

THESE

présentée

à la FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

le grade de DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Jean VICAT

Sujet :

"ETUDE DE QUELQUES BORATES DE STRUCTURE DOLOMIE"

Soutenue le 19 Octobre 1967 devant la commission d'examen :

MM. J. BESSON	Président
E.F. BERTAUT	} Examineurs
C. DEPORTES	
Mme S. ALEONARD	

LISTE DES PROFESSEURS

DOVENS HONORAIRES : M. MORET
M. WEIL

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

M. NEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique
HEILMANN R.	Chaire de Chimie	BESSON J.	Chaire de Chimie
KRAYTCHENK J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	BLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques
CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	MICHEL R.	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie
CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale
WEIL L.	Chaire de Thermodynamique	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotech.
FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	YOCCOZ J.	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
KUNTZMANN I.	Chaire de Mathématiques Appliquées	DECELMAS J.	Chaire de Géologie Générale
BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARBIER J.C.	Chaire de Physique
OZENDA P.	Chaire de Botanique	GUYLE-BODIN M.	Chaire d'Electronique
FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	ARNAUD P.	Chaire de Chimie M.P.C.
KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques M.P.C.	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
HOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	BARNHOUT F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. GALVANI O.	Mathématiques	PAUTHENET R.	Electrotechnique
REULOS R.	Théorie des Champs	BARJON P.	Physique Nucléaire
AYANT Y.	Physique Approfondie	SILBER R.	Mécanique des Fluides
GALLISSOT	Mathématiques	DREYFUS B.	Thermodynamique
Mlle LUTZ E.	Mathématiques	KLEIN J.	Mathématiques
BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
LLIBOUTRY L.	Géophysique	BRISSONNEAU P.	Physique
GERBER R.	Mathématiques	Mme KOFLER L.	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. GIDON P.	Géologie et Minéralogie	ANGLES-d'AURIAC	Mécanique des Fluides	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
GIRAUD P.	Géologie	DUCROS P.	Minéralogie Cristallogra.	ROBERT A.	Chimie Papetière
PERRET R.	Servomécanisme	GLENAT R.	Chimie	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie	LACAZE A.	Thermodynamique	BONNET G.	Electronique
Mme SOUTIF J.	Physique	BARRA J.	Mathématiques Appliquées	CAQUIS G.	Chimie Générale
COHEN J.	Electrotechnique	COUMES A.	Electronique	BONNETIER L.	Chimie Minérale
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides	DEGRANGE C.	Zoologie	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées	PEBAY PEROULA	Physique		

PROFESSEURS ASSOCIES

M. LAPP-ZINN	Botanique	PARTHE E.	Physique du Solide
AMAR H.	Physique du Solide	MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES

M. DODU J.	Mécanique des Fluides	DES RE P.	Chimie S.C.P.N.	SOHM J.C.	Electrochimie
HACQUES G.	Calcul Numérique	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.	ZADWORNY F.	Electronique
LAUCIA R.	Physique Automatique	VALENTIN P.	Physique M.P.C.	DURAND F.	Chimie Physique
Mme KAHANE J.	Physique	BERTRANDIAS JP.	Mathématiques Appliquées	CARLIER G.	Biologie Végétale
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique		T.M.P.	AUBERT G.	Physique M.P.C.
DESPORTES C.	Chimie	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
Mme BOUCHE L.	Mathématiques		T.M.P.	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures	CHIBON P.	Biologie Animale
Mme BONNIER M.J.	Chimie	PAYAN J.J.	Mathématiques	IDELMAN S.	Physiologie Animale
KAHANE A.	Physique Générale	Mme BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.	BLOCH D.	Electrotechnique
DOLIQUE J.M.	Electronique	LONGQUEU J.P.	Physique	BRUGEL L.	I. U. T.
BRIERE G.	Physique M.P.C.	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées	SIBILLE R.	I. U. T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. RADELLI L.	Géologie	SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides	YAMADA O.	Physique du Solide
KEYSTON J.	Thermodynamique	CHEEKE J.	Thermodynamique	WITROWSKI A.	Physique Générale
WAKIYAMA T.	Physique du Solide				

Je tiens à exprimer ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur Néel qui a bien voulu m'accueillir dans son groupe de laboratoires.

Je remercie Monsieur E.F. Bertaut, Directeur Scientifique au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur Besson et à Monsieur Deportes, Maître de Conférences, qui ont bien voulu être membres de mon Jury.

Que Madame Aléonard, Maître de Recherches au C.N.R.S., trouve ici l'expression de mon affectueuse reconnaissance pour l'aide constante, précise et efficace qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail.

Je remercie aussi Monsieur Durif, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour tous les conseils qu'il m'a donnés.

Je tiens à remercier également tous les chercheurs et techniciens du laboratoire de Rayons X qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

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

La dolomie, carbonate double de calcium et de magnésium, de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ cristallise dans le système rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3} - (C_{3i}^2)$. Sa maille élémentaire contient une molécule et a pour paramètres : $a_{\text{rh}} = 6,0154 \text{ \AA}$, $\alpha = 47^\circ 66'$ (paramètres de la maille triple hexagonale : $a_{\text{hex}} = 4,8079 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 16,010 \text{ \AA}$) (1).

Dans le groupe d'espace $R\bar{3}$, les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et C^{4+} sont situés sur l'axe ternaire, avec la répartition suivante (2) :

1 Ca^{2+} dans le site 1(a), de coordonnées 0 0 0
 1 Mg^{2+} dans le site 1(b), " " " $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
 2 C^{4+} dans les sites 2(c), de coordonnées $\pm (x \ x \ x)$,
 avec $x = \frac{1}{4}$.

Les 6 ions O^{2-} occupent les sites 6(f), de coordonnées $\pm (x \ y \ z, z \ x \ y, y \ z \ x)$ avec $x \neq \frac{1}{2}$, $y \neq 0$, $z \neq \frac{1}{4}$.

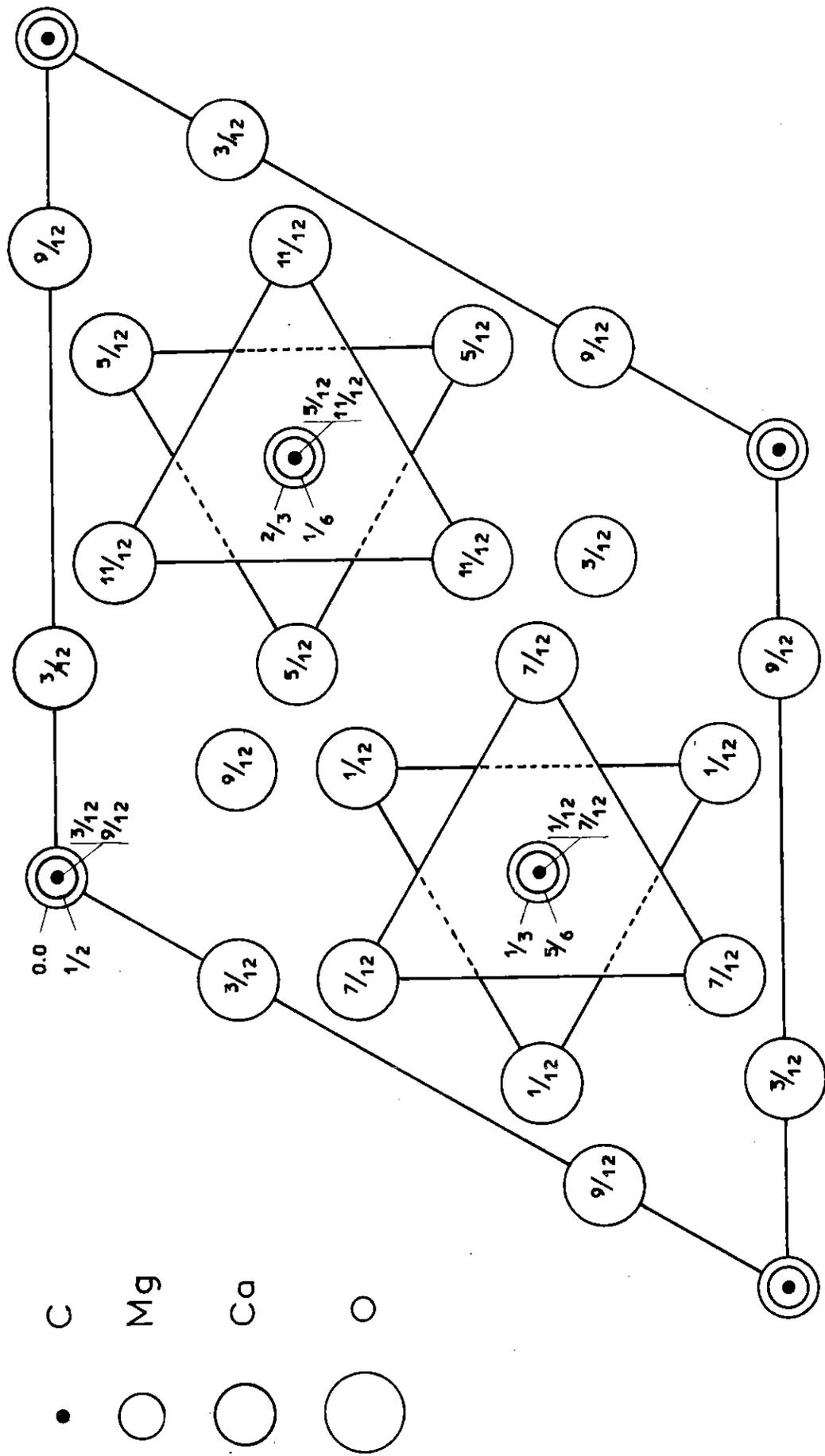
Ce qui se traduit, dans la maille hexagonale, par :

3 Ca^{2+} en 3(a), de coordonnées 0 0 0 (+ translations $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$)
 3 Mg^{2+} en 3(b), " " " 0 0 $\frac{1}{2}$ (——— id. ———)
 6 C^{4+} en 6(c), " " " $\pm(0 \ 0 \ z)$ (——— id. ———)
 avec $z = \frac{1}{4}$

18 O^{2-} en 18(f), " " " $\pm (x, y, z ; \bar{y}, x-y, z ; y-x, \bar{x}, z)$
 (+ translations) avec $x \neq \frac{1}{4}$, $y \neq 0$, $z \neq \frac{1}{4}$.

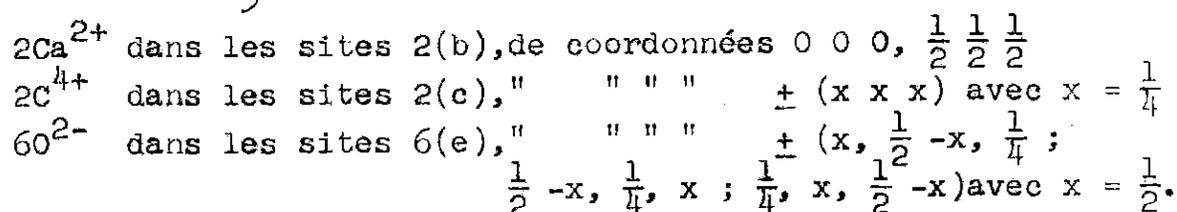
Trois atomes d'oxygène forment un triangle équilatéral, perpendiculaire à l'axe $\bar{3}$, et au centre duquel se trouve l'atome de carbone.

Projection (001) de la dolomie $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$



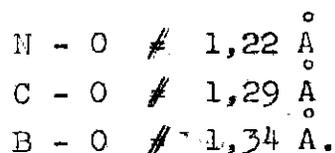
La structure est caractérisée par une succession de plans parallèles, constitués alternativement par les ions : $\text{Ca}^{2+} - (\text{CO}_3)^{2-} - \text{Mg}^{2+} - (\text{CO}_3)^{2-} - \text{Ca}^{2+} - (\text{CO}_3)^{2-} - \dots$, les triangles $(\text{CO}_3)^{2-}$ de deux plans consécutifs ayant tourné de 60° autour de l'axe ternaire. La projection de la maille triple hexagonale suivant l'axe $\bar{3}$ (c'est-à-dire sur le plan $(0\ 0\ 1)$ de la maille hexagonale), est représentée sur la figure 1.

Il nous faut remarquer que cette structure correspond en fait à une surstructure de la structure calcite (groupe d'espace $R\bar{3}c$). En effet la maille élémentaire rhomboédrique de CaCO_3 contient :



La structure dolomie correspond à l'établissement d'un ordre 1/1 entre les atomes Ca et Mg, sur les sites 2(b) de la calcite.

La dolomie et la calcite sont donc caractérisées par des ions complexes $(\text{CO}_3)^{2-}$ plans et triangulaires. En 1931, Goldschmidt et Hauptmann⁽³⁾ signalaient l'analogie entre les carbonates, les nitrates et les borates : en particulier, possèdent la structure calcite : le nitrate LiNO_3 , les borates ScBO_3 , InBO_3 , etc... Ces composés contiennent en effet, eux aussi, des ions triangulaires $(\text{XO}_3)^{X-}$, caractérisés par des distances X-O voisines, soit :



Aussi n'est-il pas surprenant que la nordenskiöldine, de formule $\text{SnCa}(\text{BO}_3)_2$, étudiée en 1934 par Ehrenberg et Rhamdor (4), ait la structure dolomie avec la répartition suivante, dans la maille hexagonale :

- 3 Ca dans les sites 3(a)
- 3 Sn " " " 3(b)
- 6 B " " " 6(c)
- 18 O " " " 18(f).

A notre connaissance, ce borate était jusqu'ici le seul signalé comme possédant cette structure (x).

Dans ce travail, nous avons cherché à en préparer d'autres, en substituant :

- soit un autre ion bivalent à l'ion Ca^{2+} , d'où l'étude des borates de formule $\text{SnMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$,
- soit un autre ion tétravalent à l'ion Sn^{4+} : nous avons étudié les borates $\text{TiMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$,
- soit un ion trivalent à chacun des deux ions Ca^{2+} et Sn^{4+} : nous nous sommes limités à l'étude des borates $\text{Me}^{\text{III}}(\text{r}(\text{BO}_3)_2)_2$, Me^{III} pouvant être soit un métal de transition, soit une terre rare.

(x) : En fait, simultanément à la publication de ce travail (5), paraissait celle de Diman et Nekrasov (6) qui signalaient l'obtention de borates $\text{SnMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ possédant la structure dolomie, avec $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$ et Ba . Mais leur travail ne comprend aucune étude cristallographique approfondie.

CHAPITRE I

ETUDE DES BORATES $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$

Comme nous le verrons, nous avons pu préparer plusieurs borates $\text{SnMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ possédant la structure dolomie avec des ions Me^{2+} de rayon variant de 0,66 Å (Mg^{2+}) à 1,34 Å (Ba^{2+}). Par contre, si l'on remplace l'étain par du titane seul $\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$ possède cette structure.

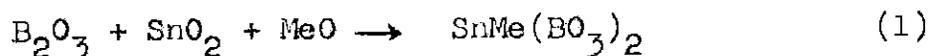
La substitution :

- dans $\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$ d'une partie des ions Ba^{2+} par des ions Sr^{2+} (de rayon ionique immédiatement inférieur)
- dans $\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$ d'une partie des ions Sn^{4+} par des ions Ti^{4+} , nous permettra de délimiter le domaine d'existence des borates $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ de structure dolomie.

I) - ETUDE DES BORATES $\text{SnMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$.

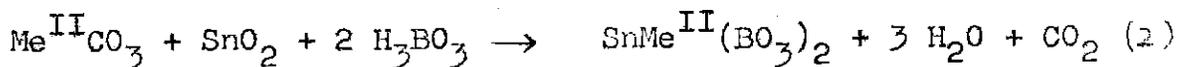
1° - Préparation chimique.

Nous avons utilisé la méthode simple suivante : calcination entre 900° et 1000° C du mélange; oxyde d'étain (SnO_2), sesquioxyde de bore (B_2O_3), oxyde ou de préférence carbonate du métal bivalent. La formation des composés correspond donc à la réaction :



Le sesquioxyde de bore a généralement été introduit en excès (de quelques % à 200 % par rapport à la quantité stoechiométrique) pour éviter la contamination du borate final par de l'oxyde d'étain cristallisé.

La réaction (1) nous a permis d'obtenir 8 borates $\text{SnMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ de structure dolomie avec $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba . A partir des oxydes ZnO et PbO , elle ne conduit qu'à la formation des borates stables ZnB_2O_4 et PbB_2O_4 . Cette méthode de préparation s'avère aussi efficace que celle utilisée par Diman et Nekrasov (6), à savoir la réaction :



réalisée en autoclave, entre 500° et 700° C.

A 1200° C, tous ces borates sont décomposés en cassiterite et généralement en un borate du métal bivalent, amorphe aux rayons X. Parfois le borate se décompose lui-même, d'où apparition de l'oxyde métallique MeO (par exemple NiO) ; cet oxyde peut se recombinaer à SnO_2 pour donner un oxyde métallique double stable (par exemple SnO_3Sr).

Les conditions de préparation, et les températures de décomposition des différents borates préparés sont indiquées dans le tableau I.

Tableau I

Borates	Température de formation	Excès de B_2O_3 par rapport à la quantité stoechiométrique	Température de décomposition.	Produits de décomposition
$SnMg(BO_3)_2$	1000° à 1050°C	avec ou sans excès	# 1200°C	SnO_2 + borate vitreux amorphe
$SnNi(BO_3)_2$	800°C	50 %	# 1050°C	SnO_2 + NiO + borate vitreux amorphe
$SnCo(BO_3)_2$	950° à 1000°C	200 %	# 1050°C	SnO_2 + borate vitreux amorphe
$SnMn(BO_3)_2$	900° à 1000°C	sans excès	< 1200°C	SnO_2 + borate vitreux amorphe
$SnCd(BO_3)_2$	900° à 1000°C	avec ou sans excès	1163°C [*])	SnO_2 + borate vitreux amorphe
$SnCa(BO_3)_2$	1000°C	20 % d'excès	< 1200°C	SnO_2 + borate vitreux
$SnSr(BO_3)_2$	1050°C	10 % d'excès	< 1200°C	SnO_2 + SnO_3 -Sr + borate vitreux
$SnBa(BO_3)_2$	1000°C	avec ou sans excès	< 1200°C	SnO_2 + borate vitreux

*) Température de décomposition déterminée par analyse thermique différentielle.

2° - Etude cristallographique.

a) Détermination des paramètres de maille.

Nous avons utilisé les raies "de diffraction en retour" de clichés Debye-Scherrer effectués avec la radiation du cuivre sur chambre de 360 mm de circonférence.

Cette méthode est particulièrement précise :

- aux angles de Bragg supérieurs à 60° qu'elle permet d'atteindre, l'incertitude relative sur les mesures est très faible.
- grâce au dédoublement des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, les paramètres peuvent être évalués avec une grande précision.

Les indexations ont été effectuées dans le système hexagonal ; seuls les plans tels que $-h + k + l = 3n$ sont possibles.

La distance d_{hkl} entre plans réticulaires est reliée aux paramètres a et c de la maille hexagonale par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

d'où

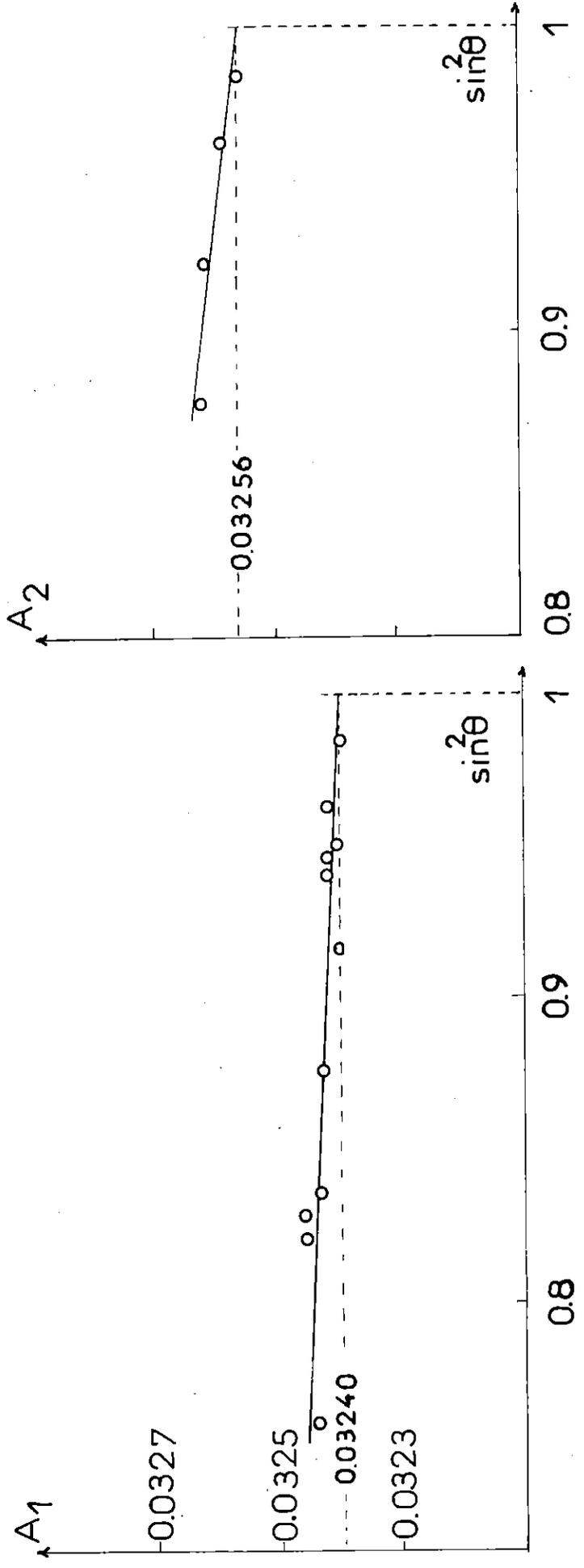
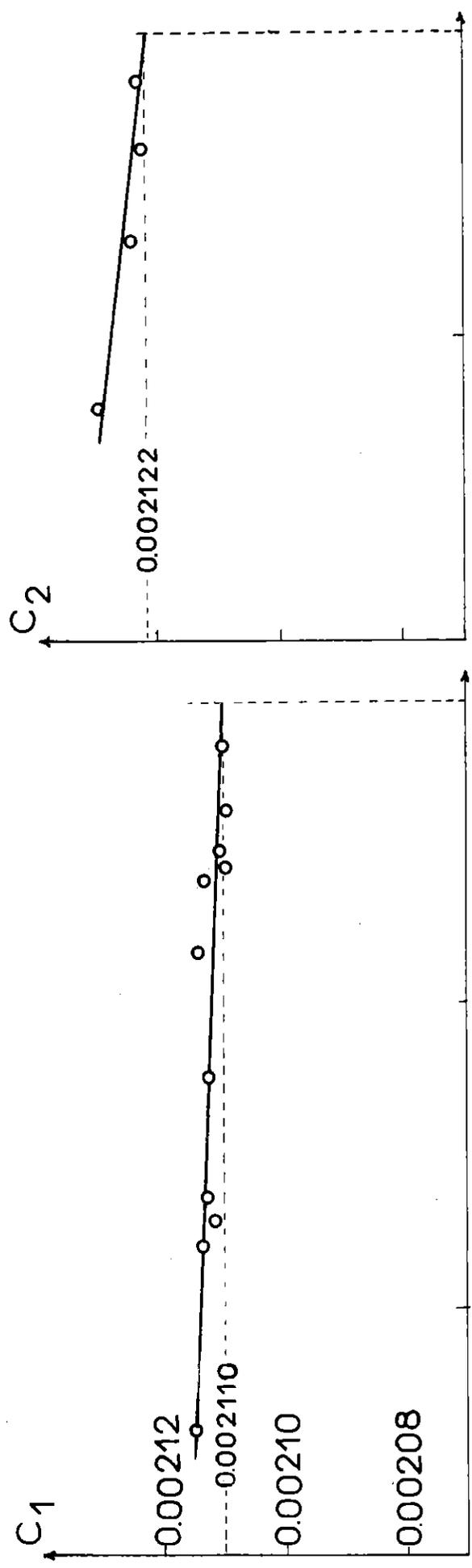
$$\sin^2 \theta = A (h^2 + k^2 + hk) + C l^2$$

avec

$$A = \frac{\lambda^2 K_\alpha}{3a^2} ; \quad C = \frac{\lambda^2 K_\alpha}{4c^2}$$

Les paramètres a et c ont été évalués à partir des quantités A et C , extrapolées pour $\sin^2 \theta = 1$. ^{Parfois} Le dédoublement des raies

Détermination de A et C



$K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ a permis leur détermination avec une grande précision. Par exemple, considérons $\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$: l'extrapolation donne (fig. 2) :

$$\begin{array}{l} \text{- pour C :} \\ \left\{ \begin{array}{l} c_1 = 0,002110 \\ c_2 = 0,002122 \end{array} \right. \end{array}$$

d'où

$$\left\{ \begin{array}{l} c_1 = \sqrt{\frac{\lambda^2 K_{\alpha 1}}{4c_1}} = 16,768 \text{ \AA} \\ c_2 = \sqrt{\frac{\lambda^2 K_{\alpha 2}}{4c_2}} = 16,766 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{- pour A :} \\ \left\{ \begin{array}{l} A_1 = 0,03240 \\ A_2 = 0,03256 \end{array} \right. \end{array}$$

d'où

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = 4,9418 \text{ \AA} \\ a_2 = 4,9425 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 4,942 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c = 16,767 \pm 0,002 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Dans le tableau II sont rassemblés les paramètres de maille des différents borates obtenus, ainsi que leur volume moléculaire et leur densité.

Nous remarquons une variation linéaire, en fonction du rayon ionique $r_{\text{Me}^{2+}}$, des paramètres a et c (fig. 3), et du volume moléculaire (fig. 4) : Les valeurs adoptées pour les rayons ioniques étant celles indiquées par Ahrens⁽⁷⁾.

Tableau II

Borate	Mailles				Volume moléculaire (\AA^3)	Densité d_x
	hexagonale		rhomboédrique			
	a (\AA)	c (\AA)	a_R (\AA)	($^\circ$)		
$\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$	$4,707 \pm 0,005$ $4,691$ (6)	$14,93 \pm 0,01$ $14,94$ (6)	5,670	49,05	95,48	4,505
$\text{SnNi}(\text{BO}_3)_2$	$4,693 \pm 0,005$	$14,83 \pm 0,01$	5,637	49,20	94,28	5,184
$\text{SnCo}(\text{BO}_3)_2$	$4,717 \pm 0,005$	$14,94 \pm 0,01$	5,676	49,10	95,96	5,077
$\text{SnMn}(\text{BO}_3)_2$	$4,770 \pm 0,005$ $4,784$ (6)	$15,30 \pm 0,01$ $15,30$ (6)	5,696	48,65	100,50	4,782
$\text{SnCd}(\text{BO}_3)_2$	$4,835 \pm 0,005$	$15,66 \pm 0,01$	5,902	48,20	105,70	5,444
$\text{SnCa}(\text{BO}_3)_2$	$4,859 \pm 0,005$ $4,852$ (4)	$16,12 \pm 0,01$ $15,92$ (4)	$6,062$ $6,001$ (4)	$47,25$ $47,41$ (4)	109,88	4,151
$\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$	$4,942 \pm 0,001$	$16,76 \pm 0,002$	6,275	46,37	118,18	4,513
$\text{SnBa}(\text{BO}_3)_2$	$5,025 \pm 0,005$ $5,050$ (6)	$17,50 \pm 0,01$ $17,385$ (6)	6,516	45,36	127,66	4,833

(4) : Valeurs indiquées par Erhenberg et Ramdohr .

(6) : Valeurs indiquées par Diman et Nekrasov .

Fig. 3

Paramètres des borates $\text{SnMe}^{2+}(\text{BO}_3)_2$
 en fonction des rayons $r_{\text{Me}^{2+}}$

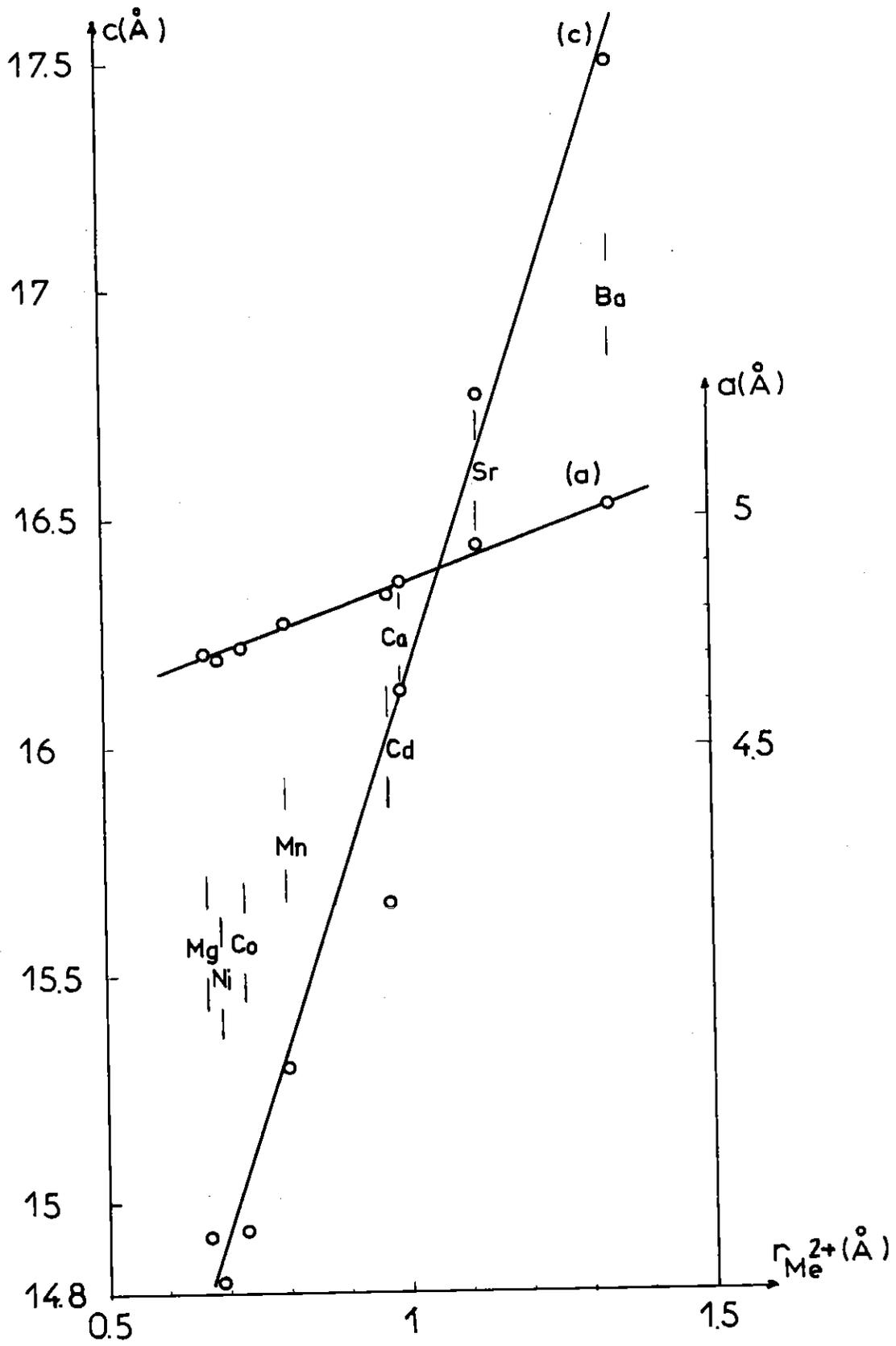
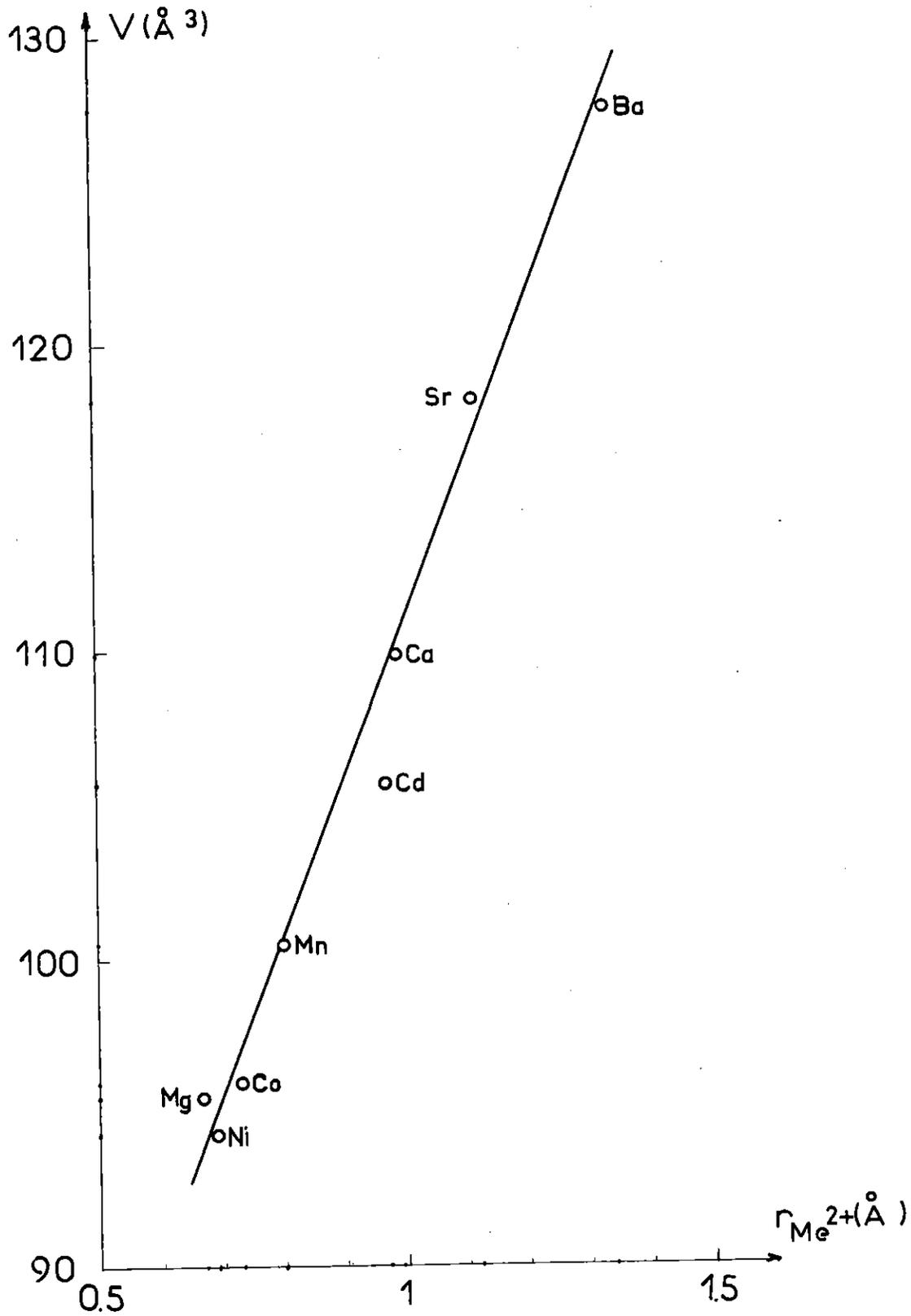


Fig.4

Volumes moléculaires en fonction des rayons $r_{Me^{2+}}$



Le paramètre a varie peu ; le paramètre c environ six fois plus. En effet, selon Goldschmidt et Hauptmann⁽³⁾, dans la structure calcite, le paramètre c serait fonction des rayons ioniques des éléments métalliques, alors que le paramètre a ne dépendrait pratiquement que de la grosseur de l'ion $(XO_3)^{X-}$. Ceci explique la diminution de l'angle α de la maille rhomboédrique lorsque $r_{Me^{2+}}$ augmente, la variation $\alpha = f(r_{Me^{2+}})$ étant encore linéaire (fig. 5).

b) Etude de la structure.

1) Mesure des intensités.

Le dépouillement^x de diffractogrammes obtenus sur diffractomètre Philips Norelco à la vitesse moyenne de 1/2 degré par minute, nous a permis de mesurer les intensités des différentes raies.

Nous avons généralement utilisé une anticathode de cuivre avec filtre de nickel, sauf pour les sels de cobalt pour lesquels nous avons utilisé une anticathode de cobalt avec filtre de fer.

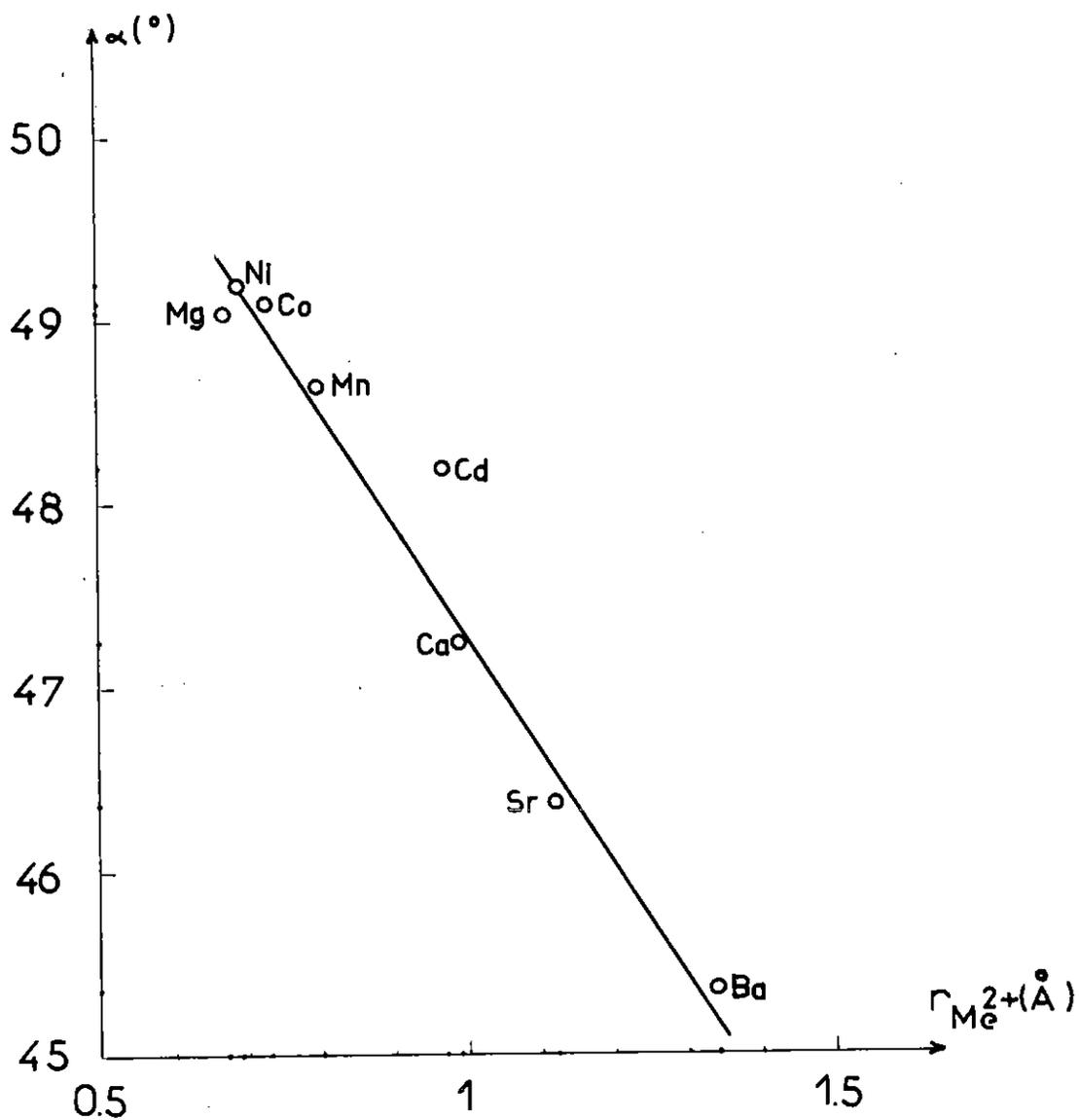
Nous avons mesuré les aires des pics au-dessus du fond continu et attribué à la raie la plus forte l'intensité $I_0 = 100$.

La maille hexagonale des borates étudiés est caractérisée par un paramètre c environ trois fois plus grand que le paramètre a . Si la poudre de ces produits est seulement tassée dans le porte échantillon, les raies 001 ont une valeur relative trop importante : les micro-cristaux ont en effet tendance à se disperser parallèlement au plan (001).

La dilution de la poudre dans le nujol n'a pas réussi à éliminer cette orientation préférentielle. Les meilleurs résultats ont été obtenus en dispersant le produit dans la colle : c'est la poudre obtenue après séchage et broyage d'un tel

Fig. 5

Variation de l'angle de la maille rhomboédrique
en fonction des rayons $r_{Me^{2+}}$



mélange que nous avons placé dans le porte-échantillon.

Les intensités observées sont reportées sur les tableaux IV à XI où sont également indiquées les distances réticulaires, d observées et d calculées avec les paramètres de maille indiqués dans le tableau II. Ces tableaux ont été classés selon les valeurs croissantes du facteur de diffusion de l'ion Me^{2+} , donc selon l'ordre du tableau III.

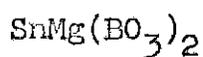
Tableau III

Ions	$f + \Delta f'_{KCu} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0 \right)$
Mg^{2+}	10 + 0 = 10
Ca^{2+}	18 + 0,3 = 18,3
Mn^{2+}	23 - 0,5 = 22,5
Co^{2+}	25 - 2,2 = 22,8
Ni^{2+}	26 - 3,1 = 22,9
Sr^{2+}	36 - 0,7 = 35,3
Cd^{2+}	46 - 0,6 = 45,4
Ba^{2+}	54 - 2,1 = 51,9
Sn^{4+}	46 - 0,7 = 45,3

Ce classement met en évidence la diminution d'intensité de raies telles que (003), (101), (015) lorsque l'on passe de Mg^{2+} à Sr^{2+} , leur annulation pour Cd^{2+} et leur réapparition pour Ba^{2+} . Ces raies correspondent aux raies de surstructure : leurs facteurs de structure s'écrivent en effet (en première approximation) :

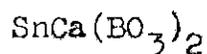
$$F_{hkl} \neq f_{Sn^{4+}} - f_{Me^{2+}}$$

Tableau IV



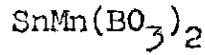
h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3*	4,97	4,97	45,1	0	1	14	1,028	1,031	1,8
1	0	1*	3,92	3,92	53,3	1	2	11*	1,016	1,018	4,0
0	1	2	3,57	3,57	66,4	4	0	1*		1,017	
1	0	4	2,75	2,75	100	0	4	2	1,008	1,010	3,7
0	0	6*	2,49	2,49	0,0	0	2	13*	0,9979	1,000	
0	1	5*	2,41	2,41	17,9	1	3	7*	-	0,9989	3,9
1	1	0	2,35	2,35	22,1	0	0	15*		0,9953	
1	1	3*	2,13	2,13	38,2	4	0	4	0,9815	0,9831	11,9
0	2	1*	2,02	2,02	22	3	1	8*	0,9655	0,9670	
2	0	2	1,963	1,966	25,8	0	4	5*	0,9632	0,9637	3,3
1	0	7*	1,886	1,889	10	2	2	9	0,9582	0,9598	
0	2	4	1,788	1,789	14,7	2	0	14	0,9435	0,9449	6,2
1	1	6	1,707	1,709	64,1	3	2	1	0,9327	0,9324	
0	1	8*	1,694	1,696		2	3	2	0,9267	0,9279	
2	0	5*	1,682	1,683	9	2	1	13*	0,9208	13,5	
0	0	9*	1,655	1,659		4	0	7*	0,9187		0,9195
2	1	1	1,531	1,532	17,8	3	0	12	0,9164	0,9176	
1	2	2	1,509	1,509	4,2	1	1	15	0,9153	0,9167	
0	2	7*	1,474	1,474	21,2	1	0	16	0,9088	0,9096	
2	1	4	1,424	1,424		1	3	4	0,9063	0,9071	
1	0	10	1,400	1,402	35,3	1	3	10	0,9005	0,9013	
2	0	8	1,375	1,376		0	4	8	0,8935	0,8944	
1	2	5	-	1,369	4,5	2	3	5	0,8917	0,8924	
3	0	0	1,357	1,358		4,8	4	1	0	0,8890	0,8895
1	1	9		1,356	2,8	1	2	14	0,8755	0,8769	
3	0	3*	1,310	1,311	8,6	4	1	3		0,8757	
0	1	11*	1,287	1,288		0	1	11	0,8680	0,8687	
2	1	7	1,246	1,249	4,8	0	1	17	0,8561	0,8565	
0	0	12		1,244		0,8585					
0	2	10	1,204	1,204	10,8	3	2	7	0,8543	0,8549	
3	0	6	1,193	1,193	3,4	0	2	16	0,8478	0,8484	
1	2	8	1,188	1,188		4	0	10	0,8412	0,8417	
2	2	0	1,177	1,177	2,9	4	1	6	0,8371	0,8373	
2	2	3*	1,145	1,145	3,9	2	3	8	0,8355	0,8361	
2	0	11*	1,128	1,130		0	0	18	-	0,8294	
1	3	1	1,128	1,127	3,7	0	4	11	0,8143	0,8149	
3	1	2		1,118		1,118	0	5		1	0,8141
1	0	13*	-	1,105	6,5	5	0	2	0,8100	0,8105	
1	1	12	1,099	1,099		2	0	17	0,8055	0,8065	
1	3	4	1,081	1,082	9,3	1	3	13	0,8057		
2	1	10	1,070	1,072	5,6	3	0	15	0,8022	0,8030	
2	2	6	1,062	1,064	10,6	2	1	16	0,7975	0,7982	
3	1	5*	1,055	1,057		0	5	4	0,7960	0,7965	
3	0	9*	1,049	1,051							

Tableau V



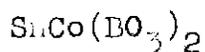
h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3*	5,37	5,37	32,8	2	1	10	1,129	1,132	}
1	0	1*	4,08	4,07	33,8	1	3	4	1,119	1,121	
0	1	2	3,73	3,73	71,4	0	1	14	-	1,111	
1	0	4	2,91	2,91	100	2	2	6	1,106	1,107	
0	0	6	-	2,69	2,9	3	0	9*	-	1,104	}
0	1	5*	2,55	2,55	6,7	3	1	5	-	1,097	
1	1	0	2,42	2,43	28,5	1	2	11	} 1,075	1,078	}
1	1	3	2,21	2,21	27,6	0	0	15*		1,075	
0	2	1*	-	2,09	4,2	0	2	13	-	1,069	0
2	0	2	2,03	2,03	} 36,6	4	0	1*	} 1,044	1,050	}
1	0	7*	-	2,02		0	4	2		1,043	
0	2	4	1,861	1,865	15	1	3	7	-	1,041	}
0	1	8	1,809	1,817	} 66,2	4	0	4	1,016	1,018	
1	1	6	1,798	1,802		6	2	0	14	} 1,008	1,010
0	0	9*	-	1,792	7,5	3	1	8	1,010		13,3
2	0	5*	1,760	1,762	6	2	2	9	-	1,005	}
2	1	1	1,579	1,582	22,3	0	4	5*	-	1,000	
1	2	2	1,557	1,560	} 5,9	1	1	15	-	0,9830	}
0	2	7	-	1,553		13,7	1	0	16	0,9765	
1	0	10	1,499	1,505	7,2	2	1	13	-	0,9781	}
2	1	4	1,478	1,479	7,6	3	0	12	0,9683	0,9703	
2	0	8	1,453	1,455	} 8,8	3	2	1	-	0,9637	}
1	1	9	1,438	1,441		0	2	3	2	0,9567	
1	2	5	1,424	1,426	0	4	0	7*	-	0,9569	}
3	0	0	1,402	1,403	3,5	1	3	10	0,9432	0,9454	
0	1	11*	1,381	1,384	4,1	2	3	4	0,9382	0,9388	}
3	0	3	-	1,357	2,5	1	2	14	-	0,9328	
0	0	12	1,339	1,343	6,2	0	4	8	0,9313	0,9326	}
2	1	7	1,307	1,309	10,2	0	1	17	-	0,9253	
0	2	10	1,276	1,280	} 2,7	2	3	5	0,9237	0,9248	}
1	2	8	} 1,244	1,249		0	4	1	0	0,9172	
3	0	6		1,243	0	3	1	11	-	0,9130	}
2	2	0	1,214	1,215	8,6	0	2	16	-	0,9089	
2	0	11*	-	1,203	5,9	4	1	3	0,9043	0,9051	}
1	0	13*	-	1,190	1,183	2	2	12	0,8991	0,9011	
2	2	3	1,183	1,185	} 1,172	0	0	18	-	0,8958	}
1	1	12	1,172	1,175		3	2	7	0,8891	0,8904	
1	3	1	1,162	1,164	} 1,154	4	0	10	0,8802	0,8811	}
3	1	2	1,154	1,154							

Tableau VI



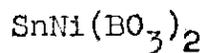
h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3*	5,12	5,10	20,4	1	3	4	1,096	1,097	16,55
1	0	1*	3,99	3,99	22,4	2	1	10	1,093	1,093	
0	1	2	3,64	3,64	82,6	2	2	6	1,079	1,080	7,1
1	0	4	2,80	2,81	100	3	1	5	-	1,073	0
0	0	6*	2,55	2,55	2,6	3	0	9*	-	1,070	0
0	1	5*	2,46	2,46	7,6	0	1	14	1,057	1,057	3
1	1	0	2,38	2,38	31,6	1	2	11	1,039	1,039	2
1	1	3*	2,16	2,16	21,8	4	0	1*	-	1,030	0
0	2	1*	2,05	2,05	3,5	0	4	2	1,024	1,024	4
2	0	2	1,992	1,994	28,3	0	2	13*	-	1,023	
1	0	7*	1,954	1,932	4,8	0	0	15	-	1,020	4,9
2	0	4	1,817	1,817	17,4	1	3	7	1,014	1,015	
1	1	6	1,732	1,741	81,3	4	0	4	0,9961	0,9970	8,7
0	1	8		1,735		0,9822	0,9829				
2	0	5*	1,711	1,712	4,9	0	4	5	-	0,9785	2,3
0	0	9*	-	1,700		2	2	9	-	0,9763	
2	1	1	1,552	1,553	21,2	2	0	14	0,9645	0,9660	21,2
1	2	2	1,529	1,530	2,5	3	2	1	0,9394	0,9459	
0	2	7*	1,500	1,501	23,2	2	3	2		0,9394	0,9405
2	1	4	1,446	1,446		28,8	2	1	13*	-	0,9399
1	0	10	1,435	1,435	6	4	0	7*	-	0,9338	21,2
2	0	8	1,404	1,403		3	0	12	-	0,9356	
1	2	5	-	1,391	8,6	1	1	15	-	0,9379	
1	1	9	1,390	1,384		1	0	16	-	0,9317	
3	0	0	1,377	1,377	6	3	2	4	0,9199	0,9199	
3	0	3*	1,331	1,329		1	3	10	0,9169	0,9171	
0	1	11*	1,320	1,318	8,6	0	4	8	0,9083	0,9087	
0	0	12	1,273	1,275		2	3	5	-	0,9053	
2	1	7		1,271	6	4	1	0	0,9010	0,9014	
0	2	10	1,229	1,229	13	1	2	14	0,8949	0,8954	
3	0	6	1,210	1,212		4	1	3	-	0,8877	
1	2	8		1,210	4,5	3	1	11	-	0,8844	
2	2	0	1,192	1,192	3,2	0	1	17	-	0,8794	
2	2	3	1,161	1,161		2	2	12	0,8704	0,8710	
2	0	11*	-	1,154	2,3	3	2	7	-	0,8695	
1	3	1	1,142	1,142		0	2	16	-	0,8678	
3	1	2	1,133	1,133	12	4	0	10	0,8552	0,8560	
1	0	13*	-	1,132		0	0	18	-	0,8501	
1	1	12	1,124	1,124		4	1	6	0,8495	0,8499	

Tableau VII



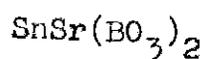
h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3 [*]	4,98	4,98	14,7	2	1	10	1,073	1,074	17,9
1	0	1 [*]	3,94	3,94	23,7	2	2	6	1,066	1,066	
0	1	2	3,58	3,58	84,9	3	1	5 [*]	-	1,059	
1	0	4	2,76	2,76	100	3	0	9 [*]	-	1,053	3,8
0	0	6 [*]	2,49	2,49	4,9	0	1	14	1,030	1,032	
0	1	5 [*]	2,41	2,41	8,3	1	2	11 [*]	1,019	1,020	3,7
1	1	0	2,36	2,36	31,7	4	0	1 [*]		1,019	
1	1	3 [*]	2,13	2,13	23,6	0	4	2	1,010	1,012	2,4
0	2	1 [*]	2,02	2,02	7,9	0	2	13	0,9997	1,000	5,5
2	0	2	1,971	1,970	28,8	1	3	7 [*]		1,002	
1	0	7 [*]	1,886	1,891	6,7	0	0	15 [*]	-	0,9960	5,8
0	2	4	1,791	1,792	19,7	4	0	4	0,9842	0,9851	
1	1	6	1,711	1,712	72,2	3	1	8 [*]	0,9677	0,9687	9,9
0	1	8 [*]	1,697	1,698		0	4	5 [*]		0,9664	
2	0	5 [*]	-	1,690	0	2	2	9	-	0,9614	4,5
0	0	9 [*]	-	1,660	0	2	0	14	0,9448	0,9448	2,7
2	1	1	1,536	1,536	4,7	3	2	1	-	0,9355	14
1	2	2	1,513	1,512	21,2	2	3	2	0,9297	0,9299	
0	2	7 [*]	-	1,476	9,8	2	1	13 [*]	0,9171	0,9219	13,9
2	1	4	1,427	1,427	44,1	4	0	7 [*]		0,9212	
1	0	10	1,401	1,403	7,9	3	0	12	0,9188	0,9188	13,9
2	0	8	1,378	1,378	32,8	1	1	15		0,9175	
2	1	5	-	1,372		0,9090	1	0	16	0,9103	0,9103
3	0	0	1,362	1,362	3,2		4	0,9090	0,9090	0,9090	
1	1	9 [*]	-	1,358	1,3	10	0,9017	0,9028	0,9028		
3	0	3 [*]	1,314	1,314	4,6	0	4	8	0,8951	0,8960	
0	1	11 [*]	1,289	1,289	0	2	3	5	0,8942	0,8942	
2	1	7	1,244	1,251	10,5	4	1	0	0,8912	0,8914	
0	0	12		1,245		1,245	1	2	14	0,8773	0,8779
0	2	10	1,205	1,206	27,9	4	1	3	0,8775		0,8775
3	0	6	1,190	1,195		3	1	11	-	0,8700	0,8700
1	2	8		1,190	1,190	0	1	17	-	0,8592	0,8592
2	2	0	1,181	1,171	0	3	2	7	-	0,8581	0,8581
2	2	3 [*]	-	1,148		2	2	12	0,8557	0,8552	0,8552
2	0	11 [*]	1,131	1,131	5	0	2	16	0,8485	0,8492	
1	3	1		1,130		1,130	4	0	10	0,8427	0,8431
3	1	2	1,121	1,120	5,1	4	1	6	0,8396	0,8393	
1	0	13 [*]	-	1,106	0	2	3	8	0,8371	0,8376	
1	1	12	1,099	1,101	9,2	0	0	18	-	0,8300	
1	3	4	1,084	1,084	12,1						

Tableau VIII



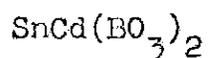
h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3*	4,94	4,94	13,8	2	1	10	1,068	1,067)	
1	0	1*	3,92	3,92	20,6	2	2	6	1,059	1,060)	16,3
0	1	2	3,56	3,56	89,3	3	1	5*	1,050	1,054)	
1	0	4	2,74	2,74	100	3	0	9*	1,042	1,047	0
0	0	6*	2,46	2,47	3,8	1	0	14	1,022	1,025	0
0	1	5*	2,39	2,39	5,8	1	2	11	1,012	1,013	0
1	1	0	2,34	2,35	32	4	0	1*	-	1,014	0
1	1	3	2,12	2,12	22,1	0	4	2	1,004	1,007	0
0	2	1	2,01	2,01	5,5	1	3	7*)		0,9951	0
2	0	2	1,957	1,960	27,8	0	2	13*)	0,9929	0,9947	0
1	0	7*	1,878	1,879	4,8	0	0	15*)		0,9887	0
0	2	4	1,778	1,782	18,4	4	0	4	0,9785	0,9789	5,2
1	1	6	1,700	1,702)		3	1	8*)	0,9613	0,9631)	8,4
0	1	8	1,685	1,687)	64	0	4	5*)		0,9612)	
2	0	5*	-	1,675)		2	2	9	0,9546	0,9557	0
0	0	9*	1,650	1,648)		2	0	14	0,9381	0,9393	3,4
2	1	1	1,526	1,528	5,1	3	2	1	0,9296	0,9306)	
1	2	2	1,501	1,504	23,8	2	3	2*	0,9245	0,9251)	8,1
0	2	7*	1,462	1,466	3,2	4	0	7*	-	0,9161	
2	1	4	1,416	1,419	20,6	2	1	13	0,9148	0,9159	
1	0	10	1,387	1,392	8,4	3	0	12	-	0,9130	
2	0	8	1,365	1,369)		1	1	15	-	0,9111	32
2	1	5	-	1,364)		3	2	4	0,9041	0,9042	
3	0	0		1,355)	31,7	1	0	16	-	0,9037	
1	1	9*)	1,351	1,348)		1	3	10	0,8963	0,8974)	
3	0	3*	1,304	1,307	3,2	0	4	8	0,8901	0,8910	
0	1	11*	1,275	1,279	1,8	2	3	5	-	0,8895	
2	1	7	1,242	1,243	2,5	4	1	0	0,8863	0,8869	
0	0	12	1,231	1,235	4,2	4	1	3	0,8720	0,8730	
0	2	10	1,195	1,198)		1	2	14	0,8714	0,8721	
3	0	6	-	1,188)		3	1	11	0,8635	0,8648	
1	2	8	1,181	1,183)	23,9	3	2	7	-	0,8534	
2	2	0	1,171	1,173)		0	1	17	-	0,8529	
2	2	3	1,141	1,142	3,2	2	2	12	0,8500	0,8509	
1	3	1*)	1,123	1,124)		0	2	16	0,8430	0,8433	
2	0	11*)	1,123	1,123)	10,1	4	0	10	0,8376	0,8382	
3	1	2	1,113	1,114)		4	1	6	0,8352	0,8348	
1	0	13	-	1,098)		2	3	8	0,8322	0,8330	
1	1	12	1,090	1,093)	18,6						
1	3	4	1,078	1,078)							

Tableau IX



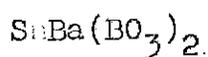
h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3*	5,59	5,59	12,9	1	3	4	1,141	1,142	7
1	0	1*	4,15	4,15	6,7	2	2	6	1,128	1,130	5,4
0	1	2	3,80	3,81	70,7	3	0	9*	-	1,133	
1	0	4	2,99	2,99	100	3	1	5*	-	1,119	0
0	0	6*	2,79	2,79	6,3	0	0	15*	-	1,118	0
0	1	5*	2,64	2,64	2,1	1	2	11*	-	1,109	0
1	1	0	2,47	2,47	26,3	0	2	13*	-	1,105	0
1	1	3	2,26	2,26	6,2	4	0	1*	-	1,068	0
1	0	7*	2,08	2,09	27,7	1	3	7	-	1,064	2
0	2	1		2,11		2,07	0	4	2	1,060	
2	0	2	1,906	1,906	12,3	2	0	14	1,043	1,045	4
0	1	8	1,879	1,882	25,5	4	0	4	1,036	1,037	8,4
0	0	9*	-	1,863	37	3	1	8	1,032	1,033	
1	1	6*	1,849	1,851		3,6	2	2	9	-	1,030
2	0	5*	1,802	1,804	20,2	1	1	15	-	1,019	
2	1	1*	-	1,610	7,8	1	0	16*	1,017	1,018	0
0	2	7*	-	1,596		2	1	13	-	1,008	
1	2	2	1,586	1,588	23,5	3	0	12	0,9975	0,9982	5,8
1	0	10	1,560	1,561		7,8	3	2	1	-	
2	1	4	1,506	1,509	0	4	0	7*	-	0,9768	3,4
2	0	8	1,495	1,497		23,5	2	3	2	0,9745	
1	1	9	-	1,487	7,6	1	3	10	0,9674	0,9787	0
1	2	5*	-	1,457		0	1	14	0,9617	0,9625	
0	1	11*	-	1,436	5,4	0	1	17	-	0,9612	0
3	0	0	1,424	1,426		7,6	3	2	4	-	
0	0	12*	1,396	1,397	0	0	4	8	0,9521	0,9529	0
3	0	3*	-	1,382		5,4	0	2	16	-	
2	1	7	-	1,340	7,1	2	3	5	0,9413	0,9422	0
0	2	10	1,318	1,320		7,1	3	1	11	-	
1	2	8	1,280	1,280	4,4	4	1	0	0,9328	0,9338	0
3	0	6	1,269	1,270		4,4	2	2	12	0,9245	
2	0	11*	-	1,242	3	4	1	3	-	0,9210	0
2	2	0	1,235	1,235		3	3	2	7	-	
1	0	13*	-	1,235	9,3	4	0	10	0,9010	0,9019	0
1	1	12	1,214	1,216		9,3	2	0	17	-	
2	2	3	-	1,206	0	2	3	8	0,8883	0,8890	0
1	3	1	-	1,184		0	4	1	6	0,8850	
3	1	2	1,175	1,175	6,4	2	1	16	-	0,8795	0
2	1	10	1,164	1,164		6,4	3	0	15	0,8798	
0	1	14	1,152	1,153	6,7						

Tableau X



h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3*	-	5,22	0	2	2	6	1,098	1,097	5,6
1	0	1*	-	4,04	0	3	1	5*	-	1,089	0
0	1	2	3,69	3,69	86,3	3	0	9*	-	1,089	0
1	0	4	2,86	2,86	100	0	1	14	-	1,081	0
0	0	6	2,60	2,61	5,5	1	2	11	-	1,059	0
0	1	5*	-	-	0	4	1	0*	-	1,045	0
1	1	0	2,41	2,42	29,8	0	2	13*	-	1,044	0
1	1	3*	2,19	2,19	5,1	0	0	15*	-	1,044	0
0	2	1*	-	2,08	0	0	4	2	-	1,038	0
2	0	2*	2,02	2,02	25,6	1	3	7	-	1,031	0
1	0	7*	-	1,973	0	4	0	4	1,008	1,011	3,4
0	2	4	1,841	1,846	16,1	3	1	8	0,9977	0,9989	4,8
1	1	6	1,770	1,774	66,7	0	4	5*	-	0,9929	0
0	1	8		1,773		0					
2	0	5*	-	1,741	0	2	2	9	-	0,9928	0
0	0	9*	-	1,740	0	2	0	14	0,9855	0,9867	2,6
2	1	1	-	1,575	0	3	2	1	-	0,9589	0
1	2	2	1,548	1,551	17,3	2	1	13	-	0,9586	0
0	2	7*	-	1,529	0	1	1	15	-	0,9586	0
2	1	4	1,466	1,467	20,6	2	3	2	0,9528	0,9535	13,8
1	0	10	-	1,467		0					
2	0	8	1,428	1,430	7,1	3	0	12	0,9528	0,9533	0
1	2	5	-	1,413	0	1	0	16*	-	0,9482	0
1	1	9	-	1,412	0	4	0	7*	-	0,9482	0
3	0	0	1,394	1,396	10,1	3	2	4	0,9323	0,9330	6,6
3	0	3*	-	1,348	0	1	3	10	-	0,9329	0
0	1	11*	-	1,348	0	0	4	8	0,9226	0,9232	2
0	0	12	1,304	1,305	3,1	2	3	5	-	0,9185	0
2	1	7	-	1,292	0	4	1	0	0,9130	0,9138	0
0	2	10	1,253	1,254	4,2	1	2	14	-	0,9136	0
3	0	6	-	1,231	11,8	4	1	3	-	0,9001	0
1	2	8	1,229	1,231		0					
2	2	0	1,209	1,209	3,6	3	1	11	-	0,9000	0
2	2	3	-	1,178	0	0	1	17	-	0,8998	0
1	3	1	-	1,158	0	2	2	12	0,8864	0,8869	0
2	0	11*	-	1,178	0	0	2	16	-	0,8868	0
1	0	13*	-	1,158	0	3	2	7	-	0,8828	0
3	1	2	1,148	1,149	10,5	4	0	10	0,8696	0,8704	0
1	1	12	-	1,148		0					
1	3	4	1,113	1,113	12,1	0	0	18	-	0,8701	0
2	1	10	-	1,113		0					
						4	1	6	0,8616	0,8625	0
						2	3	8	-	0,8625	0

Tableau XI



h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3*	5,83	5,83	4,2	0	0	15*	-	1,167	-
1	0	1*	-	4,22	0	1	3	4	1,163	1,163	7,2
0	1	2	3,90	3,90	71,8	3	0	9*	-	1,163	-
1	0	4	3,09	3,09	100	2	2	6	1,154	1,154	5,2
0	0	6	2,92	2,92	12,2	0	2	13*	-	1,145	0
0	1	5*	2,73	2,73	2,3	1	2	11	-	1,144	0
1	1	0	2,51	2,51	25,8	3	1	5	-	1,141	0
1	1	3	-	2,31	0	1	3	7	-	1,087	-
0	2	1*	2,16	2,16	-	4	0	1	1,080	1,086	4,9
1	0	7*	-	2,17	1,3	2	0	14	-	1,084	-
2	0	2	2,11	2,11	24,8	0	4	2	-	1,079	-
0	1	8	-	1,955	-	1	0	16	-	1,061	-
0	2	4	1,951	1,948	41,2	1	1	15	-	1,058	-
0	0	9*	-	1,945	-	3	1	8	1,056	1,057	12,1
1	1	6	1,901	1,904	38,6	4	0	4	-	1,055	-
2	0	5*	-	1,848	0	2	2	9	-	1,055	-
0	2	7*	-	1,642	0	2	1	13	-	1,042	0
2	1	1	-	1,638	0	0	4	5*	-	1,039	0
1	0	10	-	1,624	-	3	0	12	1,027	1,028	4,5
1	2	2	1,617	1,617	27,6	0	1	17	-	1,002	0
2	0	8	-	1,543	-	4	0	7*	-	0,9976	-
1	1	9	1,541	1,538	25,2	3	2	1	-	0,9967	-
2	1	4	-	1,540	-	1	2	14	0,9911	0,9954	12,2
0	1	11*	-	1,495	0	1	3	10	-	0,9930	-
1	2	5	-	1,489	0	2	3	2	-	0,9910	-
0	0	12	1,454	1,459	14,7	0	2	16	-	0,9775	-
3	0	0	-	1,451	-	0	4	8	-	0,9742	-
3	0	3*	-	1,408	0	3	2	4	0,9732	0,9734	-
2	1	7	-	1,374	0	0	0	18	-	0,9725	-
0	2	10	1,364	1,364	8,3	2	2	12	-	0,9519	-
1	2	8	1,315	1,315	10,3	4	1	0	0,9489	0,9496	-
3	0	6	1,300	1,299	8,2	4	1	3	-	0,9373	-
1	0	13*	-	1,286	0	2	0	17	-	0,9307	-
2	0	11*	-	1,285	0	3	2	7	-	0,9272	-
1	1	12	1,262	1,262	-	4	0	10	0,9237	0,9240	-
2	2	0	1,260	1,256	13,5	2	1	16	-	0,9109	-
2	2	3	-	1,228	0	3	0	15	0,9083	0,9093	-
1	3	1	-	1,204	-	2	3	8	-	0,9083	-
0	1	14	1,198	1,202	-	1	1	18	0,9069	0,9072	-
2	1	10	-	1,199	17,4	4	1	6	0,9020	0,9030	-
3	1	2	-	1,196	-	1	0	19	-	0,9013	-

Comme le montrent les courbes de la fig. 6, indiquant la variation des facteurs de diffusion de Sn^{4+} , Cd^{2+} et Mg^{2+} en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, il fallait bien s'attendre, pour toutes les valeurs de l'angle de Bragg, à l'annulation des raies de surstructure de $\text{SnCd}(\text{BO}_3)_2$ et au contraire à leur valeur maximale dans $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$. Ces raies de surstructure sont indiquées par un astérisque sur tous les tableaux.

Il est à noter que la répartition suivante des ions Sn^{4+} et Me^{2+} sur les sites 1(a) et 1(b), soit :

$$\begin{aligned} & (1-x) \text{Sn}^{4+} + x \text{Me}^{2+} \text{ sur le site 1(a), et} \\ & x \text{Sn}^{4+} + (1-x) \text{Me}^{2+} \text{ sur le site 1(b)} \end{aligned}$$

qui correspondrait à un désordre partiel des ions métalliques, ferait encore apparaître des raies de surstructure, mais d'intensités différentes.

En première approximation, la comparaison des F_0^2 et F_c^2 permettait de conclure à l'établissement d'un ordre complet (fig. 7*) : l'affinement ultérieur l'a confirmé.

La figure 8 reproduit les diffractogrammes des deux composés $\text{SnCd}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$.

2) Affinements de quelques structures.

Seules sont à préciser les positions des ions B^{3+} et O^{2-} . Nous l'avons fait pour trois borates dont les ions Me^{2+} ont des rayons suffisamment différents, soit $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$, $\text{SnCd}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$.

Les intensités des raies ont été alors mesurées sur des diffractogrammes obtenus à vitesse lente ($\frac{1}{4}$ de degré par minute).

* : Pour tracer cette figure, nous avons normalisé les F_c^2 en posant $\sum F_0^2 = \sum F_c^2$, (pour $x = 0$ et $x = 0,2$) pour les six raies étudiées.

Fig.6

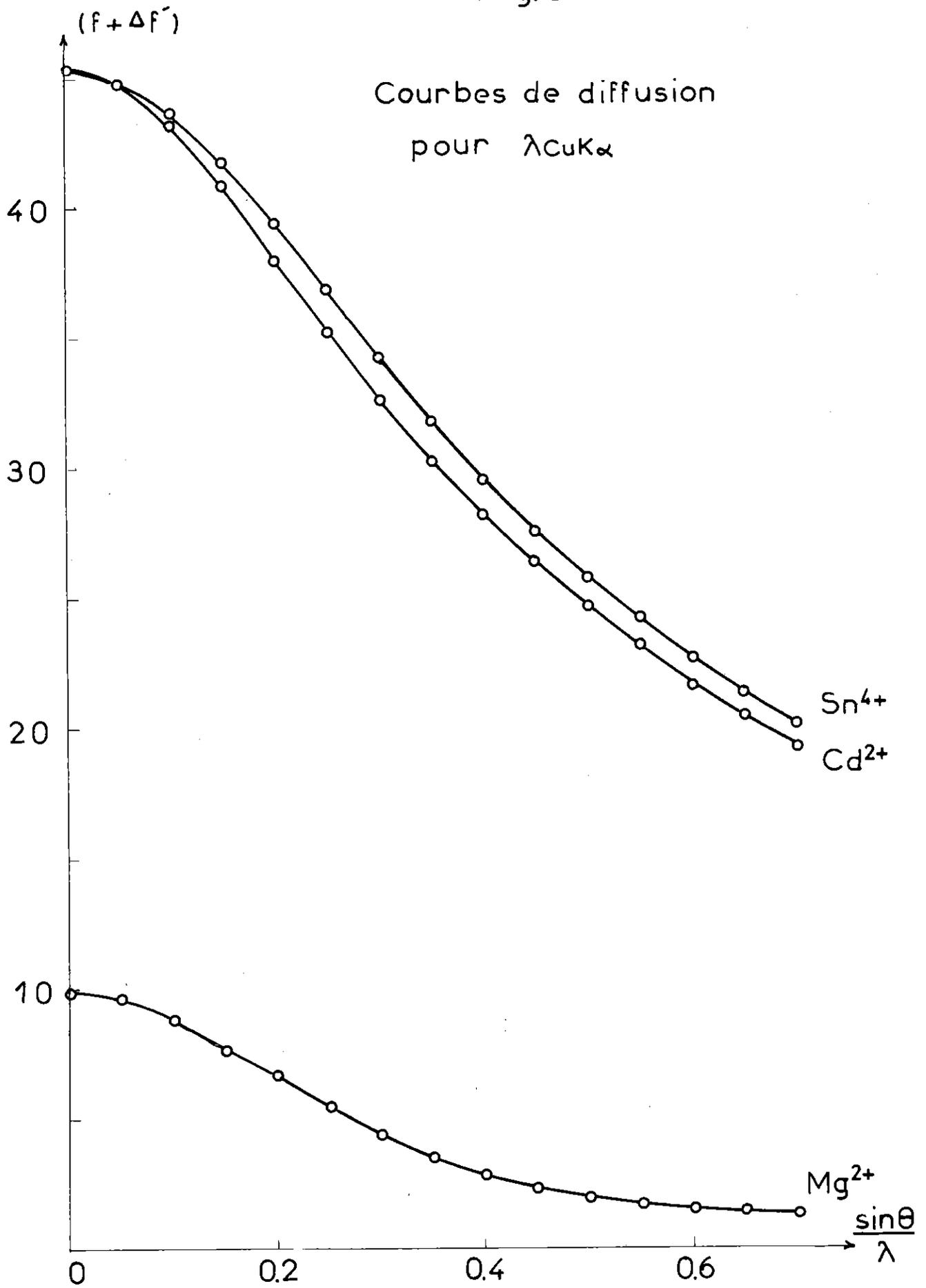


Fig. 7

Etude de l'ordre des atomes Sn et Mg sur les sites (a) et (b) pour $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$

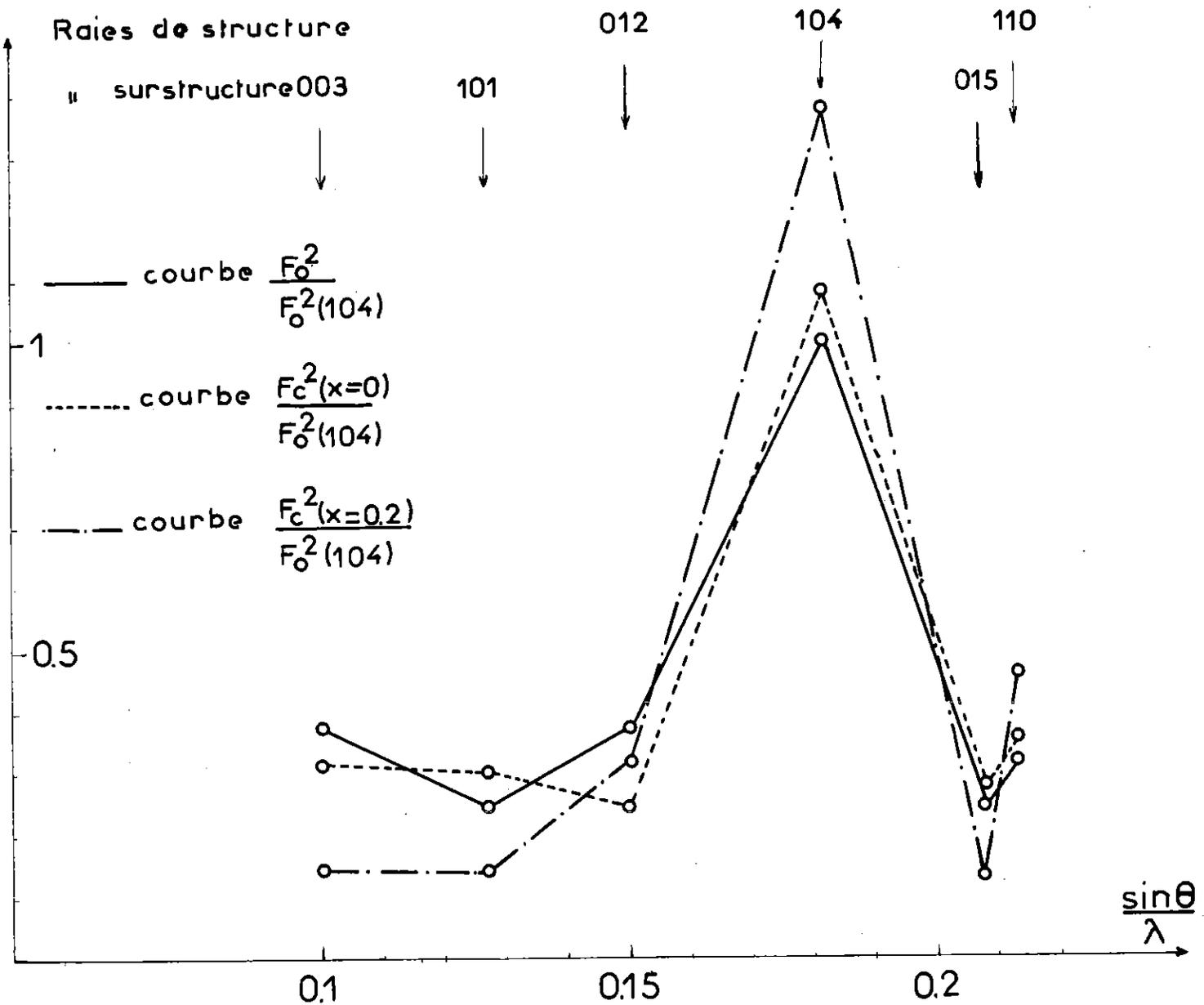
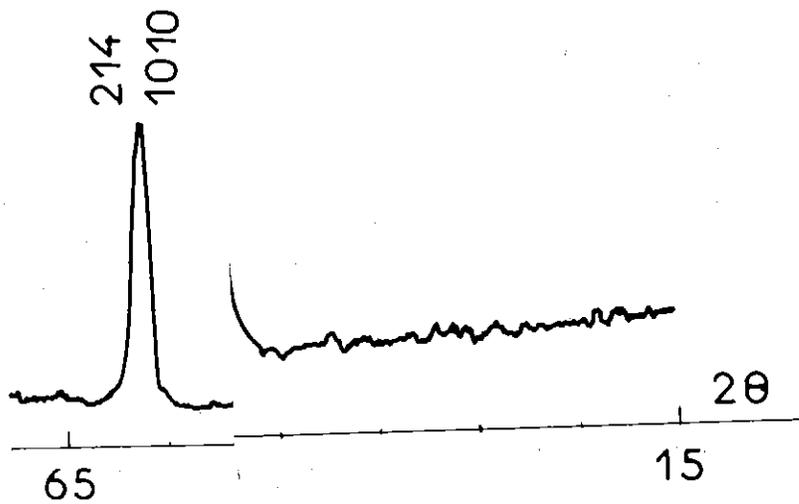
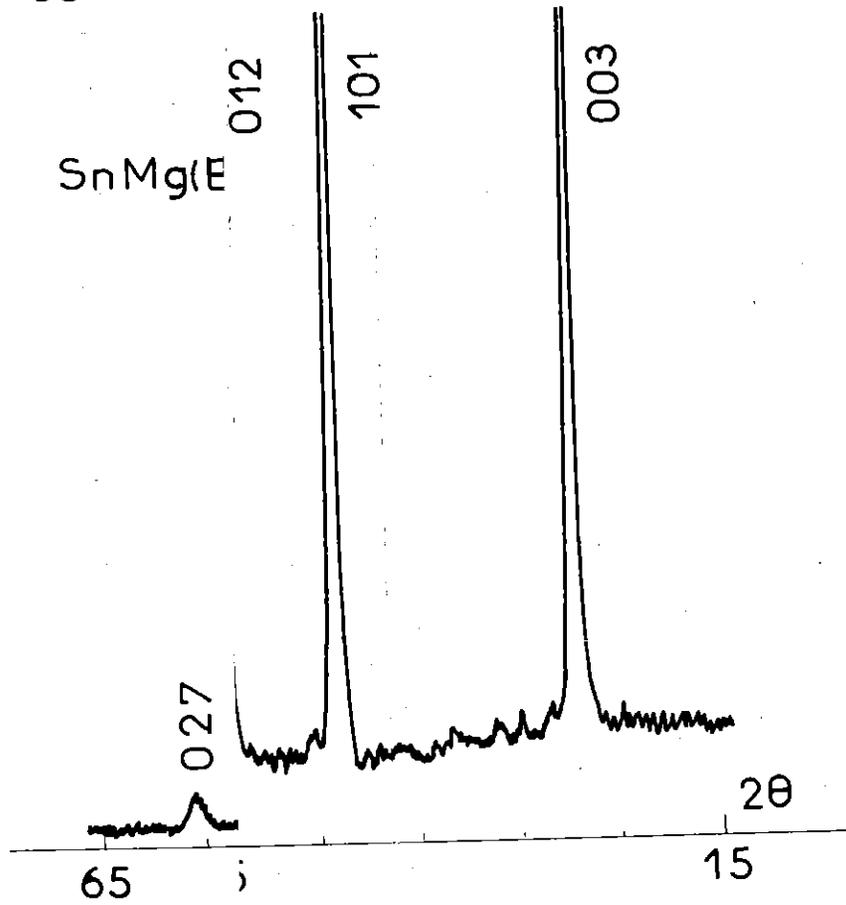


Fig. 8
012

SnCd(E)



SnMg(E)



Pour un diagramme de poudre, l'intensité théorique d'une raie hkl est donnée par la formule :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 p \cdot L_p D(\theta)$$

F_{hkl} est le facteur de structure
 p , le facteur de multiplicité du plan hkl
 L_p , le facteur de Lorentz-polarisation qui est ici de la forme :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta \cos\theta}$$
 $D(\theta)$, le facteur de température de Debye correspondant à :

$$D(\theta) = e^{-\frac{2B \sin^2\theta}{\lambda^2}}$$

Le facteur de structure F_{hkl} s'écrit lui-même :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)}$$

la somme étant étendue à tous les atomes de la maille, atomes dont les paramètres de position sont : x_i, y_i, z_i .

Cette expression peut encore s'écrire :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i (A + i B)$$

Comme nous avons un réseau centro-symétrique elle se simplifie en

$$F_{hkl} = \sum_i f_i A$$

L'expression de A en fonction des paramètres x_i, y_i, z_i des différents ions est donnée par les Tables Internationales (16).

Le facteur f_i s'écrit :

$$f_i = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

f_0 est le facteur de diffusion correspondant aux électrons de l'atome, considérés comme libres.
 $\Delta f' + i \Delta f''$ est la correction due à leur liaison à l'atome.

Dans le tableau XII nous indiquons les valeurs de ces différents facteurs pour B, O, Sn, Mg, Cd et Sr (pour la radiation du cuivre) (17).

Tableau XII

$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	$f = f_0 + \Delta f'$						$\Delta f''$					
	B ³⁺	O ²⁻	Sn ⁴⁺	Cd ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	B ³⁺	O ²⁻	Sn ⁴⁺	Cd ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺
0	2	10	45,3	45,4	10,1	35,3	0,0	0,1	5,8	5	0,3	2,1
0,6	1,42	2,1	24,4	24	2,2	17	0,0	0,1	5,4	4,6	0,2	1,8

Nous voyons qu'aux grands angles, les rapports $\Delta f''_{Me}/f_{Me}$ et $\Delta f''_{Sn}/f_{Sn}$ peuvent être très importants. Par exemple, pour $\sin\theta/\lambda = 0,6$, on a $\Delta f''_{Sn}/f_{Sn} \approx 23\%$.

Déterminons l'expression du facteur de structure en tenant compte de $\Delta f''_{Me}$ et $\Delta f''_{Sn}$.

Désignons par $A = a_{B^{3+}} f_B + a_{O^{2-}} f_O$ la contribution au facteur de structure des ions B³⁺ et O²⁻. Celui-ci s'écrit :

$$F_{hkl} = A + (f_{Sn} + i\Delta f''_{Sn}) a_{Sn} + (f_{Me} + i\Delta f''_{Me}) a_{Me}$$

Du fait des positions spéciales de Me et Sn (soit respectivement 0,0,0 et 1/2,1/2,1/2 dans la maille rhomboédrique) on a toujours :

$$\begin{aligned} a_{Sn} &= 1 \\ a_{Me} &= \varepsilon = \pm 1 \end{aligned}$$

D'où :

$$F_{hkl} = A + f_{Sn} + \varepsilon f_{Me} + i(\Delta f''_{Sn} + \varepsilon \Delta f''_{Me})$$

et

$$FF^* = \underbrace{A^2 + 2A(f_{Sn} + \varepsilon f_{Me}) + (f_{Sn} + \varepsilon f_{Me})^2}_{(I)}$$

$$+ \underbrace{\Delta f''_{Sn}^2 + 2\varepsilon \Delta f''_{Sn} \Delta f''_{Me} + \Delta f''_{Me}^2}_{(II)}$$

(II)

Négliger $\Delta f''$ revient à négliger la partie (II) de FF^* par rapport à la partie (I).

Considérons les deux cas suivants :

α) raies de structure ($\epsilon = 1$)

- . Si A est positif, le rapport (II)/(I) est toujours faible.
- . Par contre, si A est négatif ce rapport peut devenir important. Ainsi, pour la raie 321 de $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$, $(\text{II})/(\text{I}) = (5,6)^2/445 \approx 7 \%$.
Mais nous avons vérifié que les raies telles de $A < 0$ sont toujours suffisamment faibles pour qu'une telle erreur puisse être négligée.

β) raies de surstructure ($\epsilon = -1$)

La contribution de B^{3+} et O^{-2} est faible :
 $A \neq 0$. Donc :

$$FF^* = \underbrace{(f_{\text{Sn}} - f_{\text{Me}})^2}_{(\text{I})} + \underbrace{(f''_{\text{Sn}} - f''_{\text{Me}})^2}_{(\text{II})}$$

Et nous trouvons pour $\text{Me} = \text{Mg}$:

$$\sin\theta/\lambda = 0 : (\text{II}) = (5,5)^2 \quad (\text{I}) = (35,2)^2 \quad (\text{II})/(\text{I}) = 2,5 \%$$

$$\sin\theta/\lambda = 0,6 : (\text{II}) = (5,2)^2 \quad (\text{I}) = (22,2)^2 \quad (\text{II})/(\text{I}) = 5,4 \%$$

pour $\text{Me} = \text{Sr}$:

$$\sin\theta/\lambda = 0 : (\text{II}) = (3,6)^2 \quad (\text{I}) = 100 \quad (\text{II})/(\text{I}) = 13 \%$$

$$\sin\theta/\lambda = 0,6 : (\text{II}) = (3,7)^2 \quad (\text{I}) = (7,4)^2 \quad (\text{II})/(\text{I}) = 23 \%$$

En négligeant $\Delta f''$, on commet donc certainement une légère erreur sur les premières raies de surstructure de $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$ qui sont fortes. Par contre aux grands angles ces raies sont faibles et une erreur même de 5 % sur leur intensité peut être négligée. Quant aux raies de surstructure de $\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$ elles sont trop faibles pour qu'une erreur de 25 % sur leur intensité puisse être prise en considération. Nous avons donc toujours négligé $\Delta f''_{\text{Sn}}$ et $\Delta f''_{\text{Me}}$.

Dans une première étape, nous avons posé $D(\theta) = 1$ (ou $B = 0$). Pour chaque raie, nous avons calculé les pF^2 en attribuant aux ions B^{3+} et O^{2-} , les paramètres de position suivants, dans la maille hexagonale :

$$\begin{aligned} \cdot \text{B}^{3+} &: z = 1/4 \\ \cdot \text{O}^{2-} &: x = 1/4, y = 0, z = 1/4. \end{aligned}$$

Après normalisation des intensités observées et calculées, nous avons déterminé le facteur de véracité :

$$R = \frac{\sum |pF_o^2 - pF_c^2|}{\sum p^2 F_o}$$

Un affinement utilisant la méthode des moindres carrés⁽⁸⁾ nous a permis de préciser l'ensemble des 4 paramètres de position.

Puis nous avons déterminé le coefficient moyen de température $D(\theta)$ pour les composés dont les diffractogrammes ont été exploités à des angles de Bragg supérieurs à 30° .

Puisque

$$D(\theta) = e^{-\frac{2 B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

$$\text{Log} \frac{F_o^2}{F_c^2} \Big|_{B=0} = -2 B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Nous avons groupé les raies par paquet correspondant à un $\sin^2\theta$ moyen, chaque paquet nous donne un point sur les courbes $\text{Log}(\langle F_o^2 \rangle / \langle F_c^2 \rangle)$ en fonction de $\sin^2\theta$ (fig. 9). Le coefficient angulaire de la droite trouvée permet de déterminer le coefficient B que l'on attribue à chacun des 4 atomes, soit $B = 0,60 \text{ \AA}^2$ pour $\text{SnCd}(\text{BO}_3)_2$ et $0,72 \text{ \AA}^2$ pour $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$. Pour $\text{SnCd}(\text{BO}_3)_2$, nous avons pu, avec un dernier affinement, attribuer des coefficients B différents à chaque atome.

Résultats des affinements.

Avec les positions idéales, le facteur de véracité R est de 20 % environ, pour les trois structures.

Après affinement, nous avons trouvé pour R :

- 13,5 % pour $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$
- 9,5 % pour $\text{SnCd}(\text{BO}_3)_2$
- 8,5 % pour $\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$.

La figure 10 montre, pour $\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$, comment évoluent les paramètres de l'oxygène au cours des cycles d'affinement.

Dans le tableau XIII, nous donnons les paramètres de position et de vibration thermique quand il y a lieu, des différents ions dans les trois borates étudiés.

Les tableaux XIV, XV, XVI permettent de comparer les pF_o^2 et pF_c^2 après affinement.

Fig. 9

Determination de B moyen

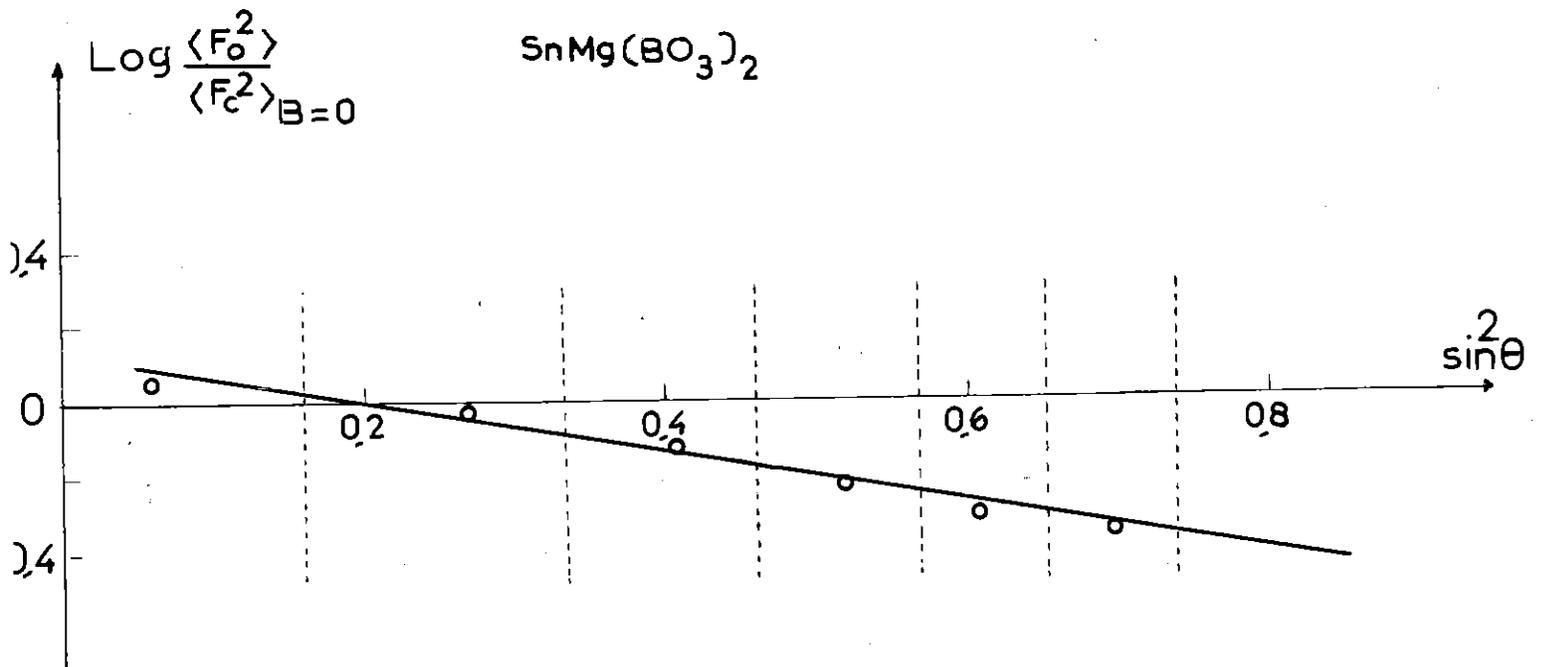
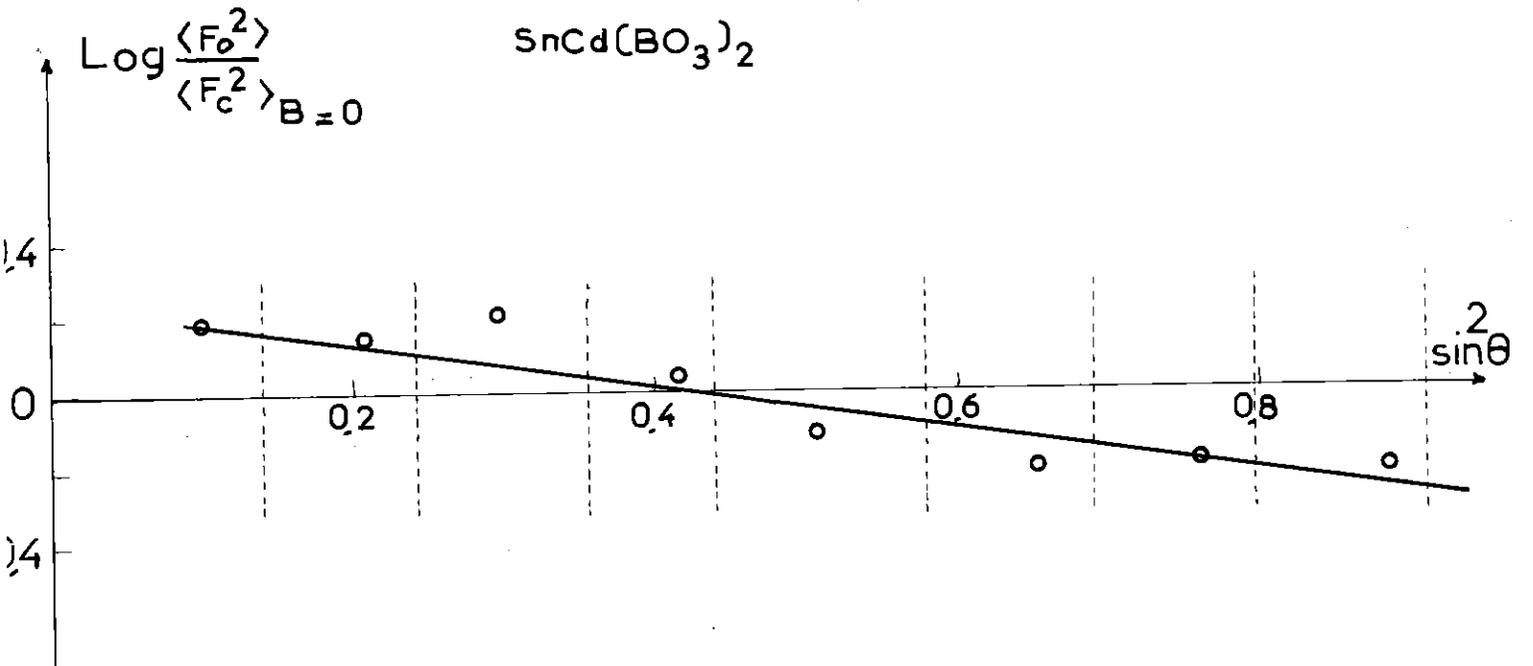


Fig.10

Variation des parametres de l'oxygène de $\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$, au cours des cycles d'affinement

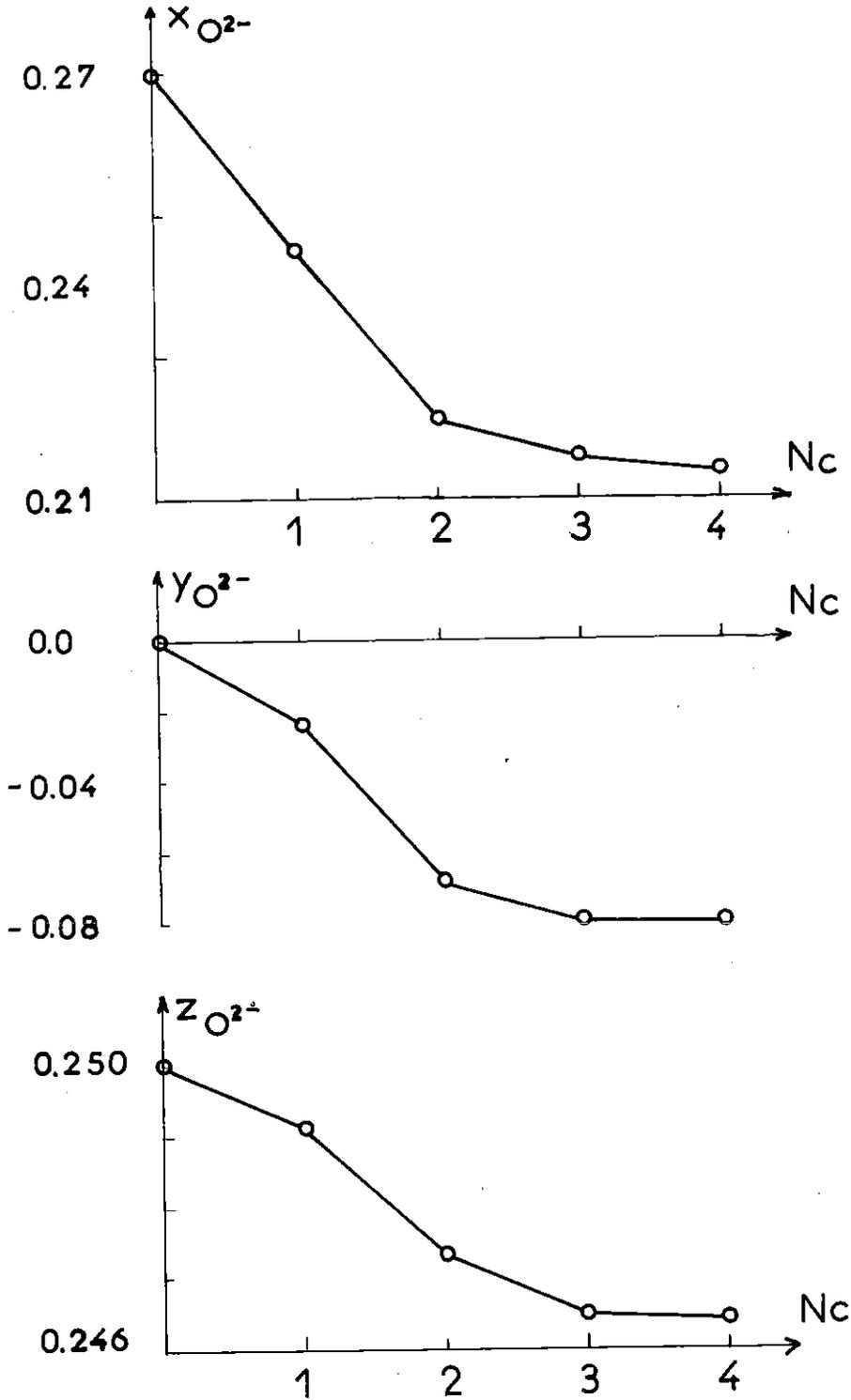
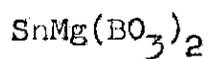
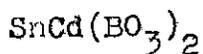


Tableau XIII

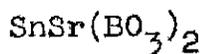
Paramètres des ions après affinements



	x	y	z	B (\AA^2)
Mg^{2+}	0,0	0,0	0,0	0,7
Sn^{4+}	0,0	0,0	0,5	0,7
B^{3+}	0,0	0,0	0,270 (=0,007)	0,7
O^{2-}	0,279 ($\sigma=0,008$)	0,012 ($\sigma=0,008$)	0,245 ($\sigma=0,003$)	0,7

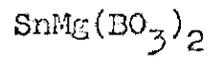


	x	y	z	B (\AA^2)
Cd^{2+}	0,0	0,0	0,0	0,9
Sn^{4+}	0,0	0,0	0,5	0,7
B^{3+}	0,0	0,0	0,243 (=0,013)	1,4
O^{2-}	0,278 ($\sigma=0,006$)	0,0 ($\sigma=0,007$)	0,250 ($\sigma=0,002$)	2,2



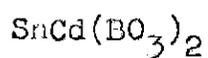
	x	y	z	B (\AA^2)
Sr^{2+}	0,0	0,0	0,0	0,0
Sn^{4+}	0,0	0,0	0,5	0,0
B^{3+}	0,0	0,0	0,262 (=0,014)	0,0
O^{2-}	0,214 ($\sigma=0,008$)	-0,081 ($\sigma=0,007$)	0,246 ($\sigma=0,002$)	0,0

Tableau XIV



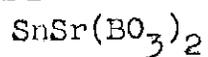
h	k	l	$p F_o^2$	$p F_c^2$	h	k	l	$p F_o^2$	$p F_c^2$
0	0	3*	24	26	2	0	11*	56	70
1	0	1*	45	57	1	3	1		
0	1	2	69	66	1	-4	-1		
1	0	4	184	185	3	1	2	53	37
0	0	6	0	1	3	-4	-2		
0	1	5*	45	60	1	1	12	95	76
1	1	0	58	60	1	1	-12*		
1	1	3	127	143	1	0	13*	139	113
1	1	-3							
0	2	1*							
2	0	2	35	61	2	1	10	84	80
1	0	7*	103	113	2	-3	-10		
0	2	4	44	45	2	2	6	161	182
1	1	6	74	61	2	2	-6		
1	1	-6	367	376	3	1	5		
0	1	8*							
2	0	5*							
0	0	9*	66	91	0	3	9*	27	26
2	1	1							
2	-3	-1							
1	2	2	136	134	4	0	1*	61	61
1	-3	-2							
0	2	7*							
2	1	4	34	23	0	4	2	57	83
2	1	4	188	142	0	2	13*		
2	-3	-4							
1	0	10							
2	0	8	342	363	1	3	7	60	65
1	2	5							
1	-3	-5							
3	0	0	48	64	3	1	8	118	159
1	1	9							
1	1	-9							
3	0	3*	31	27	3	-4	-8*	47	36
3	0	-3*							
0	1	11*							
0	0	12	102	89	3	2	1	88	106
2	1	7							
2	-3	-7							
0	2	10	61	52	3	-5	-1	184	174
3	0	6	140	105	2	3	2		
0	3	6							
1	2	8							
2	-3	-8	45	35	2	-5	-2	184	174
2	2	0							
2	2	3							
2	2	-3	41	49	2	1	13	184	174
2	2	3	41	49	2	-3	-13*		
2	2	-3							
4	0	7*							
3	0	12	45	35	3	0	12	184	174
0	3	12							
1	1	15							
1	-2	-12	41	49	1	-2	-12	184	174

Tableau XV



h	k	l	$p F_o^2$	$p F_c^2$	h	k	l	$p F_o^2$	$p F_c^2$
0	1	2	27,2	28,6	3	1	8	22,3	25,8
1	0	4	49,9	48,7	3	-4	-8		
0	0	6	3,7	2,8	2	0	14	7,2	10,3
1	1	0	21,4	24,4	2	3	2	66,9	55,7
1	1	3	5,7	6,3	3	2	-2		
1	1	-3							
2	0	2	28,4	32,4	0	3	12	24,1	31,2
0	2	4	23	23,2	1	0	16		
1	1	6	99,6	92,5	3	2	4	34,6	35,2
1	1	-6							
0	1	8							
1	2	2	39,6	43,8	3	1	-10	10,2	12,4
1	-3	-2							
2	1	4	60,1	54,7	4	1	0	22,8	23
1	2	-4							
1	0	10							
2	0	8	20	17,8	2	1	-14	42,5	41,4
3	0	0	28,5	28,3	2	2	12		
0	0	12	10,1	9,5	2	2	-12	18,6	20
0	2	10	18,1	16,4	0	2	16		
3	0	6	51,3	49,2	4	1	6	37,4	32,8
0	3	6							
1	2	8							
2	1	-8	12,5	13,7	4	1	-6	17,1	17,6
2	2	0							
3	1	2	44,7	44,6	3	2	-8		
1	3	-2							
1	1	12							
1	1	-12	59,1	58	1	2	-16	37,4	32,8
1	3	4							
3	1	-4							
2	1	10	22	26,2	2	3	-10	17,1	17,6
1	2	-10							
2	2	6							
2	2	-6	11,6	10	3	3	0	17,1	17,6
0	1	14	5,6	6,8	3	1	14		
0	4	2	13,5	15,6	1	3	-14		
4	0	4							

Tableau XVI



h	k	l	$p F_o^2$	$p F_c^2$
0	0	3*	1,5	0,3
1	0	1*	1,5	1,9
0	1	2	18	18,2
1	0	4	44	40,6
0	0	6	3,2	1,3
0	1	5*	1,1	1,1
1	1	0	17,8	18,9
1	1	3	5,2	4,1
1	1	-3		
0	2	1	0	0,4
1	0	7*	27,8	28,6
2	0	2		
0	1	8	32,5	28
1	1	6	49,2	50,2
1	1	-6		
0	0	9*	5,1	4,6
2	0	5*		
2	1	1	39,1	43
2	-3	-1		
2	0	7*		
2	1	2	15,9	12,2
2	-3	-2		
1	0	10	55,2	53,4
2	1	4		
2	-3	-4		
2	0	8	0	1
1	1	9		
1	1	-9		
1	2	5	19,2	19,8
1	-3	-5		
0	1	11*	19,2	19,8
3	0	0		

3) Caractéristiques de la structure SnMe(BO₃)₂.

La détermination du paramètre z des ions O²⁻ nous précise l'écartement des plans d'oxygène. Celle des paramètres x et y de ces mêmes ions nous permet d'évaluer la rotation des triangles (BO₃)³⁻ par rapport à la position idéale, à savoir une liaison B-O parallèle à l'un des axes x ou y de la maille hexagonale.

La détermination du paramètre du bore ne peut pas être prise en considération étant donné le faible facteur de diffusion de cet ion : cependant, d'après nos résultats le bore semblerait ne pas se situer exactement dans le même plan que les ions O²⁻ du groupement (BO₃)³⁻.

Nous donnons ci-dessous, pour les trois structures, l'écartement de deux plans d'oxygène entre lesquels se trouvent soit un plan d'atomes Me, soit un plan d'atomes Sn. Nous donnons également la rotation des triangles (BO₃)³⁻ par rapport à la position idéale.

	Ecartement des plans O ²⁻		Rotation de (BO ₃) ³⁻
	autour de Sn (Å)	autour de Me (Å)	
SnMg(BO ₃) ₂	2,33	2,64	2°
SnCd(BO ₃) ₂	2,61	2,61	0°
SnSr(BO ₃) ₂	2,67	2,91	15°

L'écartement des plans d'oxygène s'accompagnerait, lorsque la grosseur de l'ion Me²⁺ augmente, d'une rotation des triangles (BO₃)³⁻.

Sur la figure 11 nous avons représenté l'environnement octaédrique d'un ion métallique et dans le tableau XVII sont indiquées les distances interatomiques dans les trois borates étudiés.

Tableau XVII

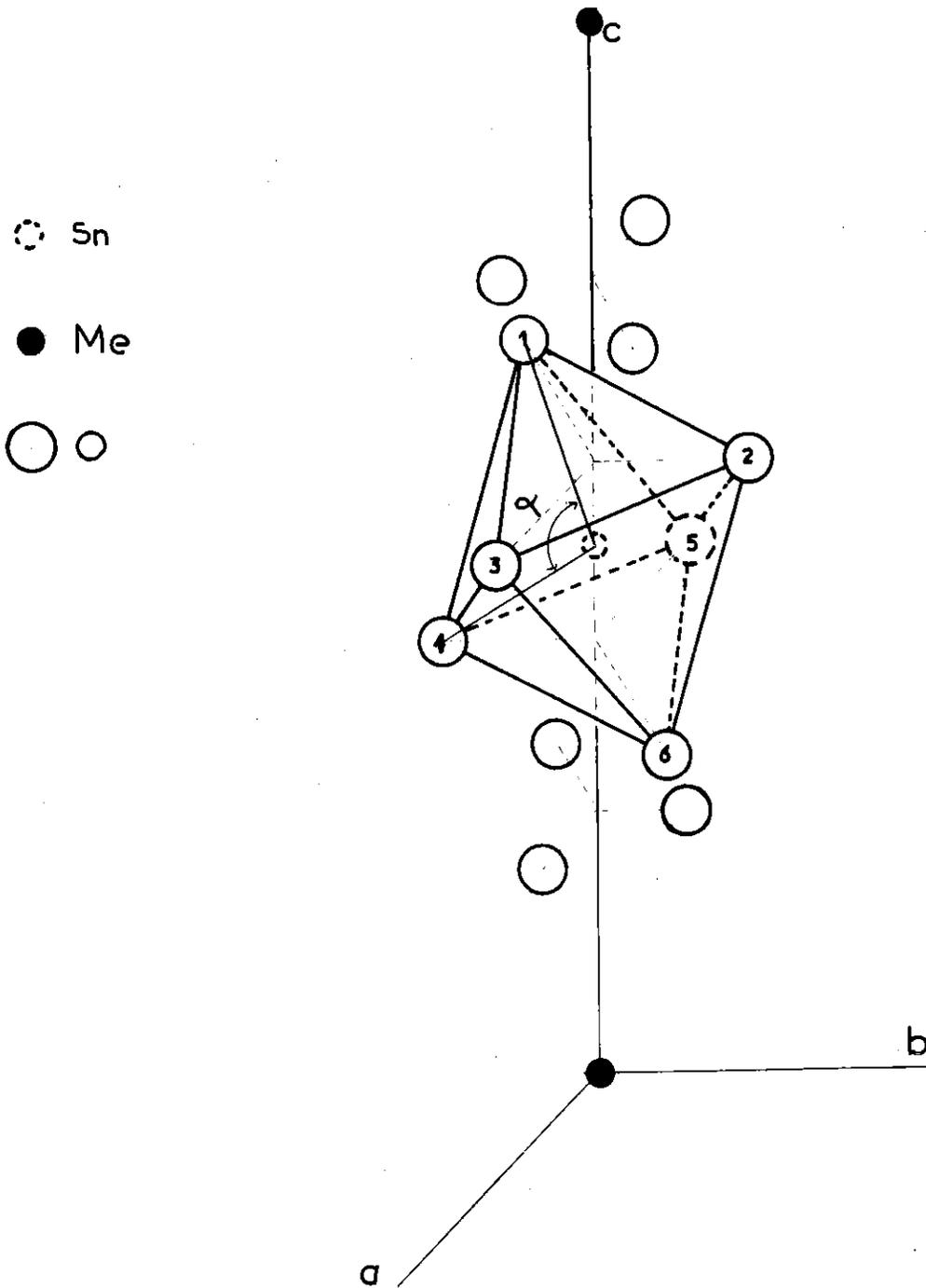
	Atomes concernés	SnMg(BO ₃) ₂	SnCd(BO ₃) ₂	SnSr(BO ₃) ₂
Triangles (BO ₃) ³⁻	B - O	1,34	1,35	1,33
	O - O	2,23	2,23	2,26
Octaèdre entourant Sn ⁴⁺	Sn - O	2,12	2,19	2,10
	O ₁ - O ₂	3,06	3,05	2,81
	O ₁ - O ₄	2,93	3,15	3,12
	$\angle = \widehat{O_1-Sn-O_4}$	92°4	88°3	96°1
Octaèdre entourant Me ²⁺	Me - O	2,15	2,19	2,60
	O ₁ - O ₂	2,93	3,05	3,72
	O ₁ - O ₄	3,08	3,15	3,62
	$\angle = \widehat{O_1-Me-O_4}$	87°9	88°3	88°28

Dans les trois composés, les groupements (BO₃)³⁻ sont identiques et caractérisés par des distances B - O d'environ 1,34 Å, et O - O d'environ 2,23 Å, ce qui est conforme aux résultats trouvés par différents auteurs dans d'autres composés (9,10,11).

On retrouve bien dans les octaèdres une distance Sn - O pratiquement constante (soit environ 2,12 Å) et une distance Me - O caractéristique du rayon de l'ion métallique introduit.

Fig. 11

Environnement octaédrique de Sn



II) - ETUDE DES BORATES $\text{TiMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$.

1° - Préparation chimique.

Nous avons utilisé la même méthode que pour la préparation des borates $\text{SnMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$, soit la calcination d'un mélange de TiO_2 , de sesquioxyde de bore et de l'oxyde (ou du carbonate) du métal bivalent.

Bien que les rayons ioniques de Sn^{4+} et Ti^{4+} soient très voisins (soit respectivement 0,7 et 0,68 Å) nous n'avons obtenu qu'un mélange de TiO_2 et d'un borate du métal bivalent avec les oxydes MgO , CoO , CdO , CaO et SrO .

L'addition dans le mélange de réaction, d'un excès de B_2O_3 par rapport à la quantité stoechiométrique ne favorise que la formation d'un borate ^{plus acide} du métal bivalent.

Seul a pu être préparé le borate $\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$ présentant la structure dolomie. Sa température de formation est de 900° C. Il fond à 950° C et donne un verre amorphe aux rayons X.

2° - Caractéristiques cristallographiques du borate $\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$.

Les paramètres de maille ont été déterminés en utilisant une chambre de focalisation de 360 mm de circonférence avec la radiation λKCo du cobalt.

Ses paramètres, son volume moléculaire sont indiqués dans le tableau suivant.

	Mailles				Volume moléculaire (Å ³)	Densité d_x
	hexagonale		rhomboédrique			
	a (Å)	c (Å)	a_R (Å)	α		
$\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$	5,028±0,005	16,41±0,01	6,194	47°90	119,84	4,198

On remarque que le paramètre a est pratiquement identique à celui trouvé pour $\text{SnBa}(\text{BO}_3)_2$ (soit 5,025 Å). Par contre, malgré la faible différence de rayons ioniques entre Ti^{4+} et Sn^{4+} (soit 0,03 Å) le paramètre " c " a fortement diminué (de 17,50 Å pour $\text{SnBa}(\text{BO}_3)_2$ à 16,41 Å pour $\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$).

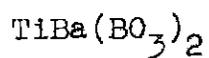
Le tableau XVIII donne le dépouillement d'un diffractogramme de $\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$ effectué avec la longueur d'onde du cuivre sur diffractomètre Philips-Norelco. Pour ce composé il semble aussi que nous ayons un ordre complet entre les ions Ti^{4+} et Ba^{2+} .

Les deux borates $\text{SnBa}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$ forment une série continue de solutions solides. La détermination des paramètres de maille de plusieurs composés $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Ba}(\text{BO}_3)_2$ (tableau XIX et fig. 12) montre que si " a " reste sensiblement constant, " c " varie linéairement avec la concentration x , et suit la loi de Vegard.

Tableau XIX
 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Ba}(\text{BO}_3)_2$

x	a (Å)	c (Å)
0	5,028±0,005	16,41±0,01
0,2	5,026 "	16,61 "
0,5	5,028 "	16,92 "
0,8	5,026 "	17,23 "
1	5,025 "	17,50 "

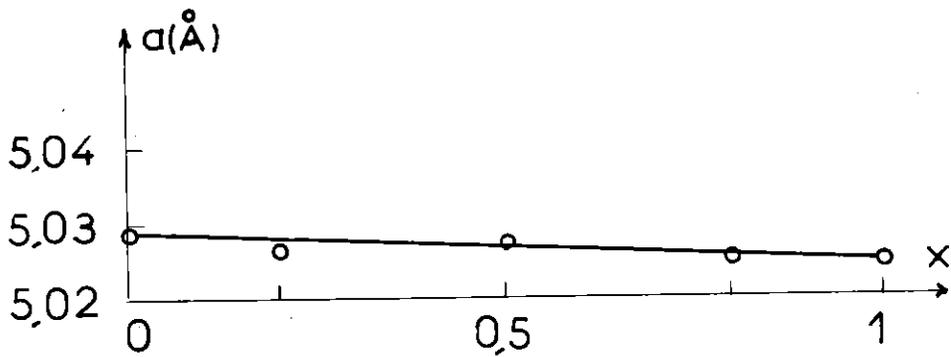
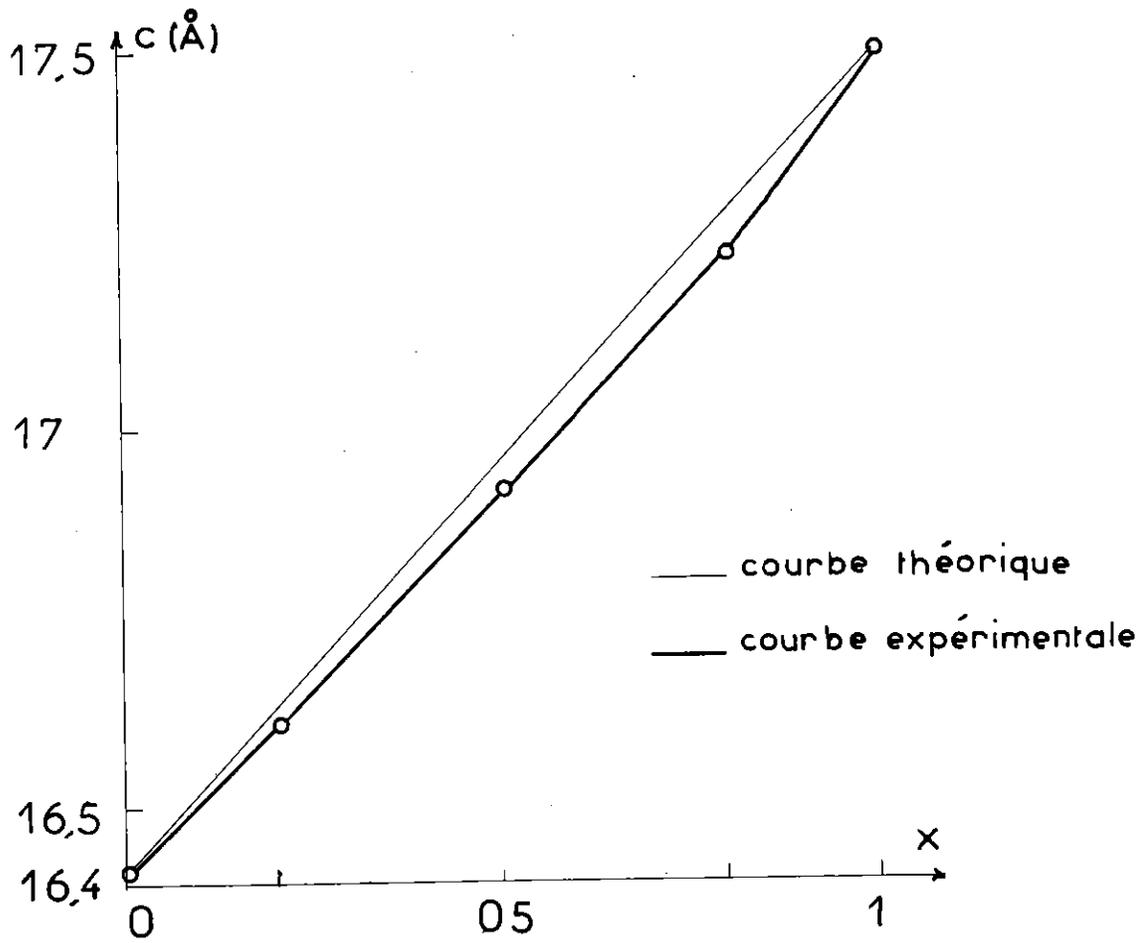
Tableau XVIII



h	k	l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
0	0	3*	5,47	5,47	6,9
1	0	1*	4,21	4,21	18
1	0	2	3,85	3,85	60
1	0	4	2,987	2,986	100
0	0	6	2,737	2,735	2,9
0	1	5*	2,618	2,620	19,6
1	1	0	2,513	2,514	13,6
0	2	1*	2,157	2,158	16,2
2	0	2	2,103	2,104	24,3
1	0	7*	2,063	2,064	8,7
2	0	4	1,922	1,923	9,6
1	1	6	1,854	1,851	47
0	1	8		1,855	
0	0	9*	1,823	1,823	5,5
2	0	5*	-	1,814	
2	1	1	1,638	1,638	3,7
1	2	2	1,613	1,614	14,3
0	2	7*	-	1,595	2,5
1	0	10	1,533	1,535	25,1
2	1	4		1,527	
2	0	8	1,493	1,493	8,7
1	2	5	1,471	1,471	8,8
1	1	9	-	1,476	
3	0	0	1,451	1,451	9
0	1	11*	-	1,411	5,2
3	0	3*	1,403	1,403	
0	0	12	1,366	1,367	2
2	1	7	1,346	1,347	3
0	2	10	1,310	1,310	9,2
1	2	8	1,282	1,282	11,8
3	0	6		1,283	

Fig.12

Solution solide $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Ba}(\text{BO}_3)_2$



III) - DELIMITATION DU DOMAINE D'OBTENTION DE COMPOSES

Me^{IV}Me^{II}(BO₃)₂ DE STRUCTURE DOLOMIE.

Frappés par le fait qu'avec Sn^{IV} on pouvait obtenir toute une série de composés SnMe^{II}(BO₃)₂ de structure dolomie alors qu'avec Ti^{IV}, seul TiBa(BO₃)₂ présentait cette structure, nous avons cherché s'il était possible de délimiter un domaine hors duquel aucun composé de structure dolomie ne devait être attendu. Par exemple SnSr(BO₃)₂ a la structure dolomie alors qu'il n'est pas possible de préparer TiSr(BO₃)₂.

Aussi avons-nous cherché jusqu'où se conservait cette structure lorsqu'on substituait :

- d'une part du Sr à Ba dans TiBa(BO₃)₂
- d'autre part du Ti à Sn dans SnSr(BO₃)₂.

D'où l'étude des deux séries de composés :

- TiBa_{1-x}Sr_x(BO₃)₂
- Sn_{1-x}Ti_xSr(BO₃)₂.

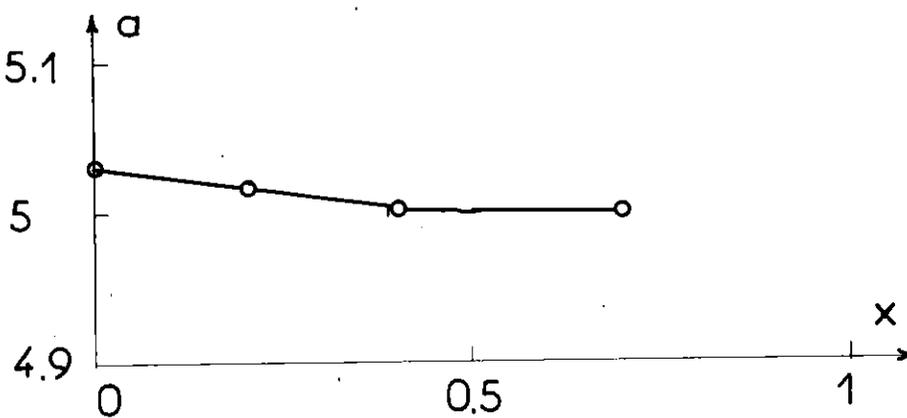
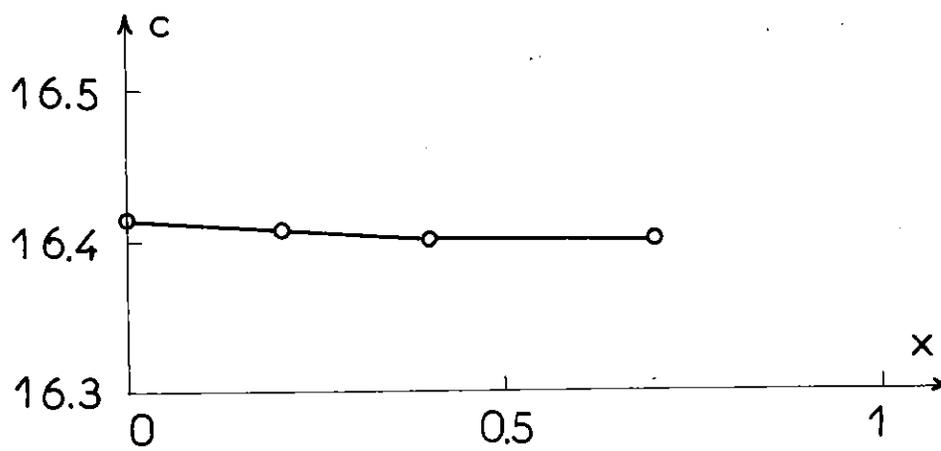
1° - Etude des composés TiBa_{1-x}Sr_x(BO₃)₂.

La structure dolomie ne se conserve que jusqu'à x = 0,4. A partir des préparations correspondant à x > 0,4, on obtient un mélange de SrB₂O₄, de TiO₂ et de TiBa_{0,6}Sr_{0,4}(BO₃)₂. La variation des paramètres de maille de ces composés en fonction de x est indiquée dans le tableau XX et représentée sur la figure 13.

Tableau XX et Fig. 13

Solution solide $\text{TiBa}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{BO}_3)_2$

x	a(Å)	c(Å)
0	5,029	16,414
0,2	5,022	16,409
0,4	5,001	16,396
0,7	5,001	16,396



2° - Etude des composés $Ti_x Sn_{1-x} Sr(BO_3)_2$.

A partir de $x = 0,6$, le composé de structure dolomie ne s'obtient pas seul mais mélangé à un peu de SrB_2O_4 . Les variations encore importantes de ses paramètres de maille pour $0,6 < x < 0,8$ prouvent cependant l'obtention de cette structure jusqu'à $x \neq 0,8$.

Les variations des paramètres de maille en fonction de x sont indiquées dans le tableau XXI et représentées sur la figure 14.

Tableau XXI

x	$xr_{Ti^{4+}} + (1-x)r_{Sn^{4+}}$	a (Å)	c (Å)
0	0,71	4,941±0,005	16,778±0,01
0,2	0,704	4,932 "	16,72 "
0,4	0,698	4,930 "	16,63 "
0,6	0,692	4,934 "	16,52 "
0,7	0,689	4,923 "	16,39 "
0,8	0,686	4,913 "	16,33 "
0,9		4,913 "	16,33 "

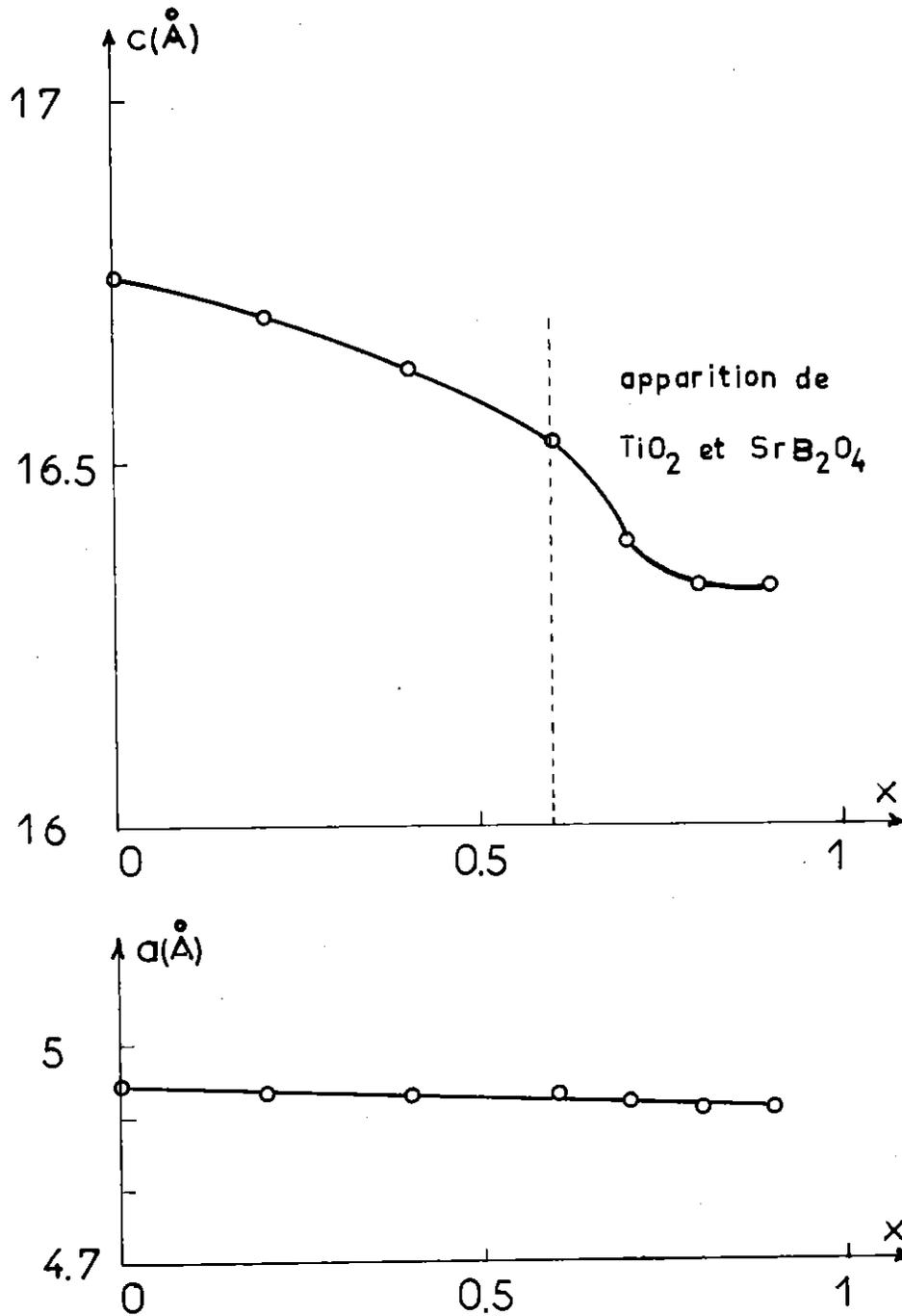
On retrouve ici la forte diminution du paramètre c consécutive à la substitution de l'étain par du titane.

Considérons maintenant l'ensemble des composés $Me^{IV} Me^{II}(BO_3)_2$ de structure dolomie que nous avons obtenu et indiquons les par un point sur un graphique (fig. 15) portant :

- en ordonnées, les rayons ioniques $r_{Me^{2+}}$ ainsi que $(1-x)r_{Ba^{2+}} + x r_{Sr^{2+}}$,
- en abscisses, les rayons ioniques $r_{Me^{4+}}$ et $(1-x)r_{Sn^{4+}} + x r_{Ti^{4+}}$.

Fig. 14

Solution solide $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$



Indiquons par un triangle les borates de Ti que nous n'avons pas pu préparer.

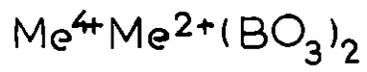
L'ensemble des points figurés délimite une zone en dehors de laquelle aucun borate de structure dolomie de formule $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ ne pourra être obtenu.

- L'étude des composés $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ avec $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mn}$ etc... permettrait de la délimiter de façon plus précise.

- Le remplacement de Sn^{4+} par de plus gros ions serait susceptible de délimiter cette zone du côté des gros ions Me^{4+} .

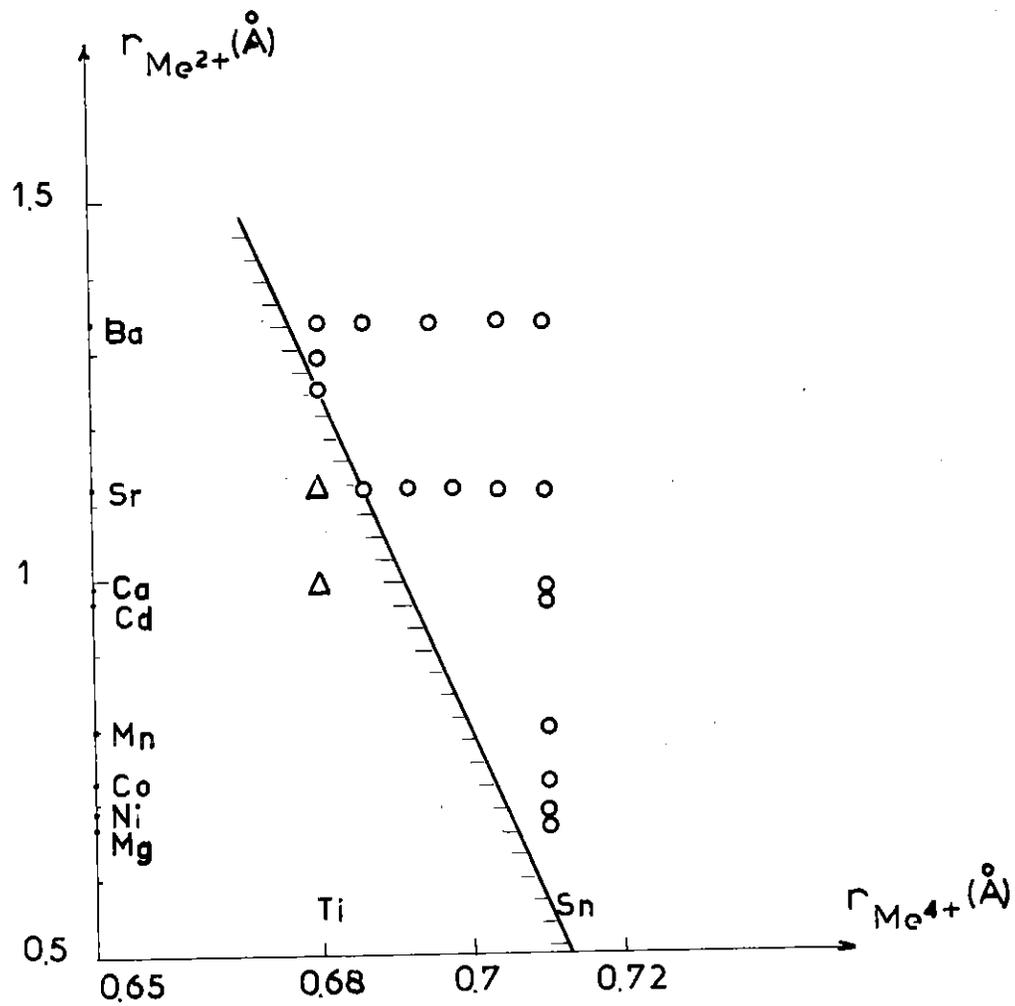
Fig. 15

Domaine de formation des borates



○ borates obtenus

△ borates non obtenus



CHAPITRE II

ETUDE DES BORATES $Me^{III}Cr(BO_3)_2$

La plupart des borates $Me^{III}BO_3$ présentent les mêmes types de structure que les carbonates, à savoir⁽¹²⁾ :

- la structure calcite avec $Me^{III} = Fe, Cr, V, Ti, Se, In, Lu$
($r_{Me^{3+}} / r_{O^{2-}} < 0,60$)
- la structure aragonite (orthorhombique pseudo-hexagonale, de groupe d'espace Pnam) avec $Me^{III} = Nd, Pr, La$ ($r_{Me^{3+}} / r_{O^{2-}} > 0,71$)
- la structure vaterite^{*}) avec $Me^{III} = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Y, Dy, Gd, Eu, Sm$ ($0,6 < r_{Me^{3+}} / r_{O^{2-}} < 0,71$).

*) : En fait, d'après les derniers travaux de Bradley et al.⁽¹⁰⁾ seule la forme haute température de ces borates contiendrait des ions $(BO_3)^{3-}$ triangulaires et aurait la structure $CaCO_3$ vaterite (hexagonale, de groupe d'espace $P6c2$). La forme basse température (hexagonale aussi, mais de groupe d'espace $P6_322$) serait caractérisée par des cycles de trois tétraèdres $(BO_4)^{5-}$.

A partir d'un mélange équimoléculaire de deux carbonates $\text{Me}^{\text{II}}\text{CO}_3$ de structure calcite, des traitements thermiques convenables permettent d'obtenir :

- soit des solutions solides présentant donc la structure calcite telles : $\text{MgCo}(\text{CO}_3)_2$, $\text{MgMn}(\text{CO}_3)_2$, $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$ et $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ^{(9), 18, 19, 20,}
- soit des composés de structure dolomie, tels : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ ⁽¹³⁾.

Des résultats semblables pouvaient être attendus après traitements thermiques convenables de mélanges équimoléculaires de deux borates $\text{Me}^{\text{III}}\text{BO}_3$.

Aucune étude systématique des systèmes MeBO_3 - $\text{Me}'\text{BO}_3$ ne semble avoir été effectuée jusqu'ici. Seuls sont à signaler :

- 1 - Les travaux de Roth et al. ⁽¹⁴⁾ sur les systèmes LaBO_3 - RBO_3 (R = terre rare) et NdBO_3 - SmBO_3 .
En fait ces systèmes comportent toujours un borate de structure aragonite et aucun composé de structure calcite ou dolomie n'apparaît.
- 2 - Les travaux de Bernal Struck et White ⁽⁹⁾ qui mettent en évidence l'existence de solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$ de structure calcite, avec

{	Me = Ga	et	$0 < x < 0,8$
}	Me = Cr	et	$x = 0,2$
}	Me = Ti	et	$x = 0,1$

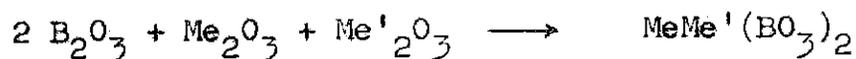
Notre but étant de préparer des borates de structure dolomie, nous avons alors tenté d'obtenir de tels composés à partir de mélanges équimoléculaires;

- de 2 borates de structure calcite, tels que FeBO_3 , CrBO_3 , ScBO_3 , InBO_3 , LuBO_3 ,
- d'un borate de métal de transition de structure calcite (nous avons pris CrBO_3) et d'un borate de terre rare de structure vaterite.

I - PREPARATION DES COMPOSES.

Nous avons simplement calciné le mélange des trois oxydes entre 900° et 1000° C.

La formation des composés correspond donc à la réaction :



Nous avons obtenu des solutions solides et des composés de structure dolomie.

Selon les conditions expérimentales (température, durée de chauffage, vitesse de refroidissement) les solutions solides sont plus ou moins homogènes.

Quant à l'obtention du composé (dans les systèmes où il se forme) elle est particulièrement délicate. Il est souvent mélangé à une quantité plus ou moins importante d'un ou des deux borates simples qui le constituent, ou, si la température est trop élevée, d'un ou des deux oxydes métalliques.

Ces difficultés de préparation sont dues :

- aux différences de températures de formation et de décomposition des deux borates que l'on fait réagir,
- à la faible stabilité du composé par rapport à celle des borates simples.

Les meilleurs résultats ont été obtenus après addition d'un excès de B_2O_3 au mélange réactionnel et après chauffage de longue durée à température relativement basse.

Le tableau XXII indique les conditions expérimentales adoptées pour la préparation des différents borates étudiés.

Seule une étude systématique de tous les systèmes $MeBO_3 - Me'BO_3$ pourrait vraisemblablement nous permettre de définir les domaines de formation de solutions solides ou de composés.

Cependant d'après nos résultats, il semble que :

- a) Ce sont des solutions solides qui se forment de préférence à partir de deux borates de métaux de transition de structure calcite.
Ceci serait conforme aux résultats obtenus par Bernal-Struck et White⁽⁹⁾.
- b) Par contre des composés de structure dolomie sont susceptibles de se former à partir d'un borate de métal de transition de structure calcite ($CrBO_3$) et d'un borate de terre rare de structure vaterite, si le rayon ionique de la terre rare est inférieur à 0,97 Å (= rayon ionique de Gd^{3+}).

Tableau XXII

Borate préparé	excès de B_2O_3	Température de chauffage	Durée (jours)	Nature du borate	Décomposition
$LuIn(BO_3)_2$	10 %	1100°	2	solution solide	1150° $InBO_3 + LuBO_3$
$InCr(BO_3)_2$	5 %	900° - 1000°	3	solution solide non homogène	1150° $InBO_3 + Cr_2O_3$
$LuCr(BO_3)_2$	100 %	950°	20	composé à structure dolomie	1100° $LuBO_3 + Cr_2O_3$
$YbCr(BO_3)_2$	100 %	950°	20	composé à structure dolomie	1100° $YbBO_3 + Cr_2O_3$
$ErCr(BO_3)_2$	25 %	950°	3	composé à structure dolomie	1150° $ErBO_3 + Cr_2O_3$
$YCr(BO_3)_2$	100 %	1000°	1	composé à structure dolomie	1100° $YBO_3 + Cr_2O_3$
$DyCr(BO_3)_2$	100 %	950°	2	composé à structure dolomie	1100° $DyBO_3 + Cr_2O_3$

II) - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES.

C'est naturellement l'examen des clichés de diffraction aux rayons X qui nous a permis de déterminer la nature des différents composés obtenus.

1° - Détermination des paramètres de maille.

Nous avons utilisé des clichés obtenus dans une

chambre de focalisation, avec la radiation du cobalt.

Dans le tableau XXIII sont indiqués les paramètres de maille, les volumes moléculaires et les densités des différents composés obtenus. Nous y rappelons les mêmes données, relatives aux borates simples de structure calcite. Si ces résultats sont reportés sur des graphiques, nous remarquons que :

- a) Les paramètres de maille de la solution solide $\text{LuIn}(\text{BO}_3)_2$ correspondent bien aux valeurs attendues (fig. 16) : la loi de Végard semble vérifiée.
- b) Le paramètre de maille c du composé $\text{LuCr}(\text{BO}_3)_2$ serait trop grand (fig. 17) : il devrait être inférieur à 15,22 Å. En fait, ce composé a toujours été obtenu mélangé aux deux borates initiaux : il pourrait ne pas correspondre exactement à la formule $\text{LuCr}(\text{BO}_3)_2$ mais à $\text{Lu}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}(\text{BO}_3)_2$. Les borates $\text{Me}^{3+}\text{Me}'^{3+}(\text{BO}_3)_2$ sont en effet comparables aux carbonates $\text{Me}^{2+}\text{Me}'^{2+}(\text{CO}_3)_2$ de même structure, dans lesquels peut exister un désordre partiel entre les ions Me^{2+} et Me'^{2+} (15).
- c) Enfin, pour tous les composés $\text{Me}^{\text{III}}\text{Cr}(\text{BO}_3)_2$, nous observons une variation sensible linéaire des paramètres de maille avec le rayon ionique de la terre rare (fig. 18).

Tableau XXIII

Borates	Maille hexagonale		Maille rhomboédrique		Volume moléculaire (Å ³)	Densité d _x
	a (Å)	c (Å)	a _r (Å)	(°)		
In ₂ (BO ₃) ₂ ⁽⁹⁾	4,823	15,456	4,856	48°64	103,78	5,556
Cr ₂ (BO ₃) ₂	4,577±0,005	14,24 ±0,01	5,434	49°81	86,14	4,274
Lu ₂ (BO ₃) ₂ ⁽⁹⁾	4,913	16,214	6,104	47°46	112,97	6,851
LuIn(BO ₃) ₂	4,864±0,005	15,84±0,01	5,981	48°04	108,19	6,254
LuCr(BO ₃) ₂	4,742±0,005	15,29±0,01	5,815	48°12	99,9	5,730
YbCr(BO ₃) ₂	4,746±0,005	15,44±0,01	5,834	48°03	100,59	5,659
ErCr(BO ₃) ₂	4,757±0,005	15,47±0,01	5,842	48°05	101,06	5,537
YCr(BO ₃) ₂	4,759±0,005	15,50±0,01	5,851	47°99	101,33	4,238
DyCr(BO ₃) ₂	4,767±0,005	15,55±0,01	5,868	47°92	102,01	5,409

Fig. 16

Comparaison des parametres de maille de
 InBO_3 , LuBO_3 et $\text{LuIn}(\text{BO}_3)_2$

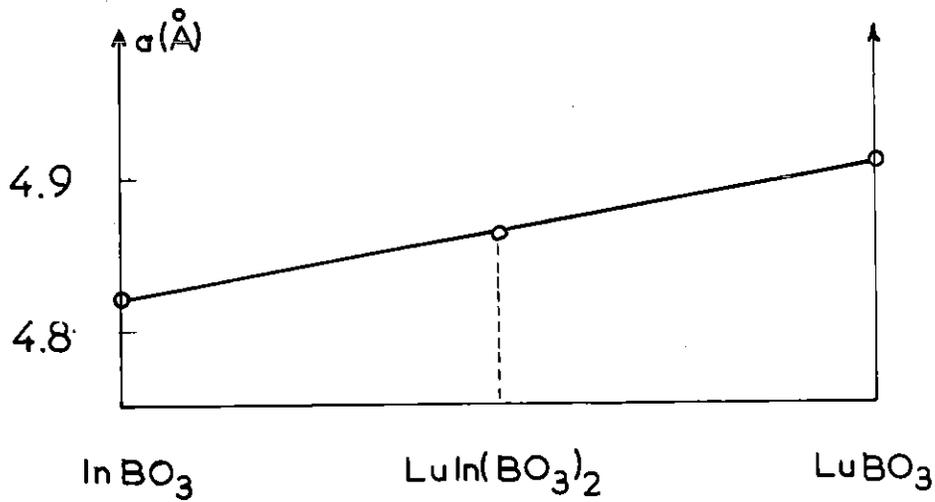
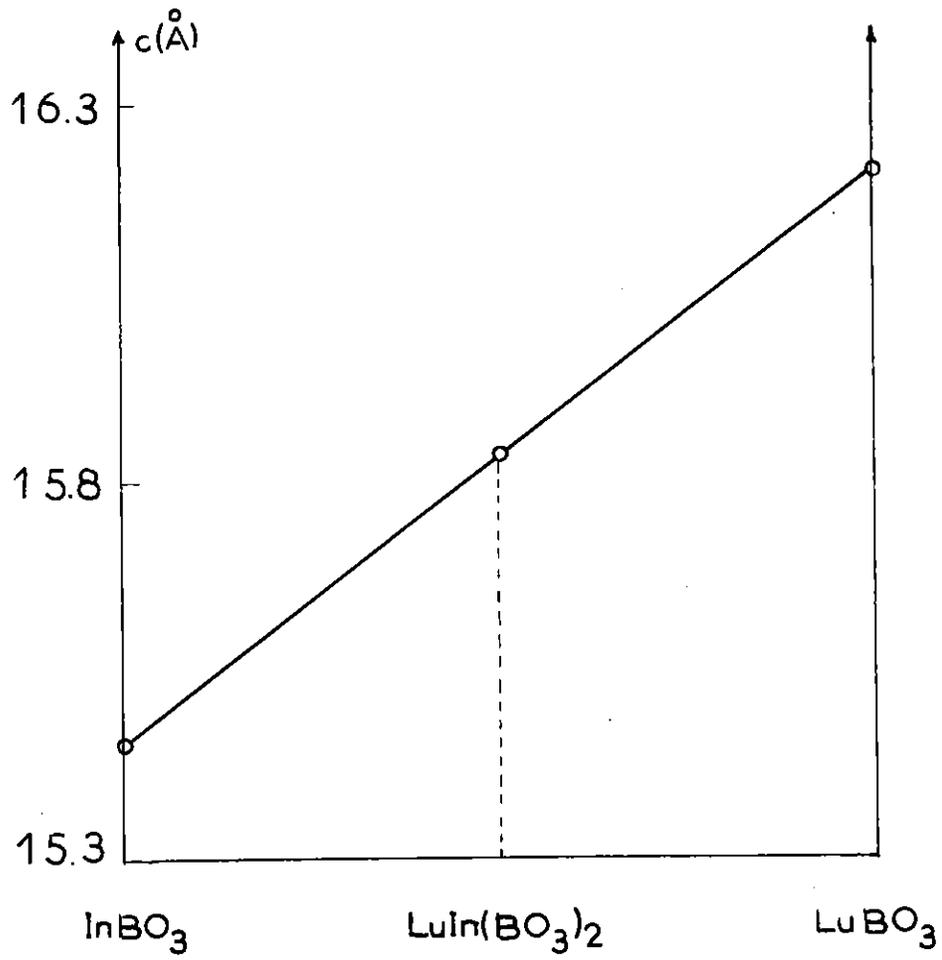


Fig.17

Comparaison des parametres de maille de CrBO_3 , LuBO_3 et $\text{LuCr}(\text{BO}_3)_2$

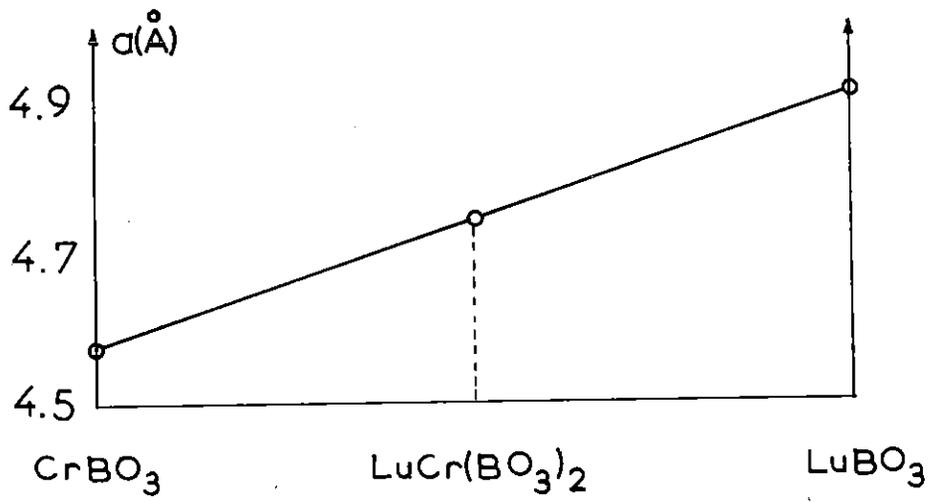
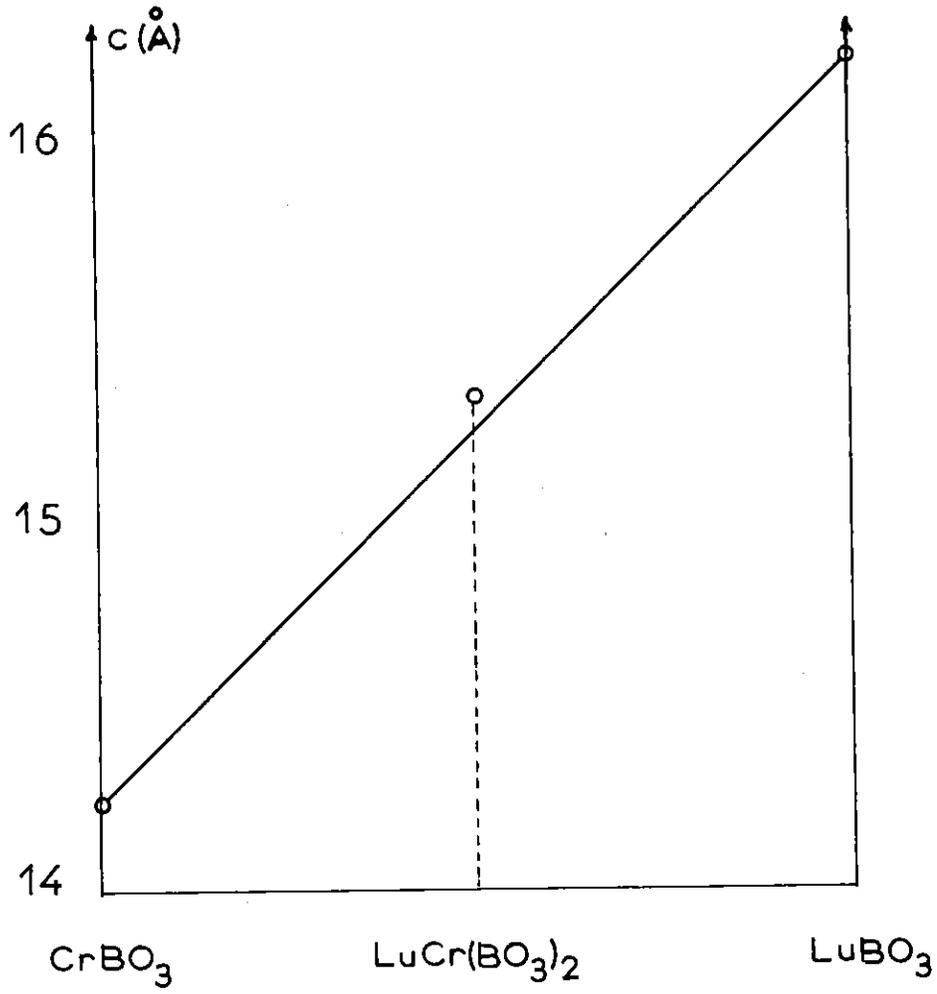
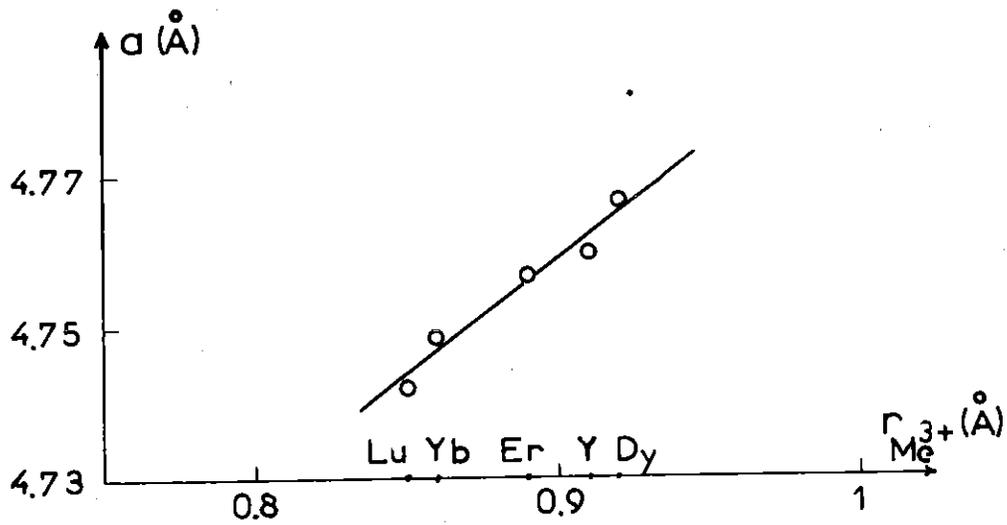
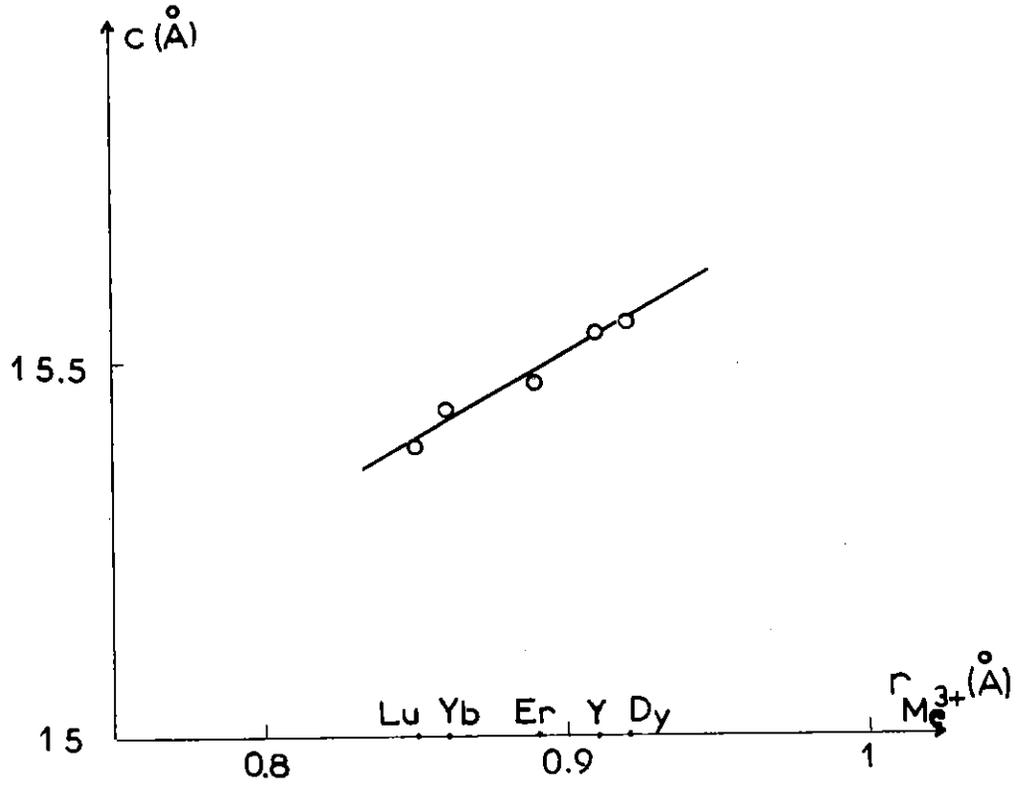


Fig.18

Paramètres des borates $\text{MeCr}(\text{BO}_3)_2$
en fonction du rayon $r_{\text{Me}^{3+}}$



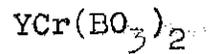
2° - Dépouillement des diffractogrammes.

Dans les tableaux XXIV à XXVIII nous donnons les dépouillements des diffractogrammes des composés $MeCr(BO_3)_2$ classés selon la valeur croissante des facteurs de diffusion des ions terres rares.

Le composé $YCr(BO_3)_2$ correspondant à l'ion Me^{3+} de plus faible facteur de diffusion a effectivement des raies de surstructure moins intenses que celles observées dans les quatre autres composés.

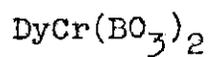
En fait, dans $LuCr(BO_3)_2$, ces raies semblent plus faibles que dans les trois borates précédents : ceci pourrait être dû à un désordre partiel des ions Cr^{3+} et Lu^{3+} , désordre déjà soupçonné précédemment. (voir p 44)

Tableau XXIV



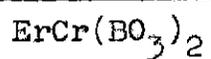
h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$ (λCu)	
0	0	3 ^x	5,17	5,17	3	
1	0	1 ^x	3,984	3,983	7	
0	1	2	3,640	3,639	70,1	
1	0	4	2,823	2,823	100	
0	0	6	2,584	2,583	3	
0	1	5 ^x	2,476	2,477	9,6	
1	1	0	2,380	2,380	25,5	
1	1	3	2,161	2,161	23,1	
0	2	1 ^x	2,042	2,044	5,6	
2	0	2	1,991	1,991	24,2	
1	0	7 ^x	1,950	1,951	3	
0	2	4	1,819	1,819	29,2	
0	1	8	1,751	1,753	51,8	
1	1	6		1,750		
2	0	5 ^x		1,716		
0	0	9 ^x		-		1,722
2	1	1		1,549		1,550
1	2	2	1,526	1,527	17,1	
0	2	7 ^x	-	1,508	0	
2	1	4	1,445	1,445	21,6	
1	0	10	1,449	1,450		
2	0	8	1,412	1,412	8,4	
1	1	9	1,394	1,395	4,5	
1	2	5		1,392		
3	0	0	1,374	1,374	13,6	
0	1	11 ^x	-	1,333	3	
3	0	3 ^x	1,328	1,328		

Tableau XXV



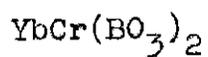
h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$ (λCo)
0	0	3*	5,18	5,18	12,6
1	0	1*	3,991	3,990	26,3
0	1	2	3,646	3,646	94
1	0	4	2,831	2,830	100
0	0	6	2,593	2,591	3,2
0	1	5*	2,485	2,484	13
1	1	0	2,383	2,384	31,4
1	1	3	2,165	2,165	26,6
0	2	1*	2,048	2,046	10,4
2	0	2	1,996	1,995	29,9
0	1	7*	1,955	1,956	4,8
0	2	4	1,823	1,823	19,7
0	1	8	1,757	1,758	73,4
1	1	6	1,755	1,754	
0	0	9*	1,728	1,727	
2	0	5*	1,719	1,720	
2	1	1	1,553	1,553	
1	2	2	1,529	1,530	24
0	2	7*	-	1,512	0
1	0	10	1,455	1,455	23,5
2	1	4	1,447	1,448	
2	0	8	1,414	1,415	9,5
1	1	9	1,398	1,399	10
1	2	5	1,396	1,395	
3	0	0	1,376	1,376	19,6
0	1	11*	-	1,337	2
3	0	3*	1,330	1,330	

Tableau XXVI



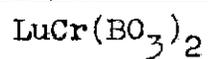
h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$ (λCu)
0	0	3*	5,16	5,16	14,4
1	0	1 ^H	3,980	3,980	24,7
0	1	2	3,634	3,636	89,1
1	0	4	2,819	2,820	100
0	0	6	2,578	2,578	4,8
0	1	5*	2,473	2,474	16,7
1	1	0	2,379	2,378	30,5
1	1	3	2,159	2,160	22,6
0	2	1*	2,040	2,042	8,9
2	0	2	1,989	1,990	28
1	0	7*	-	1,947	5,5
0	2	4	1,818	1,818	33,9
1	1	6	1,748	1,748	76,2
0	1	8		1,750	
0	0	9*		1,719	
2	0	5*		1,715	
2	1	1	1,548	1,549	7,3
1	2	2	1,526	1,526	32,7
0	2	7*	-	1,507	
1	0	10	1,447	1,448	24,6
2	1	4	1,445	1,444	
2	0	8	1,410	1,410	8,9
1	1	9	-	1,393	21,7
1	2	5	1,391	1,391	
3	0	0	1,373	1,373	
0	1	11*	-	1,331	12
3	0	3*	1,328	1,327	

Tableau XXVII



h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$ (λCu)
0	0	3*	5,15	5,15	13,9
1	0	1*	3,974	3,974	24,6
0	1	2	3,629	3,627	95,6
1	0	4	2,815	2,815	100
0	0	6	-	2,574	6,1
0	1	5*	2,468	2,469	16,7
1	1	0	2,374	2,373	33,8
1	1	3	2,155	2,155	21,5
0	2	1*	2,035	2,036	8,5
2	0	2	1,987	1,987	28,3
1	0	7*	-	1,944	4,8
0	2	4	1,814	1,813	43,7
0	1	8	1,746	1,747	72,5
1	1	6		1,745	
0	0	9*		-	
2	0	5*	1,713	1,712	
2	1	1	1,546	1,546	
1	2	2	1,523	1,523	24,6
0	2	7*	-	1,503	
1	0	10	1,445	1,446	26,6
2	1	4	1,442	1,442	
2	0	8	1,406	1,407	8,9
1	1	9	-	1,391	7,5
1	2	5	-	1,388	
3	0	0	1,370	1,371	12,5
0	1	11*	-	1,329	5,5
3	0	3*	1,326	1,327	

Tableau XXVIII



h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$ (λCu)
0	0	3*	5,11	5,11	9,7
1	0	1*	3,968	3,967	21,1
0	1	2	3,621	3,620	98,5
1	0	4	2,801	2,801	100
0	0	6	-	2,553	0
0	1	5*	2,457	2,456	3,2
1	1	0	2,372	2,371	33,4
1	1	3	2,149	2,150	16,7
0	2	1*	2,035	2,035	13,2
2	0	2	1,982	1,983	28,1
1	0	7*	-	1,931	0
0	2	4	1,809	1,810	9
1	1	6	1,837	1,837	60,2
0	1	8		1,836	
2	0	5*		1,706	
0	0	9*	-	1,702	
2	1	1	1,544	1,544	26,2
1	2	2	1,522	1,521	
0	2	7*	-	1,498	0
2	1	4	1,438	1,438	24,5
1	0	10	1,436	1,435	
2	0	8	1,401	1,400	9
1	2	5	-	1,385	19,4
1	1	9	-	1,383	
3	0	0	1,369	1,369	
0	1	11*	-	1,322	3
3	0	3*	1,320	1,319	

C O N C L U S I O N

Dans ce travail nous avons montré l'existence de borates $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{Me}^{\text{III}}\text{Cr}(\text{BO}_3)_2$ isotypes de la dolomie $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Leur structure rhomboédrique, de groupe d'espace $R\bar{3}$, correspond à une surstructure de la calcite de groupe d'espace $R\bar{3}c$.

- . Dans la série $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$, l'obtention :
 - de 8 borates $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$
avec $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba
 - d'un seul borate $\text{TiMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$
avec $\text{Me} = \text{Ba}$
 - et des solutions solides de structure dolomie
 - . $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ avec $0 < x < 0,7$
 - . $\text{TiBa}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{BO}_3)_2$ avec $0 < x < 0,4$

montre que l'on peut définir un domaine d'existence des borates $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ en fonction des rayons ioniques $r_{\text{Me}^{4+}}$ et $r_{\text{Me}^{2+}}$.

. L'étude des borates $\text{Me}^{\text{III}}\text{Cr}(\text{BO}_3)_2$ a montré que seuls les borates contenant à la fois un métal de transition et une terre rare étaient susceptibles de posséder la structure dolomie. Ainsi ont été préparés 5 borates $\text{MeCr}(\text{BO}_3)_2$ avec $\text{Me} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$. Il est à prévoir qu'avec $\text{Me} = \text{Ho}$ et Tm , nous aurons également des borates du même type.

L'affinement de la structure des trois borates $\text{SnMg}(\text{BO}_3)_2$, $\text{SnCd}(\text{BO}_3)_2$ et $\text{SnSr}(\text{BO}_3)_2$ nous a permis de préciser la position des ions O^{2-} et de confirmer l'hypothèse de Goldschmidt⁽³⁾ : le paramètre c de la maille triple hexagonale, lié directement à l'écartement des plans d'oxygène (perpendiculaires à cet axe), dépend de la grosseur de l'ion Me^{2+} . Il nous semble pouvoir ajouter que lorsqu'augmente le rayon de l'ion Me^{2+} , les triangles $(\text{BO}_3)^{3-}$ subiraient une légère rotation.

Références.

- (1) R.W.G. WYCKOFF, H.E. MERVIN
Am. J. Sci. 8, 447 (1924).
- (2) Tables Internationales 1, 252-253.
- (3) V.M. GOLDSCHMIDT, H. HAUPTMANN
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Physik Kl, 53-72 (1932).
- (4) EHRENBURG et RAMDOHR
Jb. Min. Beil. 69, 1 (1934).
- (5) Mme S. ALEONARD et J. VICAT
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 89, 271 (1966).
- (6) Ye.N. DIMAN and I.Ya NEKRASOV
Doklady, Akad, NaukSSSR 164, n° 14, 894-897 (1965).
- (7) L.H. AHRENS
Geochimica et Cosmochimica Acta 2, 155 (1962).
- (8) G. BASSI
Affinement des structures cristallines.
Thèse 3ème Cycle, Fac. Sci. Université de Grenoble (1966).
- (9) I. BERNAL, C.W. STRUCK et J.G. WHITE
Acta Cryst. 16, 849-850 (1963).
- (10) W.F. BRADLEY, D.L. GRAF et R.S. ROTH
Acta Cryst. 20, 283-287 (1966).
- (11) H. CHESSIN, W.C. HAMILTON
Acta Cryst. 18, 689-693 (1965).

- (12) E.M. LEVIN, R.S. ROTH et J.B. MARTIN
The American Mineralogist 46, 1031-1035 (Sept.Oct. 1961).
- (13) D.L. GRAF
The American Mineralogist 46, 1283-1315 (Nov.Déc. 1961).
- (14) R.S. ROTH, J.L. WARING, E.M. LEVIN
U.S. At. Energy Comm. CONF 20-8 (1963).
- (15) J.R. GOLDSMITH and C. HEARD
Journal of Geology 69, 45-71 (1961).
- (16) Tables Internationales I, 463.
- (17) Tables Internationales III, 214.
- (18) J.R. GOLDSMITH, D.L. GRAF
Journal of Geology 68, 324-335 (1960).
- (19) J.R. GOLDSMITH, D.L. GRAF, J. WITTERS, D.A. NORTHROP
Journal of Geology 70, 659-688 (1962).
- (20) J.R. GOLDSMITH, D.A. NORTHROP
Journal of Geology 73, 817-829 (Nov. 1965).
-

Table des matières

. <u>Introduction</u>	1
. <u>CHAPITRE I : ETUDE DES BORATES $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$</u>	2
I) <u>Etude des borates $\text{SnMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$</u>	5
1 - Préparation chimique	5
2 - Etude cristallographique	7
a) Détermination des paramètres de maille	7
b) Etude de la structure	10
1. - Mesure des intensités	10
2. - Affinements de quelques structures	20
Résultats des affinements	25
3. - Caractéristiques de la structure $\text{SnMe}(\text{BO}_3)_2$	30
II) <u>Etude des borates $\text{TiMe}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$</u>	32
1 - Préparation chimique	32
2 - Caractéristiques cristallographiques de $\text{TiBa}(\text{BO}_3)_2$	32
III) <u>Délimitation du domaine d'obtention des composés $\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ de structure dolomie</u>	
1 - Etude des composés $\text{TiBa}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{BO}_3)_2$	35
2 - Etude des composés $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$	37

. <u>CHAPITRE II</u> : ETUDE DES BORATES $\text{Me}^{\text{III}}\text{Cr}(\text{BO}_3)_2$	39
I) <u>Préparation des composés</u>	41
II) <u>Etude cristallographique</u>	43
1 - Détermination des paramètres de maille	43
2 - Dépouillement des diffractogrammes	46
<u>Conclusion.</u>	52
<u>Références.</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