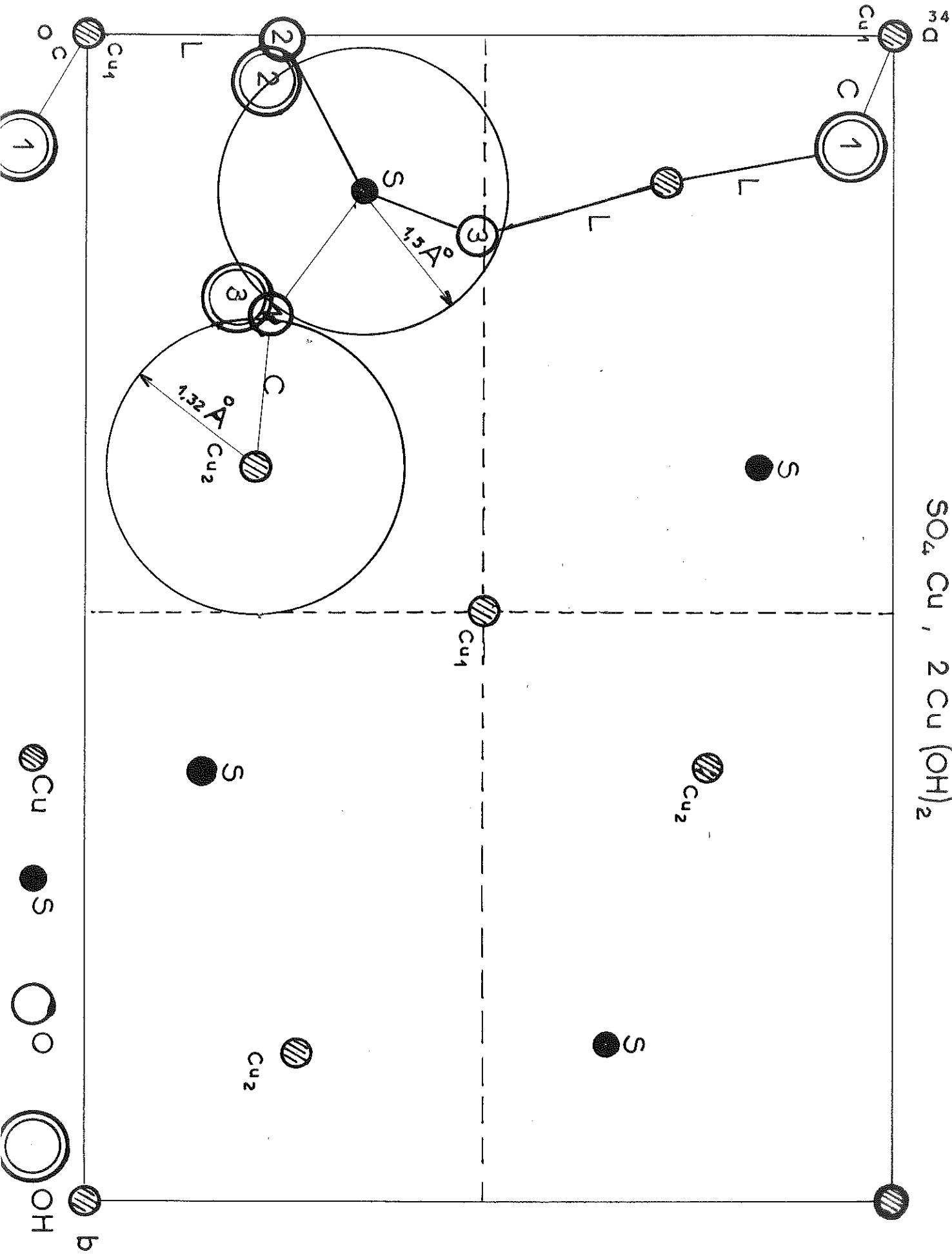
Pour O_2 , il faut une position d'ordre 4 et pour O_3 une position d'ordre 8, car pour avoir des tétraèdres orientés comme le vanadate de nickel, 2 O_3 doivent avoir une différence de côte de $\frac{1}{2}$.

Les positions de O_2 et O_3 sont donc :

4(c)	O_2	$x \approx 0,24$	$y \approx 0,1$	$z = \frac{1}{4}$
8(d)	O_3	$x \approx 0,48$	$y \approx 0,14$	$z \approx 0$

Remarque :

Puisqu'il y a une certaine latitude sur l'emplacement de O_I , le positionnement des oxygènes est fait de façon à avoir 4 oxygènes suivant une parallèle à l'axe b .



OH_2 et OH_3 se placent automatiquement au dessus de O_2 et O_1 à des côtes $z = \frac{3}{4}$. Ce sont 2 positions 4(c).

$$4(c) \quad \text{OH}_2 \quad x \simeq 0,24 \quad y \simeq 0,1 \quad z = \frac{3}{4}$$

$$4(c) \quad \text{OH}_3 \quad x \simeq 0,23 \quad y \simeq 0,24 \quad z = \frac{3}{4}$$

OH_1 a par raison de symétrie une position d'ordre 2 et se place par symétrie :

$$3(d) \quad \text{OH}_1 \quad x \simeq 0,093 \quad y \simeq 0,1 \quad z \simeq 0$$

Remarques :

1) Les valeurs indiquées pour les différents paramètres ont été obtenues par tâtonnements successifs de façon à obtenir des résultats aussi proches que possible de ceux donnés dans la littérature.

2) Tout se ramène finalement pour les OH 4(c) et les O 4(c) à deux positions 3(d), puisqu'on ne peut pas les différencier. C'est ce qui a été fait pour le calcul du facteur de véracité.

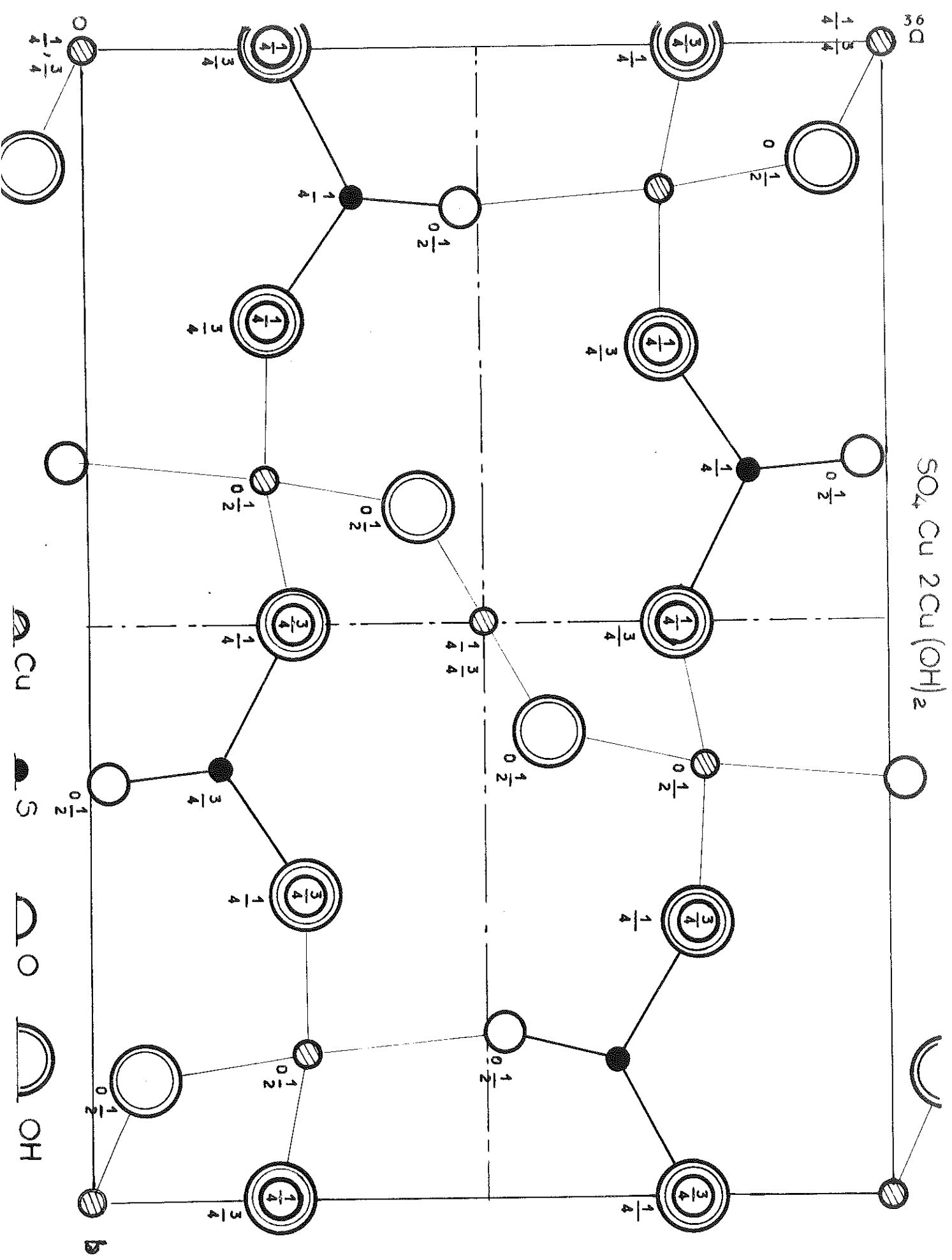
3) Le calcul du facteur de véracité a été effectué pour les raies (p i) et (i p). Il doit être nécessairement inférieur pour les raies (p p) et (i i) car les contributions des cuivres en position spéciales l'améliore.

La correction de Höln sur le facteur atomique du cuivre a été faite pour le calcul de R.

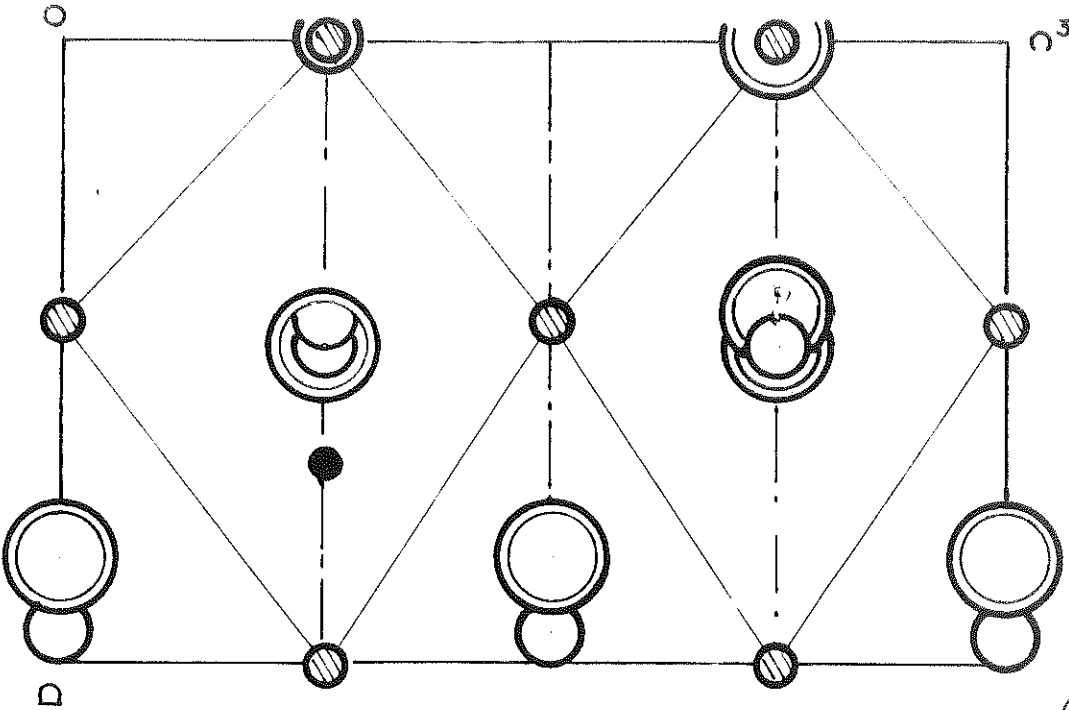
$$R = \frac{F_{\text{obs.}} - F_{\text{cal.}}}{F_{\text{obs.}}} = 0,41.$$

La valeur de R, quoique élevée, montre que les positions données sont acceptables. Le raffinement devrait donc être convergent.

$\text{SO}_4 \text{ Cu } 2\text{Cu}(\text{OH})_2$

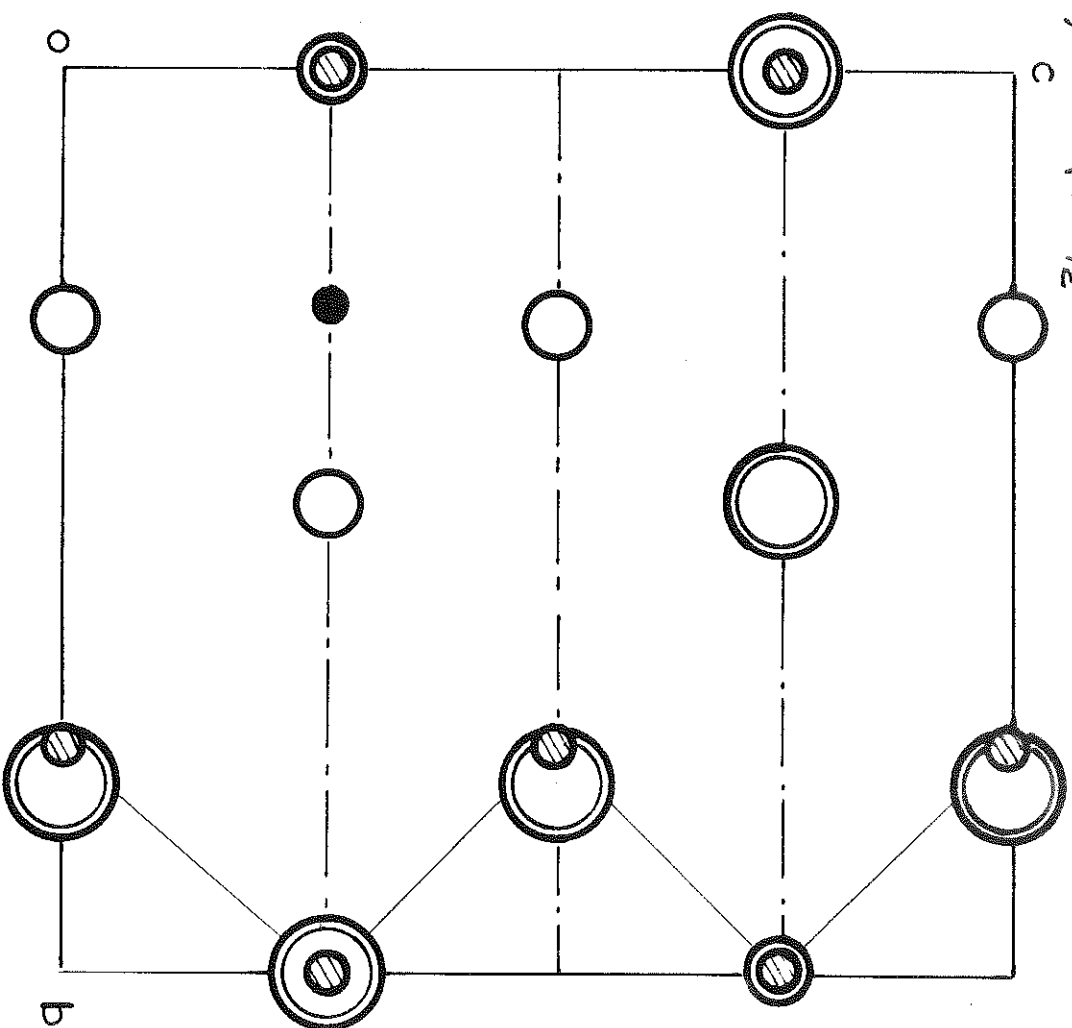


C³⁷



Projection sur ac de l'unité
asymétrique

$SO_4 Cu, 2Cu(OH)_2$



Projection sur cb de l'unité
asymétrique

On remarque sur les projections, les chaînes de cuivre et leur liaisons différentes

TABLEAU DES PARAMETRES (avant raffinement)

	X	Y	Z
4 c Cu ₁	0	0	0,250
3 d Cu ₂	0,274	0,125	0
4 c S	0,16	0,37	0,250
4 c O ₁	0,27	0,26	0,250
4 c O ₂	0,26	0,50	0,250
3 d O ₃	0,02	0,36	0
3 d OH ₁	0,07	0,10	0
4 c OH ₂	0,26	0	0,250
4 c OH ₃	0,77	0,76	0,250

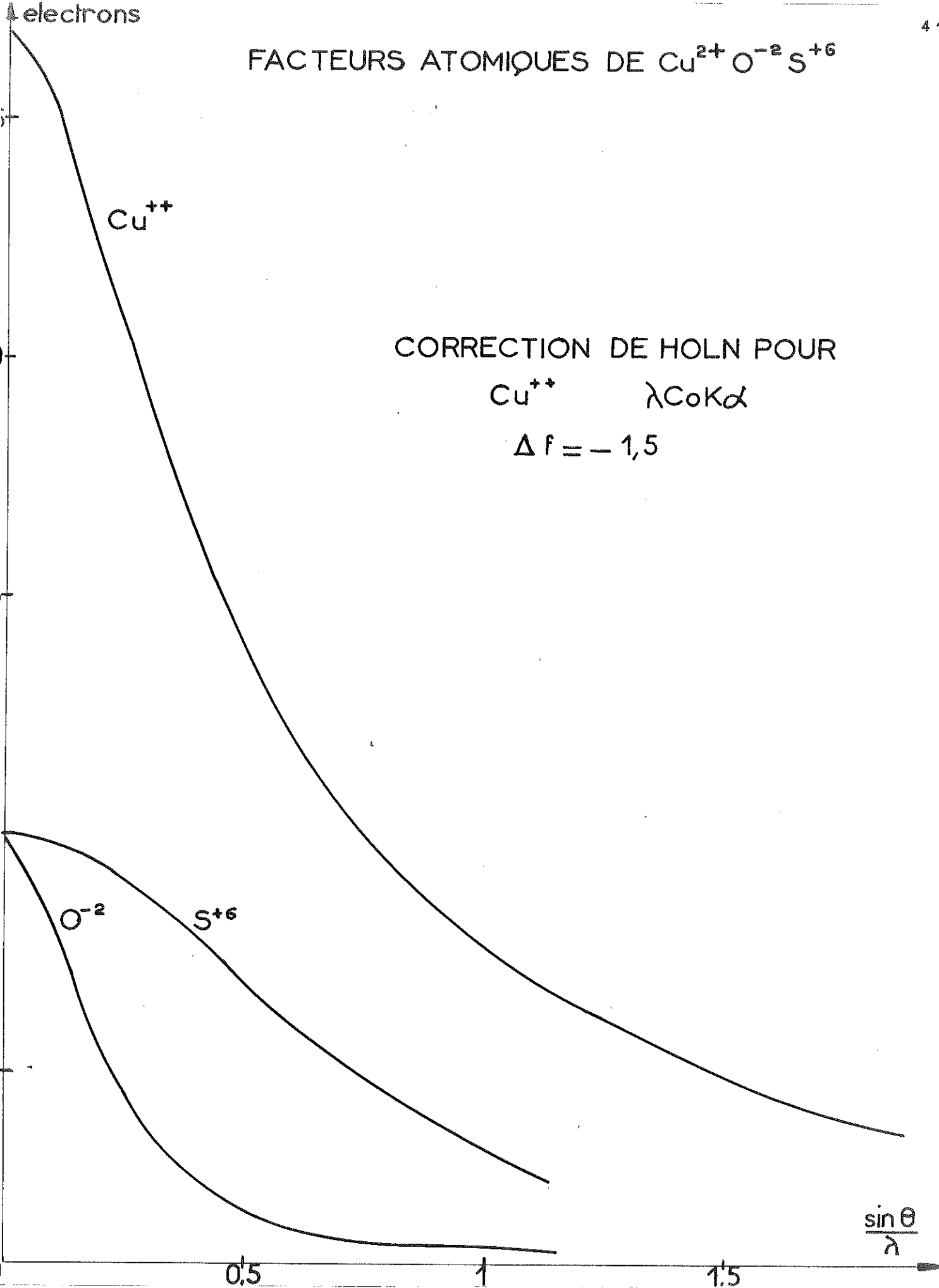
TABLEAU DES PARAMETRES (apres raffinement)

	X	Y	Z
4(c) Cu ₁	0,004	0,002	0,250
3(d) Cu ₂	0,290	0,125	0,005
4(c) S	0,130	0,362	0,250
4(c) O ₁	0,253	0,273	0,250
4(c) O ₂	0,203	0,473	0,250
3(d) O ₃	0,025	0,346	0,046
3(d) OH ₁	0,053	0,104	0,516
4(c) OH ₂	0,233	0,017	0,250
4(c) OH ₃	0,635	0,775	0,250

CALCUL DU FACTEUR DE VERACITE AU 1^{er} STADE DE
RESOLUTION DE LA STRUCTURE POUR LES RAIES $h+k=2n+1$

hk	Aobs	Acal	Aob - Acal	hk	Aobs	Acal	Aob - Acal
12	1,09	1,76	0,65	29	0	0	0
21	0	0,23	0,23	65	1,27	0,85	0,42
23	0	0,2	0,2	110	1,45	1,26	0,19
14	0,32	0,46	0,14	72	-1,51	-0,34	1,17
25	0	0,49	0,49	49	0,99	0,93	0,06
41	1,41	1,21	0,21	58	0	0,17	0,17
34	0,43	0,28	0,17	310	-1,36	-1,46	0,1
16	-1,19	-1,32	0,13	74	0	0	0
32	-1,32	-2,9	1,38	67	1,13	0,88	0,25
43	1,24	1,13	0,11	211	-0,43	-0,3	0,13
36	1,50	2,01	0,51	831	1,57	1,18	0,39
52	0,92	1,21	0,29	76	0	0,4	0,4
27	0,33	0,26	0,07	833	1,06	0,9	0,16
45	-1,26	-0,62	0,64	112	0	0	0
18	0,35	0,11	0,24	510	0,82	1,10	0,32
54	0,36	0,14	0,22	411	0,34	0,62	0,28
61	1,03	0,62	0,41	69	-1,33	-1,41	0,08
47	-1,50	-0,87	0,63	835	-1,15	-2,24	1,09
38	0,96	0,45	0,51	312	0,62	0,14	0,48
63	-0,88	-1,15	0,53				
56	-1,24	-1,21	0,03				

R = 0,41

FACTEURS ATOMIQUES DE $\text{Cu}^{2+} \text{O}^{-2} \text{S}^{+6}$ 

CHAPITRE IV

CONCLUSION

La structure de l'antlérîte $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ est analogue à celle du vanadate de nickel $\text{V}_2\text{Ni}_2\text{O}_8$, comme l'a prouvé le facteur de véracité.

D'ailleurs, au moment où le raffinement de la structure allait être entrepris, nous avons eu connaissance d'un travail de Araki, qui corrobore nos résultats.

Il est à noter que les moyens mis en oeuvre par Araki sont totalement différents des nôtres. L'auteur localise les atomes de cuivre par projection de Patterson et les autres atomes par projection de Bourrier à la machine électronique ; les différences obtenues pour les paramètres ne sont pourtant que de quelques centièmes.

La méthode, que nous avons employée est moins générale, mais s'adapte quand même bien à la résolution de la structure de l'antlérîte. Les signes de facteurs de structure ont été obtenus par la statistique. La statistique donne sensiblement les mêmes informations que la projection de Patterson, mais est d'un emploi plus aisé et ne nécessite pas de moyens coûteux. Les autres informations nécessaires ont été données par les considérations cristallo-chimiques qui ont été développées au chapitre précédent.

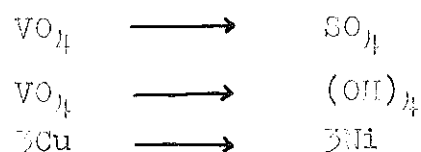
En écrivant la formule du vanadate de nickel sous la forme $2(\text{VO}_4)\text{Ni}_2$, mettant en évidence le groupement tétraédrique (VO_4) et celle de l'antlérîte sous la forme analogue $(\text{SO}_4)(\text{OH})_2\text{Cu}$, on reconnaît une analogie à la condition d'admettre que les groupements (OH) puissent former un tétraèdre vide. Cette analogie a été démontrée.

Une continuation de ce travail par l'étude de l'antlérîte à la diffraction neutronique et au moyen de la résonance magnétique pourrait être envisagée.

La localisation des hydrogènes, impossible à déceler au moyen des rayons X, serait ainsi faite.

L'existence de tétraèdres $(OH)_4$ "vides" va d'ailleurs être prouvée dans une thèse simultanée qui sera soutenue par Mme Cohen-Addad où les 4 atomes d'hydrogènes du groupement $(OH)_4$ d'un hydro-grenat $Al_2Ca_3(OH)_4$ se trouvent à l'intérieur d'un tétraèdre d'oxygènes les 4 protons H^+ remplaçant le cation Li^{++} .

En résumé, on peut passer de la structure du vanadate de nickel à celle de l'antlérite par l'ensemble des substitutions suivantes :



La méthode employée nous suggère aussi une continuation de ce travail par remplacement du cuivre au moyen d'atomes de la série des métaux de transition et par remplacement du groupement $(SO_4)^{--}$ par l'iode, le chlore..., $(NO_3)^-$, etc...

Nous devons trouver des sels non seulement isomorphes de l'antlérite, mais aussi de la brochantite, de la langite $SO_4Cu.3Cu(OH)_2.H_2O$ et de l'atacamite $Cl_2.6Cu(OH)$.

Une étude systématique de tous ces composés pourrait être envisagée.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

- Radiocristallographie - GUINIER
- Tables Internationales
- Structure Reports (vol. I2, I3, I4, I5)
- DANA'S System of Mineralogy (vol. II)
- Interatomic distances
- Hand Buch der Physik (vol. XXXII)

CHAPITRE II

- Méthode de détermination des signes statistiques
E.F. BERTAUT - Bull. Soc. Fr. Min. 1956, 79, p.399
- E.F. BERTAUT, P. BLUM, G. MAGNANO - Bull. Soc. Fr. Min. 1956, 79, p.536
- Tables de linéarisation des produits et puissances des facteurs de structure - E.F. BERTAUT, J. DUELO

CHAPITRE III

- Die Kristallchemie des Kupfers . J. Zemann .
Fortschr Miner. 39, I p.59-68
- Die Kristallstruktur von CHALCOPHIT. von GATTOW
Acta Cryst. (1958) vol. II, p.377
- Neubestimmung der Kristallstruktur von AZURIT, von
G. GATTOW und J. ZEMANN - Acta Cryst. (1958)
vol. II p. 866
- The crystal structure of Aniléríte - ARAMI
Mineral Journal Japan 1961, vol. 1°4 p.223-235
- La structure cristalline du Vanadate de Nickel -
A. DUREL et E.F. BERTAUT C.R. Soc. Fr. Phys. 1, p. 1
- La Struttura della Brachantite CoCo -
Mazzi 1959 per di Mineralogia 23, p.III