



**HAL**  
open science

# Etude cristallographique de quelques poly- et méta - phosphates de métaux bivalents Mii (PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Muriel Beucher

► **To cite this version:**

Muriel Beucher. Etude cristallographique de quelques poly- et méta - phosphates de métaux bivalents Mii (PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Physique [physics]. Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, 1968. Français. NNT: . tel-03665898

**HAL Id: tel-03665898**

**<https://theses.hal.science/tel-03665898>**

Submitted on 23 May 2022

**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.

# THÈSE

*présentée*

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE

PAR

**Muriel BEUCHER**

SUJET :

Etude cristallographique de quelques poly-  
et méta - phosphates de métaux bivalents  
 $M^{II} (PO_3)_2$

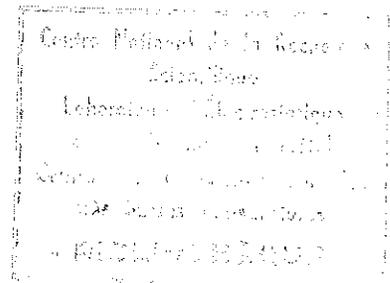
*Soutenue le 23 Avril 1968, devant la Commission d'Examen*

MM. J. BESSON

*Président*

E. F. BERTAUT  
R. PAUTHENET  
A. DURIF

} *Examineurs*



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

Je remercie Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S, pour l'accueil qu'il m'a réservé au laboratoire des Rayons-X et pour sa bienveillante sollicitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur J. BESSON et à Monsieur le Professeur R. PAUTHENET qui ont bien voulu être membres de mon Jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur A. DURIF, Directeur de Recherche au C.N.R.S, qui m'a confié ce travail et qui l'a guidé constamment par ses conseils.

Je remercie tous les chercheurs et techniciens du laboratoire des Rayons X, en particulier Madame C. MARTIN, Monsieur I. TORDJMAN et Monsieur J.C. GRENIER pour leurs conseils et leur précieuse collaboration au cours de mes recherches.

P R E M I E R E P A R T I E

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE GENERALE DE QUELQUES  
POLY-ET META-PHOSPHATES DE METAUX BIVALENTS

INTRODUCTION

- A. HISTORIQUE
- B. CLASSIFICATION DES PHOSPHATES

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE.

- A. Préparation des monocristaux
- B. Préparation des poudres

Tableau I :

Températures de fusion des composés  $M^{II}(PO_3)_2$  et températures de cuisson des poudres.

- C. Analyse chromatographique.

Tableau II :

Nature des phosphates  $M^{II}(PO_3)_2$  suivant le rayon ionique de  $M^{II}$ .

II - METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES UTILISEES.

- A. Etude sur monocristaux
- B. Etude d'un diagramme en rayonnement monochromatique avec chambre à focalisation.
- C. Mesures d'intensité.

III - ETUDE DES COMPOSES DES ELEMENTS BIVALENTS :

Cu, Mg, Ni, Co, Mn et Zn.

- A. Essais de préparation de monocristaux.

Tableau III :

Résultats obtenus.

### B. Etude cristallographique

1. Le tétramétaphosphate de cuivre  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
2. Les tétramétaphosphates de Mg, Ni, Co, Zn ( $\alpha_1$ ), Mn
3. Le tétramétaphosphate (?)  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 \alpha_2$

#### Tableau IV :

Caractéristiques cristallines des tétramétaphosphates isomorphes

#### Tableaux V, VI, VII, VIII, IX, X, XI :

Dépouillements des diagrammes de poudre.

### IV - ETUDE DES COMPOSES DE CALCIUM, STRONTIUM, BARYUM ET PLOMB

#### A. Essais de préparation de nouvelles formes

#### Tableau XII :

Résultats obtenus.

#### B. Etude cristallographique

1. Les polyphosphates isomorphes de calcium, strontium et plomb.
2. Le polyphosphate de baryum
3. L'ultraphosphate de calcium  $\text{Ca P}_4 \text{O}_{11}$

#### Tableau XIII :

Caractéristiques cristallines

#### Tableaux XIV, XV, XVI, XVII :

Dépouillements des diagrammes de poudre.

### V - ETUDE DES COMPOSES DE CADMIUM ET DE MERCURE

#### A . Essais de préparation

#### B . Etude cristallographique des polyphosphates

#### Tableau XVIII :

Dépouillements des diagrammes de poudre

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

### A - HISTORIQUE

La littérature cristallographique concernant les poly - ou méta-phosphates des métaux bivalents  $M^{II} (PO_3)_2$  est assez rare, ces composés étant encore très mal connus.

Deux d'entre-eux seulement ont été étudiés : il s'agit du polyphosphate de plomb et du polyphosphate de baryum.

#### 1. Le polyphosphate de plomb $Pb (PO_3)_2$

- Andress et Fischer (1) ont défini les caractéristiques cristallines de ce composé en 1953.

- K.H. Jost (2) en a établi la structure en 1964.

- La forme  $\beta$  du polyphosphate de calcium  $Ca (PO_3)_2$  est isomorphe de  $Pb(PO_3)_2$ . La maille a été déterminée par Corbridge (3) et de Wolff (4).

#### 2. Le polyphosphate de baryum $Ba(PO_3)_2$

- L'étude complète de ce produit a été réalisée dans notre laboratoire. J.C. Grenier (5) a établi la structure en 1967.

La chimie des phosphates condensés est par contre mieux connue grâce aux travaux de E. Thilo et I. Grunze. Dans les compte-rendus de leurs travaux (6,7,8), ces auteurs décrivent les différentes méthodes de préparation utilisées, discutent de la nature des produits obtenus à partir des résultats d'analyse chromatographique et déterminent enfin le caractère isomorphe de certains composés par une étude aux rayons X très succincte.



I - PREPARATION DES ECHANTILLONS  
ET ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

A - Préparation des monocristaux

Nous avons utilisé deux méthodes pour obtenir les phases cristallines des composés  $M^{II} (PO_3)_2$ .

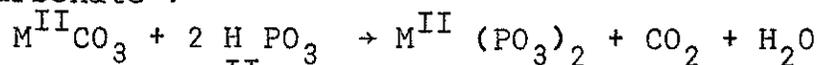
1. Méthode I

La première méthode consiste à chauffer du phosphate biammonique pendant quelques heures jusqu'à ce que l'ammoniac ait complètement disparu :

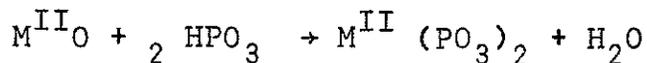


et à faire réagir avec l'acide métaphosphorique ainsi obtenu le carbonate ou l'oxyde du métal bivalent.

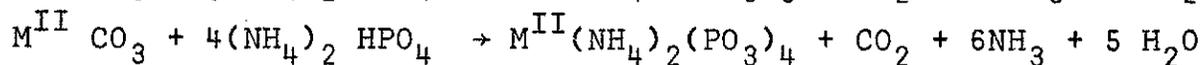
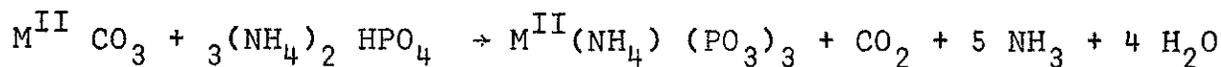
La cristallisation se produit lorsque la solution est saturée. Le schéma de la réaction s'écrit de la façon suivante, avec le carbonate :



avec l'oxyde (pour  $M^{II} = Zn, Pb, Hg$ ) :



Si la température de chauffage n'est pas suffisante pour que  $NH_3$  se dégage totalement, il peut se former, en même temps que  $M^{II} (PO_3)_2$  un polyphosphate mixte  $M^{II} NH_4 (PO_3)_3$  ou  $M^{II} (NH_4)_2 (PO_3)_4$  selon les réactions :

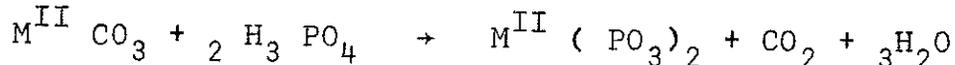


Ces composés ont été étudiés au laboratoire . Leur présence est facilement décelable à partir des diagrammes de rayons X.

## 2. Méthode II

La deuxième méthode est celle décrite par Warschauer (7) et signalée plus récemment par Thilo (6,7)

Le carbonate ou l'oxyde du métal bivalent est cette fois-ci introduit dans un excès d'acide orthophosphorique. Le mélange est chauffé à une température définie jusqu'à sa cristallisation selon le schéma réactionnel :



Cette méthode a souvent donné plus de satisfaction que la précédente, quant à la qualité des cristaux obtenus (grosesse, pureté, formes).

## 3. Résultats

Dans les chapitres suivants, des tableaux rassemblent les résultats des expériences réalisées avec les deux méthodes décrites ci-dessus. Chaque essai de préparation est caractérisé dans un tableau par :

- la température de cristallisation T°c
- la concentration  $c = \frac{\text{Nombre de moles } M^{II} CO_3 \text{ ou } M^{II}O}{\text{Nombre de moles } (NH_4)_2 HPO_4 \text{ ou } H_3PO_4}$
- le temps de chauffage t.
- la forme cristalline obtenue.

## B - Préparation des poudres

Les poudres sont préparées par synthèse directe. Nous opérons par calcination en deux temps du mélange  $\left[ 2 (NH_4)_2 H PO_4 + M^{II} CO_3 \right]$  dans lequel les constituants sont pris en proportions stoechiométriques.

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

On peut lire sur le tableau 1, dans la première colonne,  
pour chaque composé  $M^{II} (PO_3)_2$

- les points de fusion déterminés par Thilo (6)
- les points de fusion déterminés au laboratoire avec les références correspondantes s'il y a lieu (numéros entre parenthèses).

dans la seconde colonne :

- les températures de cuisson des poudres préparées.
- les températures de transformation  $T_t$  lorsque le composé  $M^{II} (PO_3)_2$  possède plusieurs formes.
- les références relatives aux composés dont l'existence a été confirmée par une étude des systèmes binaires du type  $M^{II}O - P_2 O_5$ .

T A B L E A U I

<u>Composés</u>	<u>Points de fusion</u> <u>Thilo (6) notre étude</u>	<u>Températures de cuisson</u>
$Mg_2 P_4 O_{12}$	1160° - 1040° (10)	550° (11)
$Mn_2 P_4 O_{12}$	1040°	600°
$Co_2 P_4 O_{12}$	1060° - 1060° (10)	600° (12)
$Ni_2 P_4 O_{12}$	1200° - 1200° (13)	650° (12)
$Zn_2 P_4 O_{12}$ α $[Zn (PO_3)_2]_{\infty}$ β	860° - 865°	$T_t = 600^\circ$ $745^\circ$ $760^\circ$ (14)
$Cu_2 P_4 O_{12}$	1000° - 926° (15)	Poudre non préparée
$[Ca (PO_3)_2]_{\infty}$ β α	965° - 984° (16)	$T_t = 700^\circ$ $963^\circ$ $970^\circ$ (16)
$[Sr (PO_3)_2]_{\infty}$ β α	980° - 998° (17)	$T_t = 420^\circ$ $856^\circ$ $950^\circ$ (18)
$[Ba (PO_3)_2]_{\infty}$	860° - 860°	650°
$[Pb (PO_3)_2]_{\infty}$	680°	600°
$[Cd (PO_3)_2]_{\infty}$ α β	830° - 895° (13)	$T_t = 570^\circ$ $845^\circ$ $850^\circ$
$[Hg (PO_3)_2]_{\infty}$	580°	Poudre non obtenue

## C - Analyse chromatographique

La technique chromatographique appliquée aux phosphates a été mise au point par Ebel (19).

Elle permet principalement de différencier les phosphates linéaires des phosphates cycliques et peut même déterminer pour chaque type de phosphate le degré de condensation  $n$ .

Madame Martin emploie dans le laboratoire la méthode de chromatographie ascendante et unidimensionnelle sur couches minces de cellulose. (Plaques Analtech, couches de cellulose normale d'épaisseur  $250\mu$ )

Les polyphosphates sont ainsi identifiables pour  $n = 1, 2, 3, 4$  et  $\infty$ , les métaphosphates pour  $n = 3$  et  $4$  seulement.

Les conditions requises pour appliquer cette technique sont : la solubilité des produits et leur stabilité en solution, conditions qui ne sont pas toujours remplies par nos composés.

Le tableau 2 montre, conformément aux résultats de Thilo (6) que les cations de grosseur moyenne conduisent en général aux métaphosphates de type cyclique, les gros cations aux chaînes infinies de polyphosphates. Seuls les cations  $Zn^{++}$  et  $Sr^{++}$  donnent les deux formes.

Remarque : du point de vue cristallographique

- les composés soulignés deux fois sont connus
- les composés soulignés une fois seront déterminés dans les chapitres suivants.
- les références relatives aux composés non encore connus (non soulignés) donnent les distances réticulaires observées aux rayons X de ces corps.

T A B L E A U II

Elément	Rayon ionique en Å ( G )	Nature des phosphates obtenus
Cu	0,65	<u>1</u> tétramétaphosphate
Mg	0,78	<u>1</u> "
Ni	0,78	<u>1</u> "
Co	0,82	<u>1</u> "
Mn	0,91	<u>1</u> "
Zn	0,83	{ <u>2</u> tétramétaphosphates $\alpha_1, \alpha_2$ <u>1</u> polyphosphate $\beta$ (14)
Cd	1,03	<u>2</u> polyphosphates $\alpha, \beta$ (20)
Hg	1,12	<u>1</u> "
Ca	1,06	<u>4</u> " $\alpha$ (16) , $\beta, \gamma, \delta$ (21)
Sr	1,27	{ <u>2</u> polyphosphates $\beta, \alpha$ <u>1</u> trimétaphosphate $\gamma$ } (22)
Ba	1,32	<u>1</u> polyphosphate
Pb	1,43	<u>1</u> "
		<u>—</u>

## II - METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES

### UTILISEES

#### A - Etude sur monocristaux :

Cette étude permet de mesurer les paramètres de maille avec une précision moyenne (portant sur les dixièmes d'angström et sur les unités d'angle), mais suffisante pour indexer les premières raies des diagrammes de poudre. Elle conduit également au groupe d'espace défini à partir des règles d'extinction déduites de l'indexation de toutes les taches observées.

Nous avons appliqué la méthode du cristal oscillant et la méthode d'égalé-inclinaison de Weissenberg sur une chambre UNICAM ( $2\pi R = 180$  mm).

#### B - Etude d'un diagramme en rayonnement monochromatique avec chambre à focalisation :

##### 1 . Réalisation du diagramme de poudre.

Afin d'obtenir plus de précision dans les valeurs des paramètres, nous indexons les raies d'un diagramme réalisé avec une chambre à focalisation associée à un monochromateur à cristal courbé. L'appareil est monté suivant la méthode de Seeman - Bohlin par transmission.

La longueur d'onde généralement utilisée est celle du cobalt ( $\lambda K\alpha = 1,7902 \text{ \AA}$ ). Pour éviter les rayonnements de fluorescence, les composés du manganèse ( $\lambda K\alpha = 1,895 \text{ \AA}$ ) sont irradiés avec  $FeK\alpha$  ( $\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$ ).

##### 2 . Affinement des paramètres de maille.

Une indexation systématique des raies est effectuée par la calculatrice électronique CAE-510 du laboratoire à partir des paramètres approchés résultant de l'étude sur monocristaux.

Un affinement de maille est ensuite réalisé par cette calculatrice à partir des paramètres calculés suivant la méthode classique. La précision obtenue porte au moins sur les centièmes d'angströms et les centièmes de degré.

### 3 . Détermination des autres caractéristiques cristallines

Les paramètres affinés conduisent au volume V de la maille.

Le nombre Z d'unités moléculaires par maille est déterminé :

- soit par la densité mesurée :  $Z = \frac{V}{M} N_a D_m$ .
- soit par des considérations cristallographiques quand la mesure n'a pu être faite au laboratoire ( $D > 3,2 \text{g/cm}^3$ )

A partir de V et Z, nous pouvons calculer :

- le volume moléculaire  $v = \frac{V}{Z}$
- la densité  $D_x = \frac{M}{N_a v}$

Toutes les caractéristiques cristallines de la maille (a, b, c,  $\beta$ , Z, v,  $D_x$ ) sont consignées dans des tableaux pour chaque composé étudié.

### C - Mesures d'intensité :

#### 1 . Réalisation du diffractogramme de poudre.

Les raies sont enregistrées graphiquement à l'aide d'un diffractomètre à compteur Philips-Norelco tournant à vitesse lente et fonctionnant avec la radiation du cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Cependant, toujours à cause de la fluorescence, nous avons utilisé :

la radiation du cobalt dans le cas de  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$  ,  
la radiation du fer dans le cas de  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$  .

L'échantillon est constitué par de la poudre, (en l'occurrence des cristaux soigneusement pilés si le diagramme de rayons X est meilleur) mélangée soit à du nujol, soit à de la colle. Ce dernier procédé semble mieux détruire les effets d'orientation des cristaux.

## 2 . Méthodes de mesures.

Les intensités des raies observées sont mesurées par :

- leur hauteur au-dessus du fond continu, pour l'identification rapide des produits.
- le poids des raies découpées sur du papier calque pour la détermination de structure.

## 3 . Résultats.

Les dépouillements des diagrammes de rayons X sont donnés dans des tableaux où figurent en face de chaque triplet (hkl) admis par le groupe :

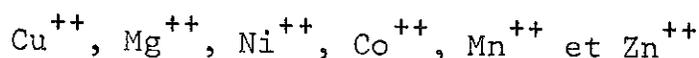
- des distances réticulaires observées sur les diagrammes Debye-Scherrer ( $\lambda\text{Co K}_\alpha$ )
- les distances réticulaires calculées par l'ordinateur CAE-510
- les intensités observées normalisées à 100 pour la raie la plus forte.



III - ETUDE DES COMPOSES DES ELEMENTS BIVALENTS  
Cu, Mg, Ni, Co, Mn et Zn.

A - Essais de préparation de monocristaux - (Tableau 3)

Des études systématiques de préparation selon la méthode I ont abouti à une seule forme de composé  $M^{II}(PO_3)_2$  pour les six cations bivalents de rayons ioniques inférieurs à 1 Å :



La chromatographie a identifié cette forme au tétratraphosphate  $M^{II}_2 P_4 O_{12}$ .

Des essais de préparation selon la méthode II ont mis en évidence deux composés nouveaux.

1. Un composé de manganèse  $Mn^{+2}$  et  $Mn^{+7}$

En effet, à 500°C, le mélange  $[H_3PO_4, CO_3 Mn]$  cristallise sous deux formes de couleurs et de morphologies différentes. La première correspond à des prismes incolores de tétrémétaphosphate  $Mn_2 P_4 O_{12}$ , la seconde à des aiguilles ou des octaèdres de couleur violet foncé, caractéristique de la présence du cation  $Mn^{+7}$ . La formule  $P_2 Mn_2 O_{12}, 4 Mn O$  de ce dernier composé (non étudié ici) a été déterminée par des considérations cristallographiques.

2. Un composé de zinc

Entre 400° et 600° C, apparaissent des cristaux en forme de plaquettes triangulaires ou d'octaèdres tronqués qui ne correspondent ni au tétramétaphosphate  $Zn(PO_3)_2 \alpha$ , ni au polyphosphate  $Zn(PO_3)_2 \beta$  (poudre) (14).

Ce nouveau produit n'a pu être solubilisé en vue d'une étude chromatographique ou d'une analyse colorimétrique.



Mais d'une part, son point de fusion est identique à celui des formes  $\alpha$  et  $\beta$ , c'est-à-dire :  $865^\circ \pm 5^\circ\text{C}$  (Figure 1). D'autre part, ce composé se transforme à  $745^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ , comme le tétramétaphosphate  $\alpha$ , en polyphosphate  $\beta$ . Il s'agit donc bien d'un phosphate du type  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ . Il est d'ailleurs probable que ce soit également un tétramétaphosphate, vu les dimensions de sa maille (B-3)

Par la suite, nous désignerons par :

- $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 \alpha_1$  le tétramétaphosphate déjà répertorié (14)
- $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 \alpha_2$  le nouveau tétramétaphosphate (?)

#### B - Etude cristallographique :

Cette étude montre que tous les cristaux présentent la caractéristique d'être maclés.

##### 1. Le tétramétaphosphate de cuivre $\text{Cu}_2 \text{P}_4 \text{O}_{12}$

L'étude complète de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  a fait l'objet du D.E.S. de Melle Laügt (15). Nous rappellerons cependant les points importants de la partie cristallographique, car elle nous a permis de définir tous les autres composés de la série. Nous apporterons par ailleurs une modification dans la détermination du groupe d'espace.

##### a) Mise en évidence de la maille maclée

Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg montrent que  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  cristallise dans le système orthorhombique avec pour dimensions :

$$a_0 = 11.591, \quad b_0 = (9.11 \times 4) = 36.45, \quad c_0 = 8.083 \text{ \AA}$$

L'indexation des taches observées sur les strates  $h = 0, 1, 2, 3, 4$  conduit à des règles d'extinction qui ne correspondent à aucun groupe d'espace défini :

:	:	:
:	h k l	: h + k = 2n
:	0 k l	: k = 4n
:	h 0 l	: h = 4n
:	h k 0	: h = 2n et (k = 2n)
:	h 0 0	: (h = 2n)
:	0 k 0	: k = 8n
:	0 0 l	: l = 2n
:	:	:

Un dessin du réseau réciproque représentant les taches  $h k 0, h k 1$  et  $h k 2$  a mis alors en évidence l'existence de la macule.

#### b) Détermination de la maille réelle

La nouvelle maille, appartenant au système monoclinique est quatre fois plus petite que la maille orthorhombique.

Les valeurs paramétriques de la maille choisie par Melle Laügt sont :

$a = 11.591$  ,  $b = 8.083$  ,  $c = 9.583 \text{ \AA}$  ,  $\beta = 107^\circ.829$   
 et le groupe d'espace :  $P \frac{2_1}{a}$

En fait, des extinctions supplémentaires du type  
 $h+k+l = 2n$   
 apparaissent dans l'indexation du diagramme Debye-Scherrer .

Le changement de maille suivant, nous permet de passer du réseau monoclinique centré I à un réseau monoclinique faces centrées C :

$$\vec{a}_n = \vec{a} + \vec{c}$$

$$\vec{b}_n = \vec{b}$$

$$\vec{c}_n = -\vec{c}$$

Les règles de non extinction s'écrivent finalement :

$$\begin{array}{ll} h k l & : \quad h+k = 2n \\ h 0 l & : \quad l=2n \text{ et } (h=2n) \\ 0 k 0 & : \quad (k=2n) \end{array}$$

Elles définissent deux groupes d'espace : Cc ou C  $\frac{2}{c}$  .

Les caractéristiques de la nouvelle maille monoclinique sont inscrites dans le tableau 4.

Le tableau 5 donne le dépouillement des diagrammes de poudre dans la description orthorhombique et dans la deuxième description monoclinique.

## 2. Les tétramétaphosphates de Mg, Ni, Co, Zn( $\alpha_1$ ) et Mn

### a) Mise en évidence des macles.

La comparaison des diffractogrammes obtenus aux rayons X révèle le caractère isomorphe des composés des métaux bivalents cités plus haut.

Le diagramme de poudre de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  présente une certaine analogie avec les diagrammes précédents, insuffisante cependant pour conclure à une isomorphie.

L'étude sur monocristaux de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  confirme cette analogie : la strate  $h = 0$  coïncidant avec la strate  $h = 0$  de  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Les paramètres de maille mesurés sur le cristal oscillant et sur cette strate sont :

$$a_0 = 11.1, \quad b_0 = 9.2, \quad c_0 = 8.3 \text{ \AA}$$

L'apparition de taches supplémentaires sur les strates supérieures  $h = 1, 2$  nous amène à tripler la valeur de  $b$  (pour  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ , il faut la quadrupler).

Les conditions d'existence des taches observées sur les films de Weissenberg ne définissent aucun groupe d'espace, comme pour le composé du cuivre :

:	:	:	:
:	h k l	:	k+1 = 2n
:	:	:	{ k = 6n ± 2 si l pair
:	:	:	{ k = 6n ± 1 si l impair
:	:	:	:
:	h k 0	:	h = 2n et k = 6n ± 2
:	:	:	:
:	0 k l	:	k+1 = 2n
:	:	:	{ k = 6n si l pair
:	:	:	{ k = 6n + 3 si l impair
:	h 0 l	:	h0l et h02 éteintes
:	h 0 0	:	non observées
:	0 k 0	:	k = 6n
:	0 0 l	:	l = 2n
:	:	:	:
:	:	:	:

La maille supposée maclée, appartient à un système orthorhombique A (C pour  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ) et a pour dimensions :

$$a_0 = 11.1, \quad b_0 = 27.6, \quad c_0 = 8.3 \text{ \AA}$$

Par analogie avec la macle du tétramétaphosphate de cuivre, nous avons d'abord repéré dans le réseau réciproque les taches 0kl, lkl et 2kl (puisque  $k+1 = 2n$ )

Mais nous n'avons pu déceler aucune superposition de réseaux intéressante à partir de ces taches.

Un deuxième dessin représentant les taches des strates  $l = 0, 1, 2$  et  $3$  a fait apparaître, par contre, la superposition de deux réseaux monocliniques de mailles identiques, mais orientées différemment (Figure 2).

b) Détermination de la maille réelle.

La maille monoclinique adoptée est définie dans l'espace réciproque par les relations vectorielles :

$$\vec{a}_M^* = \vec{a}_o^* + \vec{b}_o^*$$

$$\vec{b}_M^* = \vec{c}_o^*$$

$$\vec{c}_M^* = \vec{a}_o^* - 2\vec{b}_o^*$$

L'angle  $\beta^*$  ou  $\beta$  peut être calculé à partir des relations trigonométriques :

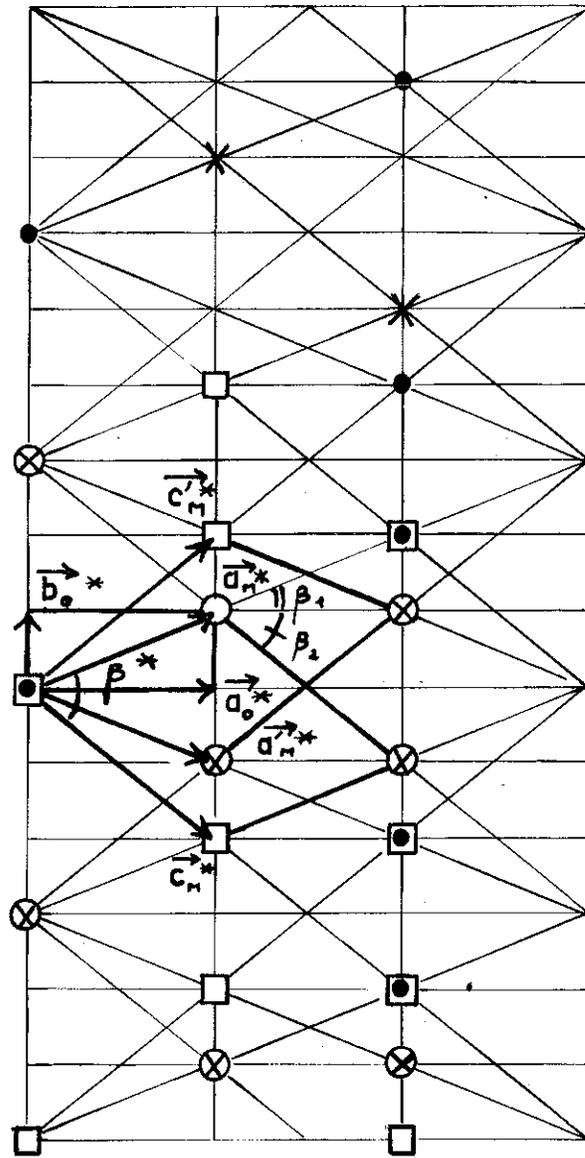
$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} \beta^* &= \operatorname{tg}(\beta_1 + \beta_2) \\ \operatorname{tg} \beta_1 &= \frac{b_o^*}{a_o^*} \\ \operatorname{tg} \beta_2 &= \frac{2b_o^*}{a_o^*} \end{aligned} \right\} \text{ soit } \operatorname{tg} \beta = \frac{3 a_o b_o}{2a_o^2 - b_o^2}$$

La matrice de changement de repère dans l'espace réciproque s'écrit donc :

$$M^* = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 0 \end{vmatrix}$$

( Fig.2 )

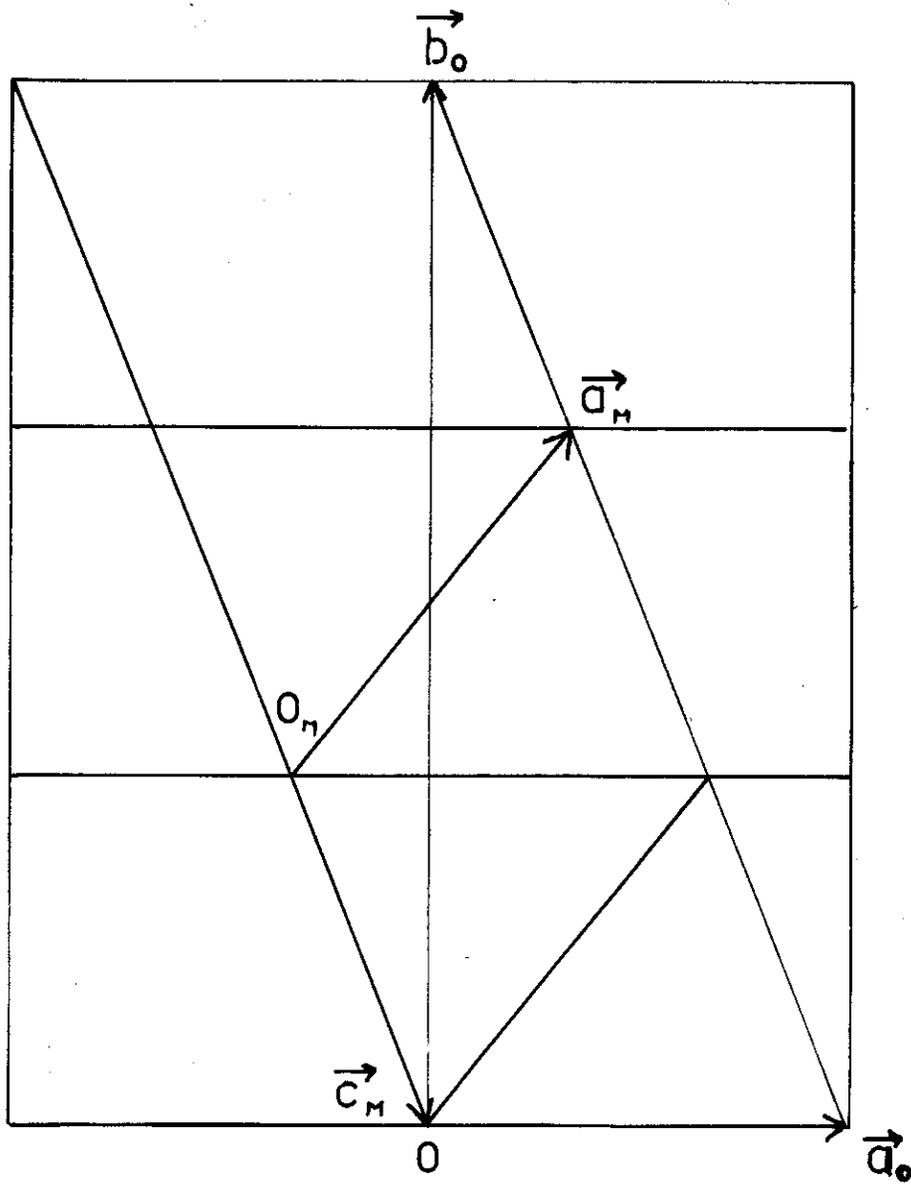
Réseau réciproque de  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$



•  $h k 0$   
x  $h k 1$

□  $h k 2$   
○  $h k 3$

Réseau direct de  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$  . (Fig. 3)



La matrice M correspondante dans l'espace direct est .  
reliée à M de la façon suivante :

$$\begin{aligned} M \hat{M} &= I \\ \text{d'où} \quad M &= (\hat{M})^{-1} \end{aligned}$$

$$M = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \end{pmatrix}$$

Cette matrice permet, d'une part de définir les nouveaux vecteurs de base dans l'espace direct, d'autre part de transformer l'ancienne indexation (h<sub>0</sub> k<sub>0</sub> l<sub>0</sub>) dans la nouvelle (h<sub>M</sub> k<sub>M</sub> l<sub>M</sub>) .

La figure 3 représente la maille monoclinique obtenue à partir de la maille orthorhombique dans l'espace direct.

Cette maille est trois fois plus petite que la maille maclée. Les valeurs de ses paramètres sont comparables à celles trouvées pour Cu<sub>2</sub> P<sub>4</sub> O<sub>12</sub> (voir tableau 4). Les groupes d'espace possibles sont également Cc et C<sub>2</sub><sub>c</sub> .

Finalement, les cinq tétramétaphosphates de Mg, Ni, Co, Zn (α<sub>1</sub>) et Mn sont bien isomorphes du tétramétaphosphate de cuivre.

Les tableaux 5, 6, 7, 8, 9 et 10 rassemblent les données de diffraction de tous ces composés. Pour Co<sub>2</sub> P<sub>4</sub> O<sub>12</sub> (tableau 8), les deux indexations orthorhombique et monoclinique sont écrites .

### 3. Le tétramétaphosphate (?) Zn (PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> α<sub>2</sub> .

L'examen des films de cristal oscillant et des films de Weissenberg conduit à la maille orthorhombique suivante :

$$a_0 = 4.9 , \quad b_0 = 27.6 , \quad c_0 = 8.8 \text{ \AA} .$$

Les règles d'extinction sont identiques à celles du tétramétaphosphate de cobalt. Nous sommes donc encore en présence d'une macle.

Une étude du réseau réciproque, analogue à la précédente, permet de déterminer la maille réelle, trois fois plus petite que la maille primitive.

Le groupe d'espace est toujours : soit  $C_c$ , soit  $C_{\frac{2}{c}}$ .

Les résultats de l'étude aux rayons X sont inscrits dans le tableau ci-dessous et dans le tableau 11.

$a = 9,758 \pm 0,004$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$b = 8,898 \pm 0,003$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$c = 4,968 \pm 0,002$	$\overset{\circ}{\text{A}}$
$\beta = 108^\circ,492 \pm 0,003$	
$Z = 4$	
$v = 102,3 \pm 0,3$	$(\overset{\circ}{\text{A}})^3$
$D_x = 3,63 \pm 0,02$	$\text{g/cm}^3$

Remarque :

Il est possible de prévoir l'existence de macles à partir des paramètres de la maille réelle. La condition est que les valeurs des rapports :

$$a^2/b^2/c^2/ca \cos\beta$$

approchent des nombres rationnels (Tables Int. Vol. II, p. 107).

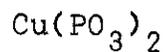
Une vérification a été faite sur la maille de  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  pour laquelle nous trouvons les rapports suivants :

$$12/6/9/5.$$

T A B L E A U IV

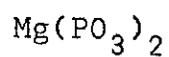
$M^{II}(PO_3)_2$	Paramètres de maille (Å)	Volumes(Å) <sup>3</sup> moléculaires $Z = 8$	Masses molaires (g)	Densités en g/cm <sup>3</sup>
$Cu(PO_3)_2$	a = 12,562±0,008 b = 8,088 ±0,003 c = 9,574 ±0,004 β = 118°,582±0,004	106,8±0,4	221,48	3,44 ± 0,02
$Mg(PO_3)_2$	a = 11,771±0,004 b = 8,287 ±0,002 c = 9,949 ±0,005 β = 118°,866±0,003	106,2±0,4	182,25	2,85 ± 0,02
$Ni(PO_3)_2$	a = 11,648 ± 0,005 b = 8,241 ± 0,002 c = 9,857 ± 0,003 β = 118°,464 ± 0,003	104,0±0,3	216,65	3,46 ± 0,02
$Co(PO_3)_2$	a = 11,815±0,005 b = 8,310 ±0,004 c = 9,939 ±0,005 β = 118°,681±0,003	107,0±0,4	216,87	3,37 ± 0,02
$Zn(PO_3)_2^{\alpha_1}$	a = 11,781 ± 0,007 b = 8,302 ± 0,003 c = 9,927 ± 0,004 β = 118°,812±0,004	106,3±0,4	223,31	3,49 ± 0,02
$Mn(PO_3)_2$	a = 12,084 ± 0,004 b = 8,471 ± 0,002 c = 10,171 ± 0,003 β = 119°,285±0,002	113,5±0,3	212,88	3,12±0,02

T A B L E A U V



$hkl_o$	$hkl_{M'}$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	$I_{obs}$	$hkl_o$	$hkl_{M'}$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	$I_{obs}$
111	110	6,52	6,52	6	113	130	2,617	2,619	3
041	11 $\bar{1}$	6,05	6,05	57	043	13 $\bar{1}$	-	2,585	-
220	200	5,51	5,52	13	112	22 $\bar{3}$	-	2,504	-
221	111	4,56	4,57	39	372	42 $\bar{1}$	2,447	2,458	36
080	20 $\bar{2}$	4,56	4,56		2102	42 $\bar{2}$		2,449	
260	002	4,20	4,20	4	223	131	2,422	2,424	14
171	11 $\bar{2}$	4,10	4,10	62	311	51 $\bar{2}$	-	2,396	-
002	020	-	4,04	-	2140	20 $\bar{4}$	-	2,379	-
261	31 $\bar{1}$	3,71	3,72	64	173	13 $\bar{2}$	2,332	2,346	25
132	021	3,64	3,64	12	481	113		2,345	
131	31 $\bar{2}$	3,45	3,45	40	51 $\bar{1}$	2,336			
152	22 $\bar{1}$	3,38	3,38	8	392	023	2,301	2,303	8
331	310	3,35	3,35	92	1151	31 $\bar{4}$	2,277	2,283	11
222	220	3,26	3,26	10	442	222		2,283	
351	112	3,15	3,15	5	010	420		2,278	
2100	40 $\bar{2}$	-	3,08	-	442	40 $\bar{4}$		2,278	
082	22 $\bar{2}$	3,02	3,02	4	2141	51 $\bar{3}$	-	2,275	-
262	022	2,914	2,914	100	263	33 $\bar{1}$	-	2,266	-
2101	11 $\bar{3}$	-	2,888	-	1132	42 $\bar{3}$	-	2,258	-
0121	31 $\bar{3}$	2,839	2,843	73	193	33 $\bar{2}$	2,199	2,202	4
312	221	2,785	2,786	4	531	312	2,188	2,194	13
440	202	2,754	2,766	72	3131	114		2,190	
	400		2,758		333	330		2,174	
401	311	2,725	2,728	18	551	510	2,126	2,128	1
					353	132	2,116	2,118	1
					4120	004	2,101	2,102	18
					482	60 $\bar{2}$	2,088	2,091	

T A B L E A U VI



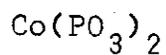
<u>hkl</u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>	<u>hkl</u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>
110	-	6,46	-	20 $\bar{4}$	-	2,481	-
11 $\bar{1}$	6,16	6,16	18	131	-	2,466	-
200	5,15	5,15	4	13 $\bar{2}$	-	2,414	-
20 $\bar{2}$	4,59	4,60	68	113	2,388	2,392	17
111	4,57	4,57		42 $\bar{2}$		2,387	
002	4,36	4,36	2	023	2,377	2,378	8
11 $\bar{2}$	4,26	4,26	36	42 $\bar{1}$	2,362	2,364	
020	-	4,14	-	31 $\bar{4}$	-	2,350	5
021	3,74	3,74	2	40 $\bar{4}$	-	2,298	
31 $\bar{1}$	3,53	3,53	25	222	2,282	2,285	10
31 $\bar{2}$	3,38	3,38	33	11 $\bar{4}$		2,284	
22 $\bar{1}$		3,38		57	51 $\bar{2}$	-	2,265
220	3,23	3,23	36	33 $\bar{1}$	2,253	2,255	2
112	3,19	3,19	36	42 $\bar{3}$	2,243	2,245	
310	3,17	3,17	-	33 $\bar{2}$	-	2,214	20
22 $\bar{2}$	-	3,08	-	51 $\bar{3}$	2,195	2,197	
11 $\bar{3}$	-	3,01	100	420	-	2,188	3
022	3,00	3,00		51 $\bar{1}$	2,183	2,186	
40 $\bar{2}$	-	2,920	-	004	-	2,178	-
31 $\bar{3}$	2,873	2,874	22	132	-	2,158	
221	-	2,768	-	330	2,150	2,153	-
202	2,736	2,739	6	312		2,149	
130	2,666	2,668	1	22 $\bar{4}$	-	2,129	20
13 $\bar{1}$	-	2,646	-	13 $\bar{3}$	2,098	2,100	
311	-	2,629	-	040	2,070	2,072	3
22 $\bar{3}$	-	2,583	25				
400	2,575	2,577					

T A B L E A U VII

Ni (PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

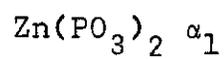
hkl	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>	hkl	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>
110	6,43	6,42	6	20 $\bar{4}$	-	2,460	-
11 $\bar{1}$	6,12	6,10	42	131	2,451	2,454	4
200	-	5,12	-	13 $\bar{2}$	-	2,398	-
111 } 20 $\bar{2}$ }	4,55	4,55 } 4,54 }	19	113	-	2,381	25
002	4,33	4,33	2	42 $\bar{2}$ }	2,362	2,365	
11 $\bar{2}$	4,22	4,22	39	023 }	-	2,365	
020	-	4,12	-	42 $\bar{1}$	2,343	2,345	
021	3,72	3,72	3	31 $\bar{4}$	-	2,327	-
31 $\bar{1}$	3,50	3,50	20	222	-	2,275	7
22 $\bar{1}$	3,35	3,35 } 3,35 }	27	40 $\bar{4}$	-	2,272	
31 $\bar{2}$	3,35	3,21 }	10	11 $\bar{4}$	2,266	2,268	
220	3,21	3,18 }	28	51 $\bar{2}$	-	2,242	-
112	-	3,15	28	33 $\bar{1}$	-	2,239	-
310	3,15	3,05	1	42 $\bar{3}$	-	2,223	-
22 $\bar{2}$	3,05	2,990 }	100	332	-	2,197	-
11 $\bar{3}$ } 022 }	2,984	2,986 }	100	420	-	2,175	10
40 $\bar{2}$	-	2,888	-	51 $\bar{3}$	-	2,173	
31 $\bar{3}$	2,840	2,843	27	51 $\bar{1}$ }	-	2,168	
221	2,750	2,754	1	004 }	2,165	2,166	
202	-	2,728	-	132	-	2,148	-
130	2,650	2,653	2	312 }	2,138	2,140	2
3 $\bar{1}$	-	2,630	-	330 }	-	2,140	
311	2,614	2,616	3	22 $\bar{4}$	2,110	2,112	2
2 $\bar{2}$ }	2,556	2,561 }	21	13 $\bar{3}$	2,085	2,087	20
400 }		2,560 }		2,059	2,060	3	

## T A B L E A U VIII



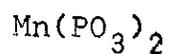
<u>hkl<sub>O</sub></u>	<u>hkl<sub>M</sub></u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>	<u>hkl<sub>O</sub></u>	<u>hkl<sub>M</sub></u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>
111	110	6,48	6,48	5	2 10 0	20 $\bar{4}$	-	2,479	4
031	11 $\bar{1}$	6,16	6,16	52	2 1 3	131	2,470	2,474	
220	200	5,18	5,18	3	1 5 3	13 $\bar{2}$	-	2,418	-
060	20 $\bar{2}$	4,59	4,60	26	4 5 1	113	2,393	2,397	20
211	111		4,59		4,59	2 8 2		42 $\bar{2}$	
240	002	-	4,36	-	3 6 2	023	2,380	2,382	11
151	11 $\bar{2}$	4,26	4,26	46	3 6 2	42 $\bar{1}$		2,374	
002	020	-	4,16	-	1 11 1	31 $\bar{4}$	-	2,349	-
122	021	3,75	3,75	3	0 12 0	40 $\bar{4}$	-	2,298	7
251	31 $\bar{1}$	3,54	3,55	21	4 2 2	222	2,291	2,293	
142	22 $\bar{1}$	3,39	3,39	33	3 9 1	11 $\bar{4}$	2,281	2,284	-
171	31 $\bar{2}$		3,39		3,39	3 9 1		51 $\bar{2}$	
222	220	3,24	3,24	12	2 5 3	33 $\bar{1}$	-	2,262	-
331	112	-	3,20	33	1 10 2	42 $\bar{3}$	-	2,249	-
	310	3,19	3,19		1 7 3	33 $\bar{2}$	-	2,220	-
062	22 $\bar{2}$	3,08	3,08	3	2 11 1	51 $\bar{3}$	-	2,202	10
271	11 $\bar{3}$	3,01	3,01	100	4 4 2	420	2,195	2,199	
242	022		3,01		3,01	4 7 1		51 $\bar{1}$	2,197
280	40 $\bar{2}$	-	2,929	-	4 8 0	004	2,178	2,180	3
091	31 $\bar{3}$	2,873	2,874	23	3 3 3	132	2,159	2,164	3
302	221	2,776	2,778	3	3 3 3	330		2,161	
420	202	-	2,749	-	5 1 1	312	-	2,159	-
113	130	2,673	2,676	2	2 10 2	22 $\bar{4}$	2,126	2,129	2
013	13 $\bar{1}$	-	2,652	4	2 7 3	13 $\bar{3}$	2,101	2,103	20
411	311	2,641	2,642		0 0 4	040	2,075	2,078	3
440	400	2,589	2,591	23					
182	22 $\bar{3}$		2,584		2,584				

T A B L E A U IX



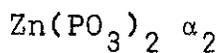
hkl	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$	hkl	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$
110	6,48	6,47	8	20 $\bar{4}$	-	2,476	5
11 $\bar{1}$	6,15	6,16	49	131	2,468	2,470	
200	5,16	5,16	2	13 $\bar{2}$	2,414	2,416	2
20 $\bar{2}$	4,59	4,59	17	42 $\bar{2}$	2,388	2,389	17
111	4,57	4,57		113		2,390	
002	4,36	4,35	2	023	2,374	2,377	17
11 $\bar{2}$	4,25	4,25	36	42 $\bar{1}$	-	2,367	
020	-	4,15	-	31 $\bar{4}$	-	2,346	-
021	3,75	3,75	4	40 $\bar{4}$	2,293	2,295	6
31 $\bar{1}$	3,54	3,54	19	222	-	2,286	
22 $\bar{1}$	3,38	3,38	25	11 $\bar{4}$	2,277	2,280	
31 $\bar{2}$		3,38		51 $\bar{2}$	-	2,267	
220	3,23	3,23	4	33 $\bar{1}$	-	2,259	-
112	-	3,19	-	42 $\bar{3}$	-	2,246	-
310	3,18	3,18	29	33 $\bar{2}$	2,216	2,217	1
22 $\bar{2}$	3,08	3,08	1	51 $\bar{3}$	-	2,198	10
11 $\bar{3}$	3,00	3,01	100	420	-	2,192	
022		3,00		51 $\bar{1}$	2,187	2,189	
40 $\bar{2}$	-	2,922	-	004	2,174	2,175	
31 $\bar{3}$	2,870	2,871	24	132	-	2,160	2
221	2,768	2,771	2	330	2,154	2,156	
202	-	2,738	-	312	2,149	2,150	
130	2,672	2,673	2	22 $\bar{4}$	2,124	2,126	2
13 $\bar{1}$	-	2,650	-	13 $\bar{3}$	2,098	2,100	17
311	2,630	2,632	4	040	2,074	2,076	2
400	2,578	2,581	27				
22 $\bar{3}$		2,581					

T A B L E A U X



hkl	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	hkl	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>
110	-	6,60	-	20 $\bar{4}$	-	2,535	-
11 $\bar{1}$	6,29	6,30	49	131	2,518	2,519	2
200	5,26	5,27	5	13 $\bar{2}$	-	2,467	17
20 $\bar{2}$	4,71	4,72	29	42 $\bar{2}$	2,446	2,449	
111	4,66	4,66	18	113	-	2,435	
002	-	4,44	-	023	2,423	2,425	10
11 $\bar{2}$	4,34	4,35	61	42 $\bar{1}$		2,421	
020	-	4,24	-	31 $\bar{4}$		-	
021	3,82	3,82	3	40 $\bar{4}$	-	2,358	-
31 $\bar{1}$	3,62	3,62	19	222	2,327	2,329	7
31 $\bar{2}$	3,47	3,47	25	11 $\bar{4}$		2,329	
22 $\bar{1}$	3,46	3,46		51 $\bar{2}$		-	
220	3,30	3,30	18	33 $\bar{1}$	-	2,308	-
112	3,24	3,25	31	42 $\bar{3}$	2,301	2,303	<1
310		3,25		33 $\bar{2}$	-	2,268	-
22 $\bar{2}$	3,15	3,15	<1	51 $\bar{3}$	2,255	2,256	<1
11 $\bar{3}$	3,06	3,07	100	51 $\bar{1}$	2,236	2,240	9
022		3,06		420		2,237	
40 $\bar{2}$	-	2,999	-	004	2,216	2,218	3
31 $\bar{3}$	2,945	2,947	19	132	2,199	2,202	<1
221	-	2,824	-	330		2,201	
202	-	2,788	-	312	-	2,190	-
130	2,725	2,728	3	22 $\bar{4}$	-	2,175	-
13 $\bar{1}$	-	2,705	-	13 $\bar{3}$	2,143	2,145	20
311	2,679	2,682	3	040	2,116	2,118	3
22 $\bar{3}$	2,632	2,641	19				
400		2,635					

T A B L E A U XI



<u>hkl</u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>	<u>hkl</u>	<u>d<sub>obs</sub></u>	<u>d<sub>cal</sub></u>	<u>I<sub>obs</sub></u>
110	6,42	6,41	1000	041	2,01	2,01	76
200	4,63	4,63	35	240	2,00	2,01	
020	4,45	4,45	510	40 $\bar{2}$	1,996	1,998	33
11 $\bar{1}$	4,27	4,27	128	24 $\bar{1}$	1,944	1,944	
111	3,45	3,45	130	13 $\bar{2}$	1,902	1,902	52
021	3,23	3,24	15	51 $\bar{1}$	1,899	1,901	
220	3,20	3,21	62	202	1,871	1,873	4
22 $\bar{1}$	2,98	2,97	358	42 $\bar{2}$	1,822	1,822	4
310	2,91	2,92	723	510	1,809	1,812	
31 $\bar{1}$	-	2,90		331	1,801	1,804	12
130	2,82	2,83	224	33 $\bar{2}$	1,790	1,791	25
13 $\bar{1}$	2,53	2,53	43	241	1,758	1,760	2
20 $\bar{2}$	2,43	2,44	134	150	1,747	1,748	68
221	2,41	2,42		132	-	1,729	-
11 $\bar{2}$	2,39	2,39	21	222	1,724	1,726	4
002	2,35	2,36	58	51 $\bar{2}$	-	1,717	21
131	-	2,33	-	421	1,712	1,714	
400	2,31	2,31	4	15 $\bar{1}$	1,672	1,672	4
040	2,22	2,23	29	24 $\bar{2}$	1,642	1,642	4
311	-	2,20	-	44 $\bar{1}$	-	1,631	52
31 $\bar{2}$	2,18	2,18	2	53 $\bar{1}$	1,626	1,627	
330	-	2,14	83	042	1,616	1,617	
22 $\bar{2}$	2,13	2,14		312	1,610	1,611	
33 $\bar{1}$	2,13	2,13	35	11 $\bar{3}$	-	1,609	173
42 $\bar{1}$	2,11	2,11		151	-	1,607	
022	-	2,08	31	440	1,602	1,604	
112	2,07	2,07		313	-	1,597	
420	-	2,05		530	1,569	1,570	17
				22 $\bar{3}$	1,551	1,552	33

Yield Analysis

Material	Weight	Volume	Temperature	Notes
1. (1) 100g	100g	100ml	25°C	
2. (2) 200g	200g	200ml	25°C	
3. (3) 300g	300g	300ml	25°C	
4. (4) 400g	400g	400ml	25°C	
5. (5) 500g	500g	500ml	25°C	
6. (6) 600g	600g	600ml	25°C	
7. (7) 700g	700g	700ml	25°C	
8. (8) 800g	800g	800ml	25°C	
9. (9) 900g	900g	900ml	25°C	
10. (10) 1000g	1000g	1000ml	25°C	

#### IV - ETUDE DES COMPOSES DE CALCIUM, STRONTIUM, BARYUM ET PLOMB.

##### A - Essais de préparation de nouvelles formes.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau 12 pour les éléments bivalents : Ca, Sr, Ba et Pb.

En plus des composés déjà connus, qui sont les polyphosphates  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$   $\beta$  (3,4),  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  (5) et  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  (1,2), nous avons obtenu deux nouveaux composés qui sont :

1. le polyphosphate de strontium  $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$   $\beta$

isomorphe du polyphosphate de plomb et du polyphosphate de calcium ( $\beta$ ).

2. l'ultraphosphate de calcium  $\text{Ca P}_4 \text{O}_{11}$

Ce composé cristallise, vers  $500^\circ\text{C}$  selon la méthode II, sous forme de plaquettes pseudo-quadratiques.

L'analyse chromatographique n'a apporté aucun renseignement sur la nature du phosphate.

La détermination du point de fusion nous a permis d'exclure les cas d'un polyphosphate ou d'un métaphosphate  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ .

En effet, la température de fusion de  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$   $\beta$  se trouve entre  $960^\circ$  (6) et  $980^\circ$  (16), alors qu'elle se situe à  $790^\circ\text{C}$  pour le nouveau produit.

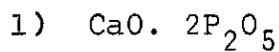
L'identification a pu être faite finalement grâce au diagramme d'équilibre du système binaire  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  (16). La figure 4 représente la partie du diagramme correspondant au domaine [0-23%] en poids de Ca O. Les deux tableaux suivants définissent : le premier, les points singuliers du système, le second, les domaines de stabilité des différentes phases obtenues.



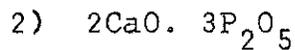
	Composition		Température de
	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% CaO	Fusion °C
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	0	580 ± 5
Entectique E <sub>1</sub>	93,7±0,5	6,3±0,5	490 ± 5
CaO.2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	83,51	16,49	810 ± 5
Entectique E <sub>2</sub>	81,1±0,5	18,9±0,5	746 ± 5
Péritectique P	79,5±0,2	20,5±0,2	774 ± 2

Zones	Phases en équilibre
I	Liquide
II	Liquide + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
III	Liquide + CaO.2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
IV	Liquide + CaO.2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
V	Liquide + 2 CaO. 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
VI	Liquide + βCaO. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
VII	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + CaO.2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
VIII	CaO.2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2CaO . 3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
IX	2 CaO. 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + β CaO. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

En particulier, le diagramme révèle l'existence de deux composés définis :



dont la fusion congruente a lieu pour une température voisine de 810°C,



qui possède une fusion incongruente vers 774°C.

Comme nous n'avons constaté aucune décomposition du produit étudié au cours de l'expérience, il s'agit donc du composé de formule  $\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Ca P}_4 \text{O}_{11}$ , appelé ultraphosphate d'après la classification de Van Wazer basée sur la valeur du rapport :

$$R = \frac{\text{M}^{\text{II}}\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (\text{ici, } R < 1)$$

## B - Etude cristallographique

### 1. Les polyphosphates isomorphes de calcium, strontium et plomb.

#### a) données cristallographiques

Une étude sur monocristaux de  $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$   $\beta$  a confirmé l'isomorphie des trois polyphosphates dans le groupe d'espace  $\text{P } \frac{21}{\text{C}}$ , caractérisé par les conditions de réflexions suivantes :

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

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

Comme il n'existe aucun dépouillement détaillé des diagrammes de poudre de  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  dans les articles publiés jusqu'à présent sur ce composé (1,2), nous avons entrepris d'indexer le polyphosphate de plomb en même temps que le polyphosphate de strontium.

Le tableau 13 permet la comparaison des caractéristiques de maille obtenues avec celles données par Andress et Fischer (1) pour  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  et par de Wolff (4) pour  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$   $\beta$ .

De même, il est possible de comparer dans les tableaux 14, 15, 16 les distances réticulaires et les intensités de chaque raie pour les trois composés isomorphes.

b) description de la structure de  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  (2)

- étude de l'enchaînement

La structure est constituée de chaînes infinies de tétraèdres  $\text{PO}_4$ , orientées selon la direction  $\vec{a}$ . Cette direction correspond à la plus petite dimension du cristal ( $a = 7,28 \text{ \AA}$ ) et non pas à l'axe hélicoïdal  $2_1$ .

Les figures 5 et 6 donnent une vue d'ensemble de la structure projetée perpendiculairement (010) et parallèlement (100) à la direction des chaînes.

La maille élémentaire est traversée par quatre chaînes se déduisant l'une de l'autre par les opérations de symétrie du groupe (centre de symétrie à l'origine et axe  $2_1$  en  $z = \frac{1}{4}$ ). Chaque chaîne possède une période de quatre tétraèdres tous indépendants.

Les huit cations  $\text{Pb}^{2+}$  sont répartis entre chaque couple de chaînes dans deux sites différents  $\text{Pb}_1$  et  $\text{Pb}_2$ .

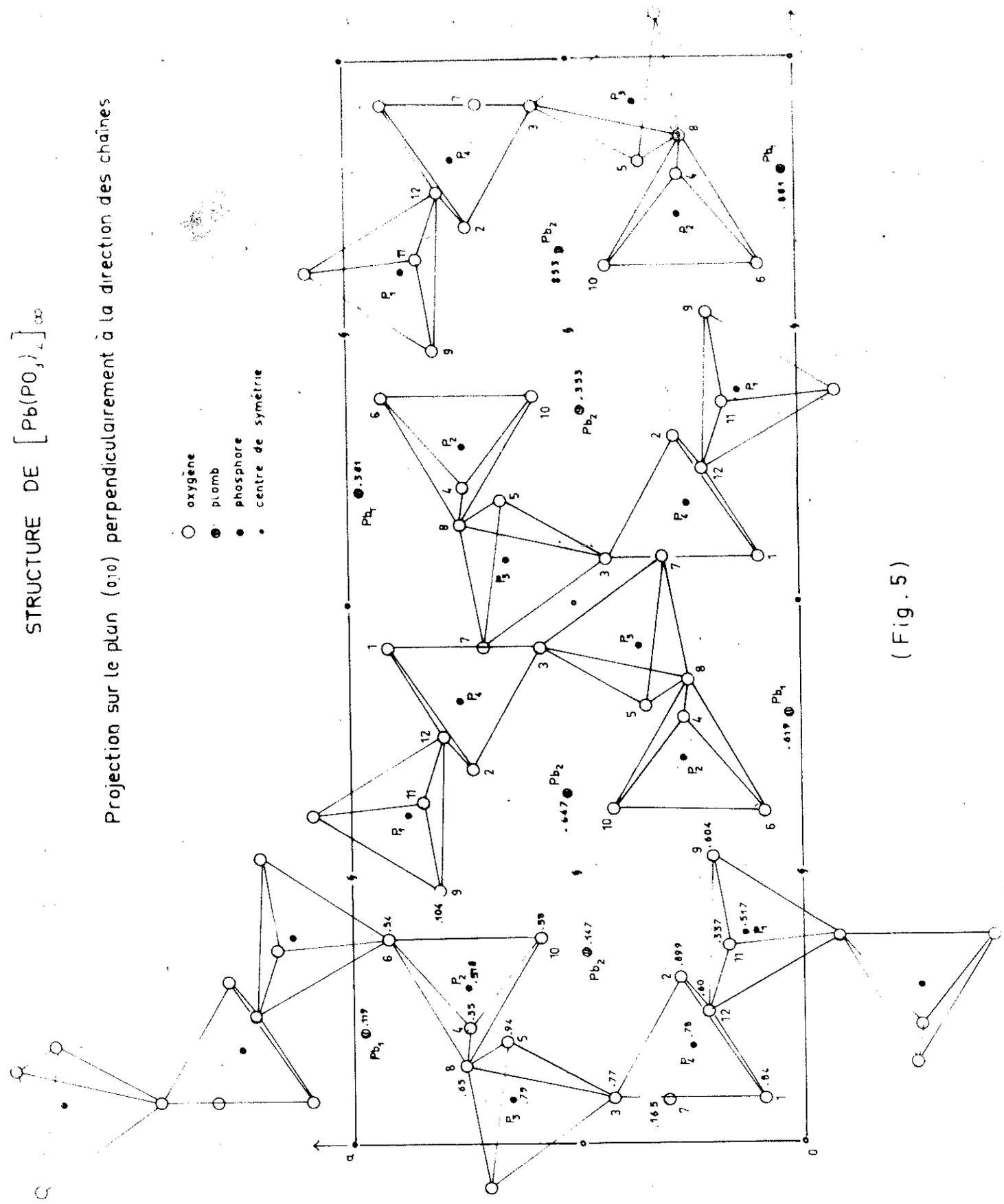
- étude de l'environnement du plomb

Nous avons mis en évidence la géométrie de cet environnement sur la figure 5. Les deux atomes de plomb indépendants admettent un voisinage de six atomes d'oxygène dont les positions sont à peu près celles de la symétrie  $\bar{3}$  ( $0_7-0_4-0_{11}-0_9-0_2-0_5$ ).

# STRUCTURE DE $[Pb(PO_3)_2]_{\infty}$

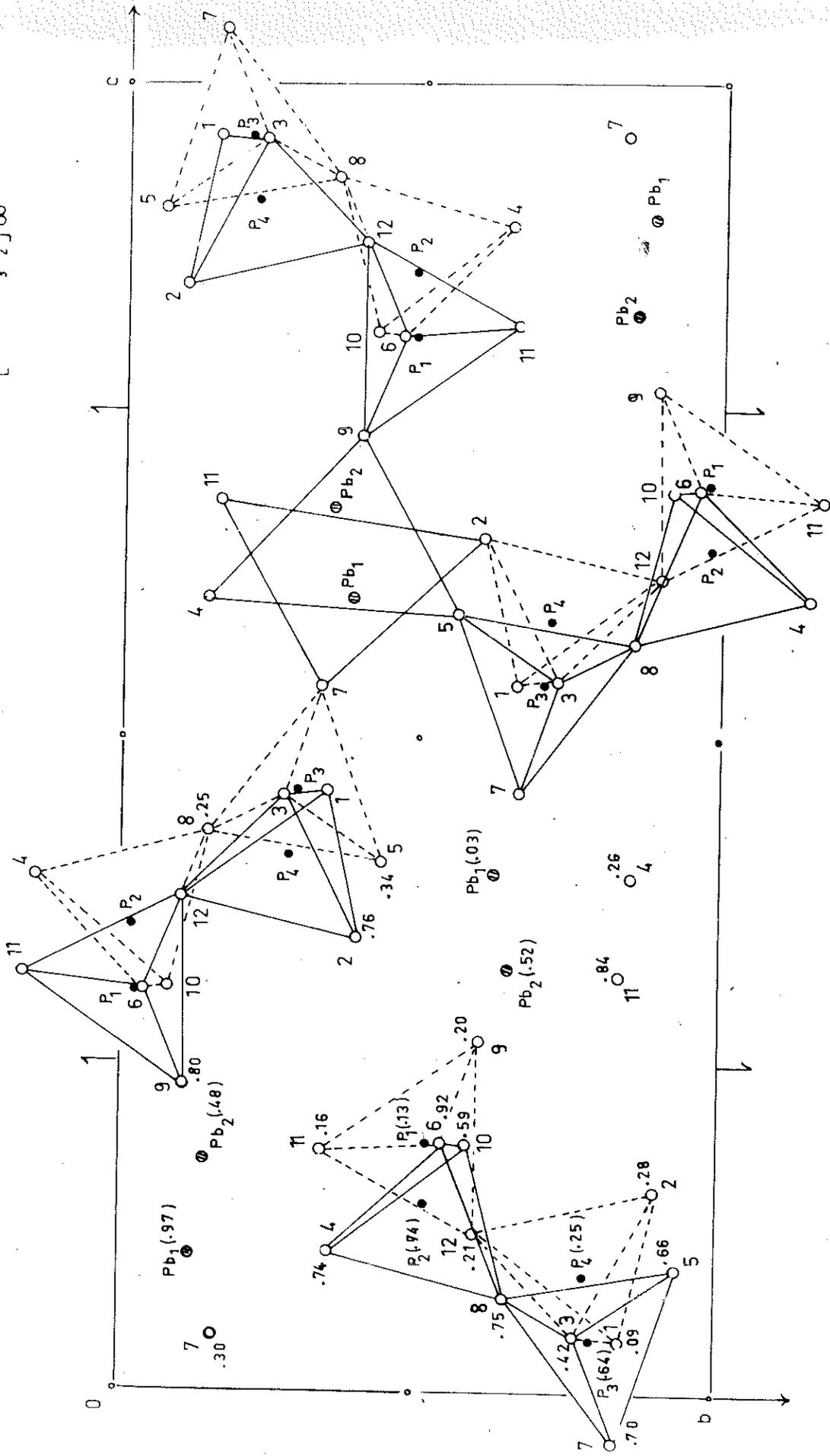
Projection sur le plan (010) perpendiculairement à la direction des chaînes

- oxygène
- plomb
- phosphore
- centre de symétrie



(Fig. 5)

STRUCTURE DE  $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_\infty$



Projection sur le plan (100) parallèlement à la direction des chaînes . ( Fig. 6 )

Pour  $Pb_1$ , deux atomes d'oxygène  $O_1$  et  $O'_1$  supplémentaires, également premiers voisins, viennent s'intercaler entre les deux plans  $(O_7-O_{11}-O_2)$  et  $(O_4-O_9-O_5)$ .

L'atome  $Pb_2$  possède le même environnement octaédrique, plus un oxygène en dehors - ( $O_{10}$ ).

## 2. Le polyphosphate de baryum (5)

### a) données cristallographiques.

Le polyphosphate à chaînes infinies  $Ba (PO_3)_2$  cristallise dans le système orthorhombique.

Les caractéristiques cristallines de la maille sont inscrites dans le tableau 13.

Le groupe d'espace est  $P 2_1 2_1 2_1$ . Il lui correspond les conditions de réflexion :

$$h 0 0 : h = 2n$$

$$0 k 0 : k = 2n$$

$$0 0 l : l = 2n$$

### b) description de la structure :

Il s'agit encore d'un modèle linéaire à chaînes  $(PO_3)_\infty$  dirigées suivant la plus petite dimension ( $a = 4,51 \text{ \AA}$ ), mais de période deux tétraèdres seulement. Il existe aussi quatre chaînes dans la maille. Ces chaînes possèdent une pseudo-symétrie de part et d'autre d'un miroir passant par l'axe de la chaîne (différent de l'axe  $2_1$ ) avec une translation  $\frac{1}{2} \vec{a}$ .

L'atome de baryum est entouré de dix oxygènes dont six sont disposés aux sommets d'un prisme droit, centré approximativement en Ba, les quatre autres étant dans le plan Ba.

### 3. L'ultraphosphate de calcium $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$

#### a) détermination du groupe d'espace

Les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg nous conduisent à une maille monoclinique de dimensions approximatives :  
 $a = 12.6$  ,       $b = 12.7$  ,       $c = 12.1 \text{ \AA}$  ,       $\beta = 90^\circ$

Les valeurs de ces dimensions traduisent bien le caractère quadratique des monocristaux.

Les conditions d'existence des réflexions observées sur les strates 0,1 et 2 s'écrivent :

$$\begin{array}{ll} h k l & : \quad h+l = 2n \\ h k 0 & : \quad (h = 2n) \text{ et } k = 2n \\ h 0 l & : \quad h = 2n \text{ et } (l = 2n) \\ 0 k 0 & : \quad (k = 2n) \end{array}$$

La règle générale ( $h+l = 2n$ ) indique que le réseau est du type faces centrées B. Nous nous ramenons à un réseau primitif à l'aide du changement de repère défini par les relations vectorielles :

$$\begin{aligned} \vec{a}' &= \frac{-\vec{a} + \vec{c}}{2} \\ \vec{b}' &= \vec{b} \\ \vec{c}' &= \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2} \end{aligned}$$

Les règles de non extinction deviennent dans cette transformation :

h k l : sans conditions  
 h 0 l :  $h + l = 2n$   
 0 k 0 :  $k = 2n$

Elles appartiennent au seul groupe d'espace  $P \frac{2_1}{n}$ .

Les données cristallographiques correspondant à cette description sont consignées dans les tableaux 13 et 17.

#### b) détermination de Z

Le nombre Z de molécules  $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$  par maille a été déterminé à partir de la densité mesurée des cristaux.

Les cristaux sont moins denses que la liqueur de Thoulet dont la masse volumique mesurée est  $3,10\text{g}/\text{cm}^3$ . En étendant progressivement avec de l'eau distillée, une quantité définie de cette liqueur nous obtenons des solutions de densités inférieures à  $3,10\text{g}/\text{cm}^3$ .

Nous avons mesuré ainsi une densité :

$$D_m = 2,35 \pm 0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$$

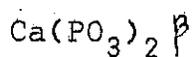
ce qui donne pour Z une valeur voisine de 4.

Ce résultat confirme d'ailleurs la valeur Z déduite de considérations cristallographiques et par suite la formule du composé.

T A B L E A U XIII

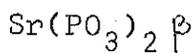
Composé	Paramètres de maille en Å	Volumes (Å) <sup>3</sup> moléculaires et Z	Masses molaires (g)	Densités en g/cm <sup>3</sup>
(4) Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>β</sup>	a=6,994 b=7,710 c=16,99 β=90°,34	Z = 8  114,5	198,02	2,87
Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>β</sup>	a=7,204±0,004 b=7,936±0,004 c=17,40±0,02 β=90°,64±0,05	Z = 8  124,4±0,3	245,56	3,28±0,02
Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	a=7,318±0,004 b=7,997±0,004 c=17,42±0,02 β=91°,37±0,05	127,4±0,4  Z = 8	365,13	4,76±0,02
(1) Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	a=7,29 ±0,03 b=7,95 ±0,04 c=17,28±0,08 β=90°,5±0,05	125,2±0,7		4,74±0,02
(5) Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	a=4,510±0,002 b=13,44±0,02 c=8,36 ±0,005	Z = 4  126,7±0,3	295,28	3,87±0,02
CaP <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	a=8,856±0,004 b=12,72±0,01 c=8,707±0,004 β=92°,48±0,05	Z = 4  244 ± 0,5	339,96	2,31±0,01

TABLEAU XIV



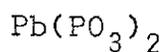
h k l	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	I <sub>obs.</sub>	h k l	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	I <sub>obs.</sub>	
0 0 2	-	8,49	-	0 2 3	3,19	3,187	20	
0 1 1	7,03	7,02	25	2 1 0				3,185
1 0 0	-	6,99	-	1 2 $\bar{2}$	-	3,14	-	
0 1 2	5,71	5,71	1	1 2 2	3,13	3,134	80	
1 0 $\bar{2}$	5,40	5,42	7	2 1 $\bar{1}$				3,133
1 0 2				5,38				3,127
1 1 0	5,19	5,18	5	0 1 5	3,11	3,11	9	
1 1 $\bar{1}$	4,96	4,96	3	2 1 $\bar{2}$	2,99	2,99	60	
1 1 1				4,95	2 1 2	2,98	2,98	3
0 1 3	4,56	4,56	55	1 2 $\bar{3}$	-	2,903	-	
1 1 $\bar{2}$	4,42	4,43	9	1 2 3	2,89	2,896	25	
1 1 2				4,41	0 2 4	2,85	2,854	45
0 0 4	4,25	4,25	50	1 1 $\bar{5}$	2,847			
0 2 0	-	3,86	-	1 1 5	2,83	2,836	3	
1 1 $\bar{3}$	3,84	3,83	45	0 0 6				2,832
1 1 3	-	3,81	-	2 1 $\bar{3}$	2,78	2,78	3	
0 2 1	3,76	3,76	45	2 1 3	2,77	2,77	13	
0 1 4	3,72	3,72	65	2 0 $\bar{4}$	2,71	3,71	3	
1 0 $\bar{4}$	3,64	3,64	5	2 0 4	2,69	3,69	5	
1 0 4	-	3,62	-	0 1 6	2,66	2,66	11	
0 2 2	3,51	3,51	100	1 2 $\bar{4}$	2,64	2,647	5	
2 0 0	3,49	3,50	20	1 2 4				2,639
1 2 0	3,38	3,38	15	1 0 $\bar{6}$	2,63	2,63	3	
1 2 $\bar{1}$	3,31	3,313	5	1 0 6	2,62	2,62	9	
1 2 1				3,309	2 2 0	-	2,59	-
1 1 $\bar{4}$	-	3,29	-	2 2 $\bar{1}$	2,57	2,562	50	
1 1 4	3,28	3,28	55	2 2 1	-	2,558	-	
2 0 $\bar{2}$	3,24	3,24	5	2 1 $\bar{4}$	-	2,555	-	
2 0 2	3,23	3,23	20	0 2 5	-	2,549	-	
				2 1 4	2,54	2,54	40	
				0 3 1				2,54

TABLEAU XV



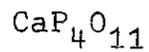
h k l	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	I <sub>obs.</sub>	h k l	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	I <sub>obs.</sub>
0 0 2	-	8,70	1	0 2 3	3,275	3,275	5
0 1 1	7,23	7,22	58	1 2 $\bar{2}$	3,233	3,234	18
1 0 0	-	7,20		2 1 $\bar{1}$		3,229	
0 1 2	5,87	5,86	27	1 2 2	3,22	3,22	
1 0 $\bar{2}$	-	5,58	-	2 1 1		3,217	
1 0 2	-	5,52	-	0 1 5	3,19	3,19	22
1 1 0	5,34	5,33	1	2 1 $\bar{2}$	3,08	3,08	18
1 1 $\bar{1}$	5,11	5,11	1	2 1 2	3,06	3,06	10
1 1 1	-	5,09	-	1 2 $\bar{3}$	2,99	2,99	7
0 1 3	4,69	4,68	13	1 2 3	2,97	2,97	20
1 1 $\bar{2}$	-	4,56	-	0 2 4		2,932	31
1 1 2	-	4,53	-	1 1 $\bar{5}$	2,926	2,926	
0 0 4	4,35	4,35	100	1 1 5	2,904	2,904	11
0 2 0		3,97	14	0 0 6		2,900	
1 1 $\bar{3}$	3,94	3,94		2 1 $\bar{3}$	2,87	2,87	
1 1 3		3,91	86	2 1 3	2,84	2,84	5
0 2 1	3,87	3,87		2 0 $\bar{4}$	-	2,79	-
0 1 4	3,82	3,82	72	2 0 4	-	2,76	-
1 0 $\bar{4}$	3,74	3,74	6	0 1 6	2,723	2,724	8
1 0 4	-	3,71	-	1 2 $\bar{4}$	-	2,723	
0 2 2	3,61	3,61	37	1 2 4	-	2,708	8
2 0 0		3,60		1 0 $\bar{6}$	2,70	2,70	
1 2 0	3,48	3,48	11	1 0 6	2,68	2,68	15
1 2 $\bar{1}$	-	3,41	-	2 2 0	2,67	2,67	5
1 2 1	-	3,405	-	2 2 $\bar{1}$	2,64	2,64	18
1 1 $\bar{4}$	3,39	3,39	13	2 2 1	2,633	2,633	16
1 1 4	3,36	3,36	36	2 1 $\bar{4}$		2,632	
2 0 $\bar{2}$	-	3,34	-	0 2 5	2,616	2,616	44
2 0 2	3,32	3,32	3	0 3 1		2,615	
2 1 0		3,28	6				

TABLEAU XVI



h k l	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	h k l	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>
0 0 2	8,73	8,71	12	0 2 3	3,30	3,29	9
1 0 0	-	7,32	80	2 1 $\bar{1}$	-	3,28	4
0 1 1	7,28	7,27		1 2 $\bar{2}$	-	3,27	
0 1 2	5,89	5,89	91	2 1 1	3,25	3,25	
1 0 $\bar{2}$	5,68	5,67	3	1 2 2	-	3,24	
1 0 2	5,54	5,54	2	0 1 5	3,19	3,19	10
1 1 0	-	5,40	-	2 1 $\bar{2}$	3,13	3,13	3
1 1 $\bar{1}$	5,18	5,18	1	2 1 2	3,08	3,09	2
1 1 1	5,13	5,13	1	1 2 $\bar{3}$	3,02	3,02	6
0 1 3	4,70	4,70	8	1 2 3	2,99	2,99	9
1 1 $\bar{2}$	-	4,62	-	1 1 $\bar{5}$	2,948	2,951	15
1 1 2	-	4,55	-	0 2 4	-	2,945	
0 0 4	4,36	4,35	100	2 1 $\bar{3}$	2,91	2,91	7
0 2 0	-	4,00	4	1 1 5	2,90	2,903	
1 1 $\bar{3}$	3,99	3,99		0 0 6	-	2,903	
1 1 3	-	3,92	84	2 1 3	2,86	2,86	1
0 2 1	3,90	3,90		2 0 $\bar{4}$	2,83	2,83	1
0 1 4	3,82	3,82	40	2 0 4	2,77	2,77	1
1 0 $\bar{4}$	3,78	3,78	4	1 2 $\bar{4}$	-	2,75	-
1 0 4	3,70	3,70	1	0 1 6	-	2,73	7
2 0 0	3,66	3,66	8	1 0 $\bar{6}$	-	2,720	8
0 2 2	3,63	3,63		1 2 4	2,716	2,717	
1 2 0	3,51	3,51	2	2 2 0	-	2,70	2
1 2 $\bar{1}$	-	3,45	6	1 0 6	-	2,68	15
1 2 1	-	3,43		2 2 $\bar{1}$	2,673	2,674	
1 1 $\bar{4}$	3,42	3,42	2 1 $\bar{4}$	-	2,672		
2 0 $\bar{2}$	3,40	3,40	2 2 1	2,66	2,66		
1 1 4	3,36	3,36	16	0 3 1	2,634	2,635	20
2 0 2	-	3,34		0 2 5	2,627	2,626	17
2 1 0	3,33	3,33		2 1 4	-	2,616	

TABLEAU XVII



h	k	l	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	h	k	l	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>
1	1	0	7,26	7,26	1	0	4	0	3,18	3,18	4
0	1	1	-	7,18	-	2	0	$\bar{2}$	3,17	3,17	
0	2	0	6,36	6,36	2	2	1	$\bar{2}$	-	3,07	3
1	0	$\bar{1}$	-	6,34	-	2	3	0	3,06	3,06	
1	0	1	6,07	6,07	100	2	0	2	3,033	3,037	3
1	1	$\bar{1}$	-	5,68	-	0	3	2		3,037	
1	1	1	5,48	5,48	4	1	4	0	-	2,993	1
1	2	0	5,161	5,165	8	0	4	1	2,986	2,988	
0	2	1	5,14	5,14		2	1	2	2,95	2,95	4
1	2	$\bar{1}$	-	4,49	-	2	3	$\bar{1}$	2,913	2,915	15
2	0	0	4,42	4,42	39	1	3	$\bar{2}$	2,90	2,90	14
1	2	1	4,39	4,39		3	1	0	2,87	2,87	
0	0	2	4,35	4,35	30	2	3	1	-	2,86	3
2	1	0	4,172	4,179	37	1	3	2	-	2,85	
0	1	2	4,113	4,116	39	1	4	$\bar{1}$	2,841	2,843	5
2	1	$\bar{1}$	3,823	3,828	47	2	2	$\bar{2}$	-	2,838	
1	3	0		3,825		0	1	3	$\bar{1}$	-	2,831
0	3	1	3,81	3,81	4	0	1	3	2,825	2,827	3
1	1	$\bar{2}$	-	3,79	1	4	1	-	2,82		
2	1	1	-	3,71	-	1	0	$\bar{3}$	2,79	2,79	8
1	1	2	-	3,67	-	3	1	$\bar{1}$	-	2,763	
2	2	0	3,63	3,63	16	3	0	1	2,754	2,757	10
0	2	2	3,59	3,59	17	2	2	2	2,74	2,74	
1	3	$\bar{1}$	-	3,53	-	1	1	$\bar{3}$	-	2,73	11
1	3	1	3,48	3,48	4	1	0	3	2,72	2,72	
2	2	$\bar{1}$	3,39	3,39	4	3	1	1	-	2,69	6
1	2	$\bar{2}$	3,37	3,37		3	2	0	2,669	2,676	
2	2	1	-	3,31	2	1	1	3	-	2,66	
1	2	2	3,29	3,29		0	2	3	2,64	2,64	

V - ETUDE DES COMPOSES DE CADMIUM ET DE MERCURE

A - Essais de préparation

1. Préparation des polyphosphates.

Element bivalent	Méthodes	T°C	c	t	Formes obtenues
Cd	I	450°	$\frac{1}{7,5}, \frac{1}{5}$	16h	} plaquettes losangiques: } incolores de $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$
	II	450°	$\frac{1}{10}$	2j	
Hg	I	450°	$\frac{1}{10}$	1j	} plaquettes rectangu- } laires.
	II	350°	$\frac{1}{10}$	15h	} plaquettes losangiques, } de $\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$

Tous les composés préparés selon les méthodes I et II ont été identifiés à des polyphosphates à chaînes infinies.

2. Essai de préparation d'une nouvelle forme de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$

a) E. Thilo et I. Grunze (6) signalent, dans le compte-rendu de leurs travaux, l'existence d'un tétramétaphosphate de cadmium correspondant à une forme basse température de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ .

Cette forme serait obtenue à partir des cristaux de polyphosphate portés pendant quelques minutes à la température de fusion ( $830^{\circ}\text{C}$ ), puis recuits à une température inférieure à  $600^{\circ}\text{C}$  durant quelques jours.

En appliquant cette méthode pour différentes températures de recuit, nous avons toujours obtenu à nouveau le polyphosphate. Une manipulation effectuée à  $570^{\circ}\text{C}$  nous a permis de réduire notablement les effets d'orientation dans le produit. Nous avons utilisé par la suite cette poudre pour réaliser les diffractogrammes.

b) J. Brown et F. Hummel (20) notent, dans une étude du système binaire  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ , l'apparition d'une forme haute température de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  vers  $810^{\circ}\text{C}$  et détermine un point de fusion de  $896^{\circ}\text{C}$ , donc différent de celui donné par Thilo.

Une vérification de ces derniers résultats a été faite au laboratoire (13). Elle a abouti à une température de transition de  $845^{\circ}\text{C}$  et une température de fusion de  $870^{\circ}\text{C}$ . Il existe donc bien deux formes, dites  $\alpha$  et  $\beta$ , de  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  dont le point de transition semble être situé entre  $810^{\circ}\text{C}$  et  $845^{\circ}\text{C}$ , le point de fusion entre  $870^{\circ}\text{C}$  et  $896^{\circ}\text{C}$ .

La transformation  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  étant lentement réversible, nous n'avons pu isoler le composé  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$   $\beta$  sous forme de poudre. Une cristallisation de la forme  $\beta$  a cependant été réalisée en calcinant la forme  $\alpha$  vers  $850^{\circ}\text{C}$  pendant deux jours et en trempant les cristaux obtenus dans l'eau froide. Les cristaux sont des prismes allongés à l'aspect fibreux. La présence de chaînes est donc probable. Les diagrammes de rayons X confirment les distances réticulaires données par Hummel.

## B - Etude cristallographique des polyphosphates

Les diagrammes de poudre révèlent l'isomorphie des polyphosphates  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$   $\alpha$  et  $\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$ .

Les diagrammes de Weissenberg montrent que ces composés cristallisent dans une maille orthorhombique.

Les réflexions observées sur les strates  $h = 0,1$  pour  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  et  $l = 0,1$  pour  $\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$  obéissent aux règles suivantes :

$h k l$	:	sans condition
$0 k l$	:	$k = 2n$
$h 0 l$	:	$l = 2n$
$h k 0$	:	$h = 2n$

Ces conditions d'existence sont caractéristiques du groupe P bca.

Le nombre Z d'unités moléculaires contenues dans la maille doit être multiple de 4, d'après le groupe d'espace. La valeur Z choisie doit conduire en outre à un volume moléculaire convenable pour le type de composé étudié. Le nombre  $Z = 8$  satisfait aux deux conditions précédentes.

Les données cristallographiques des polyphosphates de cadmium et de mercure peuvent être comparées dans le tableau ci-après. Les dépouillements de leurs diagrammes de diffraction sont rassemblés dans le tableau 18. Les intensités observées ont été mesurées ici selon la méthode de pesée.

	Cd (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> α	Hg (PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
a	9,607 ± 0,004 Å	9,720 ± 0,004 Å
b	13,70 ± 0,01	13,75 ± 0,01
c	7,038 ± 0,003	7,134 ± 0,003
V	926 ± 2 (Å) <sup>3</sup>	953 ± 2 (Å) <sup>3</sup>
v	115,8 ± 0,3	119,2 ± 0,3
M	270,34g	358,53g
D <sub>x</sub>	3,88 ± 0,01 g/cm <sup>3</sup>	5,00 ± 0,01 g/cm <sup>3</sup>

Nous avons étudié la structure de ces polyphosphates à partir du composé Cd (PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> α. L'établissement et la description de cette structure constitue l'objet de la seconde partie de notre travail.

---

TABLEAU XVIII

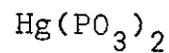
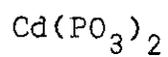
Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

h k l	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>
0 2 0	6,85	6,85	84
1 1 1	5,250	5,245	3,6
0 2 1	-	4,91	1,2
2 0 0	4,80	4,80	6
2 1 0	4,53	4,53	3,5
1 2 1	4,37	4,37	6,8
2 2 0	3,93	3,93	100
2 1 1	3,81	3,81	12,4
1 3 1	3,56	3,56	70,3
0 0 2	3,52	3,52	
2 2 1	3,431	3,433	20
0 4 0		3,426	
2 3 0	3,305	3,310	19,6
1 0 2		3,304	
1 1 2	3,21	3,21	30,1
0 2 2	3,13	3,13	17,1
0 4 1	3,08	3,08	8,8
2 3 1	2,994	2,995	6,7
1 2 2	2,98	2,98	
1 4 1	2,93	2,93	6,3
3 1 1	2,85	2,85	32,7
2 0 2	2,84	2,84	
2 4 0	2,79	2,79	49,3
2 1 2	2,78	2,78	
3 2 1	-	2,682	6
1 3 2	2,676	2,677	1
2 2 2	2,62	2,62	19,2
2 4 1	2,59	2,59	1
1 5 1	2,47	2,47	
3 3 1	2,455	2,457	57
0 4 2		2,454	

Hg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

h k l	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>
0 2 0	6,86	6,88	65,3
1 1 1	5,29	5,31	5,9
0 2 1	-	4,95	-
2 0 0	4,85	4,86	18,6
2 1 0	4,57	4,58	1,4
1 2 1	4,41	4,41	1
2 2 0	3,96	3,97	100
2 1 1	3,85	3,86	3,0
1 3 1	3,58	3,58	71,3
0 0 2	3,56	3,57	
2 2 1	3,47	3,47	8,9
0 4 0	3,43	3,44	
1 0 2	3,35	3,35	4,3
2 3 0	-	3,33	
1 1 2	3,25	3,25	2,7
0 2 2	3,17	3,17	2,5
0 4 1	3,10	3,10	4,0
2 3 1	3,02	3,02	1,6
1 2 2	3,01	3,01	
1 4 1	2,95	2,95	1,7
3 1 1	2,882	2,884	22,5
2 0 2	2,873	2,876	
2 1 2	-	2,82	33,8
2 4 0	2,80	2,81	
3 2 1	-	2,71	3,3
1 3 2	2,70	2,70	
2 2 2	2,65	2,65	15,4
2 4 1	2,61	2,61	2,7
1 5 1	2,479	2,481	67,6
3 3 1		2,481	
0 4 2	-	2,475	

TABLEAU XVIII (suite)

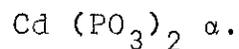


h k l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$
2 3 2	-	2,41	8,7
4 0 0	2,40	2,40	
2 5 0	2,377	2,380	1
1 4 2		2,378	
3 0 2	-	2,368	
4 1 0	-	2,366	
3 1 2	2,33	2,33	9,1
0 6 0	-	2,28	21,6
4 2 0	2,27	2,27	
2 5 1	-	2,255	
1 1 3	2,249	2,248	
4 1 1	-	2,242	15,5
3 2 2	-	2,238	
3 4 1	2,220	2,220	
0 2 3		2,219	
2 4 2	2,183	2,186	1
0 6 1	2,169	2,172	
1 2 3	2,161	2,162	
4 2 1	-	2,157	
4 3 0	2,124	2,126	9,8
1 6 1	-	2,119	
1 5 2	-	2,109	
3 3 2	2,100	2,103	
2 1 3	-	2,083	-
2 6 0	2,060	2,063	7,6

h k l	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$
2 3 2	-	2,44	9,4
4 0 0	2,43	2,43	
1 4 2	2,40	2,40	1
3 0 2		2,40	
2 5 0	-	2,39	-
4 1 0	-	2,39	-
3 1 2	2,36	2,36	5,6
0 6 0	2,29	2,29	17,8
4 2 0		2,29	
1 1 3	2,28	2,28	
2 5 1	-	2,27	
4 1 1	-	2,27	4
3 2 2	-	2,27	
0 2 3	2,25	2,25	3,2
3 4 1	-	2,24	
2 4 2	2,20	2,21	2,5
1 2 3	-	2,19	
0 6 1	2,18	2,18	1
4 2 1		2,18	
4 3 0	2,15	2,15	3,9
1 6 1	-	2,129	
1 5 2	2,124	2,125	-
3 3 2		2,125	
2 1 3	-	2,11	-
2 6 0	2,07	2,07	7,4

## DEUXIEME PARTIE

### STRUCTURE CRISTALLINE DU POLYPHOSPHATE DE CADMIUM



#### I - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

1. Caractéristiques de la maille orthorhombique.
2. Caractéristiques du groupe d'espace Pbca.

#### II - MESURES D'INTENSITES ET CORRECTIONS.

1. Mesures sur films de Weissenberg.
2. Mesures sur diffractogramme de poudre.

#### III - PROJECTION DU MOTIF DANS LES PLANS (001) et (100)

##### A - Localisation de l'atome lourd

1. Premières hypothèses de structure.
2. Projection de Patterson (001)

##### B - Projection de Fourier (001)

1. Localisation des atomes de phosphore.
2. Etude de la pseudo-symétrie du motif.

##### C - Détermination des paramètres z.

1. Projection de Patterson (100)
2. Projection de Fourier. (100)

##### D - Détermination des atomes d'oxygène.

1. Difficultés rencontrées.
2. Utilisation de la géométrie des groupements  $\text{PO}_4$
3. Utilisation des liaisons interatomiques.

IV - AFFINEMENT ET RESULTATS.

Tableau 1 : Répartition atomique

Tableaux 2, 3 et 4 : Facteurs de structure observés et calculés (hkl, Okl et hk0)

V - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

Tableau 5 : Distances et angles dans une chaîne

1. Enchaînement de la structure.
2. Environnement du cadmium.

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

Tableau 6 : Valeurs moyennes des distances et des angles dans les trois types de chaînes  $M^{II}(PO_3)_2$ .

C O N C L U S I O N

R E F E R E N C E S

O U V R A G E S     G E N E R A U X

-----°°°-----

## I - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

### 1. Caractéristiques de la maille orthorhombique (rappel)

$$\begin{aligned} a &= 9,607 \text{ \AA} \\ b &= 13,703 \text{ \AA} \\ c &= 7,037 \text{ \AA} \\ Z &= 8 \end{aligned}$$

### 2. Caractéristiques du groupe d'espace P bca :

Nous rappelons les conditions de réflexion :

$$\begin{aligned} h k 0 &: h = 2n \\ 0 k l &: k = 2n \\ h 0 l &: l = 2n \end{aligned}$$

L'origine étant placée sur le centre de symétrie, les positions équivalents s'écrivent :

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

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

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

Aux positions spéciales (4b) et (4a) correspond la condition de réflexion supplémentaire :

$$h+k, k+l, (l+h) = 2n$$

## II - MESURES D'INTENSITES ET CORRECTIONS

### 1. Mesures sur films de Weissenberg.

Les intensités des taches sont évaluées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité, selon la technique des films multiples.

Nous avons ainsi mesuré :

57 réflexions du type  $h k 0$ ,

54 réflexions du type  $0 k l$ ,

sur deux séries de films réalisés avec la radiation  $\lambda K\alpha = 0,711 \text{ \AA}$  du molybdène.

Nous avons appliqué sur les intensités observées les corrections dues au doublet  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  et les corrections de Lorentz-Polarisation.

Nous avons pu négliger la correction d'absorption grâce :

- à la valeur relativement faible du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu = 56,3 \text{ cm}^{-1}$ ) associé à  $\lambda K\alpha$  Mo.

- aux petites dimensions du cristal choisi pour les expériences.

### 2. Mesures sur diffractogramme de poudre.

Les intensités ont été déterminées par pesées des raies décalquées sur un diffractogramme réalisé à vitesse lente ( $\frac{1}{8}$  de degré par minute) avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre.

Ces intensités ont permis de lier les résultats relatifs aux deux projections (001) et (100).

Nous n'avons pas tenu compte, dans les deux cas, de l'agitation thermique des atomes, à cause du nombre limité des observations.

### III - PROJECTION DU MOTIF DANS LES PLANS (001) et (100) :

#### A - Localisation de l'atome lourd

##### 1. Premières hypothèses de structure.

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

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

Dans le premier cas, la contribution du cadmium pour toutes les raies du type (0k1) avec  $k+1 = 2n+1$  doit être nulle. Or, certaines intensités de ce type sont très fortes : elles sont donc incompatibles avec une contribution nulle de Cd.

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

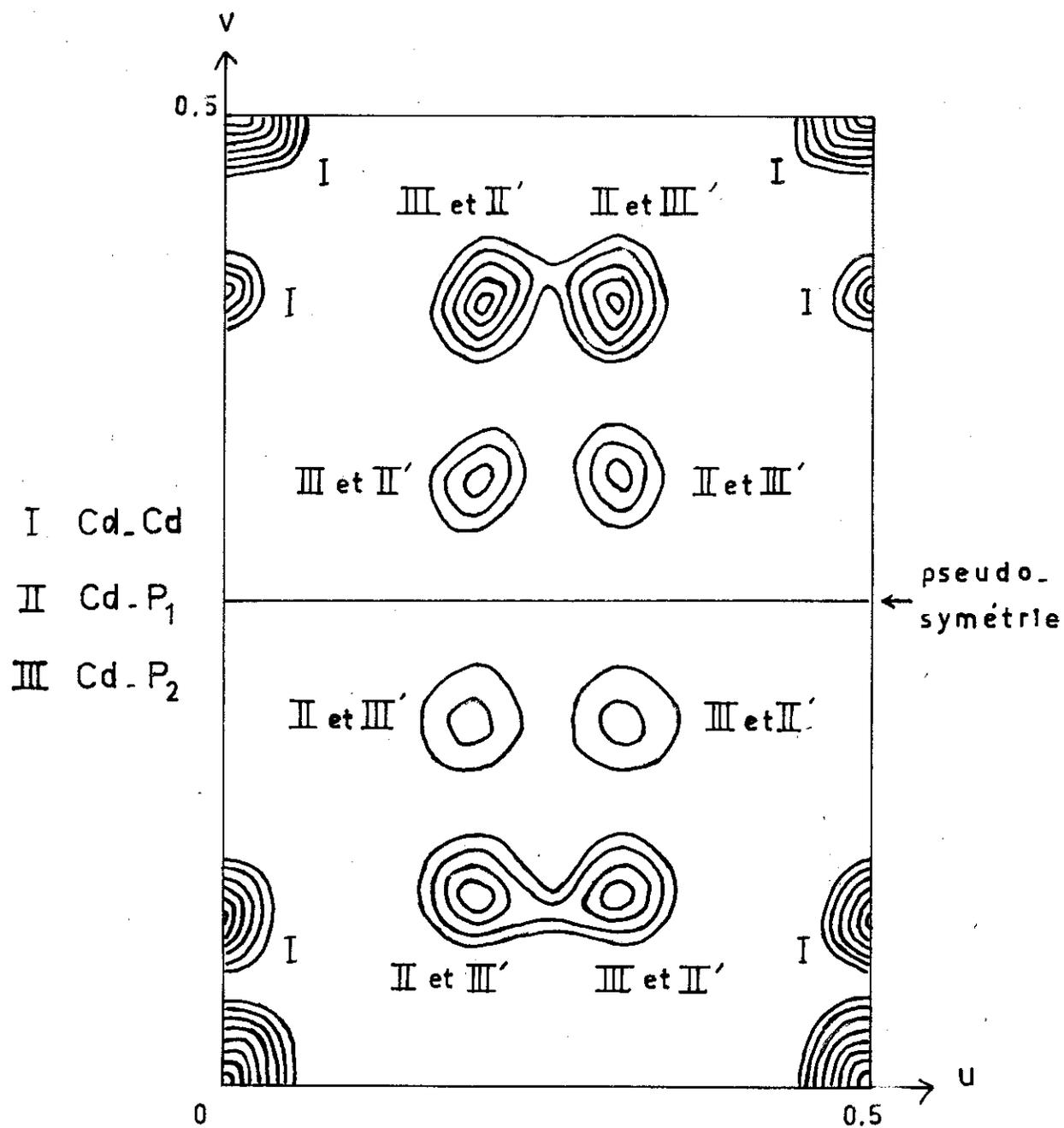
##### 2. Projection de Patterson (001).

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

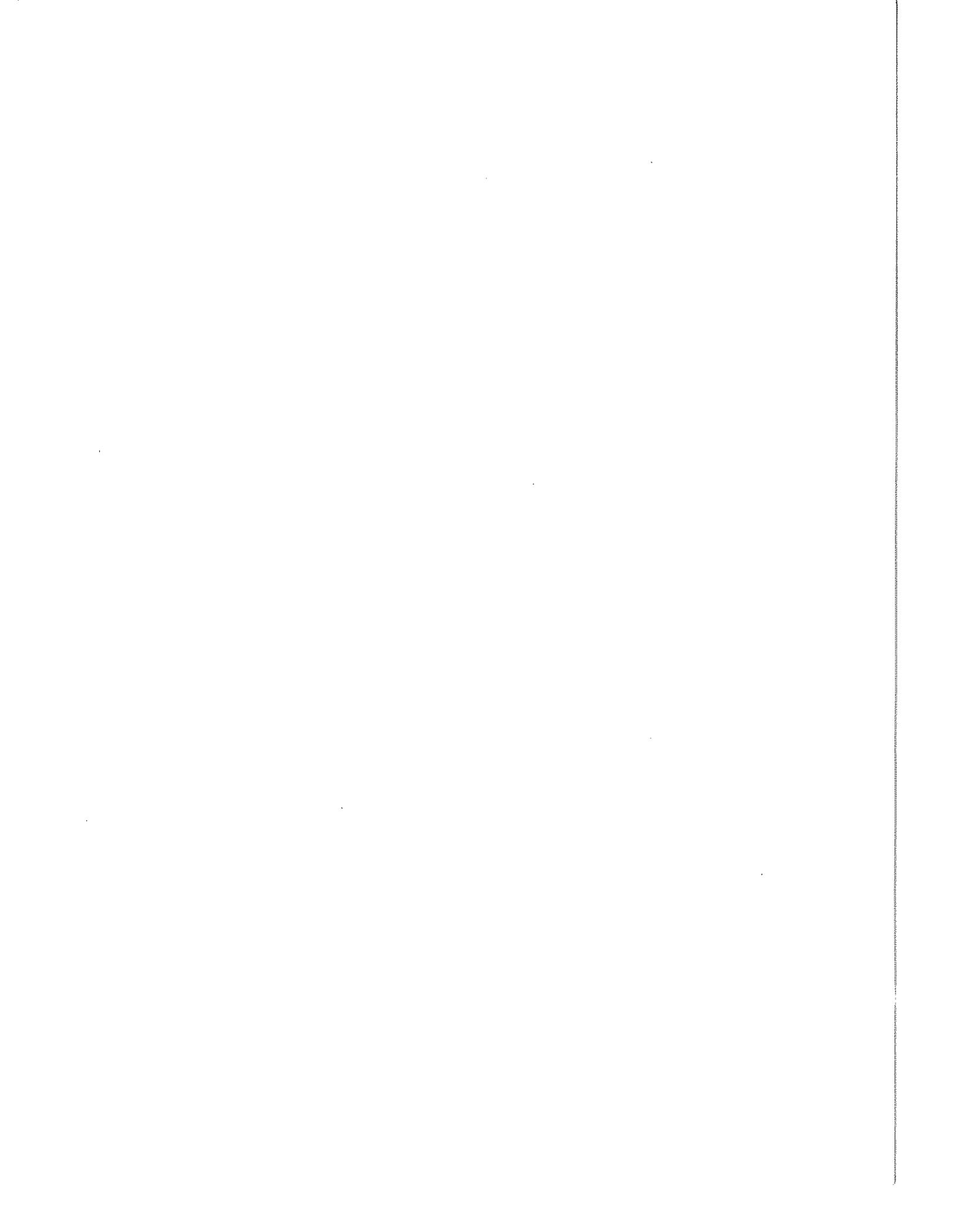
$$p(u,v) = \frac{1}{(ab)^2} \sum_h \sum_k I(hk0) \cos 2\pi (hu+kv)$$

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

( Fig. 1 ) Projection de Patterson ( 001 )



( 1/4 de maille )



L'examen des composantes (u,v) des vecteurs interatomiques Cd-Cd, définis à partir des positions (8c), conduit à quatre solutions possibles pour la localisation de l'atome lourd dans la maille directe (Fig.2)

Les atomes Cd peuvent être en :

- (a)  $x = 0$   
 $y = 0,20$   
 de part et d'autre du plan de glissement  $y = \frac{1}{4}$
- (b)  $x = 0,25$   
 $y = 0,20$
- (c)  $x = 0,25$   
 $y = 0,05$  autour de l'axe hélicoïdal  $2_1$  en  $x = \frac{1}{4}$
- (d)  $x = 0$   
 $y = 0,05$  autour du centre de symétrie.

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

## B - Projection de Fourier (001)

### 1. Localisation des atomes de phosphore

La méthode de l'atome lourd, qui consiste à attribuer le signe de la contribution de l'atome lourd au facteur de structure, nous a permis de calculer la projection de la densité électronique dans le plan (001) :

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



La figure 3 montre les deux sites de phosphore  $P_1$  et  $P_2$  mis en évidence par cette projection de Fourier :

$$\begin{array}{ll} x_1 \approx 0,195 & x_2 \approx 0,305 \\ y_1 \approx 0,105 & y_2 \approx 0,105 \end{array}$$

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

- a) suivant la petite dimension  $c = 7,04 \text{ \AA}$  autour des axes  $z_1$  ,  
 b) autour des centres de symétrie,  
 c) le long des plans de glissement  $y = \frac{1}{4}$  en  $x = 0.5$   
 d) le long des plans de glissement  $y = \frac{1}{4}$  en  $x = 0.25$

## 2. Etude de la pseudo-symétrie du motif

On peut constater sur la figure 3 l'existence d'une pseudo-symétrie entre les projections  $(x,y)$  des atomes  $P_1$  et  $P_2$  :  $P_2$  semble être le symétrique de  $P_1$  par rapport au pseudo-miroir perpendiculaire à  $Ox$  en  $x = \frac{1}{4}$  . Cette propriété se généralise pour l'ensemble de la structure par le raisonnement développé ci-dessous.

La projection (001) de la densité électronique au point  $(x,y)$  peut s'écrire sous la forme :

$$\rho(x,y) = \frac{4}{ab} \left[ \sum_{h_0}^{\infty} \sum_{k=2n}^{\infty} F_{hk0} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - \sum_{h_0}^{\infty} \sum_{k=2n+1}^{\infty} F_{hk0} \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \right]$$

Nous voulons lui comparer la densité électronique au point  $(\frac{1}{2} - x, y)$  . Sachant que les réflexions  $(hk0)$  n'existent que

pour  $h = 2n$  , nous obtenons :

$$\rho\left(\frac{1}{2} - x, y\right) = \frac{4}{ab} \left[ \sum_{h_0}^{\infty} \sum_{k=2n}^{\infty} F_{hk0} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky + \sum_{h_0}^{\infty} \sum_{k=2n+1}^{\infty} F_{hk0} \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \right]$$

Donc théoriquement, les deux quantités  $\rho(x,y)$  et  $\rho(\frac{1}{2}-x,y)$  sont différentes. L'expérience montre qu'elles sont à peu près égales. En effet, si l'on considère les réflexions observées avec  $k = 2n + 1$  dans le plan (001) : elle sont d'une part peu nombreuses, d'autre part très faibles. Il résulte de ce fait que leur contribution dans la sommation de Fourier est aussi très faible.

Nous pouvons donc écrire approximativement :

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

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

#### Remarques :

- Dans la maille de Patterson représentée figure 1 le pic Cd-P situé par exemple en  $(u = 0.305, v = 0.1)$  s'interprète à la fois comme un pic Cd - P<sub>2</sub> et comme un pic Cd - P'<sub>1</sub> symétrique de Cd-P<sub>1</sub> ( $u = 0.195, v = 0.1$ )

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

#### C - Détermination des paramètres z

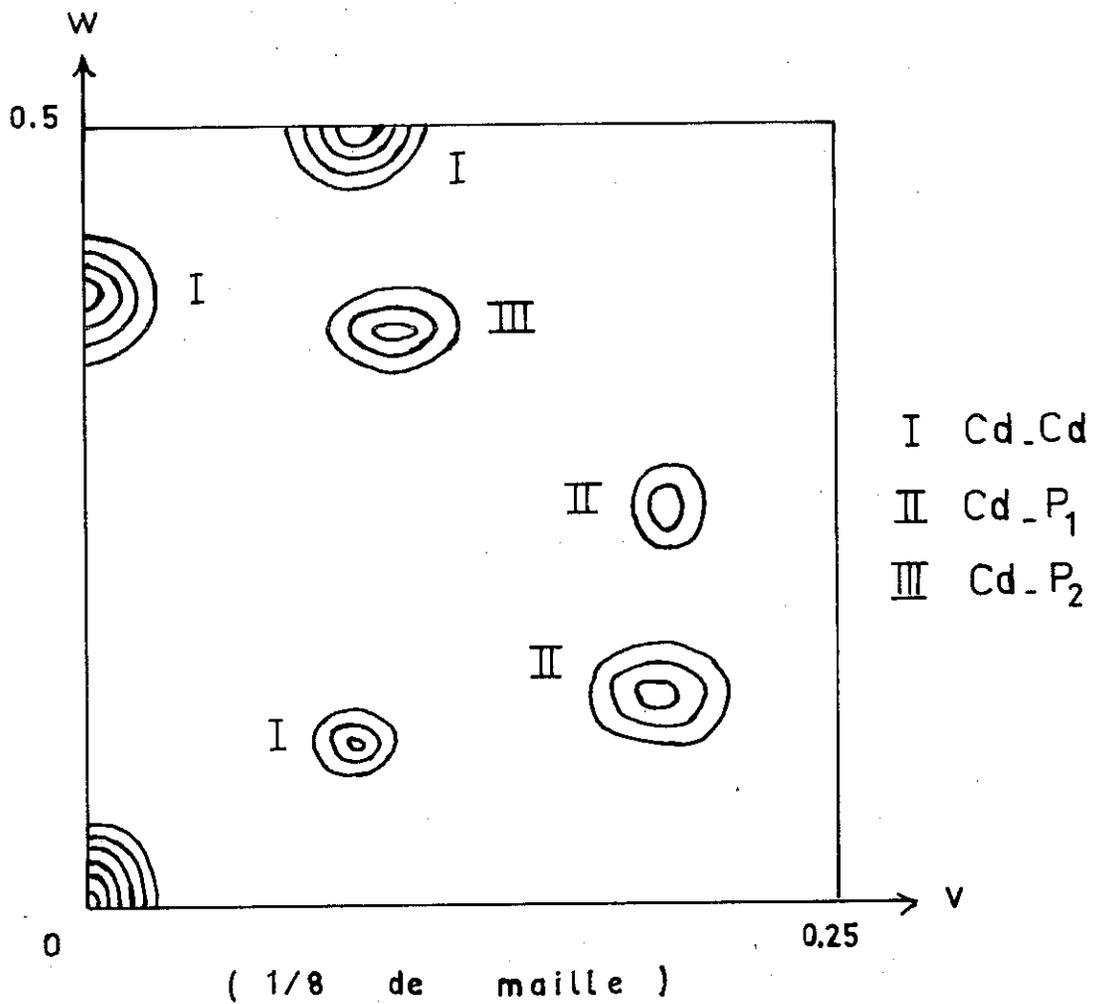
##### 1. Projection de Patterson (100)

Elle s'écrit :

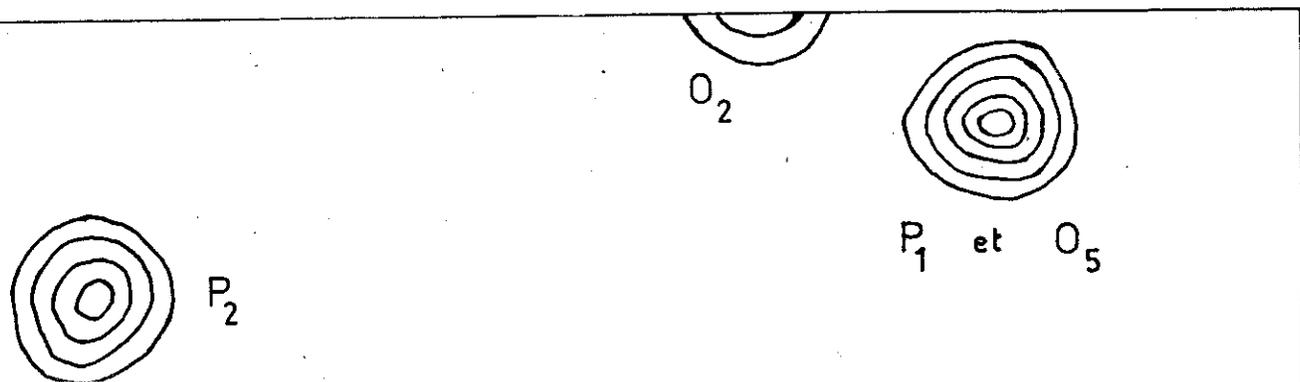
$$\rho(v,w) = \frac{1}{(bc)^2} \sum_k \sum_l I(Ok1) \cos 2\pi(kv + lw)$$

L'étude de cette projection (figure 4) nous a conduit à la détermination des paramètres z des atomes Cd et a confirmé les paramètres y :  
 $y \approx 0,20$  ou  $y \approx 0,05$   
 $z \approx 0,05$  ou équivalents.

( Fig.4 ) Projection de Patterson (100)

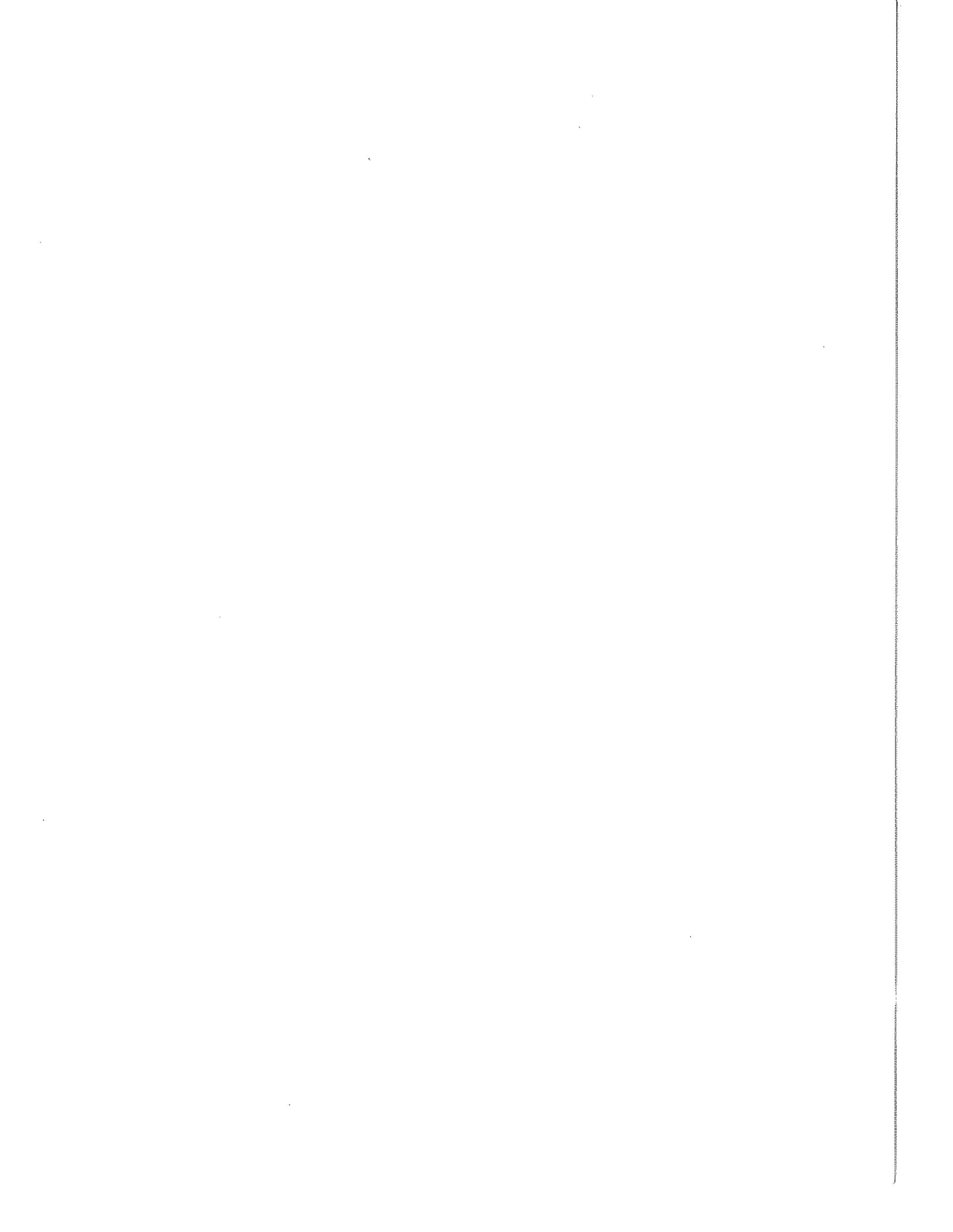


= 0.25



$y = 0.5$

( Fig 4' ) Projection de Fourier-différence (100)



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

## 2. Projection de Fourier (100)

Nous avons réalisé dans le plan (100) une projection de Fourier-différence. Celle-ci est obtenue en retirant des facteurs de structure la contribution des 8 atomes de cadmium.

La figure 4' indique les positions de  $P_1$  et  $P_2$  en :

$$\begin{array}{ll} y_1 \approx 0,4 & y_2 \approx 0,1 \\ z_1 \approx 0,18 & z_2 \approx 0,075 \end{array}$$

Divers essais d'affinement, effectués avec les valeurs paramétriques  $x, y, z$  approchées des atomes Cd,  $P_1$  et  $P_2$ , nous ont amené à rejeter les possibilités de structure (b) et (c).

La figure 5\* représente la projection schématique (100) des "chaînes de phosphore" entourées par les atomes de cadmium. On peut remarquer la superposition en projection des chaînes qui se déduisent l'une de l'autre par centro-symétrie.

## D - Détermination des atomes d'oxygène

### 1. Difficultés rencontrées

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

\* L'échelle a été dilatée suivant  $oz : c' = 4c$

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

L'interprétation de projections de Fourier (001) et de projections de Fourier-différence (100) a permis cependant de situer très grossièrement quelques atomes d'oxygène. Par exemple :

$\text{O}_6$  ( $x \approx 0.11$ ,  $y \approx 0$ ) sur la projection (001)

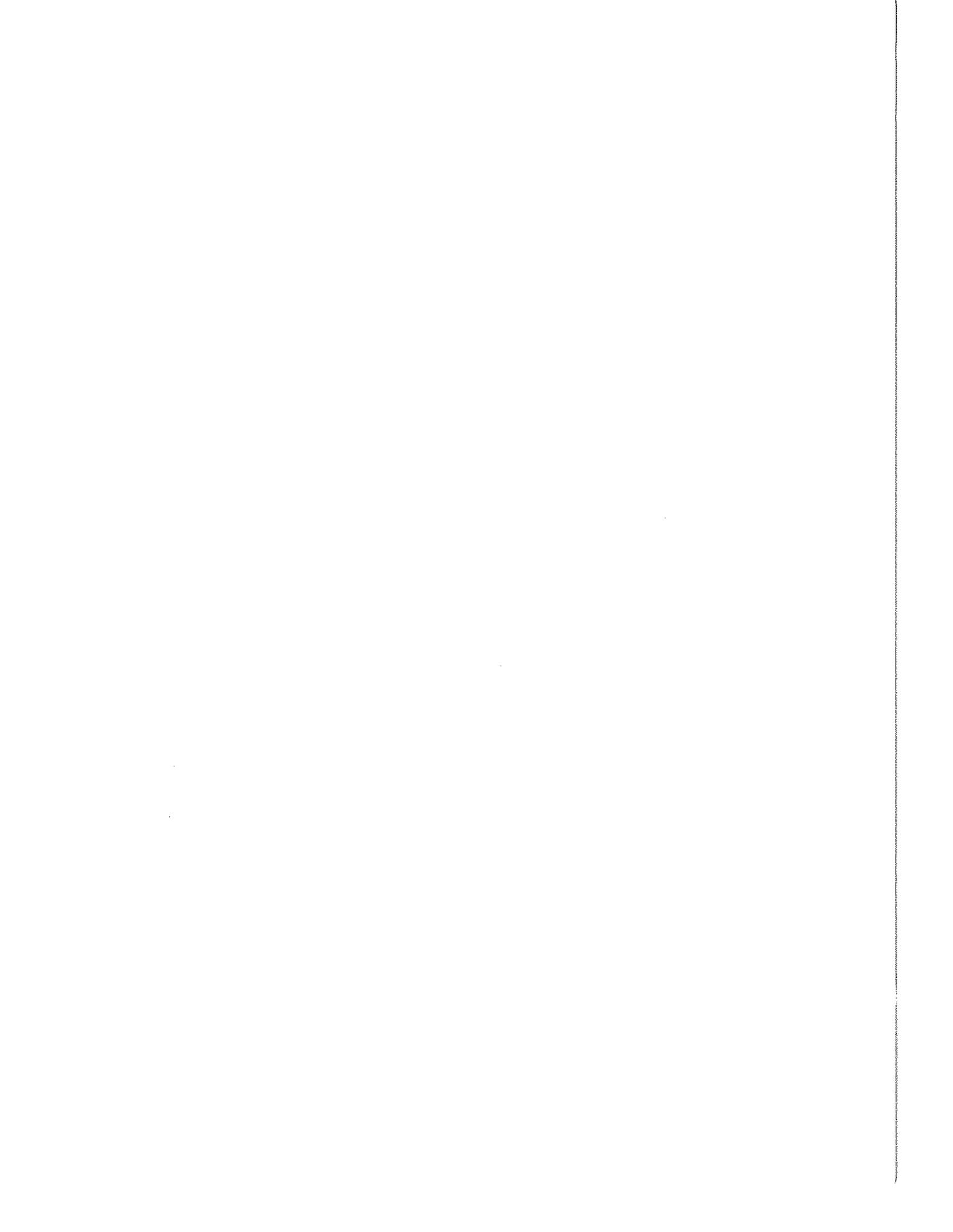
$\text{O}_2$  ( $y \approx 0.32$ ,  $z \approx 0.25$ ) sur la projection (100)

Pour les localiser tous, il a fallu faire appel à une méthode basée sur d'autres informations connues telles que : la géométrie des groupements  $\text{PO}_4$  et les valeurs des liaisons interatomiques Cd-O, P-O et O-O.

## 2. Utilisation de la géométrie des groupements $\text{PO}_4$

Dans une première approximation, on suppose que chaque tétraèdre  $\text{PO}_4$  est régulier et que l'atome P se place au centre de gravité. Les coordonnées de P étant fixées, le tétraèdre  $\text{PO}_4$  admet 3 degrés de liberté, à savoir les 3 angles d'Euler qui caractérisent la rotation du tétraèdre autour de son centre de gravité.

Un tétraèdre régulier est mis en évidence sur la figure 6 par ses arêtes orthogonales AB et CD et la droite NM joignant leurs milieux (c'est-à-dire leur perpendiculaire commune). Le centre de gravité P est situé sur cette droite et sur l'axe Oz vertical du système de référence (Oxyz).



- L'angle  $\theta = (\vec{PM}, \vec{Oz})$ , appelé angle de nutation, représente la rotation du tétraèdre dans un plan vertical passant par PM.
- L'angle  $\psi = (\vec{Ox}, \vec{Om})$  correspond à la rotation du tétraèdre autour de Oz, donc à une précession.
- L'angle  $\phi = (\vec{Mx}', \vec{MA})$  repère l'arête AB dans le plan  $\pi'$  perpendiculaire à PM. Il définit donc la rotation propre du tétraèdre autour de son axe  $\vec{NM}$ .

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

$$\vec{OA} = \vec{OP} + \vec{PM} + \vec{MI} + \vec{MH}$$
 $\vec{MI}$  et  $\vec{MH}$  étant les projections du vecteur  $\vec{MA}$  sur les axes de repère  $Ox'$ ,  $Oy'$  dans le plan  $\pi'$

Si le tétraèdre a pour côté  $2a$  :

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

Nous obtenons avec ces notations :

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

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

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

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

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

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

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

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

$\theta$  en  $\pi - \theta$  ,  $\psi$  en  $\pi + \psi$  et  $\phi$  en  $\frac{\pi}{2} - \phi$

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

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

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

Le point D est déterminé à partir des coordonnées précédentes par le changement de  $\theta$  en  $\pi + \theta$  :

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

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

$$z_D = z_P - b \cos\theta - a \cos\phi \sin\theta.$$

### 3. Utilisation des liaisons interatomiques.

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

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

Plus précisément :

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

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

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

#### IV - AFFINEMENT ET RESULTATS

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

Pour l'affinement de la structure, nous avons utilisé un programme établi par M. Bassi (23). Ce programme, basé sur la méthode des moindres carrés, consiste à minimiser la fonction résiduelle :

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

Les données expérimentales des couches (hk0) et (0kl) nous amènent à la répartition atomique consignée dans le tableau 1. \* (σ est l'écart quadratique moyen calculé sur chaque paramètre de position).

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

R = 9% pour la couche (0kl)

R = 10% pour la couche (hk0)

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

Les listes des facteurs de structure calculés et observés sont inscrites dans les tableaux 2, 3, 4.

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

TABLEAU I  
 =====

	X $\bar{b}_x$	Y $\bar{b}_y$	Z $\bar{b}_z$
Cd	- 0,0090	0,2055	0,0558
	0,0007	0,0004	0,0009
P <sub>1</sub>	0,2130	0,3970	0,1780
	0,0016	0,0017	0,0029
P <sub>2</sub>	0,3200	0,4040	0,5870
	0,0017	0,0018	0,0028
O <sub>1</sub>	0,288	0,376	0,007
	0,007	0,005	0,008
O <sub>2</sub>	0,089	0,331	0,237
	0,006	0,005	0,015
O <sub>3</sub>	0,396	0,317	0,621
	0,007	0,005	0,009
O <sub>4</sub>	0,153	0,397	0,645
	0,006	0,006	0,008
O <sub>5</sub>	0,291	0,409	0,350
	0,007	0,005	0,008
O <sub>6</sub>	0,125	0,490	0,127
	0,005	0,005	0,009

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

TABLEAU II  
=====

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

TABLEAU III  
=====

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

TABLEAU IV

=====

## V - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure du polyphosphate de cadmium est représentée en projection :

- dans le plan (001) sur la figure 7,
- dans le plan (100) sur la figure 8, où une seule chaîne est dessinée.

Le tableau 5 donne les distances et les angles de liaison des tétraèdres  $PO_4$  de la chaîne.

### 1. Enchaînement de la structure.

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

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

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

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

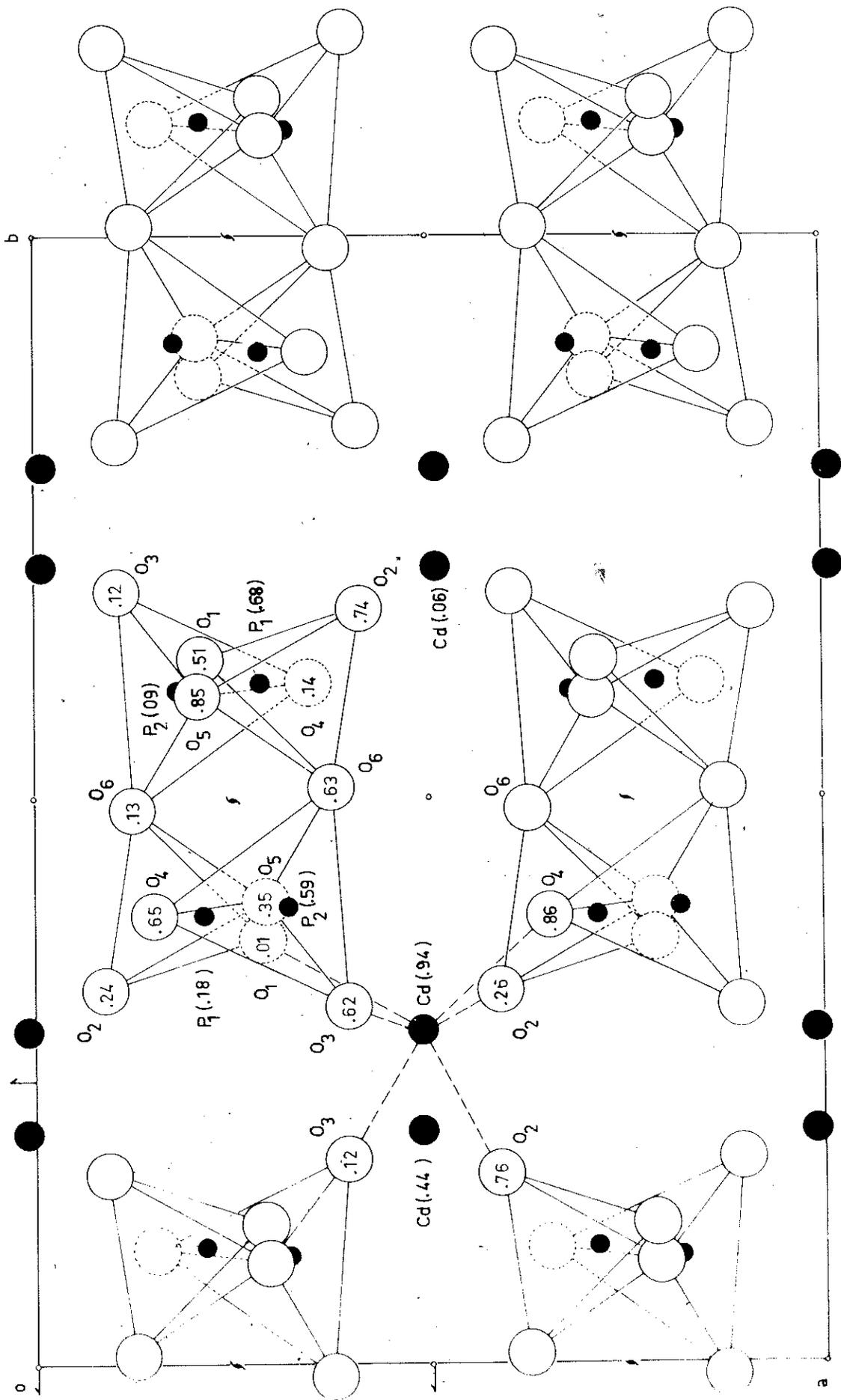
### 2. Environnement du cadmium

Les atomes de cadmium admettent un voisinage de six oxygènes qui forment un octaèdre distordu. Ces oxygènes sont situés à une distance moyenne, observée habituellement, de  $2,34\text{\AA}$  du cadmium (Fig.9)

Les octaèdres de coordination forment des chaînes qui se développent suivant  $\vec{c}$ , le long d'un plan de glissement. Deux octaèdres de coordination voisins ont une arête commune.

( Fig. 7 ) PROJECTION ( 001 ) DE  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$

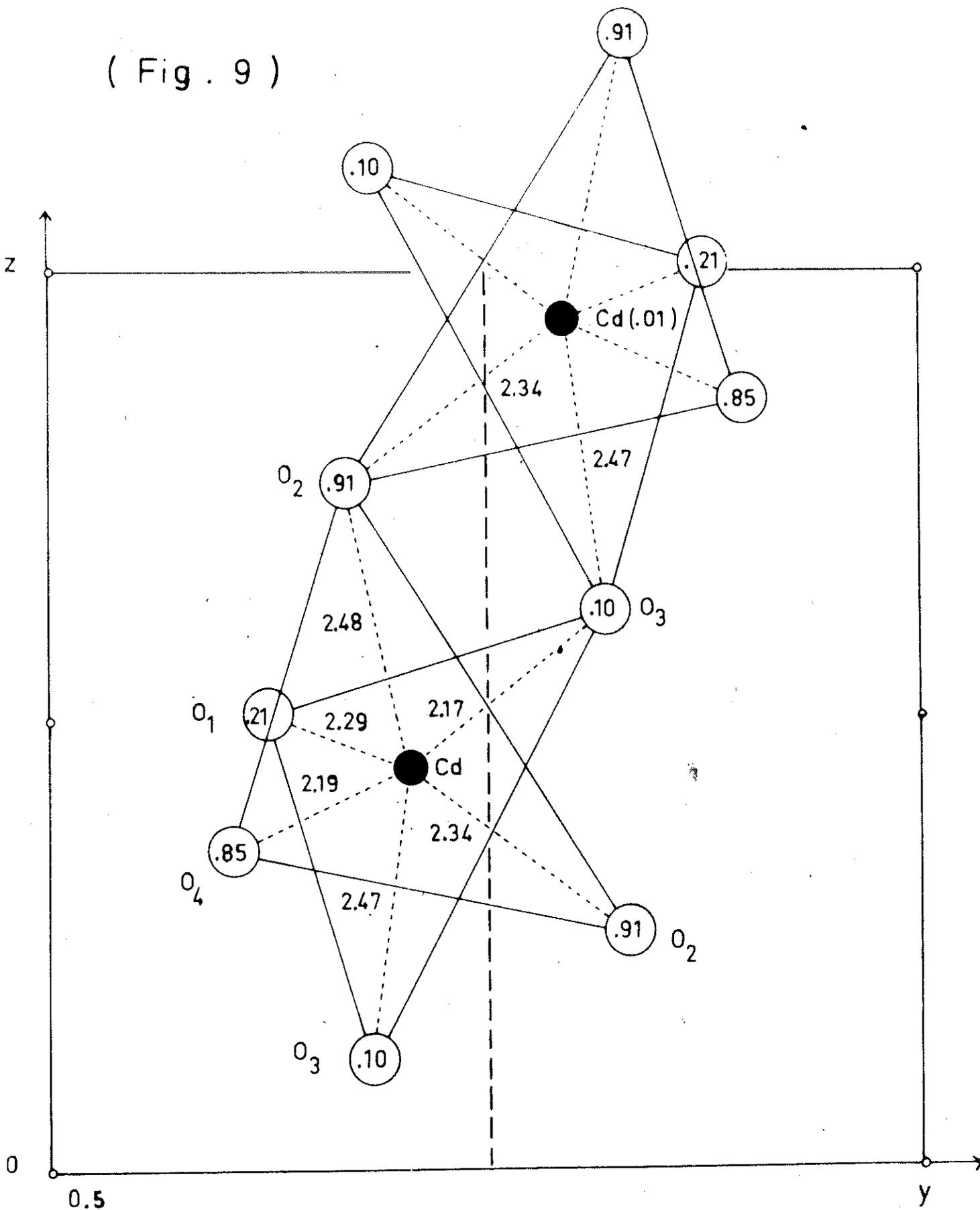
- oxygène
- cadmium
- phosphore





# Environnement du Cadmium .

( Fig . 9 )



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

$$\begin{array}{ll}
 \widehat{O_1 P_1 O_2} = 119^\circ 52' & \widehat{O_1 P_1 O_6} = 104^\circ 19' \\
 \widehat{O_2 P_1 O_5} = 104^\circ 4' & \widehat{O_2 P_1 O_6} = 97^\circ 19' \\
 \widehat{O_5 P_1 O_6} = 112^\circ 51' & \widehat{O_5 P_1 O_1} = 118^\circ 34'
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 O_6^I-O_5 = 2,52 & O_5-O_3 = 2,50 & P_2-O_3 = 1,42 \\
 O_6-O_4 = 2,64 & O_5-O_4 = 2,47 & P_2-O_4 = 1,66 \\
 O_6-O_3 = 2,65 & O_3-O_4 = 2,58 & P_2-O_5 = 1,69 \\
 & & P_2-O_6 = 1,57
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 \widehat{O_3 P_2 O_5} = 106^\circ 42' & \widehat{O_5 P_2 O_6} = 101^\circ 19' \\
 \widehat{O_3 P_2 O_4} = 113^\circ 24' & \widehat{O_3 P_2 O_6} = 124^\circ 47' \\
 \widehat{O_4 P_2 O_6} = 109^\circ 37' & \widehat{O_4 P_2 O_5} = 95^\circ
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 \widehat{P_1 O_5 P_2} = 157^\circ 23' & (P_1 P_2 = 3,06) \\
 \widehat{P_1 O_6 P_2} = 127^\circ 47' & (P_1 P_2 = 2,82)
 \end{array}$$

TABLEAU V

=====

IN JUNE

VI - COMPARAISON AVEC LES STRUCTURES  
EN CHAINES M<sup>II</sup>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CONNUES

Les structures des polyphosphates Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> possèdent toutes les trois quatre chaînes par maille suivant la plus petite dimension. Ces chaînes ont une période de quatre tétraèdres pour les composés du cadmium et du plomb, de deux tétraèdres pour le composé du baryum.

Chaque cation possède une coordination différente en oxygènes :

- 6 pour Cd<sup>++</sup>
- 8 (Pb<sub>1</sub>) et 7 (Pb<sub>2</sub>) pour Pb<sup>++</sup>,
- 10 pour Ba<sup>++</sup>.

Les valeurs moyennes des distances interatomiques et des angles relatifs aux groupements PO<sub>4</sub> dans les trois structures, peuvent être comparés dans le tableau 6. Nous avons adopté les notations O<sub>i</sub> et O<sub>e</sub> pour distinguer les deux types d'oxygène d'un tétraèdre :

- O<sub>i</sub> représente un oxygène intérieur à la chaîne (oxygène de liaison).
- O<sub>e</sub> correspond à un oxygène extérieur (oxygène libre).

Il résulte de ce tableau que les distances et les angles du groupement PO<sub>4</sub> varient peu d'un composé à l'autre.

Le fait que les différents oxygènes d'un tétraèdre PO<sub>4</sub> ne jouent pas le même rôle entraîne une déformation de ce tétraèdre par rapport au tétraèdre régulier. Cet écart se traduit en valeurs moyennes :

- par des distances PO<sub>i</sub> supérieures à PO<sub>e</sub>
- par des angles extérieurs  $\widehat{O_e P O_e}$  supérieurs aux angles intérieurs  $\widehat{O_i P O_i}$  et mixtes  $\widehat{O_e P O_i}$ .

On peut remarquer également que l'angle d'ouverture  $\widehat{P_j O P_{j+1}}$  à l'intérieur d'une même chaîne, varie très nettement pour Cd<sup>++</sup>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (écart de 30°) et relativement peu pour les deux autres composés (écarts de 10°).

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

Les résultats apportés par ce travail sont en résumé :

1. la détermination des caractéristiques cristallines de dix composés,

dont deux sont entièrement nouveaux :

- le tétramétaphosphate (?)  $Zn(PO_3)_2 \alpha_2$

- l'ultraphosphate  $CaP_4O_{11}$

les huit autres se répartissant comme suit :

- cinq tétramétaphosphates (Mg, Ni, Co,  $Zn\alpha_1$ , Mn) isomorphes du tétramétaphosphate de cuivre  $Cu_2P_4O_{12}$ .

- un polyphosphate à chaînes infinies  $Sr(PO_3)_2$  isomorphe de  $Pb(PO_3)_2$

- deux polyphosphates à chaînes infinies et isomorphes  $Cd(PO_3)_2 \alpha$  et  $Hg(PO_3)_2$ .

Les formes hautes températures  $Zn(PO_3)_2 \beta$  et  $Cd(PO_3)_2 \beta$  seront étudiées très prochainement.

2. la détermination de la structure cristalline du polyphosphate  $Cd(PO_3)_2 \alpha$ .

- Cette structure est caractérisée par un nouveau type d'enchaînement des tétraèdres  $PO_4$ .

- les dimensions des groupements  $PO_4$  restent en accord avec celles trouvées dans les structures  $M^{II}(PO_3)_2$  connues.

- les octaèdres de coordination du cadmium sont enchaînés par l'intermédiaire d'une arête.

Ce travail donne donc la possibilité d'établir encore

trois structures fondamentales :

- celle du tétramétaphosphate de cuivre (ou isomorphes)
- celle du tétramétaphosphate (?) de zinc  $\alpha_2$  dont les dimensions relativement petites sont intéressantes.
- et enfin celle de l'ultraphosphate de calcium qui serait la première structure étudiée dans cette catégorie de phosphate.

\_"\_"\_"\_"\_"\_"\_"\_

R E F E R E N C E S

---

- (1) K.R. ANDRESS und FISCHER., Z. anorg. allg. Chemie, Band 273, 195 (1953).
- (2) K.H. JOST., Acta Cryst., 17, 1539 (1964).
- (3) D.E.C. CORBRIDGE., Acta Cryst. 8, 520 (1955).
- (4) De WOLFF., Techn. Phys. Dienst, Delft, Holland, ou A.S.T.M., Powder Data File, Card n° 11-39.
- (5) J.C. GRENIER., C. MARTIN., A. DURIF., D. TRANQUI et J.C. GUITEL., Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 90, 24, (1967).
- (6)et(7) E. THILO und I. GRUNZE., Z. anorg. allg. Chemie, Band 290, 209 et 224 (1957).
- (8) E. THILO und A. SONNTAG., Z. anorg. allg. Chemie, Band 291, 186 (1957).
- (9) F. WARSHAUER., Z. anorg. Chem. Band 36, 146 (1903).
- (10) B. THONNERIEUX, D.E.S., 1967.
- (11) J. BERAK., Phase Diagrams for Ceramists (1964), Figure 272.
- (12) J.F. SARVER., Zeitschrift für physikalische Chemie, 49, 257-70 (1966).
- (13) A. MERMET., D.E.S. 1968.
- (14) F.L. KATNACK and F.A. HUMMEL., J. Electrochem. Soc., 105, 125 (1958).  
Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 305-306.
- (15) M. LAÜGT, D.E.S. 1967.
- (16) W.L. HILL., G.T. FAUST and D.S. REYNOLDS., Am. Jour. Sci., 242, 457 et 542 (1944).  
Phase Diagrams for Ceramists, Fig. 246.

- (17) C. MARTIN et A. DURIF., à paraître.
- (18) E.R. KREIDLER and F.A. HUMMEL., Inorganic Chemistry., 6, 884  
(1967).
- (19) J.P. EBEL., Thèse, Strasbourg (1951).
- (20) J. BROWN and F.A. HUMMEL., J. Electrochem. Soc., 111, (1964).
- (21) C. MORIN., Bull. Soc. Chim. (France), 1726-1734 (1961).
- (22) R.C. ROPP., M.A. AIA., C.W.W. HOFFMAN., T.J. VELEKER and  
R.W. MOONEY., Analytical Chemistry., 1164, (1959).
- (23) G. BASSI., Affinement des structures cristallines - Thèse de  
3° Cycle, Grenoble (1966).

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

OUVRAGES GENERAUX

- International Tables for X-Ray Crystallography  
(The Kynoch Press, Birmingham), Vol. I, II, III (1965).
- M.J. BUERGER., Crystal Structure Analysis,  
(J. Wiley and Sons).
- M.J. BUERGER., X-Ray Crystallography  
(J. Wiley and Sons).
- M.J. BUERGER., Vector Space  
(J. Wiley and Sons).
- A. GUINIER., Théorie et Technique de la Radiocristallographie  
(Dunod).
- J.R. Van WAZER., Phosphorus and its compounds., Volume I : Chemistry  
(Interscience Publishers, Inc., New-York).

⊖=⊖=⊖=⊖=⊖=⊖=⊖=⊖=