

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
« HOUARI BOUMEDIENE »  
FACULTE DE CHIMIE



## MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : **CHIMIE**

Spécialité : CHIMIE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX INORGANIQUES

Par : M<sup>elle</sup> **BELHOUAS Ratiba**

Sujet

*Etude cristallographique de nouveaux  
composés phosphates d'antimoniates et  
arséniates d'éléments de transition*

Soutenu le 17/10/2007, devant le jury composé de :

**Mr- H. KERDJOUJ**, Professeur, U.S.T.H.B.

**Mr- D. MEZAOUI**, Maître de conférences, U.S.T.H.B.

**Mme- C. RABIA**, Professeur, U.S.T.H.B.

**Mme- R. NEDJAR**, Maître de conférences, U.S.T.H.B.

**Mr- A. AFIR**, Maître de conférences, U.S.T.H.B.

**Mr- Z. LADJEROUD**, Maître de conférences, U.S.T.H.B.

Président  
Directeur de thèse

Examinatrice  
Examinatrice  
Examineur  
Examineur

*A mes très chers parents.*

*A mon unique frère Nabil.*

*A mes sœurs.*

*A toute ma famille et mes amies.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Ratiba*

# REMERCIEMENTS

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire des « Sciences des Matériaux » de la faculté de chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.*

*Pour cela, je tiens d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Madame H. REBBAH Professeur à l'U.S.T.H.B, Directrice du laboratoire et à Monsieur A. REBBAH Professeur à l'U.S.T.H.B, pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en m'accueillant au sein du laboratoire et m'avoir permis de mener ce travail à son terme.*

*Je remercie particulièrement Monsieur D. MEZAOUI Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, qui a bien voulu diriger ce travail et il m'a constamment éclairé de ses compétences. Je tiens à lui adresser ma profonde reconnaissance pour son aide constante et la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur H. KERDJOU DJ Professeur à l'U.S.T.H.B, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'en présider le jury.*

*Madame C. RABIA professeur à l'U.S.T.H.B et Madame R. NEDJAR Maître de conférences à l'U.S.T.H.B ont bien voulu accepter d'examiner ce travail qu'elles en soient chaleureusement remerciées.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à Monsieur A. AFIR Maître de conférences à l'U.S.T.H.B et à Monsieur Z. LADJEROUD Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur S. ABAIDIA de la Faculté des Sciences et de l'Ingénieur de l'Université de Boumerdès, à Monsieur M. SELLAMI de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (U.S.T.O) et à Monsieur A. DJADOUN de la Faculté des Sciences de la Terre (U.S.T.H.B) pour la réalisation des mesures de DRX sur poudres.*

*Au même titre, je remercie Madame BENABED de la Faculté des Sciences et de l'Ingénieur de l'Université de Boumerdes ; pour les analyses par Fluorescence X ainsi que Monsieur K. TAIBI de la Faculté des Génies Mécanique et des Génies de Procédés (U.S.T.H.B) ; pour les analyses élémentaires.*

*J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur A. LECLAIRE du Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CRISMAT de l'Université de CAEN, France ; pour l'enregistrement sur Kappa CCD.*

*Je ne saurais oublier tous mes amis (es) ainsi que tous les collègues du laboratoire des Sciences des Matériaux ; qui m'ont aidé de pré ou de loin dans ce travail : Madame R. NEDJAR et son équipe de recherche, Monsieur A. TAHENI et Monsieur M. KARS. Particulièrement Farida, Hind, Hamida, Sabrina et Katia, pour l'aide constante qu'elles m'ont toujours apportées, le soutien qu'elles m'ont témoigné dans les moments difficiles, sans oublier leurs sympathies et surtout leurs amitiés.*

# *SOMMAIRES*

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>2</b>
-----------------------------------	----------

---

<b>CHAPITRE I</b>	
<b><i>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</i></b>	<b>4</b>

---

## **CHAPITRE II**

### ***TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RAPPELS THEORIQUES***

---

<b>II-1- Synthèse.....</b>	<b>16</b>
<b>II-1-1- Méthode céramique conventionnelle.....</b>	<b>16</b>
<b>II-1-2- Méthode par transport en phase vapeur en tube scellé.....</b>	<b>17</b>
<b>II-1-2-1- Principe de la méthode.....</b>	<b>17</b>
<b>II-1-2-2- Préparation des ampoules.....</b>	<b>18</b>
<b>II-1-2-3- Synthèse.....</b>	<b>18</b>
<b>II-2- Analyse et caractérisation.....</b>	<b>19</b>
<b>II-2-1- Etude sur poudre.....</b>	<b>19</b>
<b>II-2-1-1- Analyse qualitative.....</b>	<b>20</b>
<b>A/- Analyse élémentaire par spectroscopie de fluorescence X.....</b>	<b>20</b>
<b>B/- Test sur chambre Guinier De Wolf.....</b>	<b>20</b>
<b>II-2-1-2- Etude radiocristallographique.....</b>	<b>21</b>
<b>II-2-1-3- Mesure de densité.....</b>	<b>23</b>
<b>II-2-2- Etude sur monocristal.....</b>	<b>25</b>
<b>II-2-2-1- Analyse élémentaire.....</b>	<b>26</b>
<b>II-2-2-2- Etude radiocristallographique.....</b>	<b>26</b>
<b>II-2-2-3- Méthode du cristal tournant.....</b>	<b>27</b>
<b>II-2-2-4- Méthode de Weissenberg.....</b>	<b>29</b>
<b>II-2-2-5- Enregistrement des données.....</b>	<b>31</b>
<b>II-3- Résolution structurale sur monocristal.....</b>	<b>31</b>

II-3-1-Première étape : Méthode de Patterson.....	33
II-3-2-Deuxième étape : Affinement des structures.....	35

---

**CHAPITRE III**  
**LES ARSENIATES ET LES PHOSPHATES D'ANTIMONIATES A VALENCE SATUREE**

III-1-Rappel de la structure $A_3M_4P_2O_{17}$ ( A= K, Rb, Cs et M= Nb,W).....	39
III-2-Les composés à valence saturée du système « A-M-M'-O » (A=alcalin, M=Nb, W, Sb <sup>III</sup> et M'=P,As <sup>III</sup> ).....	42
III-2-1-Les composés arsénates du système « A-M-As <sup>III</sup> -O » (A=Rb, Cs et M=Nb, W).....	43
III-2-1-1-Analyse élémentaire .....	43
III-2-1-2-Etude radiocristallographique.....	44
III-2-1-3-Discussion.....	47
III-2-1-4-Mesure de densité par picnométrie.....	50
III-3- Les composés phosphates d'antimoniates à valence saturée du système « K-M-P-O » ( M=Nb, W, Sb <sup>III</sup> ).....	53
Conclusion.....	54

---

**CHAPITRE IV**  
**LES PHOSPHATES D'ANTIMONIATES A VALENCE MIXTE**

IV-1-Etude des composés à valence mixte du système « A-(M,Sb <sup>III</sup> )-P-O », (A=Na, K, Rb, Cs , M=Nb, V, W, Mo).....	58
IV-1-1-Synthèse.....	58
IV-1-2-Etude de la composition nominale $K_3M_2M'_2P_2O_{15}$ (M=Mo et/ou W, M'=Sb <sup>III</sup> )..	59
IV-1-3- Etude de la composition nominale $A_3M_3M'P_2O_{16}$ (A=Na, K, Rb, Cs, M=Nb, V, W, M'=Sb <sup>III</sup> ).....	61
IV-1-3-1-Analyse élémentaire des échantillons en poudre.....	65
IV-1-3-2-Analyse élémentaire des échantillons monocristallins.....	66
IV-1-4-Etude d'un nouveau composé diphosphate du système « Rb-W-P-O ».....	70

<b>IV-1-4-1-Synthèse</b> .....	70
<b>IV-1-4-2-Etude structurale sur monocristal</b> .....	71
<b>IV-1-4-3-Description de la structure du composé <i>RbWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i> et discussion</b> .....	74
<b>Conclusion</b> .....	83
<hr/>	
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	85
<hr/>	
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	88
<hr/>	
<b>ANNEXES</b> .....	92
<hr/>	

# SOMMAIRE DES FIGURES

<b>Figure 1.1</b> : Composé $Na_3SbO(PO_4)_2$ à charpente unidimensionnelle .....	7
<b>Figure 1.2</b> : Composé $K_3Sb_3P_2O_{14}$ à charpente tridimensionnelle.....	7
<b>Figure 1.3</b> : Projection de la structure de la phase $\alpha$ - $Sb^{III} Sb^V (P_2O_7)_2$ selon la direction [100].....	10
<b>Figure 1.4</b> : Projection de la structure de la phase $\beta$ - $Sb^{III} Sb^V (P_2O_7)_2$ selon la direction [001].....	10
<b>Figure 1.5</b> : Projection d'une partie de la structure du composé $Fe[As^{III}(As^VO_4)_3]$ sur (110) ; la paire libre de $As^{III}$ est représentée par un lobe.....	13
<b>Figure 2.1</b> : Montage d'un four tubulaire pour le transport en phase vapeur en tube scellé.....	17
<b>Figure 2.2</b> : Principe de fonctionnement du diffractomètre en mode $\theta/2\theta$ .....	22
<b>Figure 2.3</b> : Coupe d'une chambre de Cristal tournant.....	27
<b>Figure 2.4</b> : Coupe schématique d'une chambre de Weissenberg.....	29
<b>Figure 3.1</b> : Projection de la couche $[M_4P_2O_{19}]_\infty$ selon l'axe b.....	40
<b>Figure 3.2</b> : Projection de la structure $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ selon l'axe b.....	40
<b>Figure 3.3</b> : Diffractogramme de poudre de la Phase $Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$ .....	45
<b>Figure 3.4</b> : Diffractogramme de poudre de la Phase $Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$ .....	45
<b>Figure 3.5</b> : Diffractogramme de poudre de la Phase $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$ .....	45
<b>Figure 3.6</b> : Evolution des paramètres cristallins.....	48
<b>Figure 3.7</b> : Mesure de densité du composé $Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$ .....	51
<b>Figure 3.8</b> : Mesure de densité du composé $Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$ .....	51
<b>Figure 4.1</b> : Spectre de l'analyse élémentaire et image électronique du monocristal sélectionné de la phase $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$ .....	67
<b>Figure 4.2</b> : Spectre de l'analyse élémentaire et image électronique du monocristal sélectionné de la phase $K_3VW_2SbP_2O_{16}$ .....	67
<b>Figure 4.3</b> : Spectre de l'analyse élémentaire et image électronique du monocristal sélectionné de la phase $K_3VW_2SbP_2O_{16}$ .....	68

<b>Figure 4.4</b> : Représentation des chaînes ondulées $[\text{WP}_2\text{O}_{11}]_\infty$ développées selon les axes $\vec{b}$ et $\vec{c}$ .....	74
<b>Figure 4.5</b> : Projection de la structure du composé $\text{RbWOP}_2\text{O}_7$ selon l'axe $\vec{a}$ .....	75
<b>Figure 4.6</b> : Environnement de l'octaèdre $\text{WO}_6$ .....	75
<b>Figure 4.7</b> : Environnement du groupement diphosphates $\text{P}_2\text{O}_7$ .....	76
<b>Figure 4.8</b> : Projection de la structure du composé $\text{RbWOP}_2\text{O}_7$ selon l'axe $\vec{c}$ .....	76
<b>Figure 4.9</b> : <b>a</b> : Colonne $[\text{WP}_2\text{O}_{10}]_\infty$ dans la structure $\text{RbWOP}_2\text{O}_7$ , <b>b</b> : Formation des groupements $\text{P}_2\text{O}_7$ en configuration décalée.....	80
<b>Figure 4.10</b> : Environnement de l'ion $\text{Rb}^+$ dans la structure du composé $\text{RbWOP}_2\text{O}_7$ .	81
<b>Figure A.1</b> : Autoclave (Parr, 23ml).....	101

# SOMMAIRE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b> : Phosphates d'antimoine (V).....	6
<b>Tableau 1.2</b> : Environnement octaédrique de $Sb^V$ dans les phosphates d'antimoine (V) les différentes distances (Sb-O) en Angström (Å).....	8
<b>Tableau 2.1</b> : Différentes opérations préliminaires pour une détermination éventuelle de structure.....	25
<b>Tableau 3.1</b> : Conditions de synthèse.....	43
<b>Tableau 3.2</b> : Pourcentages massiques des échantillons en poudre donnés par la fluorescence X.....	43
<b>Tableau 3.3</b> : Distances interréticulaires dans les composés arséniates.....	46
<b>Tableau 3.4</b> : Caractéristiques radiocristallographiques.....	47
<b>Tableau 3.5</b> : Rayons ioniques d'après D. Shannon.....	47
<b>Tableau 3.6</b> : Mesures de densité par picnométrie.....	52
<b>Tableau 3.7</b> : Conditions de synthèse, observation à la loupe binoculaire et résultats des analyses et aux RX.....	53
<b>Tableau 4.1</b> : Conditions de synthèse des composés $K_3M_2M'_2P_2O_{15}$ et observation à la loupe binoculaire.....	59
<b>Tableau 4.2</b> : Conditions de synthèse, observation à la loupe binoculaire et résultats de l'analyse RX.....	61
<b>Tableau 4.3</b> : Composition $A_3NbW_2SbP_2O_{16}$ : conditions de synthèse et observation à la loupe binoculaire et résultats des analyses RX.....	63
<b>Tableau 4.4</b> : Composition $K_3VW_2SbP_2O_{16}$ : conditions de synthèse et observation à la loupe binoculaire.....	64
<b>Tableau 4.5</b> : Pourcentages massiques des échantillons en poudre donnés par la fluorescence X.....	65
<b>Tableau 4.6</b> : Pourcentages atomiques des monocristaux donnés par l'analyse élémentaire.....	66
<b>Tableau 4.7</b> : Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure du composé $RbWOP_2O_7$ .....	72

<b>Tableau 4.8</b> : Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalente du composé $RbWOP_2O_7$ .....	73
<b>Tableau 4.9</b> : Facteurs d'agitation thermique anisotrope du composé $RbWOP_2O_7$ .....	73
<b>Tableau 4.10</b> : Distances interatomiques, angles dans le polyèdre $WO_6$ .....	77
<b>Tableau 4.11</b> : Distances interatomiques, angles dans le polyèdre $P(1)O_4$ .....	77
<b>Tableau 4.12</b> : Distances interatomiques, angles dans le polyèdre $P(2)O_4$ .....	77
<b>Tableau 4.13</b> : Distances de liaisons W-O dans différents diphosphates de W(V) et Mo(V).....	78
<b>Tableau 4.14</b> : Distances de liaisons P-O dans différents diphosphates de W(V) et Mo(V).....	79
<b>Tableau 4.15</b> : Distances interatomiques dans le polyèdre $Rb—O$ .....	81
<b>Tableau 4.16</b> : Facteurs d'agitation thermique du potassium et du rubidium dans les diphosphates $KWOP_2O_7$ et $RbWOP_2O_7$ .....	82

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## **INTRODUCTION GENERALE**

Des travaux considérables effectués dans le cadre de la recherche sur les phosphates et arséniates de métaux de transition ont conduit à une multitude de charpentes avec des propriétés physiques originales, telles que la conduction électronique, la propriété de densité de charge ondulatoire (Charge Density Wave - CDW-) dans les phosphates de type bronze [1-6], la propriété catalytique dans les phosphates de molybdène et de vanadium [7] et dans les arséniates des métaux de transitions [8]. Ces propriétés sont étroitement liées au type structural dont la stabilité dépend de la nature des ions métalliques présents dans la charpente.

Les phosphates type bronze de tungstène [9,10] représentent l'une des familles les plus remarquables. Nous nous sommes particulièrement intéressées au bronze monophosphate  $A_3M_4P_2O_{17}$  [11,12] (A : alcalin et M=Nb, W) et son isotype le monoarséniate  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$  [13,14] dont la structure peut s'apparenter à celle des bronzes hexagonaux de tungstène. Afin d'isoler et de caractériser de nouvelles phases poly et monocristallines d'éléments de transitions présentant des propriétés intéressantes, des substitutions partielles des cations en sites octaédriques « M » par de l'antimoine (III), et totale du cation en insertion « A » par le rubidium ou le césium ont été effectuées.

Dans cette optique l'exploration du système « A-(M,Sb<sup>III</sup>)-(P,As<sup>III</sup>)-O » (A : Na, K, Rb, Cs et M : métaux de transition) a été entreprise.

Ce travail comporte quatre chapitres : le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les différents travaux antérieurs effectués sur les phosphates d'antimoniates et les arséniates, le deuxième chapitre englobe les techniques expérimentales utilisées ainsi que des rappels théoriques, le troisième chapitre est consacré à l'étude des arséniates et des phosphates d'antimoniates de métaux de transition à valence saturée. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des phosphates d'antimoniates à valence mixte.

# *CHAPITRE I*

## *CHAPITRE I :*

### *ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

L'antimoine et l'arsenic sont des éléments connus depuis la haute antiquité, seuls ou combinés à d'autres éléments, ils trouvent de nombreuses applications dans:

- l'industrie métallurgique comme éléments d'alliage pour durcir d'autres métaux.
- les batteries électriques, les alliages plomb-arsenic-antimoine sont utilisés pour améliorer la résistance à la corrosion électrique.
- l'industrie chimique, plusieurs sels d'antimoine sont utilisés comme catalyseurs et réactifs.
- les matières plastiques, les verres et la poterie,...etc

Dans le but d'isoler de nouveaux matériaux possédant des propriétés physiques intéressantes telles que : la conductivité ionique ou électronique, l'échange ionique facile ou les propriétés optiques non linéaire, plusieurs systèmes « A<sup>I</sup>-M-X-O » (A : alcalin, M : Nb, Ta, Sb, Zr et X : As, P, Si) ont été étudiés ces deux dernières décennies.

La richesse cristallographique présentée par ces systèmes est due à la possibilité d'effectuer plusieurs types d'assemblages d'octaèdres MO<sub>6</sub> et de tétraèdres XO<sub>4</sub>.

Parmi ces composés on relève, les phosphates d'antimoine (III) ou (V) qui ont été longuement étudiés pour leurs caractères échangeurs d'ions ainsi que pour leurs comportements d'intercalation [15,17].

L'étude des systèmes « A-Sb-P-O » (A : alcalin ou alcalino-terreux) à base d'antimoine (V) a conduit à des charpentes formées : d'octaèdres SbO<sub>6</sub> et de tétraèdres PO<sub>4</sub> délimitant des couches, des tunnels, des cavités et des cages où sont insérés les cations A mobiles. Parmi ces phosphates on peut citer :

- $ASb_2PO_8$  (A : K, Rb, Cs) [18,19],  $KSb_5P_2O_{20}$  [20] et  $K_{0.8}Ba_{1.6}Sb_4O_9(PO_4)_2$  [21] possédant des charpentes covalentes tridimensionnelles, constituées de larges cavités ou tunnels dans lesquels se situent les cations  $K^+$  et  $Ba^{2+}$ .
- $KSbP_2O_8$  [22] et  $K_3Sb_3X_2O_{14}$  et leurs hydrates (X = P, As) [23-25]. Leur structure est composée de couches covalentes entre lesquelles s'insèrent les ions  $K^+$ . Ce qui favorise leur mobilité. Les ions  $K^+$  sont facilement échangés en milieu acide ; conduisant ainsi à des acides phosphato et arsenoantimoniques à structures en couches :  $HSbP_2O_8, xH_2O$  [26-28] et  $H_3Sb_3X_2O_{14}, x H_2O$  (X= As, P) [29,30] correspondants. Ces acides sont également d'excellents échangeurs de cations [17,29-33] et des conducteurs protoniques [30,34], utilisés dans les domaines de la microélectronique et des sondes (détecteurs) [31]. Ces acides ont des propriétés catalytiques acides [28-30,34], utilisés particulièrement dans le domaine de la pétrochimie [27].
- $K_2SbPO_6$  [35] et  $Na_3SbO(PO_4)_2$  [36] qui forment des chaînes unidimensionnelles séparées par les cations alcalins.

Le **Tableau 1.1** présente le classement des phosphates d'antimoine (V) en fonction de la nature du cation A dans l'ordre (A : H, Na, K, Rb, Cs,...).

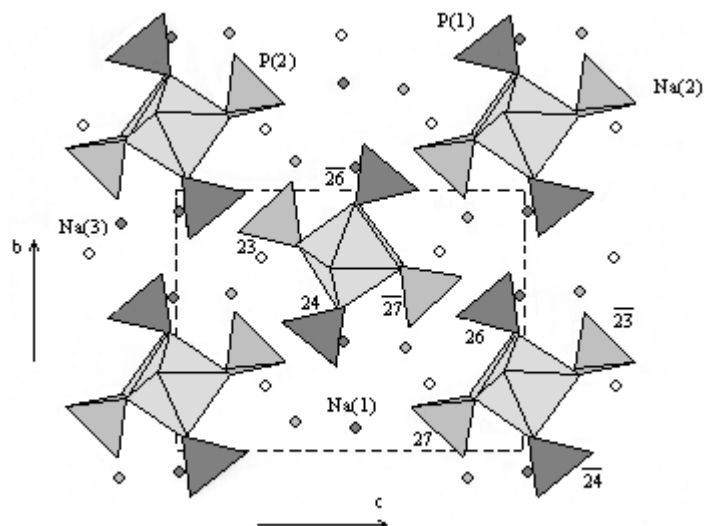
Pour chaque composé nous avons reporté :

- la formule chimique du phosphate d'antimoine et sa référence.
- la nature de la charpente.
- les unités mixtes que peut former l'assemblage des différents polyèdres ( $SbO_6$  et  $PO_4$ ) dans ces charpentes.

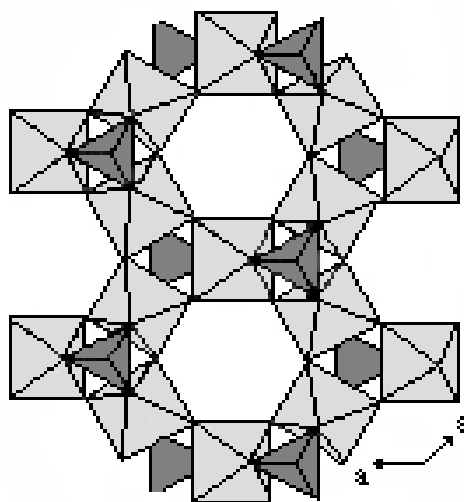
Tableau 1.1 : Phosphates d'antimoine (V)

<i>Formule</i>	<i>Unités mixtes</i>	<i>Charpente SbPO</i>	<i>Références</i>
$\text{HSb}(\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Sb}(\text{PO}_4)_2]$	En couche	[26,27]
$\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}, x\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Sb}_3\text{PO}_{14}]$	3D	[30]
$\text{Na}_3\text{SbO}(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Sb}_2\text{P}_4\text{O}_{20}]$	1D	[36]
$\text{KSbP}_2\text{O}_8$	$[\text{Sb}(\text{PO}_4)_2]$	En couche	[22]
$\text{K}_2\text{SbPO}_6$	$[\text{SbP}_2\text{O}_{12}]$	En chaîne	[35]
$\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$	$[\text{Sb}_3\text{PO}_{14}]$	3D	[23]
$\text{RbSb}(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Sb}(\text{PO}_4)_2]$	En couche	[18]
$\text{CsSb}(\text{PO}_4)_2$	$[\text{Sb}(\text{PO}_4)_2]$	En couche	[18]

Les *Figures 1.1* et *1.2* représentent respectivement et à titre d'exemple une charpente unidimensionnelle [36] et une charpente tridimensionnelle [23]. Les arrangements structuraux trouvés dans ces phosphates sont très variés ; constitués des polyèdres d'antimoine qui sont généralement des octaèdres  $\text{SbO}_6$  connectés de différentes manières par l'intermédiaire des groupements phosphates  $\text{PO}_4$ , et donnant naissance à diverses charpentes et tunnels pouvant accueillir différents types de composés d'insertion.



**Figure 1.1 :** Composé  $\text{Na}_3\text{SbO}(\text{PO}_4)_2$  à charpente unidimensionnelle [36]

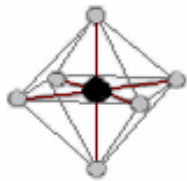
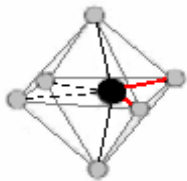
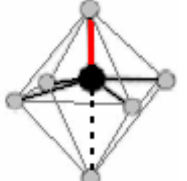


**Figure 1.2 :** Composé  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  à charpente tridimensionnelle [23]

Notons que dans les phosphates d'antimoine (V) reportés dans cette partie, l'antimoine (V) forme toujours un octaèdre (voir **Tableau 1.2**) qui peut être :

- régulier avec des distances Sb-O variant de 1,92 à 1,98 Å [18,22].
- assez régulier, noté **(2+2+2)** avec : deux liaisons courtes allant de 1,903 à 1,936 Å, deux liaisons intermédiaires variant de 1,952 à 1,985 Å et deux liaisons longues entre 1,992 et 2,014 Å [21,37].
- peu déformé, noté **(1+4+1)** avec : une distance courte Sb-O variant de 1,914 à 1,927 Å, quatre liaisons intermédiaires allant de 1,930 à 1,970 Å et une longue liaison entre 1,983 et 2,068 Å à l'opposé de la liaison courte Sb-O [36].

**Tableau 1.2 :** Environnement octaédrique de  $Sb^V$  dans les phosphates d'antimoine (V) avec les différentes distances (Sb-O) en Angström (Å)

Octaèdre $Sb^V O_6$		
		
Octaèdre régulier	Octaèdre assez régulier <b>(2+2+2)</b>	Octaèdre peu déformé <b>(1+4+1)</b>
(1,920 ≤ Sb-O ≤ 1,980) Å	(1,903 ≤ Sb-O ≤ 1,936) Å (1,952 ≤ Sb-O ≤ 1,985) Å (1,992 ≤ Sb-O ≤ 2,014) Å	(1,914 ≤ Sb-O ≤ 1,927) Å (1,930 ≤ Sb-O ≤ 1,970) Å (1,983 ≤ Sb-O ≤ 2,068) Å

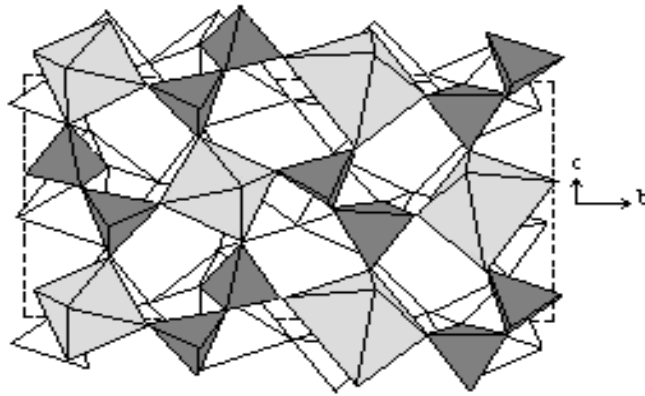
Tout comme l'antimoine (V), l'antimoine (III) intervient dans différents matériaux organiques ou inorganiques formant : des structures condensées [38], en couches [39-42], en chaînes [42], des charpentes tridimensionnelles [43,44] et des charpentes ouvertes [43,45-48]. Selon que sa coordinence soit de 3, 4, ou 5, l'antimoine (III) peut être décrit comme un tétraèdre, une bipyramide à base triangulaire ou un octaèdre, grâce à l'activité stéréochimique de sa paire libre d'électrons ( $5S^2$ ) notée « E » assimilée à un anion [49].

A titre d'exemple l'antimoine (III) peut former :

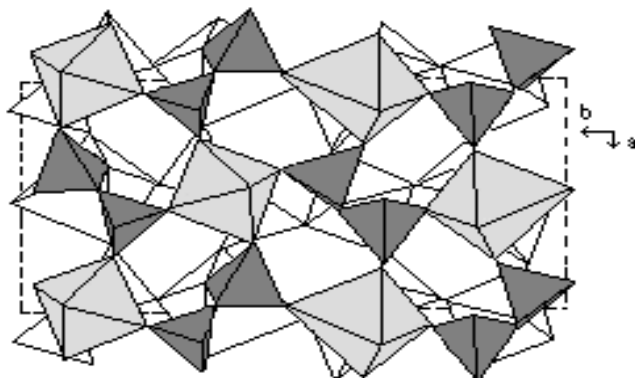
- un octaèdre déformé ( $Sb^{III}O_5E$ ) dans la charpente tridimensionnelle des phases  $\alpha$  et  $\beta$ - $Sb^{III}Sb^V(P_2O_7)_2$  (voir **Figures 1.3** et **1.4**) [44].
- un tétraèdre [ $Sb^{III}O_3E$ ] et une bipyramide trigonale [ $Sb^{III}O_4E$ ] dans la charpente du phosphate  $SbPO_{10}$  [50].
- un pseudo octaèdre [ $Sb^{III}O_5E$ ] avec une pseudo bipyramide trigonale [ $Sb^{III}O_4E$ ] dans les phosphates d'antimoine (III) [38,39,43] ; tels que  $NaSb_3O_2(PO_4)$  [43]. Ces mêmes polyèdres sont associés à l'un des polyèdres suivants : [ $Sb^{III}O_3FE$ ], [ $Sb^{III}O_4FE$ ], [ $Sb^{III}O_3F_2E$ ] ou [ $Sb^{III}O_2F_3E$ ] dans les phosphates fluorures d'antimoine (III) [42,51], tels que  $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_{1,5}[(Sb_2O)(SbF)_2(PO_4)]$  [52].

Pour assurer la formation de ces types de polyèdres, trois types de liaisons  $\text{Sb}^{\text{III}}-\text{X}$  (avec  $\text{X} = \text{O}, \text{Se}, \text{S}$ ) sont mises en jeu :

- **primaires** : constituées de longueurs de liaisons comparables à la somme des rayons covalents ( $r_{\text{Sb}^{\text{III}}-\text{X}} \leq 2.4 \text{ \AA}$ ) [53].
- **secondaires** : avec des distances de liaisons légèrement inférieures à la somme des rayons de Van Der Waals ( $2.7 \text{ \AA} \leq r_{\text{Sb}^{\text{III}}-\text{X}} \leq 3.01 \text{ \AA}$ ) [54].
- **intermédiaires** : ayant des distances comprises entre les primaires et les secondaires ( $2.4 \text{ \AA} \leq r_{\text{Sb}^{\text{III}}-\text{X}} \leq 2.7 \text{ \AA}$ ) [55,56].



**Figure 1.3** : Projection de la structure de la phase  $\alpha$ - $\text{Sb}^{\text{III}} \text{Sb}^{\text{V}} (\text{P}_2\text{O}_7)_2$  selon la direction [100] [44]



**Figure 1.4** : Projection de la structure de la phase  $\beta$ - $\text{Sb}^{\text{III}} \text{Sb}^{\text{V}} (\text{P}_2\text{O}_7)_2$  selon la direction [001] [44]

Cette variété de polyèdres de coordination de  $Sb^{III}$ , assurée par la paire libre d'électrons ( $5S^2$ ) conduit à des matériaux à propriétés remarquables :

- la photo et la semi-conduction dans le matériau  $K_3Sb_3O_2,3Sb_2O_3$  [57].
- Les propriétés catalytiques dans les composés  $Sb_5P_{1-x}Re_xO_{10}$  qui sont des catalyseurs oxydants actifs et stables thermiquement [50].
- l'absence de porosité dans le matériau  $NaSb_3O_2(PO_4)_2$  pratiquement due à l'espace considérable occupé par la paire libre ( $5S^2$ ) de l'antimoine (III) dans les canaux [43]. Cependant, la création de larges pores suggère que  $Sb^{III}$  devrait être incorporé dans une charpente ouverte [52].

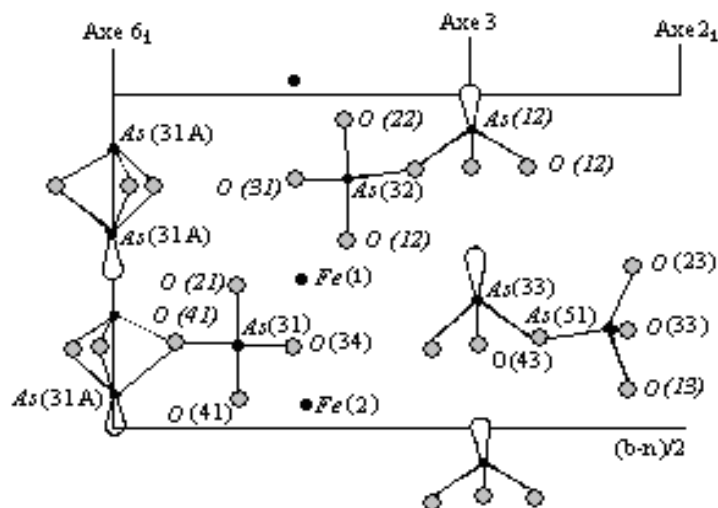
Tout comme les phosphates d'antimoniates, les arsénates possèdent également des propriétés remarquables telles que :

- la ferroélectricité, la ferroélasticité et les propriétés d'optique non linéaire dans les arsénates de bismuth [58,59].
- l'activité catalytique des arsénates à base de vanadium  $[As_2V^{IV}V^V(OH)]_8(H_2O)$  ; dans la réaction d'hydroxylation de phénol en hydroquinone, alcool et benzoquinone [60].
- la conductivité ionique moyenne à haute température dans l'arsénate  $Na_3(Cr,Fe)_2(AsO_4)_3$  [61] ; alors qu'une faible conductivité ionique est relevée dans le composé  $K_3Cr_3(AsO_4)_4$  [62] isotype du phosphate  $K_3Cr_3(PO_4)_3$ .

Les arsénates possèdent plusieurs arrangements structuraux ; Citons comme exemples :

- une structure à tunnels entrecroisés constituant des canaux dans lesquels se situent les cations alcalins ; ceci favorise leurs mobilités et facilite leur échange en milieu acide [63].
- une charpente bidimensionnelle dans le composé  $Rb_2Cr_2AsO_9$ , avec une structure possédant un caractère ouvert, favorable à certaines propriétés d'intercalation ou d'échange cationique de l'ion alcalin qui se loge dans l'espace inter-couche.
- une charpente tridimensionnelle délimitant des canaux [64], de cavités larges ou interconnectées [65] favorisant la mobilité de l'ion alcalin ainsi que des propriétés d'échanges dans l'arséniate  $NaNb_4O_9AsO_4$  [66].
- une charpente tridimensionnelle ouverte dans l'arséniate  $KNi_3(AsO_4)(As_2O_7)$  ; construite par l'assemblage d'octaèdres  $NiO_6$  et de tétraèdres  $AsO_4$  et de groupements  $As_2O_7$  créant de larges tunnels où se localisent les cations  $K^+$ [67].

Les différents types de charpentes sont constitués des assemblages des groupements  $AsO_4$  et  $As_2O_7$  à base d'arsenic (V). L'arsenic (III) peut aussi former ces types d'arrangement structuraux ; grâce à l'activité stéréochimique de sa paire libre ( $4S^2$ ) notée « E » pouvant être assimilée à un anion [49], comme dans le composé  $Fe[As^{III}(As^VO_4)_3]$  [68], où elle occupe l'espace disponible au voisinage de l'atome d'arsenic créé par l'agencement des pyramides  $As^{III}O_3$  dans la structure (**Figure 1.5**).



**Figure 1.5 :** Projection d'une partie de la structure du composé  $Fe[As^{III}(As^V O_4)_3]$  sur (110) ; la paire libre de  $As^{III}$  est représentée par un lobe [69].

La ressemblance chimique entre le phosphore, l'arsenic et l'antimoine peut induire un comportement analogue aussi bien sur le plan structural que sur celui des propriétés dans les phosphates, les phosphates d'antimoniates et les arséniate d'éléments de transition, [63,69,70].

En effet, une étude antérieure réalisée au laboratoire sur un phosphate type bronzoïde  $K_3M_4P_2O_{17}$  ( $M=Nb, W$ ) a conduit à un nouveau composé arséniate  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$  [13,14], isotype du phosphate  $K_3Nb_3WP_2O_{17}$  [11,12] par substitution du phosphore par de l'arsenic.

La réactivité de cet arséniate a été étudiée par C. Rabia et coll (Laboratoire du gaz naturel, Faculté de Chimie, (U.S.T.H.B)) ; ses propriétés catalytiques, acido-basiques et redox ont été étudiées dans la réaction de décomposition de l'isopropanol [71,72].

Dans le but d'élargir aussi bien la famille des phosphates  $A_3M_4P_2O_{17}$  ( $A$  : alcalin et  $M$  :  $Nb, W$ ) que celle de l'arséniate  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$  ; un remplacement partiel des cations «  $M$  » en sites octaédriques par de l'antimoine (III) et total du cation «  $A$  » en insertion par du rubidium ou du césium a été effectué respectivement sur le phosphate et l'arséniate.

# *CHAPITRE II*

**II-1- Synthèse**

**II-1-1- Méthode céramique conventionnelle**

**II-1-2- Méthode par transport en phase vapeur en tube scellé**

**II-1-2-1-Principe de la méthode**

**II-1-2-1-Préparation des ampoules**

**II-1-2-3-Synthèse**

**II-2- Analyse et caractérisation**

**II-2-1- Etude sur poudre**

**II-2-1-1- Analyse qualitative**

A/- Analyse élémentaire par spectroscopie de fluorescence X

B/- Test sur chambre Guinier De Wolf

**II-2-1-2- Etude radiocristallographique**

**II-2-1-3- Mesure de densité**

**II-2-2- Etude sur monocristal**

**II-2-2-1- Analyse élémentaire**

**II-2-2-2-Etude radiocristallographique**

**II-2-2-3- Méthode du cristal tournant**

**II-2-2-4- Méthode de Weissenberg**

**II-2-2-5- Enregistrement des données**

**II-3- Résolution structurale sur monocristal**

**II-3-1-Première étape : Méthode de Patterson**

**II-3-2-Deuxième étape : Affinement des structures**

## **CHAPITRE II :**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RAPPELS THEORIQUES**

L'obtention de nouveaux matériaux nécessite plusieurs étapes à partir desquelles nous arrivons progressivement à identifier et à caractériser les différents produits synthétisés.

#### **II- 1- Synthèse :**

La préparation des divers échantillons étudiés a été effectuée par la méthode céramique conventionnelle et la méthode par transport en phase vapeur en tube scellé.

##### **II-1-1- Méthode céramique conventionnelle :**

Les composés polycristallins ont été synthétisés par réaction à l'état solide à partir de mélanges appropriés constitués des produits de départ suivants :

- carbonates alcalins  $A_2CO_3$  (séchés à l'étuve) et nitrates alcalins  $ANO_3$ .
- oxydes de métaux de transition  $M_2O_5$ ,  $MO_3$ .
- trioxydes d'antimoine et d'arsenic ( $Sb_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ).
- dihydrogénophosphate d'ammonium  $NH_4H_2PO_4$ .

Les réactifs pesés en quantité stœchiométrique sont mélangés et finement broyés dans un mortier en agate. Les mélanges placés dans des creusets en platine subissent un chauffage préliminaire entre 300°C et 400°C sous air durant 4 à 6 heures jusqu'à décomposition totale des sels, subordonnée à un accord entre la perte de masse observée et celle calculée.

Après cette première étape, les mélanges réactionnels sont de nouveau broyés puis portés à des températures élevées allant de 500°C à 850°C par palier de 25°C pour déterminer la température de réaction, cerner le domaine de formation et de stabilité des phases recherchées. L'optimisation des conditions de synthèses nécessite de nombreux essais nécessitant parfois plusieurs recuits jusqu'à l'obtention des phases recherchées.

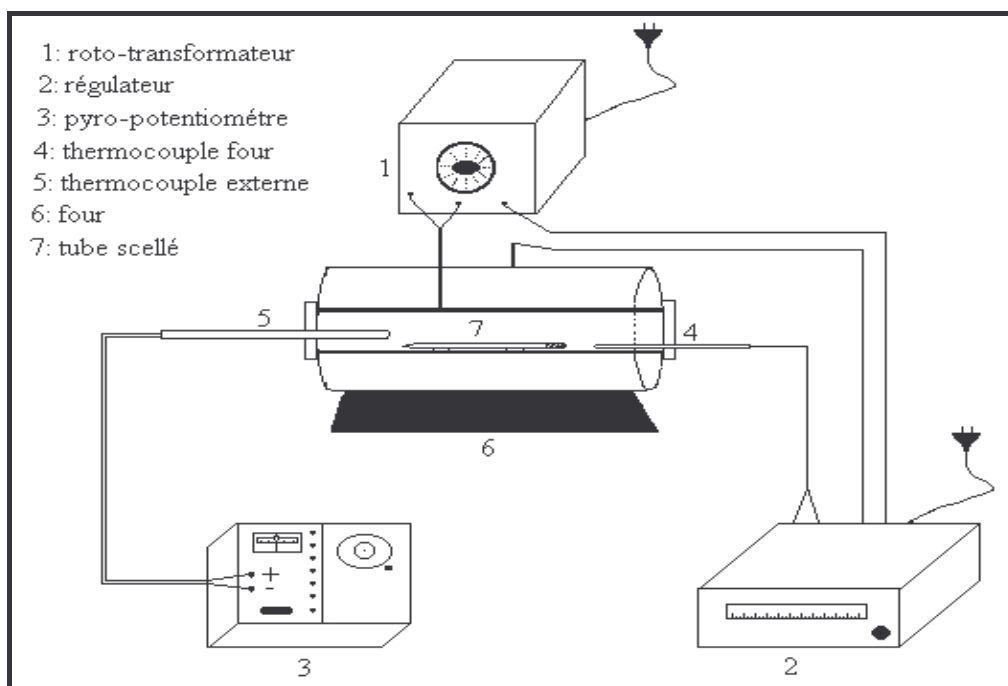
## II-1-2- Méthode par transport en phase vapeur en tube scellé :

### II-1-2-1-Principe de la méthode :

Le principe de cette méthode consiste à choisir un gradient de température convenable pour assurer le transport d'un corps solide. Pour cela un tube scellé sous vide est placé dans un four tubulaire, dont le profil thermique a été préalablement établi afin de connaître la température exacte dans chaque partie du four. A cet effet le montage utilisé est représenté sur la **Figure 2.1** :

Un thermocouple Pt - Pt / Rh 10% isolé dans une gaine réfractaire est relié à un pyropotentiomètre de type « AOIP » recevant la différence de potentiel délivrée par le thermocouple. Ce dernier pointant tous les 2 cm à l'intérieur du four permet un relevé précis des températures des deux zones chaude et froide.

Ainsi, le tube scellé est placé dans le four (voir **Figure 2.1**) entre ces deux zones de température situées à chacune de ces extrémités ; l'une est considérée comme chaude (Z.C) où a lieu la synthèse du mélange réactionnel, et l'autre dite froide (Z. F) permettant la cristallogenèse. Le gradient de température entre les deux zones favorise la migration par transport en phase vapeur.



**Figure 2.1** : Montage d'un four tubulaire pour le transport en phase vapeur en tube scellé

### **II-1-2-2-Préparation des ampoules :**

La synthèse des monocristaux a été effectuée dans des tubes scellés sous vide en silice, ou en quartz destinés à la croissance. Ces ampoules sont préalablement lavées à l'acétone, puis à l'acide fluorhydrique dilué à 50% pendant 10 minutes de manière à éliminer toutes les impuretés en surface. Après l'attaque acide, les ampoules sont rincées à l'eau distillé puis séchées à l'étuve.

### **II-1-2-3-Synthèse :**

La synthèse des composés monocristallins par transport en phase vapeur en tube scellé se déroule en deux étapes :

#### **1. Première étape :**

Tout comme dans la méthode céramique, les mêmes réactifs sont broyés finement puis subissent un premier traitement thermique entre 300°C et 400° C. Après décomposition totale des sels ; la perte de masse doit être minutieusement contrôlée afin d'écarter tout risque d'explosion ultérieure du tube.

#### **2. Deuxième étape :**

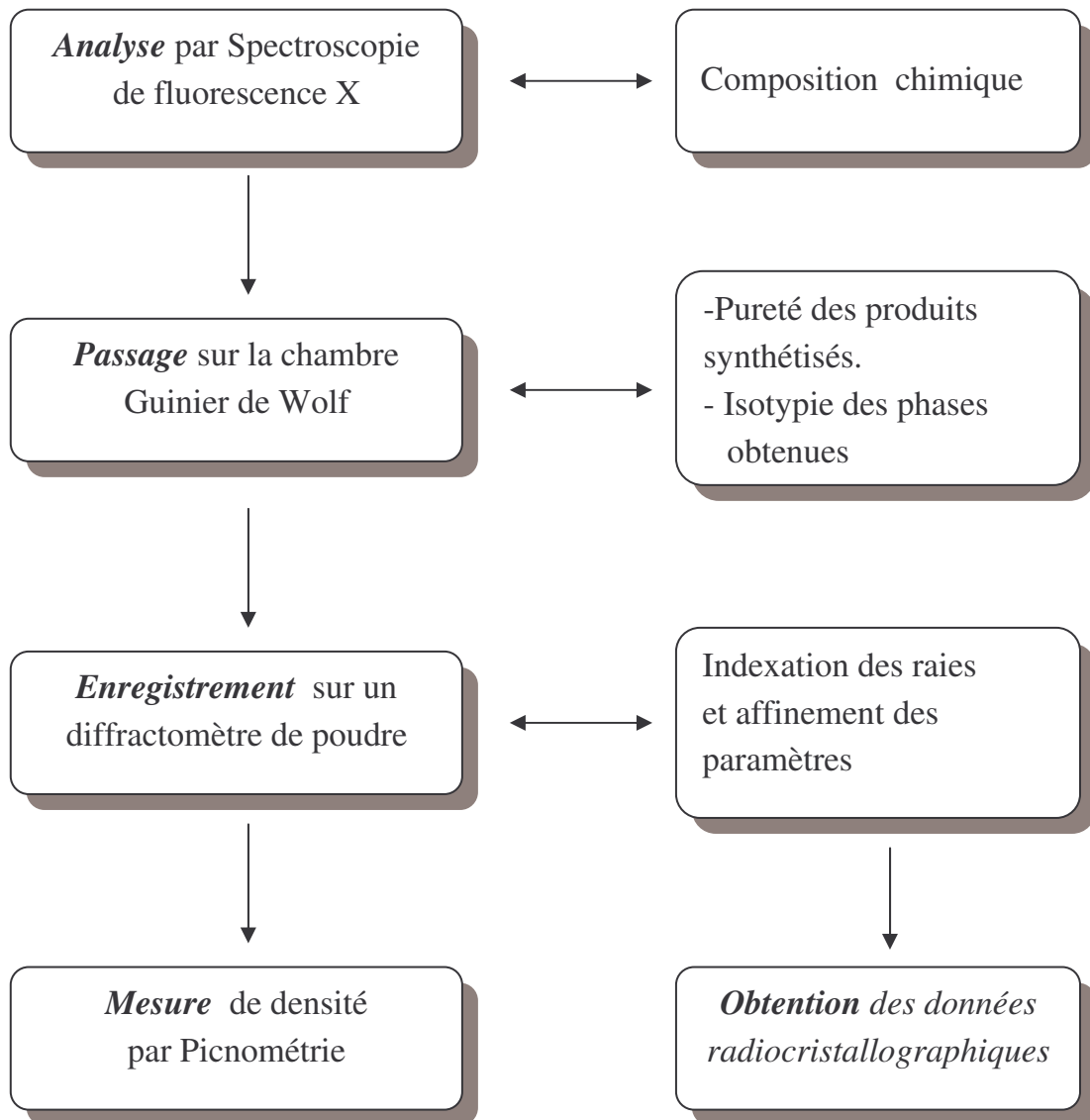
Au produit obtenu lors de la première étape, un élément de transition sous forme métallique peut être additionné en quantité adéquate au mélange réactionnel. L'échantillon pulvérulent ainsi obtenu est introduit dans un tube en silice ou en quartz de diamètre approprié ; lequel est scellé sous vide primaire après une heure de pompage à 200°C.

Le tube est alors placé dans le four et porté à la température de synthèse par petits paliers afin de favoriser la croissance. Le retour à des températures plus basses s'effectue généralement par des paliers inférieurs à ceux de la montée, ceci dans le but de préserver la synthèse et la qualité des cristaux formés.

## II-2- Analyse et caractérisation :

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir et l'état cristallin de l'échantillon, plusieurs analyses ont été effectuées :

### II-2-1- Etude sur poudre :



### II-2-1-1- Analyse qualitative :

#### *A / Analyse élémentaire par spectroscopie de fluorescence X*

La spectroscopie de fluorescence (XRF) est une technique d'analyse élémentaire non destructive de l'échantillon, elle est utilisée pour la détermination de la composition chimique de divers types de composés : minéraux, métaux,...etc.

L'échantillon mélangé à des étalons de composition voisine, est compressé sous forme de pastille, puis placée sous un faisceau de rayons X polychromatique pour une collecte des données sur un appareil de type *PANalytical MPD*.

Sous l'effet des rayons X incidents, l'échantillon « entre en résonance » et émet alors des rayons X qui lui sont propres, c'est la fluorescence.

Le résultat de l'analyse est sous forme de spectre en énergie des rayons X fluorescent, formé de pics caractéristiques des éléments présents de numéro atomique supérieur à celui du carbone, la quantité (en poids et en atome) de l'échantillon est déterminée par la hauteur de ces pics.

#### *B / Test sur chambre Guinier De Wolf :*

Un examen systématique de tous les échantillons est entrepris par diffraction des rayons X monochromatique à l'aide d'une chambre *Guinier De Wolf* équipée d'une anticathode en cuivre utilisant la radiation  $\bar{K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Les clichés de poudre obtenus permettent de vérifier la pureté des produits synthétisés ainsi que l'isotypie des phases obtenues lors des différentes substitutions par rapport à une phase originale connue.

### II-2-1-2-Etude radiocristallographique :

Les produits polycristallins satisfaisants sont finement broyés et placés sur un support (un porte échantillon) ; en vue d'être enregistrés sur un diffractomètre de poudre ; équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la radiation  $K_{\alpha 1}$  de longueur d'onde  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ .

#### *Principe du Fonctionnement du diffractomètre de poudre :*

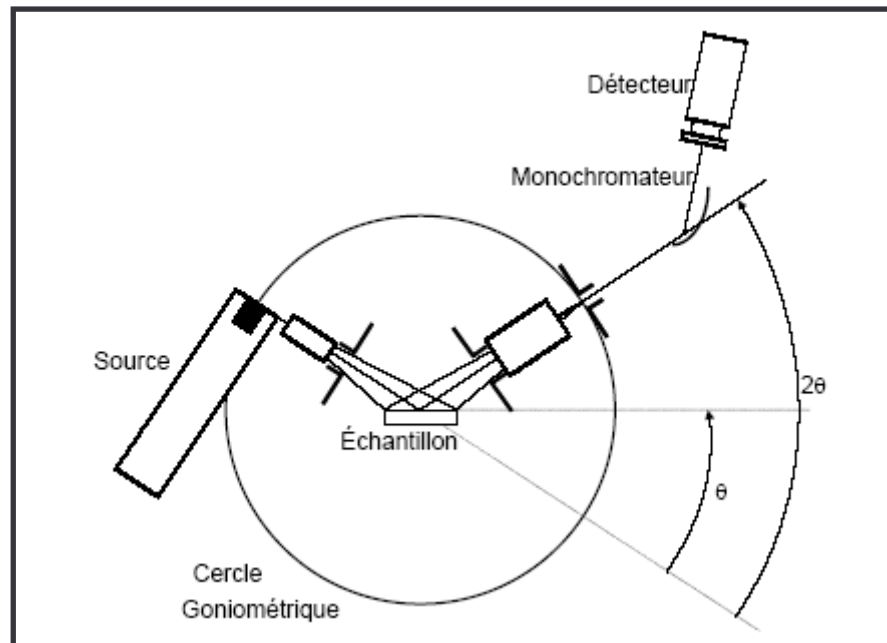
L'échantillon déposé sur une plaquette tangente au cercle de focalisation (passant par la source de rayons X et le détecteur) est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique. Les rayons diffractés par l'échantillon sont enregistrés par un détecteur (un compteur à scintillation) qui tourne autour d'un cercle centré sur le porte échantillon appelée cercle goniométrique.

Le porte échantillon et le détecteur tournent autour d'un même axe, dans la même direction avec un rapport de vitesse angulaire de  $\frac{1}{2}$  ( $\theta$  pour l'échantillon et  $2\theta$  pour le détecteur), il s'agit du principe de fonctionnement en mode ( $\theta/2\theta$ ) (voir *Figure 2.2*).

Le diagramme obtenu est appelé « diffractogramme », il représente l'intensité des pics en fonction des angles  $2\theta$ . La vitesse de rotation du goniomètre est fixée de façon à obtenir une bonne définition des pics et une précision de l'angle de diffraction  $\theta$ .

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées sont indexées, et comparés avec les spectres des phases connues disponibles dans la banque de données ICDD ; regroupant les fiches ASTM établies pour de nombreuses substances cristallines (voir *Annexe I*).

Ces informations sont traitées et affinées à l'aide de programmes appropriés.



**Figure 2.2 :** Principe de fonctionnement du Diffractomètre en mode  $\theta/2\theta$

Pour nos composés, les spectres ont été enregistrés sur un diffractomètre *PHILIPS X'Pert Pro MPD (Multi Perpost Diffractometer)* couplé à un ordinateur. Des logiciels adéquats assurent le pilotage de l'appareil, la collecte des intensités, le traitement, la mise en mémoire et la gestion des diagrammes.

### II-2-1-3- Mesure de densité :

#### *A/ Densité expérimentale :*

Les mesures de densité des échantillons polycristallins ont été effectuées par picnométrie à la température ambiante de 25°C.

Cette méthode, nécessite outre la présence d'un échantillon solide et d'un solvant inerte vis-à-vis de l'échantillon en poudre utilisé, un picnomètre portant un trait de jauge et surmonté d'un thermomètre. Ce dernier permet un contrôle continu de la température, qui devra être maintenue constante au cours de la manipulation ; grâce à l'utilisation d'un bain marie thermostaté à 25°C.

Le principe de la méthode est le suivant :

- après une pesée du picnomètre à vide, un solvant approprié (comme le tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$ ) est introduit à l'intérieur, le tout est plongé dans un bain marie jusqu'à stabilisation de la température à 25°C.

A l'aide d'une balance de précision (1/1000) on note la masse  $m_1(t)$  du picnomètre rempli de solvant ; qui se volatilise à des intervalles de temps réguliers de 30 seconds.

- le produit solide de masse  $m_s$  est finement broyé avant d'être placé dans le picnomètre avec le solvant, un dégazage d'environ 30 minutes est nécessaire pour une bonne mesure.

En suivant les mêmes étapes que précédemment, on note la masse  $m_2(t)$  du picnomètre contenant le solide et rempli de solvant ; qui se volatilise à des intervalles de temps réguliers de 30 seconds.

- un grand nombre d'essais est nécessaire pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.

Les différentes masses obtenues :  $m_1(t)$  (masse du picnomètre rempli de solvant) et  $m_2(t)$  (masse du picnomètre contenant le solide et rempli de solvant) sont représentés en fonction du temps.

L'extrapolation à  $t$  égal à zéro des deux tracés, permet de déterminer les masses  $m_1(0)$  et  $m_2(0)$  pour le calcul la densité expérimentale ( $d_{\text{exp}}$ ) du solide ; par la relation :

$$d_{\text{exp}} = \frac{m_s d'}{m_1(0) - m_2(0) + m_s}$$

Avec :  $m_s$  : masse du solide connue.

$d'$  : densité du solvant utilisé  $\text{CCl}_4$  :  $d'=1.59$ .

$m_1(0)$  : masse du solvant à  $t$  égal à zéro.

$m_2(0)$  : masse du mélange (solvant + solide) à  $t$  égal à zéro.

### ***B/ Densité théorique :***

La densité théorique calculée est donnée par la formule :

$$d_{\text{cal}} = \frac{Z M}{N V}$$

Avec :  $Z$  : nombre de motif par maille.

$M$  : masse molaire du composé solide.

$N$  : nombre d'Avogadro.

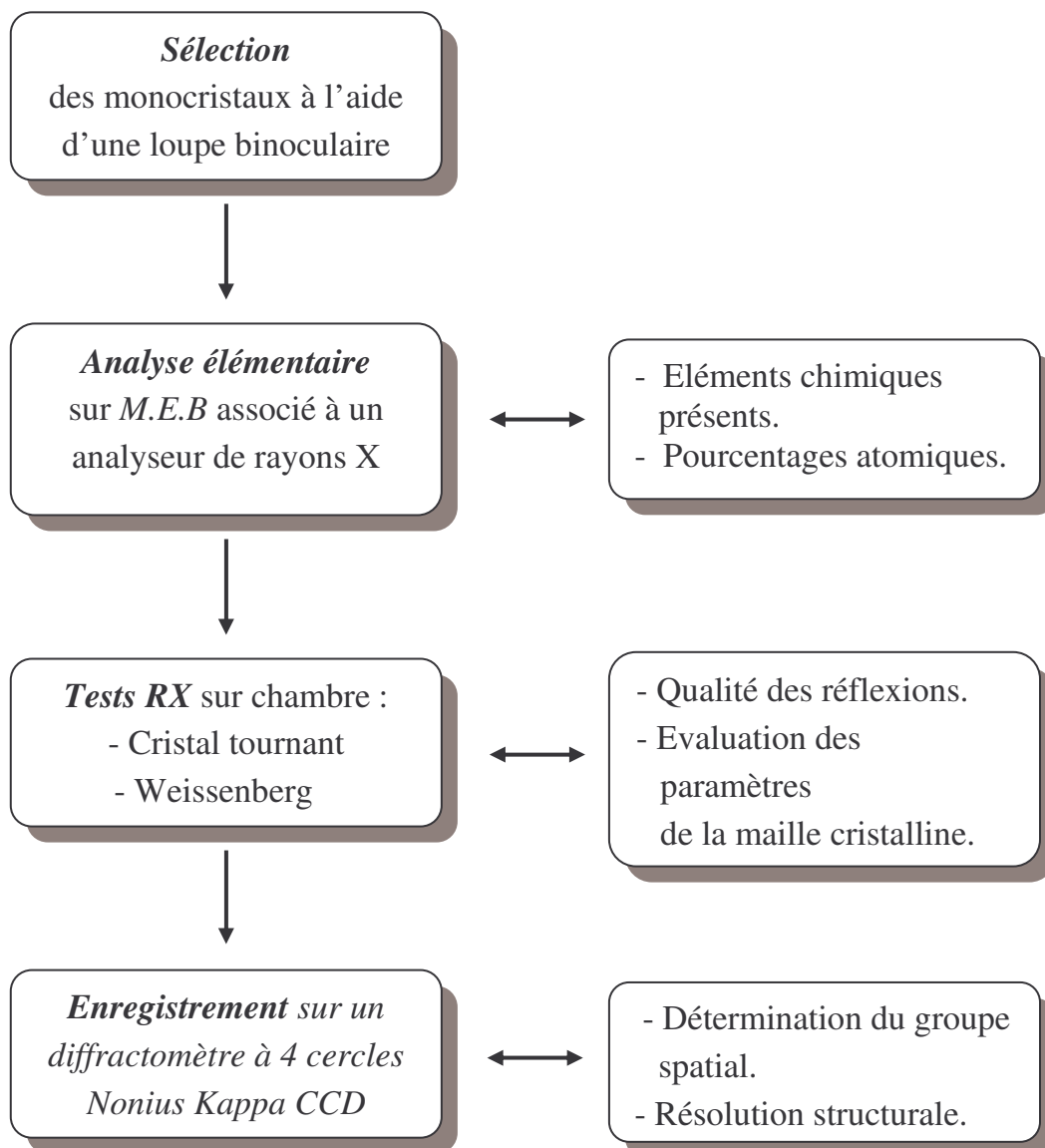
$V$  : volume de la maille.

## II-2-2- Etude sur monocristal :

La détermination d'une structure cristalline sur monocristal nécessite diverses opérations préliminaires qui permettent de vérifier la qualité du monocristal étudié.

L'enchaînement de ces opérations est résumé dans l'organigramme suivant : (Tableau 2.1).

**Tableau 2.1** : Différentes opérations préliminaires pour une détermination éventuelle de structure



### II-2-2-1- Analyse élémentaire :

Les monocristaux sélectionnés à l'aide d'une loupe binoculaire, sont soumis à une analyse qualitative ; pour la vérification de leurs compositions chimiques donc des éléments chimiques présents.

Cette analyse est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (M.E.B) ; couplé à une analyse élémentaire via une sonde E.D.A.X ou un analyseur de rayons X, utilisant une tension accélératrice de 10 à 20 kV.

L'échantillon soumis à un faisceau d'électrons, donne naissance à un rayonnement X constitué d'un fond continu et de pics caractéristiques des éléments présents avec leurs pourcentages en atomes et en poids atomiques.

### II-2-2-2- Etude radiocristallographique :

#### *A - Choix du cristal :*

La taille des monocristaux utilisés pour la détermination des structures cristallines se situe généralement dans l'intervalle 100-600 microns, Cette taille leur confère un volume diffractant suffisant pour avoir des informations en quantité et en qualité.

#### *B - Réglage du cristal :*

Le centrage du cristal est une étape essentielle pour l'obtention d'une maille de bonne qualité et des données correctes. Les procédures de centrage dépendent du type d'instrument utilisé. Par la suite, le cristal subit des tests préliminaires sur les chambres classiques de diffraction (Cristal Tournant et Weissenberg) ; permettant d'une part la détermination des paramètres cristallins et d'autres part la vérification de la qualité de diffraction en vue d'un enregistrement sur un diffractomètre automatique Nonius Kappa CCD [73].

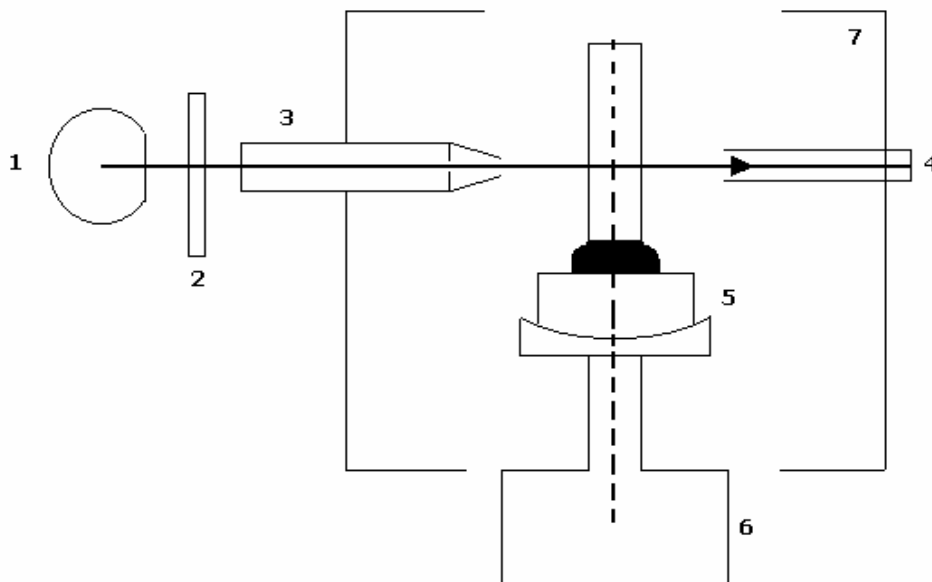
### II-2-2-3- Méthode du cristal tournant :

#### A/- Principe :

Cette méthode appelée aussi méthode de Bragg, nécessite un échantillon monocristallin de bonne qualité. Ce cristal de petite taille est fixé sur une tête goniométrique ; permettant l'ajustement de son orientation de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe cristallographique (son axe de croissance) dans un domaine angulaire déterminé. Au cours de sa rotation, le cristal reçoit le faisceau incident de rayons X monochromatique perpendiculairement à son axe de rotation.

Cette tête est placée au centre d'une chambre photographique cylindrique qui a comme axe l'axe de rotation du cristal. Cette chambre contient un film enroulé autour du cristal sous forme de cylindre coaxial avec l'axe de rotation de la chambre (*Figure 2.3*).

Au cours de la rotation du cristal de quelques degrés sur lui même, le faisceau de rayons X sera diffracté par le cristal ; chaque faisceau diffracté se traduit par l'apparition d'une tache sur un film photographique.



1 : Tube à rayons X ; 2 : Filtre ; 3 : Collimateur ; 4 : Puits absorbant ; 5 : Tête goniométrique ; 6 : Moteur ; 7 : Chambre photographique cylindrique

*Figure 2.3 : Coupe d'une chambre de Cristal tournant*

Après développement du cliché, on constate qu'il se compose des réflexions individuelles du cristal réparties de façon régulière en une suite de lignes parallèles ou strates (qui ne sont pas équidistantes).

### **B/- Interprétation :**

Les clichés du cristal tournant permettent :

- outre l'orientation du cristal, afin d'obtenir les taches de chaque niveau réparties sur une droite.
- la mesure d'un paramètre direct de la maille (axe de rotation), à partir de la distance calculée en « mm » entre les strates +n et -n à l'aide de la formule :

$$p(\text{Å}) = \frac{n\lambda}{\sin \text{Arctg} \left( \frac{y}{2R} \right)}$$

Avec :  $n$  : ordre de la strate sur le cliché.

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

$R$  : rayon de la chambre qui vaut  $180/2\pi$ .

$y$  : distance entre deux strates d'ordre « n » symétriques par rapport à la strate équatoriale.

La symétrie du diagramme des taches sur le film donne des informations sur la symétrie de la maille unitaire (cristalline).

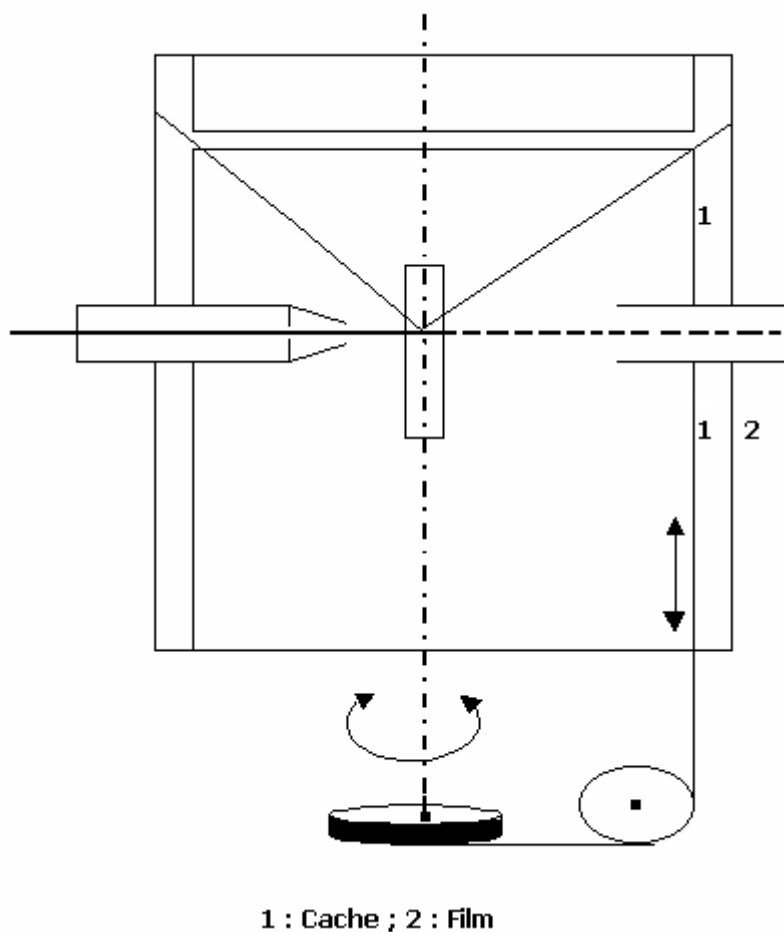
Les deux autres paramètres des deux axes réciproques seront donnés par la méthode de Weissenberg.

#### II-2-2-4- Méthode de Weissenberg :

##### A/- Principe :

Le principe est le même que celui de la méthode du cristal tournant (rotation autour d'un axe direct perpendiculaire au faisceau de rayons X monochromatiques et parallèlement à l'axe d'une chambre cylindrique) ; à la différence que cette chambre n'est plus immobile, mais animée d'un mouvement de translation parallèle à l'axe de rotation synchronisé avec l'angle de rotation du cristal  $\theta$ , de telle sorte que pour une rotation de  $2^\circ$  la chambre se déplace de 1 mm.

Ainsi plusieurs strates d'ordre  $0, 1, \dots, n$  peuvent être enregistrées séparément, grâce à un cache métallique formé de deux cylindres disposés de façon à ne laisser passer que les rayons diffractés par le niveau étudié (*Figure 2.4*).



*Figure 2.4 : Coupe schématique d'une chambre de Weissenberg*

Dans chaque strate isolée, les taches de diffraction ne sont plus sur une droite comme en cristal tournant, mais étalées sur toute la surface du film de manière à obtenir un diagramme bidimensionnel tel que :

- les taches de diffraction correspondant aux rangées centrales (axes réciproques principaux) sont situées sur des droites de pente 2.
- celles des rangées non centrales sont situées sur des courbes.

### **B/- Interprétation :**

Les clichés obtenus permettent de :

- calculer les deux paramètres des deux axes réciproques perpendiculaires à l'axe de rotation du cristal à l'aide de la formule :

$$d^* = \frac{2 \sin \left( \frac{l}{2} \sin \text{Arctg } 2 \right)}{n\lambda}$$

Avec n : ordre de la strate sur le cliché.

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

l : la distance en (mm) entre deux taches symétriques.

- mesurer l'angle entre les deux axes réciproques :  $\theta^* = 2x$

Tel que : x : désigne la distance en 'mm' entre les deux rangées centrales sur le cliché.

L'indexation des taches des différentes strates à l'aide des abaques de mesure et l'étude des extinctions systématiques permettent de faire :

- l'identification des modes de réseau de Bravais (P, C, I ou F) et les éléments de symétrie de position.
- l'hypothèse sur le système cristallin et les groupes d'espace possibles.

### II-2-2-5- Enregistrement des données :

L'enregistrement des intensités diffractées s'effectue sur un diffractomètre automatique Nonius Kappa CCD ; équipé d'un monochromateur à lame de graphite qui sélectionne la raie  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ ), 25 réflexions indépendantes et leurs indexations univoques permettent d'obtenir les paramètres de maille.

Une collecte du maximum de réflexions dont les intensités diffractées sont obtenues assez rapidement et avec une bonne précision est alors envisagée, afin de déterminer la position des différents atomes dans la maille et donc de résoudre la structure cristalline.

### II-3- Résolution structurale sur monocristal :

Etablir la structure cristalline d'un composé revient à déterminer la position des centres des atomes ou des ions contenus dans la maille élémentaire, donc à étudier la répartition des maxima de la densité électronique  $\rho(x,y,z)$  (en tout point de la maille) à l'intérieur de ce volume (correspondent aux positions des différents atomes décrivant approximativement la molécule).

La relation entre la densité électronique d'une maille cristalline et son spectre de diffraction des rayons X est représentée par la triple série de Fourier :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_l F_{hkl} \exp - 2\pi i(hx + ky + lz)$$

Avec :  $V$  : volume de la maille élémentaire.

$x,y,z$  : sont les coordonnées d'un point de la maille.

$F_{hkl}$  : le facteur de structure définie par :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp - 2\pi i(hx + ky + lz) = |F_{hkl}| * e^{i\alpha_{hkl}}$$

L'expérience permet de mesurer uniquement l'intensité des rayons X diffractés :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} * F_{hkl}^*$$

La détermination d'une structure cristalline revient à évaluer les phases  $\alpha_{hkl}$  du facteur de structure  $|F_{hkl}|$  qui sont indispensables au calcul des synthèses de Fourier successives de la densité électronique.

Si le modèle de départ est correct, il y'aura une convergence et les coordonnées repérées seront affinées.

Il existe plusieurs méthodes de résolution et plusieurs façons de résoudre la structure d'un monocristal de petite taille. Le choix de la méthode dépend essentiellement de la nature des éléments qui le constitue (cristal).

La résolution structurale s'effectue en deux étapes :

- la première est l'utilisation de la fonction de Patterson et les transformées de Fourier afin de localiser les atomes de la molécule. Elle est généralement utilisée pour les structures inorganiques contenant des atomes lourds.
- la seconde étape consiste à affiner la structure, en utilisant la méthode des moindres carrés [74].

### II-3-1- Première étape : « Méthode de Patterson »

Cette méthode repose sur l'interprétation de la fonction de « Patterson » qui peut être utilisée pour la détermination de la position d'un ou de plusieurs atomes de la maille cristalline. Cette série est la synthèse de Fourier effectuée sur la maille.

La fonction de Patterson est aussi la transformée de Fourier des intensités ou plus exactement de carrés des modules des facteurs de structure, carrés proportionnels aux intensités diffractées.

$$P(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_{hkl} \right|^2 \exp - 2\pi i (hx + ky + lz)$$

Avec :

$$\left| F_{hkl} \right|^2 = F_{hkl} * F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

Et

$$\left| F_{hkl} \right| = \sum_{n=1}^n f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$\left| F_{hkl} \right|^2 = \left[ \sum_{n=1}^n f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \right] \left[ \sum_{m=1}^m f_m \exp 2\pi i (hx_m + ky_m + lz_m) \right]$$

$$\left| F_{hkl} \right|^2 = \sum_{n=1}^n \sum_{m=1}^m f_n f_m \exp 2\pi i [h(x_n - x_m) + k(y_n - y_m) + l(z_n - z_m)]$$

Comme  $\rho(xyz)$  conduit aux coordonnées des positions atomiques,  $P(xyz)$  conduit aux distances interatomiques :  $(x_n - x_m)$ ,  $(y_n - y_m)$ ,  $(z_n - z_m)$ .

Puisque  $\left| F_{hkl} \right|^2$  est l'intensité observée, la fonction de Patterson  $P(xyz)$  peut être calculée à partir des résultats expérimentaux d'où la relation :

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_{hkl} \right|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw) \quad \text{Avec : } \begin{cases} u = x_n - x_m \\ v = y_n - y_m \\ w = z_n - z_m \end{cases}$$

Dans la carte de Patterson, un pic au point (uvw) signifie qu'il existe dans le cristal des atomes de coordonnées  $(x_n, y_n, z_n)$  et  $(x_m, y_m, z_m)$  tel que :

$$u = (x_n - x_m); v = (y_n - y_m); w = (z_n - z_m)$$

Cette fonction passe par un maximum chaque fois que  $(u, v, w)$  sont les composantes d'un vecteur interatomique  $\vec{U} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$ .

S'il y a N atomes dans la maille élémentaire, la carte de Patterson va présenter N(N-1) maxima dans ce volume. A partir des positions de ces derniers, on peut théoriquement déduire celle des atomes de la maille.

La présence de certains maxima dans des plans ou sur des lignes, appelés plans et lignes de « Harker » permet d'identifier les atomes situés aux extrémités des vecteurs interatomiques  $\vec{U}$ .

En général, dans l'étude de la Patterson, on utilise les lignes ou les plans de Harker ; qui correspondent au groupe d'espace de la structure pour repérer les coordonnées des atomes les plus lourds. Les positions obtenues par la fonction de Patterson et les modules des facteurs de structure déduits des intensités expérimentales ; permettent de calculer des facteurs de structure théoriques  $F_{hkl}^{cal}$ .

Des cartes de densité électronique résiduelle sont alors calculées à partir des séries différences de Fourier ; grâce à la relation suivante :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left( F_{hkl}^{obs} - F_{hkl}^{cal} \right) \exp - 2\pi i (hx + ky + lz)$$

Les pics obtenus, correspondent aux positions des atomes légers et permettent alors de positionner le reste des atomes de la maille.

### II-3-2- Seconde étape : « Affinement des structures »

Les étapes successives de l'affinement d'une structure cristalline dépendent du programme utilisé pour ce dernier.

Après avoir localisé tous les atomes, l'affinement de leurs positions atomiques, de leurs facteurs d'échelle et de leurs facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes est effectué ; par une méthode de moindre carrés avec une matrice complète [74]. Cet affinement se fait en minimisant la fonction :

$$d = \sum_h \sum_k \sum_l w \left( F_{hkl}^{obs} - F_{hkl}^{cal} \right)^2$$

L'accord entre l'ensemble des amplitudes obtenues par l'hypothèse de structure et l'ensemble des amplitudes mesurées est indiqué par les deux facteurs de reliabilité suivants :

$$R = \frac{\sum \left( \left| F_{hkl}^{obs} \right| - \left| F_{hkl}^{cal} \right| \right)}{\sum \left| F_{hkl}^{obs} \right|}$$

et

$$R_W = \left[ \frac{\sum w \left( \left| F_{hkl}^{obs} \right| - \left| F_{hkl}^{cal} \right| \right)^2}{\left( \sum w \left| F_{hkl}^{obs} \right|^2 \right)} \right]^{1/2}$$

Où :

$F_{hkl}^{(obs)}$  : Facteur de structure déduit des intensités observées.

$F_{hkl}^{(cal)}$  : Facteur de structure calculé à partir de l'hypothèse de structure.

$w$  : La pondération appliquée à chaque intensité observée, tel que :

$$w = \frac{1}{\delta^2}$$

$\delta$  : Ecart type de l'observation, il est déduit des mesures faites par l'appareil.

Les affinements sont poursuivis jusqu'à la validité de la solution envisagée. A la fin de l'affinement, un dernier calcul de série de Fourier-Différence permet de vérifier l'absence de pics résiduels. La concordance entre le spectre théorique produit par le modèle ainsi trouvé et le spectre réel mesuré est contrôlée par les facteurs de reliabilités  $R$  et  $R_w$  ; les plus petites valeurs de ces facteurs correspondant aux meilleurs accords entre le modèle et la structure réelle.

# *CHAPITRE III*

**III-1-Rappel de la structure  $A_3M_4P_2O_{17}$  ( A= K, Rb, Cs et M= Nb,W)**

**III-2-Les composés à valence saturée du système « A-M-M'-O » (A=K, Rb, Cs, M=Nb, W, Sb<sup>III</sup> et M'=P, As<sup>III</sup>)**

**III-2-1-Les composés arséniates du système « A-M-As<sup>III</sup>-O » (A=Rb, Cs et M=Nb, W)**

**III-2-1-1-Analyse élémentaire**

**III-2-1-2-Etude radiocristallographique**

**III-2-1-3-Discussion**

**III-2-1-4-Mesure de densité par picnométrie**

**III-2-Les composés phosphates d'antimoniates à valence saturée du système « K-M-P-O » (M=Nb, W, Sb<sup>III</sup>)**

**Conclusion**

**CHAPITRE III :**  
**LES ARSENIATES ET LES PHOSPHATES D'ANTIMONIATES**  
**A VALENCE SATURÉE**

**III-1-Rappel de la structure  $A_3M_4P_2O_{17}$  (A= K, Rb, Cs et M= Nb, W)**

Les composés  $A_3M_4P_2O_{17}$  ont été étudiés par D. Mezaoui et coll [11,12], ils cristallisent dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma (n° 62). Leur structure est caractérisée par une charpente mixte constituée d'octaèdres  $MO_6$  (M= Nb+W) et de tétraèdres  $PO_4$  joints par les sommets.

La structure  $A_3M_4P_2O_{17}$  peut être décrite par un empilement selon l'axe  $\vec{b}$  de couches  $[M_4P_2O_{19}]_\infty$ ; construites à partir des chaînes  $[MO_3]_\infty$  interconnectées par des unités  $[MPO_9]$  (*Figure 3.1*) telles que :

- les chaînes infinies  $[MO_3]_\infty$  sont formées d'octaèdres liés par les sommets selon l'axe  $\vec{c}$  (*Figure 3.1*).
- les unités  $[MPO_9]$  constituées de deux polyèdres : un octaèdre  $MO_6$  et un tétraèdre  $PO_4$  reliés par un sommet (*Figure 3.2*).

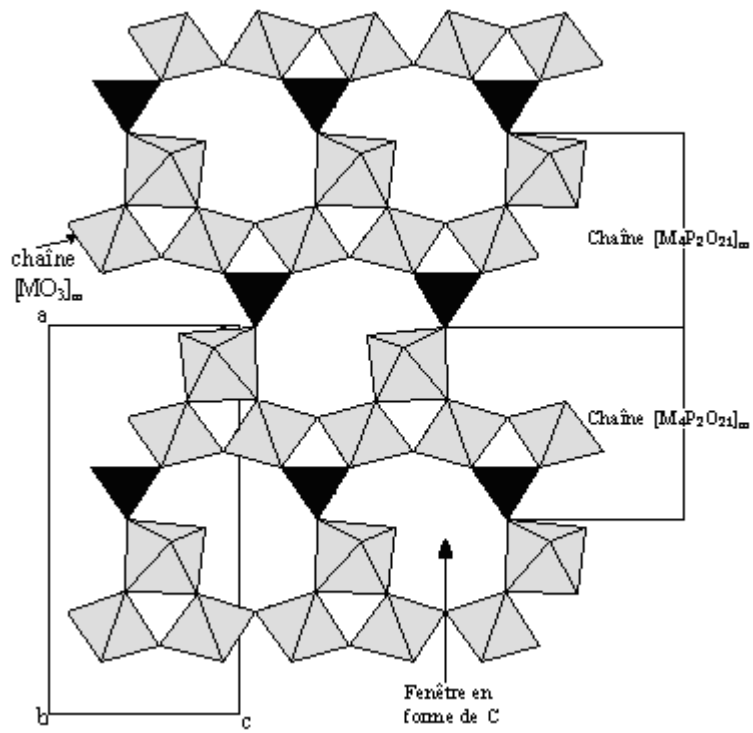


Figure 3.1 : Projection de la couche  $[M_4P_2O_{19}]_{\infty}$  selon l'axe  $\vec{b}$

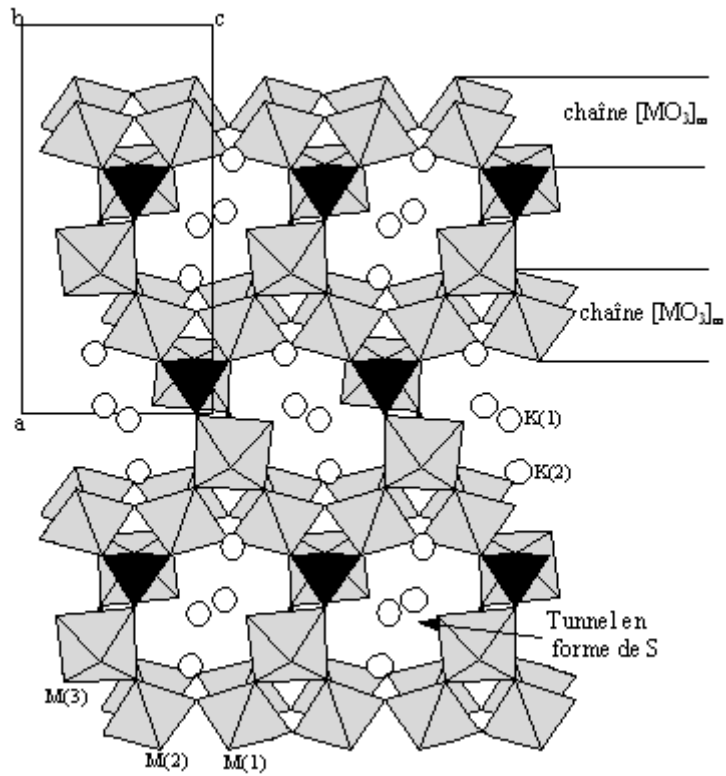


Figure 3.2 : Projection de la structure  $K_3Nb_3WP_2O_{17}$  selon l'axe  $\vec{b}$

Les ions alcalins se logent dans : des tunnels entrecroisés délimités par la charpente  $[M_4P_2O_{17}]_\infty$  et des tunnels en forme de S ayant une disposition en arête de poisson créée par l'orientation des chaînes  $[MO_3]_\infty$  (**Figure 3.2**).

La tridimensionnalité de la charpente  $[M_4P_2O_{17}]_\infty$  ainsi que la présence des tunnels confèrent à cette famille de composés phosphates, des propriétés catalytiques particulières assurées par la taille des tunnels, où pourront se loger les réactifs pour y subir des réactions.

De plus, l'existence dans la charpente de métaux de transition à des états d'oxydation variables laisse suggérer que cette famille de composés phosphates possède des propriétés telles que : la réductibilité, l'acidité et la basicité qui ont un important effet sur l'activation des réactifs.

### III-2- Les composés à valence saturée du système « A-M-M'-O »

(A= K, Rb, Cs, M= Nb, W, Sb<sup>III</sup> et M'= P, As<sup>III</sup>)

Dans le but de synthétiser des phases isotypes à l'arséniate  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$  [13,14] et aux phosphates de type bronzoïde  $A_3M_4P_2O_{17}$  [11,12] (A= K, Rb, Cs et M=Nb, W), nous avons effectué respectivement sur ces deux phases des substitutions :

- totale du cation alcalin « A » en insertion par du rubidium ou du césium.
- partielle des cations « M » en sites octaédriques par de l'antimoine (III).

Les différentes phases polycristallines à valence saturée préparées dans le système « A-M-M'-O » (A= K, Rb, Cs, M= Nb, W, Sb<sup>III</sup> et M'= P, As<sup>III</sup>) ont été synthétisées par réaction à l'état solide et par voie sèche ; dans des creusets en platine à l'air selon la méthode de synthèse décrite au chapitre II.

Premièrement, des mélanges appropriés de carbonates  $A_2CO_3$  (A= alcalin) séchés à l'étuve, des oxydes  $Nb_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  et du dihydrogénophosphate d'ammonium sont finement broyées dans un mortier en agate et placés dans des creusets en platine. Ces mélanges subissent un chauffage préliminaire entre 200°C et 300°C sous air afin de décomposer les sels, subordonné à un accord entre la perte de masse observée et celle calculée.

Deuxièmement, les mélanges réactionnels sont de nouveau broyés, puis portés à des températures élevées allant de 500°C à 850°C durant des temps appropriés puis trempés à l'air. Des recuits s'avèrent nécessaires pour l'obtention des phases recherchées.

### III-2-1 -Les composés arséniates du système « A-M-As<sup>III</sup>-O »

(A= Rb, Cs et M= Nb, W)

Pour l'étude du remplacement du cation alcalin en insertion dans la structure de l'arséniate au potassium  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$  [13,14], des essais de synthèse des phases polycristallines de composition nominale  $A_3Nb_3WAs_2O_{15}$  (A= Rb, Cs) ont été entrepris. Le **Tableau 3.1** suivant résume les conditions expérimentales les mieux adaptées.

**Tableau 3.1 : Conditions de synthèse**

Compositions	Conditions de synthèse		Couleur du produit obtenu
	T (°C)	Durée	
$Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$	700	7 jours	blanche
$Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$	700	7 jours	blanche

#### III-2-1-1-Analyse élémentaire :

Une analyse élémentaire des phases polycristallines obtenues a été effectuée par Spectroscopie de fluorescence X sur un appareil de type *PANalytical MPD*.

Les échantillons pulvérulents de masses (0.9g) ont été mélangés à un étalon approprié et compressés sous forme de pastille pour l'analyse.

Les résultats de l'analyse sont résumés dans le **Tableau 3.2** suivant.

**Tableau 3.2 : Pourcentages massiques des échantillons en poudre donnés par la fluorescence X**

Pourcentages massiques		Compositions nominales	
		$Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$	$Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$
Rb	%Thé	23.12	/
	%Exp	21.75	/
Cs	%Thé	/	31.87
	%Exp	/	35.33
Nb	%Thé	25.14	22.28
	%Exp	27.18	22.63
W	%Thé	16.58	14.69
	%Exp	17.48	14.50
As	%Thé	13.51	11.97
	%Exp	10.25	9.017
O	%Thé	21.64	19.18
	%Exp	23.34	18.52

L'examen du **Tableau 3.2** indique la présence de tous les éléments chimiques entrant dans les deux compositions de départ. Les pourcentages massiques des différents éléments donnés par l'analyse, s'approchent des pourcentages théoriques de ces arséniates.

Cette analyse à caractère semi quantitatif n'est pas déterminante et nécessite d'être complétée par des études par diffraction des rayons X.

### **III-2-1-2-Etude radiocristallographique**

Une étude approfondie par diffraction des rayons X a été poursuivie pour les deux composés arséniates  $A_3Nb_3WAs_2O_{15}$  ( $A : Rb, Cs$ ); par un enregistrement sur un diffractomètre de poudre *X'Pert Pro MPD PANalytical* muni d'une anticathode de cuivre avec un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha 1}=1.54060 \text{ \AA}$ . L'enregistrement a été effectué sur un domaine angulaire en  $2\theta^\circ$  compris entre  $5^\circ$  et  $70^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ$  et un temps de comptage de 20 secondes.

L'analyse des diffractogrammes de poudre obtenus (**Figures 3.3** et **3.4**), révèle la nature isostructurale des phases  $A_3Nb_3WAs_2O_{15}$  ( $A : Rb, Cs$ ) à l'arséniate de potassium  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$  (**Figure 3.5**) et au phosphate de potassium  $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ . L'indexation (**Tableau 3.3**) des raies, le traitement des données et l'affinement des paramètres de maille ont été effectués dans une maille orthorhombique dans le même groupe d'espace de la phase isotype; à l'aide des programmes *Celref* et *Chekcell* [75].

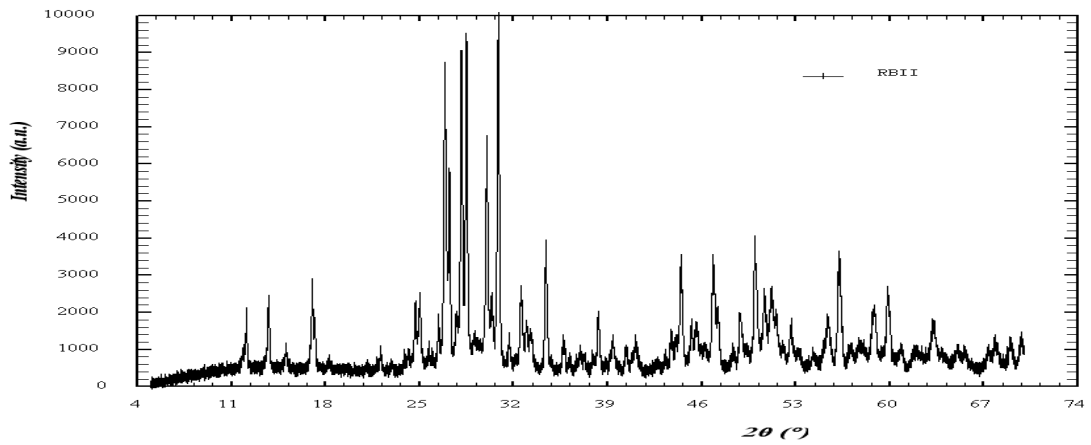


Figure 3.3: Diffractogramme de poudre de la Phase  $Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$

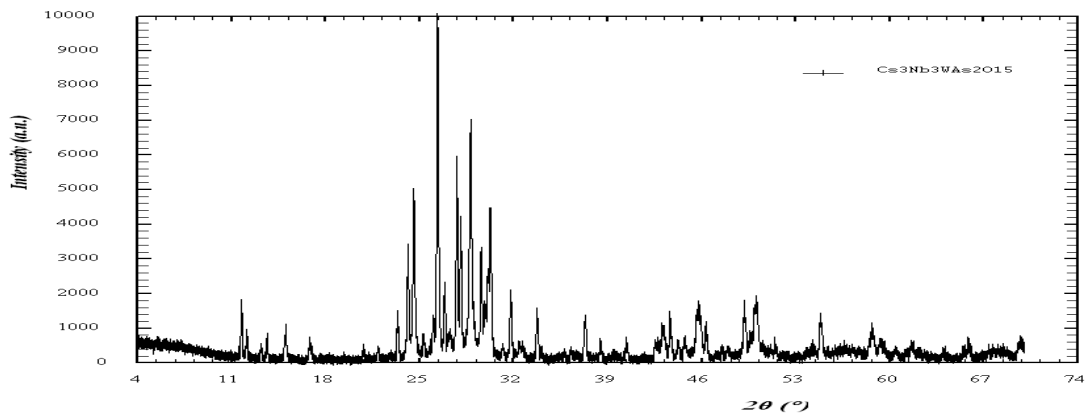


Figure 3.4: Diffractogramme de poudre de la Phase  $Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$

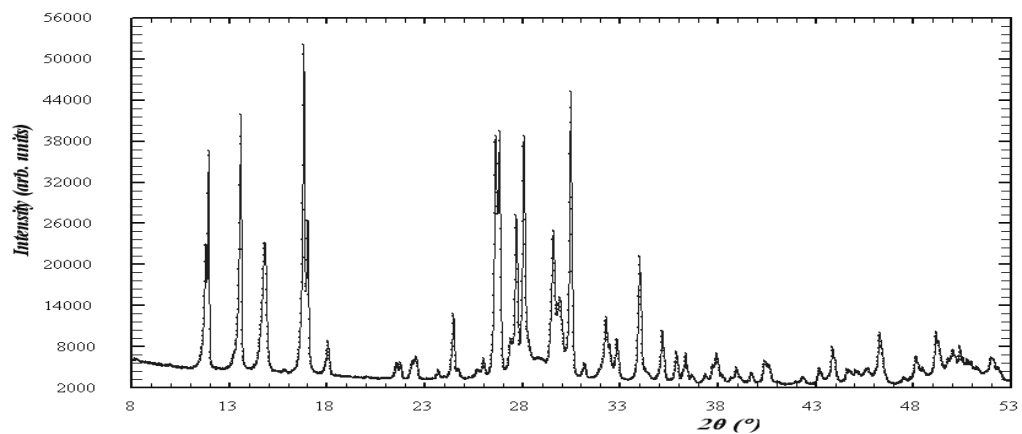


Figure 3.5: Diffractogramme de poudre de la Phase  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$

Tableau 3.3 : Distances interréticulaires dans les composés arséniates

$Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$				$Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$			
<i>hkl</i>	$2\theta_{obs}$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	<i>hkl</i>	$2\theta_{obs}$	$d_{obs}$	$d_{cal}$
020	12.005	7.3662	7.3957	200	11.743	7.5300	7.5995
011	13.635	6.4886	6.5009	020	12.131	7.2900	7.3736
111	14.875	5.9508	5.9724	210	13.193	6.7055	6.7554
220	16.801	5.2727	5.2862	011	13.659	6.4777	6.4976
201	17.002	5.2108	5.2276	111	15.015	5.8956	5.9744
031	21.804	4.0729	4.0747	201	16.908	5.2396	5.2411
410	24.343	3.6535	3.6617	221	20.825	4.2621	4.2720
321	24.678	3.6047	3.6094	031	21.898	4.0556	4.0666
102	25.311	3.5159	3.5194	400	23.371	3.8032	3.7997
112	26.012	3.4227	3.4238	040	24.141	3.6836	3.6869
420	26.483	3.3629	3.3653	002	24.573	3.6198	3.6188
240	26.823	3.3211	3.3216	102	25.293	3.5184	3.5204
202	27.314	3.2625	3.2640	112	26.005	3.4237	3.4242
141	27.707	3.2171	3.2174	420	26.337	3.3812	3.3777
122	28.063	3.1771	3.1780	240	26.856	3.3171	3.3172
241	29.555	3.0200	3.0188	141	27.763	3.2107	3.2111
222	29.902	2.9857	2.9861	122	28.069	3.1764	3.1770
302	30.398	2.9381	2.9394	421	28.779	3.0996	3.0607
132	31.206	2.8639	2.8645	241	29.574	3.0181	3.0155
501	32.016	2.7933	2.7898	222	30.080	2.9685	2.9872
341	32.454	2.7565	2.7566	302	30.275	2.9498	2.9448
322	32.750	2.7323	2.7316	132	31.198	2.8646	2.8622
440	33.877	2.6439	2.6430	501	31.792	2.8124	2.8026
142	35.161	2.5503	2.5493	341	32.412	2.7600	2.7565
060	36.384	2.4673	2.4652	440	33.752	2.6534	2.6461
620	37.644	2.3876	2.3849	402	34.093	2.6277	2.6205
502	38.761	2.3213	2.3202	422	36.267	2.4750	2.4692
123	39.688	2.2692	2.2677	351	37.317	2.4077	2.4043
261	40.432	2.2291	2.2297	260	38.466	2.3384	2.3387
602	43.756	2.0672	2.0677	541	40.408	2.2304	2.2312
403	44.504	2.0342	2.0336	361	42.546	2.1231	2.1149
413	44.940	2.0154	2.0146	323	43.129	2.0958	2.0890
262	46.096	1.9675	1.9671	602	43.647	2.0721	2.0753
243	46.471	1.9525	1.9520	403	44.251	2.0452	2.0367
800	48.069	1.8913	1.8896	071	44.726	2.0246	2.0229
651	49.132	1.8528	1.8541	461	45.758	1.9813	1.9847
801	49.845	1.8280	1.8284	452	46.310	1.9590	1.9590
172	50.319	1.8119	1.8116	632	47.488	1.9131	1.9119
722	50.701	1.7991	1.7988	153	49.191	1.8508	1.8535
830	51.760	1.7648	1.7645	801	49.582	1.8371	1.8376
124	52.367	1.7457	1.7458	811	50.024	1.8219	1.8235
163	53.421	1.7137	1.7143	181	51.471	1.7740	1.7742
571	54.444	1.6839	1.6844	812	54.851	1.6724	1.6713
324	55.311	1.6596	1.6595	752	58.708	1.5714	1.5744
850	57.885	1.5918	1.5918	753	65.827	1.4176	1.4158
291	58.828	1.5685	1.5687	1032	69.720	1.3477	1.3476
680	62.203	1.4912	1.4906				
364	66.697	1.4012	1.4012				
714	67.805	1.3810	1.3809				
644	68.673	1.3657	1.3658				

Les résultats radiocristallographiques obtenus sont regroupés dans le **Tableau 3.4** suivant :

**Tableau 3.4 : Caractéristiques radiocristallographiques**

<i>Compositions nominales</i>	<i>Groupe d'espace</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	<i>R</i>
$K_3Nb_3WAs_2O_{15}$ [14]	Pnma	15.001(1)	14.814(1)	7.2374(8)	1608	0.002
$Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$	Pnma	15.1172(4)	14.7910(5)	7.2377(2)	1618	0.002
$Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$	Pnma	15.1990(8)	14.7477(1)	7.2377(1)	1622	0.004

*R* : facteur de reliabilité

### III-2-1-3-Discussion :

L'examen du **Tableau 3.4**, indique que les valeurs du paramètre *a* et du volume de la maille unitaire de ces trois composés arséniates suivent une augmentation conformément à la taille des ions alcalins en insertion (voir **Tableau 3.5** ci-dessous).

**Tableau 3.5 : Rayons ioniques d'après D. Shannon [76]**

<i>Éléments</i>	<i>Coordinnence</i>	<i>Rayons ioniques en (Å)</i>
$K^+$	VII	1.46
	IX	1.55
$Rb^+$	VII	1.56
	IX	1.63
$Cs^+$	VIII	1.74
	IX	1.78

L'évolution du paramètre *a*, de 11.7 et 19.8 dans les deux composés arséniates au rubidium et au césium respectivement, est assez significative. Pour le paramètre *b* une diminution de 2.3 et 6.63 est observée ; quand au paramètre *c* il reste presque constant avec une légère augmentation de 0.03 pour les deux arséniates (voir **Figure 3.6**).

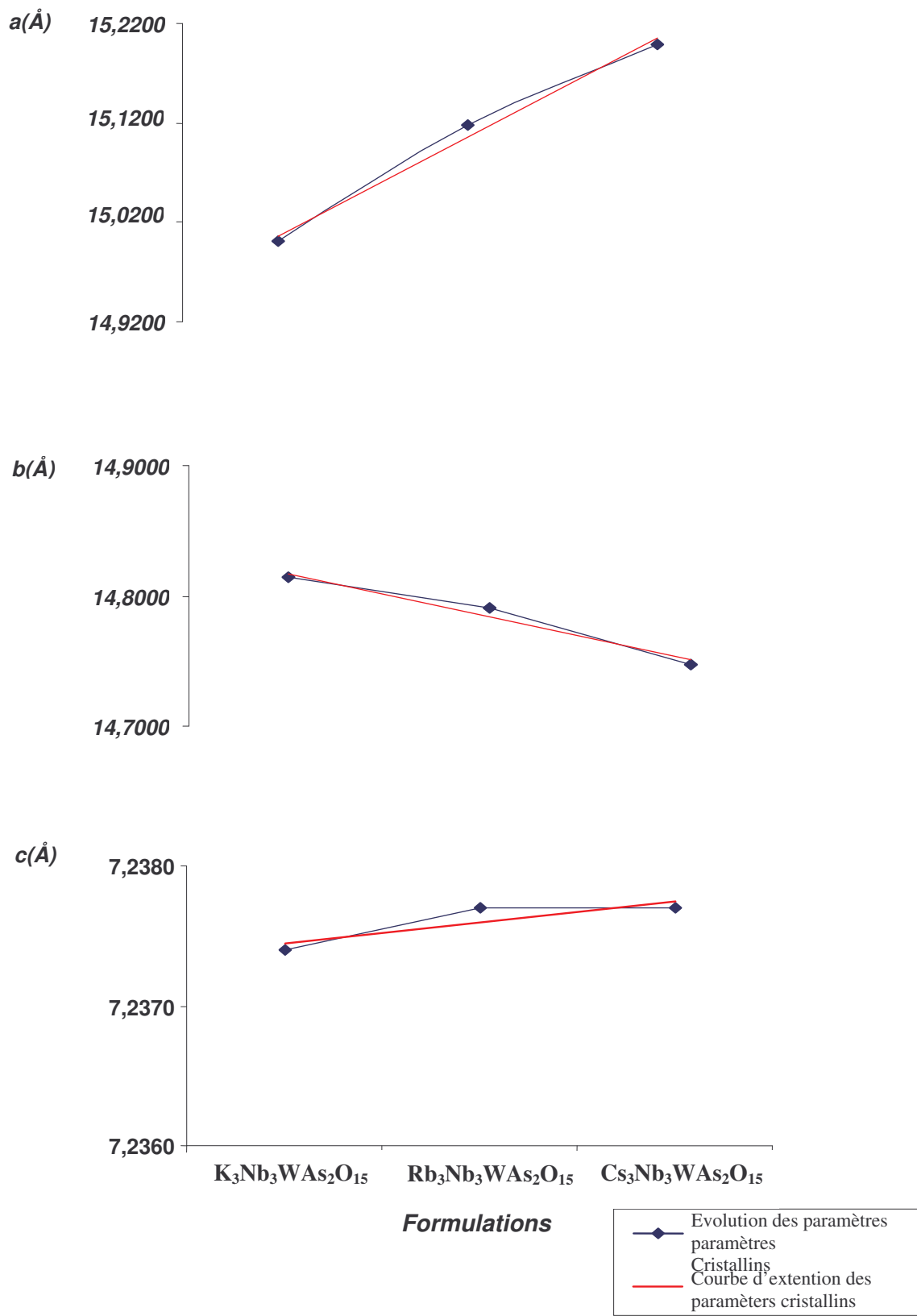


Figure 3.6 : Evolution des paramètres cristallins

Sur le plan structural et d'après la **Figure 3.2**, ce résultat peut être expliqué par : une élongation de la maille suivant la direction  $\vec{a}$ , particulièrement au niveau des différents tunnels délimités par les chaînes ondulées où alternent les tétraèdres et octaèdres des couches  $[M_4P_2O_{19}]_\infty$ . L'étirement des octaèdres  $MO_3$  de la couche  $[M_4P_2O_{19}]_\infty$  suivant la direction  $\vec{a}$  provoque un entassement de ces mêmes octaèdres suivant l'axe  $\vec{b}$ .

La constance du paramètre  $c$  et les sommets libres des octaèdres des unités  $[MPO_9]$ , limitent la taille des tunnels selon cette direction et empêchent ainsi le déplacement des cations alcalins en insertion.

L'insertion des gros cations alcalins tels que le rubidium ou le césium dans cette structure peut induire : une occupation importante du volume du tunnel, une stabilité de la structure, une réduction de la distance des interactions alcalin-oxygène et peut même augmenter l'indice de coordinence de l'atome alcalin en insertion.

En effet d'après la littérature [77,78], pour la famille des composés  $ANb_3P_3O_{15}$  de structure à tunnels, le facteur taille des cations alcalins A en insertion se manifeste par une variation de leur coordinence, induisant un changement des polyèdres de coordination  $AO_x$  avec l'effet de taille du cation  $A^+$ .

Ces observations restent toutefois à confirmer et à compléter par une étude structurale sur poudre et sur monocristal.

**III-2-1-4-Mesure de densité par picnométrie :**

Les mesures de densité des deux échantillons polycristallins de compositions nominales  $Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$  et  $Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$  ont été effectuées par picnométrie à 25°C dans le tétrachlorure de carbone  $CCl_4$  (voir chapitre II).

Dans le but de s'assurer de la pureté des phases obtenues et de la reproductibilité des mesures, trois essais ont été réalisés pour chaque composé.

Des masses  $m_s = 0.9402g$  et  $m_s = 0.8580g$  ont été prélevées sur les composés synthétisés,  $Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$  et  $Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$  respectivement.

Les mesures ont été effectuées à des intervalles de temps réguliers de 30 secondes sur :

- le picnomètre rempli de solvant inerte ( $CCl_4$ ).
- le picnomètre contenant le solide et rempli du solvant.

Les deux masses obtenues pour les deux échantillons  $m_1(t)$  (masse du picnomètre rempli de solvant) et  $m_2(t)$  (masse du picnomètre contenant le solide et rempli de solvant) sont représentées en fonction du temps (**Figures 3.7** et **3.8**).

A partir des deux tracés et par extrapolation à t égal à zéro, les masses  $m_1(0)$  et  $m_2(0)$  ont été déterminées pour le calcul de la densité expérimentale par la relation suivante :

$$d_{\text{exp}} = \frac{m_s d'}{m_1(0) - m_2(0) + m_s}$$

Avec :  $m_s$  : masse du solide connue.

$d'$  : densité du solvant utilisé  $CCl_4$  :  $d'=1.59$ .

$m_1(0)$  : masse du solvant à t égal à zéro.

$m_2(0)$ : masse du mélange (solvant + solide) à t égal à zéro.

Ces densités mesurées sont comparées à celles calculées à partir de la relation suivante :

$$d_{\text{cal}} = \frac{Z M}{N V}$$

Avec :  $Z$  : nombre de motif par maille.

$M$  : masse molaire du composé solide.

$N$  : nombre d'Avogadro.

$V$  : volume de la maille.

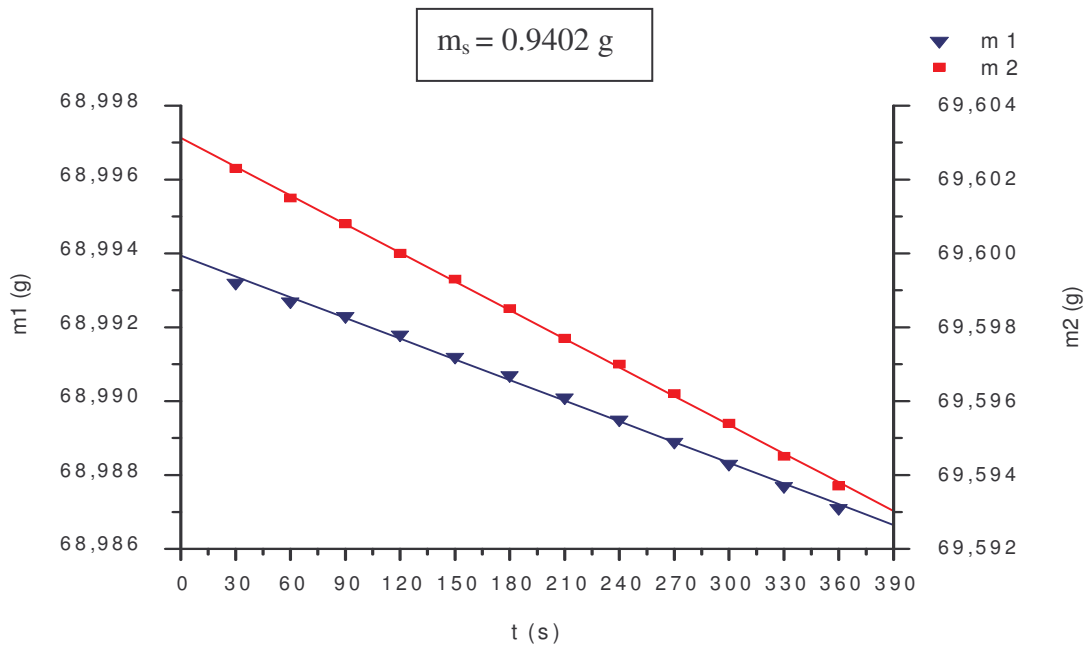


Figure 3.7 : Mesure de densité du composé  $Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$

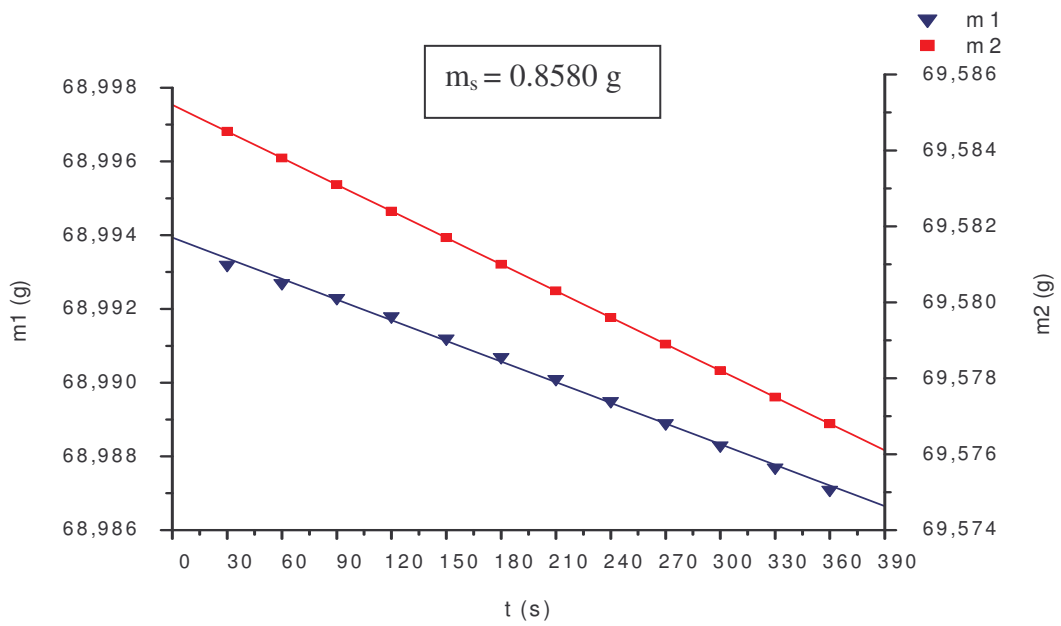


Figure 3.8 : Mesure de densité du composé  $Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$

Le **Tableau 3.6** suivant, regroupe les densités calculées et mesurées des deux phases isolées.

**Tableau 3.6** : Mesures de densité par picnométrie

<i>Compositions</i>	<i>Densité calculée (<math>d_{cal}</math>)</i>	<i>Densité mesurée (<math>d_{mes}</math>)</i>	<i>Ecart (<math>\Delta d</math>)</i>	<i><math>\Delta d/d</math> (%)</i>	<i><math>Z_{mes}</math></i>
<i><math>Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}</math></i>	<i>4.550</i>	<i>4.516</i>	<i>0.034</i>	<i>0.75</i>	<i>4</i>
<i><math>Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}</math></i>	<i>5.121</i>	<i>5.110</i>	<i>0.011</i>	<i>0.22</i>	<i>4</i>

L'examen du **Tableau 3.6** indique que les densités obtenues par picnométrie sont en bon accord avec les densités théoriquement calculées.

### III-3- Les composés phosphates d'antimoniates à valence saturée du système « K-M-P-O » (M=Nb, W, Sb<sup>III</sup>)

De la substitution partielle des cations « M » en sites octaédriques par de l'antimoine (III) dans le phosphate  $K_3M_4P_2O_{17}$ , deux phases polycristallines à valence saturée de compositions nominales  $K_3Nb_2WSbP_2O_{16}$  et  $K_3NbWSb_2P_2O_{15}$  ont été testées. Leur synthèse a été réalisée par réaction à l'état solide et par voie sèche dans des creusets en platine à l'air.

Quelques essais de synthèse de ces deux compositions sont regroupés dans le *Tableau 3.7* suivant :

*Tableau 3.7 : Conditions de synthèse, observation à la loupe binoculaire et résultats des analyses aux RX*

Compositions	N° de l'essai	Conditions de synthèse		Couleur du produit obtenu	Observation à la loupe binoculaire	Résultats de l'analyse RX
		T(°C)	Durée			
$K_3Nb_2WSbP_2O_{16}$	01 recuit	600	5 heures	jaune	Poudre compacte	—
		500	5 jours		Phase homogène bien frittée Germination apparente	
	02	700 800	1 nuit 5 jours	blanche	Phase homogène	Présence de la phase $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ et des raies supplémentaires
	03	650 850	1 nuit 3 jours			
	$K_3NbWSb_2P_2O_{15}$	01	520-580	10 jours	jaune	Germination apparente
02		700 800	1 nuit 4 jours	blanche	Phase homogène	Présence de la phase $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ et des raies supplémentaires
03		650 850	1 nuit 3 jours			

Après plusieurs tentatives, des phases blanches homogènes étaient obtenues pour les deux compositions  $K_3Nb_2WSbP_2O_{16}$  et  $K_3NbWSb_2P_2O_{15}$  testées à la température de 800°C.

Une analyse préliminaire aux rayons X sur une chambre *Guinier De Wolf* a été effectuée pour ces phases. L'examen approfondi des clichés RX a confirmé la présence de la phase  $K_3Nb_3WP_2O_{17}$  déjà isolée, avec l'existence de raies supplémentaires diffuses correspondantes à l'antimoine sous forme d'oxyde.

Des essais à des températures plus élevées (T=850°C) étaient nécessaires, cependant, l'analyse aux rayons X révélait toujours la présence de ces mêmes raies supplémentaires.

### **Conclusion :**

Les substitutions de l'ion alcalin en insertion effectuées sur le composé arséniate  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$ , ont permis d'isoler deux phases isostructurales ; au rubidium et au césium et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques. Les résultats obtenus montrent l'effet du facteur taille sur la stabilité de la structure.

Quant aux tentatives de synthèse de phases polycristallines à base d'antimoine (III), des difficultés ont été rencontrées au stade de la synthèse. Ces difficultés nous ont conduit à des essais de synthèse de phases monocristallines à valence mixte par la méthode de transport en phase vapeur en tube scellé.

Cette technique de synthèse met en jeu d'autres paramètres tels que : l'enceinte réactionnelle, la pression et l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte ainsi que les températures de synthèse (de chauffe et de refroidissement).

Elle demeure aussi l'une des techniques les plus utilisées pour l'obtention de monocristaux [13,79-82].

# *CHAPITRE IV*

**IV-1-Etude** des composés à valence mixte du système « A-(M,Sb<sup>III</sup>)-P-O »,  
(A=Na, K, Rb, Cs et M=Nb, V, W, Mo)

**IV-1-1-Synthèse**

**IV-1-2-Etude** de la composition nominale  $K_3M_2M'_2P_2O_{15}$  (M=Mo et/ou W, M'=Sb<sup>III</sup>)

**IV-1-3-Etude** de la composition nominale  $A_3M_3M'P_2O_{16}$  (A=Na, K, Rb, Cs,  
M=Nb, V, W et M'=Sb<sup>III</sup>)

**IV-1-3-1-Analyse** élémentaire des échantillons en poudre

**IV-1-3-2-Analyse** élémentaire des échantillons monocristallins

**IV-1-4-Etude** d'un nouveau composé diphosphate du système « Rb-W-P-O »

**IV-1-4-1-Synthèse**

**IV-1-4-2-Etude** structurale sur monocristal

**IV-1-4-3-Description** de la structure du composé  $RbWOP_2O_7$  et discussion

Conclusion

**CHAPITRE IV :**  
**LES PHOSPHATES D'ANTIMONIATES A VALENCE MIXTE**

Les essais de synthèse des phases polycristallines à valence saturée entrepris dans le système « K-(M,Sb<sup>III</sup>)-P-O » (M= Nb+W) révèlent des difficultés de cristallisation. Ces difficultés nous ont poussés à tenter une croissance de phases à valence mixte de diverses compositions par la méthode de transport en phase vapeur en tube scellé sous vide.

Divers essais de substitution ont été entrepris ; outre la substitution partielle des cations « M » en sites octaédriques par de l'antimoine (III), un remplacement partiel ou total du niobium (V) par d'autres métaux de transition (Mo<sup>VI</sup>, V<sup>V</sup>) ont été testés. Ces substitutions sont parfois suivies d'un changement de l'ion alcalin en insertion.

Dans cette optique différentes compositions nominales ont été étudiées :

1.  $A_3M_2M'_2P_2O_{15}$                       A= K  
M= Mo et /ouW ; M'= Sb<sup>III</sup>
  
2.  $A_3M_3M'P_2O_{16}$                       A= Na, K, Rb, Cs  
M= Nb, V, W ; M'= Sb<sup>III</sup>

**IV-1-Etude des composés à valence mixte du système « A-(M, Sb<sup>III</sup>)-P O »****A= Na, K, Rb, Cs****M=Nb, V, W, Mo****IV-1-1-Synthèse :**

Les essais de synthèse des différentes phases monocristallines de compositions nominales  $K_3MoWSb_2P_2O_{15}$ ,  $K_3Mo_2Sb_2P_2O_{15}$ ,  $K_3W_2Sb_2P_2O_{15}$ ,  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$  et  $A_3NbW_2SbP_2O_{16}$  (A=Na, K, Rb, Cs) ont été réalisés dans des tubes scellés sous vide, suivant la technique de synthèse décrite au chapitre II.

Les synthèses ont été effectuées en deux étapes :

Dans la première étape, un mélange de carbonates  $A_2CO_3$  (séchés à l'étuve) ou des nitrates  $ANO_3$  (A= alcalin), d'oxydes de métaux de transition, de trioxyde d'antimoine et de  $NH_4H_2PO_4$  ou  $H(NH_4)_2PO_4$  sont finement broyés dans un mortier en agate, puis porté à l'air dans des creusets en platine à des températures variantes entre 300°C et 400°C ; afin de décomposer les carbonates ou les nitrates et les sels.

En second lieu, et après vérification de la perte de masse théorique, au mélange résultant une quantité nécessaire du métal M (M = Nb, W, Mo) est ajoutée. Le tout est mélangé puis scellé dans des tubes appropriés sous vide. Ces derniers sont portés directement ou par élévation progressive jusqu'aux températures de synthèse adéquates. Le choix de la nature du tube dépend essentiellement des conditions de synthèse (température et temps).

Après un palier à une température donnée et pendant un temps déterminé, nous avons effectué des descentes contrôlées en température jusqu'à la température de 200°C.

IV-1-2- Etude de la composition nominale  $K_3M_2M'_2P_2O_{15}$ 

M = Mo et/ou W

M' =  $Sb^{III}$ 

Les tentatives de synthèse par croissance cristalline des composés à valence mixte de compositions nominales  $K_3MoWSb_2P_2O_{15}$ ,  $K_3Mo_2Sb_2P_2O_{15}$  et  $K_3W_2Sb_2P_2O_{15}$  ont été effectuées à partir des carbonates.

Les résultats des différents essais sont résumés dans le **Tableau 4.1** suivant :

**Tableau 4.1** : Conditions de synthèse des composés  $K_3M_2M'_2P_2O_{15}$  et observation à la loupe binoculaire

Compositions nominales	Conditions de synthèse		Couleur du produit obtenu	Observation à la loupe binoculaire
	T(°C)	Durée		
$\blacktriangle/\square K_3MoWSb_2P_2O_{15}$	360	10 jours	noir	Aspect fondu
$\square K_3Mo_2Sb_2P_2O_{15}$	360	9 jours		Aspect fondu
$\blacktriangle K_3W_2Sb_2P_2O_{15}$	540	6 jours		Germination apparente et présence de polyèdres à éclat métallique

$\blacktriangle$  : phase réduite au tungstène

$\square$  : phase réduite au molybdène

Pour les phases à base de molybdène :  $K_3MoWSb_2P_2O_{15}$  et  $K_3Mo_2Sb_2P_2O_{15}$ , des difficultés ont été rencontrées au stade de la synthèse ; ces difficultés étaient essentiellement dues à la fusion du mélange réactionnel.

Un protocole de synthèse hydrothermale semble le mieux adapté à ces phases. Cette hypothèse de méthode demeure possible grâce aux températures modérées utilisées dans cette technique. Ces températures améliorent la réactivité et favorisent l'obtention de produits anhydres de bonne qualité cristalline (voir **Annexe 2**).

En l'absence du dispositif de synthèse hydrothermale au laboratoire, nous avons tenté la synthèse de cette même phase à base de tungstène uniquement  $K_3W_2Sb_2P_2O_{15}$ . Les essais ont conduit à une légère germination avec formation de monocristaux sous forme de polyèdres à éclat métallique.

L'analyse élémentaire réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (*M.E.B*) de type ; *JEOL JSM-6060 Séries SEM* associé à un analyseur *E.D.A.X* sur ces cristaux a confirmé la présence de l'antimoine uniquement sous forme d'oxyde.

Cette formation des cristaux d'oxyde d'antimoine stable explique la réactivité probablement partielle de l'antimoine avec le reste du mélange réactionnel.

Tous les efforts pour isoler les phases monocristallines de compositions nominales :  $K_3MoWSb_2P_2O_{15}$ ,  $K_3Mo_2Sb_2P_2O_{15}$  et  $K_3W_2Sb_2P_2O_{15}$  ont échoué. Ces échecs sont probablement dus à l'absence de réactivité de l'antimoine avec le reste du mélange réactionnel et au taux important de  $Sb^{III}$  dans les compositions de départ. A cet effet, une diminution de ce taux de substitution à été entreprise, suivie d'un remplacement des cations « M » en sites octaédriques par d'autres éléments de transition ; le niobium (V) et le vanadium (V) susceptibles de former des charpentes mixtes avec les ions phosphates.

**IV-1-3 – Etude de la composition nominale  $A_3M_3M'P_2O_{16}$  A = Na, K, Rb, Cs**  
**M = Nb, V, W**  
**M' = Sb<sup>III</sup>**

Les phases monocristallines de compositions nominales  $A_3NbW_2SbP_2O_{16}$  (A= Na, K, Rb, Cs) et  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$  ont été préparées à partir des carbonates par transport en phase vapeur en tube scellé.

Les résultats des premières investigations sont regroupés dans le **Tableau 4.2**.

**Tableau 4.2 : Conditions de synthèse, observation à la loupe binoculaire et résultats de l'analyse RX**

Composition nominale	Conditions de synthèse		Couleur du produit obtenu	Observation à la loupe binoculaire	Résultats de l'analyse RX
	T (°C)	Durée			
▼▲ $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$	500/ 550	6 jours 7 jours	noir	Germination apparente et présence de polyèdres à éclat métallique	—
▼▲ $Cs_3NbW_2SbP_2O_{16}$	730	11 jours			
▼▲ $Rb_3NbW_2SbP_2O_{16}$	680/ 700	5 jours		Présence de monocristaux sous forme d'aiguilles de couleur verte et de polyèdres à éclat métallique	Présence de la phase $Rb_3Nb_3WP_2O_{17}$ et des raies supplémentaires
▼▲ $Na_3NbW_2SbP_2O_{16}$	700	4 jours	marron	Aspect fondu	—
▲ $K_3VW_2SbP_2O_{16}$	800	6 jours			

▼ : Phase réduite au niobium.

▲ : Phase réduite au tungstène

De nombreuses difficultés ont été rencontrées au stade de la synthèse ; parmi elles :

- la fusion du mélange réactionnel.
- la non réactivité de l'antimoine avec le reste du mélange réactionnel ; favorisant la formation de monocristaux d'oxyde d'antimoine stable ; phénomène déjà observé dans le cas de la synthèse de la phase  $K_3W_2Sb_2P_2O_{15}$ .

Ce résultat est conforté par une analyse préliminaire par diffraction X sur une chambre Guinier De Wolf effectuée sur la phase  $Rb_3NbW_2SbP_2O_{16}$ . L'analyse a révélé l'existence de la phase  $Rb_3Nb_3WP_2O_{17}$  déjà isolée [11,12], avec des raies supplémentaires diffuses correspondantes à l'antimoine sous forme d'oxyde.

Afin d'augmenter la réactivité du mélange réactionnel ; pour favoriser l'obtention des phases monocristallines au potassium :  $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$  et  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$ , et surtout afin de contourner la formation des cristaux d'oxyde d'antimoine, nous avons poursuivi nos investigations par la prise en charge des conditions particulières de synthèse telles que :

- l'emplacement de l'enceinte réactionnelle à l'intérieure du four tubulaire.
- l'ajout d'une quantité nécessaire d'antimoine métallique ou de trioxyde d'antimoine.
- le pastillage du mélange réactionnel.

De nombreux essais ont été effectués, à partir des carbonates et des nitrates, à différentes températures et pendant des temps variables, conduisant à des échantillons polycristallins et monocristallins. Les résultats de ces investigations sont regroupés dans les **Tableaux 4.3** et **4.4** suivants :

**Tableau 4.3:** Composition  $A_3NbW_2SbP_2O_{16}$  : conditions de synthèse et observation à la loupe binoculaire et résultats des analyses RX

N° de l'essai	Conditions de synthèse		Couleur du produit obtenu	Observation à la loupe binoculaire	Résultats De l'analyse RX
	T(°C)	Durée			
01*▲	500 540	6 jours 1 jour	noir	Transport des monocristaux sous forme d'aiguilles fines noires	_____
02*▲ <sup>○</sup>	750	16 jours		Absence de germination	Mélange de phases non identifiés
recuit	750-800	10 jours		Début de fusion	
03*▲	730	1 mois		Aspect fondu Cristallisation sous forme de plaquettes noires et bleu clair	_____
04*▲◆	735	24 heures		Aspect fondu Cristallisation et transport d'aiguilles très fines.	
05*▲●	720	2 jours		Germination apparente	
06*▲♣	720	5 jours		Germination apparente à la surface de la pastille	
	730	3 jours			
recuit	750	12 jours		Germination apparente	
07*▲■♣	730	27 jours		Formation d'alvéoles Germination apparente	
08*▼ <sup>○</sup>	680	3 nuits	Germination apparente	Mélange de phases non identifiés	
	750	4 jours			
09*▼	700	2 jours	Transport des monocristaux sous forme d'aiguilles fines noires	_____	
10**▼●	750	5 jours	vert	Présence de cristaux sous forme de plaquettes noires.	
11**▼	800	5 jours	marron	Aspect fondu	

\* : préparation effectuée avec  $A_2CO_3$  avec (A : Na, K, Rb, Cs)

\*\* : préparation effectuée avec  $KNO_3$ .

▼ : Phase réduite au niobium.

▲ : Phase réduite au tungstène.

○ : Tube scellé incliné dans le four.

● : Ajout d'une quantité (m=0.01g) de Sb métallique au fond du tube.

◆ : Ajout de (m=0.1432g) de  $Sb_2O_3$  avant et après décarbonatation.

■ : Décarbonatation sans  $Sb_2O_3$ .

♣ : Synthèse sous forme de pastille.

**Tableau 4.4:** Composition  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$  : conditions de synthèse et observation à la loupe binoculaire

N° de l'essai	Conditions de synthèse		Couleur du produit obtenu	Observation à la loupe binoculaire
	T (°C)	Durée		
01 <sup>**▲</sup> ⇒	650	6 jours	marron foncé	Germination apparente
recuit	700	1 jour	marron	Présence de plaquettes noires et bleu clair
	700	8 jours		Germination apparente
02 <sup>**▲</sup> ⇐	660	4 jours	marron	Aspect fondu
recuit	740	11 jours		Présence de d'aiguilles fines noires et de plaquettes noires
03 <sup>**▲</sup> ⇒	710-730	1 mois	Vert	Transport des cristaux sous forme d'aiguilles vertes
04 <sup>**▲</sup> ⇒	730	5 jours	marron	Cristallisation et transport d'aiguilles noires
05 <sup>**▲</sup> ⇐	740	1 nuit		Aspect fondu
	650	7 jours	Présence de plaquettes noires	
	700	1 nuit		

\*\* : préparation effectuée avec  $KNO_3$ .

▲ : Phase réduite au tungstène.

⇒ : Tube placé en sens direct dans le four.

⇐ : Tube placé en sens inverse dans le four.

**IV-1-3-1-Analyse élémentaire des échantillons en poudre :**

Pour vérifier la composition de quelques phases synthétisées, une analyse élémentaire par Spectroscopie de fluorescence X a été effectuée à titre d'exemple ; sur les essais de synthèse 07 et 05 (**Tableaux 4.3** et **4.4**), correspondants respectivement aux compositions nominales  $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$  et  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$  préparées.

Cette analyse a été réalisée sur un appareil de type *PANalytical MPD* sur des pastilles composées d'un mélange de 0.9g de l'échantillon en poudre et d'un étalon approprié.

Les résultats de l'analyse sont résumés dans le **Tableau 4.5** ci-dessous.

**Tableau 4.5 :** Pourcentages massiques des échantillons en poudre donnés par la fluorescence X

Pourcentages massiques		Compositions nominales	
		$K_3NbW_2SbP_2O_{16}$	$K_3VW_2SbP_2O_{16}$
<b>K</b>	%Thé	11.5	12.02
	%Exp	8.83	12.01
<b>Nb</b>	%Thé	9.13	/
	%Exp	12.18	/
<b>V</b>	%Thé	/	5.22
	%Exp	/	5.51
<b>W</b>	%Thé	36.16	37.69
	%Exp	39.65	51.27
<b>Sb</b>	%Thé	11.96	12.48
	%Exp	23.29	11.86
<b>P</b>	%Thé	6.09	6.35
	%Exp	4.04	7.02
<b>O</b>	%Thé	25.16	26.24
	%Exp	11.91	11.95

Le **Tableau 4.5** ci-dessus, révèle la présence de tous les éléments entrant dans les deux compositions nominales préparées.

Cette analyse à caractère semi-quantitatif, est complétée par une analyse élémentaire des différentes formes monocristallines isolées de ces deux phases aux différentes conditions de synthèse.

#### IV-1-3-2-Analyse élémentaire des échantillons monocristallins :

Les différentes formes de monocristaux isolées des deux compositions nominales  $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$  et  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$  préparées (**Tableaux 4.3** et **4.4**), aiguilles et plaquettes de couleurs noire et bleu clair respectivement, ont été triées à l'aide d'une loupe binoculaire (grossissement x 40) pour l'analyse élémentaire. Cette dernière a été réalisée à l'aide d'un Microscope électronique à balayage (*M.E.B*) de type ; *JEOL JSM-6060 Séries SEM* associé à un analyseur E.D.A.X.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 4.6**.

**Tableau 4.6 :** Pourcentages atomiques des monocristaux donnés par l'analyse élémentaire

Compositions nominales	Forme et couleur	Pourcentages atomiques des éléments présents					
		K%	V%	W%	Sb%	P%	O%
$K_3NbW_2SbP_2O_{16}$	aiguille fine <b>noire</b>	36	/	42	/	21	/
	plaquette <b>bleue</b>	17	/	43	/	7	33
$K_3VW_2SbP_2O_{16}$	plaquette <b>bleue</b>	17	/	34	/	10	39
	plaquettes <b>noires</b>	13	/	17	/	8	62
		4	2.5	0.65	2.24	3	88

D'après ce tableau, on remarque qu'aucune phase monocristalline de composition nominale  $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$  et  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$  n'a pu être obtenue, à l'exception de quelques plaquettes noires isolées sur cette dernière dans lesquelles l'antimoine et le vanadium ont été détectés.

De chaque composition nominale, nous avons représenté respectivement sur les **Figures 4.1, 4.2 et 4.3** suivantes, un exemple de spectre d'analyse élémentaire ainsi qu'une image de quelques monocristaux sélectionnés ; sous forme de plaquette noire isolés sur les deux phases.

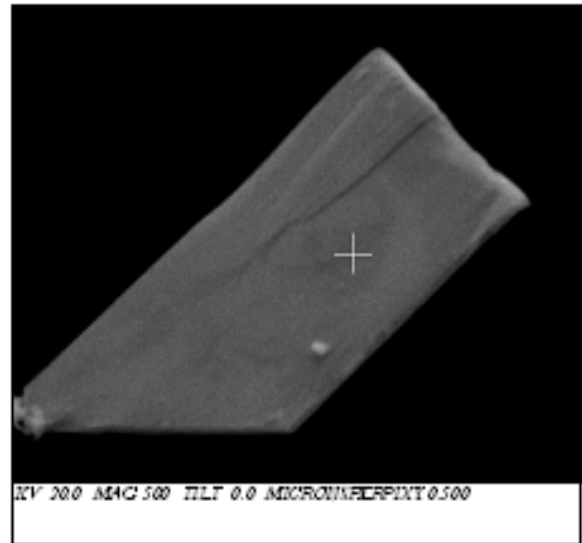
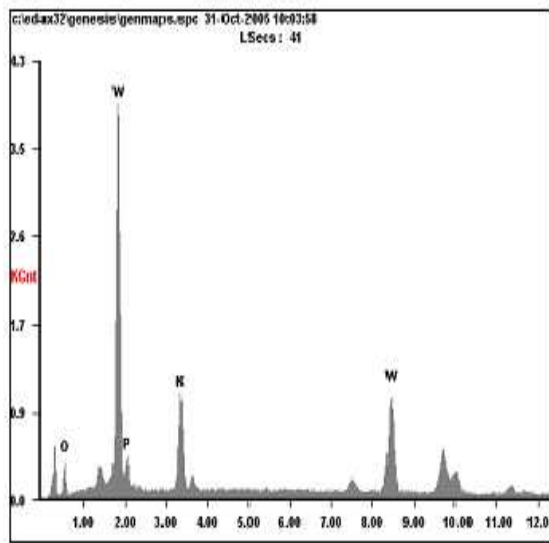


Figure 4.1 : Spectre de l'analyse élémentaire et image électronique du monocristal sélectionné de la phase  $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$

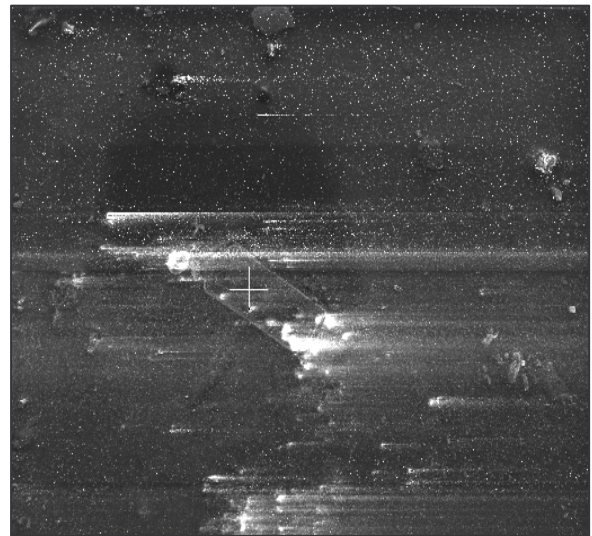
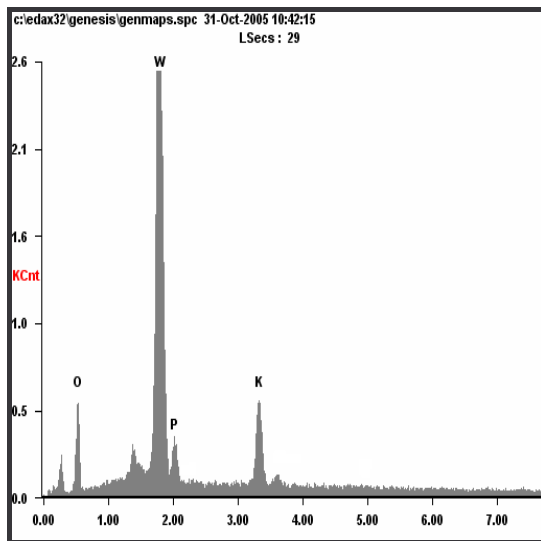
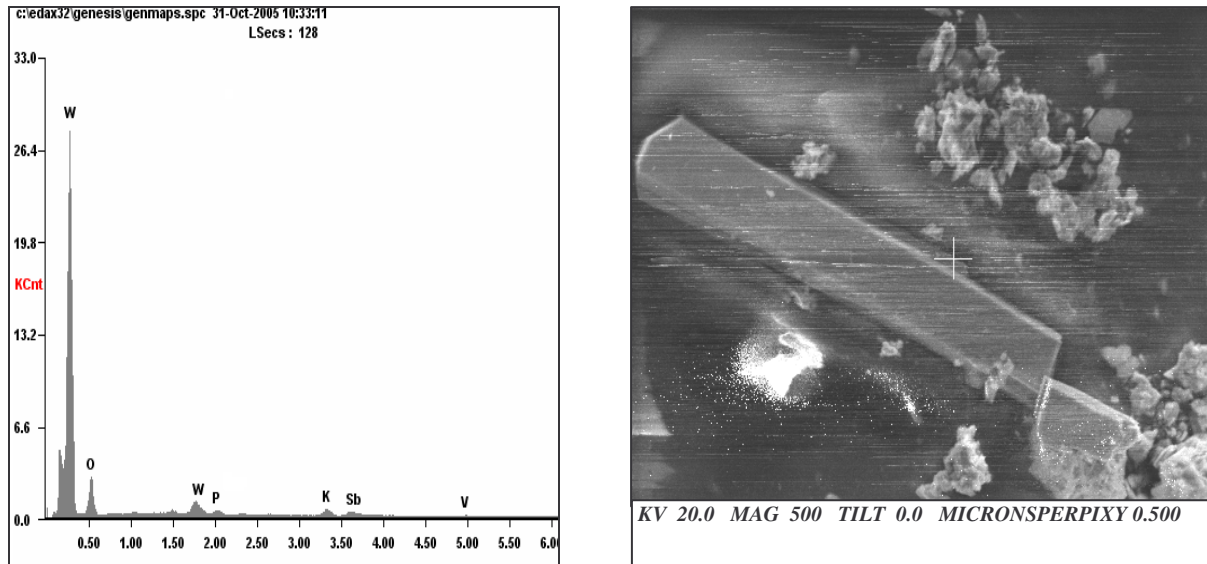


Figure 4.2 : Spectre de l'analyse élémentaire et image électronique du monocristal sélectionné de la phase  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$



*Figure 4.3 : Spectre de l'analyse élémentaire et image électronique du monocristal sélectionné de la phase  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$*

Malgré ces échecs de synthèse, nous avons jugé utile de poursuivre l'étude cristallographique des monocristaux sous forme ; d'aiguilles fines noires et de plaquettes de couleurs noire et bleu clair, isolés dans ces phases. Ces monocristaux ont été triés et sélectionnés à l'aide d'une loupe binoculaire afin de subir différents tests préliminaires sur les chambres photographiques classiques (Cristal tournant et Weissenberg). Ces tests permettent d'une part la détermination des paramètres cristallins et d'autres parts la vérification du degré de cristallinité ; en vue d'une exploitation des données sur un diffractomètre automatique à 4 cercles Nonius Kappa CCD [73].

Pour les fines aiguilles et les plaquettes bleues sélectionnées dans les deux phases, une mauvaise qualité de diffraction était observée empêchant l'enregistrement des données. Cette mauvaise qualité de diffraction a été confirmée par la présence de nombreuses taches diffuses et très peu de taches ponctuelles.

Quant aux plaquettes noires, le traitement des données n'a pas abouti en raison du nombre insuffisant des taches de diffraction collectées.

De nouvelles synthèses s'avèrent donc nécessaires pour poursuivre ces études.

Les échecs de synthèse des différentes phases monocristallines préparées dans le système « A-(M,Sb<sup>III</sup>)-P-O » (A : Na, K, Rb, Cs et M : Nb, V, W, Mo) de compositions nominales  $K_3MoWSb_2P_2O_{15}$ ,  $K_3W_2Sb_2P_2O_{15}$ ,  $K_3Mo_2Sb_2P_2O_{15}$ ,  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$  et  $A_3NbW_2SbP_2O_{16}$ , laisse supposer : l'absence de réactivité de l'antimoine avec le reste du mélange réactionnel par cette méthode de synthèse, ou le manque de maîtrise des paramètres potentiels favorables de synthèse.

#### IV-1-4- Etude d'un nouveau composé diphosphate du système « Rb-W-P-O »

Dans la phase au rubidium de composition nominale  $Rb_3NbW_2SbP_2O_{16}$  (*Tableau 4.2*), nous avons signalé la présence d'aiguilles de couleur verdâtre de bonne qualité cristalline qui se distinguaient nettement des polyèdres d'antimoine. Nous avons jugé utile de trier, d'extraire et d'étudier ces monocristaux.

L'analyse élémentaire de ces monocristaux a été effectuée par dispersion d'énergie, à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type *Philips XL30FEG* couplé un analyseur de rayons X.

L'analyse a confirmé la présence des éléments chimiques *Rb*, *W*, *P* avec les proportions 1/1/2 respectivement

##### IV-1-4-1- Synthèse :

Les monocristaux de diphosphates de tungstène (V) et rubidium ont été obtenus à partir d'un mélange de composition nominale  $Rb_9W_8P_{17}O_{69}$ . Dans une première étape, et dans un rapport molaire de 9/17/7.33, nous avons mélangé dans un mortier en agate les réactifs  $RbNO_3$ ,  $H(NH_4)_2PO_4$  et  $WO_3$  respectivement. Le mélange obtenu est porté à l'air à 400°C dans un creuset en platine jusqu'à décomposition totale du phosphate d'ammonium et du nitrate.

Dans une seconde étape, au mélange résultant, une quantité nécessaire de (0.67 mole) de tungstène métallique est ajouté, le tout est bien broyé puis scellé sous vide dans un tube en quartz. Ce dernier est porté en synthèse à la température de 700°C durant 24 Heures, puis refroidi à la vitesse de 4.2°C par heure jusqu'à 300°C, suivi d'une trempe à l'air.

#### IV-1-4-2- Etude structurale sur monocristal :

Pour l'étude structurale, un monocristal sous forme d'aiguille de couleur verte de dimensions  $0.485 \times 0.042 \times 0.025 \text{ mm}^3$  a été sélectionné pour les mesures d'intensités.

Les données cristallographiques correspondant à ce monocristal ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à 4 cercles Nonius Kappa CCD [73] avec une longueur d'onde ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) correspondant à la raie  $K\alpha$  du molybdène.

Les paramètres cristallographiques, les conditions d'enregistrements et les résultats de l'affinement de la structure sont rassemblés dans le **Tableau 4.7**

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd ; à partir de la fonction de Patterson et les séries de Fourier à l'aide du programme Jana 2000 [83].

Les absences systématiques déterminées à partir des clichés de simulation de précession correspondant aux conditions ( $k = 2n+1$  pour  $0k0$  et  $h+1 = 2n+1$  pour  $h0l$ ), sont compatibles avec le groupe d'espace  $P2_1/n$  (N° 14).

Parmi les 24026 réflexions mesurées, seules celles qui obéissent à la condition  $I > 3\sigma(I)$  ont été retenues pour la résolution structurale. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz, polarisation, de l'absorption et de l'extinction secondaire avec le programme Jana 2000.

A l'aide du même programme de résolution, différents affinements par une méthode de moindres carrées à matrice complète, ont été effectués sur les coordonnées et les facteurs d'agitations thermiques de tous les atomes, en utilisant le schéma de pondération  $w=1/\sigma^2$ . Ceci a conduit aux facteurs de reliabilités  $R = 0.0296$  et  $R_w = 0.027$  et à la formulation  $RbWOP_2O_7$  confirmant le résultat de l'analyse élémentaire.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitations thermiques anisotropes sont regroupés dans les **Tableaux 4.8** et **4.9**.

**Tableau 4.7 :** Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure du composé  $RbWOP_2O_7$

<u><b>Données sur le cristal</b></u>	
Formule	<b><math>RbWOP_2O_7</math></b>
Forme et couleur du cristal	aiguille de couleur verte
Dimensions (mm <sup>3</sup> )	0.485× 0.042× 0.025
Symétrie	monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n (N°14)
Paramètres cristallins	a=5.0988 (1) Å b=11.9183 (1) Å c=11.6910 (1) Å β=90.632(2) °
Volume de la maille	710.4 Å <sup>3</sup>
Z	4
D <sub>cal</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	4.293
Masse Molaire (g/mole)	459.26
<u><b>Mesures des intensités</b></u>	
Radiation λ (Mo. Kα)	0.71073 Å
Appareil	Enraf-Nonius Kappa CCD
θ <sub>Min</sub> (deg)	6.21
θ <sub>Max</sub> (deg)	44.99
Nombre de réflexions mesurées	24026
Nombre de réflexions indépendantes	5824
Intensité >3σ (I)	4890
Index range	-10 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 23
μ (mm <sup>-1</sup> )	23.525
T <sub>Min</sub>	0.0804
T <sub>Max</sub>	0.5656
<u><b>Résolution de la structure et affinement</b></u>	
Paramètres affinés	110
R	0.0296
R <sub>w</sub>	0.027
Schéma de pondération	w=1/σ <sup>2</sup>
Extinction (Zachariasen)	0.61 (2)
Δ/σ <sub>Max</sub>	0.0008
Δ/ρ(e. Å <sup>-3</sup> ) <sub>Min,Max</sub>	-4.66/4.62

**Tableau 4.8 :** Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalente du composé  $RbWOP_2O_7$

Atome	X	X	Z	$U_{ieq} (\text{Å}^2)$
<b>W</b>	0.26036 (2)	0.10723 (1)	0.17299 (1)	0.00622 (2)
<b>P (1)</b>	0.75411 (2)	0.42868 (5)	0.37345 (5)	0.00539 (2)
<b>P (2)</b>	0.76819 (2)	0.29458 (5)	0.16477 (5)	0.00576 (2)
<b>Rb</b>	0.76371 (6)	0.12428 (2)	0.46196 (3)	0.01759 (7)
<b>O (1)</b>	0.3009 (5)	0.1062 (2)	0.3168 (2)	0.0203 (6)
<b>O (2)</b>	0.0478 (4)	0.2485 (2)	0.1615 (2)	0.0118 (4)
<b>O (3)</b>	0.5712 (4)	0.2028 (2)	0.1346 (2)	0.0117 (4)
<b>O (4)</b>	-0.0685 (4)	0.0157 (2)	0.1748 (2)	0.0103 (4)
<b>O (5)</b>	0.4625 (3)	-0.0342 (2)	0.1409 (2)	0.0117 (4)
<b>O (6)</b>	0.1938 (4)	0.1099 (2)	-0.0081 (2)	0.0118 (4)
<b>O (7)</b>	0.7169 (4)	0.3174 (2)	0.2985 (2)	0.0096 (4)
<b>O (8)</b>	0.7401 (4)	0.3983 (2)	0.0962 (2)	0.0132 (4)

**Tableau 4.9 :** Facteurs d'agitation thermique anisotrope du composé  $RbWOP_2O_7$

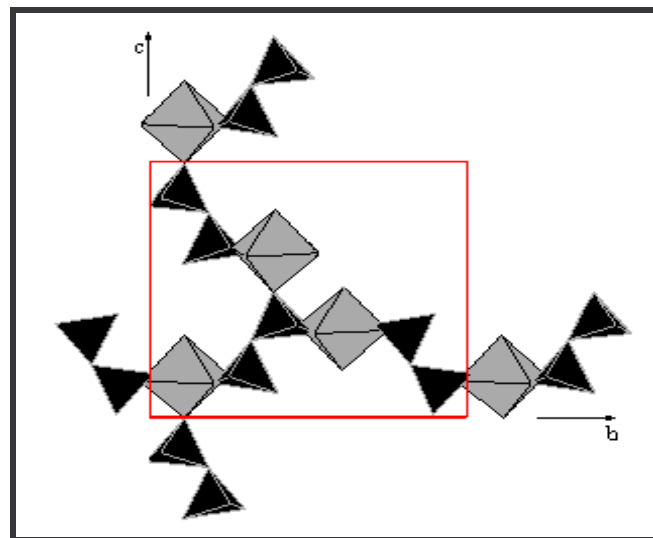
Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<b>W</b>	0.00341(4)	0.00804(4)	0.00721(4)	-0.00045(3)	-0.0001 (2)	-0.00152(3)
<b>P (1)</b>	0.0037 (2)	0.0063 (2)	0.0061 (2)	-0.0002 (2)	0.0002 (2)	-0.0005 (2)
<b>P (2)</b>	0.0035 (2)	0.0058 (2)	0.008(2)	-0.0002 (2)	0.0004 (2)	-0.0013 (2)
<b>Rb</b>	0.0164 (1)	0.0146 (1)	0.0217 (1)	0.00138(9)	-0.0052 (1)	-0.00282(9)
<b>O (1)</b>	0.0169 (9)	0.0354 (1)	0.0086 (7)	-0.0025 (9)	-0.0025 (7)	-0.0037 (8)
<b>O (2)</b>	0.0038 (6)	0.0093 (7)	0.0223 (9)	0.00141(6)	0.0019 (6)	-0.0037 (6)
<b>O (3)</b>	0.0053 (7)	0.0134 (7)	0.0166 (8)	-0.0042 (6)	0.0002 (6)	-0.0052 (6)
<b>O (4)</b>	0.0057 (7)	0.0109 (7)	0.0143 (8)	-0.0046 (6)	0.0001 (6)	-0.0011 (6)
<b>O (5)</b>	0.0038 (6)	0.0092 (7)	0.0221 (9)	0.0015 (5)	0.0002 (6)	-0.0007 (6)
<b>O (6)</b>	0.0143 (8)	0.0150 (7)	0.0062 (6)	0.0008 (7)	0.0001 (6)	-0.0013 (6)
<b>O (7)</b>	0.0134 (8)	0.0072 (6)	0.0083 (6)	-0.0017 (6)	0.0011 (6)	-0.0024 (5)
<b>O (8)</b>	0.0148 (8)	0.0109 (7)	0.0139 (8)	0.0001 (6)	-0.0009 (6)	0.0034 (6)

#### IV-1-4-3- Description de la structure du composé $RbWOP_2O_7$ et discussion :

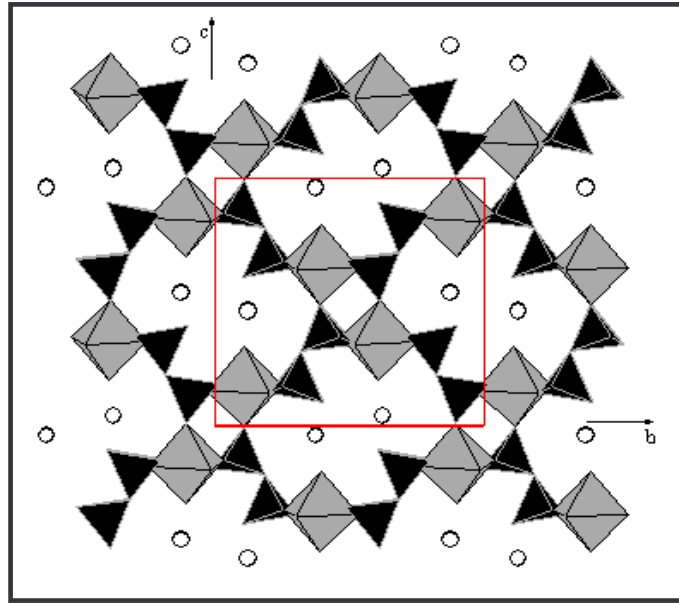
La résolution structurale de la phase  $RbWOP_2O_7$  [84] a révélé son isotypie avec la phase  $KWOP_2O_7$  [85].

L'utilisation des programmes Atoms et Gretep [86,87] respectivement, a permis de représenter à partir des données cristallographiques obtenues, la structure de notre composé ainsi que le polyèdre de coordination de l'ion rubidium.

Les diphosphates  $RbWOP_2O_7$  et  $KWOP_2O_7$  possèdent le même réseau hôte  $[WP_2O_8]_\infty$ . Ce dernier est constitué de chaînes ondulées  $[WP_2O_{11}]_\infty$  développées selon les deux axes  $\vec{b}$  ou  $\vec{c}$  ; ces chaînes sont construites à partir des groupements diphosphates  $P_2O_7$  et d'octaèdres  $WO_6$  reliés par les sommets (**Figure 4.4**). L'assemblage simple de ces chaînes ondulées, selon les axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  délimite de larges tunnels développés selon l'axe  $\vec{a}$  où se localisent les cations  $Rb^+$  et  $K^+$  (**Figure 4.5**).

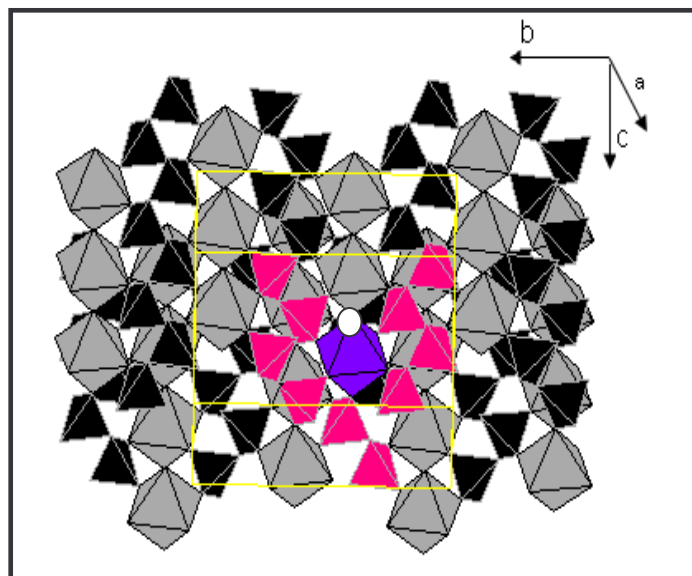


**Figure 4.4 :** Représentation des chaînes ondulées  $[WP_2O_{11}]_\infty$  développées selon les axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$



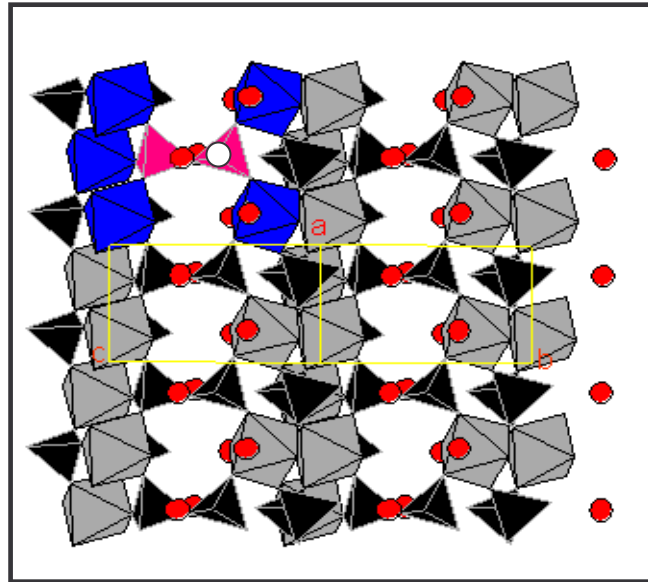
**Figure 4.5 :** Projection de la structure du composé  $RbWOP_2O_7$  selon l'axe  $\vec{a}$

Ainsi, et d'après la **Figure 4.6** ci-dessous, chaque octaèdre  $WO_6$  est isolé et partage cinq de ses sommets avec cinq groupements  $P_2O_7$ , le sixième sommet, O(1) qui reste libre, est dirigé vers le centre du tunnel (le sommet libre est représenté par un cercle blanc).



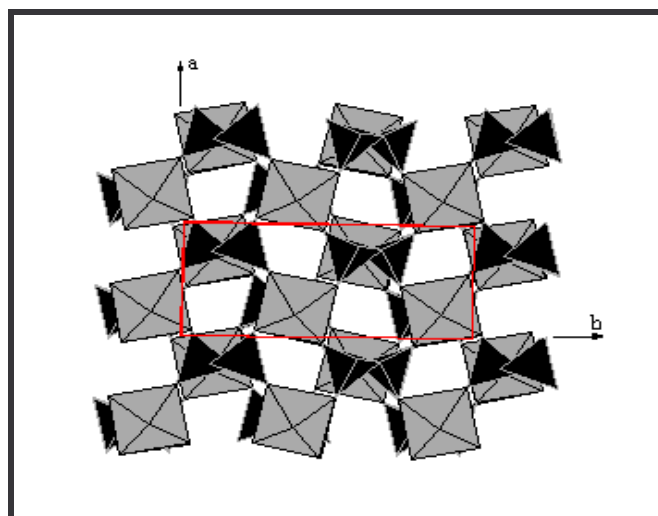
**Figure 4.6 :** Environnement de l'octaèdre  $WO_6$

De même, chaque groupement  $P_2O_7$  partage cinq de ses sommets avec cinq octaèdres  $WO_6$  différents, et présente alors un sommet libre  $O(8)$  pointant également vers le centre du tunnel (le sommet libre est représenté par un cercle blanc sur la **Figure 4.7**)



**Figure 4.7** : Environnement du groupement diphosphates  $P_2O_7$

La projection de la structure du diphosphate  $RbWOP_2O_7$  selon l'axe  $\vec{c}$  (**Figure 4.8**), montre qu'elle est aussi formée d'un empilement de couches constituées de groupements  $P_2O_7$  alternant avec les octaèdres  $WO_6$  le long de la direction  $\vec{b}$ .



**Figure 4.8** : Projection de la structure du composé  $RbWOP_2O_7$  selon l'axe  $\vec{c}$

Les *Tableaux 4.10, 4.11 et 4.12* suivants regroupent les différentes distances de liaisons dans les polyèdres  $WO_6$ ,  $P(1)O_4$  et  $P(2)O_4$  respectivement.

*Tableau 4.10 : Distances interatomiques, angles dans polyèdre  $WO_6$*

W	O (1)	O (2)	O (3)	O (4)	O (5)	O (6)
O (1)	<u>1.692(2)</u>	2.790(3)	2.798(3)	2.720(3)	2.783(3)	3.338 (3)
O (2)	97.62 (11)	<u>2.006(2)</u>	2.745(3)	2.842(3)	3.985 (3)	2.692(3)
O (3)	97.95 (11)	86.34 (8)	<u>2.007(2)</u>	2.924(3)	2.880(3)	2.764(3)
O (4)	94.52 (11)	90.35(8)	167.42 (9)	<u>2.0007(18)</u>	2.804(2)	2.772(3)
O (5)	97.00 (11)	165.38 (9)	91.51 (8)	88.64 (8)	<u>2.013(2)</u>	2.794(3)
O (6)	177.85 (10)	80.89 (9)	83.53 (9)	83.96 (9)	84.50 (9)	<u>2.141(2)</u>

Les distances de liaison W-O soulignées correspondent respectivement à la liaison « tungstyle » et à la longue liaison qui l'oppose respectivement.

*Tableau 4.11 : Distances interatomiques, angles dans le polyèdre  $P(1)O_4$*

P (1)	O (4i)	O (5ii)	O (6iii)	O (7)
O (4i)	1.509(2)	2.492(2)	2.534(3)	2.502(3)
O (5ii)	110.56 (12)	<u>1.5222 (17)</u>	2.521(3)	2.505(3)
O (6iii)	115.045(12)	113.38 (12)	<u>1.494(2)</u>	2.425(3)
O (7)	107.17 (12)	106.69 (12)	103.19 (13)	<u>1.600(2)</u>

*Tableau 4.12 : Distances interatomique, angles dans le polyèdre  $P(2)O_4$*

P (2)	O (2iV)	O (3)	O (7)	O (8)
O (2iv)	<u>1.5286 (17)</u>	2.745(3)	2.479(3)	2.491(3)
O (3)	110.42 (12)	<u>1.524(2)</u>	2.461(3)	2.526(3)
O (7)	104.25 (12)	103.44 (12)	<u>1.611(2)</u>	2.558(3)
O (8)	111.80 (12)	114.50 (13)	111.66 (13)	<u>1.479(2)</u>

Les distances de liaison P(1)-O et P(2)-O soulignées correspondent respectivement à la liaison avec l'oxygène pontant les deux atomes P(1) et P(2) et avec le sommet libre O(8).

La structure du diphosphate  $RbWOP_2O_7$  est caractérisée par la géométrie de l'octaèdre  $WO_6$  caractéristique de l'ion  $W^V$ . Cette géométrie est très semblable à celle observée pour les diphosphates de  $W(V)$  et  $Mo(V)$  :  $KWOP_2O_7$  et  $AMoOP_2O_7$  ( $A=Na, K, Cs$ ) [88-90].

A partir du **Tableau 4.10** on relève que l'octaèdre  $W^VO_6$  possède :

- une liaison anormalement courte  $W-O(1)$  (1.692Å) appelée « tungstyle » correspondant au sommet libre  $O(1)$ .
- une longue liaison  $W-O(6)$  (2.141Å) à l'opposé de la liaison courte.
- quatre liaisons équatoriales intermédiaires et presque égales (2.007 à 2.013Å).

Le **Tableau 4.13** permet de comparer ces distances de liaisons à celles trouvées dans les diphosphates similaires à base de tungstène (V) et de molybdène (V).

**Tableau 4.13** : Distances de liaisons  $W-O$  dans différents diphosphates de  $W(V)$  et  $Mo(V)$

Composé	Liaisons $W-O$ en (Å)		
	$W-O(1)$	$W-O(6)$	$W-O(2)$ à $W-O(5)$
$RbWOP_2O_7$ [84]	1.692	2.141	2.007 à 2.013
$KWOP_2O_7$ [85]	1.687	2.131	2.012 à 2.019
$NaMoOP_2O_7$ [88]	1.645	2.009	2.01 à 2.06
$KMoOP_2O_7$ [89]	1.675	2.144	2.008 à 2.013
$CsMoOP_2O_7$ [90]	1.67	<u>2.218</u>	<u>1.97 à 2.053</u>

A partir de ce tableau on remarque que, les liaisons  $W-O$  dans le composé  $RbWOP_2O_7$  sont proches à celles des autres diphosphates de  $W(V)$  et de  $Mo(V)$  à base de sodium et de potassium. A l'exception du composé  $CsMoOP_2O_7$ , où un écart entre les distances de liaisons entre ce dernier et celles des autres phases est constaté. Cet écart est essentiellement dû au fait que l'atome du molybdène est décentré en dehors de son plan de base de (0.256 Å), du côté de l'oxygène non lié  $O(1)$  pour former l'octaèdre  $Mo^VO_6$  [90].

La géométrie des tétraèdres P(1)O<sub>4</sub> et P(2)O<sub>4</sub> (**Tableaux 4.11** et **4.12**) est aussi caractéristique des groupements diphosphates P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> avec :

- une liaison longue P(1)—O (ou P(2)—O) (1.600 à 1.611Å), correspondant à l'oxygène O(7) pontant les deux atomes de phosphore P(1)-O(7)-P(2).
- cinq liaisons intermédiaires allant de (1.4946 à 1.5286Å) correspondants aux liaisons P(1)-O-W et P(2)-O-W.
- une liaison courte P(2)—O (1.479Å) correspondant au sommet libre O(8) du groupement P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

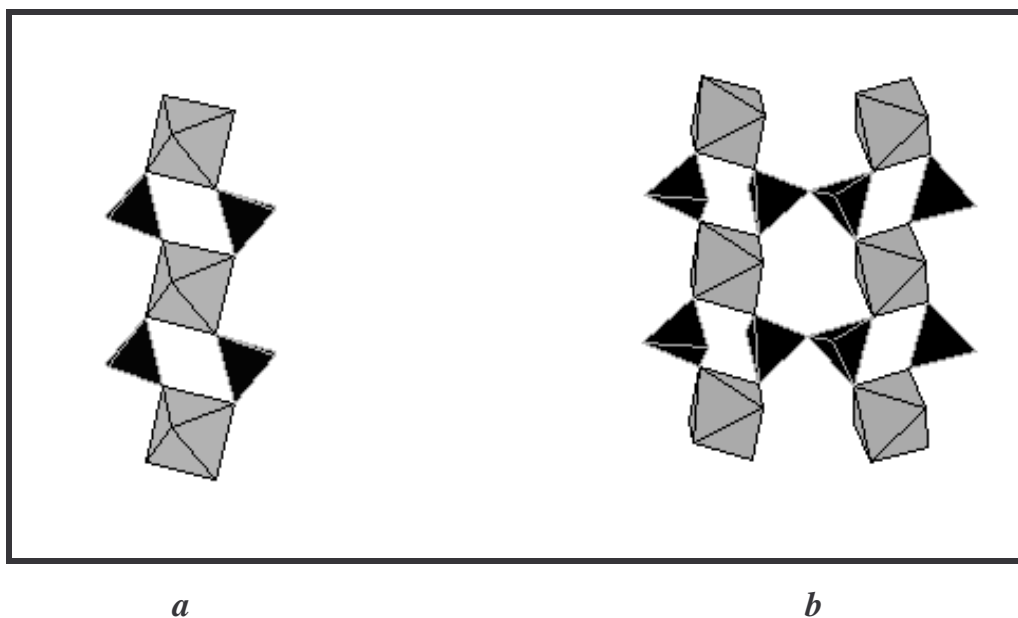
La comparaison de ces distances de liaisons à celles repérées dans les diphosphates similaires ; à base de tungstène (V) et de molybdène (V) est résumée dans le **Tableau 4.14** ci-dessous.

**Tableau 4.14** : Distances de liaisons P-O dans différents diphosphates de W(V) et Mo(V)

Composés	Liaisons P-O en (Å)			
	P <sub>1</sub> -O pontant	P <sub>2</sub> -O pontant	P <sub>2</sub> -O libre	P <sub>1</sub> -O-M/P <sub>2</sub> -O-M (M : W ou Mo)
<i>RbWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i> [84]	1.600	1.611	1.479	1.4946 à 1.5286
<i>KWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i> [84]	1.6001	1.622	1.467	1.499 à 1.538
<i>NaMoOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i> [88]	1.597	1.611	1.47	1.47 à 1.597
<i>KMoOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i> [89]	1.60	1.61	1.42	1.49 à 1.53
<i>CsMoOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i> [90]	1.584	1.608	1.46	1.492 à 1.523

D'après le **Tableau 4.14** on distingue que, les distances de liaisons P-O dans les tétraèdres P(1)O<sub>4</sub> et P(2)O<sub>4</sub> sont conformes à celles trouvées dans les diphosphates similaires ; à base de tungstène (V) et de molybdène (V). Ce résultat confirme la géométrie attendue des groupements diphosphates présentant une configuration décalée ; cette dernière est visible sur les **Figures 4.9-a** et **b**.

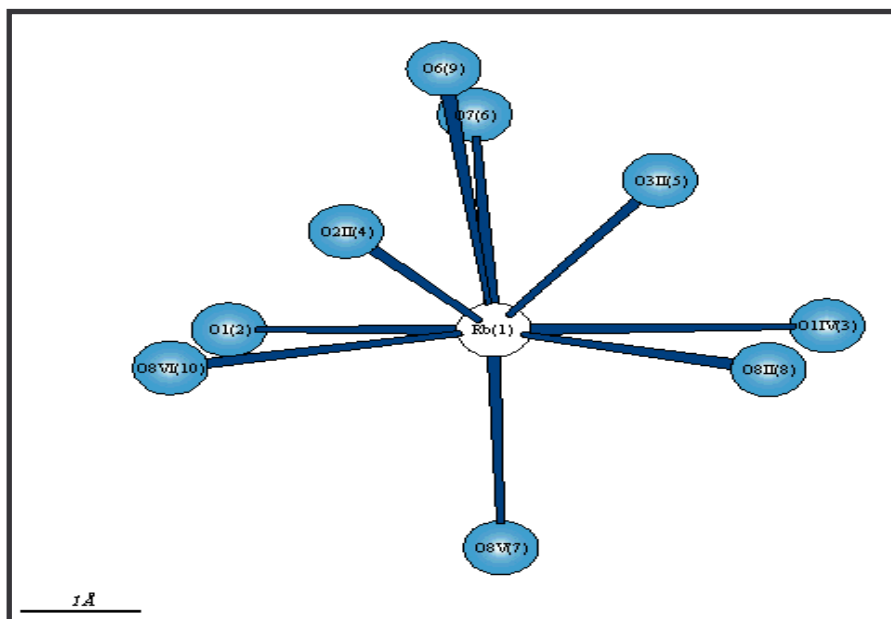
En effet, la **Figure 4.9-a** montre que, la structure du diphosphate  $\text{RbWOP}_2\text{O}_7$  est aussi constituée de colonnes  $[\text{WP}_2\text{O}_{10}]_\infty$  développées le long de l'axe  $\vec{a}$ . Dans ces colonnes, les sommets des tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont tous orientés dans la même direction. L'association de deux colonnes  $[\text{WP}_2\text{O}_{10}]_\infty$  conduit aux groupements diphosphates  $\text{P}_2\text{O}_7$  en configuration décalée (**Figure 4.9-b**). Cette dernière est semblable à celle observée dans les composés  $\text{KWOP}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaMoOP}_2\text{O}_7$ . Une configuration moins décalée est obtenue dans le cas du composé  $\text{KMoOP}_2\text{O}_7$ , tandis que le composé  $\text{CsMoOP}_2\text{O}_7$ , présente une configuration éclipsee [90].



**Figure 4.9 :** **a** : Colonne  $[\text{WP}_2\text{O}_{10}]_\infty$  dans la structure  $\text{RbWOP}_2\text{O}_7$   
**b** : Formation des groupements  $\text{P}_2\text{O}_7$  en configuration décalée.

L'ion alcalin rubidium occupe pratiquement les mêmes positions que le potassium dans le composé  $KWOP_2O_7$  [85]. Il est localisé dans les larges tunnels parallèles à l'axe  $\vec{a}$ , et est entouré de neuf atomes d'oxygènes à des distances allant de (2.778 à 3.208 Å).

Le polyèdre de coordination est représenté sur la **Figure 4.10**.



**Figure 4.10** : Environnement de l'ion  $Rb^+$  dans la structure du composé  $RbWOP_2O_7$

**Tableau 4.15** : Distances interatomiques dans le polyèdre  $Rb-O$

$Rb-O$ (1)	2.899(2)
$-O$ (1iv)	3.245(3)
$-O$ (2iii)	3.002(2)
$-O$ (3iii)	3.273(2)
$-O$ (6iii)	3.208 (2)
$-O$ (7)	2.999(2)
$-O$ (8v)	2.778(2)
$-O$ (8vi)	3.123(2)
$-O$ (8iii)	2.890(2)

**Code de symétrie :**

i :  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$   
 ii :  $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$   
 iii :  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$   
 iv :  $1+x, y, z$   
 v :  $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$   
 vi :  $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$

A partir du **Tableau 4.15**, on remarque que le rubidium possède deux liaisons courtes Rb—O (8) (2.778Å) et Rb—O (1) (2.899Å) qui correspondent respectivement : aux sommets libres du groupement P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et de l'octaèdre WO<sub>6</sub>. Ces longueurs de liaisons sont comparables à celles relevées dans les phases KWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et KMoOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, mais supérieures à celles dans le polyèdre K—O ; ceci est en accord avec le rayon du rubidium.

D'après le **Tableau 4.16** ci-dessous, on remarque que les facteurs de déplacements du Rb dans le composé RbWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, sont faibles en comparaison à ceux du potassium dans le composé KWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Cette diminution peut influencer sur la mobilité de l'ion Rb<sup>+</sup> de rayon plus grand.

Toutefois, la mobilité des cations rubidium reste importante le long de l'axe  $\vec{c}$  comparativement aux directions a et b. Cette hypothèse est confortée par un facteur d'agitation thermique anisotrope  $U_{33}$  de Rb<sup>+</sup> large par rapport à  $U_{11}$  et  $U_{22}$ .

**Tableau 4.16** : Facteurs d'agitation thermique du potassium et du rubidium dans les diphosphates KWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et RbWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	$U_{iso}$
<b>K</b> [86]	0.0250(9)	0.0173 (9)	0.0289 (9)	0.0018(7)	-0.0096 (7)	-0.0031(8)	0.0239(5)
<b>Rb</b> [85]	0.0164 (1)	0.0146(1)	0.0217(1)	0.00138(9)	-0.0052(1)	-0.00282(9)	0.01759(7)

La résolution structurale du diphosphate au rubidium RbWOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> montre que, l'insertion du rubidium de taille différente de celle du potassium dans la charpente [WP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> tout comme celle du sodium, du potassium et du césium dans la charpente [MoP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sub>∞</sub> a été possible grâce à ; la largeur importante des tunnels mais aussi à la grande stabilité de la charpente.

**Conclusion :**

Nos tentatives de synthèse des phases monocristallines à valence mixte ; par la méthode de synthèse par transport en phase vapeur en tube scellé n'ont pas atteint l'objectif fixé dans le système «A-(M, Sb<sup>III</sup>)-P-O » (A : Na, K, Rb, Cs et M : Mo, W, Nb, V). Les paramètres de synthèse (température, pression,...) s'avèrent difficiles à affiner pour des conditions idéales de croissance.

Toutefois, nous avons pu isoler sur les compositions nominales  $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$  et  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$  des monocristaux de mauvaise qualité cristalline contenant les éléments K/W/P et des traces de Sb/V ; dans des conditions particulières de synthèse. Sur la composition  $Rb_3NbW_2SbP_2O_{16}$ , un nouveau composé monocristallin diphosphate au rubidium  $RbWOP_2O_7$  a pu être isolé et son étude structurale a été menée à bien.

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la recherche de nouveaux composés phosphates d'antimoniates et arséniates de métaux de transition à valence mixte ou saturée, ainsi qu'à leur caractérisation par diffraction des rayons X.

Des phases poly et monocristallines, dérivées respectivement de la famille des phosphates  $A_3M_4P_2O_{17}$  (A : alcalins et M : Nb, W) et arséniates  $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$ , ont été préparées par substitution ; partielle et totale des cations « M » en sites octaédriques et « A » en site d'insertion, par réaction à l'état solide par voie sèche, à l'air et en tube scellé sous vide.

L'étude menée dans le système « A-M-As<sup>III</sup>-O » (A : Rb, Cs et M : Nb, W) a permis d'isoler deux nouveaux composés arséniates :  $Rb_3Nb_3WAs_2O_{15}$  et  $Cs_3Nb_3WAs_2O_{15}$  et de montrer leur isotypie attendue ; à l'arséniate et au phosphate de potassium de même composition.

L'étude du remplacement du potassium par les autres ions alcalins rubidium ou césium, a permis d'évaluer l'influence de la substitution sur l'évolution du paramètre  $a$  et du volume de maille et d'expliquer cette différence sur le plan structural. Ce résultat reste à confirmer par une résolution structurale sur poudre ou sur monocristal.

De nombreuses difficultés ont été rencontrées lors des investigations menées dans le système « A-(M-Sb<sup>III</sup>)-P-O » (A : alcalin et M : métaux de transitions) ; pour les différentes phases poly et monocristallines préparées. Ces difficultés étaient essentiellement dues ; à la non réactivité de l'antimoine avec le reste du mélange réactionnel. Toutefois les phases monocristallines  $K_3NbW_2SbP_2O_{16}$  et  $K_3VW_2SbP_2O_{16}$ , ont conduit à la formation de monocristaux contenant les éléments K/W/P et des traces de V et Sb. L'étude structurale de ces monocristaux isolés n'a pas abouti ; en raison de leur mauvaise qualité de diffraction. A l'exception de la formation d'un nouveau diphosphate de tungstène (V) au rubidium  $RbWOP_2O_7$ , isolé à partir de la composition nominale  $Rb_3NbW_2SbP_2O_{16}$ .

Ce diphosphate présente une isotypie à son homologue au potassium  $KWOP_2O_7$ . Ce résultat permet ainsi de confirmer la stabilité de la configuration inusuelle du tungstène (V) et sa capacité à former l'ion « tungstyl ».

La largeur importante des tunnels et la grande stabilité de la structure ouvre de larges perspectives dans le domaine structural ; pour les diphosphates de tungstène (V) à base de césium et d'ions alkylamonium, qui pourront donner des composés possédant des propriétés zéolitiques.

Ces familles de composés diphosphates et arsénates possédant des structures à tunnels, conduisent à des propriétés catalytiques qui constituent l'un de nos objectifs de recherche.

Quant aux phases à base d'antimoine (III) notre étude sera poursuivie par des essais de synthèse à basse température. La méthode de synthèse hydrothermale est probablement la plus appropriée.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] B. Raveau, Proc. Indian natn. Sci.Acad, 52, 67, (1986).
- [2] J.P. Giroult, M. Goreaud, Ph. Labbé and B. Raveau, Acta Cryst, B37, 2139, (1981).
- [3] A. Benmoussa, Ph. Labbé, D. Groult and B. Raveau, J. Solid. State. Chem, 214, 318, (1982).
- [4] A. Domengues, M. Goreaud, Ph. Labbé and B. Raveau, J. Solid. State. Chem, 50, 173, (1983).
- [5] C. Schlenker, Low- Dimensional Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides, Klumer Academic, (1989).
- [6] C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenbaltt, S. Van Smaalen, Physics and Chemistry of Low Dimensional Inorganic Conductors, Plenum , (1996).
- [7] G. Constantin, L. Savay, J. C. Levally, M.M. Borel and A. Grandin, Chem Mater, 10, 59, (1998).
- [8] G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner and V.M. Franchetti, Chem. Rev, 88, 55, (1988).
- [9] C.N.R, RAO, B. Raveau, Transition Metal Oxides, Second Ed, Wiley-VCH, (1998).
- [10] M.M. Borel, M. Goreaud, A. Grandin, Ph. Labbé, A. Leclaire, B. Raveau, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem, 28, 33, (1991).
- [11] D. Mezaoui, Thèse de Docteur Es-Sciences Physique, U.S.T.H.B, (1998).
- [12] F. Berrah, D. Mezaoui, A. Guesdon, M.M. Borel, A. Leclaire, J. Provost, B. Raveau, Chem. Mater, 10, 543, (1998).
- [13] S. Belkhiri, Thèse de Magister, U.S.T.H.B, (2004).
- [14] S. Belkhiri, S. Ouhenia, D. Mezaoui, M.A. Belkhiri et H. Rebbah, Powder Diffraction, 21(3), 1, Sept (2006).
- [15] M.J. Hudson, A.D. Workman, J. Mater. Chem, 1, 633, (1991).
- [16] H. Saadaoui, A. Boukhari, S. Flandrois, J. Aristide, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 173, 244, (1994).
- [17] M.J Hudson, W. Locke, P.C.H. Mitchell, J. Mater. Chem, 5, 159, (1995).

- [18] S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard and M. Tournoux, Eur. J. Solid. State Inorg. Chem, t.29, 259, (1988).
- [19] Y. Piffard, A. Lachgar and M. Tournoux, Mat. Res. Bull, 20, 715, (1995).
- [20] Y. Piffard, A. Lachgar and M. Tournoux, Mat. Res. Bull, 21, 1231, (1986).
- [21] C. Pagnoux, A. Mar, A. Verbaere, and Y. Piffard, J. Solid. State. Chem, 114, 399, (1995).
- [22] Y. Piffard, S. Oyetola and M. Tournoux, J. Solid. State. Chem, 60, 209, (1985)
- [23] Y. Piffard, A. Lachgar and M. Tournoux, J. Solid. State. Chem, 58, 253, (1985).
- [24] A. Lachgar, S. Deniard-Courant and Y. Piffard, J. Solid. State. Chem, 73, 572, (1988).
- [25] E. Husson , A. Lachgar and Y. Piffard, J. Solid. State. Chem, 74, 138, (1988).
- [26] Simon Carlino, Michael J Hudson, Solid. State. Ionics, 99, 103, (1997).
- [27] Simon Carlino, Michael J. Hudson, William J. Locke, Solid. State. Ionics, 106, 269, (1998).
- [28] Y. Piffard, A. Verbaere, S. Oyetola, A. Lachgar, S. Deniard-Courant and M. Tournoux, Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem, 26,113, (1989).
- [29] M. Tournoux and Y. Piffard, French Patent, 85- 01839.
- [30] Y. Piffard, A. Verbaere, A. Lachgar, S. Deniard-Courant and M. Tournoux, Rev. Chim. Min, 23, 766, (1986).
- [31] M.J. Hudson, W.J. Locke, P.C.H. Mitchell, J. Mater. Chem, 5, 159, (1995).
- [32] S. Carlino, M.J. Hudson, W.J. Locke, J. Mater. Chem, 7, 813, (1997).
- [33] S. Deniard-Courant, Univ. Thesis, Nantes France, (1998).
- [34] S. Deniard-Courant, Y. Piffard, P. Barboux, and J.Livage, Solid. State. Ionics, 27, 189, (1988).
- [35] A. Lachgar, S. Deniard-Courant, and Y. Piffard, J. Solid. State. Chem, 63, 409, (1986).
- [36] D.Guyomard, C. Pagnoux, J. J. Zah Letho, A. Verbaere and Y. Piffard, J. Solid. State. Chem, 90, 367, (1991).
- [37] Y. Piffard, S. Oyetola, A. Verbaere, and M. Tournoux, J. Solid State Chem, 63, 81, (1986).
- [38] B.Kinberg, Acta. Chem. Scand, 24, 320, (1970).

- [39] C. Särsntrand, *Acta. Chem. Scand*, 28, 275, (1974).
- [40] S. Hüter, R. Mattes, D. Rühl, *J. Solid. State. Chem*, 46, 204, (1983).
- [41] *a-* R. Mttes, K. Holz, *Anfew. Cem*, 95, 898, (1983) ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 22, 872, (1983).  
*b-* K. Holz, F. Obst, R. Mattes, *J. Solid. State. Chem*, 90, 353, (1991).
- [42] R. L. Davidovich, L. A. Zemnukhova, G.A. Fedorishcheva, T.A. Kaidalova, S. B. Ivanov, *Koord. Khim*, 16, 177, (1990).
- [43] B. A. Adair, G. Diaz de Delgado, J. M. Delgado, A.K. Cheetam, *J. Solid. State. Chem*, 151, 21, (2000).
- [44] A. Verbaere, S. Oyetola, D. Guyomard, and Y. Piffard, *J. Solid. State. Chem*, 75, 217, (1988).
- [45] J. B. Parise, *Science* 251, 293, (1991).
- [46] X. Wang, F. Liebau, *J. Solid. State. Inorg. Chem.* 32, 203, (1995).
- [47] Brian A. Adair, G. Diaz de Delgado, J. M. Delgado, A.K. Cheetam, *Angew. Chem. Int. Ed*, 39, 745, (2000).
- [48] Brian A. Adair, G. Diaz de Delgado, J. M. Delgado, A.K. Cheetam, *Solid. State. Sciences*, 2, 119, (2000).
- [49] Jean Galy, Georges Menier, Sten Andersson et Andus Aström, *J. Solid. State. Chem*, 13, 142, (1975).
- [50] Brian A. Adair, A. K. Cheetam, *J. Solid. State. Chem*, 155, 451, (2000).
- [51] M. E. Davis, R. F. Labo, *Chem. Mter*, 4, 756, (1992).
- [52] Brian A. Adair, G. Diaz de Delgado, J. M. Delgado, A.K. Cheetam, *Angew. Chem. Int. Ed*, 4, 39, (2000).
- [53] L. Pauling “ The nature of the chemical Bond ”, 2<sup>nd</sup> Ed. Cornell. University, Press, Ithaca, New York, (1948).
- [54] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, 15, 1, (1972).
- [55] D. Zhang, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem*, 34, 3153, (1995).
- [56] *a-* I.D. Brown, *J. Solid. State. Chem*, 11, 214, (1974) and references therein.  
*b-* J. F. Sawyer, R. J. Gillespie, *Prog. Inorg. Chem*, 36, 65, (1986) and references therein.

- [57] U. Simon, F. Schüth, S. Schunk, X. Wang, F. Liebau, *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, 36, 1121, (1997).
- [58] X. Xun, S. Uma, A. Yokochi et A. W. Sleight, *J. Solid. State. Chem.*, 167, 245, (2002).
- [59] X. Xun, S. Uma, A. Yokochi et A. W. Sleight, *J. Solid. State. Chem.*, 168, 224, (2002).
- [60] Yongnan Zhao, Yafeng Li, Quigsheng Liu, Xiangming Chen, Yong Wang, Xiuhong Li, Ming Li et Zhenhong Mai, *J. Solid. State. Chem.*, 169, 160, (2002).
- [61] Jean-Marc Winand, André Rulment et Pierre Tartre, *J of Solid State Chem* 87, 83, (1990).
- [62] B. Bouzemi Friaa, H. Boughzala et T. Jouini, *J. Solid. State. Chem.*, 173, 273, (2003).
- [63] Amor Hadda, Tahar Jouini, Mounir Ghedira, *Act. Cryst. C44*, 1155, (1988).
- [64] Mohamed Faouzi Zid et Tahar Jouini, *C.R. Acad Sci. Paris t35, Série II*, 59, (1992).
- [65] Amor Haddad, Tahar Jouini, Yves Piffard et Nouredine Jouini, *J. Solid. State. Chem.*, 77, 293, (1988).
- [66] N. Bestaoui, A. Verbaère, Y. Piffard, V. Coulibaly and J. Zah Letho, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.*, t35, 473, (1998).
- [67] Ridha Ben Smail and Tahar Jouini, *Act. Cryst. Section C56*, 513, (2000).
- [68] F. D'yvoire, et Nguyen-Huy-Dung, *Act. Cryst. B35*, 1751, (1979).
- [69] M. Chakir, A. El Jazouli, J.P. Chaminade, F. Bouree, D. de Waal, *J. Solid. State. Chem.*, 179, 18, (2006).
- [70] Aintzane Goni, José Luis Mesa, José Luis Pizarro, Leopold Fournés, Alain Wattiaux, Roger Olazcuaga, Maria Isabel Arriortua, Téofilo Rojo, *J. Solid. State. Chem.*, 179, 81, (2006).
- [71] S. Benadji, S. Belkhiri, D. Mezaoui, P. Ruiz, C. Rabia, 1St European Chemistry Congress, 27-31 Aout, (2006), Budapest, Hungary.
- [72] S. Benadji, S. Belkhiri, D. Mezaoui, P. Ruiz, C. Rabia, X<sup>ème</sup> Journées Algériennes de catalyse ; (JAC 2007), 14-15 Mai (2007), Univ de Tlemecen.
- [73] Brucker Nonuis Kappa CCD, (2002).

- [74] Dieter Schwarzenbach, *Cristallographie*. Première édition (1993), Presses Polytechniques et Universitaire Romande.
- [75] J. Laugier et B. Bochu, *Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Institut Nationale de Physique de Grenoble (INPG)*. Domaine Universitaire BP46, 38402 Saint Martin d'Hères.
- [76] R. D. Shannon, *Acta. Cryst*, A32, 751, (1976).
- [77] D. Khedimi, thèse de Magister, U.S.T.H.B, (1992).
- [78] A. Leclaire, F. Hamchaoui, H.A. Maouel, A. Rebbah et A. Rebbah, *J. Soc. Alg. Chim*, 16(2), 151, (2006).
- [79] *Laboratory Manual on Crystal Growth*, Dr I. Tarjan and M. Matari, (1972).
- [80] A. Rebbah, thèse de Doctorat Es Science Physiques, Université de CAEN, France, (1980).
- [81] F. Hamchaoui, thèse de Magister, U.S.T.H.B, (1997).
- [82] K. Ayouz, thèse de Magister, U.S.T.H.B, (2006).
- [83] V. Petricek, M. Ousek, Janna2000, *The crystallographic System Institute of Physics, Praha, Czech Republic*, (2000).
- [84] D. Mezaoui, S. Belkhiri, R. Belhouas, A. Leclaire et H. Rebbah, *J. Soc. Alg. Chim*, 16(2),163, (2006).
- [85] A. Leclaire, J. Chardon and B. Raveau, *J. Mater. Chem*, 11, 846-848, (2001)
- [86] Eric Dowty, *Atoms for windows version 3.0*, copyright, (1994).
- [87] Langier et Bochu, *Gretep (Grenoble Themal Ellipsoids Plot) version*, (2003).  
*Laboratoire des Matériaux et au Génie Physique. Institut Nationale de Physique de Grenoble (INPG)*.
- [88] S. Ledain, A. Leclaire, M. M. Borel, J. Provost, and B. Raveau, *J. Solid. State. Chem*, 124, 24, (1996).
- [89] C. Gueho, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 615,104, (1992).
- [90] A. Guesdon, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, and B. Raveau, *J. Solid. State. Chem*, 108, 46, (1994).
- [91] S. Venigalla, D.J. Clancy, D.V. Millar, J.A. Kerchner and S.A. Costantino, *Am.Ceram.Soc.Bull*,78,51,(1999).

# *ANNEXES*

---

## ANNEXE 1 :

### *FICHES ASTM, QUALITE ET UTILISATION*

Le Powder diffraction file (PDF, littéralement « fichier de diffraction de poudre ») est une base de données regroupant des phases (produits chimiques artificiels ou naturels cristallisés), et permettant le dépouillement des diagrammes de diffraction de rayons X.

Les premières fiches ASTM étaient obtenues à partir de clichés de Debye-Scherrer, les traces de diffraction (arcs de cercle) étant repérées à la main sur les clichés photographiques ; les produits mesurés étaient des produits naturels que l'on raffinait où que l'on prenait le plus pur possible. Ces fiches étaient des fiches cartonnées au format 3" × 5" (7,6 cm × 12,7 cm). Les fiches étaient listées dans des index qui permettaient le dépouillement des diffractogrammes.

La première version informatique apparue en 1962 sur bande magnétique, mais n'était pas encore distribuée sous cette forme. L'idée de créer une base de données informatisée date de 1976. Le format retenu fut inspiré du NBS CRYSTAL DATA ; le programme de saisie et de contrôle des fiches commença à être utilisé en 1979, et la base fut entièrement informatisée en 1985. Avec les progrès des moyens de stockage, la base de donnée a été distribuée sur disquette, puis sur CD-ROM et enfin DVD-ROM.

De 1987 à 2001, l'ICDD proposait deux formats de base de données :

Le format PDF-1 : chaque fiche contient :

- Liste ( $d$ ,  $I$ ) des pics
- formule chimique
- nom du produit
- indice de qualité
- indicateurs (*flags*) additionnels : deleted, ambient,...etc

Le format PDF-2 : la fiche contient d'autres informations complémentaires lorsqu'elles sont connues :

- la symétrie cristalline et le groupe d'espace.
- les indices de Miller ( $hkl$ ) pour chaque pic lorsqu'ils sont connus.
- le rapport d'intensité de référence  $III_{cor}$  (coefficient d'étalonnage par défaut, permettant une analyse semi-quantitative).
- les propriétés du produit : la densité théorique (calculée à partir de la maille cristalline) et effective, la couleur, le point de fusion.
- les conditions d'obtention de la fiche.
- les références bibliographiques : nom des auteurs de la fiches, références de l'article.

En 2002 fut créé le format PDF-4. En plus des bases *PDF-2* et *PDF-1*, l'ICDD proposa donc quatre nouvelles bases :

- la *PDF-4/FullFile*, qui comporte les mêmes fiches que la *PDF-2* ;
- la *PDF-4/Minerals*, qui comprend les fiches de phases minérales de la *PDF-4/FullFile*
- la *PDF-4/Metals & Alloys*, qui englobe les fiches des métaux, alliages et oxydes de la *PDF-4/FullFile*
- la *PDF-4/Organics*, qui contient les fiches de phases organiques de la *PDF-2* ainsi que les fiches calculées à partir de la base *CSD*.

En plus des informations du PDF-2, le PDF-4 indique, lorsque ces informations sont connues :

- Les positions des atomes dans la maille (structure).
- les représentations des molécules pour les cristaux moléculaires.
- le diagramme de diffraction numérisé ou simulé.

## Qualité des fiches

La qualité des fiches s'est accrue d'une part par les progrès des appareils de diffraction, et notamment par l'apparition des diffractomètres automatisés à optique Bragg-Brentano, et d'autre part par les progrès en synthèse chimique, qui ont permis l'élaboration des produits de référence ultra-purs ; comme la synthèse du quartz par oxydation contrôlée de silicium pur au lieu de prendre du quartz d'origine minérale.

Les progrès en cristallographie, et notamment la détermination des structures cristallines de plus en plus de produits, et les progrès de l'informatique (capacité des ordinateurs, algorithme) a rendu possible la création de fiches de référence calculées à partir des structures théoriques (simulation du diffractogramme).

La qualité des fiches peut s'entendre de deux manières :

- la fidélité de la fiche par rapport au produit de référence.
- l'adéquation de la fiche pour l'utilisation.

### *1- Fidélité par rapport au produit de référence*

Il existe deux types de fiches :

- expérimentales ; faites à partir des mesures sur des produits naturels raffinés, puis sur des produits de synthèse.
- calculées ; dans le cas de l'existence d'un mélange de phase et de difficultés d'obtention de phase pure, la fiche est retravaillée afin d'extraire les pics relatifs aux impuretés.

La qualité de la fiche est essentiellement liée à :

- la bonne cristallisation du produit.
- la préparation de l'échantillon.
- le Positionnement de l'échantillon pour avoir suffisamment de cristallites sous le faisceau et d'assurer une bonne répartition statistique des orientations (taille des cristallites inférieures à 60  $\mu\text{m}$ ).
- les conditions d'enregistrement : Avoir un excellent rapport signal/bruit, pas d'orientation préférentielle, un long temps de mesure...

Pour juger la qualité des fiches *Smith* et *Snyder* ont déterminé une note (Figure Of Merit ; *FOM*) notée  $F(N)$  tel que :

$$F(N) = \frac{1}{\Delta 2\theta} \cdot \frac{N}{N_{th}}$$

Où :

$\Delta 2\theta$  : est la largeur à mi-hauteur des pics (quasiment uniforme sur un diffractogramme) ;

$N$  : est le nombre de pics détectés ;

$N_{th}$  : est le nombre de pics que l'on devrait avoir dans la zone couverte par la fiche selon la théorie de la diffraction.

Cette note a permis de donner un indice de qualité aux fiches :

- ***B*** (*blank*) : une ancienne fiche, de mauvaise qualité avec une mauvaise note.
- ***0*** (*zéro*) : une fiche douteuse ; l'acquisition est de qualité, mais les données cristallographiques sur le produit sont insuffisante.
- ***I*** (*indexed*) : la qualité de mesure est bonne, tous les pics sont indexés à partir de données cristallographiques fiables, la largeur des pics est inférieure à 0,06 °.

- \* (*étoile*) : fiche expérimentale d'excellente qualité, la largeur des pics est inférieure à  $0,03^\circ$ .
- **R** (*Rietveld*) : fiche expérimentale dont les positions de pics ont été affinées par la méthode de Rietveld ;
- **C** (*calculated*) : fiche calculée à partir des données cristallographiques, ou plus rarement fiche expérimentale retravaillée.
- **D** (*deleted*) : il existe une fiche plus récente du même produit, la présente fiche est considérée comme obsolète, « supprimée » mais elle est quand même conservée dans la base de données ;
- **A** (*alternate*) : lorsqu'il y a plusieurs fiches d'un même produit et de qualité semblable (*doublons*), une des fiches est choisie comme référence et les autres sont indiquées comme étant alternatives.

Notons que dans le cas d'une fiche calculée à partir de données cristallographiques, la note  $F(N)$  n'a aucun sens.

## ***2- Adéquation entre la fiche et l'utilisation***

Une bonne fiche ASTM ; est une fiche adaptée à l'utilisation que l'on en fait.

Ainsi ;

- une fiche d'excellente qualité (fiche C, I ou \*) représente un produit pur ou idéal.
- à l'inverse, une fiche de piètre qualité (B, 0 et/ou marquée D) peut avoir été mesurée sur un produit proche de celui que l'on a.

## Identification des phases :

Afin de pouvoir comparer les spectres obtenus à partir de différentes radiations  $\lambda$ , on utilise au lieu des angles «  $2\theta_{hkl}$  », les valeurs  $d_{hkl}$  qui sont une propriété caractéristique du produit cristallisé.

La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit :

- mesure des angles «  $2\theta_{hkl}$  » sous lesquels des intensités diffractées sont observées.
- calcul des valeurs de «  $d_{hkl}$  » correspondante, d'après la loi de Bragg.
- comparaison des valeurs de «  $d_{hkl}$  » obtenues avec celle de substances connues.

Une fois l'identification faite, il est intéressant de comparer le diffractogramme avec une fiche idéale (donc C, I ou \*). Les paramètres calculés à partir des structures sont également plus fiables.

La base de données contient un certain nombre de fiches ayant été mesurées ou calculées pour des hautes températures et/ou des hautes pressions. Ces fiches sont clairement inadéquates pour des produits mesurés dans des conditions normales de pression et de température.

Certaines fiches ont été volontairement établies (mesurées ou calculées) pour des produits non purs (alliages, solution solide). Cependant, la diffraction X étant peu sensible à la nature chimique des espèces, on peut avoir un diffractogramme semblable à une fiche de produit non pur, bien que l'impureté dans notre produit soit différente de l'impureté du produit de la fiche.

Dans le cas d'une isotypie, une étude isotypique du composé dont on connaît la structure (réseau, groupe d'espace, paramètres...) est réalisée, les informations recueillies sur le diagramme de poudre suffisent pour la caractérisation de la phase. Le cas d'une substance inconnue est beaucoup plus complexe et nécessite l'apport d'autres techniques (méthodes itératives, microscopie électroniques).

---

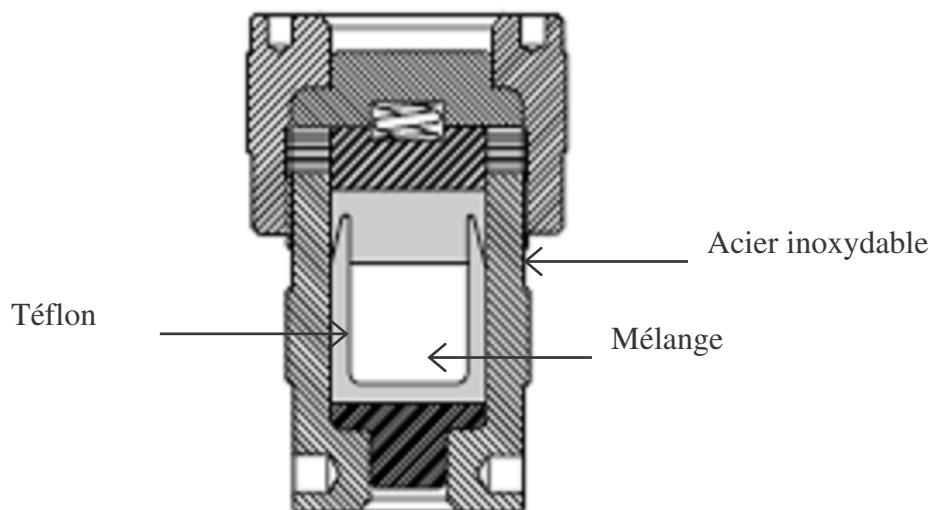
**ANNEXE 2 :****SYNTHESE HYDROTHERMALE, AVANTAGES ET APPLICATIONS**

Ces cinq dernières années, le pourcentage de nouveaux exemples de synthèse hydrothermale de nouveaux matériaux publiés ne fait qu'augmenter. Cette synthèse s'est étendue des matériaux microporeux, aux zéolithes ainsi que les solides inorganiques condensées, trouvant des applications dans plusieurs domaines grâce à leurs propriétés remarquables telles que : la conductivité ionique, le magnétisme à l'état solide, la faible expansion thermique et la ferroélectricité.

L'utilisation de la chimie hydrothermale a été presque exclusivement concentrée sur la formation d'oxydes et d'autres chalcogénures et moins de travaux ont été jusqu'à présent focalisés sur la possibilité de formation des matériaux de famille des nitrures, borures ou carbures qui ont tous de l'intérêt pour leurs applications technologiques particulières.

La synthèse par voie hydrothermale s'effectue sous pression autogène sur des autoclaves de différents volumes à revêtement en téflon ; sur la *Figure A.1* est représenté un autoclave Parr à 23 ml.

Le mélange de synthèse peut contenir différents produits appropriés qui peuvent être des solides organiques ou inorganiques, d'oxydes, des chlorures, des acides ou des bases dans un solvant comme l'eau, l'éthanol,...etc. Ce mélange est versé dans un récipient scellé en acier inoxydable à revêtement en téflon et passé dans un autoclave puis porté à des températures modérées pendant des temps variables.



*Figure A.1 : Autoclave (Parr, 23ml)*

Cette méthode de synthèse présente plusieurs aspects avantageux :

- l'élaboration de cristaux de très grande pureté, control des formes et taille des cristaux pour des solutions de structures et d'éventuelles utilisation de leurs propriétés comme l'illustre la synthèse de quelques vanadates, dans lesquelles les matériaux contenant le  $V^{IV}$  possèdent des propriétés magnétiques, comme le vanadate de strontium  $SrV_4O_9$ , dont la synthèse conduit à un composé monocristallin facilitant la solution de la structure.
- la formation d'échantillons homogènes de solides complexes mixtes de métaux.
- l'isolement de phases métastables non obtenues à hautes températures.
- l'obtention des matériaux stables à des températures plus basses (entre 80-250°C) que celle utilisées par réaction à l'état solide, comme la variété polymorphique tétragonale de  $BaTiO_3$  dont sa cristallisation hydrothermale s'effectue à des températures inférieures à 80°C, tandis que par réaction à l'état solide le même matériau nécessite des températures supérieures à 900°C.

L'utilisation des conditions hydrothermales permet l'obtention du matériau  $\text{BaTiO}_3$  sous forme de poudre fine, le diamètre des particules est de l'ordre de  $10 \text{ nm}$ , pouvant être facilement frittées pour la production des échantillons céramiques avec de meilleures propriétés électriques ; la production de fines feuilles ( $<5 \mu\text{m}$ ) pour les condensateurs multicouches, et la fabrication des dispositifs miniaturisés a été aussi supposée [91].

Cette méthode de synthèse par voie humide permet aussi de travailler à haute température (au delà de  $1000^\circ\text{C}$ ) et à pression très élevée et contrôlée (atteignant  $3 \text{ Kbar}$ ).

Tous ces avantages donnent à la méthode hydrothermale une intension particulière pour les études futures.