



HAL
open science

Contribution à l'étude de phosphates de cadmium et de zinc

Marie-Thérèse Averbuch

► **To cite this version:**

Marie-Thérèse Averbuch. Contribution à l'étude de phosphates de cadmium et de zinc. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1974. Français. NNT: . tel-03372843

HAL Id: tel-03372843

<https://theses.hal.science/tel-03372843>

Submitted on 11 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T0079
1974/DS

1974.6
(043) D.E.

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE
PHOSPHATES DE CADMIUM
ET DE
ZINC**

par

Marie-Therese AVERBUCH

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE et MEDICALE et à L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE de GRENOBLE**

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

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

Soutenue le 27 Juin 1974
Devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON
P. DUCROS
P. BARRET
A. DURIF
E.F. BERTAUT

Président

Examineurs

N° d'Ordre : A. O. 10079

LISTE DES PROFESSEURS

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

- Président : Monsieur Michel SOUTIF

et

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

- Président : Monsieur Louis NEEL

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM	BARBIER Jean Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT-B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSENEAU Pierre	Physique du solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHEME Marcel	Chimie papetière
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique

MM.	COUMES André	Radioélectricité
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiliographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques pures
	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale
	MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA J.Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanisme
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurologie
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie

MM.	SILBERT Robert	Mécaniques des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
	WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DURAND Francis	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JANIN Bernard	Géographie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MULLIER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PIERY Yvette	Physiologie animale
	B'AREZ Jean-Pierre	Mécanique
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON PIERRE	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécaniques des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULAGE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)

MM.	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	CRABLEE Pierre	C.E.R.M.O.
	CURRIE Jan	Mathématiques appliquées
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique.

Ma profonde reconnaissance va à Monsieur le Directeur E.F. Bertaut, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et m'avoir fourni toutes les conditions favorables à la réalisation de ce travail.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur J. Besson, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude à Monsieur A. Durif - Varambon, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'a suggéré l'idée de ce travail. Je le remercie pour l'aide et les conseils qu'il m'a toujours prodigués avec bienveillance.

Le Laboratoire de Réactivité des Solides de l'Université de Dijon a accepté de faire certaines mesures sur les échantillons que nous avons étudiés.

J'en remercie son Directeur, Monsieur le Professeur P. Barret, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail.

Je remercie également le Professeur P. Ducros de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble pour l'intérêt qu'il a su montrer à ces études.

Je voudrais également adresser toute ma reconnaissance à mes collègues, chercheurs et techniciens, du Laboratoire des Rayons X, auprès de qui j'ai pu trouver aide et amitié, et en particulier à Monsieur Tordjman dont la grande compétence a été pour moi d'un précieux secours.

P L A N

I .	Introduction	I
2 .	Première partie : Phosphates et arsénates de cadmium et de zinc - bibliographie - $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ - CdAs_2O_5	5 12 22 24
3 .	Deuxième partie : Phosphates et arsénates acides de cadmium et zinc - bibliographie - $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{XO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cd}(\text{H}_2\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et structure de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$	33 36 38 47
4 .	Troisième partie : Monophosphates et monoarsénates mixtes de cadmium et cation monovalent ou de zinc et cation monovalent - bibliographie - $\text{CdM}^{\text{I}}\text{XO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{ZnM}^{\text{I}}\text{XO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53 55 60 65

5 . Quatrième partie :	Diphosphates et triphosphates mixtes de cations monovalent et cadmium ou de cation monovalent et zinc	
	- $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80
	- $\text{ZnNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CdNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	87
6 . Cinquième partie :	Méta et polyphosphates mixtes de cation monovalent et cadmium ou de cation monovalent et zinc	
	- bibliographie	89
	- étude des systèmes $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$	90
	- synthèse des composés définis	98
	- étude cristallographique des composés mis en évidence	101
	- analogie avec les sels d'ammomium	109
	- structure de $\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$	111
	- structure de CdCsP_3O_9	119
7 . Conclusion		121
8 . Annexes :	Dépouillement des diagrammes de diffraction des composés.	

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

Ce travail est essentiellement constitué par une série de contributions à la chimie structurale des phosphates de zinc et de cadmium ; contributions qui peuvent être de nature très diverse :

- préparation et caractérisation cristallographique d'un composé nouveau (ex : $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ - p 12)
- caractérisation cristallographique d'un composé déjà connu (ex : $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - p 36)
- étude systématique d'un domaine donné comme c'est le cas pour les systèmes $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ - $\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$ avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}$ et Zn ;
- quelquefois, démonstration qu'un composé répertorié dans la littérature chimique n'existe pas ou qu'il lui a été attribué une formule inexacte (ex : $\text{Cd}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - p 80)
- détermination de la structure cristalline d'un composé nouveau ;
- détermination de la structure cristalline d'un composé déjà connu.

Cette série de contributions est présentée dans le mémoire écrit en respectant la classification des phosphates minéraux : monophosphates, diphosphates, puis triphosphates et enfin méta et polyphosphates.

Initialement, le travail qui nous avait été confié, était l'étude systématique des systèmes : $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ - $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$. Avant d'entreprendre cette étude, il était normal que nous nous intéressions, plus particulièrement à la matière première de base de ces systèmes, le phosphate de cadmium : $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$.

Dans ce domaine, nous avons effectué :

a) la mise au point d'une préparation reproductible et la caractérisation cristallographique du tétramétaphosphate de cadmium : $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (p 22) ;

b) la première préparation d'un trimétaphosphate hydraté de cadmium : $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ et la structure cristalline de ce sel (p 12) ;

c) l'étude de la structure cristalline du monophosphate : $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont la condensation par voie thermique devait conduire au tétramétaphosphate de cadmium (références (50), (51) et (49) de la première partie du mémoire).

La détermination de l'arrangement atomique de ce composé nous a paru utile pour tenter ultérieurement d'expliquer son mécanisme de condensation (p 47).

L'étude des systèmes $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$, outre la caractérisation complète de treize composés, permet de mettre en évidence deux nouveaux types de structures cristallines, celles de $\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$ et de CdCsP_3O_9 . Ces deux nouveaux arrangements atomiques, complètement déterminés dans ce travail, sont décrits p III et p II9.

Un travail parallèle, effectué sur les systèmes binaires $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ (p 95 à 97), nous permet de caractériser huit nouveaux composés, mais ne fait pas apparaître de nouveaux types d'arrangements atomiques.

Ce travail se termine par la détermination de la structure cristalline d'un sel mixte de zinc-potassium, répertorié dans la littérature classique sous la formule $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les données cristallographiques que nous avons obtenues, conduisent à penser soit que la formule chimique de ce sel était fautive, soit qu'il devait présenter des propriétés de tamis moléculaire. La détermination de l'édifice atomique de ce sel montre que ces deux hypothèses sont vérifiées (p 65).

PREMIERE PARTIE

PHOSPHATES DE CADMIUM ET DE ZINC

VUE D'ENSEMBLE SUR LES TRAVAUX ANTERIEURS

A - MONOPHOSPHATES ET MONOARSENATES

Zinc Dans leur diagramme d'équilibre de phases du système ZnO-P₂O₅, Katnach et Hummel (1) mettent en évidence deux formes polymorphiques du monophosphate de zinc :

- la forme $\alpha\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ou forme basse température
- la forme $\beta\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ou forme haute température

Une troisième forme $\gamma\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ a été synthétisée par Calvo(2).

Les études cristallographiques et les structures de ces trois composés ont été réalisées par Calvo, (3), (4). Les constantes cristallines et les groupes d'espace de ces trois variétés sont les suivants :

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	groupe	Z
$\alpha\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	8,14	5,63	15,04	105°08'	C2/c	4
$\beta\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	9,393	9,170	8,686	125,73°	P21/c	4
$\gamma\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	5,074	8,469	8,766	120°51'	P21/c	2

Plusieurs hydrates du monophosphate de zinc sont connus, notamment l'hydrate $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui existe à l'état naturel sous deux formes différentes appelées hopéite et parahopéite. De nombreux chimistes (5,..., 15) ont réalisé la synthèse et étudié les propriétés de l'hopéite. Par contre, il semble que seul Mrose (16) ait réussi la préparation de la parahopéite.

Des données morphologiques concernant l'hopéite peuvent être trouvées dans l'ouvrage : Chemische Krystallographie de P. Groth. Wolfe(I7) publie pour ces deux minéraux les données cristallographiques suivantes :

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	groupe	Z
parahopéite	5,755	7,539	5,292	93°17'	91°55'	91°19'	Pī	2
hopéite	10,64	18,32	5,03	90°	90°	90°	Pnma	4

La structure de la parahopéite a été déterminée par Kumbasar et Finney (I8) et ensuite par Chao(I9). Celle de l'hopéite a été déterminée par Gamidow (20) puis contestée par Liebau(2I).

Les autres hydrates signalés sont :

- $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (I), (I2), (I2')
- $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (22)
- $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (23)
- $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (8)

En ce qui concerne les monoarséniates de zinc anhydres, peu de renseignements sont fournis. Seules des méthodes de préparation ont pu être trouvées (24) et(25).

Deux hydrates $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ et $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$ sont connus.

L'hydrate $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$ a été signalé par Salkowski (26).

Quant à $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, il existe à l'état naturel sous le nom de Koettigite. Les études cristallographiques faites par Wolfe (27) sur des cristaux naturels contenant un faible pourcentage de NiO et CoO donnent les résultats suivants :

- groupe d'espace : C2/m

- maille monoclinique: $\left\{ \begin{array}{l} a = 10,11 \overset{\circ}{\text{A}} \\ b = 13,31 \overset{\circ}{\text{A}} \\ c = 4,70 \overset{\circ}{\text{A}} \end{array} \right. \quad \beta = 103^{\circ}50'$

Ce composé est à rattacher au groupe de la vivianite :
 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Cadmium

Une seule forme de monophosphate de cadmium est mise en évidence dans le diagramme de phases du système $\text{CdO}-\text{P}_2\text{O}_5$, réalisé par Brown et Hummel (28).

L'étude cristallographique de ce sel a été faite par Stephens (29). Les paramètres de maille trouvés sont : $a = 9,221(1) \text{ \AA}$, $b = 10,335(1) \text{ \AA}$, $c = 24,90(5) \text{ \AA}$, $\beta = 120,7(2)^\circ$. Le groupe est $\text{P}2_1/\text{C}$.

La structure de ce composé s'apparente à celle de $\beta\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Un seul sel hydraté $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est signalé dans les travaux de Klement et Zureda (30).

Le monoarséniat de cadmium anhydre a été préparé et étudié cristallographiquement par Engel et Klee (31). Il cristallise dans le groupe $\text{P}2_1/\text{C}$ avec la maille :

$a = 9,285(1) \text{ \AA}$, $b = 11,936(1) \text{ \AA}$, $c = 6,599(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 98,45(2)^\circ$.

Deux hydrates sont mentionnés : $2\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (32) et $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (32^a).

B - DIPHOSPHATES ET DIARSENIATES

Zinc

Par analyse thermique différentielle Katnach et Hummel (1) et ensuite Etienne (33) montrent l'existence de deux variétés allotropiques du diphosphate de zinc : $\alpha\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui est la forme basse température et $\beta\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui est la forme haute température.

Les paramètres cristallins trouvés par Calvo et Robertson (34), (35) pour ces deux formes et par De Wolff (36) pour

la forme $\alpha\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sont les suivants :

auteurs	formes	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	Z	groupe
Calvo	$\alpha\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	20,068	8,259	9,099	106,35	12	I_2/c
De Wolff	$\alpha\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	19,59	8,28	9,03	100,17	12	
Calvo	$\beta\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	6,61	8,29	4,51	105,4	2	C_2/m

Les structures cristallines des formes α et β ont été déterminées par Robertson et Calvo (35) d'une part et par Calvo d'autre part (34).

Quatre hydrates sont signalés :

- $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7, 5\text{H}_2\text{O}$ dont il semble exister deux variétés, l'une préparée par Quimby et al. (37), l'autre par De Wolff (A.S.T.M. 7 - 87). Ce dernier auteur attribue au sel qu'il a synthétisé, les paramètres de maille : $a = 25,58 \text{ \AA}$, $b = 9,16 \text{ \AA}$, $c = 8,37 \text{ \AA}$ et le groupe Pnma.

L'un de ces deux composés a également été obtenu par Basset et al. (38).

- $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$ qui a été mentionné par Corbridge (39) et qui a pour maille : $a = 9,07 \text{ \AA}$, $b = 25,27 \text{ \AA}$, $c = 8,37 \text{ \AA}$ et pour groupe d'espace Pnma.

- $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$ qui a été préparé par Quimby et Mc Cune (II).

- $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ qui a été obtenu par les chimistes de la Tennessee Valley Authority (40).

- Peu de renseignements sont trouvés sur le diarséniate de zinc :
- un dépouillement de diagramme de diffraction dans le fichier A.S.T.M.,
 - une mention dans un article de Calvo et Neelukantan (41) d'une isomorphie possible de ce composé avec la thortveitite.

Cadmium

Schwarzenberg (42), Carnot et Proromant (43) ont donné des méthodes de préparation du diphosphate de cadmium.

Le diagramme de phases du système $\text{CdO-P}_2\text{O}_5$ réalisé par Brown et Hummel (28) prouve l'existence d'une seule forme de ce sel.

Calvo (44) donne les paramètres de maille :

$$\begin{array}{lll} a = 6,672 \text{ \AA} & b = 6,623 \text{ \AA} & c = 6,858 \text{ \AA} \\ \alpha = 95,8^\circ & \beta = 115,4^\circ & \gamma = 82,4^\circ \end{array}$$

et le groupe $P1$.

Deux hydrates sont signalés $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenu par Schwarzenberg (42) et $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ préparé par Basset et al. (38).

Des méthodes de préparation du diarséniate de cadmium peuvent être trouvées dans les publications des travaux de Goguel (45), de De Schulten (46) et de Lefèvre (47).

Calvo et al. (41) pensent que ce composé possède une structure de type Thortvéitite.

C - POLYPHOSPHATES, METAPHOSPHATES, METAARSENIATES

Zinc

Des études de Glatzel (48) et, plus tard de Thilo et Grunze (49), font état d'un tétramétaphosphate anhydre $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, d'un tétramétaphosphate hydraté $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et d'un polyphosphate (les tétramétaphosphates se transformant en polyphosphates par chauffage). L'existence des deux sels anhydres est confirmée par les travaux de Katnach et Hummel (1) d'une part et, par ceux de M. Beucher (50) d'autre part. Les paramètres de maille de ce tétramétaphosphate déterminés dans notre laboratoire (51) sont les suivants :

$$a = 11,781 \text{ \AA} , b = 8,302 \text{ \AA} , c = 9,927 \text{ \AA} , \beta = 118,812^\circ$$

Deux groupes spatiaux sont possibles Cc ou C_2/c . Ce composé est isotype des tétramétaphosphates de cuivre, cobalt, nickel, manganèse, magnésium (51), (52) et cadmium (53).

Il faut aussi signaler que Beucher et al. (51) pensent avoir préparé une deuxième variété de tétramétaphosphate de zinc inconnue jusqu'alors.

Mentionnons l'existence, non confirmée, d'un trimétaphosphate hydraté $Zn_3(P_3O_9)_2 \cdot 9H_2O$ (54), d'un trimétaphosphate anhydre $Zn_3(P_3O_9)_2$ (59), d'un tétrapolyphosphate $Zn_3P_4O_{13}$ (56) et enfin d'un métaphosphate non précisé (48), (57), (58), (59).

Cadmium

Thilo et al.(49), Ropp et al.(60), (61), Laügt et al.(53) ont réussi à préparer un tétramétaphosphate de cadmium. Ce sel est isotype de la série des tétramétaphosphates énoncée dans le paragraphe précédent. D'après ces mêmes auteurs le tétramétaphosphate de cadmium se transforme, par chauffage, en deux variétés de polyphosphate :

- la forme $\alpha Cd(PO_3)_2$ ou forme basse température
- la forme $\beta Cd(PO_3)_2$ ou forme haute température

L'existence de ces deux formes est confirmée par Beucher (50) et par Brown et al.(28), (62). Les paramètres de maille et le groupe d'espace de la variété α déterminés par M. Beucher et al.(63) sont les suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 9,607 \text{ \AA} \\ b = 13,70 \text{ \AA} \\ c = 7,037 \text{ \AA} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{\AA} \\ \text{\AA} \\ \text{\AA} \end{array} \quad \begin{array}{l} Z = 8 \\ \text{groupe Pbca} \end{array}$$

Ce composé est isotype du polyphosphate de mercure. La structure de cette même variété a été réalisée par Tordjman et al.(64).

Récemment Laügt et al.(65) ont pu stabiliser et même obtenir des cristaux de la forme $\beta Cd(PO_3)_2$. La détermination des paramètres de maille et de groupe d'espace conduit aux résultats suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 7,428 \text{ \AA} \\ b = 7,360 \text{ \AA} \\ c = 8,577 \text{ \AA} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{\AA} \\ \text{\AA} \\ \text{\AA} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{groupe : } P2_1 2_1 2_1 \\ Z = 4 \end{array}$$

Il faut citer également les travaux de Glatzel (48) qui déclare avoir préparé un métaphosphate hydraté : $Cd(PO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Le métaarséniate de cadmium préparé en 1879 par Salkowsky (66)

a été étudié plus tard par Magneli (67). Ce dernier lui attribue une maille hexagonale ($a = 4,829 \text{ \AA}$, $c = 4,866 \text{ \AA}$) et signale que ce composé possède la structure du métaantimoni-
niate de plomb.

Après la lecture de ces généralités sur les phosphates neutres de cadmium et zinc, on peut remarquer que ce champ d'étude a déjà été très exploité. Nos travaux ont porté dans ce domaine sur trois points :

- 1°/ Un trimétaphosphate hydraté de cadmium, inconnu jusqu'alors;
- 2°/ Le tétramétaphosphate de cadmium;
- 3°/ Le méta-arséniate de cadmium.

LE TRIMETAPHOSPHATE TETRADECAHYDRATE : $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$

Préparation

Nous avons utilisé pour obtenir ce sel une méthode mise au point par Boullé (68) pour la préparation d'autres trimétaphosphates hydratés. Cette méthode consiste à faire agir en proportions stoechiométriques une solution de chlorure de cadmium sur du trimétaphosphate d'argent mis en suspension dans de l'eau. Il y a alors précipitation de chlorure d'argent. Après filtration on laisse évaporer la solution et il apparaît, au bout de quelques jours, des cristaux prismatiques allongés à section hexagonale. La calcination à 550° du produit obtenu conduit au polyphosphate $\alpha Cd(PO_3)_2$. La perte en poids observée après chauffage indique que la formule du composé préparé est $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$.

Données cristallographiques

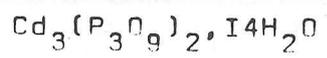
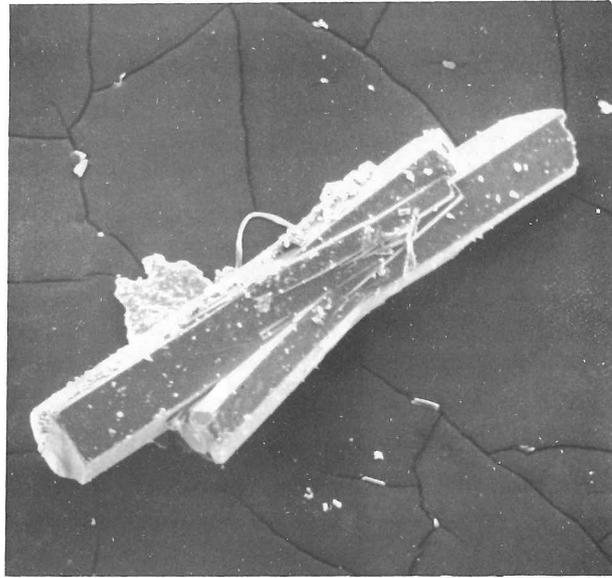
Les clichés de Weissenberg montrent que le composé cristallise dans le système trigonal. Aucune règle d'extinction n'ayant été relevée, les groupes d'espaces suivants sont à envisager : $P\bar{3}$, $P\bar{3}$, $P3I2$, $P32I$, $P\bar{3}mI$, $P3Im$ et $P\bar{3}Im$.

Les paramètres de maille trouvés (chambre de Guinier, $\lambda FeK\alpha$) sont :

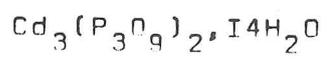
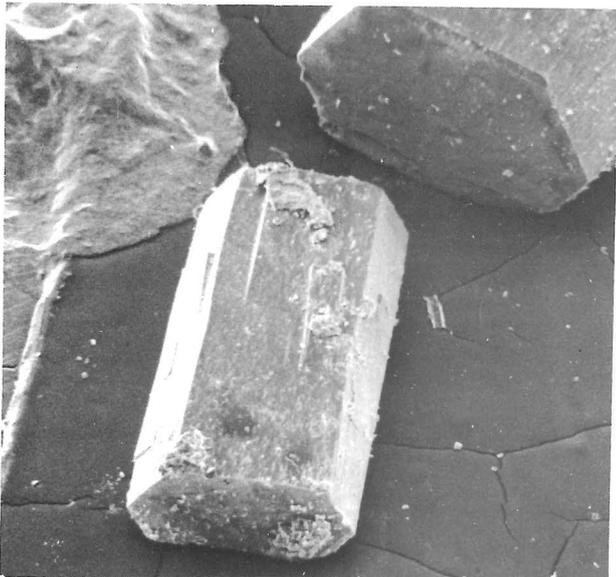
$a = 12,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $c = 5,451 \pm 0,001 \text{ \AA}$
--

La maille ayant un volume de 706 \AA^3 ne peut renfermer qu'une unité de formule moléculaire. La densité calculée est de 2,50.

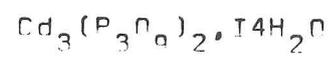
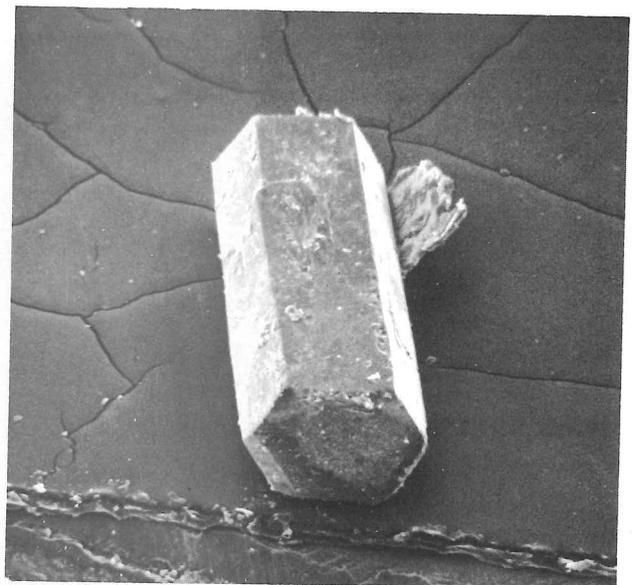
Le dépouillement du diagramme de poudre de ce composé est donné dans le tableau I₁.



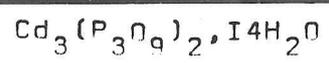
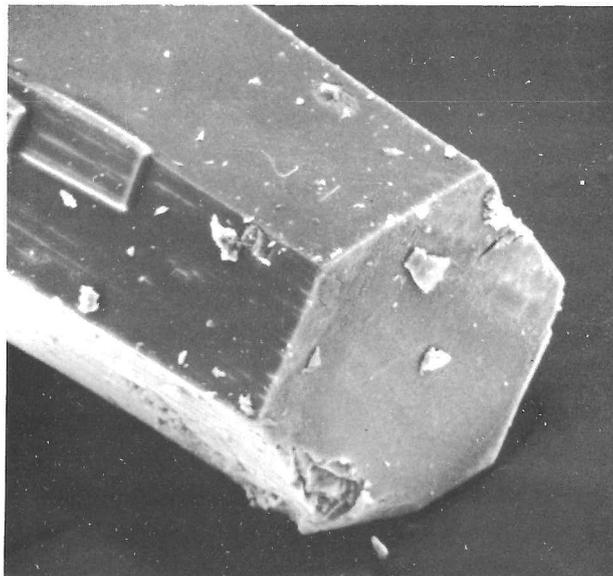
G=50



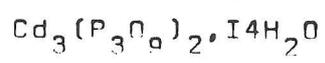
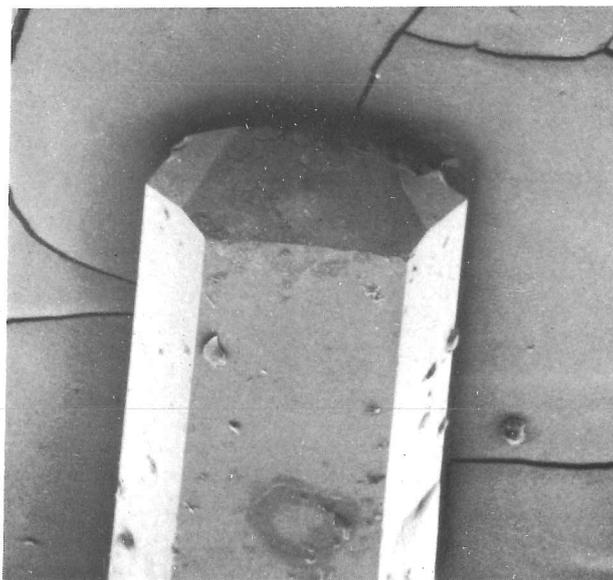
G=50



G=52



G=230



G=100

Structure cristalline

- technique expérimentale

Les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Hilger-Watts fonctionnant à la longueur d'onde du molybdène. Le cristal utilisé a été choisi de façon à n'avoir aucune correction d'absorption à faire. Ce dernier mesurait $\frac{1}{10}$ mm de plus grande section, et $\frac{14}{100}$ mm de longueur. La direction \vec{c} du cristal était dirigée suivant l'axe du goniomètre. Il a été recueilli au total 817 intensités intégrées corrigées du facteur de Lorenz - polarisation.

Les paramètres de maille obtenus par cette technique sont :

$$a = 12,25 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 5,466 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

- détermination de la structure

Nous avons à localiser dans une maille trois atomes de cadmium, deux cycles, composés chacun de trois atomes de phosphore et de neuf atomes d'oxygène et quatorze molécules d'eau.

a) Projection de Patterson 00I et choix du groupe

- les pics Cd-Cd se trouvent en $\frac{1}{2}, 0 ; 0, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Cela nous permet de sélectionner les groupes d'espace $P\bar{3}$, $P\bar{3}Im$ et $P\bar{3}mI$.

- les pics Cd-P observés en :

$$\left\{ \begin{array}{l} + x = 0,15 \quad , \quad 0,66 \quad , \quad 0,98 \quad , \quad 0,02 \quad , \quad 0,68 \quad , \quad 0,83 \\ + y = 0,98 \quad , \quad 0,98 \quad , \quad 0,83 \quad , \quad 0,68 \quad , \quad 0,66 \quad , \quad 0,85 \end{array} \right.$$

ne peuvent s'expliquer qu'à l'aide de la position générale 6(g) du groupe $P\bar{3}$. C'est donc dans ce groupe que nous résoudre la structure.

La projection de Patterson [00I] permet donc de placer, d'une part les atomes de cadmium en position spéciale 3(e) : $\frac{1}{2}, 0, 0 ; 0, \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ et, d'autre part, de localiser approximativement les atomes de phosphore dans le plan(x, y).

TABLEAU I₁

Depouillement d'un diagramme de diffraction de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
1 0 0	10,59	10,64	100
1 1 0	6,11	6,13	2
0 0 1	5,45	-	0
2 0 0	5,29	5,31	47
1 0 1	4,85	4,86	2
1 1 1	4,07	4,07	34
2 1 0	4,00	4,00	8
2 0 1	3,798	3,805	55
3 0 0	3,530	3,533	10
2 1 1	3,226	3,228	11
2 2 0	3,057	3,057	3
3 0 1	2,963	-	0
3 1 0	2,937	2,938	13
0 0 2	2,725	2,725	28
2 2 1	2,666	2,667	26
4 0 0	2,647	2,649	14
1 0 2	2,640	2,640	
3 1 1	2,586	2,586	15
1 1 2	2,489	2,489	1
3 2 0	2,430	-	0
2 0 2	2,423	2,423	7
4 0 1	2,381	2,381	9
4 1 0	2,311	2,310	2
2 1 2	2,253	2,253	8
3 2 1	2,219	2,219	7
3 0 2	2,157	2,158	1
4 1 1	2,128	2,127	2
5 0 0	2,118	2,118	1
3 3 0	2,038	-	0
2 2 2	2,034	2,035	7
4 2 0	2,001	2,001	8
3 1 2	1,998	-	0
5 0 1	1,974	1,975	4
3 3 1	1,909	-	0
5 1 0	1,902	-	0
4 0 2	1,899	1,899	10
4 2 1	1,879	1,878	11

TABLEAU I₂

Coordonnées des positions atomiques de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$

Atomes	x(σ _x)	y(σ _y)	z(σ _z)
Cd	0,5000	0,5000	0,000
P	0,6450(6)	0,4578(5)	0,4903(10)
O ₁	0,5407(15)	0,3135(16)	0,5311(32)
O ₂	0,6416(19)	0,4843(20)	0,2219(32)
O ₃	0,6263(17)	0,5348(17)	0,6684(38)
O ₄	0,6177(20)	0,7155(17)	0,0102(34)

TABLEAU I₃

Paramètres d'agitation thermique et écarts standard :
B x 10⁵ (Å²)

Atome	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cd	315(23)	451(24)	975(64)	242(22)	391(37)	489(35)
P	359(52)	237(48)	1048(169)	164(44)	- 10(81)	21(81)
O ₁	361(148)	431(154)	3110(702)	287(133)	- 65(265)	- 137(278)
O ₂	603(178)	936(233)	2084(667)	371(169)	- 334(285)	- 73(306)
O ₃	465(171)	436(168)	4332(921)	100(141)	380(307)	- 401(316)
O ₄	864(209)	443(163)	3230(751)	469(162)	272(326)	- 119(294)

TABLEAU I₄

Distances interatomiques et angles de liaison dans $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$

Cycle	Voisinage du cadmium
P - O ₁ = 1,60(2) Å	Cd - O ₂ = 2,29(2) Å
P - O' ₁ = 1,57(2)	Cd - O ₃ = 2,20(2)
P - O ₂ = 1,51(2)	Cd - O ₄ = 2,28(2)
P - O ₃ = 1,45(2)	
P - P' = 2,90(1)	<u>Angles de liaison</u>
O ₁ - O' ₁ = 2,49(3)	$\widehat{P'O_1P} = 132(1)^\circ$
O ₁ - O ₂ = 2,49(3)	$\widehat{O_1PO'_1} = 104(1)$
O' ₁ - O ₂ = 2,45(3)	$\widehat{O'_1PO_2} = 106(1)$
O ₁ - O ₃ = 2,48(3)	$\widehat{O'_1PO_3} = 112(1)$
O' ₁ - O ₃ = 2,51(3)	$\widehat{O_2PO_3} = 119(1)$
O ₂ - O ₃ = 2,55(3)	$\widehat{O_1PO_2} = 106(1)$
	$\widehat{O_1PO_3} = 109(1)$

b) Projection de Fourier 00I

Nous avons réalisé une projection [00I] de Fourier en attribuant aux facteurs de structure des réflexions $h k 0$ les plus fortes, le signe imposé par les positions des atomes de Cadmium et de phosphore.

Cette projection nous donne la position approximative en x, y des atomes d'oxygène de liaison dans les cycles.

c) Fourier tridimensionnel

En choisissant la cote des atomes de cadmium égale à 0, nous imposons une cote voisine de $\frac{1}{2}$ aux atomes de phosphore et d'oxygène de liaison du cycle.

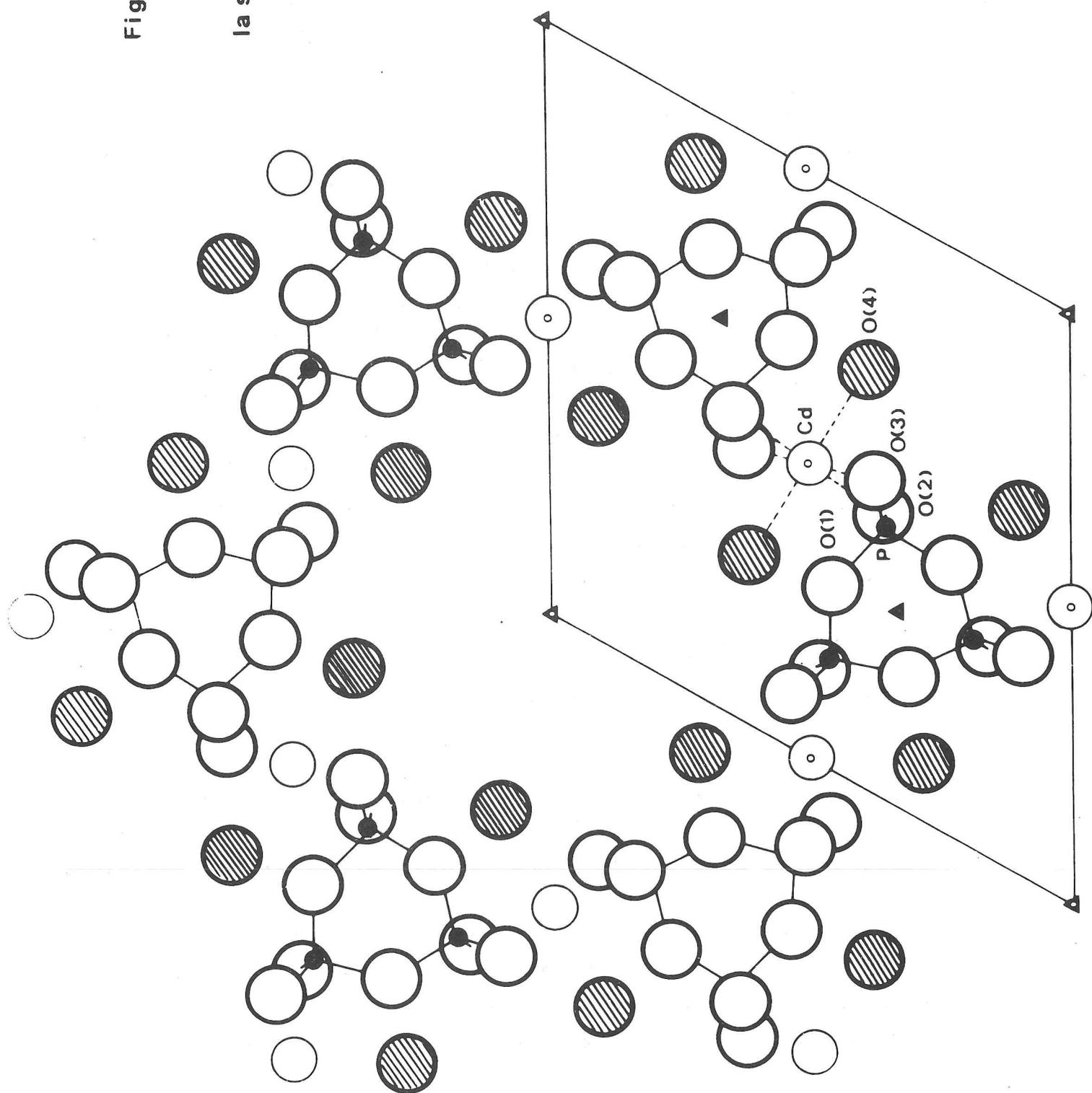
C'est en utilisant la position des atomes de cadmium, de phosphore et d'oxygène de liaison, obtenue précédemment et les signes des facteurs de structure qui en découlent que nous avons réalisé une synthèse de Fourier tridimensionnelle. Son exploitation a permis de localiser les oxygènes extérieurs au cycle et les atomes d'oxygène de seulement six molécules d'eau. Ce dernier fait nous a conduit à penser que les quatorze molécules d'eau du composé pouvaient être de nature différente et que les huit dernières molécules d'eau non localisées pouvaient être d'origine zéolitique.

d) Affinement

A partir du modèle déterminé, nous avons réalisé une série d'affinements par moindres carrés à l'aide du programme S.F.L.S. (Prewitt, 1966). Après avoir écarté 325 réflexions faibles qui avaient été systématiquement mal mesurées aux grands angles et fait varier les coefficients anisotropes de température, nous sommes conduits aux coordonnées de positions atomiques données dans le tableau I2. Pour cette répartition atomique le facteur de véracité est de 7,3% sur les facteurs de structure. Dans le tableau I3 sont donnés les paramètres anisotropes d'agitation thermique. Le tableau I4 rassemble les distances interatomiques et les angles de liaison.

Fig. I-1 - $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Projection de
la structure suivant \bar{c} .



e) Description de la structure

La figure I₁ donne une vue d'ensemble de la structure projetée suivant \vec{c} .

Les deux cycles pratiquement plans sont centrés sur les axes 3 de la maille. L'anion trimétaphosphate est représenté sur la figure I₂. Les distances et les angles entre liaisons sont ceux que l'on rencontre habituellement dans de tels phosphates. Le cadmium possède un voisinage octaédrique, illustré par la figure I₃. Ce voisinage est constitué, d'une part, par deux atomes d'oxygène appartenant à des molécules d'eau et, d'autre part par quatre atomes d'oxygène extérieurs aux cycles provenant de deux mailles superposées.

On peut remarquer que les molécules d'eau de constitution, que nous avons localisées, tapissent les parois d'un canal centré sur l'origine de la maille. Ce canal présente la forme d'un tonneau dont le diamètre d'ouverture est 5,95 Å et le diamètre maximum 9,05 Å.

f) Etude à la thermobalance

Ces études ont été faites à Dijon par Madame Simonot. Le composé, stable pendant quelques mois à température ordinaire, perd réversiblement 8 molécules d'eau, sans qu'il y ait destruction de son réseau initial. Après passage par une forme amorphe, le départ des six dernières molécules d'eau entraîne la destruction du réseau cristallin, avec départ de P₂O₅ et la formation de monophosphate de cadmium. Cette formation peut s'expliquer par l'hydrolyse de l'anion trimétaphosphate en atmosphère de vapeur d'eau à une température supérieure à 100°C (hydrolyse qui ne se produit pas quand la déshydratation se fait en atmosphère sèche).

La figure I_{4a} représente la déshydratation du trimétaphosphate de cadmium sous une pression de 16 torr de vapeur d'eau.

La figure I_{4b} donne la déshydratation partielle de Cd₃(P₃O₉)₂ · 14H₂O et sa réhydratation.

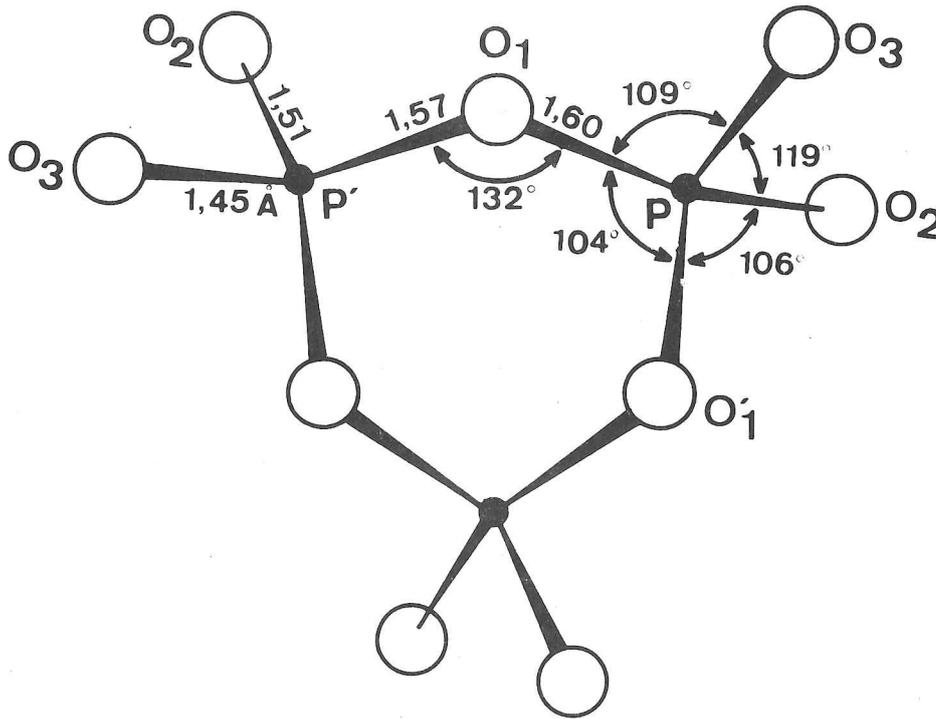


Fig. I2 - $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Anion trimétaphosphate.

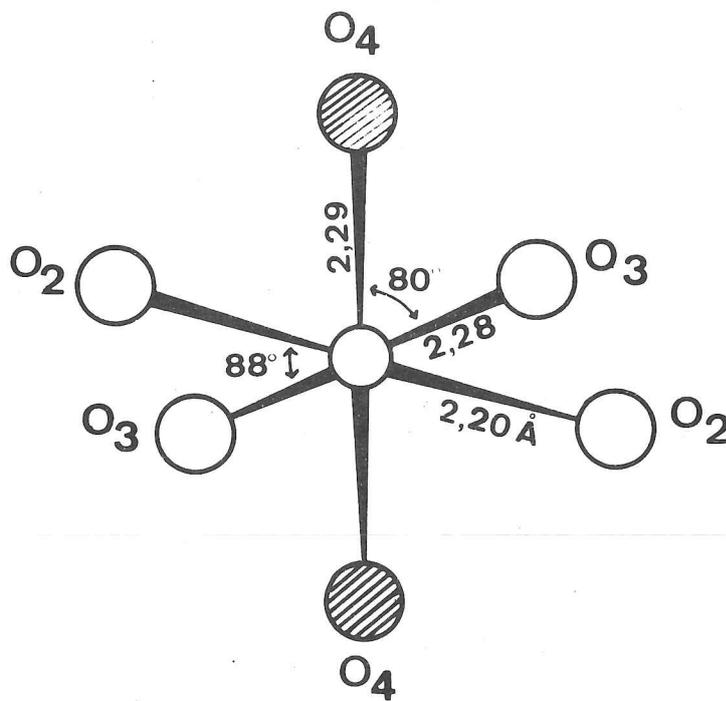


Fig. I3 - $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Figure de coordination d'un atome de cadmium

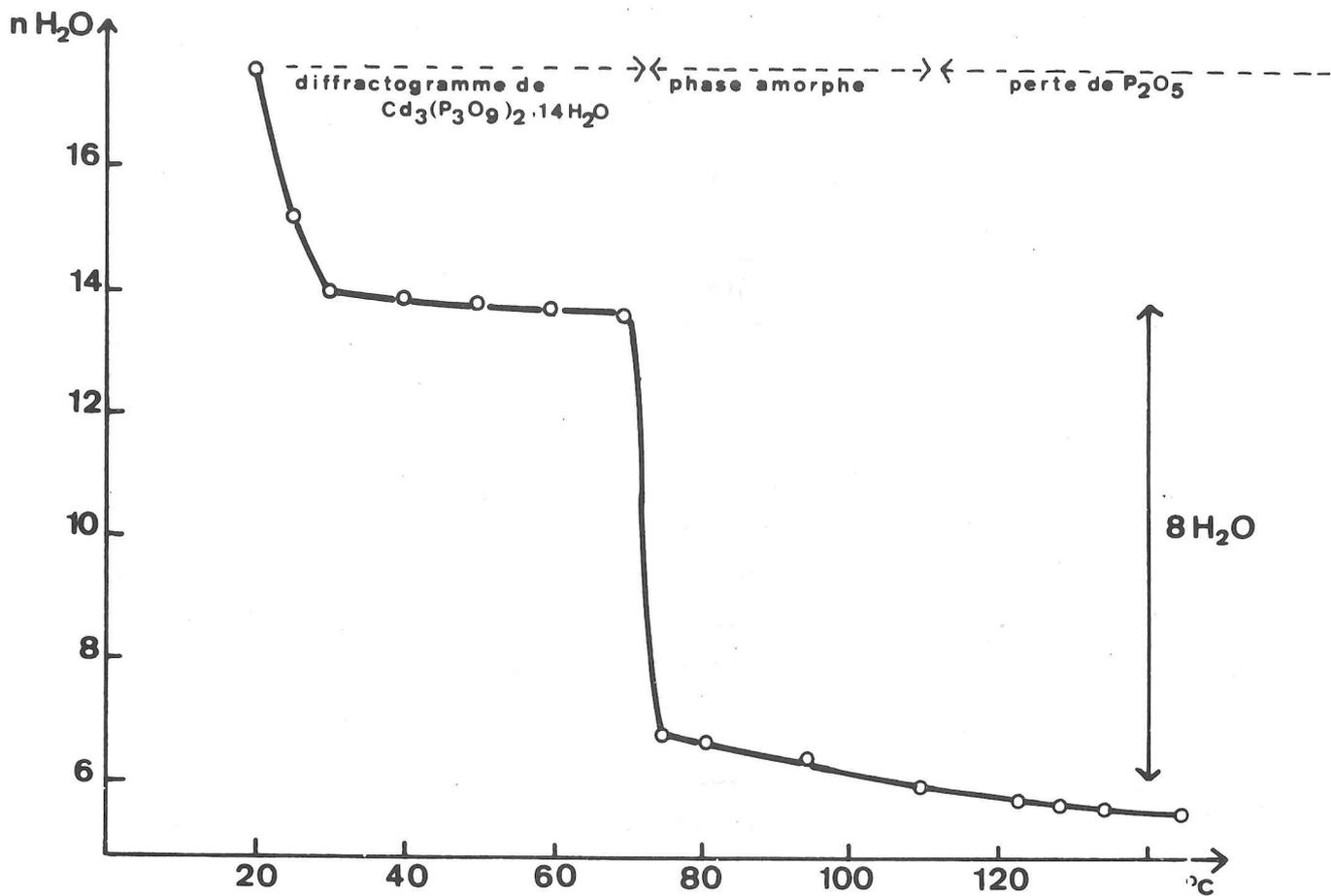


Fig. I4a.- Déshydratation de $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

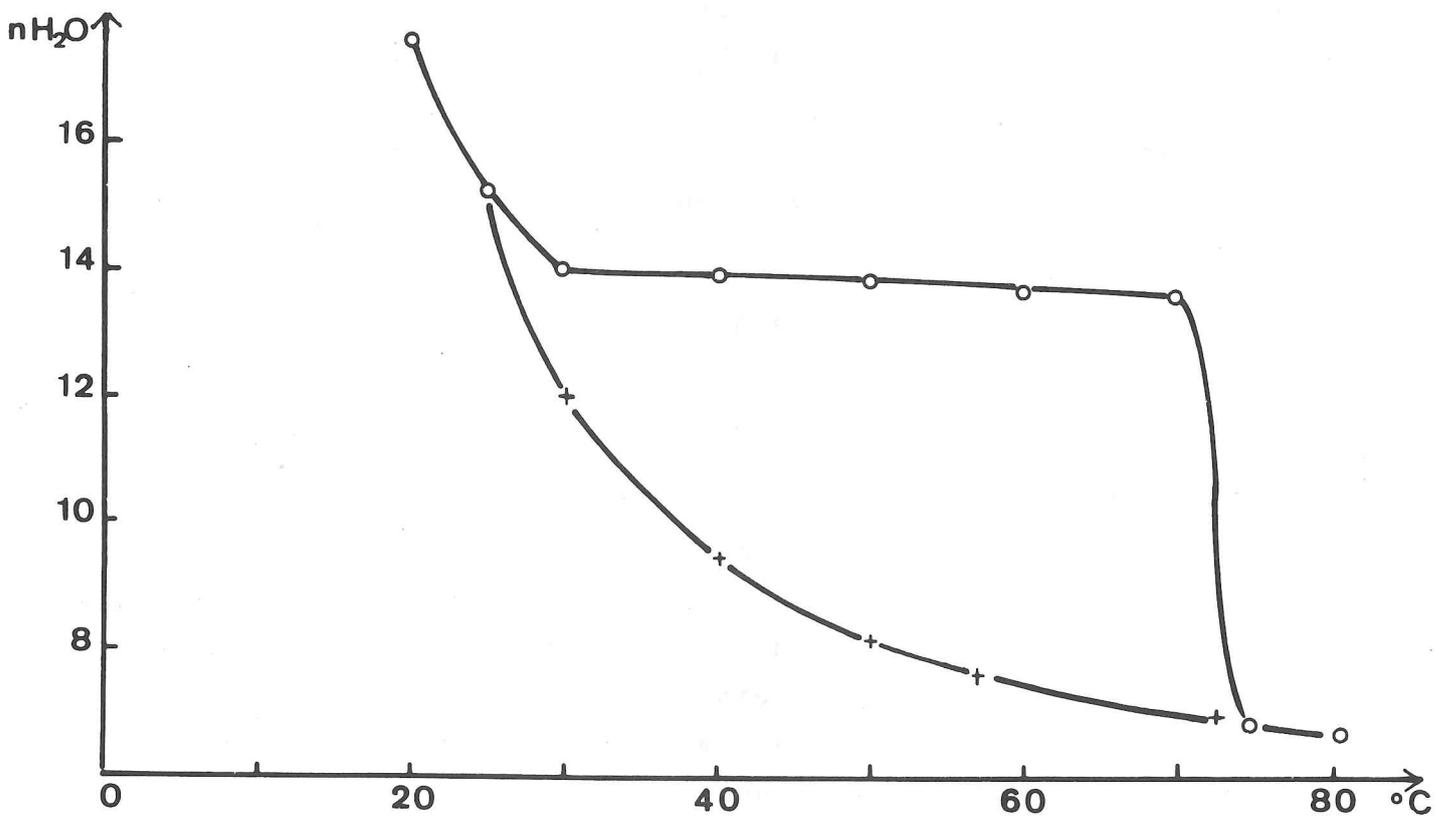


Fig. I4b.- Déshydratation partielle et réhydratation de $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

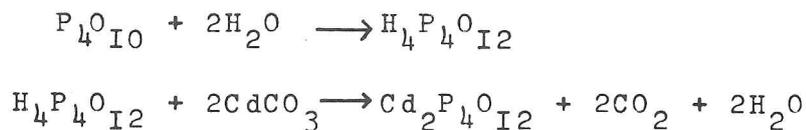
LE TETRAMETAPHOSPHATE DE CADMIUM

Les méthodes de préparation signalées par Thilo et al (49) d'une part, et Ropp et al (60), (61), d'autre part, qui consistaient à calciner le composé $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à des températures différentes suivant les auteurs, ne nous ont jamais conduits à du tétramétaphosphate de cadmium pur.

En effet, chaque préparation contenait toujours plus ou moins de la forme basse température du polyphosphate de cadmium. Nous avons donc été amenés à rechercher une autre technique.

Préparation

La méthode utilisée, tout à fait différente des précédentes, met en jeu la possibilité bien connue (69) de former de l'acide tétramétaphosphorique $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ par action de l'eau glacée sur P_4O_{10} . Dans un récipient contenant de l'eau glacée et du carbonate de cadmium, nous faisons tomber lentement de l'anhydride phosphorique. La quantité de P_4O_{10} ajoutée correspond aux réactions :



Une agitation continue durant l'addition de P_4O_{10} nous permet d'obtenir en quelques minutes une solution limpide à laquelle est ajoutée de l'alcool éthylique jusqu'à précipitation complète d'un tétramétaphosphate hydraté $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Après filtration le précipité obtenu est porté lentement à 300°C et maintenu à cette température pendant 30 minutes. Dans ces conditions le produit préparé est un tétramétaphosphate de cadmium pur et bien cristallisé.

Etude cristallographique

Les diagrammes de poudre de $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ montrent bien son analogie avec les tétramétaphosphates du type $\text{M}^{\text{II}}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ pour $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Cu}$ et Zn (51).

La maille monoclinique (Philips, $\lambda\text{CuK}\alpha$)

$a = 12,319(5) \text{ \AA}$	$b = 8,631(3)$
$c = 10,382(6)$	$\beta = 119,33(5)^\circ$

de volume 992 \AA^3 renferme quatre unités formulaires. La densité calculée est de 3,62. Le groupe spatial est Cc ou C2/c.

Le tableau 15 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce composé.

LE META-ARSENATE DE CADMIUM : $CdAs_2O_6$

Dans ses travaux, Magnéli (67) signale une série de sels isotypes du métaantimoniate de plomb dont il a déterminé la structure. Parmi ces sels figure le méta-arséniate de cadmium. Mentionnons que tous ces composés cristallisent dans le système trigonal et que leur groupe d'espace est $P3I2(D_3^1)$.

Préparation

Nous avons réussi à préparer ce composé par une méthode nouvelle, semble-t-il : en calcinant pendant une heure environ, à $300^\circ C$ un mélange pâteux d'acide monoarsénique et de carbonate de cadmium. Le résidu obtenu est lavé à l'eau puis filtré et séché.

Données cristallographiques

L'indexation d'un cliché de poudre (tableau I6) réalisé sur chambre de Guinier, fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ du fer permet de vérifier que $CdAs_2O_6$ cristallise dans le système hexagonal. Les paramètres de maille que nous trouvons :

$$a = 4,801 \pm 0,001 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 4,848 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

diffèrent quelque peu de ceux trouvés par Magnéli :

$$a = 4,829 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 4,866 \text{ \AA}$$

Affinement de la structure

Les données utilisées ont été obtenues à partir d'un diffractogramme effectué sur Philips - Norelco à la radiation $K\alpha$ du cuivre. Ces intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Pour réaliser l'affinement, nous sommes partis des résultats obtenus par Magnéli dans ses travaux sur le métaantimoniate de plomb.

Nous avons placé l'atome de cadmium en position spéciale I(a): (0,0,0), les deux atomes d'arsenic en positions spéciales I(d): $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ et I(f): $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ et les six atomes d'oxygène en position générale 6(1): x, y, z ; $\bar{y}, x-y, z$; $y-x, \bar{x}, z$;
 $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$; $y-x, y, z$; $x, x-y, \bar{z}$;
 avec $x = 0.38$, $y = 0$, $z = 0.29$.

Après quelques cycles d'affinement, le facteur de véracité sur les facteurs de structure tombe à 5,7% pour des valeurs $x = 0,35(2)$, $y = -0,04(2)$, $z = 0,27(1)$.

On peut remarquer que les valeurs des paramètres atomiques des atomes d'oxygène trouvées pour le méta-arséniate de cadmium diffèrent peu des valeurs obtenues par Magneli pour le méta-antimoniote de plomb.

Les marges d'erreur sont grandes en raison du peu de données utilisées(39).

Description

La figure I5 représente la projection suivant \vec{c} de la structure. La charpente de la structure est formée par un arrangement hexagonal compact d'atomes d'oxygène, les cations remplissant les lacunes octaédriques du réseau. Chaque octaèdre d'oxygènes qui entoure un atome d'arsenic, possède une arête commune avec trois octaèdres voisins.

Les distances interatomiques trouvées sont les suivantes:

As - O = 1,80 A	°	
Cd - O = 2,21 A	°	
O - O = 2,37 A	°	(pour la plus courte)
As - As = 2,77 A	°	

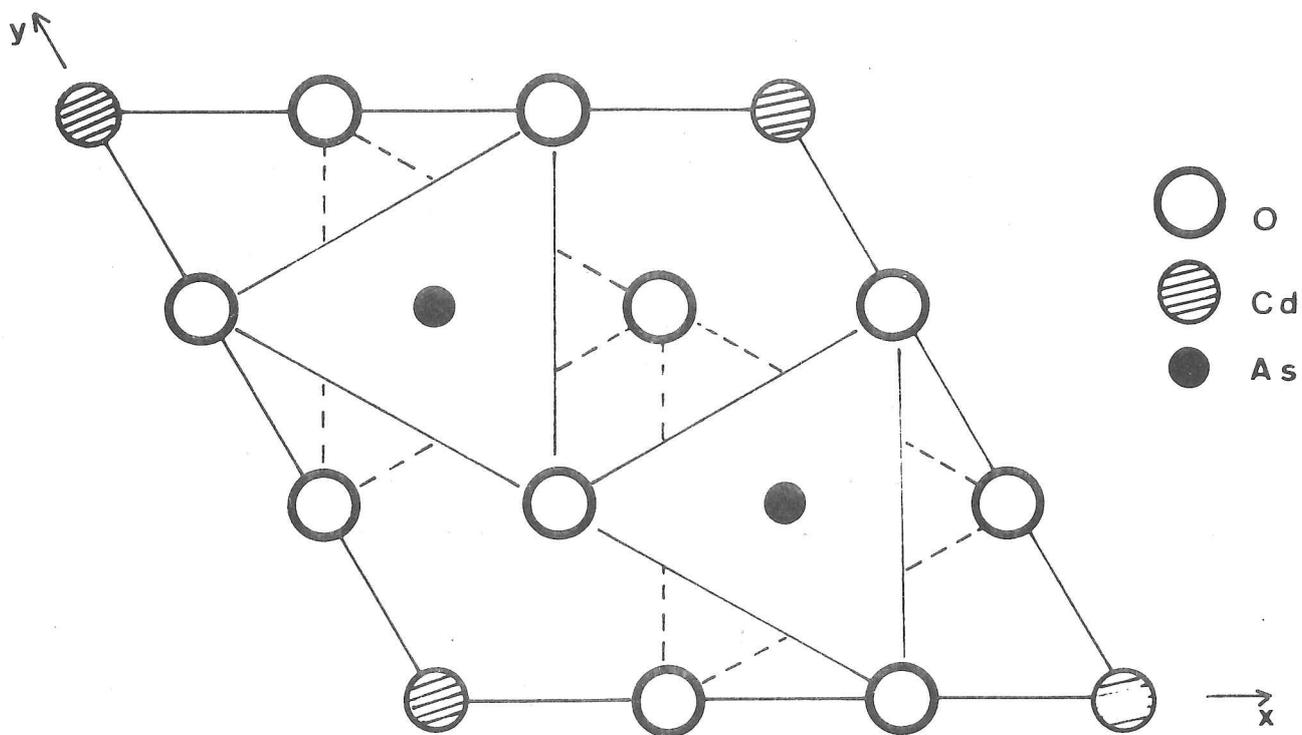


Fig. I5 CdAs_2O_6 : Projection de la structure suivant \hat{z} .

R E F E R E N C E S

- I . FRED L., KATNACH F.A. , HUMMEL, J. Electr. Chem. Soc. 105, 125 - 133 (1958)
- 2 . CALVO C., J. Phys. Chem. Solids, 24, 141 - 149, (1963)
- 3 . CALVO C., Canad. J. Chem. 43, 436 - 445, (1965)
- 4 . STEPHENS J.S., CALVO C., Canad. J. Chem., 45, 2303 - 2312, (1967)
- 5 . SPENCER, MIN. Mag. 15, 1, (1908)
- 6 . DEBRAY, Ann. Chim. Phys. 61, 419, (1861)
- 7 . HEINTZ, Annalen, 143, 356, (1867)
- 8 . DE SCHULTEN Bull. Soc. Min. 27, 100, (1904)
- 9 . BASSET M., BEDWELL W.L., J. Chem. Soc. 871, ((1933)
- 10 . TRAVERS et PIERRON, Ann. Chim. (10), 1, 298, (1924)
- 11 . QUIMBY O.T. et Mc CUNE M.W., An. Chem. Vol 29, n°2, p 248 - 53, (1957)
- 12 . THILO E. et SCHULZ I., Z. Anorg. All. Gem. Chem. 269, 201 - 208 (1951)
- 12'. A.S.T.M., 1 - 1287
- 13 . EBERLY, GROSS et CROWELL, J. Am. Chem. Soc. 42, 1433, (1920)
- 14 . MELLOR, J. Am. Chem. Soc., 4, 658, (1923)
- 15 . FRIEDEL et SARRAZIN, Bull. Soc. Min., 2, 153, (1823)
- 16 . MROSE, 1948 priv. comm.
- 17 . WOLFE, A.,. Mir., 25, 788, (1940)
- 18 . KUMBASAR et FINNEY, Min. Mag., 36, 621 - 624, (1968)
- 19 . CHAO G.Y., Z. für Kristallographie, Bd 130, S. 261 - 266 (1969)
- 20 . GAMIDOW R.S., GOLOWATSCHEW W.P., MAMEDOW C.S. et BELOW N.W. Dokl. Akad. Nank. URSS, 150, 381, (1963)

- 21 . LIEBAU, Acta Cryst. 18, 352, (1965)
- 22 . SKEY, Chem. News 22, 61, (1870)
- 23 . REYSOSO, Ann. Chim. Phys. [3] , 45, 107, (1852)
- 24 . DE SCHULTEN, Bull. Soc. Min., 26, 91, (1903)
- 25 . LEFEVRE C.R., 110, 405, (1890)
- 26 . SALKOWSKI Bull. Soc. Chim. 10, 447, (1868)
- 27 . WOLFE Am. Min. 25, 804, (1940)
- 28 . BROWN J.J. et HUMMEL F.A., J. Elec. Soc., III, 9,
1052 - 1057, (1964)
- 29 . STEPHENS J.S. Ph. D. Thesis, Mc Master Univ. 1967
- 30 . KLEMENT et ZUREDA, Z. anorg. Chem. 245, 229, (1940)
- 31 . Von G. ENGEL et W.E. KLEE, Zeitschrift für Kristallographie
Bd. 132, S. 332, 339, (1970)
- 32 . SALKOWSKI, J. Prakt. Chem. 104 - 165, (1868)
- 32a. KLEMENT R. et HASELBECH M, Z. Anorg. Chem. 334, 27 - 36, (1964)
- 33 . ETIENNE J.J. Thèse, université de Paris, (1967)
- 34 . CALVO C., Canad. J. Chem, 43, 1147 - 1153, (1965)
- 35 . ROBERTSON B.E. et CALVO C., J. of Solid States Chem.
1, 120 - 133, (1970)
- 36 . DE WOLFF, A.S.T.M. Card 8 - 238/239
- 37 . QUIMBY O.T. et M. W. Mc CUNE, An. Chem. 29, 2, 248 - 253 (1957)
- 38 . BASSET M., BEDWELL W.L. et HUTCHINSON J.B.,
J. Chem. Soc., 1412 - 1429, (1936)
- 39 . CORBRIDGE D.E.C., Acta Cryst., 10, 85, (1957)
- 40 . Chemical Engineering Bulletin n° 6, (1967)
- 41 . CALVO C. et NEELUKANTAN, Canad. J. Chem., 48, 870, (1970)
- 42 . SCHWARZENBERG, LIEBIGS Ann., 65, 151 - 153, (1848)
- 43 . CARNOT et PROROMANT, C.R. 101, 59, (1885)

- 44 . CALVO C., Bull. Soc. Chim. Fr. n° spécial, Colloque International des Phosphates minéraux Sol., Toulouse p 1745, (1967)
- 45 . GOGUEL, Contribution à l'étude des arsénates
Bordeaux 28, (1894)
- 46 . DE SCHULTEN, Bull. Soc. Min, 27, 127, (1904)
- 47 . LEFEVRE C.R., 110, 406, (1890)
- 48 . GLATZEL Ueberkimetaphosphorsaure und tetrametaphosphorsaure Salze. Wurzburg (18880)
- 49 . THILO E. et GRUNZE I., Z. anorg. allg. chem. Band 290,
209 - 222, (1957)
- 50 . BEUCHER M., Thèse 3ème cycle Grenoble, (1968)
- 51 . BEUCHER M. et GRENIER J.C., Mat. Res. Bull., 3, 643 - 648,
(1968)
- 52 . LAUGT M., GUITEL J.C., TORDJMAN I. et BASSI G., Acta Cryst ;
B 28, 201 - 208, (1972)
- 53 . LAUGT M., DURIF A. et AVERBUCH-POUCHOT M.T., Bull. Soc.
Fr. Min. à paraître
- 54 . TAMMAN G., Z. phys. chem., 6, 122, (1890)
- 55 . SOUCHAY et FAUCHERE, Bull. Soc. Chim., 14, 527, (1947)
- 56 . THILO et RATZ, Z. anorg. chem., 260, 255, (1949)
- 57 . BERZELIUS, LIEBIGS Ann., 46, 150, (1843)
- 58 . FLEITMANN, Pogg. Ann., 78, 233, (1849)
- 59 . REINITZER et GOLDSCHMIDT, Ber., 13, 847, (1880)
- 60 . ROPP R.C., MOONEY R.W. et HOFFMAN C.W.W., An. Chem.,
33(12), 1687 - 1689, (1961)
- 61 . ROPP R.C. et AIA M.A., An. Chem., 34, 1288 - 91, (1962)
- 62 . BROWN J.J. et HUMMEL F.A., J. Elect. Soc., III, 660 - 665, (1964)
- 63 . BEUCHER M. et TORDJMAN I., Bull. Soc. Fr. Min. Crist.,
91, 207 - 209, (1968)
- 64 . TORDJMAN I., BEUCHER M., GUITEL J.C. et BASSI G., Bull. Soc.
Fr. Min. Crist., 91, 344 - 349, (1968)

- 65 . LAUGT M., C.R. Acad. Sc. Paris, t 279, C, 1283-85, (1972)
- 66 . SALKOWSKY, Ber., 12, 1448, (1879)
- 67 . MAGNELI A., Ark. Kem. Min. Géol., 15 B, n° 3, 1-6, (1941)
- 68 . BOULLE A., C.R. Acad. Sc. Paris, 206, 517, (1938)
- 69 . VAN WAZER J.R., Phosphorus and its compounds interscience,
(1966).

DEUXIEME PARTIE

PHOSPHATES ET ARSENIATES ACIDES DE CADMIUM ET DE ZINC

TRAVAUX ANTERIEURS

MONOPHOSPHATES ET MONOARSENIATES ACIDES

Zinc

Le système $ZnO - P_2O_5 - H_2O$ a été étudié, à différentes températures, d'abord en 1920 par Fberly et al.(1) et ensuite en 1950 par Salmon et al.(2). Ces chimistes sont d'accord pour signaler l'existence des composés suivants : $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $ZnHPO_4 \cdot H_2O$ et $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Seuls Salmon et al. font état d'un sel instable : $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_3PO_4$, dont l'existence a été confirmée plus tard par J. Komrska (3).

Des méthodes de préparation de ces sels ont été données par d'autres auteurs :

- par Graham (4), Klement et al.(3) et Komrska et al.(3) pour $ZnHPO_4 \cdot H_2O$;

- par Komrska et al.(3) et Demel (6) pour $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$;

- par Denk (7) et Komrska et al.(3) pour $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Des dépouillements de diagrammes de R.X et quelques autres renseignements d'ordre cristallographique, concernant ces trois phosphates, peuvent être trouvés dans les travaux de Komrska et al.(3) et de Kovarskii et al.(8). Deux sels, ne figurant dans aucun des différents systèmes $ZnO - P_2O_5 - H_2O$ réalisés, semblent exister. Il s'agit de $Zn_5H_2(PO_4)_4 \cdot H_2O$ préparé par Denk et al.(7) et de $ZnHPO_4$ obtenu par Klement et al.(5).

Plusieurs arséniates acides sont connus :

- $ZnHASO_4 \cdot H_2O$, préparé par de nombreux chimistes (4), (10) ... (15).

- $\text{Zn}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ cité dans les travaux de Takahashi (15)
- $\text{Zn}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ signalé par Furuhata (16) et Demel (10).

Cadmium

L'étude du système $\text{CdO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ faite en 1967 par Goloschapov et al (17), laisse prévoir l'existence de trois sels acides : CdHPO_4 , $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Antérieurement à ce travail, d'autres chimistes avaient réalisé la synthèse des deux composés hydratés cités ci-dessus :

- Denk et al.(7), Roop et al.(18), De Schulten (19), Klement et al.(20) en ce qui concerne $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- De Schulten (19), Roop et al.(21), Tartar et al.(22) en ce qui concerne $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Signalons enfin d'une part que, d'après Klement et al.(20), la préparation de CdHPO_4 n'est possible qu'en utilisant la synthèse hydrothermale et d'autre part l'existence d'un composé instable $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, signalé uniquement par Roop et al.(21).

Trois arséniates acides sont connus depuis le siècle précédent :

- $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (10), (23), (24).
- $\text{CdHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (24), (10), (12), (25), (5).
- $\text{Cd}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19).

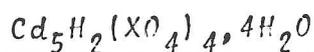
DIPHOSPHATES ET DIARSENATES ACIDES

Zinc

Une seule référence sur un diphosphate acide a été trouvée. Ce composé $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a été préparé par Lehr et al.(26), qui signalent une isotypie possible de ce sel avec les sels acides de fer et magnésium.

Il ressort de ce résumé bibliographique que, la plupart des composés cités sont connus depuis longtemps mais, qu'ils n'avaient fait l'objet, jusqu'alors, d'aucun travail d'ordre cristallographique. Aussi avons nous entrepris de déterminer, d'une part, les constantes cristallines de certains d'entre eux : $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{XO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (X = As ou P), et d'autre part, la structure du phosphate $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

MONOPHOSPHATES ET MONOARSENATE ACIDE DE FORMULE :

Préparation chimique

Nous avons préparé le phosphate suivant la méthode qu'a décrite Ropp et al (18). Elle consiste à ajouter à une solution de nitrate de cadmium (31g dans 100 cm³ d'eau) une solution de phosphate monosodique (16g dans 100cm³ d'eau).

Pour la préparation de l'arséniat nous avons substitué l'arséniat monosodique au phosphate correspondant.

Les précipitations ont lieu à chaud.

Etude cristallographique

Par rapprochement de la formule chimique des sels que nous étudions avec celle de l'huréaulite : $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, nous avons pensé à une isotypie possible de ces composés. Cette isotypie est confirmée par les études cristallographiques que nous avons faites.

Le tableau qui suit, rassemble les données cristallographiques (chambre de Guinier, λ_{α} Fe) des deux composés que nous avons préparés et celles de l'huréaulite données par Fischer (27).

Formules	a(Å)	b	c	β	Z	groupe spatial
$(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ = Huréaulite	17,42	9,12	9,50	96°40'	4	C2/c
$Cd_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	17,90 [±] 0,03	9,392 [±] 0,005	9,677 [±] 0,005	96°32' [±] 5'	4	Cc ou C2/c
$Cd_5H_2(AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$	18,44 [±] 0,03	9,584 [±] 0,005	10,01 [±] 0,01	96°17' [±] 5'	4	Cc ou C2/c

Signalons que récemment la structure de l'huréaulite a été déterminée par Menchetti et al (32) et celle de la saintfeldite ($\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, minéral isotype du précédent) par Ferraris et al (33).

En ce qui concerne $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, il convient de citer une étude morphologique faite par De Schulten (28), (29) et dont les résultats :

$a : b : c : = 1,8965 : 1 : 1,0318$, $\beta = 96^\circ 44'$
sont très voisins des nôtres:

$a : b : c : = 1,906 : 1 : 1,030$, $\beta = 96^\circ 32'$

Les tableaux II_1 et II_2 donnent les dépouillements des diagrammes de diffraction des deux composés.

LES MONOPHOSPHATES ET MONOARSENATES ACIDES DE FORMULE :



Préparation chimique

- Le phosphate de cadmium a été obtenu en dissolvant du carbonate de cadmium dans de l'acide phosphorique en excès. En laissant évaporer la liqueur précédente à température ambiante, il apparaît des cristaux de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce procédé de fabrication est dû à Tartar et al (22). Il a été repris plus tard par Roop et al (21).

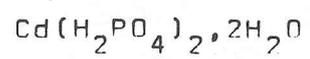
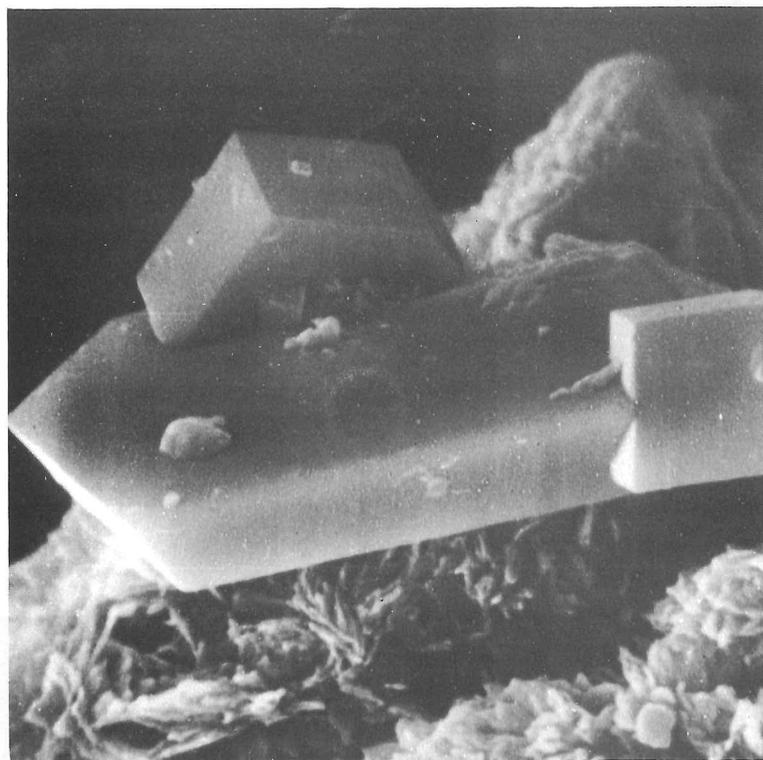
- L'arséniate de cadmium a été préparé de façon presque analogue. L'acide arsénique contenant le carbonate de cadmium laisse dans un premier temps déposer des cristaux d'une phase non encore identifiée. Cette première précipitation est éliminée par filtration. Nous observons, après avoir abandonné le filtrat pendant plusieurs jours, une seconde précipitation de cristaux possédant la même morphologie que $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Il faut signaler qu'il existe une solution solide du type $\text{CdH}_4(\text{P}_x\text{As}_{2-x}\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les cristaux sont obtenus en opérant avec un mélange d'acide arsénique et d'acide phosphorique.

- Le phosphate de zinc, connu depuis 1879(I), a été préparé par addition de carbonate de zinc dans de l'acide phosphorique jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le précipité est composé uniquement de cristaux de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

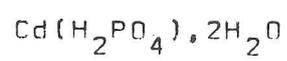
Données cristallographiques

L'étude des cristaux obtenus, effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg, montre que les trois composés sont isotypes. Ils cristallisent dans le système monoclinique. Le groupe d'espace est $\text{P}2_1/\text{n} (\text{C}_{2\text{h}}^5)$.

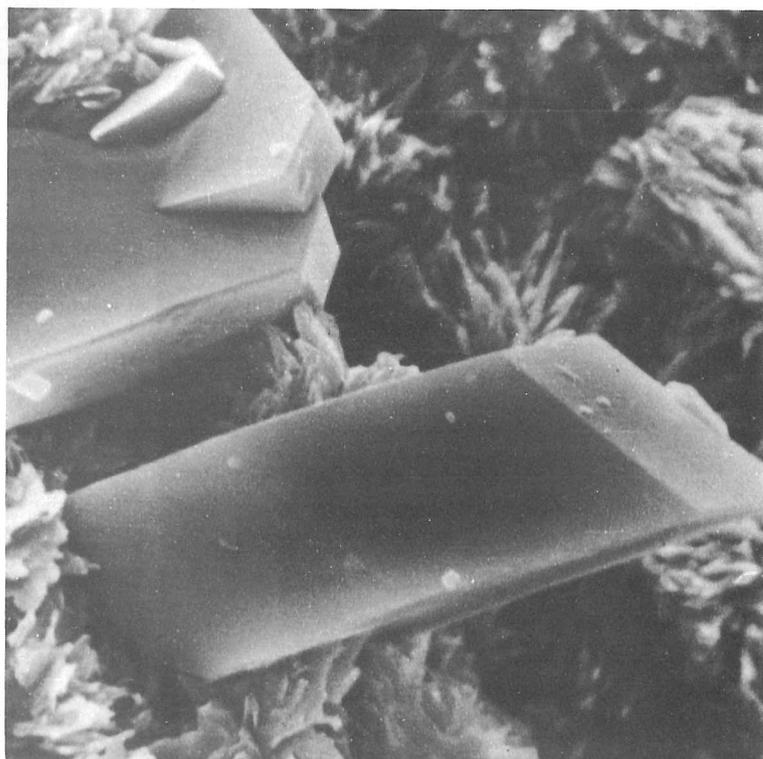


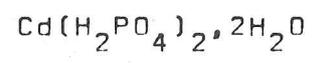
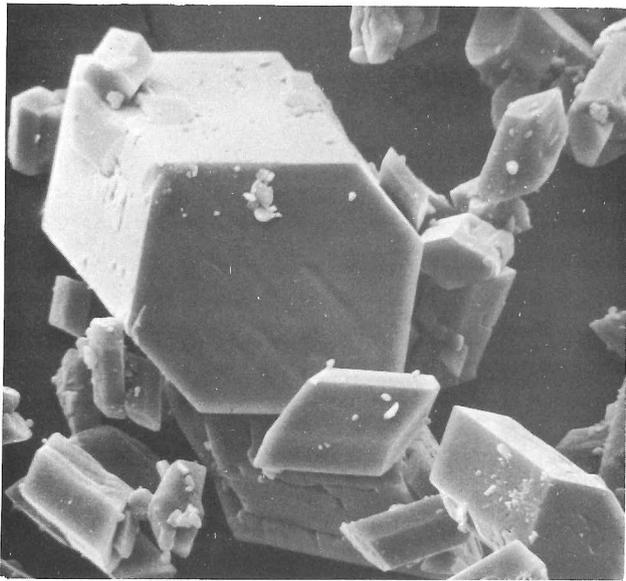
G=6000

B
P
A
F

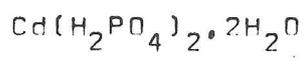


G=5900

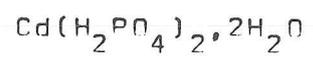
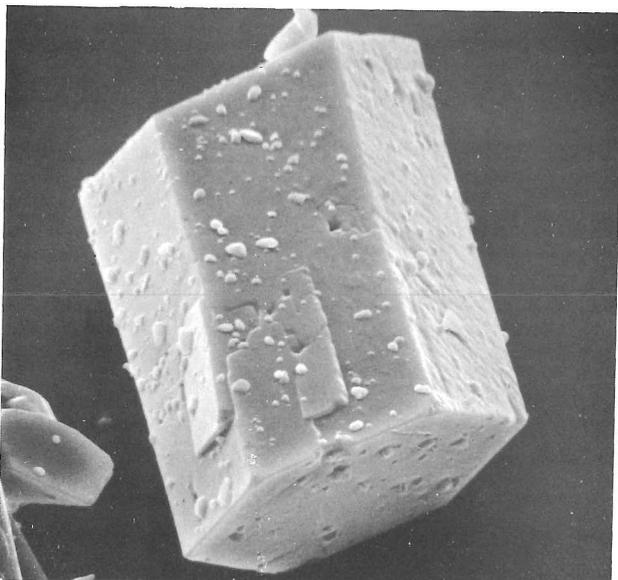
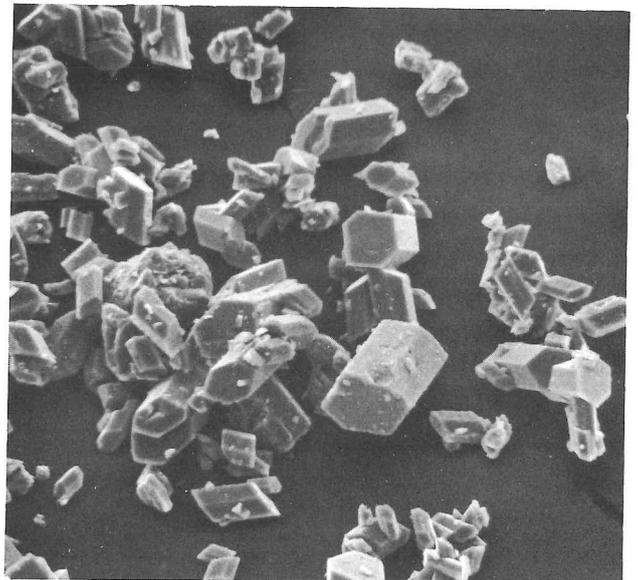




G=520



G=200



G=1000

Les paramètres de maille (chambre de Guinier, $\lambda K\alpha$ du fer) sont rassemblés ci-dessous :

composés	a(Å)	b	c	β°	Z	d_x
$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	7,266(2)	9,901(5)	5,332(1)	94,76(1)	2	2,56
$Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	7,350(1)	10,410(2)	5,404(2)	93,84(1)	2	2,75
$Cd(H_2AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	7,437(1)	10,782(2)	5,486(1)	91,67(1)	2	3,25

Les tableaux II3, II4 et II5 fournissent les dépouillements des diagrammes de diffraction des trois composés.

Détermination de la structure de $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

- données expérimentales

Le cristal utilisé était un fragment de prisme approximativement cubique de dimensions :

0,150 X 0,125 X 0,150 mm, dimensions suffisamment petites pour éviter toutes corrections d'absorption à condition d'utiliser la longueur d'onde du molybdène pour les mesures. 2667 réflexions ont été enregistrées au moyen d'un diffractomètre automatique Hilger et Watts par une méthode de mesure de fréquence au sommet, mise au point par Bassi (30).

1394 d'entre elles, dont la fréquence au sommet était supérieure au seuil d'ajustement (10cps) ont été retenues pour la détermination de la structure. Toutes les vingt cinq mesures, trois réflexions de référence (141, $14\bar{1}$ et 202) ont été mesurées. Les écarts quadratiques moyens sur les fréquences au sommet des réflexions standard sont les suivants :

h	k	l	\bar{f} sommet	σf
1	4	1	3362	25
1	4	$\bar{1}$	2049	13
2	0	2	5448	30

Les dimensions du réseau, obtenues à partir des données angulaires recueillies lors de la mesure des intensités :

$$a = 7,352(2) \text{ \AA} \quad b = 10,425(2) \quad c = 5,406(2) \quad \beta = 93,79(2)^\circ$$

diffèrent légèrement de celles déterminées à partir de valeurs angulaires obtenues par diffractométrie de poudre.

- détermination de la structure

L'étude d'une sommation de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les atomes de cadmium et de phosphore. Les deux atomes de cadmium sont placés sur les centres de symétrie, position 2(a), du groupe $P2_1/n$: $0,0,0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Les atomes de phosphore sont en position générale 4(e) : $\pm (x, y, z)$; $\pm (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$.

Une sommation de Fourier tridimensionnelle effectuée avec les signes des facteurs de structure donnés par les contributions des deux groupes d'atomes précédents suffit alors pour préciser l'ensemble de la structure, en particulier les atomes d'oxygène, qui se trouvent aussi en position générale 4(e).

Quelques cycles d'affinement effectués à partir du modèle obtenu, par une méthode de moindres carrés utilisant une matrice complète (3I), nous conduisent à une valeur finale de R égale à 0,043 pour la totalité des 1304 réflexions retenues au départ. Aucun rejet n'a donc été effectué en cours d'affinement.

Les paramètres de positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique isotropes sont rassemblés dans le tableau II₆. Les paramètres d'agitation thermique anisotropes figurent dans le tableau II₇.

- description de la structure

Chaque atome de cadmium possède un voisinage octaédrique, peu régulier, formé par quatre atomes d'oxygène et deux molécules

TABLEAU II 6

Coordonnées atomiques et paramètres isotropes thermiques.

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

ATOMES	x (σ)	y (σ)	z (σ)	β (σ)
Cd	0,0	0,0	0,0	1,05 (2)
P	0,3327 (2)	0,2162 (1)	0,2473 (3)	0,98 (3)
O ₁	0,3652 (6)	0,3587 (4)	0,2229 (8)	1,39 (9)
O ₂	0,4596 (7)	0,1376 (5)	0,0816 (8)	1,93 (11)
O ₃	0,3813 (7)	0,1741 (4)	0,5230 (8)	1,68 (10)
O ₄	0,1409 (6)	0,1746 (4)	0,1758 (9)	1,53 (10)
O _w	0,2776 (6)	0,4640 (5)	0,7755 (8)	1,40 (9)

TABLEAU II 7

Paramètres d'agitation thermique anisotropes × 10⁵.

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	β 11	β 22	β 33	β 12	β 13	β 23
Cd	606 (8)	175 (3)	999 (14)	7 (6)	-124 (7)	-5 (8)
P	540 (20)	178 (9)	888 (35)	-36 (11)	-207 (20)	-3 (16)
O ₁	969 (80)	224 (30)	1 194 (125)	-60 (38)	-384 (79)	-20 (50)
O ₂	826 (78)	597 (51)	1 441 (141)	241 (48)	66 (88)	-179 (67)
O ₃	1 065 (85)	345 (34)	1 186 (128)	-214 (43)	-430 (81)	277 (54)
O ₄	683 (69)	260 (31)	1 750 (149)	-4 (36)	-492 (79)	-97 (55)
O _w	734 (72)	3 000 (29)	1 114 (118)	36 (38)	66 (73)	32 (50)

TABLEAU II 9

Angles des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique avec les axes du réseau.

La première colonne donne les valeurs de U (Å) le long des axes principaux.

TABLEAU II 8

Principales distances interatomiques et angles de liaison.

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

Distances		Angles	
<i>Octaèdre CdO₆</i>			
2 Cd-O ₁	2,280 (4) Å	O ₁ -P-O ₂	111° 1 (3)
2 Cd-O ₄	2,271 (4) Å	O ₁ -P-O ₃	109° 2 (3)
2 Cd-O _w	2,314 (5) Å	O ₁ -P-O ₄	114° 3 (3)
<i>Tétraèdre PO₄</i>			
P-O ₁	1,512 (4)	O ₂ -P-O ₃	106° 8 (3)
P-O ₂	1,566 (5)	O ₂ -P-O ₄	106° 6 (3)
P-O ₃	1,572 (5)	O ₃ -P-O ₄	108° 3 (3)
P-O ₄	1,502 (5)		
O ₁ -O ₂	2,539 (7)		
O ₁ -O ₃	2,515 (6)		
O ₁ -O ₄	2,532 (6)		
O ₂ -O ₃	2,520 (6)		
O ₂ -O ₄	2,461 (7)		
O ₃ -O ₄	2,492 (6)		

ATOMES	U (Å)	θ° a	θ° b	θ° c
Cd	0,140	36	88	130
	0,111	54	89	40
	0,098	92	2	90
P	0,140	38	96	131
	0,102	107	36	120
	0,092	57	54	56
O ₁	0,181	30	95	124
	0,118	72	133	51
	0,103	67	44	57
O ₂	0,199	61	32	105
	0,147	59	93	34
	0,124	44	122	120
O ₃	0,204	40	117	121
	0,123	51	48	70
	0,101	82	125	38
O ₄	0,187	127	96	34
	0,122	112	25	98
	0,101	46	66	57
O _w	0,143	22	70	86
	0,130	109	55	39
	0,124	101	42	129

d'eau (O_w). Les atomes d'oxygène O_I et O_4 formant quatre des sommets de l'octaèdre sont chacun mis en commun avec un tétraèdre PO_4 . Nous pouvons considérer l'ensemble de cet arrangement comme une série de plans d'octaèdres CdO_6 et de tétraèdres PO_4 , sensiblement parallèles aux plans (101).

A l'intérieur de ces plans, la liaison entre deux octaèdres se fait par l'intermédiaire de l'arête $O_I - O_4$ d'un tétraèdre.

Les atomes d'oxygène O_2 et O_3 ne participent qu'au seul voisinage du phosphore. Il est à ce point de vue intéressant de comparer les distances $P - O_2$ et $P - O_3$ (1,50 Å environ) avec les distances $P - O_I$ et $P - O_4$ (1,57 Å environ) dans le tétraèdre PO_4 .

Le tableau II₈ donne les principales distances interatomiques et les angles de liaison les plus intéressants.

La figure II₁ fournit une projection de cet arrangement suivant \vec{c} , la figure II₂ suivant \vec{b} . La figure II₃ donne le détail d'un octaèdre CdO_6 .

Pour compléter cette description, le tableau II₉ donne les angles entre les axes cristallographiques et les axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique, ainsi que les valeurs des déplacements moyens (U) le long des axes des ellipsoïdes.

Les tentatives de localisation des protons par étude de synthèse de Fourier - différence sont restées sans résultat. Il est, toutefois, probable que la cohésion entre les plans compacts est assurée par des liaisons hydrogène.

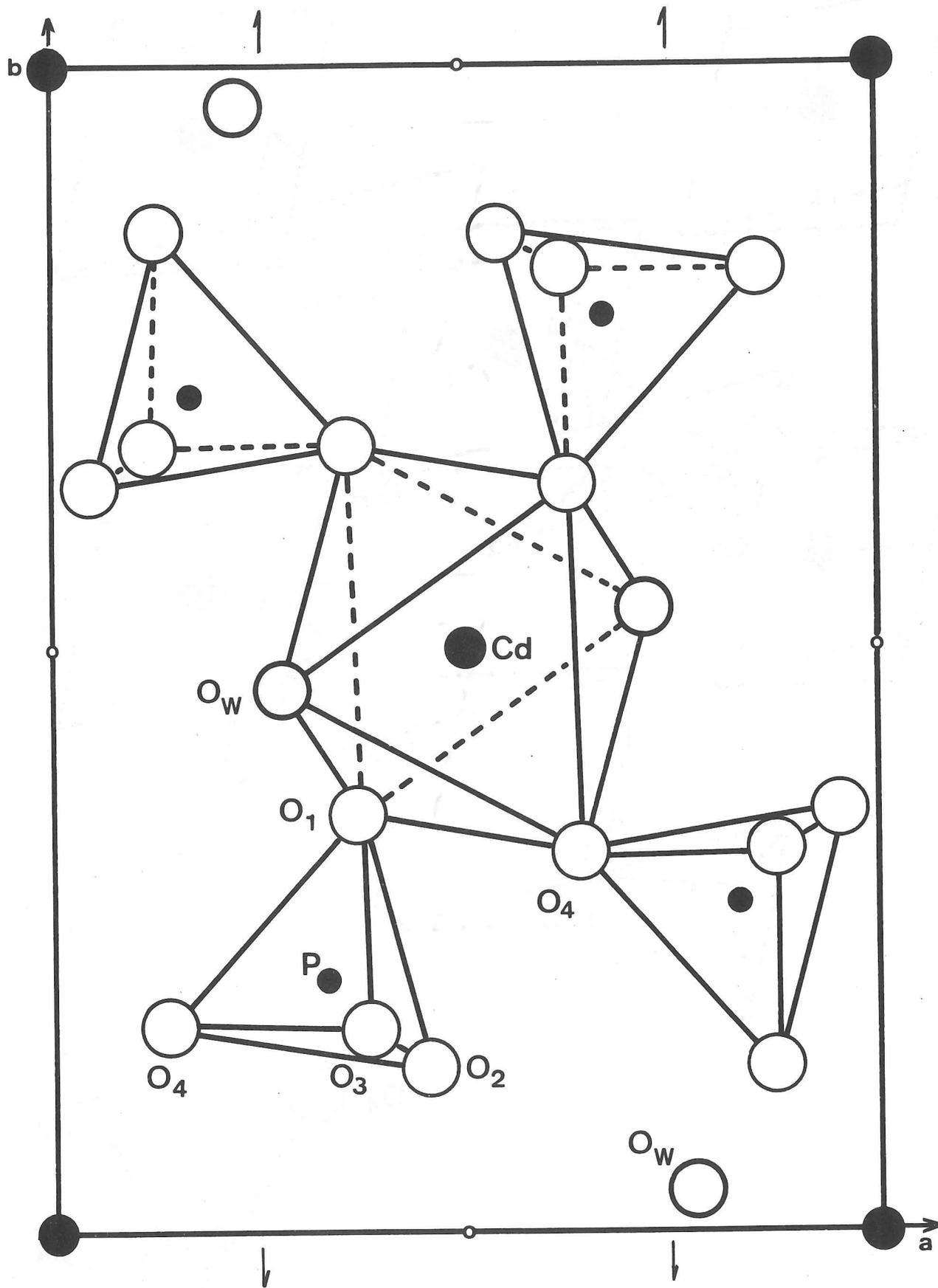


Fig. II₁ - $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: projection de la structure cristalline selon \vec{c} ,

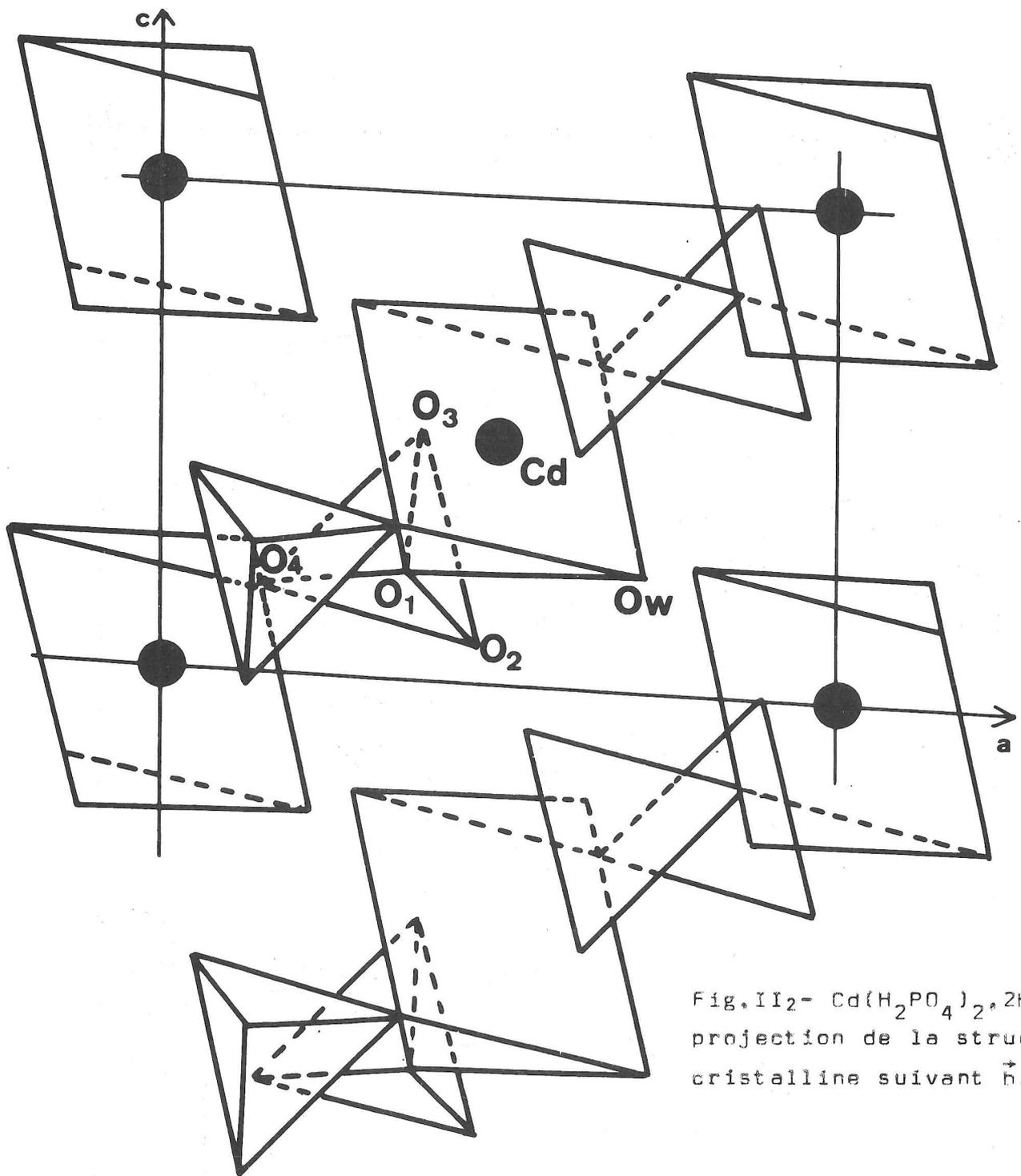
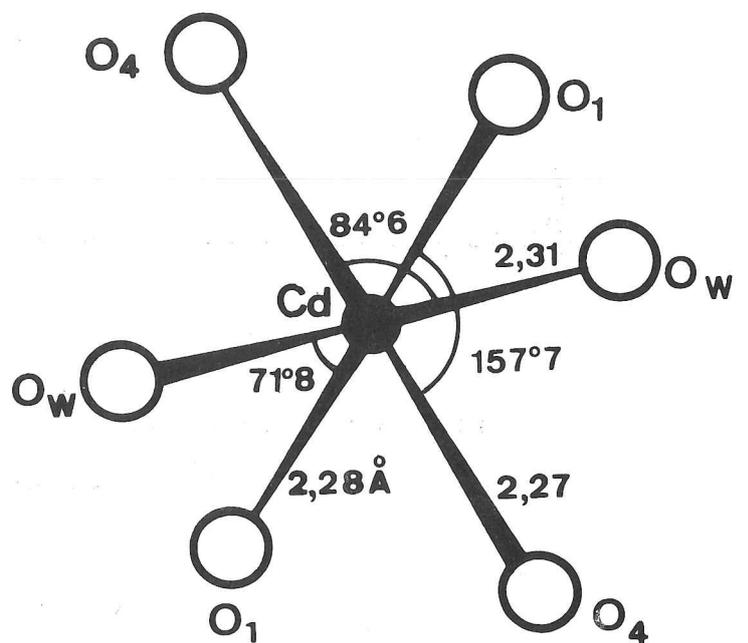


Fig. II2- $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
 projection de la structure
 cristalline suivant \vec{b} .

Fig. II3- Angles et distances
 dans un octaèdre CdO_6 ,



IV

DIPHOSPHATE ACIDE DE ZINC : $ZnH_2P_2O_7$

Préparation chimique

Une solution d'oxyde de zinc dans de l'acide monophosphorique en excès, portée à 150°C, laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux du diphosphate $ZnH_2P_2O_7$. Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles. Ce procédé de préparation est décrit dans les travaux de Lehr et al (26).

Données cristallographiques

C'est la première étude cristallographique entreprise sur des diphosphates acides de bivalent.

Les diagrammes de Weissenberg obtenus indiquent que ce composé est monoclinique. Les règles d'extinction observées :

$$\begin{array}{ll} h \ 0 \ l & \text{n'existent qu'avec } h = 2n \\ 0 \ k \ 0 & \qquad \qquad \qquad k = 2n \end{array}$$

conduisent au groupe d'espace $P2_1/a$.

La maille (chambre de Guinier, $\lambda K\alpha$ du fer) :

$a = 9,660(9) \text{ \AA}$	$c = 9,099(6)$
$b = 12,65(1)$	$\beta = 106,20(1)^\circ$

renferme huit unités moléculaires, de volume $133,4 \text{ \AA}^3$.

La densité calculée 3,00 est comparable à celle trouvée optiquement par Lehr et al (26) qui est de 3,04.

Le tableau II₁₀ donne le diagramme de diffraction de ce composé.

R E F E R E N C E S

- I . EBERLY, GROSS et CROWEL, J. Am. Chem. Soc., 42, 1433, (1920)
- 2 . SALMON J.E. et TERREY H., J. Chem. Soc., 72, 2813 - 2824 (1950)
- 3 . KOMRSKA J. et SATAVA V., I3, 135 - 141, (1969)
- 4 . GRAHAM, Phil. Trans., 127, 47, (1837)
- 5 . KLEMENT R. et HASELBECK H., Z. anorg all gem . Chem.
334, 26 - 36, (1964)
- 6 . DEMEL, Ber., 12, 1171, (1879)
- 7 . DENK G., DUCHARDT I. et KHODADADEH F., Z. an. al., 330, 59, (1964)
- 8 . KOVARSKII V.A., KOZINA T.M., LEPILINA R.G. et FOMINA E.A.,
Russian Journal of Phisical Chemistry, 45(8), 1194 - 1195, (1971)
- 9 . GROTH, Chemische Krystallographie, vol II
- 10 . DEMEL, Ber., 12, 1279 - 1282, (1879)
- 11 . SALKOWSKI, Bull. Soc. Chim., 10, 447, (1868)
- 12 . COLORIANO; C.R., 103, 273 - 275, (1886)
- 13 . GOGUEL, Zeitschr. f. Krystall., 30, 205 - 207.
Contribution à l'étude des arsénates Bordeaux (1894)
- 14 . DEBRAY, Bull. Soc. Chem. [2], 2, 11, (1864) et C.R. 52, 44, (1861)
- 15 . TAKEHIKO, TAKAHASHI, J. Chem. Soc., Japan, 56, 843 - 844, (1953)
- 15 . TAKESHI, FURUHATA, Rpts Sci. Research Inst. Japan, 21,
317 - 323, (1951)
- 17 . GOLOSCHAPOV M.V. et ZOLINA L.M., Russian journal of inorg. Chem.
12 (2), 279 - 282, (1967)
- 18 . ROOP R.C. et MOONEY R.W., J. Am. Chem. Soc., 82, 4848-4852 (1960)
- 19 . DE SCHULTEN A., Bull. Soc. Chim. Fr. I, 472, (1889)
- 20 . KLEMENT R. et ZUREDA F. , Z. anorg. u. allgem. Chem.
245, 229 - 235, (1940)
- 21 . ROOP R.C. MOONEY R.W. HOFFMAN C.W.W., Anal. Chem.,
33 (12), 1687 - 89, (1961)

- 22 . TATAR H.W. LORAH J.R., J. AM. Chem. Soc., 51, 1091, (1929)
- 23 . KLEMP et GYULAY, Koll. 2., 28, 262, (1921)
- 24 . FALKOWSKY, J. Prakt. Chem., 104, 165, (1868).
- 25 . EPHRAÏM et ROSSETI, Helvet. Chim. Acta., 28, 144, (1945)
- 26 . LEHR J.R., FRAZIER A.W. et SMITH J.P., J. Agr. Food Chem.,
14, 27 - 33, (1966)
- 27 . FISCHER E., Amer. Mineralogist, 49, 398 - 406, (1964)
- 28 . DE SCHULTEN A., Bull. Soc. Fr. Min., 27, 123, (1904)
- 29 . DE SCHULTEN A., Z. Kristallogr. Dtsch., 42, 191, (1904)
- 30 . BASSI G., J. Appl. Cryst, à paraître, (1973)
- 31 . PREWITT C.T., A Fortran IV, full matrix crystallographic
least-squares program. SFLS 5. (1966)
- 32 . MENCHETTI S. et SABELLI C., Acta Cryst., B 29, 2541 - 48(1973)
- 33 . FERRARIS G. et ABBONA F., Bull. Soc. Fr. Min. Crist.,
95, 33 - 41, (1972).

TROISIEME PARTIE

MONOPHOSPHATES ET MONOARSENIATES MIXTES

DE CADMIUM ET DE CATION MONOVALENT

OU DE ZINC ET DE CATION MONOVALENT

VUE D'ENSEMBLE SUR LES TRAVAUX ANTERIEURS

M^I = Li

L'existence du phosphate $ZnLiPO_4$ n'a jamais été prouvée, bien que Paques-Ledent (I) pense que ce composé est apparenté à la phénacite. L'arséniatate $ZnLiAsO_4$ est connu. Ce composé étudié par Durif (2) est isotype de la phénacite. Les paramètres de réseau trouvés sont les suivants :

$$\begin{aligned} a_H &= 14,00 \text{ \AA} & c &= 9,383 \text{ \AA} \\ a_R &= 8,670 \text{ \AA} & \alpha &= 107^\circ 44' \end{aligned}$$

$$Z = 2$$

M^{II} = Na

De nombreux sels mixtes de sodium ont été signalés :

- $ZnNaPO_4$, $ZnNaPO_4 \cdot H_2O$ par Ouvrard (3) et (4), Basset et al.(5) et Thilo et al.(6).
- $CdNaPO_4$ par Ouvrard (3) et (7) et Basset et al.(5).
- $CdNa_4(PO_4)_2$ par Ouvrard (3) et (7).
- $CdNa_4(AsO_4)_2$ par Lefèvre (8) et (9).

Paques-Ledent (I) dans ses travaux indique que $CdNaPO_4$ a la structure de Na_2SO_4 III et que $CdNaAsO_4$ possède deux formes cristallines : une forme basse température de structure olivine et une forme haute température indéterminée.

M^I = K

- $ZnKPO_4$ préparé, semble-t-il, pour la première fois par Travers et al.(10) a fait l'objet d'études ultérieures de la part de Frazier et al (11) et de Murrel et al.(12).
- $Zn_2KH(PO_4)_2$ et $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sont signalés par Frazier et al.(11).
- $CdKPO_4$, dont Ouvrard (3) et Grandeau (13) donnent des méthodes de préparation, possède un monohydrate $CdKPO_4 \cdot H_2O$ identifié par Basset et al.(5).
- $CdKAsO_4$ est cité dans les travaux de Lefèvre (8).



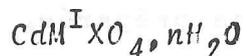
- Il existe deux variétés cristallines du sel $ZnNH_4PO_4$. La première variété connue depuis très longtemps par de nombreux chimistes (10), (5), (14) ... (21) peut servir d'intermédiaire dans le dosage du zinc et même du phosphore. La deuxième variété cristalline de ce composé a été découverte simultanément par deux chimistes, Frazier (11) et Etienne (22).
- Heintz (23) signale le monohydrate $ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$.
- $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ obtenu dès 1885 par Carnot et al. (24) ne peut servir d'intermédiaire dans le dosage du cadmium. L'étude de sa préparation et de sa décomposition a fait l'objet de nombreuses publications (5), (17), (18), (20), (22), (25) à (29).



Le seul composé identifié : $CdCsPO_4 \cdot 6H_2O$ a été étudié cristallographiquement par Ferrari et al. (30). Les paramètres de maille sont :
 $a = 7,02 \text{ \AA}$, le groupe est $P6_3mc$
 $c = 12,12 \text{ \AA}$

Le composé est isotype de $MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$.

MONOPHOSPHATES ET MONOARSENATES MIXTES DE CADMIUM : $CdM^I X O_4 \cdot nH_2O$
--



A - SELS ANHYDRES : $CdNaPO_4$, $CdNaAsO_4$, $CdAgAsO_4$

Préparation chimique

- $CdNaPO_4$: Ce composé possède une forme basse et une forme haute température. La variété (I) ou "forme basse température" s'obtient en ajoutant une solution diluée de chlorure de cadmium (5 g dans 50 cm³ d'eau) à une solution concentrée de phosphate disodique (200 g dans 450 cm³ d'eau). Cette méthode de préparation est celle décrite par Basset et al (5). La variété (II) ou "forme haute température" se prépare par calcination de la variété (I) à 800 ° C. La transformation (I) → (II) est irréversible.

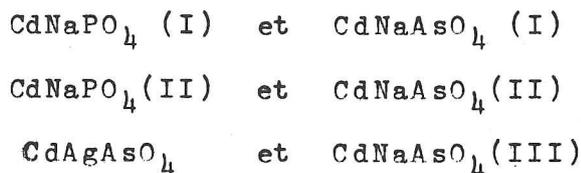
- $CdNaAsO_4$: Trois variétés cristallines de ce composé ont pu être préparées. Une forme basse température, une forme haute température et une forme haute pression.

La variété (I) ou forme basse température se prépare par voie aqueuse de la même manière que $CdNaPO_4$ (I). Le monophosphate disodique est remplacé par l'arséniate correspondant. La variété (II) ou forme haute pression, s'obtient en pressant et chauffant la variété (I) dans un appareil à enclumes annulaires du type Belt, préalablement étalonné en pression et température. Le produit a été trempé par arrêt brusque du courant de chauffage. La température et la pression ont été maintenues respectivement à 700 ° C et 45 kilobars pendant deux heures. La variété (III) ou forme haute température s'obtient par chauffage à 900 ° C puis trempe de la variété (I). La transformation (I) → (III) est irréversible.

- CdAgAsO_4 : Ce composé s'obtient par calcination à 500°C d'un mélange en proportions stoechiométriques d'arséniatè biammonique, de carbonate d'argent et de cadmium. Une seule variété a pu être préparée.

Données cristallographiques

L'examen des diagrammes de diffraction effectués avec des poudres montre qu'il y a isotypie entre :



- Les variétés (I) et (II) de CdNaPO_4 et CdNaAsO_4 cristallisent dans le système orthorhombique. Les règles d'extinction observées sont les suivantes :

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

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

Elles conduisent aux groupes d'espace D_{2h}^{16} (Pbnm) et C_{2v}^9 (P2₁nb).

- CdAgAsO_4 et CdNaAsO_4 (III) appartiennent également au système orthorhombique.

Les règles d'extinction trouvées conduisent au groupe d'espace D_{2h}^{24} ou Fddd, groupe dans lequel cristallise Na_2SO_4 et Ag_2SO_4 . Nous avons alors émis l'hypothèse qu'il pouvait y avoir une analogie de structure entre Na_2SO_4 et CdNaAsO_4 (III). Une tentative d'affinement des paramètres atomiques sur de telles bases a échoué.

Les caractéristiques cristallines des différentes formes obtenues sont rassemblées dans le tableau III₁. Les tableaux III₂, ... III₇ donnent les dépouillements des diagrammes de poudre des diverses variétés préparées.

TABLÉAU III₁

Données cristallographiques sur CdAgAsO₄ et les différentes variétés de CdNaPO₄ et de CdNaAsO₄

Composés	a(Å)	b	c	Z	d _x	V.mol. (Å ³)
CdNaPO ₄ (I)	5,051(3)	10,84(1)	6,498(3)	4	4,32	88,9
CdNaAsO ₄ (I)	5,226(3)	11,66(1)	6,549(3)	4	4,56	99,8
CdNaPO ₄ (II)	5,185(3)	9,313(5)	7,049(3)	4	4,51	85,1
CdNaAsO ₄ (II)	5,337(3)	9,721(5)	7,115(3)	4	4,93	92,3
CdNaAsO ₄ (III)	6,076(3)	12,24(1)	10,04(1)	8	4,88	93,3
CdAgAsO ₄	6,066(3)	12,44(1)	10,09(1)	8	6,38	95,1

B - SELS HYDRATES : $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CdNH}_4\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Préparation chimique

Pour la préparation des deux phosphates nous avons suivi la méthode décrite par Basset et al (5).

- En ce qui concerne le sel d'ammonium, elle consiste à verser une solution de phosphate biammonique dans une solution contenant du chlorure de cadmium, du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque. La cristallisation est immédiate.

- $\text{CdKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenu en ajoutant une solution diluée de chlorure de cadmium (4 g dans 50 cm^3) à une solution concentrée de phosphate bipotassique (250 g dans 350 cm^3). Le précipité est abandonné dans son eau mère pendant plusieurs jours à 60°C .

- $\text{CdNH}_4\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est aussi préparé par voie aqueuse en ajoutant une solution concentrée d'arséniate biammonique à une solution diluée de chlorure de cadmium.

Les cristaux des trois composés se présentent sous forme de plaquettes très minces.

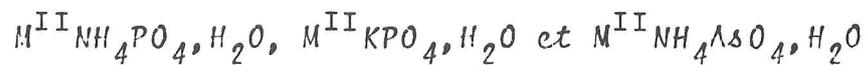
Etude cristallographique

Les trois composés sont isotypes d'une série de phosphates de formule : $\text{M}^{\text{II}} \text{M}^{\text{I}} \text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Mn, Mg, Fe, Co}$ pour $\text{M}^{\text{I}} = \text{NH}_4$ et $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni, Mn, Mg, Co}$ pour $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}$) et de l'arséniate $\text{MnNH}_4\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tous ces sels étudiés au laboratoire (31) et (32) appartiennent au système orthorhombique. Une maille contient deux unités moléculaires. Le groupe d'espace déterminé lors de l'étude de la structure du sel de cobalt - ammonium (33) est $\text{Pm}2_1\text{n}$ ou C_{2v}^7 .

Le tableau III₈ rassemble les caractéristiques cristallines de tous ces sels. Les tableaux III₉, III₁₀, III₁₁, donnent les dépouillements des diagrammes de poudre des composés concernant cette étude.

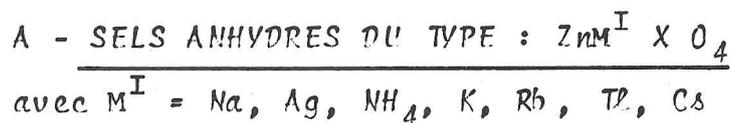
TABLEAU III₈

Données cristallographiques sur les sels de formule :



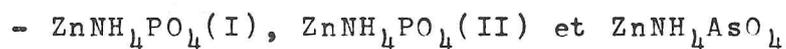
Composés	a(Å)	b	c	V.maïlle(Å ³)	d _x
CdNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	5,825(3)	5,025(3)	8,879(5)	259,9	3,11
CdKPO ₄ ·H ₂ O	5,764	5,019	8,444	244,3	3,60
CdNH ₄ AsO ₄ ·H ₂ O	5,945	5,103	9,116	276,6	3,46
CoNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	5,624	4,801	8,775	236,9	2,66
CoKPO ₄ ·H ₂ O	5,576	4,790	8,244	220,2	3,18
FeNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	5,660	4,827	8,819	240,9	2,57
MgNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	5,621	4,810	8,874	237,2	2,17
MgKPO ₄ ·H ₂ O	5,574	4,791	8,231	219,8	2,66
MnNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	5,741	4,912	8,824	248,8	2,48
MnKPO ₄ ·H ₂ O	5,664	4,895	8,306	230,3	2,98
MnNH ₄ AsO ₄ ·H ₂ O	5,854	4,997	9,084	265,7	2,87
NiNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	5,588	4,763	8,777	233,6	2,70
NiKPO ₄ ·H ₂ O	5,540	4,746	8,223	216,2	3,24

MONOPHOSPHATES ET MONOARSENATES MIXTES DE ZINC
--



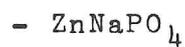
Aucune étude cristallographique n'avait été entreprise, jusqu'à ce jour, sur les sels mixtes anhydres de zinc. Suivant la nature du cation monovalent associé, les composés possèdent différents types de structure. Mais, comme on le verra par la suite, tous les sels préparés sont à rattacher à la β tridymite. On aurait donc affaire à des composés à charpente tridimensionnelle de tétraèdres PO_4 (AsO_4) et ZnO_4 dont les cavités seraient remplies par les cations monovalents.

Préparation chimique



Les deux phosphates ont été préparés suivant des procédés décrits par Etienne (I,2). Ils consistent à ajouter une solution diluée de chlorure de zinc à une solution concentrée de phosphate biammonique. Les deux variétés cristallines apparaissent suivant la température à laquelle on opère.

Nous obtenons $ZnNH_4PO_4$ (II) quand la réaction se fait à l'ébullition. Pour préparer l'arséniate il suffit de remplacer dans la préparation précédente, le phosphate biammonique par l'arséniate correspondant. Nous n'avons obtenu qu'une seule forme cristalline de ce sel.



Ce composé possède trois variétés cristallines :

. ZnNaPO_4 (I) s'obtient par précipitation, en versant une solution diluée de sulfate de zinc dans une solution bouillante de phosphate disodique (3). Il ne nous a jamais été possible de préparer ce composé dans un parfait état de cristallisation.

. ZnNaPO_4 (II) peut se préparer en calcinant à 750°C , soit la variété (I), soit un mélange de phosphate biammonique de carbonate de zinc et de carbonate de sodium.

. ZnNaPO_4 (III) apparait après chauffage à 1200°C , puis trempe d'une des deux variétés précédentes.

Le passage de la variété (I) à la variété (II) se fait de façon irréversible à 283°C .

Par contre, la transformation (II) \rightarrow (III) est réversible et se situe à 881°C .

- ZnNaAsO_4 , ZnAgXO_4 , ZnKXO_4 , ZnRbXO_4 , ZnTlXO_4 , ZnCsAsO_4

I. préparation des poudres

Tous ces composés se préparent par calcination d'un mélange de phosphate ou arséniate biammonique, de carbonate de zinc et de carbonate du cation monovalent.

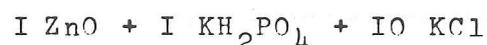
Les températures de chauffage sont les suivantes :

- . 700°C pour ZnNaAsO_4 , ZnAgPO_4 et ZnAgAsO_4
- . 1000°C pour ZnRbPO_4 , ZnRbAsO_4 , ZnTlPO_4 , ZnTlAsO_4 et ZnCsAsO_4
- . 1200°C pour ZnKPO_4 et ZnKAsO_4

2. préparation de cristaux

Seuls des cristaux de ZnKPO_4 ont pu être préparés. Pour les obtenir nous avons porté à 1100°C un mélange d'oxyde de zinc, de phosphate diacide de potassium et de chlorure de potassium.

Les proportions des constituants sont les suivantes :



Le bain fondu ainsi obtenu a été refroidi lentement. Après lavage à l'eau du résidu, seuls subsistent des cristaux de ZnKPO_4 . Ils se présentent sous forme de prismes droits à section quasi hexagonale.

Etude cristallographique

Les études ont été faites à l'aide de poudre sauf pour ZnKPO_4 . Il ne nous a pas été possible de déterminer les paramètres de maille du phosphate $\text{ZnNaPO}_4(\text{I})$, en raison de son mauvais état de cristallisation.

Les tableaux III₁₂, III₁₃ et III₁₄ rassemblent les principales caractéristiques cristallines des phosphates et arséniates étudiés.

Nous pouvons constater en consultant ces tableaux que les composés possèdent différents types de structures suivant la nature du cation monovalent mis en jeu.

En effet, premièrement, nous trouvons deux types de structures différentes selon que le rayon ionique du cation monovalent est plus grand (cas de NH_4 , Rb, Tl, Cs) ou plus petit (cas de Ag et Na) que celui du potassium. Dans ces deux cas les composés cristallisent tous dans le système monoclinique.

Deuxièmement, pour $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}$ et pour les formes hautes températures de ZnNaPO_4 et ZnNH_4PO_4 nous obtenons des composés cristallisants dans le système hexagonal.

Signalons que le groupe spatial de ZnKPO_4 est P6_3 .

Malgré l'apparence de diversité qu'offrent, à première vue, tous ces composés, il existe des relations entre eux. En effet, leurs structures dérivent toutes de celle de la β tridymite dont les paramètres de maille sont :

$$a = 5,046 \text{ \AA} \quad c = 8,236 \quad (\text{fiche A.S.T.M})$$

Les tableaux III₁₂, III₁₃ et III₁₄ indiquent les relations qui existent entre les paramètres de maille de la β tridymite et des phosphates et arséniates.

Ces composés possèdent donc une charpente tridimensionnelle de tétraèdres ZnO_4 et PO_4 (AsO_4) de type β tridymite, à cavités remplies par les cations monovalents.

Les tableaux III₁₅ à III₂₉ donnent les dépouillements des diagrammes de diffraction de tous les composés préparés.

TABLEAU III 12

Données cristallographiques sur ZnNH_4PO_4 (I), $\text{ZnNH}_4\text{AsO}_4$, ZnRbPO_4 ,
 ZnTlPO_4 , ZnTlAsO_4 et ZnCsAsO_4

Composés	a (Å)	b	c	β°	Z	d_X	V.mol. (Å ³)
ZnNH_4PO_4 (I)	8,960	5,438	8,781	90,35	4	2,77	107,0
$\text{ZnNH}_4\text{AsO}_4$	9,130	5,627	8,952	90,44	4	3,21	115,0
ZnRbPO_4	8,963	5,414	8,865	90,32	4	3,79	107,5
ZnRbAsO_4	9,132	5,571	9,025	90	4	4,19	114,8
ZnTlPO_4	8,870	5,479	8,755	90,55	4	5,69	106,4
ZnTlAsO_4	8,971	5,641	8,935	91,09	4	6,00	113,0
ZnCsAsO_4	9,374	5,673	9,256	90	4	4,55	123,0
relation avec la β tridymite	$a_t\sqrt{3}$	a_t	c_t				

TABLEAU III 13

Données cristallographiques sur ZnNaPO_4 (II), ZnNaAsO_4 , ZnAgPO_4 , ZnAgAsO_4

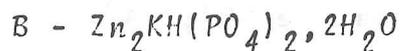
Composés	a (Å)	b	c	β°	Z	d_X	V.mol. (Å ³)
ZnNaPO_4 (II)	8,686	8,144	15,31	90,25	12	3,37	90,2
ZnNaAsO_4	8,961	8,205	15,71	90	12	3,92	96,2
ZnAgPO_4	8,762	8,125	15,46	90,25	12	4,86	91,7
ZnAgAsO_4	8,944	8,269	15,93	90,38	12	5,28	98,2
relation avec la β tridymite	$a_t\sqrt{3}$	c_t	$3a_t$				

TABLEAU III₁₄

Données cristallographiques sur :

$ZnNH_4PO_4$ (II), $ZnNaPO_4$ (III), $ZnKPO_4$ et $ZnKAsO_4$

Composés	a (Å)	c	Z	d_X	V.mol. (Å ³)
$ZnNH_4PO_4$ (II)	10,67 $2a_t$	8,69 c_t	8	2,76	107,1
$ZnKPO_4$	18,14 $2a_t\sqrt{3}$	8,504 c_t	24	3,28	101,0
$ZnKAsO_4$	18,71 $2a_t\sqrt{3}$	8,712 c_t	24	3,67	110,0
$ZnNaPO_4$ (III)	8,735 $a_t\sqrt{3}$	8,060 c_t	6	3,43	88,8



Ce sel a été signalé pour la première fois par Frazier et al. (II). Ces auteurs décrivent une méthode de préparation, mais n'effectuent aucune étude cristallographique de ce composé. Ils signalent néanmoins qu'une étude optique montre que la symétrie de ce sel est triclinique.

Préparation chimique

Pour préparer des cristaux de taille suffisante pour une étude cristallographique, nous avons utilisé un procédé différent de celui décrit par les auteurs cités ci-dessus.

Dans une solution aqueuse de 500 cm³ environ contenant 10 g de K₂HPO₄, 5 g de KCl et 5 g de ZnCl₂ on observe la formation d'un louche assez important. On ajoute alors la quantité nécessaire d'acide monophosphorique pour dissoudre ce louche, puis environ 100 cm³ d'une solution de KOH(N/10) qui provoque une précipitation gélatineuse cristallisant parfaitement bien après une heure d'agitation à la température ambiante. Le précipité ainsi obtenu est bien le sel : Zn₂KH(PO₄)₂·2H₂O, mais en cristaux trop petits pour se prêter à une étude cristallographique. Des cristaux plus gros s'obtiennent facilement en ajoutant, sans agitation précédente une pastille de KOH, toutes les 24 heures. Les cristaux ainsi obtenus se présentent sous la forme de prismes tricliniques pouvant atteindre une dimension de 2 mm.

Etude cristallographique

L'étude d'un monocristal confirme la symétrie triclinique de ce sel, dont la maille (Philips-Norelco, λCuKα) :

$a = 9,109(2)$	$b = 13,543(2)$	$c = 8,814(2) \text{ \AA}$
$\alpha = 102,21(1)$	$\beta = 113,35(1)$	$\gamma = 95,92(1)^\circ$

renferme quatre unités formulaires.

Le volume de la maille est de $954,2 \text{ \AA}^3$.

Le tableau III₃₀ donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce composé.

Etude de la structure

Données expérimentales

Le cristal utilisé, de forme presque cubique, mesurait $16/100$ de mm dans toutes ses directions.

Les intensités de 3034 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips P.W. 1100. La longueur d'onde choisie était celle du molybdène, monochromatisée par un cristal de graphite. L'intervalle angulaire θ exploré était compris entre 0 et 30° . La largeur de balayage, constante durant toutes les mesures, était de $1,40^\circ$. La vitesse de balayage, dans ce domaine d'intégration, était de $0,02^\circ/\text{sec}$. Le fond continu a été mesuré pendant 5 secondes à chaque extrémité de ce même domaine.

Détermination de la structure

Elle a été entreprise au moyen des méthodes directes. Les études statistiques, effectuées sur les facteurs de structure normalisés, tranchent en faveur du groupe d'espace $P1$. L'origine a été définie à l'aide des réflexions :

h k l	E	ϕ
2 1 1	2,50	0
1 2 $\bar{3}$	2,55	180
5 1 $\bar{5}$	2,27	180

L'énantiomorphe n'est pas encore fixé.

La recherche d'une solution a été faite par la méthode de la multi-solution. Nous avons choisi un ensemble de six phases symboliques et recherché la combinaison de phases la plus probable (parmi les 5^8 possibles) par la détermination des maximums de la fonction de phase \mathcal{F} (34). Cette recherche a été entreprise au moyen du programme DEVIN (34). Elle nous a amené à plusieurs maximums possibles ($\mathcal{F} = 100$). Pour chacune de

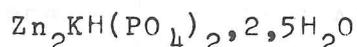
ces combinaisons, les signes de 500 facteurs de structure ($E > I, I$) ont été engendrés à l'aide du programme FASTAN (35).

Nous obtenons alors des figures de mérite $\frac{\sum \alpha_h - \sum \alpha_r}{\sum \alpha_e - \sum \alpha_r}$ presque identiques, fait qui rendait un choix difficile. Ne pouvant essayer toutes les possibilités mises en évidence précédemment, nous avons alors cherché une solution unique par la méthode de Karle et Hauptman (36), ce qui a permis d'aboutir à l'une des combinaisons trouvées précédemment.

Une synthèse de Fourier, réalisée à partir des facteurs de structure engendrés à partir de cette combinaison, révèle alors la position des atomes de zinc, phosphore et potassium. Une deuxième synthèse de Fourier, obtenue en utilisant les phases dues à la contribution de ces derniers cations, fait apparaître le reste de la structure.

A ce stade et en contradiction avec les tests statistiques, il apparaît que la structure est centrosymétrique. Par ailleurs, le résidu cristallographique (8% sur l'ensemble des réflexions) n'est pas abaissé de façon significative par des affinements dans le groupe P_1 . Ceci permet d'affirmer que la structure est bien centrosymétrique.

Une synthèse de Fourier différence révèle la présence d'une molécule d'eau supplémentaire dans la maille asymétrique, de sorte que la formule réelle du composé est :



Après avoir écarté les réflexions de faible intensité, quelques cycles d'affinement amènent le résidu cristallographique à une valeur de 3,4% pour les 1600 facteurs de structure conservés. Le résidu calculé pour l'ensemble des réflexions mesurées est de 6%. Les affinements ont été réalisés par une méthode de moindres carrés à matrice complète (37).

Les paramètres des positions atomiques et les facteurs de température isotropes sont consignés dans le tableau III₃₁, les

TABLEAU III₃₁

Coordonnées atomiques et paramètres isotropes thermiques

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses

Atomes	x	y	z	B
Zn(1)	0,6079(2)	0,5427(1)	0,4134(2)	1,41(3)
Zn(2)	0,7377(2)	0,7327(1)	0,9874(2)	1,30(3)
Zn(3)	0,9664(2)	0,0346(1)	0,2608(2)	1,28(3)
Zn(4)	0,8528(2)	0,3605(1)	0,0133(2)	1,09(3)
K(1)	0,9546(4)	0,3369(2)	0,6463(4)	3,04(7)
K(2)	0,6159(4)	0,8827(2)	0,6738(4)	2,67(7)
P(1)	0,7866(3)	0,5303(2)	0,8146(3)	0,95(6)
P(2)	0,7776(4)	0,8656(2)	0,3504(4)	1,33(6)
P(3)	0,9474(3)	0,1416(2)	0,9771(3)	0,89(5)
P(4)	0,6498(4)	0,3242(2)	0,2154(4)	1,21(6)
O(11)	0,6353(8)	0,5361(5)	0,6585(9)	1,05(15)
O(12)	0,7786(8)	0,4164(5)	0,8182(9)	0,98(15)
O(13)	0,9414(8)	0,5668(6)	0,7922(9)	1,34(16)
O(14)	0,7899(9)	0,5964(5)	0,9793(9)	1,50(17)
O(21)	0,5897(10)	0,8477(7)	0,3031(12)	3,00(22)
O(22)	0,8098(11)	0,7799(6)	0,2346(10)	2,42(21)
O(23)	0,8200(9)	0,9720(6)	0,3272(10)	1,83(19)
O(24)	0,8605(10)	0,8603(6)	0,5342(9)	2,00(19)
O(31)	0,8679(9)	0,2265(5)	0,9042(9)	1,56(17)
O(32)	0,8767(9)	0,1163(5)	0,1027(9)	1,23(15)
O(33)	0,8994(9)	0,0468(5)	0,8260(9)	1,60(18)
O(34)	0,1326(9)	0,1753(6)	0,0770(10)	1,85(19)
O(41)	0,4816(9)	0,2558(6)	0,1506(11)	2,14(20)
O(42)	0,6869(10)	0,4102(6)	0,3706(11)	2,29(20)
O(43)	0,7844(9)	0,2589(6)	0,2829(10)	2,00(19)
O(44)	0,6676(10)	0,3605(7)	0,0698(10)	2,19(20)
W(1)	0,5721(10)	0,5726(6)	0,1782(10)	1,98(19)
W(2)	0,5105(10)	0,6799(6)	0,4713(10)	1,85(20)
W(3)	0,1596(9)	0,3574(6)	0,4823(10)	1,61(17)
W(4)	0,5581(12)	0,0304(8)	0,8957(14)	4,58(29)
W(5)	0,7147(12)	0,1319(8)	0,5300(12)	3,97(29)

TABLEAU III₃₂

Paramètres d'agitation thermique anisotropes $\times 10^5$
 Les écarts standard sont donnés entre parenthèses

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zn(1)	527(21)	206(9)	598(23)	32(11)	259(18)	100(11)
Zn(2)	561(21)	166(8)	578(23)	41(11)	288(19)	90(11)
Zn(3)	610(22)	157(8)	569(23)	64(10)	325(19)	107(11)
Zn(4)	370(20)	166(8)	520(22)	58(10)	192(18)	121(11)
K(1)	973(52)	693(23)	994(54)	423(29)	514(45)	273(29)
K(2)	852(48)	373(19)	1235(56)	81(25)	413(43)	133(27)
P(1)	372(42)	121(16)	441(47)	33(21)	176(38)	76(22)
P(2)	646(47)	172(17)	533(49)	28(23)	327(41)	97(23)
P(3)	350(41)	122(15)	413(44)	35(20)	185(36)	78(21)
P(4)	404(45)	211(17)	557(50)	95(23)	276(39)	94(24)
O(11)	230(108)	154(44)	523(128)	35(55)	59(99)	88(60)
O(12)	430(113)	68(39)	466(121)	23(54)	148(98)	12(55)
O(13)	198(106)	279(48)	774(136)	82(59)	209(102)	238(66)
O(14)	787(132)	222(48)	314(123)	29(64)	223(108)	64(67)
O(21)	513(138)	593(69)	2249(211)	203(79)	886(146)	781(99)
O(22)	1475(174)	264(56)	826(162)	197(80)	645(140)	138(75)
O(23)	742(136)	241(50)	1089(157)	- 11(66)	629(125)	246(77)
O(24)	1365(163)	155(46)	617(146)	37(68)	535(129)	87(65)
O(31)	809(134)	156(45)	503(133)	140(64)	128(110)	121(67)
O(32)	469(119)	203(45)	69(132)	147(60)	39(107)	18(63)
O(33)	559(126)	197(46)	725(141)	- 1(61)	314(113)	- 16(65)
O(34)	659(130)	284(52)	941(153)	37(66)	385(118)	313(72)
O(41)	310(123)	365(56)	1307(165)	90(66)	192(117)	372(79)
O(42)	1045(153)	249(51)	1028(165)	267(72)	445(134)	100(74)
O(43)	599(128)	386(57)	700(140)	246(70)	143(111)	185(70)
O(44)	638(132)	598(64)	924(153)	335(75)	525(124)	567(80)
W(1)	766(137)	401(58)	779(148)	66(72)	548(122)	238(76)
W(2)	637(136)	213(50)	1063(160)	79(67)	322(124)	113(71)
W(3)	405(116)	245(50)	759(140)	8(62)	148(108)	142(68)
W(4)	892(174)	781(90)	2125(251)	35(101)	457(175)	176(118)
W(5)	1317(188)	751(84)	1180(192)	339(103)	288(156)	270(107)

TABLEAU III 33

Angles des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique avec les axes du réseau et valeurs de U le long des axes principaux

Atomes	$U(\text{Å})$	θ°/a	θ°/b	θ°/c	Atomes	$U(\text{Å})$	θ°/a	θ°/b	θ°/c
Zn(I)	0,142	136	43	94	O(23)	0,189	69	92	46
	0,135	95	77	34		0,164	130	38	73
	0,123	47	50	123		0,085	133	128	48
Zn(2)	0,142	42	109	71	O(24)	0,219	21	102	93
	0,127	124	69	34		0,124	107	75	28
	0,115	68	28	117		0,112	79	19	118
Zn(3)	0,146	40	97	74	O(31)	0,183	15	83	124
	0,123	125	63	41		0,128	88	64	48
	0,110	73	28	127		0,097	105	27	119
Zn(4)	0,131	104	64	40	O(32)	0,154	73	68	56
	0,111	25	108	89		0,116	95	152	50
	0,109	70	33	130		0,097	163	73	58
K(I)	0,252	71	28	101	O(33)	0,171	78	132	43
	0,171	84	104	29		0,133	15	95	128
	0,150	20	113	117		0,118	81	43	72
K(2)	0,201	102	115	15	O(34)	0,188	112	54	48
	0,181	124	33	75		0,155	38	109	75
	0,168	37	70	94		0,104	120	138	45
P(I)	0,117	108	82	22	O(41)	0,221	112	67	35
	0,114	24	110	90		0,149	79	24	125
	0,098	74	22	112		0,101	24	98	89
P(2)	0,153	32	112	82	O(42)	0,202	34	63	124
	0,125	101	50	54		0,180	78	98	37
	0,108	120	132	37		0,119	121	29	79
P(3)	0,113	73	88	45	O(43)	0,193	58	38	114
	0,109	147	55	66		0,162	121	69	34
	0,096	63	35	125		0,112	47	120	68
P(4)	0,135	76	30	89	O(44)	0,239	87	39	72
	0,132	81	116	34		0,124	26	113	90
	0,102	16	104	124		0,103	115	119	18
O(11)	0,140	123	87	17	W(I)	0,189	109	19	84
	0,113	88	8	104		0,173	53	93	63
	0,087	33	97	81		0,099	136	109	28
O(12)	0,131	139	101	26	W(2)	0,186	108	101	6
	0,120	49	109	65		0,147	19	94	95
	0,075	92	22	84		0,134	96	11	92
O(13)	0,171	102	54	50	W(3)	0,167	124	67	36
	0,127	96	143	42		0,142	97	29	126
	0,075	13	93	101		0,114	35	74	91
O(14)	0,171	18	111	100	W(4)	0,281	96	139	37
	0,136	76	22	102		0,256	116	49	53
	0,094	95	95	15		0,172	27	84	93
O(21)	0,284	96	62	45	W(5)	0,263	62	34	114
	0,169	111	32	118		0,225	140	61	50
	0,069	22	75	127		0,177	64	106	49
O(22)	0,224	25	89	92					
	0,150	83	32	134					
	0,140	114	58	44					

Principales distances interatomiques et angles de liaison

Tétraèdre P(1)O₄

P(1) - O(11) = 1,537(7) Å
 P(1) - O(12) = 1,543(8)
 P(1) - O(13) = 1,546(9)
 P(1) - O(14) = 1,523(8)

O(11) - O(12) = 2,501(10) Å O(11) - P(1) - O(12) = 108,6(4)°
 O(11) - O(13) = 2,507(10) O(11) - P(1) - O(13) = 108,8(4)
 O(11) - O(14) = 2,505(9) O(11) - P(1) - O(14) = 107,9(4)
 O(12) - O(13) = 2,408(11) O(12) - P(1) - O(13) = 107,9(4)
 O(12) - O(14) = 2,517(10) O(12) - P(1) - O(14) = 110,3(4)
 O(13) - O(14) = 2,534(13) O(13) - P(1) - O(14) = 111,3(4)

Octaèdre Zn(1)O₆

Zn(1) - O(II) = 2,097(8) Å Zn(1) - W(1) = 2,101(9) Å
 Zn(1) - O(III) = 2,135(7) Zn(1) - W(2) = 2,101(9)
 Zn(1) - O(42A) = 2,018(9) Zn(1) - W(3) = 2,121(7)

O(II) - Zn(1) - O(III) = 82,1(3)° O(II) - Zn(1) - W(3) = 169,0(3)°
 O(II) - Zn(1) - O(42) = 92,6(3) O(42) - Zn(1) - W(1) = 96,5(3)
 O(II) - Zn(1) - O(42) = 93,3(3) O(42) - Zn(1) - W(2) = 174,8(3)
 O(II) - Zn(1) - W(1) = 98,4(3) O(42) - Zn(1) - W(3) = 96,0(3)
 O(II) - Zn(1) - W(2) = 170,8(3) W(1) - Zn(1) - W(2) = 87,5(3)
 O(II) - Zn(1) - W(3) = 83,4(3) W(1) - Zn(1) - W(3) = 86,4(3)
 O(III) - Zn(1) - W(2) = 82,0(3) W(2) - Zn(1) - W(3) = 87,4(3)
 O(III) - Zn(1) - W(3) = 91,5(3)

Tétraèdre P(2)O₄

P(2) - O(21) = 1,570(10) Å
 P(2) - O(22) = 1,510(10)
 P(2) - O(23) = 1,530(9)
 P(2) - O(24) = 1,513(8)

O(21) - O(22) = 2,515(15) Å O(21) - P(2) - O(22) = 109,5(5)°
 O(21) - O(23) = 2,459(13) O(21) - P(2) - O(23) = 104,9(5)
 O(21) - O(24) = 2,458(11) O(21) - P(2) - O(24) = 105,7(5)
 O(22) - O(23) = 2,537(12) O(22) - P(2) - O(23) = 113,1(5)
 O(22) - O(24) = 2,467(12) O(22) - P(2) - O(24) = 107,3(5)
 O(23) - O(24) = 2,549(13) O(23) - P(2) - O(24) = 113,8(5)

Tétraèdre Zn(2)O₄

Zn(2) - O(14) = 1,948(8) Å Zn(2) - O(34) = 1,949(10) Å
 Zn(2) - O(22) = 1,944(9) Zn(2) - O(41) = 1,927(8)

O(14) - Zn(2) - O(22) = 97,0(4)° O(22) - Zn(2) - O(34) = 108,4(4)°
 O(14) - Zn(2) - O(34) = 114,9(3) O(22) - Zn(2) - O(41) = 115,4(4)
 O(14) - Zn(2) - O(41) = 119,3(4) O(34) - Zn(2) - O(41) = 102,0(4)

Tétraèdre P(3)O₄

P(3) - O(31) = 1,540(8) Å
 P(3) - O(32) = 1,552(10)
 P(3) - O(33) = 1,521(7)
 P(3) - O(34) = 1,524(8)

O(31) - O(32) = 2,513(12) Å O(31) - P(3) - O(32) = 108,2(4)°
 O(31) - O(33) = 2,454(11) O(31) - P(3) - O(33) = 107,2(5)
 O(31) - O(34) = 2,548(11) O(31) - P(3) - O(34) = 112,5(5)
 O(32) - O(33) = 2,510(12) O(32) - P(3) - O(33) = 109,6(5)
 O(32) - O(34) = 2,497(13) O(32) - P(3) - O(34) = 108,0(5)
 O(33) - O(34) = 2,514(8) O(33) - P(3) - O(34) = 111,3(5)

Tétraèdre Zn(3)O₄

Zn(3) - O(23) = 1,927(10) Å Zn(3) - O(32) = 1,961(8) Å
 Zn(3) - O(24) = 1,951(5) Zn(3) - O(33) = 1,914(9)

O(23) - Zn(3) - O(24) = 107,0(4)° O(24) - Zn(3) - O(32) = 102,9(3)°
 O(23) - Zn(3) - O(32) = 110,7(3) O(24) - Zn(3) - O(33) = 105,1(3)
 O(23) - Zn(3) - O(33) = 120,7(4) O(32) - Zn(3) - O(33) = 108,8(3)

Tétraèdre P(4)O₄

P(4) - O(41) = 1,523(8) Å
 P(4) - O(42) = 1,491(8)
 P(4) - O(43) = 1,583(9)
 P(4) - O(44) = 1,528(11)

O(41) - O(42) = 2,497(9) Å O(41) - P(4) - O(42) = 111,9(5)°
 O(41) - O(43) = 2,524(11) O(41) - P(4) - O(43) = 108,7(7)
 O(41) - O(44) = 2,505(14) O(41) - P(4) - O(44) = 110,4(7)
 O(42) - O(43) = 2,415(13) O(42) - P(4) - O(43) = 103,6(5)
 O(42) - O(44) = 2,523(13) O(42) - P(4) - O(44) = 113,4(5)
 O(43) - O(44) = 2,524(13) O(43) - P(4) - O(44) = 108,4(5)

Tétraèdre Zn(4)O₄

Zn(4) - O(12) = 1,930(8) Å Zn(4) - O(31) = 1,912(7) Å
 Zn(4) - O(13) = 1,944(6) Zn(4) - O(44) = 1,938(10)

O(12) - Zn(4) - O(13) = 117,4(3)° O(13) - Zn(4) - O(31) = 111,5(3)°
 O(12) - Zn(4) - O(31) = 99,7(3) O(13) - Zn(4) - O(44) = 112,9(4)
 O(12) - Zn(4) - O(44) = 100,5(3) O(31) - Zn(4) - O(44) = 114,0(4)

K(1) - O **K(2) - O**

K(1) - O(12) = 2,780(9) Å K(2) - W(4) = 2,736(12) Å
 K(1) - O(22) = 2,797(10) K(2) - W(2) = 2,770(7)
 K(1) - W(3) = 2,803(11) K(2) - W(5) = 2,789(10)
 K(1) - O(43) = 2,841(8) K(2) - O(34) = 2,792(8)
 K(1) - W(5) = 3,059(11) K(2) - O(33) = 2,866(7)
 K(1) - O(14) = 3,055(7) K(2) - O(41) = 2,946(11)
 K(1) - O(42) = 3,108(9) K(2) - O(24) = 2,853(11)
 K(1) - O(13) = 3,141(8) K(2) - O(21) = 3,108(12)
 K(1) - O(31) = 3,262(10)

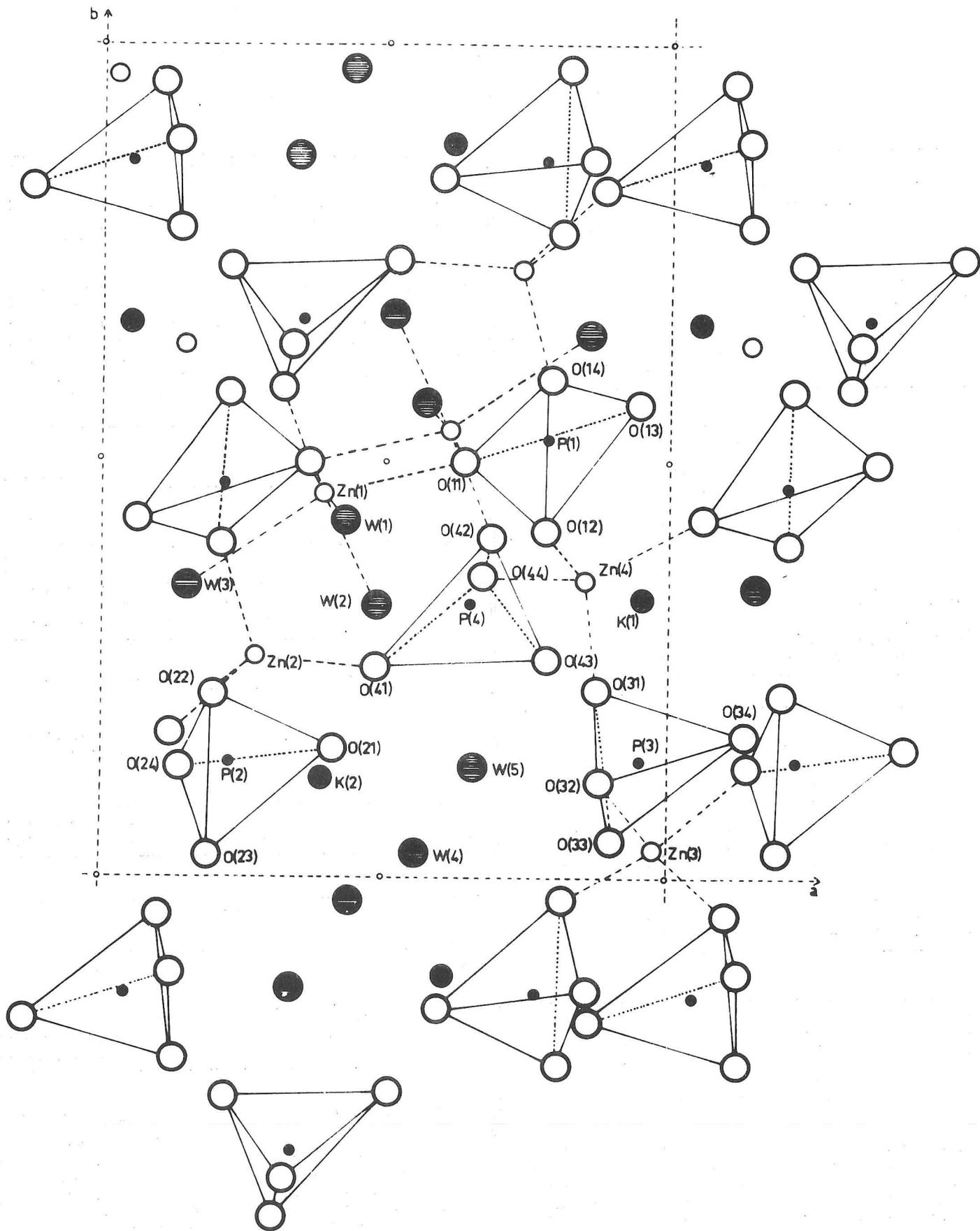


Fig. III $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot \frac{5}{2}H_2O$: projection de la structure cristalline selon \vec{c} .

facteurs de température anisotropes dans le tableau III₃₂, les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique dans le tableau III₃₃, et enfin les distances interatomiques et les angles de liaison dans le tableau III₃₄.

Description de la structure

La figure III₁ représente la projection de la structure dans le plan (\vec{a} , \vec{b}). La figure III₂ donne la projection de la structure dans le plan (\vec{a} , \vec{c}).

Les atomes de zinc Zn (2), Zn (3), Zn (4) possèdent des voisinages tétraédriques assez réguliers, constitués uniquement par des atomes d'oxygène appartenant aux tétraèdres de phosphore PO₄. La moyenne des distances Zn - O est de 1,94 Å.

Les deux atomes de zinc Zn (1) sont entourés par six oxygènes chacun, dont trois W(1), W(2) et W(3) proviennent de molécules d'eau. Les oxygènes forment deux octaèdres presque réguliers possédant une arête commune : O(II) - O(II). La moyenne des distances Zn - O est ici de 2,11 Å.

Les octaèdres ZnO₅, les tétraèdres ZnO₄ et PO₄ forment des enchaînements tridimensionnels. Les figures de coordination des atomes de zinc sont représentées sur la figure III₁.

Les atomes de potassium K(1) sont entourés de 9 atomes d'oxygène, dont deux W(3) et W(5) appartiennent à des molécules d'eau.

Les distances K(1) - O varient entre 2,76 et 3,26 Å. Le voisinage des atomes de potassium K(2) est assuré par huit oxygènes parmi lesquels W(2), W(4) et W(5) sont des oxygènes de molécules d'eau. Les distances K(2) - O sont comprises entre 2,74 et 3,11 Å (les liaisons les plus courtes étant ici les liaisons K - W).

Les cations K(2) sont situés au bord d'une cavité de section (\vec{a} , \vec{b}) ovoïde, se développant parallèlement à l'axe \vec{c} . Cette cavité est occupée par quatre molécules d'eau dont les oxygènes

W(4) et W(5) ont un fort coefficient isotrope de température (4).

Ces dernières considérations laissent penser que ce composé est un tamis moléculaire échangeur d'ions.

Des études, en cours à Dijon, tentent de confirmer cette hypothèse.

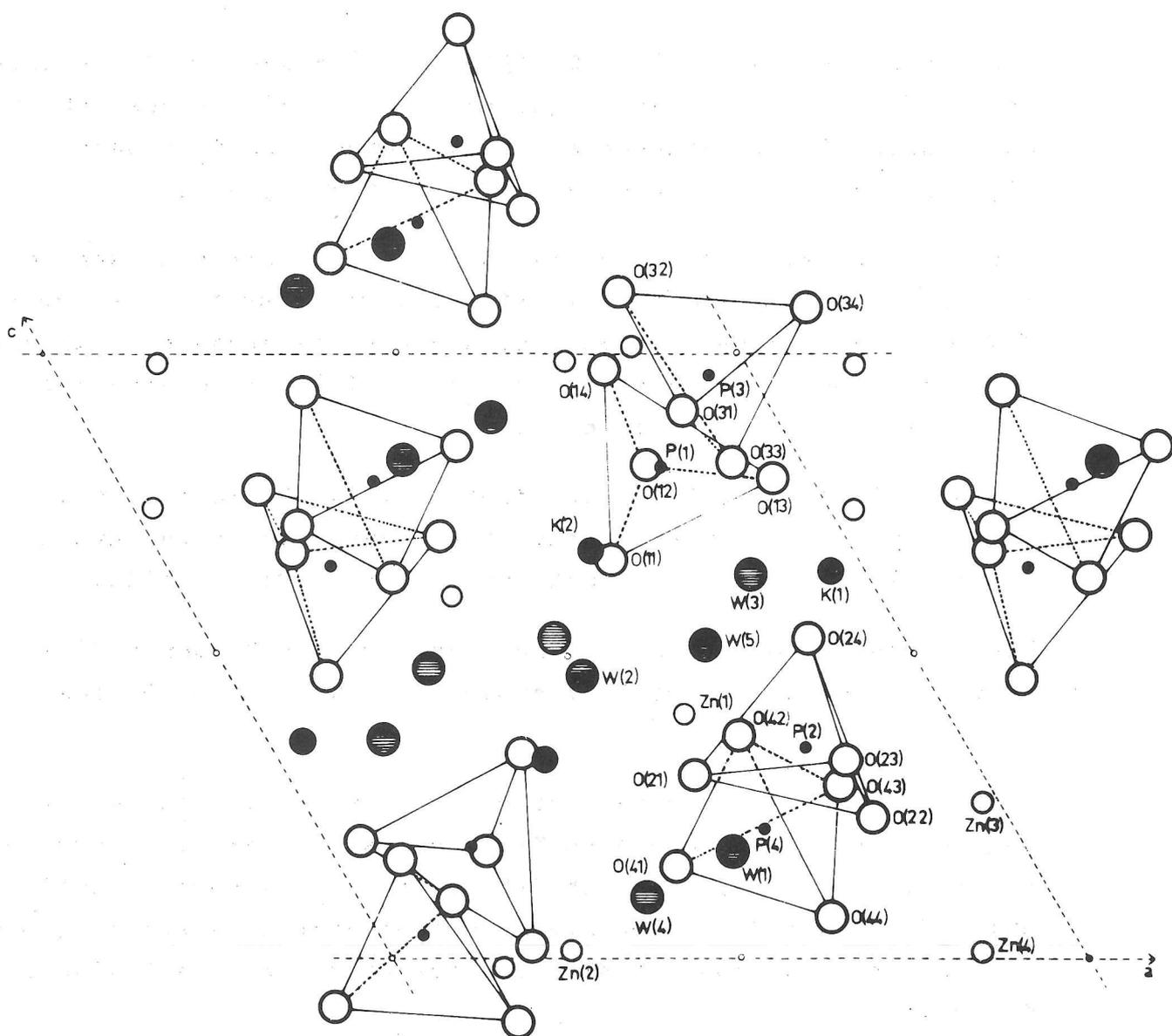


Fig. III 2 - $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot \frac{5}{2}H_2O$: projection de la structure cristalline selon \vec{b} .

R E F E R E N C E S

- I . PAQUES M. T. , LEDENT C.R. t. 274, 1998 - 2000 (1972)
- 2 . DURIF A., Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 84, 322 - 323, (1961)
- 3 . OUVRARD, C.R. 106, 1729, (1888)
- 4 . OUVRARD, Ann. Chim. Phys., 16, 289, (1889)
- 5 . BASSET H. et BEDWELL W.L., J. Chem. Soc. 877 - 882, (1933)
- 6 . THILO E. et SCHULZ I., Z. Anorg. All. Gem. Chem. 265, 201-208, (1951)
- 7 . OUVRARD, Ann. Chim. Phys. 16, 332, (1889)
- 8 . LEFEVRE, C.R. 110, 406, (1890)
- 10 . TRAVERS et PIERRON, Ann. Chim. I, 298, (1924)
- 11 . FRAZIER A.W., SMITH J.P., LEHR J.R., J. Agr. Food. Chem. 14, 522 - 9, (1966)
- 12 . MURREL J., SALUTSKY L. et STEIGER R.P., Agr. Food. Chem. Vol 12, 486 - 491, (1964)
- 13 . GRANDEAU, Ann. Chim. Phys. 8, 193, (1886)
- 14 . TAMM H., Bull. Soc. Chim. 16, 261, (1871)
- 15 . TAMM, H., Z. Anal. Chem., 13, 320, (1874)
- 16 . TREADWELL, F.P., Manuel de chimie analytique, Dunod Ed., Paris, (1924)
- 17 . KRAUSE H., Z. Anal. Chem. 128, 98 - 106 et 241 - 8, (1948)
- 18 . DUVAL C., Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier Pub. Amsterdam, (1953) et (1963)
- 19 . VOL'FKOVICH S.I., REMEN R.E., Issledovaniya po Priklad Khim. Akad. Nank. S.S.S.R. Otdel Khim.Nank., 149 - 174, (1955)
- 20 . ERDEY L., LIPTAY G., GAL S., PAULIK F., Period polytech. Chem. Engng. Hongr., 5, 209 - 17, (1961)

- 21 . BUDGER G.L., MURRELL J., SALUTSKY L. et STAROSTKA R.W.,
J. Agr. Food Chem. 10, 181 -188, (1962)
- 22 . ETIENNE J.J., Thèse d'Etat, Paris (1967)
- 23 . HEINTZ, Annalen, 143, 356, (1867)
- 24 . CARNOT A. et PROROMANT P., C.R., 101, 59, (1885)
- 25 . HIROSHI AMANO, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. sect.,
75, 199 - 201, (1954)
- 26 . WINKLER L., Z. Angew. Chem., 34, 466, (1930)
- 27 . KICK J., Z. anorg. Chem., 82, 401, (1930)
- 28 . ROOP R.C. et MOONEY R.W., J. Am. Chem. Soc., 82, 4848-52, (1960)
- 29 . ROOP R.C., MOONEY R.W. et HOFFMANN C.W., Anal. Chem., 33,
1687-1689, (1961)
- 30 . FERRARI A., TANI M.E. et BONATI R., Gazz. Chim. Ital.,
86, 1026, (1956)
- 31 . DURIF A. et AVERBUCH-POUCHOT M.T., Bull. Soc. Fr. Min. Crist.
91, 495-496, (1968)
- 32 . AVERBUCH-POUCHOT M.T., DURIF A., Bull. Soc. Fr. Min. Crist.,
93, 127-128, (1970)
- 33 . TRANQUI D., DURIF A., GUITEL J.C. et AVERBUCH-POUCHOT M.T.,
Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 91, 10-12, (1968)
- 34 . RICHE G., Acta Cryst. A 29, 133-137, (1973)
- 35 . MAIN P., WOOLFSON M. et GERMAIN R., Multan : a computer program
for the automatic solution of crystal structure (1971)
- 36 . KARLE J. et KARLE I.L., Acta Cryst., 21, 849-59, (1966)
- 37 . PREWITT C.T., S.F.L.S. 5. A Fortran IV full matrix crystallogra-
phic least squares program (1966)

QUATRIEME PARTIE

DIPHOSPHATES ET TRIPHOSPHATES MIXTES

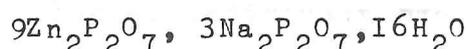
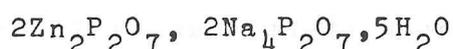
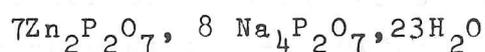
DE CADMIUM ET DE CATION MONOVALENT

OU DE ZINC ET DE CATION MONOVALENT

DIPHOSPHATES MIXTES

A - TRAVAUX ANTERIEURS
Zinc

Basset et al. (1) signalent avoir préparé des diphosphates doubles hydratés de zinc et de sodium. Les formules données sont les suivantes :



L'existence du sel anhydre $\text{ZnNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$ signalée par Klement (2) semble être confirmée par Berul (3) lors de l'établissement du diagramme d'équilibre du système $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Dans ce diagramme apparaissent deux autres sels de formule :



En ce qui concerne les sels mixtes de zinc et d'ammonium, Frazier et al. (4) mentionnent l'existence des composés suivants : $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NH}_4)_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2, 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}_3(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

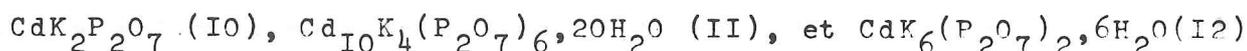
Cadmium

Wallroth (5) et Ouvrard (6) donnent des méthodes de préparation du sel mixte $\text{CdNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Klement (7) pense avoir obtenu le sel $\text{Cd}_4\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

Deux hydrates sont connus $\text{CdNa}_2\text{P}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ (8) et $\text{CdNa}_2\text{P}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$ (I) et (9).

Avec le potassium, sont signalés les diphosphates mixtes :



Dans cette série de composés, notre étude a porté sur les sels mixtes de cadmium et potassium.

B - $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Préparation chimique

- $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a été préparé par calcination à 640°C d'un mélange en proportions stoechiométriques de carbonate de cadmium, de carbonate de potassium et de monophosphate diammonique. Les cristaux de ce composé s'obtiennent par fusion à 700°C puis refroidissement lent du mélange précédent. Ils ont la forme de prismes allongés.

- $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par voie aqueuse, en ajoutant à une solution concentrée de chlorure de potassium et de diphosphate de potassium une solution de chlorure de cadmium. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de minces plaquettes. Une étude thermogravimétrique suivie d'une étude au R.X. du produit obtenu par calcination, confirme bien la formule donnée au composé.

Etude cristallographique

- $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$. L'étude des cristaux réalisée sur chambre de Weissenberg montre que ce composé est monoclinique et possède des paramètres de maille très voisins de ceux du sel de calcium correspondant (I2). Néanmoins, ces deux sels ne sont pas isotopes. En effet, les extinctions observées (hkl n'existent qu'avec $h+k=2n$) conduisent pour $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ à trois groupes spatiaux possibles : $C2/m$, $C2$ et Cm , alors que le groupe spatial du sel de calcium est $P2_1/n$ (I3) et (I4).

- $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'examen des diagrammes de Weissenberg conduit à attribuer à ce composé une maille monoclinique B centrée. Après transformation de maille, deux groupes spatiaux sont envisageables $P2_1$ et $P2_1/m$.

Les dimensions des mailles (chambre de Guinier $\lambda\text{Fe}\alpha$) des composés étudiés et du sel de calcium sont les suivantes :

Composés	$\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$a(\text{Å})$	9,79(I)	9,715(5)	10,68(I)
b	5,69(I)	5,528(3)	11,37(I)
c	12,97(I)	12,72(I)	10,24(I)
$\beta(^{\circ})$	104,03	106,41	118,29
Z	4	4	4
d_x	2,77	3,69	2,76
V. maille (Å^3)	700	655	1094

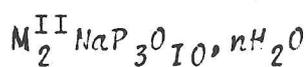
Les tableaux IV₁ et IV₂ donnent les dépouillements des diagrammes de diffraction de $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et de $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Enfin, il faut signaler que le sel $\text{CdK}_6\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que les russes Selivanova et al. pensaient avoir préparé, n'est autre que $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En effet, d'une part, les clichés de diffraction X de ces deux composés sont identiques et, d'autre part, le diagramme du produit de décomposition de $\text{CdK}_6\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s'identifie comme étant celui de $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

TRIPHOSPHATES MIXTES

A - TRAVAUX ANTERIEURS

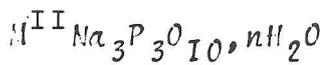
Deux séries de composés sont signalées :



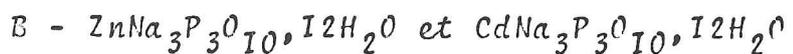
Les auteurs tels que Schwarz (15), Stange (16), Huber (17) et Bonneman (18) attribuaient au sel de zinc la formule $Zn_2NaP_3O_{10} \cdot 9,5H_2O$. Dans des articles plus récents (19), (20) le nombre de molécules d'eau de cristallisation est ramené à 9. Les paramètres de maille de ce sel, donnés par De Wolff (21), sont les suivants :

$a = 10,60 \text{ \AA}$	$\alpha = 100,10^\circ$
$b = 10,67$	$\beta = 110,0$
$c = 8,65$	$\gamma = 99,05$

Le sel de cadmium correspondant préparé par Bonneman (18) et (22) a pour formule $Cd_2NaP_3O_{10} \cdot 7H_2O$.



Bonneman (18), (22), (23) mentionne l'existence des sels $ZnNa_3P_3O_{10} \cdot 11,5H_2O$ et $CdNa_3P_3O_{10} \cdot 12H_2O$. Prodan (24), dans ses travaux faits en 1971, indique que le sel de zinc cristallise avec 12 molécules d'eau.


Préparation chimique

La plupart des méthodes de préparation, déjà décrites ne conduisent pas à la production de cristaux de taille suffisante

pour leur étude par la méthode de Weissenberg. Pour obtenir des cristaux de dimension satisfaisante, le procédé suivant a été utilisé : dans une solution aqueuse assez concentrée (100 à 150 g/l) de triphosphate de sodium, est versée goutte à goutte une solution diluée d'un sel de zinc ou cadmium. Une forte agitation mécanique est maintenue durant toute cette opération. Le précipité obtenu cristallise en quelques heures à la température ambiante. Une variante de ce procédé permet d'obtenir des cristaux plus gros ; elle consiste à arrêter l'addition du cation bivalent à l'apparition du premier louche, puis à ajouter à la liqueur obtenue un volume égal d'éthanol. La liqueur se transforme alors en un liquide sirupeux qui, abandonné à l'air pendant quelques heures, laisse déposer des cristaux de plusieurs dixièmes de millimètres. Une étude thermogravimétrique de ces composés, suivie d'une étude par diffraction des produits anhydres, confirme bien la formule chimique attribuée à ces composés. En effet, à l'état anhydre, ces composés fournissent des diagrammes de diffraction analogues à ceux obtenus à l'aide de préparation par voie sèche à haute température, pour des produits de formule $M^{II}Na_3P_3O_{10}$, actuellement à l'étude.

Etude cristallographique

Les règles d'extinction observées lors de l'étude des cristaux, par la méthode de Weissenberg indiquent que ces composés sont isotypes et appartiennent au groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ ou C_{2h}^5 . L'angle β est voisin de 90° , mais les différences d'intensité des réflexions $h k l$ et $h k \bar{l}$ sont notables.

Il faut signaler que les sels de nickel, cobalt, manganèse, magnésium sont isotypes des deux sels précédents (25).

Les constantes cristallographiques (Philips-Norelco $\lambda Cu\alpha$) de tous les composés isotypes sont rapportés dans le tableau IV₃. Les tableaux IV₄ et IV₅ donnent les dépouillements des diagrammes de diffraction des deux sels faisant l'objet de notre travail.

La structure de ces composés est en cours de réalisation dans le laboratoire de M. Weiss à Strasbourg.

TABLEAU IV 3

Mailles des tripolyphosphates du type $M^{II}Na_3P_3O_{10} \cdot 12H_2O$.

M^{II}	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	GRUPE
Ni.....	15,01	9,208	14,71	90	$P2_1/n$
Zn.....	15,03	9,241	14,70	90	$P2_1/n$
Mg.....	15,05	9,245	14,72	90	$P2_1/n$
Co.....	15,06	9,238	14,70	90	$P2_1/n$
Mn.....	15,13	9,320	14,76	90	$P2_1/n$
Cd.....	15,15	9,338	14,77	90	$P2_1/n$
	$\pm 0,01$	$\pm 0,003$	$\pm 0,01$		

R E F E R E N C E S

- I . BASSET H., BEDWELL W.L. et HUTCHINSON, J. Chem. Soc.,
1412 - 1429, (1936)
- 2 . KLEMENT R., Chem. Br., 93, 2314 - 2316, (1960)
- 3 . BERUL S.I., Izv. Akad. Nank. SSR. Neorg. Mater.,
4, (12), 2129 - 2136, (1968)
- 4 . FRAZIER A.W., SMITH J.P., LEHR J.R., J. Agr. Food Chem.,
14, 522 - 9, (1966)
- 5 . WALLROTH. Bull. Soc. Chim., 39, 317, (1883)
- 6 . OUVRARD, Ann. Chim. Phys., 16, 322, (1889)
- 7 . KLEMENT R., Natur Wissenschaften, 49 (22), 512 - 3, (1962)
- 8 . PAHL, Bull. Soc. Chim., 19, 1873
- 9 . GMELINS, Handbuch der anorganischen chemie, 8. Aufl.,
System N 233, Cd, S. 176 u, Erg, Bd, S. 637
- 10 . OUVRARD, C.R., 106, 1729, (1888)
- 11 . PAHL, Bull. Soc. Chim., 22, 122, (1874)
- 12 . SELIVANOVA G.A. et KUDIYAVTSEV N.T., Russian J. Inorg. Chem.
15(8), 1097 - 99, (1970)
- 13 . HENRY Y., Thèse 3ème cycle, Université de Grenoble (1970)
- 14 . LEHR J.R., BROWN E.H., FRAZIER A.W., SMITH J.P. et THRASHER R.D.,
Crystallographic Prospectus of fertilizer compounds.
Chemical Engineering Bulletin n° 6 (1967)
- 15 . SCHWARZ F., Z. anorg. Chem., 9, 249, (1895)
- 16 . STAUGE M., Z. anorg. Chem., 12, 444 - 463, (1896)
- 17 . HUBER H., Z. angew. Chem., 50, 323, (1937)
- 18 . BONNEMAU P., BEMIA, Ann. Chim., 16, 395, (1941)
- 19 . QUIMBY O.T. et Mc CUNE M.W., Anal. Chem., 29 (?), 248-53, (1957)

- 20 . CORBRIDGE D.E.C., TROMANS F.R., Anal. Chem., 30, 1101-1110,
(1958)
- 21 . DE WOLFF, A.S.T.M.
- 22 . BONNEMAN P., C.R., 209, 214 - 16, (1939)
- 23 . BONNEMAN P., C.R., 204, 433, (1937)
- 24 . PRODAN E.A., Vexi Akad, Navuk. Belarus SSR Ser. Khim Navuk,
(2), 21-5, (1971)
- 25 . RAKOTOMAHANINA, AVERBUCH-POUCHOT M.T., DURIF A., Bull. Soc.
Fr. Min. Crist., 95, 516 - 20, (1972)

CINQUIEME PARTIE

METAPHOSPHATES ET POLYPHOSPHATES MIXTES

DE CADMIUM ET DE CATION MONOVALENT

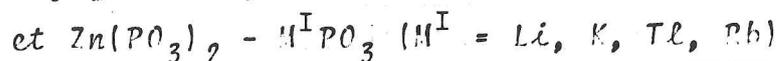
OU DE ZINC ET DE CATION MONOVALENT

TRAVAUX ANTERIEURS

Quand nous avons commencé l'étude de cette catégorie de phosphates, en 1966, seuls deux composés hydratés étaient connus : $\text{CdNa}_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), et $\text{CdNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) et (3). Aucun composé anhydre n'était signalé. Les travaux d'Andrieu et al. (4) qui consistaient à étudier les systèmes $\text{KPO}_3 - \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{KPO}_3 - \text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ par analyse thermique différentielle et qui, par ce procédé, mettaient en évidence les composés définis MgKP_3O_9 et CaKP_3O_9 , nous ont alors incités à entreprendre une étude thermique systématique des systèmes $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$) et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$), pour déterminer tous les composés définis pouvant exister entre les deux composés de base. Nous verrons, dans ce qui suit, que des chimistes russes (5) nous ont précédés en ce qui concerne les deux systèmes $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{KPO}_3$ et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{NaPO}_3$, mettant en évidence l'existence des sels $\text{ZnK}(\text{PO}_3)_3$ et $\text{ZnNa}(\text{PO}_3)_3$.

Une étude cristallographique des composés mis en évidence fera suite à l'étude thermique des systèmes cités plus haut.

ETUDE THERMIQUE DES SYSTEMES :



Appareillage et technique

Deux types d'appareil nous ont servi :

- un appareil classique équipé d'une cellule de mesure "Nechtze" et d'un four Adamel avec programmation mécanique ;
- un appareil dit de "microanalyse thermique", mis au point par Mazières (5).

Ce dernier appareil, très sensible, a été utilisé dans les cas nécessitant une bonne séparation de deux phénomènes thermiques consécutifs ou la mise en évidence d'un phénomène de peu d'importance.

Toutes les mesures de température ont été faites en montée de température, à la vitesse de 300° C ou de 600° C par heure.

Préparation des matières premières utilisées.

- $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$

Le polyphosphate de cadmium est obtenu en chauffant à 600° C, pendant deux jours, un mélange de carbonate de cadmium et de phosphate biammonique, en proportions stoechiométriques.

- $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$

Nous avons utilisé indifféremment pour chaque diagramme, le polyphosphate ou le tétramétaphosphate. La calcination d'un mélange de ZnCO_3 et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en proportions stoechiométriques conduit à 600° C au tétramétaphosphate et à 700° C, au polyphosphate.

- NaPO₃

Le polyphosphate de sodium s'obtient en chauffant à 530° le monophosphate NaH₂PO₄.

- KPO₃

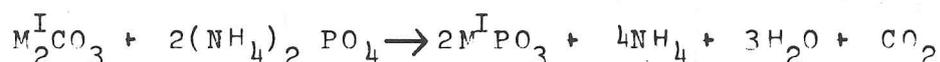
Il est préparé à partir du phosphate KH₂PO₄ porté à 850° C. Le verre obtenu est finement broyé.

- AgPO₃

Le trimétaphosphate Ag₃P₃O₉·H₂O précipite par addition d'une solution de nitrate d'argent à une solution de trimétaphosphate de sodium. La calcination de ce sel à 400° C conduit à AgPO₃.

- LiPO₃, TlPO₃, RbPO₃ et CsPO₃

Tous ces sels sont préparés d'après le schéma réactionnel suivant :



Les températures de cuisson sont de 600° C pour LiPO₃, de 350° C pour TlPO₃, de 700° C pour RbPO₃ et de 650° C pour CsPO₃.

Préparation des échantillons

Dans la plupart des cas, elle a été faite par calcination, à des températures variables d'un mélange de Cd(PO₃)₂ ou de Zn(PO₃)₂ et de polyphosphate du cation monovalent. Il faut cependant noter que dans l'élaboration des diagrammes : Cd(PO₃)₂-LiPO₃, Zn(PO₃)₂-LiPO₃, Zn(PO₃)₂-RbPO₃ et Zn(PO₃)₂-TlPO₃, nous avons utilisé les mêmes mélanges que précédemment, mais non recuits. Cette dernière méthode s'est révélée valable dans les quatre cas cités.

En effet, nous avons constaté d'une part, que les températures mesurées pour certains points particuliers du diagramme étaient identiques à celles obtenues par la première méthode décrite et d'autre part, que les thermogrammes n'étaient pas pollués par des pics correspondant à des réactions entre les composés de base.

Le tableau V₁ rassemble les températures de chauffage des échantillons utilisés dans les différents systèmes.

TABLEAU V₁

Systèmes	Concentration en Cd(PO ₃) ₂ ou Zn(PO ₃) ₂			
	0 - 20%	20 - 30%	30 - 50%	50 - 100%
Cd(PO ₃) ₂ - NaPO ₃	550°	650°	650°	650°
Cd(PO ₃) ₂ - AgPO ₃	400°	400°	400°	550°
Cd(PO ₃) ₂ - KPO ₃	400°	400°	600°	600°
Cd(PO ₃) ₂ - TlPO ₃	350°	350°	600°	600°
Cd(PO ₃) ₂ - RbPO ₃	600°	600°	720°	700°
Cd(PO ₃) ₂ - CsPO ₃	500°	500°	600°	600°
Zn(PO ₃) ₂ - KPO ₃	500°	500°	500°	530°

Description des diagrammes de phase

Si l'on se réfère aux représentations graphiques des différents diagrammes d'équilibre que nous avons établis (fig. V₁ à V₁₁) on peut constater que seuls des composés de formules :
 $M^{II}M_4^I(PO_3)_6$, $M^{II}M_2^I(PO_3)_4$ et $M^{II}M^I(PO_3)_3$ ont été mis en évidence.

Le tableau V₂ rassemble les divers composés définis, que nous avons caractérisés et, précise la nature et la température de leur fusion.

TABLEAU V₂

Systèmes	Formule des composés	Nature de la fusion	Température de fusion ou de décomposition	Température des préparations des composés
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-LiPO}_3$	$\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$	congruente	710°C	610°C
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-NaPO}_3$	$\text{CdNa}_4(\text{PO}_3)_6$	congruente	695°	500°
	$\text{CdNa}(\text{PO}_3)_3$	congruente	741°	650°
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-AgPO}_3$	$\text{CdAg}(\text{PO}_3)_3$	incongruente	649°	550°
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-KPO}_3$	$\text{CdK}_2(\text{PO}_3)_4$	incongruente	721°	600°
	$\text{CdK}(\text{PO}_3)_3$	congruente	784°	660°
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-TlPO}_3$	$\text{CdTl}_4(\text{PO}_3)_6$	incongruente	476°	400°
	$\text{CdTl}_2(\text{PO}_3)_4$	incongruente	552°	600°
	$\text{CdTl}(\text{PO}_3)_3$	incongruente	680°	640°
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-RbPO}_3$	$\text{CdRb}_2(\text{PO}_3)_4$	congruente	766°	650°
	$\text{CdRb}(\text{PO}_3)_3$	congruente	751°	650°
$\text{Cd}(\text{PO}_3)_2\text{-CsPO}_3$	$\text{CdCs}_2(\text{PO}_3)_4$	congruente	712°	600°
	$\text{CdCs}(\text{PO}_3)_3$	congruente	723°	600°
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-LiPO}_3$	$\text{ZnLi}(\text{PO}_3)_3$	incongruente	678°	550°
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-KPO}_3$	$\text{ZnK}_2(\text{PO}_3)_4$	congruente	625°	500°
	$\text{ZnK}(\text{PO}_3)_3$	congruente	635°	300° ou 550°
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-TlPO}_3$	$\text{ZnTl}_4(\text{PO}_3)_6$	incongruente	440°	300°
	$\text{ZnTl}_2(\text{PO}_3)_4$	incongruente	482°	350°
	$\text{ZnTl}(\text{PO}_3)_3$	incongruente	569°	450°
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-RbPO}_3$	$\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$	incongruente	580°	400°
	$\text{ZnRb}(\text{PO}_3)_3$	incongruente	599°	500°

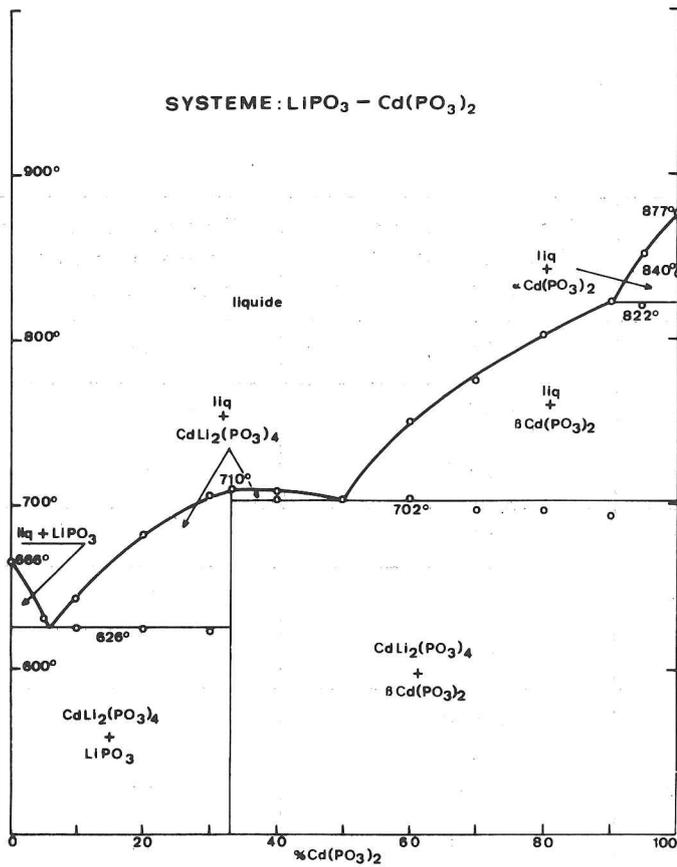


Fig. V₁

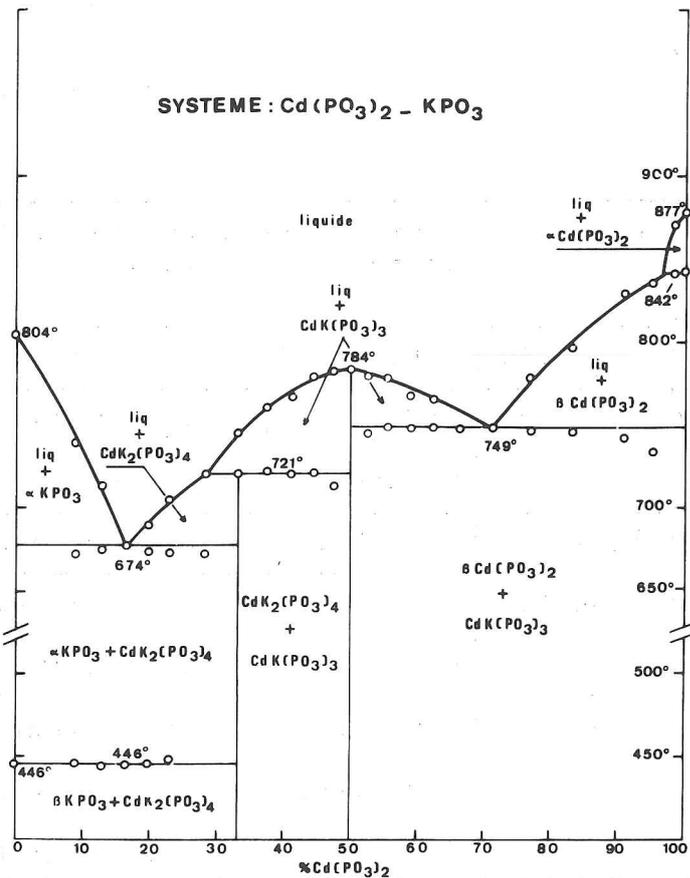


Fig. V₂

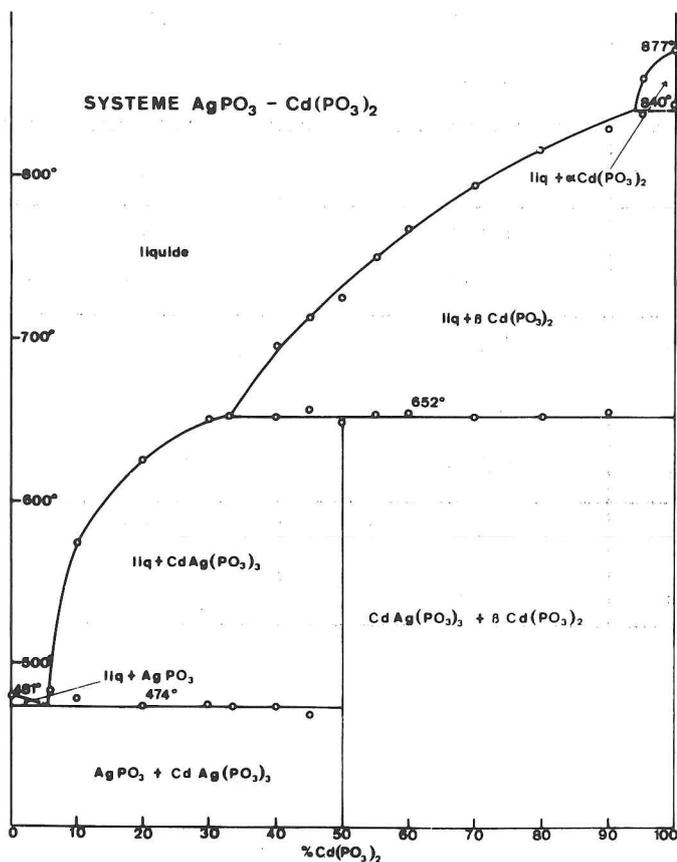


Fig. V₃

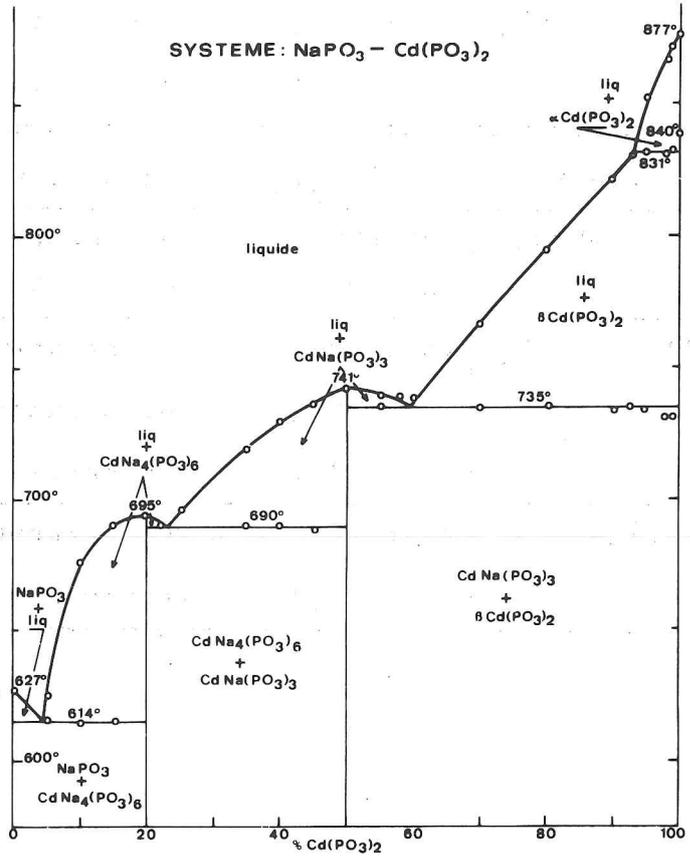


Fig. V₄

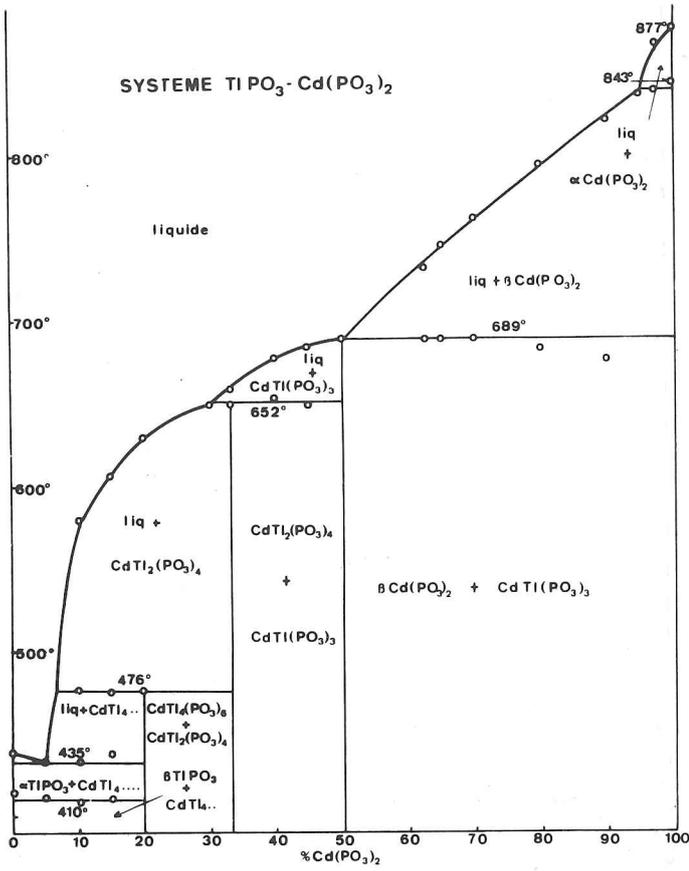


Fig. V5

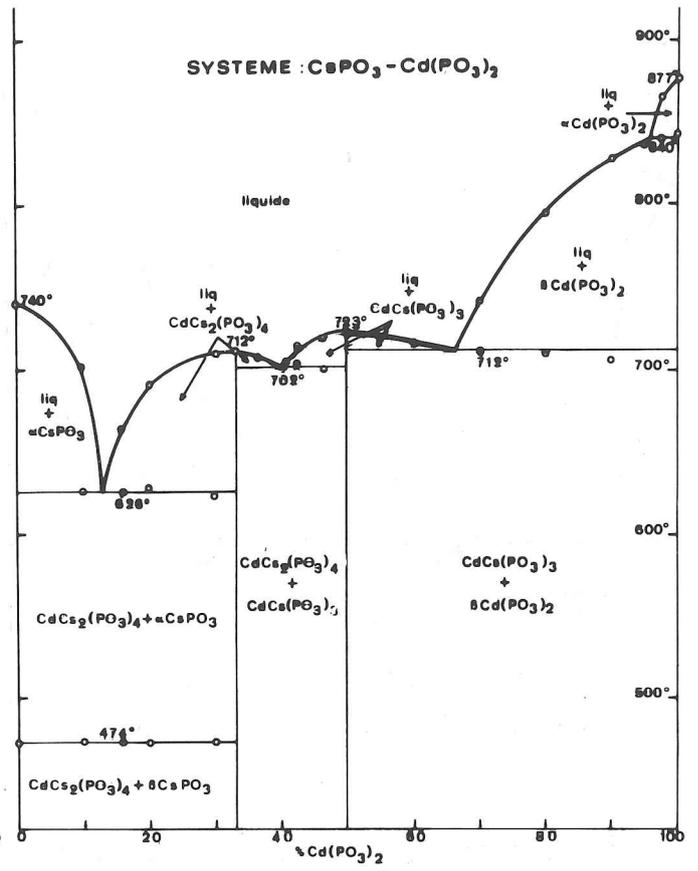


Fig. V6

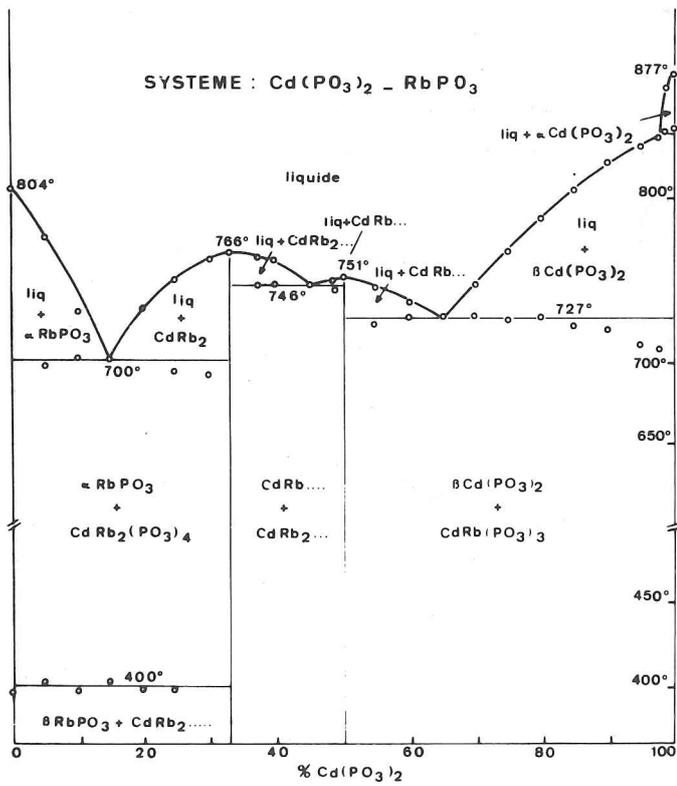


Fig. V7

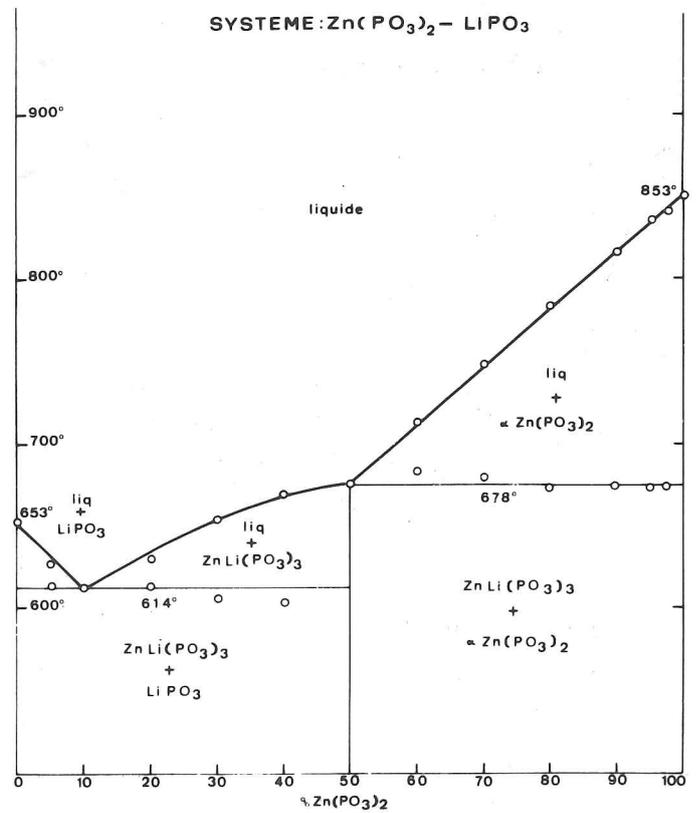


Fig. V8

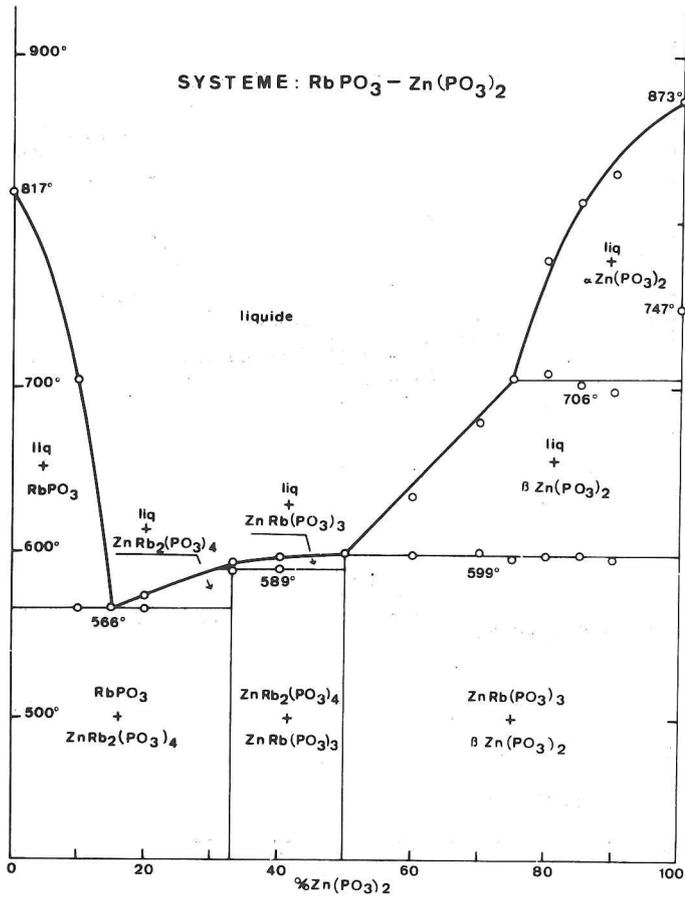


Fig. V 9

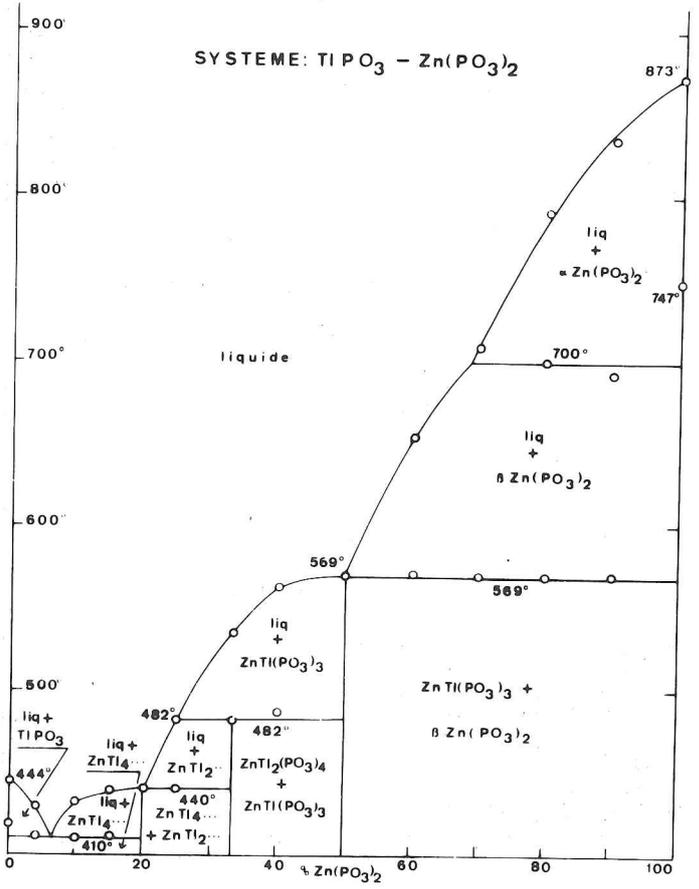


Fig. V 10

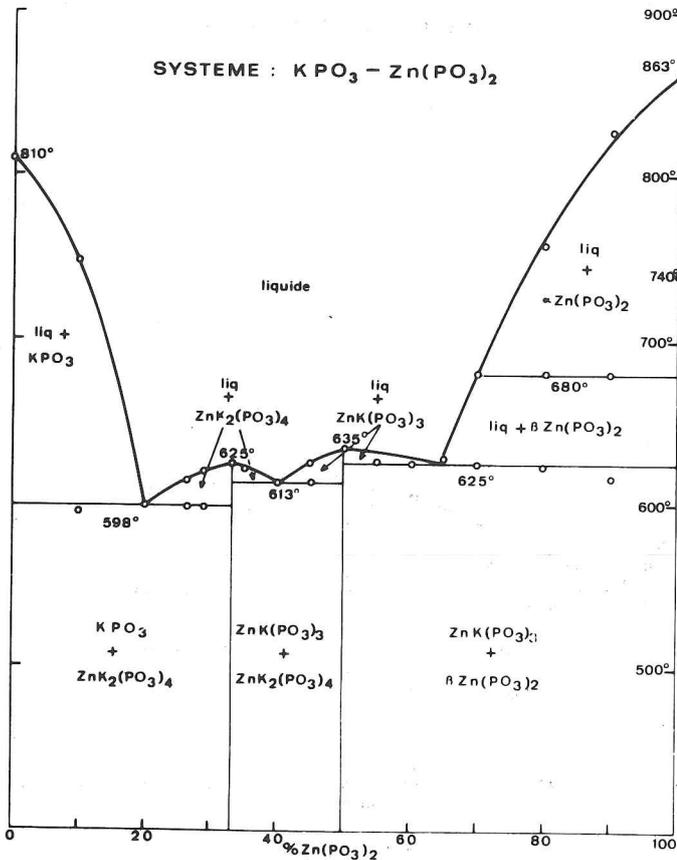


Fig. V 11

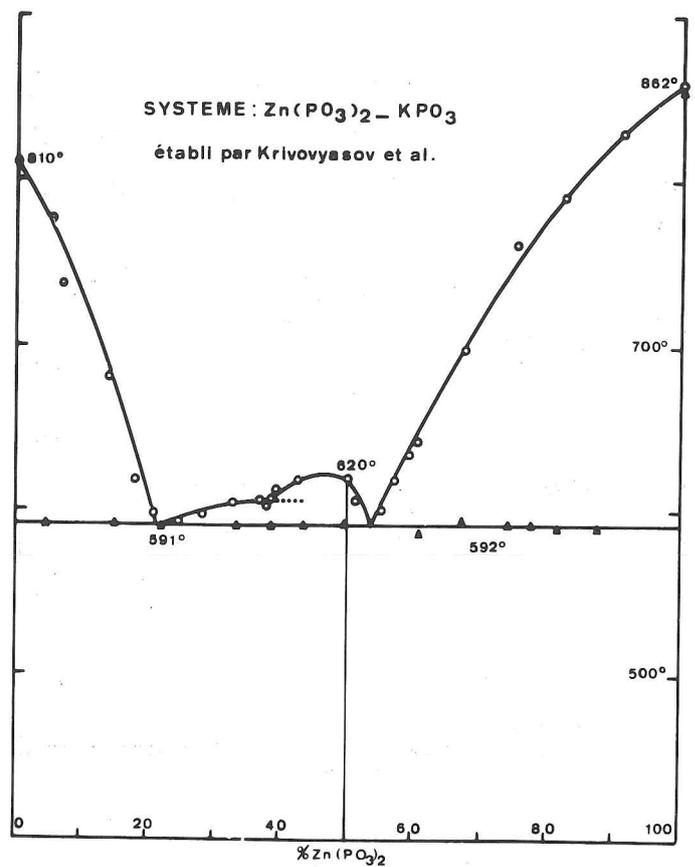


Fig. V 12

Systèmes $Zn(PO_3)_2 - KPO_3$ et $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$

Ces deux diagrammes d'équilibre ont été établis par Krivovyasov et al (5). Nous en donnons des représentations graphiques (fig V₁₂ et V₁₃).

Un seul composé apparaît dans le système $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$. Il s'agit de $ZnNa(PO_3)_3$. L'allure inhabituelle du diagramme $Zn(PO_3)_2 - KPO_3$ nous a amenés à reprendre complètement cette étude. Les résultats que nous obtenons sont assez différents. Nous trouvons deux composés définis qui sont : $ZnK_2(PO_3)_4$ et $ZnK(PO_3)_3$ alors que seul $ZnK(PO_3)_3$ était mis en évidence par leur diagramme.

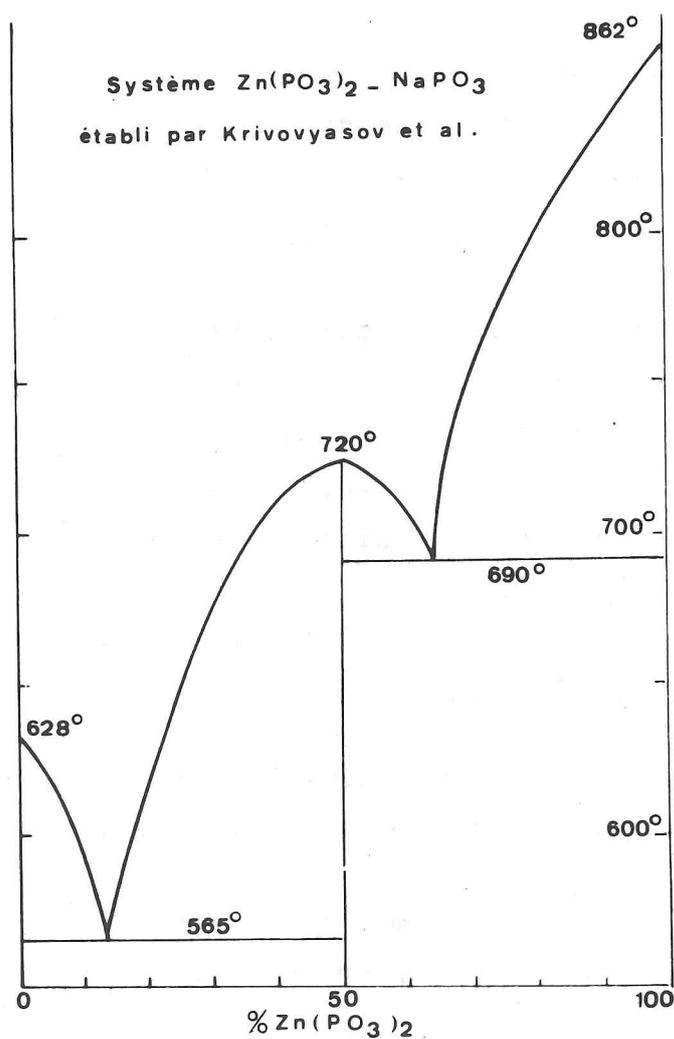


Fig.V₁₃

SYNTHÈSE DES COMPOSÉS DÉFINIS

Obtention de poudre

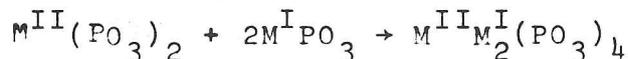
Deux méthodes peuvent être utilisées :

a) Calcination d'un mélange en proportions stoechiométriques de monophosphate biammonique et de carbonates des métaux bivalents et monovalents.

Pour le composé $M^{II}M^I_4(PO_3)_6$, la réaction s'écrira :

$$6(NH_4)_2HPO_4 + 2M^I_2CO_3 + M^{II}CO_3 \rightarrow M^{II}M^I_4(PO_3)_6 + 12NH_3 + 9H_2O + 3CO_2$$

b) Calcination d'un mélange en proportions stoechiométriques de polyphosphate du métal monovalent et de polyphosphate du métal bivalent.



Pour la totalité des préparations, nous avons opté pour le premier procédé.

Dans tous les cas, le mélange réactionnel a été, au préalable, porté à une température de 300° C. Les températures finales de cuisson des différents composés sont rapportées dans le tableau V₂.

Obtention de cristaux

La méthode utilisée consiste à calciner un bain d'acide monophosphorique additionné des carbonates $M^{II}CO_3$ et $M^I_2CO_3$.

Les conditions de préparation, ainsi que la forme des différents cristaux obtenus, sont regroupées ci-après.

$\text{CdNa}(\text{PO}_3)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{g CdCO}_3 \\ 2\text{g Na}_2\text{CO}_3 \\ 7\text{cm}^3 \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right.$	$T = 350^\circ\text{C}$	cristaux quasi sphériques, à multiples facettes.
$\text{CdCs}(\text{PO}_3)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,25\text{g CdCO}_3 \\ 0,75\text{g Cs}_2\text{CO}_3 \\ 4\text{cm}^3 \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right.$	400°C	prismes à six pans se termi- nant en pointe.
$\text{ZnK}_2(\text{PO}_3)_4$	$\left\{ \begin{array}{l} 7,5\text{g K}_2\text{CO}_3 \\ 1\text{g ZnCO}_3 \\ 15\text{cm}^3 \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right.$	400°C	aiguilles à section carrée.
$\text{ZnK}(\text{PO}_3)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5\text{g ZnCO}_3 \\ 7,5\text{g K}_2\text{CO}_3 \\ 22\text{cm}^3 \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right.$	400°C	prismes à section triangulaire.
$\text{ZnTl}_4(\text{PO}_3)_6$ et $\text{ZnTl}_2(\text{PO}_3)_4$	$\left\{ \begin{array}{l} 6\text{g Tl}_2\text{CO}_3 \\ 0,5\text{g ZnCO}_3 \\ 2\text{cm}^3 \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right.$	350°C	plaquettes à contour hexa- gonal et aiguilles à section presque carrée.
$\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{g ZnCO}_3 \\ 4\text{g Rb}_2\text{CO}_3 \\ 4\text{cm}^3 \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right.$	400°C	aiguilles à section presque carrée.
$\text{ZnNa}(\text{PO}_3)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 5\text{g Na}_2\text{CO}_3 \\ 5\text{g ZnCO}_3 \\ 15\text{cm}^3 \text{H}_3\text{PO}_4 \end{array} \right.$	400°C	cristaux quasi sphériques, à multiples facettes.

La durée de calcination a été de vingt quatre heures pour tous les composés.

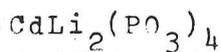
$\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$

Lors des essais de préparation des cristaux de $\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$, nous avons obtenu des cristaux de deux sortes : les uns, pré-

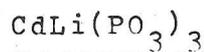
sentant une morphologie inconnue (prismes allongés à base rectangle) et qui se sont révélés être $\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$ et les autres, une morphologie (octaèdres) identique à celle des cristaux de $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$ (7).

L'existence de ces derniers cristaux nous a fait remettre en question la validité du diagramme d'équilibre du système $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{LiPO}_3$. Toutes les tentatives que nous avons faites, pour mettre en évidence un composé $\text{CdLi}(\text{PO}_3)_3$ par la méthode d'analyse thermique, ont été vaines. Nous n'avons d'ailleurs pas pu préparer ce composé par la méthode des poudres.

Voici les conditions de préparation des deux variétés cristallines obtenues :



1 g CdCO_3
 2 g Li_2CO_3
 15 cm^3 H_3PO_4
 T = 300°C



0,5 g CdCO_3
 2 g Li_2CO_3
 15 cm^3 H_3PO_4
 T = 350°C

$\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$

Lors des essais de préparation des cristaux de $\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$, nous avons obtenu des cristaux de deux sortes : les uns, pré-

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE
DES COMPOSES DEFINIS MIS EN EVIDENCE

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

A - COMPOSES DU TYPE $M^{II}M_4^{II}(PO_3)_6$

$CdTe_4(P_3O_9)_2$ et $ZnTe_4(P_3O_9)_2$

L'examen des clichés de diffraction de ces composés, indique qu'ils sont tous deux isotypes du phosphate $MgTe_4(P_3O_9)_2$ dont la structure a été déterminée au laboratoire (8). Ils cristallisent dans le groupe d'espace trigonal $P\bar{3}1c$. Les constantes cristallographiques de ces trois sels sont les suivantes :

	$MgTe_4(P_3O_9)_2$	$ZnTe_4(P_3O_9)_2$	$CdTe_4(P_3O_9)_2$
$a(\text{Å})$	7,191(2)	7,213(5)	7,320(5)
$c(\text{Å})$	19,548(5)	19,62(1)	19,81(1)
$V(\text{Å}^3)$	874,8	884,9	919,2
Z	2	2	2

Signalons qu'il s'agit de trimétaphosphates dont la structure dérive de celle de la bénomite $BaTiSi_3O_{10}$, par doublement du paramètre c.

Les tableaux V_3 et V_4 donnent les dépouillements des diagrammes de poudre de ces composés.

$CdNa_4(P_3O_9)_2$

L'analyse chromatographique révèle que ce composé est un trimétaphosphate.

Il est isotype du phosphate $\text{CaNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ étudié par Grenier et al (9).

Le groupe d'espace monoclinique est Cc ou C₂/c.

les principales constantes cristallographiques de ces deux sels sont rassemblées ci-dessous :

	<u>$\text{CaNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$</u>	<u>$\text{CdNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$</u>
a(Å)	13,248(5)	13,05(1)
b(Å)	8,120(3)	7,952(3)
c(Å)	14,384(6)	14,19(1)
β°	94,65(5)	94,23(1)
Z	4	4

Le dépouillement du diagramme de poudre de ce composé est donné dans le tableau V₅.

B - COMPOSES DU TYPE $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}_2(\text{PO}_3)_4$

L'analyse chromatographique indique que tous les sels de ce type sont des polyphosphates à longues chaînes.

Ces composés se répartissent en trois groupes de structures différentes.

I . $\text{CdK}_2(\text{PO}_3)_4$, $\text{CdRb}_2(\text{PO}_3)_4$, $\text{CdCs}_2(\text{PO}_3)_4$, $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$

Ils sont isotypes du polyphosphate $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ dont la structure est déjà connue (10).

Ces composés cristallisent dans le système monoclinique. Leur groupe d'espace est P2₁/n.

Leurs principales caractéristiques cristallographiques sont

rassemblées ci-dessous :

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	v(Å ³)	Z	d _x
Mn(NH ₄) ₂ (PO ₃) ₄	11,30	12,99	7,839	101,50	1127,6	4	2,40
CdK ₂ (PO ₃) ₄	11,20	13,06	7,782	101,85	1114	4	3,02
CdRb ₂ (PO ₃) ₄	11,38	13,19	7,870	101,94	1206,8	4	3,30
CdCs ₂ (PO ₃) ₄	11,65	13,44	8,014	102,02	1227,3	4	3,76
ZnRb ₂ (PO ₃) ₄	11,22	12,81	7,750	102,08	1086	4	3,38

Les dépouillements des diagrammes de poudre des quatre nouveaux composés obtenus, sont consignés dans les tableaux V₆, V₇, V₈, V₉.

2. CdTl₂(PO₃)₄, ZnK₂(PO₃)₄, ZnTl₂(PO₃)₄

Ces composés possèdent la même structure que les phosphates CoK₂(PO₃)₄ et CuK₂(PO₃)₄. Ces derniers sels ont été étudiés au laboratoire par Laügt (II). Ils appartiennent au groupe d'espace monoclinique C₂/c. Leurs caractéristiques cristallographiques sont les suivantes :

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	v(Å ³)	Z	d _x
CoK ₂ (PO ₃) ₄	11,11	12,58	7,627	102,88	1039,1	4	2,89
CdTl ₂ (PO ₃) ₄	11,44	13,20	7,854	102,68	1156,6	4	4,80
ZnK ₂ (PO ₃) ₄	11,12	12,55	7,679	102,37	1046,8	4	2,92
ZnTl ₂ (PO ₃) ₄	11,27	12,82	7,737	102,66	1099	4	4,77

On peut trouver les dépouillements des diagrammes de poudre des trois nouveaux phosphates dans les tableaux V₁₀, V₁₁, V₁₂.

Il est à remarquer que ces deux séries de composés ont des paramètres de maille très proches, et que seuls leurs groupes d'espace diffèrent. Les structures restent cependant très voisines.

3 . CdLi₂(PO₃)₄

Ce composé ne comporte qu'un seul isotype. Il s'agit de MnLi₂(PO₃)₄ (I2). Ces phosphates cristallisent dans le système orthorhombique. Les extinctions observées sur les diagrammes de Weissenberg conduisent aux groupes d'espace D_{2h}¹⁶ (Pmcn) et C_{2v}⁹.

Les paramètres de maille de CdLi₂(PO₃)₄ sont les suivants :

a = 9,375	Å
b = 10,15	Å
c = 9,495	Å

La maille, occupant un volume de 903,5 Å³, contient quatre unités formulaires. La densité calculée est 3,25.

Le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel est donné dans le tableau V₁₃.

La structure cristalline du polyphosphate sera étudiée au chapitre 6.

L'analyse chromatographique nous indique que ce sel est un polyphosphate à longues chaînes.

C - COMPOSES DU TYPE M^{II}M^I(PO₃)₃

I . CdLi(PO₃)₃ - ZnLi(PO₃)₃

Ces composés sont isotypes des phosphates MgLi(PO₃)₃ (I3), CoLi(PO₃)₃ (8), NiLi(PO₃)₃ (I4) et CuLi(PO₃)₃ dont la structure a été déterminée au laboratoire (I5).

Ce sont des polyphosphates à longue chaîne.

Ces composés cristallisent dans le système orthorhombique.

Le groupe d'espace observé est P2₁ 2₁ 2₁.

Leurs paramètres de maille sont les suivants :

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Z	d _x
CuLi(PO ₃) ₃	8,703	8,197	8,613	614,4	4	3,32
ZnLi(PO ₃) ₃	8,623	8,320	8,517	611	4	3,36
CdLi(PO ₃) ₃	8,903	8,511	8,793	666,3	4	3,55

Les dépouillements des diagrammes de poudre sont rapportés dans les tableaux V₁₄ et V₁₅.

2. ZnNa(PO₃)₃ - CdNa(PO₃)₃

Nous n'avons pu déterminer la nature de l'anion PO₃⁻ par analyse chromatographique. Seule la résolution de la structure permettra de dire à quel type de phosphate nous avons affaire.

Ces composés sont à rattacher aux phosphates MgNa(PO₃)₃ (I6), CoNa(PO₃)₃ (8), NiNa(PO₃)₃ (I7), MgAg(PO₃)₃ (8), CoAg(PO₃)₃ (8), tous pseudocubiques. Dans le cas de ZnNa(PO₃)₃, seul un examen très approfondi des diagrammes effectués sur chambre de Guinier (λFeKα) montre que la symétrie réelle n'est pas cubique. Pour CdNa(PO₃)₃, que nous avons indexé avec une maille quadratique, les dédoublements, montrant que la maille réelle est orthorhombique, sont visibles sur les diagrammes, mais pas suffisants pour permettre de calculer la différence des paramètres a et b.

Les constantes cristallographiques de ces sels sont rassemblées ci-dessous :

ZnNa(PO ₃) ₃	CdNa(PO ₃) ₃
a ≈ b ≈ c = 14,297 Å	a ≈ b = 14,62 Å
V = 2922 Å ³	c = 14,76 Å
Z = 16	Z = 16

Les dépouillements des diagrammes de poudre sont donnés dans les tableaux V₁₆ et V₁₇.

3 . ZnRb(PO₃)₃ - ZnTl(PO₃)₃

Ces sels sont isotypes des phosphates CoRb(PO₃)₃, CoTl(PO₃)₃, (8) et d'une variété des phosphates NiNH₄(PO₃)₃, (18), MgNH₄(PO₃)₃, (18), CoNH₄(PO₃)₃, (18). La structure de ce dernier composé a été déterminée au laboratoire (19).

Il s'agit de polyphosphates à longues chaînes.

Ils cristallisent dans le système orthorhombique.

Leur groupe d'espace est Pbcm.

Leurs mailles sont les suivantes :

	CoNH ₄ (PO ₃) ₃	ZnRb(PO ₃) ₃	ZnTl(PO ₃) ₃
a	5,142	5,126	5,125
b	11,93	11,84	11,90
c	12,95	12,91	13,01
V	794,4	783,5	793,4
Z	4	4	4
d _x	2,63	3,22	4,24

Dans les tableaux V₁₈ et V₁₉, sont donnés les dépouillements de leurs diagrammes de poudre.

4 . CdCsP₃O₉

Ce composé est isotype des phosphates MgRbP₃O₉ (8), MgTlP₃O₉ et MgNH₄P₃O₉ étudié par Grenier (20). Il s'agit de triméta-phosphates.

Ces composés cristallisent dans le système orthorhombique.

Leur groupe d'espace est Pmcn ou D_{2h}¹⁶.

La maille de CdCsP_3O_9 est la suivante :

$$a = 7,507 \text{ \AA} \quad b = 12,68 \text{ \AA} \quad c = 9,533 \text{ \AA}$$

Elle renferme quatre unités moléculaires.

Le dépouillement du diagramme de diffraction de ce sel est donné dans le tableau V₂₀.

La détermination de la structure de ce trimétaphosphate sera exposée au chapitre 7.

5 . $\text{ZnK}(\text{PO}_3)_3$ - Forme basse température

Le composé $\text{ZnK}(\text{PO}_3)_3$ présente deux variétés cristallines . Une forme basse température et une forme haute température.

La forme basse température, obtenue par chauffage à 300°C du mélange $\text{ZnCO}_3 + \frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, se transforme aux environs de 400°C en la forme haute température. Cette transformation n'apparaît pas à l'analyse thermique différentielle.

$\text{ZnK}(\text{PO}_3)_3$, forme basse température, présente de nombreux isotypes : $\text{CoK}(\text{PO}_3)_3$, $\text{MgK}(\text{PO}_3)_3$, $\text{NiK}(\text{PO}_3)_3$, (21), d'une part et $\text{CoNH}_4(\text{PO}_3)_3$, $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$ et $\text{MgNH}_4(\text{PO}_3)_3$, (22), d'autre part.

Ces phosphates cristallisent dans le système rhomboédrique. Le groupe d'espace est R3.

Les paramètres de maille de $\text{ZnK}(\text{PO}_3)_3$ sont les suivants :

$$a = 6,304 \text{ \AA} \quad \alpha = 107^\circ 14'$$

La maille, occupant un volume de $207,2 \text{ \AA}^3$, renferme une unité moléculaire.

Le tableau V₂₁ donne le dépouillement du diagramme de diffraction de ce composé. La structure cristalline de ce type de phosphates a été déterminée à l'aide du sel $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$ (22)

Il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies.

6 . CdKP₃O₉, CdTlP₃O₉, CdAgP₃O₉, CdRbP₃O₉ et ZnKP₃O₉ -
Forme haute température -

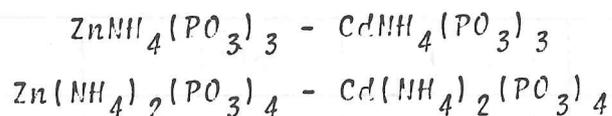
Ces sels sont des trimétaphosphates isotypes de la hénitoïte BaTiSi₃O₉. Leur groupe d'espace hexagonal est P $\bar{6}$ c2.

Leurs constantes cristallographiques sont réunies ci-dessous :

Composés	a(Å)	c(Å)	V	Z
BaTiSi ₃ O ₉	6,60	9,17	345,9	2
ZnKP ₃ O ₉	6,606	9,743	368,0	2
CdKP ₃ O ₉	6,780	10,148	403,7	2
CdAgP ₃ O ₉	6,622	9,921	376,6	2
CdTlP ₃ O ₉	6,845	10,154	412,0	2
CdRbP ₃ O ₉	6,858	10,211	415,8	2

Les dépouillements des diagrammes de diffraction de ces nouveaux phosphates sont rassemblés dans les tableaux V₂₂... V₂₆.

PHOSPHATES DES TYPES PRECEDENTS
OU LE METAL MONOVALENT EST L'AMMONIUM



En raison de la décomposition par la chaleur du phosphate d'ammonium, nous n'avons pas pu faire l'étude des systèmes $\text{NH}_4\text{PO}_3 - \text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{NH}_4\text{PO}_3 - \text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ par analyse thermique différentielle.

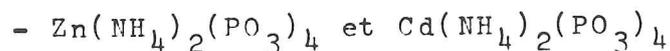
Pour ce type de composés, nous avons seulement tenté des essais de préparation qui nous ont permis de découvrir cinq nouveaux composés.

Préparation chimique

Les cristaux de ces composés s'obtiennent par chauffage d'une journée, aux environs de 350°C , d'un mélange de carbonate de zinc ou cadmium et de phosphate biammonique en gros excès.

Deux variétés cristallines de $\text{ZnNH}_4(\text{PO}_3)_3$ sont obtenues.

Etude cristallographique



$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ est isotype de $\text{ZnK}_2(\text{PO}_3)_4$, tandis que $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ est isotype de $\text{CdK}_2(\text{PO}_3)_4$.

Leurs caractéristiques cristallographiques sont les suivantes :

Composés	a(Å)	b	c	β°	Z	d_x	Groupe d'espace
$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	11,27	12,79	7,758	101,08	4	2,53	C2/c
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	11,34	13,20	7,879	101,48	4	2,67	P2 ₁ /n

- ZnNH₄P₃O₉ et CdNH₄P₃O₉

Ces sels sont isotypes de la bénitoïte.

Leurs paramètres de maille sont les suivants :

Composés	a(�)	c(�)	v(� ³)
ZnNH ₄ P ₃ O ₉	6,718	9,819	191,4
CdNH ₄ P ₃ O ₉	6,879	10,23	209,2

- ZnNH₄(PO₃)₃

Cette deuxième variété est isotype des composés ZnRb(PO₃)₃ et ZnTl(PO₃)₃ orthorhombiques.

Ses paramètres de maille sont :

a = 5,125 �
b = 11,88 �
c = 12,92 �
v = 786,6 � ³

ETUDE DE LA STRUCTURE DE $CdLi_2(PO_3)_4$

Données expérimentales

Le cristal utilisé était un prisme allongé de section carrée dont les dimensions étaient 0,08 X 0,08 X 0,40 mm. L'axe de rotation du cristal correspondait à sa plus grande dimension. Compte tenu de ces petites dimensions et de la longueur d'onde utilisée ($\lambda_{MoK\alpha}$) il n'a pas été nécessaire d'effectuer de corrections d'absorption ($\mu_R = 0,26$). La technique utilisée a été celle des films multiples sur chambre de Weissenberg. La mesure des intensités a été effectuée par comparaison visuelle avec les intensités d'une échelle linéaire de 18 taches. La rotation du cristal autour de l'axe \vec{c} , a permis de recueillir 313 intensités de réflexions du type $h\ k\ l$ pour $l = 0, 1, \dots, 6$. Ces données ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et du dédoublement $\alpha_1\alpha_2$.

Détermination de la structure

Des sections de Patterson nous ont permis de situer, sans ambiguïté, les atomes de Cadmium sur la position spéciale 4(c) du groupe Pmcn. Ces atomes sont donc situés dans le miroir perpendiculaire à \vec{a} avec $x = 0,25$ $y = 0,20$ et $z = 0$. A ce stade il était logique, compte tenu du fort pouvoir diffusant des atomes de Cadmium d'utiliser la méthode de l'atome lourd pour la détermination de la structure cristalline. Malheureusement, les atomes de Cadmium, situés en position spéciale, empêchent l'utilisation de cette méthode. En effet, la contribution du Cadmium est nulle pour toutes les réflexions telles que $h + k + l \neq 2n$.

L'utilisation, dans une synthèse de Fourier de cette seule catégorie de facteurs de structure, fait apparaître des "pics fantômes" dus à la pseudo-symétrie introduite. Par ailleurs,

TABEAU V₂₇

Coordonnées atomiques de CdLi₂(PO₃)₄ dans le groupe spatial D_{2h}¹⁶. Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	T
Cd	0,250	0,306(1)	0,514(1)	0,2(1)
P _I	0,250	0,602(1)	0,804(2)	0,8(2)
P ₂	0,250	0,487(1)	0,226(2)	0,7(2)
P ₃	0,032(1)	0,390(1)	0,795(1)	0,4(1)
O ₁	0,061(2)	0,271(2)	0,885(3)	1,1(5)
O ₂	0,118(2)	0,506(3)	0,850(3)	2,1(5)
O ₃	0,875(2)	0,424(2)	0,834(3)	1,4(5)
O ₄	0,051(2)	0,370(2)	0,646(3)	1,0(5)
O ₅	0,250	0,722(5)	0,802(5)	4,1(1,1)
O ₆	0,250	0,616(4)	0,655(5)	2,5(9)
O ₇	0,250	0,404(4)	0,301(5)	2,0(1,0)
O ₈	0,250	0,354(5)	0,143(6)	6,4(1,4)
Li	0,386(4)	0,836(4)	0,008(11)	2,9(1,2)

TETRAEDRE 2

$$\begin{aligned} O_3 - O_8 &= O_8 - O_3' = 2,55(5) \text{ \AA} \\ O_3 - O_7 &= O_7 - O_3' = 2,58(6) \\ O_7 - O_8 &= 2,75(8) \\ O_3 - O_3' &= 2,33(2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_2 - O_3 &= P_2 - O_3' = 1,59(2) \text{ \AA} \\ P_2 - O_7 &= 1,57(5) \\ P_2 - O_8 &= 1,56(6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O_3 P_2 O_8 &= O_8 P_3 O_3' = 108(4)^\circ \\ O_3 P_2 O_7 &= O_7 P_2 O_3' = 110(4) \\ O_3 P_2 O_3' &= 91(1) \\ O_8 P_3 O_7 &= 113(6) \end{aligned}$$

TABEAU V₂₈

Principales distances interatomiques et angles de liaisons dans l'arrangement atomique de CdLi₂(PO₃)₄.

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

Distances Cd - O

$$\begin{aligned} Cd - O_I &= 2,29(2) \text{ \AA} \\ Cd - O_4 &= 2,37(2) \\ Cd - O_7 &= 2,24(5) \\ Cd - O_8 &= 2,03(5) \end{aligned}$$

Distances Li - O

$$\begin{aligned} Li - O_I &= 2,22(6) \text{ \AA} \\ Li - O_4 &= 2,17(6) \\ Li - O_5 &= 2,05(8) \\ Li - O_6 &= 1,95(8) \end{aligned}$$

TETRAEDRE I

$$\begin{aligned} O_2 - O_5 &= O_5 - O_2' = 2,55(5) \text{ \AA} & P_I - O_2 &= P_I - O_2' = 1,64(2) \text{ \AA} \\ O_2 - O_2' &= 2,46(3) & P_I - O_5 &= 1,48(5) \\ O_2 - O_6 &= O_2' - O_6 = 2,50(5) & P_I - O_6 &= 1,42(5) \\ O_5 - O_6 &= 2,50(7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O_2 P_I O_5 &= O_2' P_I O_5 = 109(2)^\circ \\ O_2 P_I O_6 &= O_2' P_I O_5 = 109(3)^\circ \\ O_7 P_I O_2' &= 98(2)^\circ \\ O_5 P_I O_6 &= 121(5)^\circ \end{aligned}$$

TETRAEDRE 3

$$\begin{aligned} O_3 - O_I &= 2,38(2) \text{ \AA} & O_I P_3 O_2 &= 109(2)^\circ \\ O_3 - O_2 &= 2,43(3) & O_2 P_3 O_3 &= 104(2) \\ O_3 - O_4 &= 2,48(3) & O_3 P_3 O_I &= 102(2) \\ O_4 - O_2 &= 2,41(4) & O_3 P_3 O_4 &= 112(2) \\ O_4 - O_I &= 2,52(4) & O_I P_3 O_4 &= 118(3) \\ O_I - O_2 &= 2,6(3) & O_2 P_3 O_4 &= 110(3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_3 - O_I &= 1,51(2) \text{ \AA} \\ P_3 - O_2 &= 1,51(3) \\ P_3 - O_4 &= 1,56(3) \\ P_3 - O_5 &= 1,42(2) \end{aligned}$$

Angles de liaison Distances P - P

$$\begin{aligned} P_I O_2 P_3 &= 130(1)^\circ & P_I - P_3 &= 2,96(1) \text{ \AA} \\ P_3' O_3 P_2 &= 137(1) & P_2 - P_3' &= 2,93(1) \end{aligned}$$

il faut souligner l'existence de facteurs de structure de grand module (221, 131, 531, 212) correspondant à des réflexions telles que $h + k + l \neq 2n$. Leur existence est incompatible avec la pseudo-symétrie. Pour tourner cette difficulté, nous avons eu recours à un Patterson-différence réalisé de la manière suivante :

a) d'une part avec toutes les intensités telles que $h + k + l \neq 2n$, pour lesquelles la contribution du cadmium est nulle.

b) d'autre part, avec des intensités de valeur $(F_{hkl} - F_{Cd})^2$, F_{hkl} et F_{Cd} étant suffisamment grands pour être affectés du même signe.

L'interprétation des sections, ainsi obtenues nous amène à fixer, avec certitude, un site de phosphore en position générale 8(d) et deux autres sites en position spéciale sur le miroir. A partir de cette localisation des atomes de phosphore, il est déjà possible de conclure que les chaînes $(PO_3)_n$ se développent parallèlement à la direction \vec{a} ; les mêmes sections de Patterson ont permis de localiser un certain nombre d'atomes d'oxygène. A partir de ces données, il était possible, en se basant sur des considérations stériques, de construire un modèle très cohérent, dans lequel les atomes de lithium venaient occuper le centre de lacunes tétraédriques d'oxygène dont les dimensions étaient compatibles avec les distances Li - O habituellement observées. L'affinement montre que les positions définitives s'écartent très peu de celles ainsi choisies.

Affinement de la structure

A partir du modèle ainsi obtenu, une série d'affinement par la méthode des moindres carrés, utilisant la quasi totalité des réflexions, nous amène très rapidement à la répartition atomique donnée dans le tableau V₂₇. Seules, les réflexions très fortes (400, 022, 013, 204...) ou très faibles (011, 111, 012, 102...) généralement très mal mesurées ont été écartées au cours de ces affinements.

Les facteurs de véracité calculés à partir des facteurs de structure sont les suivants :

5,1 %	pour	31	F_{hk0}
8,6 %	pour	52	F_{hk1}
7,6 %	pour	38	F_{hk2}
5,8 %	pour	40	F_{hk3}
6,9 %	pour	56	F_{hk4}
7,9 %	pour	46	F_{hk5}
5,0 %	pour	37	F_{hk6}

soit moins de 7 % pour l'ensemble des réflexions.

Le tableau V₂₈ donne les principales distances interatomiques et certains angles de liaison. Toutes ces valeurs sont semblables à celles habituellement rencontrées dans les phosphates du même type.

Description de la structure

La maille est traversée par quatre chaînes de période quatre tétraèdres. Deux chaînes se déduisent l'une de l'autre, soit par inversion, soit par l'opération de symétrie induite par le plan de glissement axial placé en $x = 0,25$.

Chacune de ces chaînes admet les miroirs $x = 0,25$ et $y = 0,75$ comme plans de symétrie. Les atomes de phosphore placés en position spéciale sur ces miroirs alternent avec ceux placés en position générale.

Les plans de base des tétraèdres PO_4 sont tous approximativement parallèles au plan (\vec{a}, \vec{b}) de la maille, leurs sommets étant tous dirigés parallèlement ou anti-parallèlement à la direction oz . La figure V₁₄ donne une vue d'ensemble de la chaîne projetée suivant deux directions perpendiculaires. Les figures V₁₅ et V₁₆ donnent des projections de la maille complète respectivement sur les plans (x,y) et (x,z) .

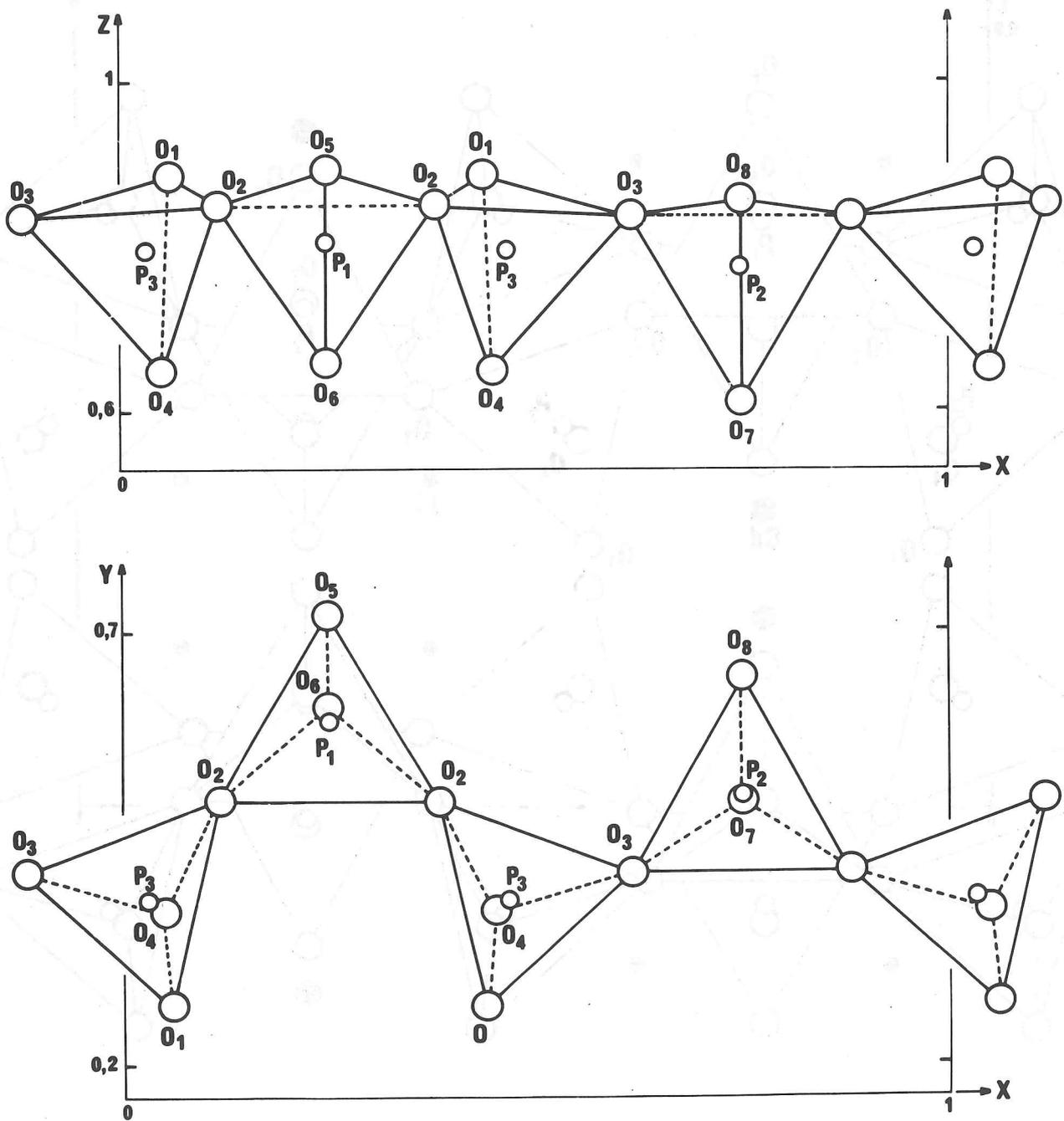


Fig. V 14 - $CdLi_2(PO_3)_4$: projection d'une chaîne $(PO_3)_n$
 suivant deux directions perpendiculaires.

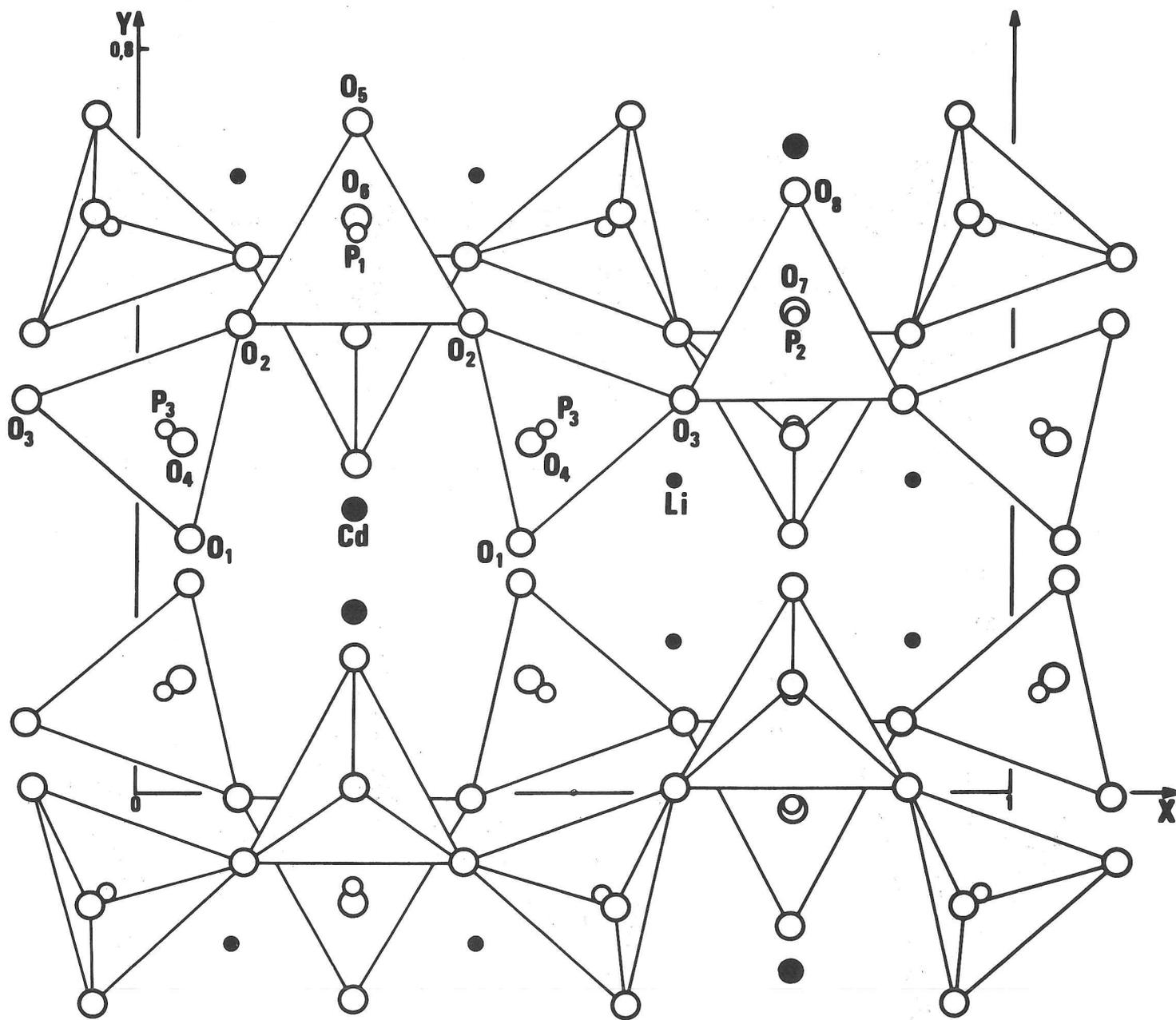


Fig.V 15 - $\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$: projection de la maille sur le plan (x, y) .

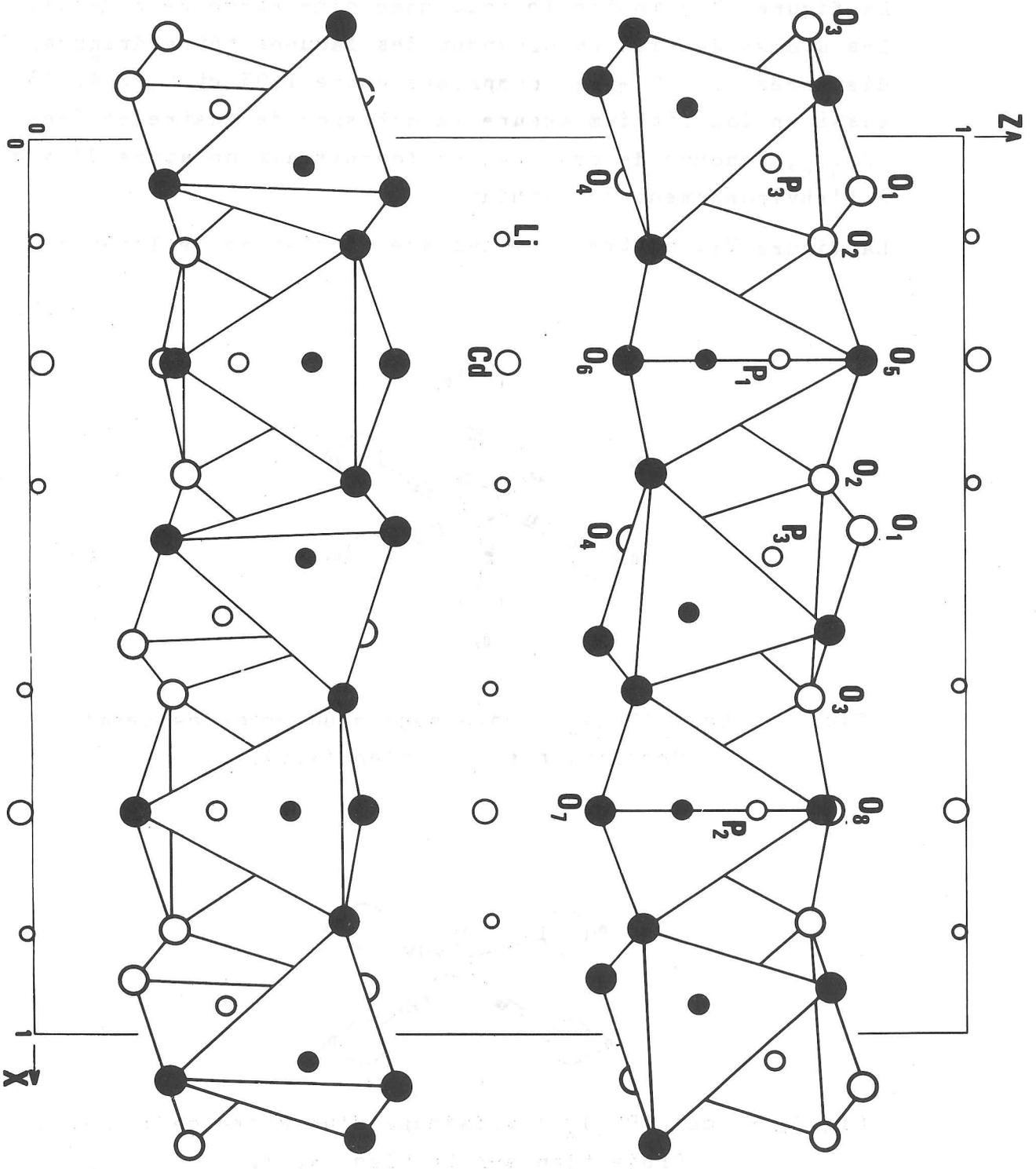


Fig.V 16- $\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$: projection de la maille sur le plan (x, y) .

Le cadmium possède un voisinage octaédrique d'oxygène avec les distances Cd - O comprises entre 2,03 et 2,37 Å. Cet octaèdre admet aussi le miroir comme plan de symétrie. Un atome de cadmium assure la cohésion de quatre chaînes $(PO_3)_n$. La figure V₁₇ montre le voisinage d'un atome de cadmium. Les atomes de lithium occupent des lacunes tétraédriques. Les distances Li - O sont comprises entre 1,95 et 2,22 Å. Là aussi un ion lithium assure la cohésion de quatre chaînes $(PO_3)_n$, chacune de ces chaînes fournissant un atome d'oxygène à l'environnement du lithium.

La figure V₁₈ montre le voisinage d'un atome de lithium.

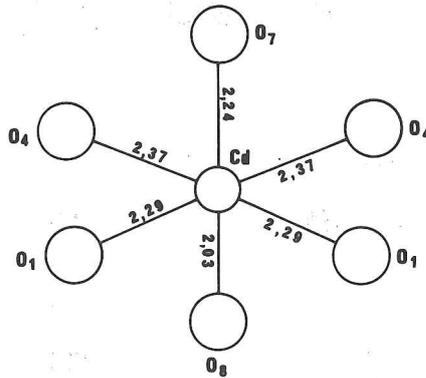


Fig.V₁₇ - $CdLi_2(PO_3)_4$: voisinage d'un atome de cadmium.
Projection sur le plan (x,y).

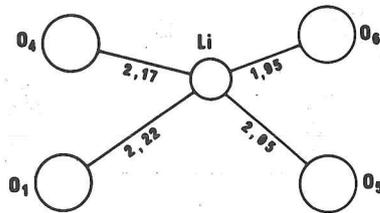


Fig.V₁₈ - $CdLi_2(PO_3)_4$: voisinage d'un atome de lithium.
Projection sur le plan (x,y).

ETUDE DE LA STRUCTURE DE CdCsP_3O_9

Compte tenu de la formule de ce composé, de sa maille, de son groupe d'espace, on pouvait supposer qu'il était isotype du trimétaphosphate $\text{MgNH}_4\text{P}_3\text{O}_9$ (20). Le but de cette étude était de vérifier cette hypothèse.

Données expérimentales

Le cristal utilisé était un prisme bipyramidal dont la section était presque hexagonale et dont la plus grande dimension ne dépassait pas 13/100 mm. En raison de la taille du cristal et de la radiation utilisée (molybdène) pour les mesures d'intensité, aucune correction d'absorption n'a été faite.

Les intensités d'environ deux mille réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Hilger et Watts. La méthode de mesure consistait en une intégration pas à pas, par pas de $1/100^\circ$ en opérant avec un demi-domaine d'intégration constant ($60/100^\circ$) dans tout le domaine angulaire étudié ($0^\circ < \theta < 35^\circ$). Le balayage utilisé pour la mesure, correspondait au couplage $2\theta/\omega$.

Toutes les réflexions d'intensité faible correspondant à des fréquences au sommet inférieures à 20 cps ont été rejetées. Au total 917 réflexions ont été conservées pour la détermination de la structure. Les paramètres de maille déterminés à l'aide des valeurs angulaires obtenues lors de la collecte des intensités sont :

$a = 7,508(1) \text{ \AA} \quad b = 12,684(2) \text{ \AA} \quad c = 9,530(2) \text{ \AA}$

Les extinctions observées ici confirment bien les groupes d'espace Pmcn et $\text{P2}_1\text{cn}$ trouvés dans l'étude à la chambre de Weissenberg.

Détermination de la structure

Un examen d'une fonction de Patterson tridimensionnelle permet de localiser sans ambiguïté les atomes de césium, de cadmium et de phosphore. A ce stade, toutes les positions atomiques déterminées sont des positions du groupe centrosymétrique Pmcn. Une synthèse de Fourier effectuée avec la totalité des réflexions, en utilisant les contributions des atomes déjà localisés, révèle alors la totalité de l'arrangement et confirme que le groupe spatial est bien le groupe Pmcn.

Quelques cycles d'affinement, effectués à partir des positions atomiques obtenues sur les cartes de synthèse de Fourier, conduisent rapidement à une valeur finale du résidu cristallographique de 0,035.

Le tableau V29 rassemble les coordonnées cristallographiques et les facteurs de température isotropes. Le tableau V30 donne les valeurs des paramètres anisotropes de température ; le tableau V31, les principales distances interatomiques et les angles de liaisons ; et le tableau V32 les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique.

Description de la structure

La figure V19 donne une projection (\vec{a} , \vec{b}) de l'arrangement atomique de CdCsP_3O_9 . Sur cette projection, nous avons tracé le contour de la maille pseudo-hexagonal, qui nous permettra de comparer cet arrangement avec celui des trimétaphosphates de type bénitoïte.

On peut considérer cet arrangement comme formé de deux sortes de rangées parallèles à l'axe \vec{c} :

- une rangée homogène formée par les cations Cd
- une rangée, sur laquelle alternent les anions P_3O_9 et les cations Cs, séparés les uns des autres par une distance $c/2$.

Tous les cations associés Cd et Cs se trouvent sur les miroirs (positions 4(c) du groupe).

Les cycles P_3O_9 possèdent eux-mêmes la symétrie "m". La figure V20 donne les détails de la géométrie d'un de ces anions, mettant en évidence la configuration "cis" du cycle.

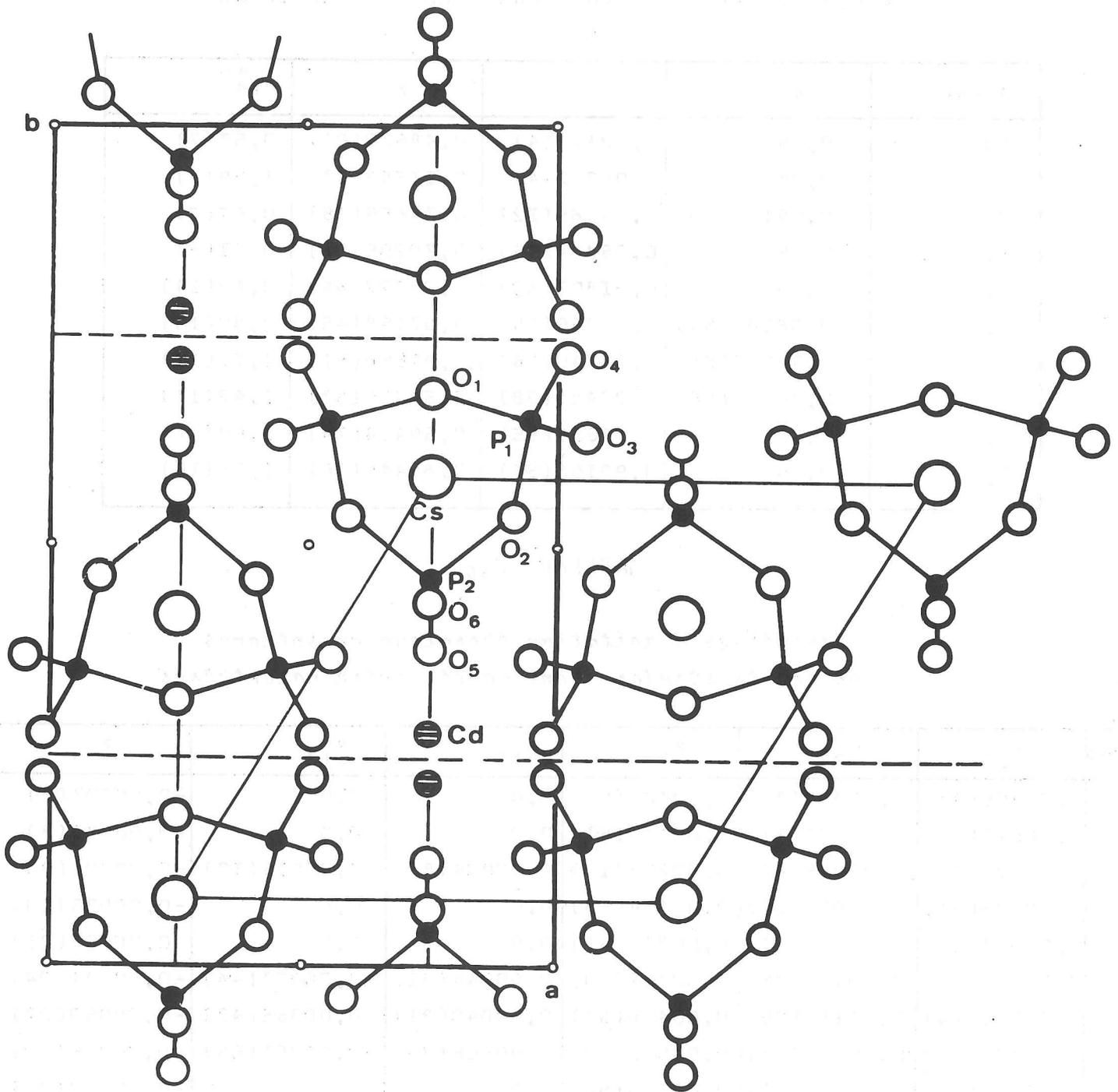


Fig.V 19- CdCsP_3O_9 : projection de la structure cristalline
suivant \vec{c} ,

TABLEAU V₂₉

Coordonnées atomiques et paramètres isotropes thermiques
Les écarts standard sont donnés entre parenthèses

Atomes	x	y	z	B(Å ²)
Cd	0,25	0,72113(4)	0,48572(6)	0,59(2)
Cs	0,25	0,08322(4)	0,11753(6)	1,29(2)
P _I	0,05193(18)	0,14885(12)	0,74665(16)	0,51(3)
P ₂	0,25	0,95884(16)	0,70205(22)	0,51(5)
O _I	0,25	0,31801(50)	0,29322(66)	0,82(14)
O ₂	0,08583(59)	0,03756(35)	0,67198(45)	0,80(10)
O ₃	0,95073(68)	0,13140(36)	0,87650(51)	1,18(11)
O ₄	0,98741(66)	0,22488(38)	0,64229(57)	1,42(11)
O ₅	0,25	0,87655(56)	0,59414(74)	1,69(17)
O ₆	0,25	0,93155(51)	0,85445(76)	1,28(16)

TABLEAU V₃₀

Paramètres d'anisotropie thermique
Les écarts standard sont donnés entre parenthèses

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cd	0,00265(9)	0,00084(3)	0,00183(6)	0,0	0,0	-0,00007(3)
Cs	0,00670(10)	0,00130(3)	0,00441(6)	0,0	0,0	-0,00023(3)
P _I	0,00106(21)	0,00085(6)	0,00224(13)	0,00004(8)	0,00015(13)	-0,00001(8)
P ₂	0,00288(31)	0,00052(10)	0,00194(18)	0,0	0,0	-0,00036(10)
O _I	0,00329(90)	0,00112(31)	0,00331(61)	0,0	0,0	0,00068(35)
O ₂	0,00336(64)	0,00132(25)	0,00292(40)	0,00044(31)	-0,00027(44)	-0,00034(24)
O ₃	0,00535(74)	0,00153(25)	0,00436(51)	0,00040(31)	0,00365(47)	-0,00050(27)
O ₄	0,00472(72)	0,00203(28)	0,00572(50)	0,00066(36)	-0,00251(55)	0,00038(30)
O ₅	0,0106(13)	0,00174(37)	0,00270(64)	0,0	0,0	-0,00102(39)
O ₆	0,0114(13)	0,00087(32)	0,00271(63)	0,0	0,0	0,00020(36)

TABLEAU V₃₁

Principales distances interatomiques et angles de liaison
Les écarts standard sont donnés entre parenthèses

Tétraèdres PO₄

I	II
P _I - O ₁ = 1,608(3) Å	2 P ₂ - O ₂ = 1,612(5)
P _I - O ₂ = 1,601(5)	P ₂ - O ₅ = 1,465(7)
P _I - O ₃ = 1,469(5)	P ₂ - O ₆ = 1,493(7)
P _I - O ₄ = 1,468(5)	
O ₁ - O ₂ = 2,492(7)	O ₂ - O ₂ = 2,465(9)
O ₁ - O ₃ = 2,468(6)	O ₂ - O ₅ = 2,498(8)
O ₁ - O ₄ = 2,500(6)	O ₂ - O ₆ = 2,520(7)
O ₂ - O ₃ = 2,499(6)	O ₅ - O ₆ = 2,577(10)
O ₂ - O ₄ = 2,504(7)	
O ₃ - O ₄ = 2,542(7)	
O ₁ - O ₁ - O ₂ = 101,9 (2)°	O ₂ - P ₂ - O ₂ = 99,7 (2)°
O ₂ - P _I - O ₃ = 108,9(3)	O ₂ - P ₂ - O ₅ = 108,4(3)
O ₂ - P _I - O ₄ = 109,3(3)	O ₂ - P ₂ - O ₆ = 108,5(3)
O ₁ - P _I - P ₃ = 106,6(3)	O ₅ - P ₂ - O ₆ = 121,2(3)
O ₁ - P _I - O ₄ = 108,7(3)	
O ₃ - P _I - O ₄ = 119,9(3)	

Distances P - P et angles de liaison P - O - P

P _I - P ₂ = 2,864(2)	P _I - O ₂ - P ₂ = 126,1(3)°
P _I - P _I = 2,974(3)	P _I - O ₁ - P _I = 135,3(3)

Coordination d'un atome

de cadmium

2 Cd - O ₃ = 2,300(5) Å
2 Cd - O ₄ = 2,266(5)
Cd - O ₅ = 2,226(7)
Cd - O ₆ = 2,305(7)

Coordination d'un atome

de césium

Cs - O ₁ = 3,416(6) Å
2 Cs - O ₂ = 3,567(4)
2 Cs - O ₃ = 3,117(5)
2 Cs - O ₄ = 3,141(5)
Cs - O ₁ = 3,335(6)
2 Cs - O ₃ = 3,271(5)
Cs - O ₆ = 3,160(7)

TABLEAU V₃₂

U² est le carré moyen des amplitudes
de vibration thermique le long des
axes principaux des ellipsoïdes.

θ_a^o, θ_b^o, θ_c^o sont les angles des
axes principaux des ellipsoïdes
d'agitation thermique avec les
axes du réseau.

Atomes	U(Å ²)	θ _a ^o	θ _b ^o	θ _c ^o
Cd	0,092	90	104	14
	0,087	0	90	90
	0,082	90	14	75
Cs	0,143	90	98	8
	0,138	0	90	90
	0,102	90	8	87
P _I	0,102	86	91	4
	0,083	87	3	89
	0,055	5	93	94
P ₂	0,099	90	117	27
	0,091	0	90	90
	0,059	90	22	68
O ₁	0,132	90	63	27
	0,097	0	90	90
	0,084	90	27	117
O ₂	0,123	109	122	38
	0,103	56	56	52
	0,089	41	130	96
O ₃	0,177	51	93	40
	0,117	72	20	100
	0,054	45	110	129
O ₄	0,176	117	88	27
	0,135	69	23	82
	0,084	35	112	64
O ₅	0,174	0	90	90
	0,140	90	41	130
	0,084	90	49	41
O ₆	0,180	0	90	90
	0,113	90	78	12
	0,083	90	12	102

Les atomes de cadmium se trouvent dans une coordination octaédrique schématisée par la figure V21 . L'environnement de ces cations est assuré par les seuls atomes d'oxygène extérieurs des cycles P_3O_9 .

Les atomes de césium se trouvent dans de grosses lacunes délimitées par onze atomes d'oxygène ; les distances Cs - O s'échelonnant entre 3,11 et 3,57 Å.

A ce voisinage, participent non seulement les atomes d'oxygène extérieurs des cycles mais également les oxygènes de liaison des cycles.

La figure V22 donne l'aspect général du voisinage de ce cation.

Toutes les caractéristiques géométriques des cycles P_3O_9 , mesurées dans ce type de structure, sont très voisines de celles observées habituellement pour de tels anions.

Toutes ces observations montrent que le trimétaphosphate de cadmium - césium est isotype du trimétaphosphate $MgNH_4P_3O_9$.

Il est intéressant de comparer ce type d'arrangement, fortement pseudo-hexagonal, avec celui des trimétaphosphates $M^I M^{II} P_3O_9$ de type bénitoïte (23) en raison de l'analogie des formules chimiques et des dimensions de la maille pseudo-hexagonale de $CdCsP_3O_9$ avec celles des phosphates de type bénitoïte.

La figure V23 fournit les projections très schématiques de ces deux types d'arrangements où les cycles P_3O_9 sont simplement représentés par des hexagones réguliers.

Dans le cas d'un trimétaphosphate de type bénitoïte (ici nous avons choisi $MgKP_3O_9$) on remarque que, sur les axes \bar{c} , on a des files homogènes de cations ou d'anions (P_3O_9), séparés par des distances $C/2$. Les deux cycles P_3O_9 situés en $1/4$ et $3/4$ étant décalés de 60° l'un par rapport à l'autre.

Les choses sont très différentes dans le cas de $CdCsP_3O_9$ où l'on observe l'alternance $P_3O_9 - Cs - P_3O_9 - Cs \dots$ sur l'une des rangées parallèles à \bar{c} , tandis que la deuxième rangée ne comporte que des cations Cd.

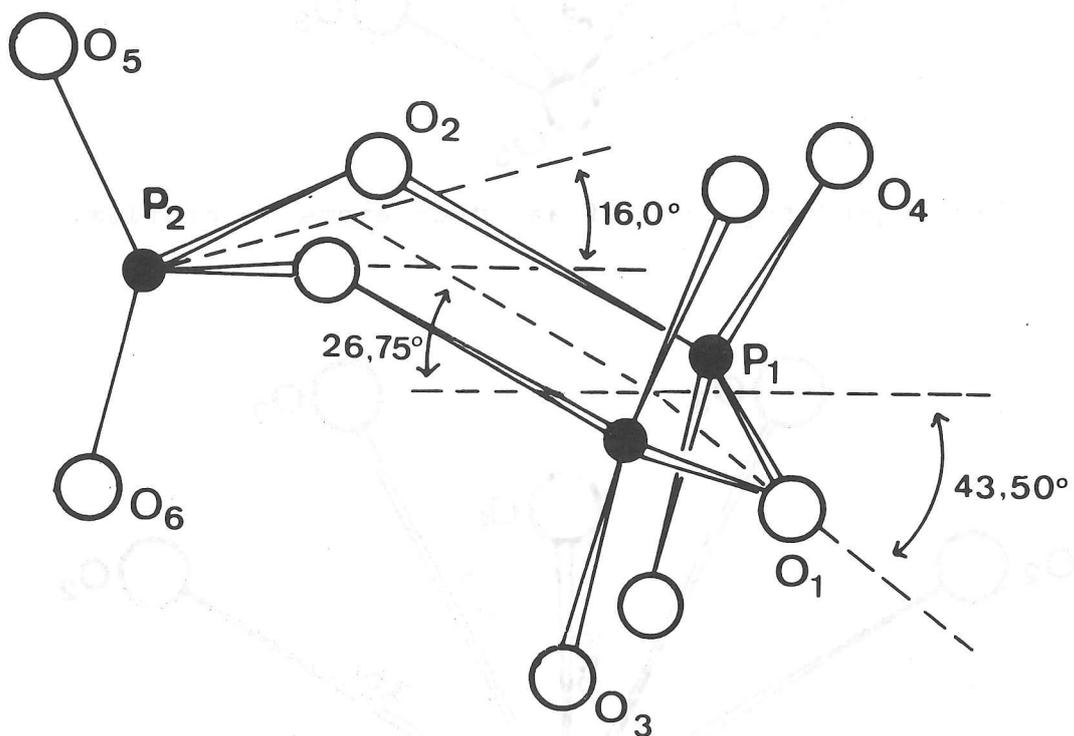


Fig. $V_2O^- CdCsP_3O_9$: représentation de l'anion trimétaphosphate.

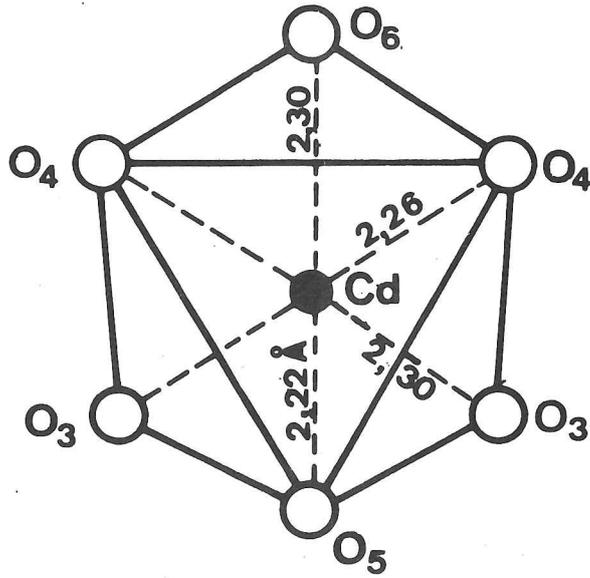


Fig. V₂₁-CdCsP₃O₉: voisinage d'un atome de cadmium,

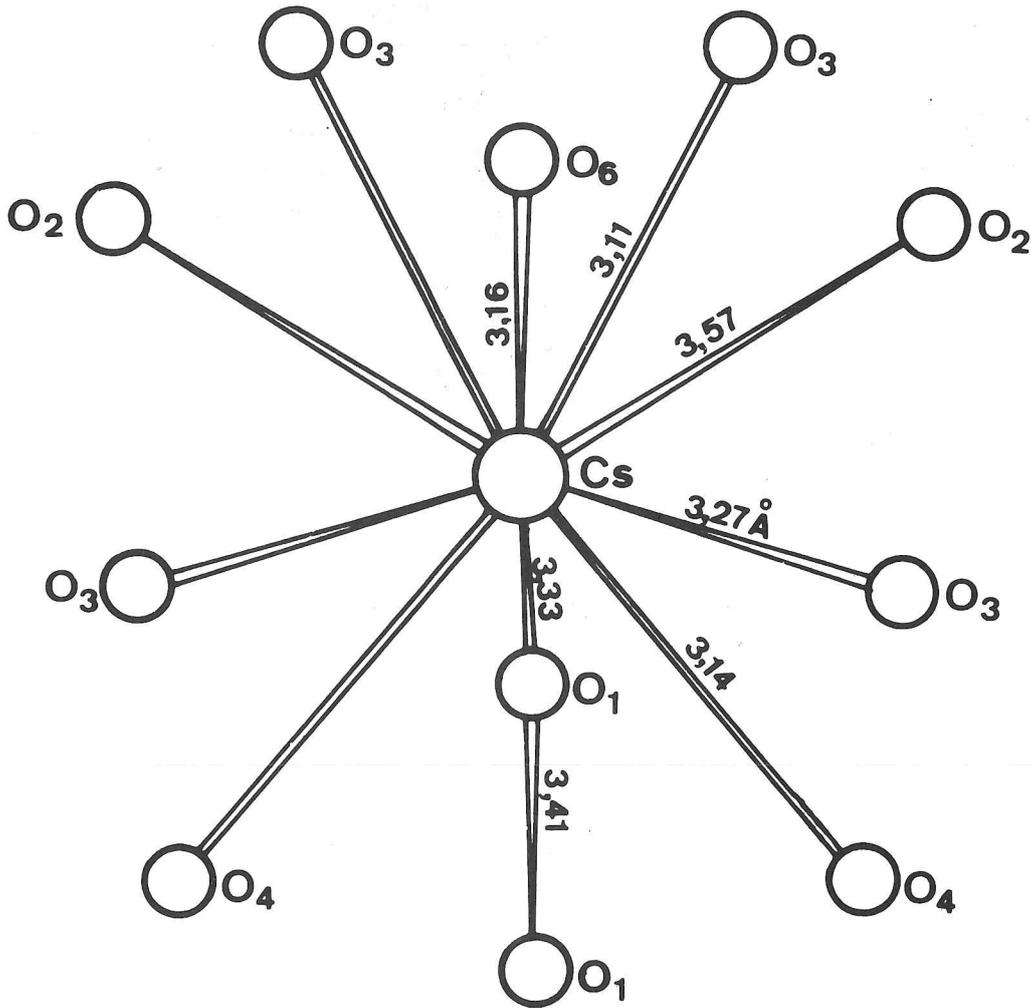


Fig. V₂₂-CdCsP₃O₉: voisinage d'un atome de césium,

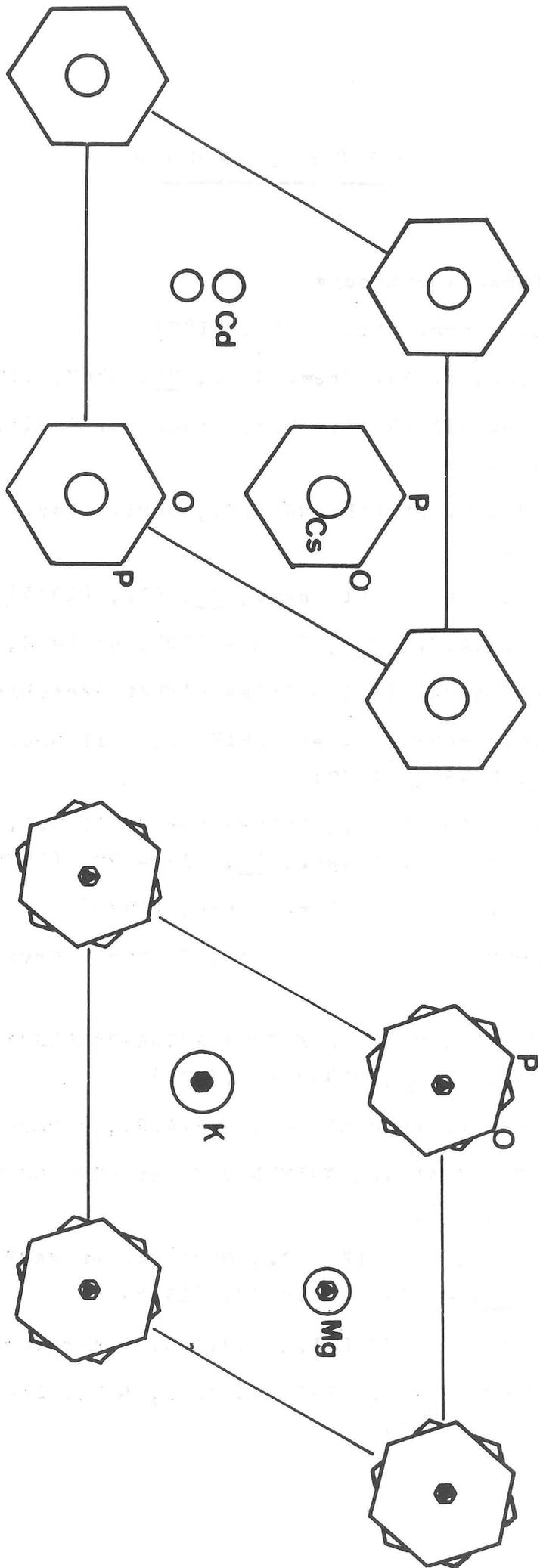


Fig.V23 - Projection schématique, suivant \vec{c} , des structures cristallines de CdCSP_3O_9 et de MgKP_3O_9 .

R E F E R E N C E S

- 1 . GLATZEL, Thèse Wurtzbourg
- 2 . WIELSER, Z. anorg. Chem. 1465, (1873)
- 3 . GRIFFITH E.J., J. Am. Chem. Soc., 78, 3867, (1956)
- 4 . ANDRIEU R. et DIAMENT R., C.R. Acad. Sc. Paris, t 259,
4708 - II, (1964)
- 5 . KRIVOVYASOV E.L. et PALKINA K.K., Dokl. Akad. Nank. S.S.S.R.,
174, 610, (1967)
- 6 . MAZIERES C., Analytical Chem., 36, 602, (1964)
- 7 . LAÜGT M., C.R.A.S., 269, II22 - II24, série C, (1969)
- 8 . RAKOTOMAHANINA RALAISSOA - Thèse d'Etat Grenoble, (1972)
- 9 . GRENIER J.C., MARTIN C. et DURIF A., Bull Soc. Fr. Mineral.
Crist., 93, 52-55, (1970)
- 10 . TRANQUI D., TORDJMAN I., AVERBUCH-POUCHOT M.T., BASSI G.,
Bull. So. Fr. Min. Crist., 93, 413 - 20, (1970)
- 11 . LAÜGT M., Acta Cryst., à paraitre, (1974)
- 12 . AVERBUCH-POUCHOT M.T., DURIF A., J. Appl. Cryst., 5, 307-308,
(1972)
- 13 . AVERBUCH-POUCHOT M.T., RAKOTOMAHANINA-RALAISSOA M.E., Bull. Soc.
Fr. Min. Crist., 93, 394-396, (1970)
- 14 . DE PONTCHARRA P. et DURIF A., C.R.A.S., à paraitre, (1973)
- 15 . LAUGT M., TORDJMAN I., GUITEL J.C. et ROUDAUT M., Acta Cryst.
B28, 2352-58, (1972)
- 16 . THONNERIEUX B., GRENIER J.C., DURIF A. et MARTIN C.,
C.R.A.S., 267, série C, 968-70, (1968)
- 17 . DE PONTCHARRA P., DURIF A., C.R.A.S. à paraitre, (1973)
- 18 . AVERBUCH-POUCHOT M.T., TRANQUI M.D., Bull. Soc. Fr. Min. Crist.,
92, 311 - 12, (1969)

- 19 . TRANQUI D., GRENIER J.C., DURIF A., GUITEL J.C., Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 90, 252 - 56, (1967)
- 20 . GRENIER J.C., MASSE R., Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 91, 428 - 39, (1968)
- 21 . DURIF A., GRENIER J.C., POUCHOT M.T., TRANQUI D., Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 89, 273 - 74, (1966)
- 22 . TORDJMAN I., TRANQUI D., DURIF A. , AVERBUCH M.T., Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 91, 242 - 46, (1968)
- 23 . MASSE R., GRENIER J.C., AVERBUCH-POUCHOT M.T., DURIF A.,TRANQUI D Bull. Soc. Fr. Min. Crist.,90, 158 - 61, (1967).

C O N C L U S I O N

Nous pouvons, à la fin de cette étude, présenter un bref résumé des résultats que nous avons obtenus.

Nous avons, tout d'abord, mis au point une méthode de préparation d'un trimétaphosphate de cadmium tétradécahydraté. L'établissement de la structure de ce composé et des expériences faites à Dijon, à l'aide d'une thermobalance, indiquent que ce composé est un tamis moléculaire, dont les cavités présentent des dimensions intéressantes pour une utilisation industrielle.

D'autres trimétaphosphates hydratés ($\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2, 11\text{H}_2\text{O}$ et deux sels de formules $\text{Zn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2, x\text{H}_2\text{O}$ avec $x \leq 17$), possédant les mêmes propriétés, sont en cours d'étude dans notre laboratoire.

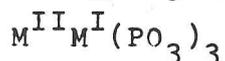
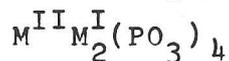
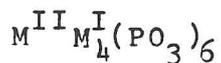
Nous avons donné une méthode de préparation reproductible ainsi que les paramètres cristallins du tétramétaphosphate de cadmium : $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Les constantes cristallines de six phosphates et arséniate acides de zinc et de cadmium, ainsi que la structure cristalline de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ont été déterminées.

L'étude cristallographique de vingt quatre phosphates et arséniate du type $\text{CdM}^{\text{I}}\text{XO}_4$, $\text{CdM}^{\text{I}}\text{XO}_4, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnM}^{\text{I}}\text{XO}_4$, se termine par l'exposé de la structure cristalline du monophosphate $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2, 2,5\text{H}_2\text{O}$. De même que $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2, 14\text{H}_2\text{O}$, ce dernier composé est un tamis moléculaire mais il présente, en outre, la propriété d'être un échangeur d'ions.

Nous avons, ensuite, précisé les paramètres cristallins des diphosphates : $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7, 4\text{H}_2\text{O}$ et des triphosphates $\text{CdNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}, 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10}, 12\text{H}_2\text{O}$.

L'étude des systèmes : $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$ nous a permis de mettre en évidence vingt et un composés nouveaux de formules générales :



Parmi tous ces composés, seuls deux d'entre eux : $\text{CdLi}_2(\text{PO}_3)_4$ et CdCsP_3O_9 ont un nouveau type de structure.

La description de l'arrangement atomique de ces deux composés achève le travail présenté ici.

Ne terminons pas ce mémoire sans signaler que, malgré le grand nombre de nouveaux composés déjà mis en évidence, le champ d'étude reste encore vaste dans ce domaine de la chimie des phosphates. Nous pensons, d'une part continuer les recherches entreprises sur les trimétaphosphates hydratés de zinc et cadmium et d'autre part les étendre à des trimétaphosphates mixtes cation bivalent - cation monovalent et cation bivalent - cation bivalent ainsi qu'à des tétramétaphosphates mixtes hydratés.

ANNEXES

TABLEAU I₁

Dépouillement d'un diagramme de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
1 0 0	10,59	10,64	100	1 1 2	2,489	2,489	1
1 1 0	6,11	6,13	2	3 2 0	2,430	-	0
0 0 1	5,45	-	0	2 0 2	2,423	2,423	7
2 0 0	5,29	5,31	47	4 0 1	2,381	2,381	0
1 0 1	4,85	4,86	2	4 1 0	2,311	2,310	2
1 1 1	4,07	4,07	34	2 1 2	2,253	2,253	8
2 1 0	4,00	4,00	8	3 2 1	2,219	2,219	7
2 0 1	3,798	3,805	55	3 0 2	2,157	2,158	1
3 0 0	3,530	3,533	10	4 1 1	2,128	2,127	2
2 1 1	3,226	3,228	11	5 0 0	2,118	2,118	1
2 2 0	3,057	3,057	3	3 3 0	2,038	-	0
3 0 1	2,963	-	0	2 2 2	2,034	2,035	7
3 1 0	2,937	2,938	13	4 2 0	2,001	2,001	8
0 0 2	2,725	2,725	28	3 1 2	1,998	-	0
2 2 1	2,666	2,667	26	5 0 1	1,974	1,975	4
4 0 0	2,647	2,649	14	3 3 1	1,909	-	0
1 0 2	2,640	2,640		5 1 0	1,902	-	0
3 1 1	2,586	2,586	15	4 0 2	1,899	1,899	10
				4 2 1	1,879	1,878	11

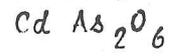
TABLEAU I₅

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $Cd_2P_4O_{12}$

h k l	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}	h k l	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}
I I 0	6,72	6,73	15	I I 3	-	2,483	0
III \bar{I}	6,42	6,43	60	0 2 3	2,471	2,473	6
2 0 0	-	5,37	0	4 2 \bar{I}	-	2,467	0
2 0 $\bar{2}$	-	4,81	0	3 I $\bar{4}$	2,455	2,456	4
I I I	4,74	4,75	22	4 0 $\bar{4}$	2,407	2,406	6
0 0 2	-	4,52	0	I I $\bar{4}$	2,377	2,376	7
I I $\bar{2}$	4,43	4,44	46	2 2 2	-	2,373	0
0 2 0	-	4,31	0	5 I $\bar{2}$	-	2,369	0
0 2 I	-	3,895	0	3 3 \bar{I}	-	2,352	0
3 I \bar{I}	3,689	3,691	24	4 2 $\bar{3}$	-	2,349	0
3 I $\bar{2}$	3,537	3,540	33	3 3 $\bar{2}$	-	2,311	0
2 2 \bar{I}	-	3,526	0	5 I $\bar{3}$	-	2,301	0
2 2 0	-	3,364	0	5 I \bar{I}	} 2,281	} 2,282	} 9
I I 2	-	3,313	0	4 2 0			
3 I 0	3,308	3,306	33	0 0 4	2,263	2,263	6
2 2 $\bar{2}$	-	3,213	0	I 3 2	-	2,244	0
I I $\bar{3}$	-	3,136	0	3 3 0	-	2,242	0
0 2 2	3,121	3,123	100	3 I 2	-	2,232	0
4 0 $\bar{2}$	-	3,059	0	2 2 $\bar{4}$	2,219	2,219	10
3 I $\bar{3}$	3,008	3,008	31	I 3 $\bar{3}$	2,188	2,187	19
2 2 I	2,876	2,878	3	0 3 0	2,158	2,158	6
2 0 2	2,840	2,841	6	3 3 $\bar{3}$	-	2,142	0
I 3 0	2,776	2,779	9	5 I $\bar{4}$	-	2,114	0
I 3 \bar{I}	-	2,756	0	4 2 $\bar{4}$	-	2,102	0
3 I I	2,732	2,732	10	0 4 I	2,099	2,099	3
2 2 $\bar{3}$	-	2,695	0	5 I 0	-	2,084	0
4 0 0	2,685	2,685	22	6 0 $\bar{2}$	2,041	2,041	8
2 0 $\bar{4}$	-	2,588	0	3 3 I	-	2,036	0
I 3 I	2,567	2,567	11	2 4 \bar{I}	-	2,035	0
I 3 $\bar{2}$	-	2,515	0	4 2 I	2,021	2,020	6
4 2 $\bar{2}$	2,496	2,495	28				

TABLEAU I₆

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de



h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
0 0 1	4,85	4,86	9
1 0 0	4,16	4,16	2
1 0 1	3,16	3,16	100
0 0 2	2,424	2,422	38
1 1 0	2,401	2,398	
1 1 1	2,151	2,152	6
1 0 2	2,094	2,093	6
2 0 0	2,079	2,079	
2 0 1	1,911	1,910	21
1 1 2	1,706	1,705	44
1 0 3	1,506	1,507	30
2 1 1	1,495	1,495	
3 0 0	1,386	1,386	10

TABLEAU III

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
2 0 0	8,89	8,83	100	4 2 2	2,583	2,584	}
1 1 0	8,30	8,27	32	1 3 2	2,572	2,572	
1 1 1	6,46	6,43	3	6 2 0	2,506	2,505	}
1 1 1	6,12	6,11	5	6 2 1	2,484	2,484	
3 1 0	5,01	5,00	3	2 2 3	2,474	2,474	7
0 0 2	4,81	4,80	10	3 3 2	2,456	2,455	2
0 2 0	4,69	4,69	11	7 1 0	2,452	—	—
3 1 1	4,63	4,63	16	5 1 3	2,441	}	}
2 0 2	4,44	} 4,44 }	} 10	7 1 1	2,441		
4 0 0	4,44			—	—	0 0 4	2,403
3 1 1	4,28	—	—	6 0 2	2,403	2,405	2
1 1 2	4,26	—	—	2 0 4	2,390	2,390	2
0 2 1	4,22	4,22	10	4 2 3	2,375	—	—
2 2 0	4,15	4,15	14	6 2 1	2,370	2,370	8
1 1 2	4,07	—	—	5 3 0	2,350	}	}
2 0 2	4,04	4,04	2	0 4 0	2,348		
2 2 1	3,888	3,889	3	3 3 2	2,345	—	—
2 2 1	3,740	3,736	2	1 1 4	2,342	—	—
3 1 2	3,649	3,650	4	5 3 1	2,323	—	—
4 0 2	3,466	3,467	5	7 1 1	2,316	}	}
0 2 2	3,359	3,359	4	6 2 2	2,315		
5 1 0	3,325	—	—	7 1 2	2,288	2,289	2
3 1 2	3,313	3,313	9	0 4 1	2,281	—	—
5 1 1	3,252	3,250	}	1 1 4	2,277	2,276	2
2 2 2	3,228	} 3,230 }		} 21	2 4 0	2,270	—
4 2 0	3,228		—		—	2 0 4	2,256
4 2 1	3,139	3,139	3	3 1 4	2,253	2,254	6
4 0 2	3,093	3,093	10	1 3 3	2,244	}	}
1 3 0	3,083	—	—	5 3 1	2,244		
2 2 2	3,063	3,065	}	2 4 1	2,224	}	}
1 1 3	3,045	} 3,043 }		} 16	4 0 4		
5 1 1	3,044		—		—	8 0 0	2,222
4 2 1	2,986	—	—	1 3 3	2,200	2,200	7
6 0 0	2,963	2,964	}	2 4 1	2,195	—	—
1 3 1	2,953	—		} 76	5 1 3	2,194	—
1 1 3	2,938	2,938	—		4 2 3	2,186	2,186
1 3 1	2,919	—	—	5 3 2	2,177	2,177	3
5 1 2	2,882	—	—	3 3 3	2,152	2,152	2
3 1 3	2,826	2,825	2	0 2 4	2,140	—	—
4 2 2	2,789	2,790	6	6 2 2	2,139	—	—
3 3 0	2,768	2,769	10	2 2 4	2,130	2,130	2
3 3 1	2,698	2,698	17	8 0 2	2,111	}	}
6 0 2	2,661	2,661	6	0 4 2	2,110		
0 2 3	2,647	2,647	6	7 1 2	2,093	}	}
3 3 1	2,623	2,623	—	3 1 4	2,090		
1 3 2	2,619	—	}	2 4 2	2,076	}	}
5 1 2	2,608	} 2,605 }		} 10	4 4 0		
2 2 3	2,605		—		—	6 2 3	2,073
3 1 3	2,589	—	—				

TABLEAU II₂Dépouillement d'un diagramme de poudre de $\text{Cd}_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4, 4\text{H}_2\text{O}$.

<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	
2 0 0	9,16	9,15	100	7 1 0	2,526	—	—	
1 1 0	8,49	8,49	61	3 3 2	2,516	} 2,515	} 7	
1 1 1	6,63	6,63	8	5 1 3	2,514			
1 1 1	6,30	6,30	12	7 1 1	2,512			
3 1 0	5,15	5,15	10	0 0 4	2,487	} 2,487	} 7	
0 0 2	4,97	4,97	9	6 0 2	2,485			
0 2 0	4,79	—	—	2 0 4	2,470	2,470	7	
3 1 1	4,76	4,76	—	4 2 3	2,442	} 2,439	} 19	
2 0 2	4,59	} 4,59	} 36	6 2 1	2,440			
4 0 0	4,58			—	—	1 1 4	2,421	
3 1 1	4,41	} 4,40	} 6	3 3 2	2,409	} 2,409	} 15	
1 1 2	4,39			—	—			5 3 0
0 2 1	4,32	4,31	12	0 4 0	2,396	—	—	
2 2 0	4,25	4,25	24	7 1 1	2,389	2,389	34	
1 1 2	4,20	—	—	9 3 1	2,380	—	—	
2 0 2	4,18	4,17	0	6 2 2	2,379	—	—	
2 2 1	3,979	3,983	10	1 1 4	2,355	} 2,355	} 9	
2 2 1	3,836	3,839	15	7 1 2	2,355			
3 1 2	3,756	3,761	5	2 0 4	2,337	—	—	
4 0 2	3,571	3,574	8	0 4 1	2,329	} 2,327	} 5	
0 2 2	3,451	3,451	15	3 1 4	2,326			
3 1 2	3,424	} 3,426	} 25	2 4 0	2,318	—	—	
5 1 0	3,424			—	—	1 3 3	2,305	} 2,305
5 1 1	3,345	3,346	53	5 3 1	2,303			
2 2 2	3,314	} 3,315	} 65	4 0 4	2,294	} 2,293	} 4	
4 2 0	3,312			—	—			8 0 0
4 2 1	3,220	3,221	23	2 4 1	2,272	—	—	
4 0 2	3,200	3,201	25	5 1 3	2,269	—	—	
2 2 2	3,152	3,154	56	1 3 3	2,262	2,261	10	
1 3 0	3,147	—	—	4 2 3	2,256	—	—	
1 1 3	3,144	—	—	2 4 1	2,244	2,243	} 5	
5 1 1	3,140	—	—	5 3 2	2,232	2,232		
4 2 1	3,070	—	—	3 3 3	2,209	2,211	4	
6 0 0	3,055	3,053	} 73	0 2 4	2,208	—	—	
1 1 3	3,038	3,037		—	6 2 2	2,206	—	—
1 3 1	3,017	—		—	2 2 4	2,196	—	—
1 3 1	2,985	—	—	8 0 2	2,173	—	—	
5 1 2	2,966	2,962	4	3 1 4	2,163	} 2,162	} 5	
3 1 3	2,914	2,915	6	7 1 2	2,162			
4 2 2	2,863	2,865	12	0 4 2	2,159	—	—	
3 3 0	2,831	2,832	15	6 2 3	2,132	2,132	} 14	
3 3 1	2,760	2,761	44	2 4 2	2,124	—		
6 0 2	2,740	2,740	26	4 4 0	2,123	} 2,121		
0 2 3	2,727	2,726	17	7 1 3	2,120			
5 1 2	2,695	—	—	5 1 4	2,118	—	—	
3 3 1	2,687	2,688	36	5 3 2	2,109	—	—	
1 3 2	2,683	—	—	3 3 3	2,101	—	—	
2 2 3	2,681	—	—	2 2 4	2,100	} 2,099	} 6	
3 1 3	2,678	—	—	4 4 1	2,098			
4 2 2	2,661	2,664	10	4 0 4	2,092	2,092	—	
1 3 2	2,637	2,637	5	2 4 2	2,079	—	—	
6 2 0	2,576	2,575	5	4 2 4	2,069	} 2,068	} 9	
2 2 3	2,552	} 2,551	} 23	8 2 0	2,067			
6 2 1	2,552			—	—	—	—	—

TABLEAU II3

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de Cd (H₂PO₄)₂ · 2H₂O.

<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>
1 1 0	6,00	6,01	100	3 1 0	2,380	2,379	4
0 2 0	5,21	5,22	6	0 4 1	2,344		0
0 1 1	4,79	4,80	12	2 3 1	2,325	2,326	2
1 0 1	4,49	4,49	38	1 2 2	2,317		0
1 2 0	4,24	4,25		3 0 1	2,285	2,285	6
1 0 1	4,21	4,21	4	1 4 1	2,252	2,251	
1 1 1	4,12	4,12	2	2 0 2	2,245		11
1 1 1	3,90	3,90	1	2 3 1	2,244	2,444	
0 2 1	3,74	3,74	4	1 2 2	2,237		0
2 0 0	3,67	3,67	5	3 1 1	2,232		0
2 1 0	3,46	3,46	19	1 4 1	2,214		
1 2 1	3,40		0	3 2 0	2,213	2,213	5
1 2 1	3,27	3,27	30	2 1 2	2,195		0
1 3 0	3,14	3,14	31	3 0 1	2,143		0
2 1 1	2,998		51	0 3 2	2,129		1
2 2 0	2,998	2,998		3 1 1	2,126	2,126	
0 3 1	2,918	2,920	4	2 4 0	2,122	2,123	2
2 1 1	2,831	2,832	5	2 0 2	2,106	2,106	2
1 3 1	2,746		0	3 2 1	2,092	2,092	14
0 0 2	2,696		0	1 3 2	2,074	2,073	2
2 2 1	2,683		2	2 1 2	2,064		0
1 3 1	2,678	2,682		2 2 2	2,061	2,061	2
				1 3 2	2,016	2,015	2
0 1 2	2,610	2,608		3 2 1	2,005		
0 4 0	2,602	2,603	10	1 5 0	2,003	2,004	
2 2 1	2,561		0	2 4 1	2,001		13
2 3 0	2,520		0	3 3 0	1,988	1,988	
1 1 2	2,511	2,511	2	2 2 2	1,952	1,952	
1 4 0	2,453	2,451	12	2 4 1	1,949		1
1 1 2	2,410	2,409	1	0 5 1	1,942	1,942	
0 2 2	2,394	2,394	2				

TABLEAU II4

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de Cd (H₂AsO₄)₂ · 2H₂O.

<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>
1 1 0	6,12	6,14	28	0 4 1	2,419	2,418	3
0 2 0	5,39	5,40	2	3 1 0	2,415		0
0 1 1	4,89	4,89	24	2 3 1	2,356	2,355	3
1 0 1	4,48	4,48	100	1 2 2	2,340		0
1 2 0	4,36	4,37	3	2 3 1	2,319	2,319	3
1 0 1	4,35		0	1 4 1	2,309	2,308	7
1 1 1	4,13	4,14	12	1 2 2	2,304		0
1 1 1	4,04	4,04	3	1 4 1	2,292	2,291	2
0 2 1	3,84	3,85	4	3 0 1	2,283	2,282	2
2 0 0	3,72		0	3 2 0	2,251		0
2 1 0	3,51	3,52	19	2 0 2	2,238		
1 2 1	3,44	3,45	5	3 0 1	2,234	2,236	29
1 2 1	3,39	3,39	31	3 1 1	2,234		
1 3 0	3,24	3,24	15	2 1 2	2,191		0
2 2 0	3,06	3,06	19	3 1 1	2,187	2,187	9
0 3 1	3,01	3,01		2 4 0	2,182		0
2 1 1	2,996	2,998	17	0 3 2	2,180		0
2 1 1	2,922	2,923	0	2 0 2	2,176	2,176	5
1 3 1	2,802	2,800	1	2 1 2	2,133	2,133	2
1 3 1	2,771	2,772	1	1 3 2	2,105		
0 0 2	2,742	2,743	1	3 2 1	2,102	2,102	6
2 2 1	2,700		0	1 3 2	2,079	2,079	2
0 4 0	2,695	2,695	8	1 5 0	2,071		0
0 1 2	2,657	2,656	2	2 2 2	2,067		
2 2 1	2,645		0	3 2 1	2,064	2,064	4
2 3 0	2,584	2,584	2	3 3 0	2,040		
1 4 0	2,534	2,534		2 4 1	2,039	2,039	3
1 1 2	2,525	2,525	6	2 2 2	2,018		
1 1 2	2,480	2,480	1	2 4 1	2,016	2,018	1
0 2 2	2,444	2,444	13	0 5 1	2,007	2,006	1

TABLEAU II₅

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 1 0	5,84	5,85	69	1 2 $\bar{2}$	2,277	2,277	} 3
0 2 0	4,95	-	-	3 0 $\bar{1}$	2,270	2,270	
0 1 1	4,68	4,68	28	2 3 $\bar{1}$	2,265	-	-
1 0 $\bar{1}$	4,46	4,47	78	0 4 1	2,244	2,244	} 100
1 0 1	4,12	-	-	2 0 $\bar{2}$	2,232	2,232	
1 2 0	4,09	-	-	3 1 $\bar{1}$	2,212	2,212	8
1 1 $\bar{1}$	4,07	4,07	22	1 2 2	2,181	-	-
1 1 1	3,81	3,80	4	2 1 $\bar{2}$	2,177	-	-
0 2 1	3,62	} 3,62	} 5	2 3 1	2,171	} 2,170	} 36
2 0 0	3,62			3 2 0	2,170		
2 1 0	3,40	3,40	64	1 4 $\bar{1}$	2,165	-	-
1 2 $\bar{1}$	3,32	3,32	11	3 0 1	2,132	-	-
1 2 1	3,17	3,17	31	1 4 1	2,122	2,122	4
1 3 0	3,00	3,00	50	3 1 1	2,084	2,084	5
2 1 $\bar{1}$	2,971	2,971	14	0 3 2	2,070	-	-
2 2 0	2,922	2,923	14	3 2 $\bar{1}$	2,063	} 2,062	} 9
0 3 1	2,804	2,804	4	2 0 2	2,062		
2 1 1	2,768	2,769	5	2 4 0	2,043	-	-
0 0 2	2,657	-	-	2 2 $\bar{2}$	2,035	2,035	3
1 3 $\bar{1}$	2,654	-	-	1 3 $\bar{2}$	2,025	2,024	3
2 2 $\bar{1}$	2,636	2,637	7	2 1 2	2,019	2,018	2
1 3 1	2,577	-	-	3 2 1	1,958	} 1,956	} 12
0 1 2	2,566	2,565	4	1 3 2	1,957		
2 2 1	2,491	2,492	} 8	3 3 0	1,948	1,952	10
1 1 $\bar{2}$	2,482	2,482		2 4 $\bar{1}$	1,938	1,938	3
0 4 0	2,475	-	-	1 5 0	1,910	1,914	3
2 3 0	2,439	-	-	2 2 2	1,903	1,903	2
1 1 2	2,360	-	-	2 4 1	1,878	-	-
3 1 0	2,345	-	-	3 3 $\bar{1}$	1,870	1,870	4
1 4 0	2,342	} 2,341	} 10	0 5 1	1,855	1,855	2
0 2 2	2,341			2 3 $\bar{2}$	1,849	1,849	5
				3 1 $\bar{2}$	1,833	1,833	8

TABLEAU II 10

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $ZnH_2P_2O_7$

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
0 0 1	8,74	-	-	2 3 $\bar{2}$	2,800	-	-
1 1 0	7,48	7,48	31	2 1 $\bar{3}$	2,781	-	-
0 1 1	7,19	7,20	100	3 2 0	2,778	} 2,779 }	38
1 1 $\bar{1}$	6,44	-	-	2 3 1	2,778		
0 2 0	6,33	6,34	12	1 4 1	2,757	2,756	18
1 2 0	5,22	-	-	2 1 2	2,745	-	-
1 1 1	5,14	-	-	1 2 $\bar{3}$	2,733	} 2,732 }	11
0 2 1	5,12	-	-	1 3 2	2,732		
1 2 $\bar{1}$	4,83	-	-	3 2 $\bar{2}$	2,666	-	-
2 0 $\bar{1}$	4,67	-	-	0 2 3	2,646	-	-
2 0 0	4,64	4,64	2	3 1 1	2,630	-	-
2 1 $\bar{1}$	4,38	} 4,38 }	5	2 4 $\bar{1}$	2,619	-	-
0 0 2	4,37			2 4 0	2,613	2,614	2
2 1 0	4,35	-	-	2 2 $\bar{3}$	2,599	-	-
1 1 $\bar{2}$	4,21	} 4,20 }	38	1 4 $\bar{2}$	2,580	-	-
1 2 1	4,20			2 2 2	2,570	2,570	11
0 1 2	4,13	-	-	0 4 2	2,562	-	-
1 3 0	3,839	3,839	10	3 3 $\bar{1}$	2,554	-	-
0 3 1	3,798	-	-	1 1 3	2,529	-	-
2 2 $\bar{1}$	3,758	-	-	3 3 0	2,493	-	-
2 0 $\bar{2}$	3,744	} 3,742 }	3	3 2 1	2,474	-	-
2 2 0	3,740			1 3 $\bar{3}$	2,461	-	-
2 0 1	3,692	-	-	3 1 3	2,449	-	-
1 3 $\bar{1}$	3,674	-	-	1 5 0	2,441	-	-
1 2 $\bar{2}$	3,646	3,648	< 1	0 5 $\bar{1}$	2,430	2,430	4
0 2 2	3,595	} 3,596 }	4	2 4 $\bar{2}$	2,416	-	-
2 1 2	3,590			4 0 $\bar{1}$	2,415	} 2,413 }	2
2 1 1	3,544	3,544	14	3 3 2	2,412		
1 1 2	3,450	3,449	25	2 4 1	2,402	-	-
1 3 1	3,374	-	-	1 5 $\bar{1}$	2,397	} 2,397 }	2
2 2 2	3,222	3,221	49	0 3 3	2,396		
2 2 1	3,189	-	-	1 2 3	2,389	-	-
0 4 0	3,163	3,164	10	4 1 $\bar{1}$	2,372	} 2,371 }	11
2 3 $\bar{1}$	3,130	-	-	1 4 2	2,372		
2 3 0	3,120	-	-	2 3 $\bar{3}$	2,362	2,363	-
1 2 2	3,119	-	-	2 3 2	2,340	-	-
3 1 $\bar{1}$	3,112	-	-	4 0 $\bar{2}$	2,336	2,335	4
1 3 2	3,064	3,063	14	3 2 $\bar{3}$	2,322	} 2,322 }	5
0 3 2	3,034	-	-	4 0 0	2,319		
3 1 0	3,004	3,003	1	1 5 $\bar{1}$	2,307	-	-
1 4 0	2,993	-	-	4 1 2	2,297	-	-
0 4 1	2,974	-	-	4 1 0	2,281	-	-
1 1 3	2,948	-	-	3 3 1	2,267	-	-
1 4 1	2,913	-	-	4 2 $\bar{1}$	2,256	} 2,254 }	1
0 0 3	2,913	-	-	3 4 $\bar{1}$	2,253		
3 1 2	2,864	} 2,863 }	15	1 1 4	2,237	-	-
3 2 1	2,863			2 0 4	2,231	-	-
2 0 3	2,851	-	-	2 5 $\bar{1}$	2,225	} 2,223 }	1
0 1 3	2,838	2,837	4	2 5 0	2,221		
2 0 2	2,813	-	-				

TABLEAU III 2

Dépouillement d'un diagramme de CdNaPO₄ (I)

h k l	d cal.	d obs.	I obs.	h k l	d cal.	d obs.	I obs.
0 2 0	5,42	5,43	21	2 1 2	1,961	-	-
1 1 0	4,58	4,58	61	1 1 3	1,958	1,957	16
0 2 1	4,16	4,16	<1	1 4 2	1,924	-	-
1 0 1	3,99	3,99	3	1 5 1	1,905	1,903	8
1 1 1	3,74	3,74	100	2 2 2	1,871	1,869	47
1 2 0	3,69	3,69	20	1 2 3	1,869	1,846	19
0 0 2	3,25	3,25	20	2 4 0	1,849	1,846	19
1 2 1	3,21	3,21	64	0 6 0	1,807	-	-
1 3 0	2,939	2,938	64	2 4 1	1,777	1,776	31
0 2 2	2,787	2,786	23	2 3 2	1,746	-	-
0 4 0	2,710	2,708	6	1 3 3	1,744	1,742	26
1 3 1	2,678	2,676	79	0 6 1	1,740	1,740	26
1 1 2	2,650	2,649	27	1 6 0	1,701	-	-
2 0 0	2,525	2,525	68	1 5 2	1,698	1,698	11
0 4 1	2,501	2,500	18	0 4 3	1,692	1,691	4
2 1 0	2,460	2,457	30	3 1 0	1,664	1,663	2
1 2 2	2,440	2,438	8	1 6 1	1,646	1,645	1
1 4 0	2,388	2,386	38	2 5 0	1,645	1,645	1
2 1 1	2,300	2,299	38	3 0 1	1,630	-	-
2 2 0	2,289	2,287	6	2 1 3	1,625	1,623	7
1 4 1	2,241	-	-	0 0 4	1,624	1,611	44
1 3 2	2,179	2,178	16	3 1 1	1,612	1,607	31
2 2 1	2,159	2,157	<1	3 2 0	1,608	1,607	31
0 4 2	2,081	2,080	-	2 4 2	1,606	-	-
2 3 0	2,070	-	-	1 4 3	1,604	-	-
0 2 3	2,011	2,010	24	2 5 1	1,595	1,594	1
2 0 2	1,994	1,992	24	0 6 2	1,579	1,578	4
1 5 0	1,992	1,992	-	2 2 3	1,573	1,573	4
1 0 3	1,991	-	-	3 2 1	1,561	1,559	5
2 3 1	1,972	-	-	0 2 4	1,556	1,556	5

TABLEAU III 3

Dépouillement d'un diagramme de CdNaAsO₄ (I)

h k l	d cal.	d obs.	I obs.	h k l	d cal.	d obs.	I obs.
0 2 0	5,581	5,587	17	1 0 3	2,014	-	-
1 1 0	4,733	4,735	36	2 1 2	2,009	2,008	2
0 2 1	4,248	4,244	11	1 1 3	1,982	1,980	10
1 0 1	4,085	4,084	6	1 4 2	1,967	-	-
1 1 1	3,836	3,838	2	1 5 1	1,959	1,958	11
1 2 0	3,815	3,818	53	2 2 2	1,918	1,917	92
1 2 1	3,296	-	-	2 4 0	1,907	1,907	2
0 0 2	3,274	3,274	44	1 2 3	1,895	1,894	2
1 3 0	3,031	3,031	49	0 6 0	1,860	1,858	2
0 2 2	2,824	2,822	13	2 4 1	1,831	1,830	20
0 4 0	2,790	-	-	2 3 2	1,790	1,788	18
1 3 1	2,750	2,750	100	0 6 1	1,789	1,769	21
1 1 2	2,693	2,693	45	1 3 3	1,771	-	-
2 0 0	2,613	2,614	19	1 6 0	1,751	-	-
0 4 1	2,567	2,566	21	1 5 2	1,739	1,737	4
2 1 0	2,544	2,542	10	3 1 0	1,721	-	-
1 2 2	2,485	2,482	<1	0 4 3	1,719	1,717	9
1 4 0	2,461	2,458	3	2 5 0	1,697	-	-
2 1 1	2,372	2,372	17	1 6 1	1,693	-	-
2 2 0	2,366	2,367	17	3 0 1	1,683	1,683	2
1 4 1	2,304	-	-	3 1 1	1,665	1,663	11
2 2 1	2,226	2,223	6	3 2 0	1,663	1,656	11
1 3 2	2,224	2,223	2	2 1 3	1,657	-	-
2 3 0	2,138	2,137	2	2 4 2	1,648	-	-
0 4 2	2,124	-	-	2 5 1	1,643	1,642	4
1 5 0	2,053	-	-	0 0 4	1,637	1,636	10
2 0 2	2,042	2,042	15	1 4 3	1,633	-	-
2 3 1	2,033	-	-	0 6 2	1,617	1,616	7
0 2 3	2,033	-	-				

TABEAU III 4

Développement d'un diagramme de CdNaPO₄ (II)

h k l	d cal.	d obs.	I obs.	h k l	d cal.	d obs.	I obs.
0 2 0	4,66	4,67	45	2 3 0	1,989	1,990	3
1 1 0	4,53	4,54	71	1 2 3	1,945		
1 0 1	4,18	-	-	0 4 2	1,943	1,942	42
0 2 1	3,89	3,89	6	2 3 1	1,915	-	-
1 1 1	3,81	3,81	21	2 2 2	1,906	1,904	63
0 0 2	3,52	3,52	9	1 4 2	1,819	-	-
1 2 0	3,46	3,47	2	0 0 4	1,762	1,760	34
1 2 1	3,11	-	-	1 3 3	1,762	1,760	34
0 2 2	2,810	2,812	78	1 5 0	1,753	1,751	18
1 1 2	2,782	2,780	93	2 3 2	1,733	1,731	18
1 3 0	2,663	2,662	100	2 4 0	1,732	1,731	18
2 0 0	2,592	2,591	61	2 1 3	1,711	-	-
2 1 0	2,498	2,498	9	1 5 1	1,701	1,698	19
1 3 1	2,492	-	-	3 1 0	1,699	1,698	19
1 2 2	2,471	2,469	6	2 4 1	1,682	-	-
2 1 1	2,354	-	-	3 0 1	1,679	-	-
0 4 0	2,328	2,327	2	0 4 3	1,654	-	-
2 2 0	2,265	2,264	29	3 1 1	1,652	-	-
0 4 1	2,211	-	-	0 2 4	1,648	1,647	18
2 2 1	2,156	2,155	7	1 1 4	1,642	1,640	18
1 0 3	2,140	2,138	34	2 2 3	1,631	-	-
1 3 2	2,125	2,123	34	3 2 0	1,620	-	-
1 4 0	2,124	2,123	34	3 2 1	1,579	-	-
0 2 3	2,098	2,096	8	1 4 3	1,576	1,574	31
2 0 2	2,088	2,087	8	1 2 4	1,571	1,568	31
1 1 3	2,086	2,087	8	1 5 2	1,569	1,568	31
2 1 2	2,038	-	-	2 4 2	1,555	1,553	42
1 4 1	2,034	-	-	0 6 0	1,552	1,552	42

TABEAU III 5

Développement d'un diagramme de CdNaSO₄ (II)

h k l	d cal.	d obs.	I obs.	h k l	d cal.	d obs.	I obs.
0 2 0	4,86	4,86	m	2 0 2	2,135	-	-
1 1 0	4,68	4,67	F	0 2 3	2,131	-	-
1 0 1	4,27	-	-	1 1 3	2,115	-	-
0 2 1	4,01	4,01	m	1 4 1	2,112	2,114	f
1 1 1	3,91	3,91	F	2 1 2	2,085	-	-
1 2 0	3,59	3,59	ff	2 3 0	2,060	-	-
0 0 2	3,56	-	-	0 4 2	2,007	2,005	F
1 2 1	3,21	-	-	1 2 3	1,979	-	-
0 2 2	2,871	2,870	FF	2 3 1	1,979	-	-
1 1 2	2,832	2,830	FF	2 2 2	1,954	1,953	F
1 3 0	2,770	2,767	FF	1 4 2	1,878	-	-
2 0 0	2,668	2,668	FF	1 5 0	1,827	1,824	f
1 3 1	2,581	-	-	1 3 3	1,801	-	-
2 1 0	2,573	2,573	m	2 4 0	1,797	1,795	f
1 2 2	2,528	2,527	f	2 3 2	1,783	-	-
0 4 0	2,430	-	-	0 0 4	1,779	1,779	m
2 1 1	2,420	-	-	1 5 1	1,769	-	-
2 2 0	2,339	2,336	f	3 1 0	1,750	1,749	f
0 4 1	2,300	2,999	f	2 1 3	1,744	-	-
2 2 1	2,222	-	-	2 4 1	1,742	1,739	ff
1 4 0	2,212	-	-	3 0 1	1,726	1,725	f
1 3 2	2,185	2,183	f	3 1 1	1,699	1,697	f
1 0 3	2,167	-	-	0 4 3	1,697	1,697	f

FF : très forte m : moyenne ff : très faible
 F : forte f : faible

TABLEAU III 7

Dépouillement d'un diagramme de CdAgAsO₄

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
1 1 1	4,80	4,81	3	0 6 2	1,918	1,918	3
0 2 2	3,92	3,93	10	1 5 3	1,900	1,901	132
1 3 0	3,42	-	-	1 1 5	1,893	1,893	< I
1 3 1	3,24	-	-	2 2 4	1,852	1,852	< I
0 4 0	3,11	3,11	100	3 3 1	1,789	-	-
1 1 3	2,86	2,86	96	1 3 5	1,739	1,738	2
2 2 0	2,73	2,73	65	3 1 3	1,717	1,717	124
2 0 2	2,60	2,60	17	2 6 0	1,712	1,712	-
0 0 4	2,52	-	-	1 7 1	1,682	-	-
1 3 3	2,40	2,40	45	2 4 4	1,646	-	-
2 2 2	2,40	2,40	3	0 2 6	1,624	1,623	6
1 5 1	2,24	2,24	3	2 6 2	1,621	-	-
3 1 0	1,996	-	-	3 3 3	1,599	1,599	17
2 4 2	1,995	-	-	3 5 0	1,569	-	-
0 4 4	1,960	1,959	3	0 8 0	1,556	1,556	8
3 1 1	1,958	-	-				

TABLEAU III 6

Dépouillement d'un diagramme de CdNaAsO₄ (III)

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
1 1 1	4,78	4,79	14	1 3 5	1,727	1,727	2
0 2 2	3,88	3,89	1	3 1 3	1,716	1,715	14
1 3 1	3,21	3,21	12	2 6 0	1,694	1,694	14
0 4 0	3,06	3,06	30	1 7 1	1,657	-	-
1 1 3	2,850	2,853	100	2 4 4	1,635	-	-
2 2 0	2,721	2,721	40	0 2 6	1,614	1,614	6
2 0 2	2,599	2,598	<1	2 6 2	1,605	-	-
0 0 4	2,509	-	-	3 3 3	1,595	1,593	11
2 2 2	2,392	2,392	29	3 5 1	1,582	1,582	<1
1 3 3	2,380	2,380	3	0 8 0	1,530	1,530	3
1 5 1	2,215	2,216	<1	4 0 0	1,519	1,519	3
2 4 2	1,981	1,982	<1	1 5 5	1,504	-	-
3 1 1	1,960	-	-	1 7 3	1,502	1,502	7
0 4 4	1,940	1,940	4	2 0 6	1,465	1,466	11
0 6 2	1,890	-	-	2 2 6	1,425	-	-
1 1 5	1,883	1,883	58	3 1 5	1,416	-	-
1 5 3	1,879	1,878	7	4 2 2	1,414	1,414	20
2 2 4	1,845	1,845	-	3 5 3	1,414	1,414	-
3 3 1	1,785	-	-				

TABLEAU III₉

Dépouillement d'un diagramme de $\text{CdKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
0 0 1	8,44	8,45	100	0 0 4	2,11	2,11	4
1 0 1	4,76	-	-	1 2 2	2,02	2,02	3
0 1 1	4,31	4,32	11	2 0 3	2,01	2,01	
0 0 2	4,22	4,22	13	1 0 4	1,982	1,981	2
1 1 0	3,79	3,79	12	0 1 4	1,946	-	-
1 1 1	3,45	3,45	20	2 2 0	1,893	1,890	4
1 0 2	3,41	-	-	3 0 1	1,873	} 1,871 }	5
0 1 2	3,23	-	-	0 2 3	1,873		
2 0 0	2,88	2,88	20	2 1 3	1,869		
1 1 2	2,82	2,81	53	2 2 1	1,847	} 1,843 }	10
0 0 3	2,81			1 1 4	1,844		
2 0 1	2,73	2,73	3	3 1 0	1,794	1,793	3
1 0 3	2,53	2,53	4	1 2 3	1,781	1,781	1
0 2 0	2,51	2,51	5	3 1 1	1,755	1,754	2
0 1 3	2,45	2,45	4	3 0 2	1,749	-	-
0 2 1	2,41	2,41	4	2 2 2	1,727	-	-
2 1 1	2,40	2,40		2 0 4	1,703	-	-
2 0 2	2,38	2,38	7	0 0 5	1,689	-	-
1 1 3	2,26	2,26	9	3 1 2	1,651	1,650	7
1 2 1	2,22	-	-	1 0 5	1,621	1,619	2
0 2 2	2,16	} 2,15 }	6	0 2 4	1,615	} 1,613 }	2
2 1 2	2,15			2 1 4	1,613		
				1 3 0	1,607	1,606	1

TABLEAU III₁₀

Dépouillement d'un diagramme de $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
0 0 1	8,88	8,93	100	2 2 0	1,902	1,900	4
1 0 1	4,87	4,88	2	3 0 1	1,897		
0 0 2	4,44	4,45	10	2 2 1	1,860	1,857	5
0 1 1	4,37	4,37	9	1 2 3	1,819	1,810	2
1 1 0	3,80	3,80	8	3 1 0	1,811	1,811	
1 0 2	3,53	-	0	3 0 2	1,779	-	0
1 1 1	3,50	3,50	24	0 0 5	1,776	1,773	5
0 1 2	3,33	3,33	2	3 1 1	1,775		
0 0 3	2,96	-	0	2 0 4	1,765	1,765	4
2 0 0	2,91	2,91	15	2 2 2	1,740	1,746	3
1 1 2	2,89	2,89	38	1 0 5	1,699	1,698	3
2 0 1	2,77	2,77	6	3 1 2	1,677	1,676	7
1 0 3	2,64	2,64	2	0 1 5	1,674		
1 1 3	2,55	2,55	4	2 1 4	1,666	1,663	2
0 2 0	2,51	2,51	4	0 2 4	1,663		
2 0 2	2,43	2,43	4	0 3 1	1,646	-	0
2 1 1	2,42	2,42	4	3 0 3	1,623	1,621	1
0 2 1	2,42	2,41		1 1 5	1,609	1,607	2
1 1 3	2,34	2,34	13	1 3 0	1,610		
1 2 1	2,23	2,22	1	2 2 3	1,600	1,597	3
0 0 4	2,22			1 2 4	1,600		
2 1 2	2,19	2,19	5	1 3 1	1,584	1,581	2
0 2 2	2,19			0 3 2	1,567	-	0
2 0 3	2,07	2,07	6	3 1 3	1,545	1,543	2
1 0 4	2,07			2 0 5	1,516	1,516	2
1 2 2	2,05	2,04	1	3 2 1	1,514		
0 1 4	2,03			1 3 2	1,513	1,511	2
2 1 3	1,919			0 0 6	1,480	-	0
1 1 4	1,917	1,917	8	3 0 4	1,461	1,460	1
0 2 3	1,915			4 0 0	1,456	1,455	2

TARLEAU III₁₁

Dépouillement d'un diagramme de $CdNH_4AsO_4 \cdot H_2O$

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
0 0 1	9,12	9,15	100	2 1 2	2,24	2,23	} I
1 0 1	4,98	4,98	6	0 2 2	2,23	2,22	
0 0 2	4,56	4,55	2	1 0 4	2,13	} 2,12	} 2
0 1 1	4,45	4,45	8	2 0 3	2,12		
1 1 0	3,87	3,87	1	1 2 2	2,08	} 2,08	} I
1 0 2	3,62	-	-	0 1 4	2,08		
1 1 1	3,56	3,56	7	1 1 4	1,964	} 1,960	} I
0 1 2	3,40	3,39	1	2 1 3	1,962		
0 0 3	3,04	-	-	0 2 3	1,954	1,950	} 2
2 0 0	2,97	2,97	7	3 0 1	1,936	} 1,933	
1 1 2	2,95	2,95	19	2 2 0	1,936		} I
2 0 1	2,83	2,82	2	2 2 1	1,894	1,892	
1 0 3	2,70	2,70	2	1 2 3	1,856	1,854	I
0 1 3	2,61	2,61	1	3 1 0	1,847	-	-
0 2 0	2,55	2,55	2	0 0 5	1,823	1,821	} 2
2 0 2	2,49	2,49	} 2	3 0 2	1,817	-	
2 1 1	2,47	2,47		} 2	3 1 1	1,810	-
0 2 1	2,46	2,46	} 6		2 0 4	1,809	1,806
1 1 3	2,39	2,39		} 2	2 2 2	1,782	1,779
0 0 4	2,28	2,28	} 2				
1 2 1	2,27	2,27					

TABLEAU III 15

Dépouillement d'un diagramme de $ZnNH_4PO_4(I)$

h k l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h k l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
1 0 0	8,93	8,96	2	0 0 3	-	2,927	-
0 0 1	-	8,78	-	3 0 $\bar{1}$	-	2,833	-
1 0 $\bar{1}$	6,28	6,29	93	3 0 1	-	2,822	-
1 0 1	6,23	6,25		1 0 $\bar{3}$	2,784	2,788	32
0 1 0	-	5,44	-	1 0 3	2,774	2,777	
1 1 0	4,64	4,65	65	2 1 $\bar{2}$	2,718	2,723	44
0 1 1	-	4,62	-	0 2 0		2,719	
2 0 0	4,48	4,48	31	2 1 2	2,708	2,710	44
0 0 2	4,38	4,39	60	3 1 0	2,614	2,618	
1 1 $\bar{1}$	-	4,11	-	1 2 0	2,598	2,602	44
1 1 1	4,10	4,10	5	0 2 1		2,597	
2 0 $\bar{1}$	-	4,00	-	0 1 3	-	2,577	-
2 0 1	3,976	3,981	12	3 1 $\bar{1}$	-	2,512	-
1 0 $\bar{2}$	-	3,952		3 1 1	-	2,505	-
1 0 2	3,934	3,933	10	1 2 $\bar{1}$	2,496	2,496	29
2 1 0	3,453	3,458		1 2 1		2,494	
0 1 2	3,411	3,416	100	1 1 $\bar{3}$	2,478	2,480	29
2 1 $\bar{1}$	3,220	3,222		3 0 $\bar{2}$		2,477	
2 1 1	3,208	3,212	100	1 1 3	2,471	2,473	3
1 1 $\bar{2}$	3,194	3,197		3 0 2	2,457	2,462	
1 1 2	3,185	3,187	30	2 0 $\bar{3}$		2,457	3
2 0 $\bar{2}$	3,140	3,145		2 0 3	2,439	2,443	
2 0 2	3,122	3,126	8	2 2 0	2,325	2,325	3
3 0 0	2,983	2,987		0 2 2	2,311	2,312	

TABLEAU III 16

Dépouillement d'un diagramme de $ZnNH_4AsO_4$

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	0	0	9,13	9,13	<1
0	0	1	8,95	-	-
1	0	$\bar{1}$	6,42	6,43	} 75
1	0	1	6,37	6,37	
0	1	0	5,63	-	-
1	1	0	4,790	4,790	100
0	1	1	4,764	-	-
2	0	0	4,565	4,565	56
0	0	2	4,476	4,477	100
1	1	$\bar{1}$	4,231	4,228	16
1	1	1	4,217	-	-
2	0	$\bar{1}$	4,079	4,084	3
2	0	1	4,054	-	-
1	0	$\bar{2}$	4,031	-	-
1	0	2	4,007	-	-
2	1	0	3,545	3,545	7
0	1	2	3,503	-	-
2	1	$\bar{1}$	3,303	3,300	} 99
2	1	1	3,289	3,290	
1	1	$\bar{2}$	3,277	3,275	
1	1	2	3,264	3,262	} 38
2	0	$\bar{2}$	3,208	3,206	
2	0	2	3,184	3,182	
3	0	0	3,043	3,040	21
0	0	3	2,984	-	-
3	0	$\bar{1}$	2,888	-	-
3	0	1	2,874	2,871	} 92
1	0	$\bar{3}$	2,843	2,843	
1	0	3	2,830	2,828	
0	2	0	2,814	2,813	} -
2	1	$\bar{2}$	2,787	-	
2	1	2	2,771	-	-
1	2	0	2,689	-	-

rH	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
0	2	1	2,684	-	-
3	1	0	2,677	2,675	84
0	1	3	2,636	-	-
1	2	$\bar{1}$	2,577	-	-
1	2	1	2,574	} 2,572	34
3	1	$\bar{1}$	2,569		
3	1	1	2,560	-	-
1	1	$\bar{3}$	2,537	2,535	} 14
1	1	3	2,528		
3	0	$\bar{2}$	2,526		
3	0	2	2,508	-	-
2	0	$\bar{3}$	2,506	-	-
2	0	3	2,489	2,486	6
2	2	0	2,395	2,393	} 13
0	2	2	2,382	2,380	
2	2	$\bar{1}$	2,316	} 2,313	}
2	2	1	2,311		
1	2	$\bar{2}$	2,307	-	-
3	1	$\bar{2}$	2,304	} 2,301	} 59
1	2	2	2,303		
3	1	2	2,290	} 2,288	
2	1	$\bar{3}$	2,290		
4	0	0	2,282	-	-
2	1	3	2,276	2,275	} -
0	0	4	2,238	2,236	
4	0	$\bar{1}$	2,216	2,213	3
4	0	1	2,207	-	-
1	0	$\bar{4}$	2,177	-	-
1	0	4	2,170	-	-
3	0	$\bar{3}$	2,139	-	-
3	0	3	2,122	-	-
2	2	$\bar{2}$	2,115	} 2,113	} 11
4	1	0	2,115		

TABLEAU III 17

Dépouillement d'un diagramme de $ZnRbPO_4$

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	0	0	8,96	8,96	<1	3	1	0	2,616	2,614	33
0	0	1	8,86	-	-	0	1	3	2,594	-	
1	0	$\bar{1}$	6,32	6,33	8	1	2	0	2,591	2,588	
1	0	1	6,29	6,28		0	2	1	2,589		
0	1	0	5,41	-	-	3	1	$\bar{1}$	2,512	-	-
1	1	0	4,634	-	-	3	1	1	2,505	-	-
0	1	1	4,62	-	-	1	1	$\bar{3}$	2,495	2,493	6
2	0	0	4,481	-	-	1	2	$\bar{1}$	2,488	2,486	
Q	0	2	4,432	4,442	1	1	1	3	2,488		
1	1	$\bar{1}$	4,112	4,109	2	1	2	1	2,486	2,471	
1	1	1	4,102			3	0	$\bar{2}$	2,484		
2	0	$\bar{1}$	4,008	4,008	2	2	0	$\bar{3}$	2,473	2,471	
2	0	1	3,990	-		3	0	2	2,471		
1	0	$\bar{2}$	3,982	3,980	-	2	0	3	2,461	-	-
1	0	2	3,964	-	-	2	2	0	2,317	2,316	7
2	1	0	3,452	3,451	5	0	2	2	2,310	2,310	
0	1	2	3,430	3,431		100	3	1	$\bar{2}$	2,258	-
2	1	$\bar{1}$	3,222	3,219	2		1	$\bar{3}$	2,250	-	-
2	1	1	3,212	3,210	34	3	1	2	2,248	-	-
1	1	$\bar{2}$	3,208	3,206		2	2	$\bar{1}$	2,243	-	-
1	1	2	3,198	3,197	4	4	0	0	2,241	2,240	6
2	0	$\bar{2}$	3,160	3,156		2	2	1	2,240		
2	0	2	3,143	3,141	-	2	1	3	2,240	-	-
3	0	0	2,988	2,986	-	1	2	$\bar{2}$	2,239	-	-
0	0	3	2,955	-	-	1	2	2	2,235	-	-
3	0	$\bar{1}$	2,836	2,834	30	0	0	4	2,216	2,215	8
3	0	1	2,826	2,825		4	0	$\bar{1}$	2,175	2,173	3
1	0	$\bar{3}$	2,811	2,810	30	4	0	1	2,169	-	-
1	0	3	2,802	2,800		1	0	$\bar{4}$	2,154	-	-
2	1	$\bar{2}$	2,729	2,727	4	1	0	4	2,149	2,148	2
2	1	2	2,718	-		3	0	$\bar{3}$	2,107	2,105	4
0	2	0	2,707	2,706	3	0	3	2,095	2,093		

TABLEAU III 18
 Dépouillement d'un diagramme de $ZnRbAsO_4$

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	0	0	9,13	-	-
0	0	1	9,02	-	-
1	0	1	6,42	6,41	43
0	1	0	5,57	-	-
1	1	0	4,75	4,75	4
0	1	1	4,74	-	-
2	0	0	4,57	4,56	3
0	0	2	4,51	4,51	2
1	1	1	4,21	4,20	8
2	0	1	4,07	4,07	2
1	0	2	4,04	-	-
2	1	0	3,531	3,531	7
0	1	2	3,506	-	-
2	1	1	3,289	3,287	100
1	1	2	3,273	3,271	
2	0	2	3,210	3,206	74
3	0	0	3,044	-	-
0	0	3	3,008	-	-
3	0	1	2,884	2,882	32
1	0	3	2,857	2,856	49
0	2	0	2,785	2,782	16
2	1	2	2,781		
3	1	0	2,671	2,669	63
1	2	0	2,664	-	
0	2	1	2,662	2,659	
0	1	3	2,647	2,647	
3	1	1	2,561	-	-

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	2	1	2,555	2,555	5
1	1	3	2,542	2,542	8
3	0	2	2,524	2,524	2
2	0	3	2,512	2,511	
2	2	0	2,378	2,375	2
0	2	2	2,370	2,368	1
2	2	1	2,299	-	-
3	1	2	2,299	-	-
1	2	2	2,294	-	-
2	1	3	2,290	2,289	14
4	0	0	2,283	-	-
0	0	4	2,256	2,255	4
4	0	1	2,213	-	-
1	0	4	2,190	-	-
3	0	3	2,140	2,138	5
4	1	0	2,112	-	-
2	2	2	2,104	2,102	13
0	1	4	2,091	-	-
4	1	1	2,057	2,054	10
3	2	0	2,055		
0	2	3	2,044	-	-
1	1	4	2,038	2,037	12
4	0	2	2,037		
2	0	4	2,023	2,020	
3	2	1	2,004	2,002	
3	1	3	1,997	-	59
1	2	3	1,994	1,993	

TABLEAU III 19
 Dépouillement d'un diagramme de $ZnTiPO_4$

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	0	0	8,87	-	-	1	2	0	2,617	-	-
0	0	1	8,75	-	-	0	2	1	2,614	+	-
1	0	$\bar{1}$	6,26	6,27	4	3	1	0	2,602	2,600	11
1	0	1	6,20	6,21		0	1	3	2,576	-	-
0	1	0	5,48	-	-	1	2	$\bar{1}$	2,510	-	-
1	1	0	4,661	4,667	19	1	2	1	2,506	2,506	<1
0	1	1	4,644	-	-	3	1	$\bar{1}$	2,500	-	-
2	0	0	4,435	4,439	14	3	1	1	2,488	-	-
0	0	2	4,377	4,378		1	1	$\bar{3}$	2,479	-	-
1	1	$\bar{1}$	4,123	-		1	1	3	2,468	-	-
1	1	1	4,106	4,112	-	3	0	$\bar{2}$	2,461	2,460	<1
2	0	$\bar{1}$	3,972	-	-	2	0	$\bar{3}$	2,449	2,447	<1
2	0	1	3,941	3,943	<1	3	0	2	2,439	2,438	<1
1	0	$\bar{2}$	3,940			2	0	3	2,427	2,526	<1
1	0	2	3,910	-	-	2	2	0	2,331	2,329	10
2	1	0	3,447	-	-	0	2	2	2,322	2,321	
0	1	2	3,420	3,422	<1	2	2	$\bar{1}$	2,255	-	-
2	1	$\bar{1}$	3,216	3,220	100	2	2	1	2,249	2,248	2
2	1	1	3,199	3,199		1	2	$\bar{2}$	2,249		
1	1	$\bar{2}$	3,199			3,199					
1	1	2	3,183	3,182	35	3	1	2	2,245	-	-
2	0	$\bar{2}$	3,131	3,131		2	1	$\bar{3}$	2,235	2,233	
2	0	2	3,100	3,101	3	1	2	2,228	-	-	
3	0	0	2,956	2,954	2	2	1	3	2,219	2,217	2
0	0	3	2,918	-	-	4	0	0	2,217		
3	0	$\bar{1}$	2,809	2,808	36	0	0	4	2,189	2,187	5
3	0	1	2,793	2,790		4	0	$\bar{1}$	2,154	-	-
1	0	$\bar{3}$	2,780	2,779		4	0	1	2,145	-	-
1	0	3	2,764	2,763	1	0	$\bar{4}$	2,130	-	-	
0	2	0	2,739	-	-	1	0	4	2,120	-	-
2	1	$\bar{2}$	2,718	2,720	20	3	0	$\bar{3}$	2,087	2,086	5
2	1	2	2,698	-	-						

TABLEAU III 20
 Dépouillement d'un diagramme de $ZnTeAsO_4$

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	0	0	8,97	-	-
0	0	1	8,93	-	-
1	0	$\bar{1}$	6,39	6,40	} <1
1	0	1	6,27	6,27	
0	1	0	5,64	-	-
1	1	0	4,775	} 4,473	} 11
0	1	1	4,770		
2	0	0	4,484	4,481	} 5
0	0	2	4,467	4,467	
1	1	$\bar{1}$	4,229	4,228	} 2
1	1	1	4,194	4,194	
2	0	$\bar{1}$	4,039	4,037	1
1	0	$\bar{2}$	4,029	-	-
2	0	1	3,978	-	-
1	0	2	3,968	-	-
2	1	0	3,510	3,510	<1
0	1	2	3,502	-	-
2	1	$\bar{1}$	3,284	-	-
1	1	$\bar{2}$	3,279	3,277	} 100
2	1	1	3,251	} 3,248	
1	1	2	3,246		
2	0	$\bar{2}$	3,195	3,196	12
2	0	2	3,135	3,135	10
3	0	0	2,990	2,989	1
0	0	3	2,978	-	-
3	0	$\bar{1}$	2,851	2,851	} 46
1	0	$\bar{3}$	2,842	2,839	
0	2	0	2,820	} 2,817	} 46
3	0	1	2,819		
1	0	3	2,810	2,810	
2	1	$\bar{2}$	2,780	2,777	} <1
2	1	2	2,740	2,740	

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	2	0	2,691	} 2,689	} <1
0	2	1	2,690		
3	1	0	2,642	2,641	11
0	1	3	2,633	-	-
1	2	$\bar{1}$	2,580	2,578	<1
1	2	1	2,572	2,570	<1
3	1	$\bar{1}$	2,545	-	-
1	1	$\bar{3}$	2,538	2,541	<1
3	1	1	2,522	-	-
1	1	3	2,519	2,515	<1
3	0	$\bar{2}$	2,507	2,509	<1
2	0	$\bar{3}$	2,503	-	-
3	0	2	2,463	-	-
2	0	3	2,459	2,458	<1
2	2	0	2,388	-	-
0	2	2	2,385	2,383	6
2	2	$\bar{1}$	2,312	} 2,309	} 1
1	2	$\bar{2}$	2,311		
2	2	1	2,301	} 2,299	} 2
1	2	2	2,299		
3	1	$\bar{2}$	2,291	-	
2	1	$\bar{3}$	2,288	2,287	} 6
3	1	2	2,257	} 2,555	
2	1	3	2,254		
4	0	0	2,242	2,240	} 6
0	0	4	2,233	2,231	
4	0	$\bar{1}$	2,185	-	-
1	0	$\bar{4}$	2,177	-	-
4	0	1	2,165	-	-
1	0	4	2,158	-	-
3	0	$\bar{3}$	2,130	2,128	3

TABLEAU III 21

Développement d'un diagramme de $ZnCsAsO_4$

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	0	0	9,37	-	-
0	0	1	9,26	9,26	<1
1	0	1	6,586	6,578	3
0	1	0	5,673	-	-
1	1	0	4,853	-	-
0	1	1	4,837	4,834	3
2	0	0	4,687	4,694	2
0	0	2	4,628	4,627	2
1	1	1	4,298	4,299	3
2	0	1	4,181	-	-
1	0	2	4,150	4,150	1
2	1	0	3,613	-	-
0	1	2	3,586	3,583	2
2	1	1	3,366	3,361	100
1	1	2	3,349	3,344	
2	0	2	3,293	3,289	34
3	0	0	3,125	-	-
0	0	3	3,085	3,083	4
3	0	1	2,960	3,958	44
1	0	3	2,931	2,929	31
2	1	2	2,848	-	-
0	2	0	2,836	2,832	34
3	1	0	2,737	-	-
1	2	1	2,715	-	-
0	2	1	2,712	2,707	29
0	1	3	2,710		
3	1	1	2,625	2,624	2

H	K	L	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1	2	1	2,605	2,601	2
1	1	3	2,604		
3	0	2	2,590	2,587	2
2	0	3	2,577	2,573	
2	2	0	2,427	2,425	4
0	2	2	2,418	2,416	
3	1	2	2,356	2,354	3
2	2	1	2,347	2,343	9
2	1	3	2,346		
4	0	0	2,344	2,342	3
1	2	2	2,342		
0	0	4	2,314	2,312	2
4	0	1	2,272	-	-
1	0	4	2,247	2,246	1
3	0	3	2,195	2,194	10
4	1	0	2,166	-	-
2	2	2	2,149	2,148	6
0	1	4	2,143	2,141	
4	1	1	2,109	2,107	19
3	2	0	2,100	2,100	
4	0	2	2,091	2,088	12
1	1	4	2,089		
0	2	3	2,088	2,088	-
2	0	4	2,075		
3	2	1	2,048	2,046	14
3	1	3	2,048		
1	2	3	2,038	2,037	2

T ABLEAU III₂₂

Dépouillement d'un diagramme de ZnNaPO₄(III)

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
I I 0	5,94	5,95	4	3 0 $\bar{1}$	2,845	2,839	
I I $\bar{2}$	4,696	4,688	33	3 0 I	2,840		
I I 2	4,683			2 2 $\bar{2}$	2,770	2,765	I
I 0 $\bar{3}$	4,404	4,401		2 2 2	2,764		
I 0 3	4,387	4,388	64	I 3 0	2,580	2,587	3
2 0 0	4,340	4,342		0 0 6	2,549	2,544	3I
0 2 0	4,069	4,072	67	3 0 $\bar{3}$	2,521	2,516	
I I $\bar{3}$	3,873	3,867		3 0 3	2,512		54
I I 3	3,862		26	2 0 $\bar{5}$	2,505	2,509	
2 I 0	3,829	3,828		I 3 $\bar{2}$	2,453		
0 0 4	3,824			I 3 2	2,451	2,449	
2 I $\bar{1}$	3,718	3,710	24	I 0 $\bar{6}$	2,449		24
2 I I	3,711			0 2 5	2,445		
0 I 4	3,460	3,456	3	0 I 6	2,427	2,432	
2 I 2	3,419	3,419		3 I $\bar{3}$	2,408	2,403	
I 2 $\bar{2}$	3,321	3,321	I	3 I 3	2,400		
I 2 2	3,318			0 3 3	2,395	2,397	25
I I 4	3,210	3,208	15	2 I $\bar{5}$	2,395		
0 2 3	3,180	3,180		2 I 5	2,386	2,389	
2 I $\bar{3}$	3,067			2 2 $\bar{4}$	2,348		
0 0 5	3,059	3,061	6	I I $\bar{6}$	2,345	2,344	
2 I 3	3,056			2 2 4	2,341		17
I 2 $\bar{3}$	2,988	2,985		I I 6	2,340		
I 2 3	2,984		100	3 2 $\bar{1}$	2,332	2,335	
2 2 0	2,968	2,968		3 2 I	2,329	2,325	
2 2 $\bar{1}$	2,915	2,912		I 3 3	2,307	2,304	
2 2 I	2,912			3 0 4	2,302		25
I 0 $\bar{5}$	2,889	2,883	33	2 3 0	2,300	2,296	
I 0 5	2,882			2 3 $\bar{1}$	2,275	2,272	13
0 I 5	2,863	2,860		2 3 I	2,274		
2 0 4	2,863			3 I 4	2,215	2,215	2
				0 3 4	2,212		

T ABLEAU III 2 3

Dépouillement d'un diagramme de $ZnNaAsO_4$

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
1 1 0	6,05	6,05	4	2 1 5	3,453	2,454	5
1 1 2	4,79	4,79	24	2 2 4	2,395	2,398	} 6
1 0 3	4,52	4,52	} 60	3 2 1	2,385	2,382	
2 0 0	4,48	4,49		1 3 3	2,338	} 2,337	} 19
0 2 0	4,10	4,10	100	2 3 0	2,333		
0 2 1	3,966	} 3,963	} 18	2 3 1	2,307	} 2,307	} 1
1 1 3	3,957			3 2 2	2,306		
2 1 0	3,930	} 3,932	}	2 0 6	2,260	2,256	3
0 0 4	3,925			4 0 0	2,239	} 2,235	} 3
2 1 1	3,812	3,812	16	2 3 2	2,236		
0 2 2	3,634	3,634	1	0 2 6	2,205	2,204	} 17
0 1 4	3,540	3,539	} 3	3 2 3	2,191	2,191	
2 1 2	3,514	3,516		1 3 4	2,176	} 2,175	}
1 2 2	3,367	3,366	5	1 0 7	2,175		
1 1 4	3,292	3,290	11	3 0 5	2,163	} 2,162	} 15
0 2 3	3,227	3,228	3	0 1 7	2,163		
2 1 3	3,142	} 3,144	} 3	4 1 0	2,160		
0 0 5	3,140			4 0 2	2,153	2,151	
1 2 3	3,036	3,037	} 68	4 1 1	2,138	2,138	} 4
2 2 0	3,023	3,025		2 3 3	2,131	2,130	
2 2 1	2,969	} 2,968	}	3 1 5	2,092	2,092	< 1
1 0 5	2,963			4 1 2	2,082	2,081	< 1
2 0 4	2,951	2,952	17	0 4 0	2,050	2,050	7
3 0 1	2,934	} 2,934	}	0 4 1	2,033	2,032	1
0 1 5	2,931			2 3 4	2,005	} 2,005	}
2 2 2	2,822	2,822	< 1	2 0 7	2,005		
3 1 1	2,761	2,768	< 1	3 3 1	1,999	} 1,998	} 1
1 4 2	2,703	2,701	< 1	1 4 0	1,998		
0 0 6	2,616	} 2,614	} 38	4 1 3	1,996		
1 3 0	2,614			2 2 6	1,978	1,977	11
3 0 3	2,593	2,593	55	4 2 0	1,965	} 1,962	} 6
1 3 2	2,480	2,480	} 19	0 0 8	1,962		
3 1 3	2,472	2,471					

TABLEAU III₂₄

Dépouillement d'un diagramme de ZnAgPO₄

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	
I I $\bar{2}$	4,722	4,724	} 6	0 0 6	2,574	} 2,573	33	
I I 2	4,708	4,704		3 0 $\bar{3}$	2,543			2,543
I 0 $\bar{3}$	4,446	4,450	} I4	2 0 $\bar{5}$	2,529	2,529	35	
I 0 3	4,427	4,425		0 I 6	2,454	} 2,453	} 8	
2 0 0	4,378	4,378	9	I 3 $\bar{2}$	2,453			
I I $\bar{3}$	3,900	3,906	} 3	I 3 2	2,451			
I I 3	3,889	3,892		3 I $\bar{3}$	2,427	2,425	} II	
2 I 0	3,853	3,850	3	2 I $\bar{5}$	2,415	2,415		
2 I $\bar{1}$	3,742	3,743	} I3	2 2 $\bar{4}$	2,361	} 2,359	6	
2 I I	3,736	3,734		I I 6	2,360			
I I $\bar{4}$	3,244	} 3,239	8	3 2 $\bar{1}$	2,343	} 2,341	I	
I I 4	3,235			3 2 I	2,341			
2 I $\bar{3}$	3,091	} 3,091	} I0	I 3 $\bar{3}$	2,312	} 2,312	3	
0 0 5	3,089			I 3 3	2,309			
2 I 3	3,079	3,079		2 3 0	2,302	2,303	3	
I 2 $\bar{3}$	2,998	3,000	} I00	2 3 $\bar{1}$	2,278	} 2,278	3	
I 2 3	2,993	2,992		2 3 I	2,276			
2 2 0	2,977	2,975	65	3 I $\bar{4}$	2,242	2,242	I	
2 2 $\bar{1}$	2,925	} 2,921	} 3	2 0 $\bar{6}$	2,223	2,223	2	
2 2 I	2,921			2 3 $\bar{2}$	2,208	2,209	4	
3 0 0	2,919			0 2 6	2,174	2,173	2	
I 0 $\bar{5}$	2,917			3 2 3	2,150	} 2,151	} 8	
I 0 5	2,909	2,910	3	I 3 $\bar{4}$	2,150			
2 0 4	2,890	} 2,886	5	2 I $\bar{6}$	2,144	} 2,143	}	
0 I 5	2,887			I 0 $\bar{7}$	2,142			
3 0 I	2,866	2,864	5	I 0 7	2,137	} 2,135	3	
I I $\bar{5}$	2,745	} 2,742	3	2 I 6	2,137			
I I 5	2,739			4 0 $\bar{2}$	2,108	} 2,107	2	
3 I $\bar{2}$	2,591	2,588	3	I 2 6	2,108			
I 3 0	2,586							

TABLEAU III 25

Dépouillement d'un diagramme de $ZnAgAsO_4$

h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}	h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
I I $\bar{2}$	4,840	4,840	} 10	0 I 5	2,973	2,973	}
I I 2	4,818	4,819		2 0 4	2,964	2,962	
I 0 $\bar{3}$	4,580	4,576	} 8	3 0 $\bar{1}$	2,934	2,934	} I3
I 0 3	4,553	4,553		3 0 I	2,927	2,925	
2 0 0	4,472	} 4,472	2	2 I $\bar{4}$	2,807	} 2,803	}
0 I 3	4,469			3 I 0	2,805		
0 2 0	4,135	4,135	4	2 I 4	2,790	} 2,787	}
I I $\bar{3}$	4,006	} 4,005	}	3 0 2	2,786		
0 2 I	4,002			I 2 $\bar{4}$	2,735	2,737	5
I I 3	3,988	} 3,987	}	0 0 6	2,655	2,657	} 76
0 0 4	3,983			I 3 0	2,634	2,635	
2 I 0	3,934	3,932	5	3 0 $\bar{3}$	2,607	2,609	69
2 I $\bar{1}$	3,824	3,824	} 20	2 0 5	2,587	2,588	100
2 I I	3,814	3,811		0 I 6	2,528	} 2,527	2
I 2 0	3,753	3,752	<I	0 2 5	2,524		
0 I 4	3,588	3,591	<I	I 3 $\bar{2}$	2,503	} 2,503	I3
2 I $\bar{2}$	3,535	3,536	} 2	I 3 2	2,500		
2 I 2	3,519	3,522		} 5	3 I $\bar{3}$	2,486	} 2,484
I 2 $\bar{2}$	3,399	3,398	2 I $\bar{5}$		2,483	} I9	
I I $\bar{4}$	3,337	3,334	} II	3 I 3	2,474		} 2,472
I I 4	3,323	3,323		2 I 5	2,469		
0 2 3	3,263	3,264	<I	I I 6	2,429	2,429	}
2 I $\bar{3}$	3,170	3,171	I5	2 2 $\bar{4}$	2,420	} 2,419	
I 2 $\bar{3}$	3,069	3,071	} 86	3 2 0	2,418		
I 2 3	3,061	3,059		66	3 0 $\bar{4}$	2,394	} 2,392
2 2 0	3,036	3,035	7	3 2 I	2,393		
I 0 $\bar{5}$	3,008	3,008	}	I 3 $\bar{3}$	2,362	2,361	4
I 0 5	2,995	2,996		2 3 0	2,347	2,347	3
2 2 $\bar{1}$	2,985	} 2,984	}				
2 0 $\bar{4}$	2,984						
3 0 0	2,981						

TABLEAU III 26

Dépouillement d'un diagramme de $ZnNH_4PO_4(II)$

h k l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}	h k l	d _{obs.}	d _{cal.}	I _{obs.}
1 0 0	9,16	9,24	2	2 2 2	2,27	2,27	9
1 0 1	6,30	6,33	41	2 1 3 {	2,23	2,23 {	17
1 1 0	-	5,33	-	4 0 1 }		2,23 }	
2 0 0	4,61	4,62	100	3 1 2	2,21	2,21	1
1 1 1	-	4,55	-	0 0 4	2,17	2,17	2
0 0 2	4,33	4,34	37	3 2 0 {	2,11	2,12 {	2
2 0 1	4,06	4,08	31	1 0 4 }		2,11 }	
1 0 2	3,92	3,93	2	3 0 3 }		2,11 }	
2 1 0	3,48	3,49	9	3 2 1	2,06	2,06	1
1 1 2	3,36	3,37	2	4 0 2	2,04	2,04	2
2 1 1	3,23	3,24	45	4 1 0 {	2,01	2,02 {	2
2 0 2	3,16	3,16	56	1 1 4 }		2,01 }	
3 0 0	3,07	3,08	1	2 0 4 {	1,963	1,966 {	4
3 0 1	-	2,90	-	4 1 1 }		1,964 }	
1 0 3	2,76	2,76	9	2 2 3 }		1,962 }	
2 1 2	2,72	2,72	1	3 1 3	1,918	1,919	12
2 2 0	2,66	2,67	64	3 2 2	1,905	1,905	2
3 1 0	2,56	2,56	11	5 0 0	1,846	1,848	1
2 2 1 {	2,55	2,55 {	17	2 1 4	-	1,845	-
1 1 3 }		2,55 }					
3 0 2	2,51	2,51	5	4 1 2	1,829	1,829	1
3 1 1 {	2,45	2,46 {	22	5 0 1 {	1,807	1,808 {	6
2 0 3 }		2,45 }		4 0 3 }		1,806 }	
4 0 0	-	2,31	-	3 3 0	-	1,778	-
				3 0 4	1,774	1,775	2

TABLEAU III 27

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $ZnKPO_4$

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 0 0	15,71	-	-	4 0 2	2,88	-	-
1 1 0	9,07	9,07	< 1	3 3 1	2,85	2,85	3
0 0 1	8,50	-	-	0 0 3	2,83	} 2,82	} < 1
2 0 0	7,85	-	-	5 1 0	2,82		
1 0 1	7,48	-	-	4 2 1	2,80	2,81	< 1
1 1 1	6,20	6,20	20	1 0 3	2,79	-	-
2 1 0	5,94	-	-	3 2 2	2,75	2,75	-
2 0 1	5,77	-	-	1 1 3	2,70	2,70	-
3 0 0	5,24	-	-	5 1 1	2,68	} 2,67	} < 1
2 1 1	4,87	-	-	4 1 2	2,67		
2 2 0	4,53	4,53	19	2 0 3	2,67		
3 0 1	4,46	-	-	6 0 0	2,62	2,62	69
3 1 0	4,36	-	-	4 3 0	2,58	-	-
0 0 2	4,25	4,25	24	2 1 3	2,56	-	-
1 0 2	4,10	-	-	5 0 2	2,53	-	-
2 2 1	4,00	4,00	27	5 2 0	2,51	-	-
4 0 0	3,93	-	-	6 0 1	2,50	2,50	12
3 1 1	3,88	-	-	3 0 3	2,49	-	-
1 1 2	3,85	3,85	2	4 3 1	2,47	2,47	< 1
2 0 2	3,74	-	-	3 3 2	2,46	2,46	5
3 2 0	3,60	3,60	< 1	4 2 2	2,43	-	-
4 0 1	3,56	3,56	< 1	5 2 1	2,41	2,41	9
2 1 2	3,46	-	-	2 2 3	2,40	2,40	15
4 1 0	3,43	3,44	1	6 1 0	2,39	-	-
3 2 1	3,32	-	-	3 1 3	2,38	2,38	1
3 0 2	3,30	3,30	4	5 1 2	2,35	2,35	1
4 1 1	3,18	3,18	42	6 1 1	2,30	} 2,30	} 1
5 0 0	3,14	-	-	4 0 3	2,30		
2 2 2	3,10	3,10	100	4 4 0	2,27	2,27	< 1
3 1 2	3,04	-	-	7 0 0	2,24	-	-
3 3 0	3,02	-	-	6 0 2	2,23	} 2,23	} 2
4 2 0	2,97	-	-	3 2 3	2,23		
5 0 1	2,95	} 2,96	} 3				

TABLEAU III 28

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de ZnKAsO_4

h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}	h k l	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
1 0 0	16,20	-	-	3 3 1	2,93	2,93	2
1 1 0	9,35	9,38	< 1	5 1 0	2,91	2,91	6
0 0 1	8,71	-	-	0 0 3	2,90	-	-
2 0 0	8,10	-	-	4 2 1	2,89	-	-
1 0 1	7,67	-	-	1 0 3	2,86	-	-
1 1 1	6,37	6,35	27	3 2 2	2,83	2,83	< 1
2 1 0	6,12	-	-	1 1 3	2,77	2,77	22
2 0 1	5,93	-	-	5 1 1	2,76	-	-
3 0 0	5,40	-	-	4 1 2	2,74	-	-
2 1 1	5,01	-	-	2 0 3	2,73	-	-
2 2 0	4,68	4,68	61	6 0 0	2,70	2,70	78
3 0 1	4,59	-	-	4 3 0	2,66	2,66	1
3 1 0	4,49	-	-	2 1 3	2,62	2,62	< 1
0 0 2	4,36	4,36	72	5 0 2	2,60	-	-
1 0 2	4,21	-	-	5 2 0	2,59	2,59	2
2 2 1	4,12	4,12	27	6 0 1	2,58	2,58	7
4 0 0	4,05	-	-	3 0 3	2,56	-	-
3 1 1	3,99	3,99	1	4 3 1	2,55	2,55	1
1 1 2	3,95	-	-	3 3 2	2,53	2,53	< 1
2 0 2	3,84	-	-	4 2 2	2,50	2,50	1
3 2 0	3,72	3,72	2	5 2 1	2,49	2,48	11
4 0 1	3,67	3,67	2	6 1 0	2,47	} 2,47 }	22
2 1 2	3,55	3,55	} 2	2 2 3	2,47		
4 1 0	3,54	3,54		3 1 3	2,44	2,44	< 1
3 2 1	3,42	3,42	< 1	5 1 2	2,42	2,42	< 1
3 0 2	3,39	3,39	< 1	6 1 1	2,38	2,38	< 1
4 1 1	3,28	3,27	50	4 0 3	2,36	2,36	< 1
5 0 0	3,24	-	-	4 4 0	2,34	2,34	< 1
2 2 2	3,19	3,19	100	7 0 0	2,31	2,31	< 1
3 1 2	3,13	3,13	1	6 0 2	2,29	} 2,29 }	28
3 3 0	3,12	-	-	3 2 3	2,29		
4 2 0	3,06	3,06	8	4 3 2	2,27	2,27	< 1
5 0 1	3,04	-	-				
4 0 2	2,97	-	-				

T ABLEAU III₂₉

Dépouillement d'un diagramme de ZnH₂PO₄(III)

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}
1 0 1	5,51	5,51	<1	1 1 3	2,277	2,287	28
1 1 0	4,36	4,36	25	2 0 3	2,189	2,189	4
0 0 2	4,03	4,03	100	3 0 2	2,136	2,136	8
1 1 1	3,84	3,84	29	2 2 1	2,106	2,107	} II
1 0 2	3,55	3,55	1	3 1 0	2,096	2,097	
2 0 1	3,42	3,42	1	3 1 1	2,029	2,028	} I3
1 1 2	2,959	2,962	46	0 0 4	2,013	2,013	
2 1 0	2,858	2,860	5	2 1 3	1,956	1,957	1
2 0 2	2,756	2,756	1	2 2 2	1,918	1,918	9
3 0 0	2,519	2,520	33	3 1 2	1,860	1,860	1
3 0 1	2,404	2,403	9	4 0 1	1,840	} 1,839	} 3
2 1 2	2,330	2,329	2	3 0 3	1,837		
				1 1 2	1,828		

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	h k l	d _{cal}	d _{obs}	I _{obs}	
0 1 0	12,95	12,95	32	1 $\bar{3}$ 1	3,768	3,770	15	
1 0 0	8,18	8,18	29	$\bar{2}$ 0 2	3,731	3,729	4	
0 0 1	7,78	7,76	59	2 1 0	3,685	3,685	32	
1 $\bar{1}$ 0	7,67	7,67	79	2 1 $\bar{2}$	3,659	-	-	
0 $\bar{1}$ 1	7,67			$\bar{1}$ 3 1	3,620	3,624	100	
$\bar{1}$ 0 1	7,46	7,46	16	2 2 $\bar{1}$	3,583	3,583	8	
1 1 1	6,69	6,69	19	1 3 0	3,526	3,527	11	
0 2 0	6,47	6,47	5	$\bar{2}$ 1 2	3,516	-	-	
1 1 0	6,34	6,34	17	0 1 2	3,469	3,470		
$\bar{1}$ 1 1	6,26	6,27	7	1 3 $\bar{2}$	3,398	3,396	6	
0 1 1	5,98	5,98	4	0 3 1	3,396			
0 $\bar{2}$ 1	5,83	5,83	39	0 $\bar{3}$ 2	3,392	-	-	
1 $\bar{2}$ 0	5,68	5,69	16	1 2 1	3,376	-	-	
1 2 $\bar{1}$	5,08	5,08	17	2 2 $\bar{2}$	3,343	3,345	31	
1 $\bar{1}$ 1	4,90	4,90	15	2 $\bar{3}$ 0	3,335	-	-	
$\bar{1}$ 2 1	4,72	4,71	54	0 $\bar{4}$ 1	3,332	-	-	
1 0 1	4,71			$\bar{1}$ 2 2	3,297	3,299	7	
1 2 0	4,63	4,63	10	1 $\bar{4}$ 0	3,250	3,250	26	
$\bar{2}$ 0 1	4,50	-	-	0 4 0	3,236	-	-	
1 $\bar{2}$ 1	4,47	-	-	$\bar{2}$ 3 1	3,230	3,228	29	
0 2 1	4,41	4,41	17	2 $\bar{1}$ 1	3,228			
$\bar{2}$ 1 1	4,35	4,35	16	1 $\bar{1}$ 2	3,175	-	-	
1 1 $\bar{2}$	4,35			2 2 0	3,172	3,172	10	
0 3 0	4,31	4,31	22	2 $\bar{2}$ 1	3,154	3,153	20	
0 $\bar{3}$ 1	4,31			$\bar{2}$ 2 2	3,132	-	-	
$\bar{1}$ 0 2	4,30			1 $\bar{2}$ 2	3,128	3,128	52	
1 $\bar{3}$ 0	4,19	4,20	9	1 $\bar{4}$ 1	3,119	-	-	
2 1 $\bar{1}$	4,16	-	-	2 0 1	3,110	3,110	19	
2 $\bar{1}$ 0	4,15	-	-	1 4 $\bar{1}$	3,054	3,053		
2 0 0	4,09	4,09	3	1 0 2	3,041	3,041	6	
1 1 1	4,07	4,07	3	$\bar{3}$ 1 1	3,013	3,010	5	
0 $\bar{1}$ 2	4,04	-	-	2 3 $\bar{1}$	3,013			
1 2 $\bar{2}$	3,959	-	-	$\bar{3}$ 0 1	3,008			
0 0 2	3,888	-	-	0 2 2	2,989	2,988	4	
1 3 $\bar{1}$	3,863	-	-	2 3 $\bar{2}$	2,934	2,934	20	
$\bar{1}$ 1 2	3,862	-	-	1 1 $\bar{3}$	2,928	2,928	13	
2 $\bar{2}$ 0	3,837	3,834	64	2 $\bar{3}$ 1	2,923	2,923	13	
0 $\bar{2}$ 2	3,834			1 $\bar{3}$ 2	2,922			
$\bar{2}$ 2 1	3,824	-	-	0 $\bar{4}$ 2	2,915	2,915	13	

TABLEAU IV 1

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0 0 1	12,2		0	0 2 1	2,696	2,695	2
0 0 2	6,10	6,10	23	3 1 3	2,564	2,564	8
2 0 1	4,83		0	0 2 2	2,518	} 2,517	4
1 1 0	4,75		0	3 1 1	2,516		
1 1 1	4,66	} 4,67	18	2 0 5	2,467		0
2 0 0	4,66			0	0 0 5	2,440	
2 0 2	4,34	4,35	36	4 0 1	2,418		0
1 1 1	4,23	4,23	} 100	4 0 2	2,416	} 2,412	} 12
0 0 3	4,07			1 1 4	2,414		
1 1 2	4,04	4,05		2 2 1	2,399	2,398	} 10
2 0 1	3,993		0	2 2 0	2,377	2,376	
2 0 3	3,611		0	2 2 2	2,332	} 2,331	} 2
1 1 2	3,513		0	3 1 4	2,330		
1 1 3	3,337	3,339	30	4 0 0	2,330		0
2 0 2	3,283	3,283	20	4 0 3	2,325		0
0 0 4	3,050	3,053	< 1	1 1 5	2,311	2,309	5
2 0 4	2,965	2,963	41	0 2 3	2,286		0
1 1 3	2,892	2,890	55	3 1 2	2,276		0
3 1 1	2,793	2,792	98	2 0 4	2,275		0
0 2 0	2,764	2,764	47	2 2 1	2,273	2,271	7
1 1 4	2,754		0	2 2 3	2,195	2,195	3
3 1 2	2,738		0	4 0 1	2,178		0
2 0 3	2,708		0	4 0 4	2,171	2,170	19
3 1 0	2,708		0	2 2 2	2,114	2,112	31

TABLEAU IV 2

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $\text{CdK}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 0 0	9,40	9,42	100	1 2 2	3,804	3,808	< 1
0 0 1	9,02		0	2 2 0	3,623		0
1 0 1	8,97		0	2 0 1	3,538	} 3,533	} 1
1 1 0	7,24		0	0 2 2	3,533		
0 1 1	7,06	} 7,05	< 1	3 0 1	3,524		
1 1 1	7,04			2 2 2	3,521		
0 2 0	5,68	5,68	< 1	2 3 0	3,514	3,514	
1 0 1	5,36		0	0 3 1	3,493	} 3,491	} 2
2 0 1	5,33		0	1 3 1	3,490		
1 0 2	5,12	5,12	< 1	1 0 2	3,474	3,477	
1 2 0	4,86		0	3 0 2	3,453	3,454	
1 1 1	4,85		0	2 1 1	3,378	3,381	3
2 1 1	4,83		0	3 1 1	3,366		0
0 2 1	4,81	} 4,81	} 4	1 0 3	3,363		0
1 2 1	4,80					2 0 3	3,355
2 0 0	4,70	4,71	} 16	1 1 2	3,323	} 3,323	} 1
1 1 2	4,67	4,66			3 1 2		
0 0 2	4,51		0	1 1 3	3,225	} 3,226	} 1
2 0 2	4,48	4,48	< 1	2 1 3	3,218		
2 1 0	4,34	4,34	0	3 0 0	3,135		0
0 1 2	4,19		0	1 3 1	3,094		0
2 1 2	4,17	4,17	< 1	2 3 1	3,089		0
1 2 1	3,900	} 3,892	} 2	1 3 2	3,046	} 3,045	} 1
2 2 1	3,889						

TABLEAU IV.4

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $\text{ZnNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.on a ici $(h \ k \ l) = (h \ k \ l) + (\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l})$.

$h \ k \ l$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$	$h \ k \ l$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 0 1	10,46	10,51	100	2 2 0	3,934	3,936	12
1 1 0	7,85	7,87	10	0 2 2		3,912	0
0 1 1		7,82	0	2 2 1	3,802	3,802	8
2 0 0		7,51	0	1 2 2	3,789	3,786	8
0 0 2	7,32	7,35	33	3 1 2		3,778	0
1 1 1	6,92	6,94	32	4 0 0	3,758	3,757	13
2 1 0	5,82	5,83	14	2 1 3		3,752	0
0 1 2		5,75	0	0 0 4		3,676	0
2 1 1	5,42	5,42	7	3 0 3	3,506	3,503	19
1 1 2	5,36	5,37	9	4 1 0		3,481	0
2 0 2	5,25	5,25	2	2 2 2		3,470	0
3 0 1	4,74	4,74	11	0 1 4		3,416	0
1 0 3	4,66	4,66	4	3 2 0	3,395	3,396	10
0 2 0	4,62	4,62	5	4 1 1		3,387	0
2 1 2	4,56	4,57	6	0 2 3	3,363	3,362	7
1 2 0		4,42		4 0 2		3,346	0
0 2 1	4,41	4,41	10	1 1 4	3,330	3,331	24
3 1 0		4,40		3 2 1	3,311	3,309	8
0 1 3		4,33	0	2 0 4		3,302	0
1 2 1	4,23	4,23	2	1 2 3	3,281	3,281	24
3 1 1	4,22	4,22		3 1 3		3,276	0
1 1 3	4,16	4,16	4	4 1 2	3,145	3,146	9

TABLEAU IV.5

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $\text{CdNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

$h \ k \ l$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$	$h \ k \ l$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$
1 0 1	10,93	10,97	100	0 2 2	3,951	3,946	1
1 1 0	7,93	7,95	1	2 2 1		3,838	0
0 1 1		7,89	0	1 2 2		3,819	0
2 0 0		7,57	0	3 1 2	3,806	3,806	7
0 0 2	7,37	7,38	38	4 0 0		3,787	0
1 1 1	6,98	7,00	9	2 1 3	3,778	3,775	10
2 1 0	5,88	5,88	5	0 0 4	3,693	3,692	2
0 1 2		5,79	0	3 0 3	3,523	3,525	24
2 1 1	5,45	5,46	7	4 1 0		3,510	0
1 1 2	5,41	5,41	4	2 2 2		3,500	0
2 0 2	5,28	5,29	7	0 1 4		3,433	0
3 0 1	4,78	4,78	6	3 2 0		3,428	0
1 0 3	4,67	4,68	12	4 1 1	3,415	3,415	11
0 2 0		4,67		0 2 3		3,387	0
2 1 2	4,60	4,60	2	4 0 2		3,370	0
1 2 0		4,46		1 1 4	3,348	3,348	16
0 2 1	4,45	4,45	6	3 2 1		3,339	0
3 1 0		4,44		2 0 4	3,314	3,318	8
0 1 3		4,35	0	1 2 3		3,306	0
1 2 1	4,27	4,27	2	3 1 3		3,298	0
3 1 1		4,29	0	4 1 2	3,171	3,170	9
1 1 3	4,18	4,18	2	2 1 4	3,129	3,127	5
2 2 0	3,978	3,975	5				

TABLEAU V3

Dépouillement d'un diagramme de diffraction du trimétaphosphate
de zinc-thallium $ZnTl_4(P_3O_9)_2$.

<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>
0 0 2	9,81	9,86	12	2 1 2	2,295	2,294	2
1 0 0	6,25	6,29	6	1 0 8	2,283	2,283	9
1 0 1	5,95	5,98	13	2 0 6	2,259	2,258	11
1 0 2	5,37		0	2 1 3	2,221		0
0 0 4	4,91	4,91	26	2 1 4	2,127	2,127	2
1 0 3	4,52	4,54	2	2 0 7	2,086		0
1 0 4	3,858	3,865	2	3 0 0	2,082	2,082	20
1 1 0	3,607	3,610	78	3 0 1	2,071		0
1 1 2	3,385	3,390	33	1 0 9	2,059	2,058	10
1 0 5	3,323	3,330	69	3 0 2	2,037	2,036	
0 0 6	3,271	3,276	4	1 1 8	2,028	2,027	
2 0 0	3,123		0	2 1 5	2,023	2,022	
2 0 1	3,085	3,089	26	3 0 3	1,984		0
2 0 2	2,976		0	0 0 10	1,963	1,963	1
1 1 4	2,906	2,909	100	2 0 8	1,929	1,928	
1 0 6	2,896		0	3 0 4	1,917	1,916	
2 0 3	2,819	2,822	3	2 1 6	1,914		0
2 0 4	2,635		0	1 0 10	1,872	1,872	4
1 0 7	2,558	2,559	3	3 0 5	1,866		0
0 0 8	2,453		0	2 1 7	1,839		0
2 0 5	2,444	2,445	18	2 2 0	1,803	1,803	12
1 1 6	2,423		0	2 0 9	1,788	1,787	10
2 1 0	2,361		0				
2 1 1	2,344	2,345	19				

TABLEAU V4

Dépouillement d'un diagramme de $CdTe_4(PO_3)_6$

<i>h k l</i>	<i>d_{cal}</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{cal}</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>I_{obs}</i>
0 0 2	9,91	9,97	9	2 1 1	2,379	2,379	20
1 0 0	6,34	-	-	2 1 2	2,329	-	-
1 0 1	6,04	6,06	11	1 0 8	2,306	2,305	3
1 0 2	5,34	5,35	3	2 0 6	2,286	2,286	3
0 0 4	4,95	4,96	38	2 1 3	2,252	-	-
1 0 3	4,57	4,58	2	2 1 4	2,157	-	-
1 0 4	3,903	3,908	8	3 0 0	2,113		
1 1 0	3,660	3,665	73	2 0 7	2,111	2,112	22
1 1 2	3,433	3,438	25	3 0 1	2,101	-	-
1 0 5	3,360	3,363	79	1 0 9	2,079	2,079	11
0 0 6	3,302	3,304	7	3 0 2	2,067	2,067	
2 0 0	3,170	-	-	1 1 8	2,051		
2 0 1	3,130	3,132	24	2 1 5	2,050	2,050	28
2 0 2	3,019	-	-	3 0 3	2,013	-	-
1 1 4	2,943	2,945	100	0 0 10	1,981	1,979	4
1 0 6	2,928	-	-	2 0 8	1,951	-	-
2 0 3	2,857	2,856	4	3 0 4	1,944	1,942	28
2 0 4	2,670	-	-	2 1 6	1,939	-	-
1 0 7	2,584	2,584	3	1 0 10	1,891	1,890	5
0 0 8	2,476			3 0 5	1,864	-	-
2 0 5	2,475	2,477	22	2 2 0	1,830	1,829	11
1 1 6	2,452	-	-	2 1 7	1,829		
2 1 0	2,396	-	-	2 0 9	1,808	1,806	17

TABLEAU V₅
Diagramme de poudre de CdNe₄(PO₃)₆

H	K	L	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
0	0	2	7,07	7,08	100
1	1	0	6,79	6,79	
2	0	0	6,51	6,51	5
1	1	1̄	6,21	6,22	5
1	1	1	6,03	-	-
1	1	2̄	4,99	4,98	11
2	0	2̄	4,97		
1	1	2	4,80	-	-
2	0	2	4,62	4,62	57
0	2	0	3,976	-	-
1	1	3̄	3,945	3,942	9
0	2	1	3,828	3,831	21
3	1	0	3,808	3,807	
1	1	3	3,805		
3	1	1̄	3,738	3,739	14
3	1	1	3,619	3,618	<1
0	0	4	3,537	-	-
0	2	2	3,466	-	-
3	1	2̄	3,448	3,447	7
2	2	0	3,393	-	-
2	2	1̄	3,328	3,328	2
2	2	1	3,271	3,270	4
3	1	2	3,266		
4	0	0	3,253	3,257	8
2	0	4̄	3,209	3,206	
1	1	4̄	3,187	-	-
2	2	2̄	3,106	-	-
1	1	4	3,088	-	-
3	1	3̄	3,061	-	-
4	0	2̄	3,042	3,040	75
0	2	3	3,040		
2	0	4	3,016	3,014	
2	2	2	3,014		

H	K	L	d _{cal.}	d _{obs.}	I _{obs.}
4	0	2	2,876	2,873	100
3	1	3	2,873		
2	2	3̄	2,806	2,806	5
2	2	3	2,705	-	-
3	1	4̄	2,680	-	-
1	1	5	2,648	-	-
0	2	4	2,643	-	-
1	3	0	2,597	2,598	5
1	1	5	2,577	-	-
1	3	1̄	2,561	-	-
1	3	1	2,548	2,547	5
4	2	0	2,518	-	-
3	1	4	2,512	-	-
4	2	1̄	2,504	2,502	23
2	2	4̄	2,497	-	-
4	0	4̄	2,488	2,485	10
5	1	0	2,473	-	
5	1	1̄	2,466	2,467	14
4	2	1	2,455	2,453	
1	3	2̄	2,450		
1	3	2	2,427	2,426	5
4	2	2̄	2,416	-	-
5	1	1	2,408	-	-
2	2	4	2,403	-	-
5	1	2̄	2,388	-	-
0	0	6	2,358	2,355	16
3	1	5̄	2,345	-	-
4	2	2	2,330	-	-
4	0	4	2,311	-	-
0	2	5	2,305	2,303	6
1	3	3̄	2,289	-	-
5	1	2	2,285	-	-
4	2	3̄	2,276	-	-

TABLEAU V6

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $\text{CdK}_2(\text{PO}_3)_4$.

$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 0	8,397	8,400	100	2 1 $\bar{2}$	3,363	—	
0 0 1	7,617	—		1 2 $\bar{2}$	3,317	—	
1 0 $\bar{1}$	6,960	—		0 2 2	3,290	—	
0 1 1	6,580	—		1 1 2	3,280	3,277	99
0 2 0	6,532	6,528	14,5	2 3 $\bar{1}$	3,272	—	
1 1 $\bar{1}$	6,143	6,148	12,5	0 4 0	3,266	3,265	
1 0 1	5,728	—		3 2 0	3,189	3,187	4
1 2 0	5,611	5,616	2	3 2 $\bar{1}$	3,149	—	
2 0 0	5,480	5,484	2	1 4 0	3,130	3,126	
1 1 1	5,246	5,242	23	2 2 $\bar{2}$	3,071	3,068	8
2 1 0	5,054	—		3 0 1	3,058	—	
0 2 1	4,959	4,961	4	1 2 2	3,008	—	
1 2 $\bar{1}$	4,763	—		0 4 1	3,002	2,999	6
2 1 $\bar{1}$	4,635	4,636	2,5	3 1 1	2,978	2,972	3
1 2 1	4,307	4,302	6	2 3 1	2,973	—	
2 2 0	4,199	—		1 4 $\bar{1}$	2,957	—	
2 3 0	4,047	4,045	3,5	1 3 $\bar{2}$	2,885	2,879	51
2 2 $\bar{1}$	3,949	3,946	55	3 1 $\bar{2}$	2,884	—	
2 1 1	3,886	—		0 3 2	2,867	—	
0 0 2	3,808	3,804	5	2 0 2	2,864	2,857	42,5
0 3 1	3,781	—	1	1 4 1	2,837	—	
1 1 $\bar{2}$	3,694	3,694	53	2 4 0	2,806	—	
1 3 $\bar{1}$	3,692	—		3 3 0	2,799	2,797	66
0 1 2	3,656	—		2 1 2	2,797	—	
3 0 $\bar{1}$	3,594	3,597	3,5	3 3 $\bar{1}$	2,772	2,770	8,5
3 1 0	3,519	3,513	12,5	3 2 1	2,770	—	
2 0 $\bar{2}$	3,480	—		4 0 0	2,740	2,739	3
1 3 1	3,467	—		2 4 1	2,727	2,727	8,5
3 1 $\bar{1}$	3,466	3,461	76,5	2 3 $\bar{2}$	2,719	—	
2 2 1	3,454	3,453		4 1 1	2,706	2,705	
2 3 0	3,409	—		3 2 $\bar{2}$	2,694	—	

TABLEAU V7

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $\text{CdRb}_2(\text{PO}_3)_4$.

$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 0	8,509	8,522	47	1 2 $\bar{2}$	3,354	—	
1 0 $\bar{1}$	7,052	—		0 2 2	3,325	—	
0 1 1	6,650	—		1 1 2	3,316	—	
0 2 0	6,595	6,591	12	2 3 $\bar{1}$	3,311	3,311	75
1 1 $\bar{1}$	6,219	6,215	25	0 4 0	3,298	3,295	
1 0 1	5,797	—		3 2 0	3,235	3,230	10
1 2 0	5,675	—		3 2 $\bar{1}$	3,195	—	
2 0 0	5,568	—		1 4 0	3,162	3,150	4
1 1 1	5,307	5,309	5	2 2 $\bar{2}$	3,110	—	
2 1 0	5,130	—		3 0 1	3,102	3,106	9
0 2 1	5,009	5,003	21	1 2 2	3,041	—	
1 2 $\bar{1}$	4,817	—		0 4 1	3,031	3,029	5
2 1 $\bar{1}$	4,702	—		3 1 1	3,020	—	
1 2 1	4,354	4,347	5	2 3 1	3,008	3,001	5
2 2 0	4,255	—		1 4 $\bar{1}$	2,987	—	
1 3 0	4,090	—		3 1 $\bar{2}$	2,925	—	
2 2 $\bar{1}$	4,001	3,999	15	1 3 2	2,916	2,914	87
2 1 1	3,937	—		2 0 2	2,899	2,895	74,5
0 0 2	3,850	3,846	5	0 3 2	2,896	—	
0 3 1	3,818	—		1 4 1	2,866	—	
1 1 $\bar{2}$	3,736	3,730	100	2 4 0	2,837	—	
1 3 1	3,731	—		3 3 0	2,836	2,834	73
0 1 2	3,696	—		2 1 2	2,831	—	
3 0 $\bar{1}$	3,652	3,653	6	3 3 $\bar{1}$	2,809	—	
3 1 0	3,573	3,572	47	3 2 1	2,807	2,804	21
2 0 $\bar{2}$	3,526	—		4 0 0	2,784	2,781	15
3 1 1	3,520	3,516		2 4 $\bar{1}$	2,758	—	
1 3 1	3,503	3,496	87	2 3 $\bar{2}$	2,751	2,755	10
2 2 1	3,497	—		4 1 $\bar{1}$	2,749	—	
2 3 0	3,451	—		3 2 $\bar{2}$	2,731	—	
2 1 $\bar{2}$	3,407	—		4 1 0	2,724	—	

TABLEAU V8

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $\text{CdCs}_2(\text{PO}_3)_4$.

h, k, l	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	h, k, l	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 0	8,69	8,69	4	3 0 $\bar{1}$	3,735	3,731	<1
1 0 $\bar{1}$	7,19	—	—	3 1 0	3,653	3,653	15
0 1 1	6,77	—	—	3 1 $\bar{1}$	3,599	3,596	59
0 2 0	6,72	6,73	<1	2 0 $\bar{2}$	3,597		
1 1 $\bar{1}$	6,34	6,34	12	1 3 1	3,569	3,568	—
1 0 1	5,91	—	—	2 2 1	3,567		
1 2 0	5,79	—	—	2 3 0	3,521	—	—
2 0 0	5,69	—	—	2 1 $\bar{2}$	3,475	—	—
1 1 1	5,41	5,42	<1	1 2 $\bar{2}$	3,417	—	—
2 1 0	5,24	—	—	0 2 2	3,385	3,383	39
0 2 1	5,10	5,10	22	2 3 $\bar{1}$	3,378		
1 2 $\bar{1}$	4,91	—	—	1 1 2	3,377	—	—
2 1 $\bar{1}$	4,80	—	—	0 4 0	3,359	3,361	<1
1 2 1	4,44	4,43	<1	3 2 0	3,305	3,305	<1
2 2 0	4,34	4,33	<1	3 2 $\bar{1}$	3,265	3,264	<1
1 3 0	4,17	4,17	<1	1 4 0	3,222	3,220	<1
2 2 $\bar{1}$	4,08	4,08	<1	2 2 $\bar{2}$	3,171	3,173	<1
2 1 1	4,02	—	—	3 0 1	3,168		
0 0 2	3,919	—	—	1 2 2	3,096	—	—
0 3 1	3,889	—	—	0 4 1	3,088	3,090	<1
1 1 $\bar{2}$	3,806	3,808	51	3 1 1	3,083	—	—
1 3 $\bar{1}$	3,802			—	—	2 3 1	3,067
0 1 2	3,762	—	—				

TABLEAU V9

Dépouillement d'un diagramme de diffraction du polyphosphate de zinc-rubidium $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$.

$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$h k l$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 0	8,33	8,36	22	2 2 $\bar{2}$	3,056	3,055	27
1 0 $\bar{1}$	6,95	—	0	3 0 1	3,054		
0 1 1	6,52	—	0	1 2 2	2,983	—	0
0 2 0	6,41	6,39	13	3 1 1	2,971	2,968	2
1 1 $\bar{1}$	6,11	6,11	17	0 4 1	2,951		
1 0 1	5,70	—	0	2 3 1	2,943	2,944	0
1 2 0	5,53	—	0	1 4 $\bar{1}$	2,910		
2 0 0	5,49	—	0	3 1 $\bar{2}$	2,883	2,882	25
1 1 1	5,21	—	0	1 3 $\bar{2}$	2,855		
2 1 0	5,04	—	0	2 0 2	2,851	2,856	52
0 2 1	4,89	4,89	3	0 3 2	2,835		
1 2 $\bar{1}$	4,71	—	0	1 4 1	2,793	—	0
2 1 $\bar{1}$	4,63	—	0	2 1 2	2,783	—	0
1 2 1	4,26	—	0	3 3 0	2,779	2,779	76
2 2 0	4,17	4,17	6	2 4 0	2,767		
1 3 0	3,981	3,983	5	3 2 1	2,757	—	0
2 2 $\bar{1}$	3,925	3,925	2	3 3 $\bar{1}$	2,754	2,753	32
2 1 1	3,870	—	0	4 0 0	2,744		
0 0 2	3,789	—	0	4 1 $\bar{1}$	2,709	—	0
0 3 1	3,721	—	0	2 3 $\bar{2}$	2,697	—	0
1 1 $\bar{2}$	3,677	3,680	45	2 4 $\bar{1}$	2,692	2,691	6
1 3 $\bar{1}$	3,640	—	0	3 2 $\bar{2}$	2,678		
0 1 2	3,634	3,633	3	4 1 0	2,683	2,684	2
3 0 1	3,603	3,608	3	1 3 2	2,646		
3 1 0	3,518	3,519	27	2 2 2	2,605	—	0
2 0 $\bar{2}$	3,477	3,475	49	1 0 $\bar{3}$	2,583	—	0
3 1 $\bar{1}$	3,468	3,467		4 2 $\bar{1}$	2,544	2,545	3
2 2 1	3,429	3,431	28	1 1 $\bar{3}$	2,532		
1 3 1	3,419	3,421		4 2 0	2,522	—	0
2 3 0	3,371	—	0	2 4 1	2,515	—	0
2 1 $\bar{2}$	3,355	3,357	2	1 5 0	2,496	—	0
1 2 $\bar{2}$	3,293	—	0	3 3 1	2,484	2,483	28
0 2 2	3,262	3,262	2	4 0 $\bar{2}$	2,483		
1 1 2	3,260	—	—	0 1 3	2,478	—	0
2 3 $\bar{1}$	3,238	3,237	100	1 4 $\bar{2}$	2,460	—	0
0 4 0	3,204	3,201		2 1 3	2,456	2,455	1
3 2 0	3,177	3,179	0 4 2	2,447	2,448		
3 2 $\bar{1}$	3,140	—	0	4 1 $\bar{2}$		2,437	2,439
1 4 0	3,076	3,077	2	3 3 $\bar{2}$	2,433	2,435	

TABLEAU V10— Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $ZnK_2(PO_3)_4$.

<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	
1 1 0	8,21	8,25	100	}	3 3 $\bar{1}$	2,717	}	25
0 2 0	6,27	6,30	18		2 4 0	2,716		
1 1 $\bar{1}$	6,05	—	—	4 0 0	2,716	}	7	
2 0 0	5,43	—	—	2 4 $\bar{1}$	2,646			
1 1 1	5,14	5,15	18	1 3 2	2,606	—	—	
0 2 1	4,81	—	—	2 2 2	2,570	—	—	
2 2 0	4,11	4,11	4	}	4 2 $\bar{1}$	2,518	}	2
1 3 0	3,903	—	—		1 1 $\bar{3}$	2,508		
2 2 $\bar{1}$	3,876	3,880	32	4 2 0	2,492	—	—	
0 0 2	3,750	3,752	7	}	2 4 1	2,470	}	4
1 1 $\bar{2}$	3,642	3,646	}		4 0 2	2,465		
1 3 $\bar{1}$	3,577	3,581		41	3 3 1	2,447	}	2
3 1 0	3,479	3,484	3	1 5 0	2,445			
2 0 $\bar{2}$	3,451	3,453	}	0 4 2	2,406	}	6	
3 1 $\bar{1}$	3,438	3,439		37	3 3 2			2,404
2 2 1	3,379	—	—	1 5 $\bar{1}$	2,358	2,356	4	
1 3 1	3,358	3,360	15	3 1 2	2,323	—	—	
}	1 1 2	3,220	}	0 2 3	2,323	—	—	
	0 2 2	3,219		16	2 4 $\bar{2}$	2,321	2,319	3
0 4 0	3,136	3,138	73	2 2 $\bar{3}$	2,308	—	—	
2 2 $\bar{2}$	3,024	3,025	37	}	4 2 $\bar{2}$	2,294	}	4
3 1 1	2,934	—	—		1 5 1	2,292		
0 4 1	2,894	2,896	5	1 1 3	2,291	—	—	
3 1 $\bar{2}$	2,861	2,862	16	3 1 $\bar{3}$	2,263	—	—	
}	2 0 2	2,817	}	4 2 1	2,237	2,236	1	
	1 3 2	2,815		26	5 1 $\bar{1}$	2,184	}	1
3 3 0	2,737	2,735	23	1 2 $\bar{3}$	2,183			

TABLEAU V11

Dépouillement d'un diagramme de diffraction du polyphosphate de zinc-thallium $ZnTl_2(PO_3)_4$.

<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	
1 1 0	8,35	8,38	7	2 2 2	2,593	—	0	
0 2 0	6,41	6,42	2	4 2 $\bar{1}$	2,556	2,557	2	
1 1 $\bar{1}$	6,13	6,14	19	1 1 $\bar{3}$	2,528	}	18	
2 0 0	5,50	5,51	7	4 2 0	2,527			
1 1 1	5,19	5,19	21	2 4 1	2,512	—	0	
0 2 1	4,89	4,89	24	4 0 $\bar{2}$	2,498	}	20	
2 2 0	4,17	—	0	1 5 0	2,497			
1 3 0	3,984	3,990	16	3 3 1	2,480	2,480	3	
2 2 $\bar{1}$	3,941	3,945	17	0 4 2	2,443	}	10	
0 0 2	3,774	3,779	4	3 3 $\bar{2}$	2,442			
1 1 $\bar{2}$	3,676	3,680	18	1 5 $\bar{1}$	2,407	2,406	3	
1 3 $\bar{1}$	3,645	3,648	100	2 4 $\bar{2}$	2,360	2,360	7	
3 1 0	3,524	3,527	45	0 2 3	2,342	}	23	
2 0 $\bar{2}$	3,489	}	92	3 1 2	2,342			
3 1 $\bar{1}$	3,488			3,490	52	1 5 1	2,337	}
2 1 1	3,420	3,418	5	2 2 $\bar{3}$	2,333	2,334		
1 3 1	3,413	3,416	0	4 2 $\bar{2}$	2,328	—	—	
0 2 2	3,263	—	0	1 1 3	2,306	2,305	5	
1 1 2	3,243	3,244	5	3 1 3	2,289	2,288	8	
0 4 0	3,205	3,208	75	4 2 1	2,263	2,261	11	
2 2 $\bar{2}$	3,064	3,067	2	5 1 $\bar{1}$	2,214	2,213	}	5
3 1 1	2,963	—	0	1 3 3	2,208	2,208		
0 4 1	2,950	—	0	5 1 0	2,168	—	0	
3 1 $\bar{2}$	2,899	2,898	18	0 6 0	2,137	—	0	
1 3 $\bar{2}$	2,855	2,854	36	1 5 $\bar{2}$	2,132	2,131	}	16
2 0 2	2,835	2,833	20	2 4 2	2,124	2,123		
3 3 0	2,782	2,782	59	4 4 $\bar{1}$	2,103	—	0	
2 4 0	2,769	—	0	3 5 0	2,101	2,101	}	36
3 3 $\bar{1}$	2,764	2,763	23	3 5 $\bar{1}$	2,093	2,094		
4 0 0	2,749	2,748	80	4 4 0	2,087	—	—	
2 4 $\bar{1}$	2,698	2,700	6	5 1 $\bar{2}$	2,084	2,085	—	
1 3 2	2,637	2,637	1					

TABLEAU V12

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $CdTi_2(PO_3)_4$.

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}
1 1 0...	8,52	8,52	<1	0 4 0...	3,299	3,295	91
1 0 1...	7,09	-	0	1 1 2...	3,294		
0 2 0...	6,60	6,60	7	2 2 2...	3,121	3,123	10
1 1 1...	6,24	6,24	29	0 4 1...	3,030	3,027	7
2 0 0...	5,58	5,59	15	3 1 1...	3,010	3,003	
1 1 1...	5,28	5,28		39	3 1 2...	2,945	2,944
0 2 1...	5,00	5,00	0	1 3 2...	2,916	2,914	
2 2 0...	4,26	-	0	2 0 2...	2,878	2,875	50
1 3 0...	4,09	4,09	16	3 3 0...	2,841	2,837	97
2 2 1...	4,02	4,02		3 3 1...	2,840		
0 0 2...	3,831	3,831	<1	4 0 0...	2,791	2,788	20
1 3 1...	3,737	3,736	100	2 4 1...	2,766	2,763	8
1 1 2...	3,736			1 3 2...	2,691	2,688	2
3 0 1...	3,680	-	0	2 2 2...	2,638	-	0
3 1 0...	3,582	3,578	68	4 2 1...	2,601	2,598	4
3 1 1...	3,545	3,543	70	2 4 1...	2,571	2,566	19
2 0 2...	3,543			4 2 0...	2,571		
1 3 1...	3,495	3,493	95	1 5 0...	2,569	2,568	19
2 2 1...	3,485	3,482		1 1 3...	2,568		
0 2 2...	3,313	-	0				

TABLEAU V13

Diagramme de poudre de $CdLi_2(PO_3)_4$

<i>H K L</i>	<i>d</i> _{cal.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>H K L</i>	<i>d</i> _{cal.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}
1 0 0	9,37	-	-	3 2 0	2,661	-	-
0 1 1	6,93	-	-	1 3 2	2,644	2,643	16
1 1 0	6,89	6,87	80	2 3 1	2,636	2,636	
1 1 1	5,57	-	-	3 0 2	2,610	-	-
0 2 0	5,08	-	-	1 2 3	2,582	2,582	7
0 0 2	4,75	4,75	<1	3 2 1	2,563	2,564	10
2 0 0	4,69	4,69	53	2 1 3	2,539	2,538	38
0 2 1	4,48	4,48	14	0 4 0	2,538		
1 2 0	4,46	-	-	3 1 2	2,528	2,527	12
0 1 2	4,30	-	-	0 4 1	2,452	-	
2 1 0	4,25	-	-	1 4 0	2,450	-	-
1 0 2	4,23	-	-	2 3 2	2,376	-	-
1 2 1	4,04	4,04	51	0 0 4	2,374	-	-
1 1 2	3,909	3,908	83	1 4 1	2,372	2,372	17
2 1 1	3,884	3,888		4 0 0	2,344	2,344	26
0 2 2	3,468	3,469	86	2 2 3	2,330	2,331	
2 2 0	3,444	3,444		3 2 2	2,321	-	-
2 0 2	3,336	3,337	26	0 3 3	2,312	2,311	12
1 2 2	3,252	-	-	0 1 4	2,311		
2 2 1	3,238	3,239	100	1 0 4	2,301	-	-
0 3 1	3,188	3,188	49	3 3 0	2,296	2,296	3
1 3 0	3,183			4 1 0	2,284	-	-
2 1 2	3,169	3,169	-	1 3 3	2,244	2,244	23
3 0 0	3,125	-	-	1 1 4	2,244		
0 1 3	3,021	3,021	66	0 4 2	2,239	2,240	10
1 3 1	3,018			2 4 0	2,232	2,232	
3 1 0	2,987	2,990	3	3 3 1	2,232	-	-
1 1 3	2,878	2,877	17	4 1 1	2,220	2,220	9
3 1 1	2,849	2,849	36	1 4 2	2,177	2,177	10
2 2 2	2,788	2,788	-	2 4 1	2,173		
0 3 2	2,758	-	-	3 1 3	2,172	-	-
2 3 0	2,744	-	-	0 2 4	2,150	2,150	5
0 2 3	2,688	-	-				

TABLEAU V16

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de ZnNa(PO₃)₄.

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}
1 0 0	14,30	—	—	5 1 0	2,804	2,806	2
1 1 0	10,11	—	—	4 3 1	—	—	—
1 1 1	8,25	—	—	5 1 1	2,751	2,753	1
2 0 0	7,15	—	—	3 3 3	—	—	—
2 1 0	6,39	6,41	9	5 2 0	2,655	2,655	2
2 1 1	5,84	5,84	34	4 3 2	—	—	—
2 2 0	5,05	5,07	16	5 2 1	2,610	2,611	13
3 0 0	4,77	4,78	8	4 4 0	2,527	2,528	55
2 2 1	—	—	—	5 2 2	2,484	2,488	2
3 1 0	4,52	—	—	4 4 1	—	—	—
3 1 1	4,31	4,31	2	4 3 3	2,452	—	—
2 2 2	4,13	—	—	5 3 0	—	—	—
3 2 0	3,97	3,97	2	5 3 1	2,417	2,416	1
3 2 1	3,82	3,83	100	6 0 0	2,383	2,383	1
4 0 0	3,57	3,58	34 (d)	4 4 2	—	—	—
4 1 0	3,47	3,47	6	6 1 0	2,350	2,350	1
4 1 1	—	—	—	5 3 2	2,319	2,319	8 (d)
3 3 0	3,37	—	—	6 1 1	—	—	—
3 3 1	3,28	3,28	2	6 2 0	2,260	2,260	4
4 2 0	3,20	—	—	6 2 1	—	—	—
4 2 1	3,12	3,12	3	5 4 0	2,233	2,232	2
3 3 2	3,05	3,05	4	4 4 3	—	—	—
4 2 2	2,918	2,920	7	5 4 1	2,206	2,206	6
5 0 0	2,859	2,860	3	5 3 3	2,180	—	—
4 3 0	—	—	—	—	—	—	—

TABLEAU V17

Diagramme de poudre de CdNa(PO₃)₃

<i>H K L</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>H K L</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}
0 0 1	14,76	—	—	2 2 3	3,564	—	—
1 0 0	14,62	—	—	3 2 2	3,554	3,557	7
1 0 1	10,39	—	—	4 0 1	3,549	—	—
1 1 0	10,34	—	—	4 1 0	3,547	—	—
1 1 1	8,47	—	—	1 1 4	3,475	—	—
0 0 2	7,38	—	—	3 0 3	3,462	—	—
2 0 0	7,31	—	—	4 1 1	3,449	—	—
1 0 2	6,59	—	—	3 3 0	3,447	—	—
2 0 1	6,55	6,55	7	3 1 3	3,369	3,368	3
2 1 0	6,54	—	—	3 3 1	3,357	—	—
1 1 2	6,01	—	—	2 0 4	3,294	—	—
2 1 1	5,98	5,98	50	4 0 2	3,276	—	—
2 0 2	5,19	5,18	9	4 2 0	3,270	—	—
2 2 0	5,17	—	—	2 1 4	3,213	—	—
0 0 3	4,92	—	—	4 1 2	3,197	3,199	2
2 1 2	4,89	—	—	4 2 1	3,193	—	—
2 2 1	4,88	4,88	3	3 2 3	3,129	3,126	14
3 0 0	4,87	—	—	3 3 2	3,123	—	—
1 0 3	4,66	—	—	2 2 4	3,003	3,001	4
3 0 1	4,63	—	—	4 2 2	2,980	2,989	—
3 1 0	4,62	—	—	0 0 5	2,951	—	—
1 1 3	4,44	4,44	2	3 0 4	2,942	—	—
3 1 1	4,41	4,41	—	4 0 3	2,934	2,936	2
2 2 2	4,23	—	—	4 3 0	2,925	—	—
2 0 3	4,08	—	—	5 0 0	2,925	—	—
3 0 2	4,07	—	—	1 0 5	2,893	—	—
3 2 0	4,06	—	—	3 1 4	2,884	—	—
2 1 3	3,931	3,931	2	4 1 3	2,877	2,877	1
3 1 2	3,918	3,918	100	4 3 1	2,869	—	—
3 2 1	3,911	—	—	5 0 1	2,869	—	—
0 0 4	3,888	3,893	3	5 1 0	2,868	—	—
4 0 0	3,856	3,855	5	1 1 5	2,838	2,838	1
1 0 4	3,577	—	—	3 3 3	2,823	—	—

TABLEAU V14

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $ZnLi(PO_3)_3$.

$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
0 0 1	8,52	—	—	1 0 3	2,697	—	—
1 0 1	6,06	—	—	0 1 3	2,687	2,688	56
1 1 0	5,99	5,98	7	1 3 0	2,640	2,640	88
0 1 1	5,95	—	—	0 3 1	2,637		
1 1 1	4,90	4,91	21	3 1 1	2,588	2,590	16
2 0 0	4,31	4,32	37	1 1 3	2,565	—	—
0 0 2	4,26	4,26	8	1 3 1	2,522	2,522	39
0 2 0	4,16	4,16	19	2 2 2	2,449	2,449	13
2 0 1	3,847	—	—	3 0 2	2,382	—	—
2 1 0	3,828	3,830	100	2 0 3	2,371	2,372	9
1 0 2	3,818	—	—	3 2 0	2,365	2,365	
0 1 2	3,791	3,789	75	0 2 3	2,345	—	—
1 2 0	3,747	3,743	66	2 3 0	2,332	2,331	21
0 2 1	3,738						
2 1 1	3,492	3,495	25	0 3 2	2,324	2,325	2
1 1 2	3,470	3,474	32	3 1 2	2,290	2,289	
2 0 2	3,030	3,031	6	2 1 3	2,280	2,279	3
2 2 0	2,994	2,994	8	3 2 1	2,279		
0 2 2	2,976	2,975	30	1 2 3	2,263	2,262	9
2 1 2	2,847	2,849	8	2 3 1	2,250	2,250	6
0 0 3	2,839	—	—	1 3 2	2,244	—	—
2 2 1	2,824	—	—	4 0 0	2,156	2,156	11
1 2 2	2,813	2,812	30	0 0 4	2,129	2,129	8
3 0 1	2,723	2,723	31	4 0 1	2,090	2,086	12
3 1 0	2,717	—	—	4 1 0	2,087		
				0 4 0	2,080	2,080	

TABLEAU V 15

Dépouillement d'un diagramme de $CdLi(PO_3)_3$

$h k l$	d_{cal}	d_{obs}	$h k l$	d_{cal}	d_{obs}
0 0 1	8,79	—	1 2 1	3,52	3,52
1 0 1	6,26	6,27	2 0 2	3,13	3,13
1 1 0	6,15	6,16	2 2 0	3,08	3,07
0 1 1	6,11	—	0 2 2	3,06	3,06
1 1 1	5,04	5,04	2 1 2	2,936	2,936
2 0 0	4,45	4,45	0 0 3	2,931	
0 0 2	4,40	4,40	2 2 1	2,903	—
0 2 0	4,25	—	1 2 2	2,892	2,892
2 0 1	3,97	—	3 0 1	2,812	2,812
2 1 0	3,94	3,94	3 1 0	2,802	—
1 0 2	3,94				
0 1 2	3,91	3,91	1 0 3	2,784	—
1 2 0	3,84	3,83	0 1 3	2,771	2,769
0 2 1	3,83				
2 1 1	3,60	3,60	1 3 0	2,703	2,703
1 1 2	3,58	3,58	0 3 1	2,700	
			3 1 1	2,670	2,670
			1 1 3	2,646	—

TABLEAU V18

Dépouillement d'un diagramme de diffraction du polyphosphate
de zinc-rubidium $ZnRb(PO_3)_3$.

<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>
0 0 2	6,46	6,46	28	1 4 1	2,515	2,515	} II
0 2 0	5,92	5,92	27	2 1 0	2,505	2,505	
0 2 1	5,38	—	0	1 2 4	2,481	2,482	I2
1 0 0	5,13	5,13	26	2 1 1	2,459	—	0
1 1 0	4,70	—	0	0 4 3	2,439	—	0
1 1 1	4,42	4,41	11	1 4 2	2,383	} 2,383	I3
0 2 2	4,36	4,36	19	2 0 2	2,382		
1 0 2	4,01	4,01	8	0 2 5	2,368	2,366	44
1 2 0	3,87	—	0	2 2 0	2,352	2,355	I2
1 1 2	3,80	3,80	63	2 1 2	2,335	2,337	I3
1 2 1	3,71	3,71	100	2 2 1	2,314	—	0
0 2 3	3,48	3,48	30	1 1 5	2,264	2,264	6
1 2 2	3,32	3,32	69	1 3 4	2,246	—	0
0 0 4	3,23	3,23	12	2 2 2	2,210	2,213	I5
1 1 3	3,16	3,18	8	1 4 3	2,203	—	0
1 3 0	3,13	3,13	8	0 4 4	2,182	—	0
1 3 1	3,04	3,04	13	2 1 3	2,165	2,166	I2
0 4 0	2,961	—	0	0 0 6	2,152	—	—
0 4 1	2,886	2,886	78	1 5 0	2,150	} 2,150	I2
1 2 3	2,880	—	0	1 3 0	2,150		
0 2 4	2,835	2,832	34	1 2 5	2,149	—	—
1 3 2	2,815	2,815	15	1 5 1	2,121	—	—
1 0 4	2,732	2,731	61	2 3 1	2,120	2,122	I4
0 4 2	2,691	2,691	50	2 2 3	2,064	2,064	4
1 1 4	2,662	—	0	1 5 2	2,040	} 2,040	3
1 4 0	2,564	—	—	2 3 2	2,040		
2 0 0	2,563	} 2,565	30	0 2 6	2,023	2,023	8
1 3 3	2,530		2,531	15			

TABLEAU V19

Dépouillement d'un diagramme de diffraction du polyphosphate
de zinc-thallium $ZnTl(PO_3)_3$.

<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>k h l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>
0 0 2	6,50	6,53	8	1 1 4	2,676	—	0
0 2 0	5,95	5,96	6	1 4 0	2,573	2,572	} I0
0 2 1	5,41	5,42	26	2 0 0	2,563	2,564	
1 0 0	5,13	5,13	24	1 3 3	2,542	2,541	} II
1 1 0	4,71	—	0	1 4 1	2,524	2,522	
1 1 1	4,43	4,44	9	2 1 0	2,505	2,504	} 5
0 2 2	4,39	4,40	7	1 2 4	2,493	2,492	
1 0 2	4,03	4,03	7	2 1 1	2,460	—	0
1 2 0	3,883	—	0	0 4 3	2,453	2,455	4
1 1 2	3,813	3,817	32	1 4 2	2,393	2,392	} 30
1 2 1	3,721	3,721	100	2 0 2	2,384	2,384	
0 2 3	3,504	3,509	46	0 2 5	2,384	—	—
1 2 2	3,334	3,337	34	2 2 0	2,354	2,355	} I2
0 0 4	3,252	3,253	19	2 1 2	2,338	2,337	
1 1 3	3,189	3,190	5	2 2 1	2,316	2,317	} 3
1 3 0	3,137	3,139	6	1 1 5	2,277	2,276	
1 3 1	3,050	3,051	7	1 3 4	2,258	2,257	} 4
0 4 0	2,975	2,975	3	2 2 2	2,213	2,215	
0 4 1	2,900	2,902	} 29	1 4 3	2,213	—	} 4
1 2 3	2,893	2,893		29	0 4 4	2,195	
0 2 4	2,854	2,853	6	2 1 3	2,169	—	—
1 3 2	2,829	—	0	0 0 6	2,168	2,168	} I6
1 0 4	2,746	2,748	45	1 2 5	2,161	—	
0 4 2	2,706	2,706	34	1 5 0	2,159	2,160	—

TABLEAU V20

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de CdCs(PO₃)₃.

<i>h, k, l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}	<i>h, k, l</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}
0 1 1.....	7,62	7,64	73	2 2 1.....	3,059	3,059	100
1 1 0.....	6,46	6,47	18	0 4 1.....	3,008	3,010	29
0 2 0.....	6,34	6,35	3	2 0 2.....	2,949	2,949	26
1 1 1.....	5,35	5,36	2	1 3 2.....	2,914	2,916	35
0 2 1.....	5,28	5,28	2	2 1 2.....	2,873	2,872	5
0 0 2.....	4,77	—	—	1 1 3.....	2,851	2,851	18
0 1 2.....	4,46	4,47	20	0 2 3.....	2,839	2,841	24
1 2 1.....	4,32	4,32	9	1 4 1.....	2,794	2,792	29
1 0 2.....	4,02	4,03	57	2 3 1.....	2,691	2,692	5
0 3 1.....	3,864	3,869	69	2 2 2.....	2,674	2,674	24
1 1 2.....	3,835	3,839		1 2 3.....	2,656	2,657	14
0 2 2.....	3,810	3,808	0 4 2.....	2,640	2,639	7	
2 0 0.....	3,754	3,755	37	0 3 3.....	2,540	—	—
1 3 0.....	3,683	3,686	52	1 4 2.....	2,490	2,490	8
1 3 1.....	3,435	—	—	3 1 0.....	2,455	2,455	3
1 2 2.....	3,397	3,398	37	0 5 1.....	2,450	—	—
2 1 1.....	3,367	3,366	24	2 4 0.....	2,422	—	—
2 2 0.....	3,230	—	—	2 3 2.....	2,418	2,418	16
0 4 0.....	3,170	—	—	1 3 3.....	2,406	—	—
0 3 2.....	3,162	3,160	10	1 5 0.....	2,402	2,402	2
0 1 3.....	3,082	—	—	0 0 4.....	2,383	—	—

TABLEAU V 21

<i>h k l</i>	(PO ₃) ₃ ZnK	
	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}
1 0 1	5,46	62
1 1 0	5,08	100
2 0 1	3,72	31
1 0 2	3,24	3
2 1 0	3,00	22
3 0 0	2,93	23
2 0 2	2,73	49
2 2 0	2,54	15
2 1 2	2,40	16
0 0 3	2,32	6
3 1 1	2,30	15
1 1 3	—	0
4 0 1	—	0
3 1 2	1,998	24
3 2 1	1,935	2
4 1 0	1,918	4
4 0 2	1,857	4
3 0 3	1,819	3
3 2 2	1,744	4
2 2 3	—	0
1 0 4	1,707	3
5 0 1	—	0
3 3 0	1,691	6
2 0 4	—	0
4 2 1	1,616	20
5 0 2	1,569	4
2 1 4	—	0
5 1 1	1,539	6
4 2 2	1,498	2

TABLEAU V 22

<i>h, k, l</i>	(PO ₃) ₃ ZnK.	
	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}
1 0 0	5,69	46
0 0 2	4,85	5
1 0 2	3,70	100
1 1 0	3,30	2
1 1 1	3,12	47
2 0 0	2,86	22
1 1 2	2,73	76
2 0 2	2,46	6
0 0 4	2,43	9
1 1 3	2,31	2
1 0 4	—	—
2 1 0	2,16	13
2 1 1	2,11	14
2 1 2	1,975	1
1 1 4	1,958	14
3 0 0	1,904	13
2 0 4	1,851	13
2 1 3	1,798	4
3 0 2	1,773	9
1 1 5	—	—
2 2 0	1,651	1
2 2 1	1,625	<1
0 0 6		
2 1 4	1,615	17
3 1 0	1,585	4
3 1 1	1,564	12
2 2 2		
1 0 6	—	—
3 1 2	1,508	7
3 0 4	1,501	3
2 2 3	—	—
1 1 6	1,456	8

TABLEAU V 23

<i>h, k, l</i>	(PO ₃) ₃ CdK.	
	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> _{obs.}
1 0 0	5,88	68
0 0 2	—	—
1 0 2	3,84	100
1 1 0	3,39	12
1 1 1	3,22	27
2 0 0	2,94	12
1 1 2	2,82	75
2 0 2	2,54	18
0 0 4		
1 1 3	—	—
1 0 4	2,33	5
2 1 0	2,22	19
2 1 1	2,17	7
2 1 2	2,03	24
1 1 4		
3 0 0	1,956	15
2 0 4	1,918	16
2 1 3	1,851	1
3 0 2	1,824	12
1 1 5	—	—
2 2 0	1,693	3
0 0 6	—	—
2 2 1	1,669	19
2 1 4		
3 1 0	1,629	5
1 0 6	1,624	11
3 1 1	1,606	13
2 2 2		
3 1 2	1,548	10
3 0 4		
2 2 3	—	—
1 1 6	1,511	8
2 1 5	1,495	1
4 0 0	—	—
3 1 3	—	—
2 0 6	1,465	5

TABLEAU V24,25,26

Dépouillements des diagrammes des trimétaphosphates
du type $(\text{PO}_3)_3\text{CdM}^I$ ($\text{M}^I = \text{Ag}, \text{Tl}$ et Rb).

	$(\text{PO}_3)_3\text{CdAg}$		$(\text{PO}_3)_3\text{CdTl}$		$(\text{PO}_3)_3\text{CdRb}$	
	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1 0 0	5,74	27	5,94	24	5,95	34
0 0 2	4,96	7	5,08	10	5,12	4
1 0 2	3,75	100	3,86	100	3,87	97
1 1 0	3,31	24	3,42	26	3,43	20
1 1 1	3,14	25	3,24	12	3,25	23
2 0 0	2,87	15	2,96	24	2,97	25
1 1 2	2,75	97	2,84	93	2,85	100
2 0 2	2,48	18	2,56	11	2,57	13
0 0 4			2,54	13	2,56	14
1 1 3	2,34	1	—	—	—	
1 0 4	2,28	2	2,33	6	2,35	2
2 1 0	2,17	17	2,24	15	2,24	16
2 1 1	2,12	2	2,19	3	2,19	6
2 1 2	1,984	29	2,05	12	2,06	29
1 1 4			2,04	32	2,05	
3 0 0	1,910	27	1,976	14	1,979	15
2 0 4	1,871	13	1,927	13	1,934	14
2 1 3	1,825	1	1,867	1	—	—
3 0 2	1,782	13	1,841	18	1,845	18
1 1 5	—	—	—	—	—	—
2 2 0	1,653	3	1,709	5	1,713	4
0 0 6	—	—	1,690	1	—	—
2 2 1	1,631	12	—	—	—	—
2 1 4			1,678	21	1,684	19
3 1 0	1,589	8	1,643	2	1,647	3
1 0 6	—	—	1,626	9	1,634	8
3 1 1	1,569	14	—	—	—	—
2 2 2			1,620	22	1,624	13
3 1 2	1,513	12	1,564	8	1,567	17
3 0 4			1,558	13	1,564	
2 2 3	1,479	8	—	—	—	—
1 1 6			1,517	10	1,523	11
2 1 5	1,463	1	1,505	1	1,510	1
4 0 0	1,431	1	1,481	1	1,483	1
3 1 3	—	—	—	—	—	—
2 0 6	—	—	1,470	1	1,476	2

