

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE 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 : Physique et Chimie de la Matière Condensée

Par : **M^{lle} AIT MEDJBER Farida**

Sujet

Etude de la substitution d'élément V_A dans la
charpente anionique «MXO»

Soutenu publiquement le : 03 / 03 / 2012, devant le jury composé de :

M^{me} - A. GUEHRIA- LAIDOUDI, Professeur à l'U.S.T.H.B.

Présidente

Mr- D. MEZAOUI, Professeur à l'U.S.T.H.B.

Directeur de Mémoire

Mr-N.BENALI-CHERIF, Professeur, à l'Université de Khenechla

Examineur

M^{lle}-M. HAMADENE, Professeur à l'U.S.T.H.B.

Examinatrice

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée à l'Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB) au sein du laboratoire des sciences des matériaux de la faculté de chimie.

Toute ma gratitude est exprimée à Madame H. Rebbah professeur à l'U.S.T.H.B, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et m'avoir permis de mener ce travail à son terme.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur D. Mezaoui Professeur à l'U.S.T.H.B pour avoir dirigé ce travail avec tant d'efficacité et de rigueur scientifique. Son analyse détaillée du manuscrit ainsi que les remarques pertinentes effectuées sur celui-ci représentent une contribution précieuse. Qu'il accepte le témoignage de ma respectueuse considération.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que me fait, Madame A. Guehria-Laidoudi Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de juger d'un œil si attentif ce travail et d'en présider le jury. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à Monsieur N. Benali-Cherif Professeur au Centre Universitaire de Khenchela, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineur. Qu'il en soit respectueusement remercié.

Mademoiselle M. Hamadène Professeur à l'U.S.T.H.B, a bien voulu accepter de juger ce travail qu'elle en soit chaleureusement remerciée.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur S. Yefsah, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour les mesures de diffraction des rayons X, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués. Il n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour m'éclairer de ses compétences. J'ai eu beaucoup de chance de l'avoir rencontré dans mon chemin.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur S. Triki professeur à l'université de Brest ; pour l'enregistrement sur Kappa CCD.

Mes grands remerciements vont également à Mademoiselle F. Belgroune Professeur à l'U.S.T.H.B; pour la résolution structurale. Je tiens aussi à lui avouer ma grande reconnaissance pour sa compréhension et sa sympathie qu'elle a toujours témoignées à mon égard.

Je remercie tout particulièrement Monsieur A.K.Si Saïd, Professeur à l'Université Paris 13 (Institut Universitaire de technologie) pour l'aide et le soutien qu'il m'a témoigné. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande considération et ma sincère gratitude.

Je remercie Madame Y. Bellaroussi pour les mesures réalisées par Microscope électronique à Balayage (MEB). Toute ma gratitude à Monsieur Trari pour m'avoir permis d'effectuer les mesures électriques au sein de son laboratoire sous l'assistance de Monsieur S. Omeiri ; Je les remercie chaleureusement pour leurs collaboration et leur disponibilité à mon égard sans oublier de présenter mes grands remerciements à tout les membres de laboratoire de Stockage et Valorisation des Energies Renouvelables (LSEVR) de la faculté de chimie ; pour la gentillesse et la chaleur humaine avec laquelle ils m'ont toujours accueilli.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail ; tous mes amis (es) ainsi que tous les collègues du laboratoire des Sciences des Matériaux : Madame R. Nedjar, Monsieur R. Tiari, Monsieur A. Taheni et Monsieur M. Kars. Particulièrement Farida, Hind, Nadia Sabrina, Nassima et Warda pour l'aide constante qu'elles m'ont toujours apportées, et le soutien qu'elles m'ont souvent témoigné.

JE DEDIE CETTE THESE

A la mémoire de mon père

A l'honneur de ma mère

A mon frère et ses adorables filles : Lyticia, Katia et Elyna

A toute ma famille

A toutes mes amies et mes amis.

Ce travail est aussi le leur

*La paresse la plus courante ne consiste pas à refuser de travailler
mais à refuser de faire appel à notre imagination pour répondre aux
questions qui nous sont posées*

Paul Anderson

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	1
I-But de travail.....	1
II-Mise au point bibliographique.....	2

I / TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RAPPELS THEORIQUES

I-1-Synthèse.....	10
I-1-1-Méthodes par transport en phase vapeur en tube scellé	10
I-2-Analyse et caractérisation.....	13
I-2-1-Etude sur poudre.....	13
I-2-1-1-Analyse physico-chimique.....	13
I-2-1-2-Analyse par DRX.....	16
I-2-1-3-Mesures de densité.....	18
I-2-1-4-Mesures électriques.....	20
I-2-1-4-1- Mesures de la conductivité.....	20
I-2-1-4-2-Pouvoir thermoélectrique.....	22
I-2-1-5-Mesures électrochimiques.....	23
I-2-1-5-a-Mesures de la capacitance à fréquence fixe (Mott-Schottky)	23
I-2-2-Etude sur monocristal.....	24
I-2-2-1-Analyse élémentaire.....	25
I-2-2-2-Etude radio cristallographique sur monocristal.....	25
a/- Choix du cristal.....	25
b/-Enregistrement des données sur diffractomètre automatique.....	26
c/- Résolution structurale.....	26

II / SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX ARENIATES

II-1-Synthèse des poudres	27
II-1-1- Synthèse par le transport en phase vapeur en tube scellé.....	27
II-1-2-1-Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	28
II-1-2-2-Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	30
II-1-2-3-Mesures de densité par pycnométrie.....	34
II-1-2-4-Mesures électriques.....	37
II-1-3-Résultats et discussions.....	40

III / SUBSTITUTION SUR LES SITES DE NIOBIUM DANS LE PHOSPHATE



III-1- Rappels structuraux sur les composés de formule $A_3Nb_3WP_2O_{17}$	41
III-1-1- Les composés $A_3Nb_3WP_2O_{17}$	41
III-2- Les composés : $K_3Mo_3WP_2O_{17}$ et $K_3MoW_3P_2O_{17}$	42
III-2-1- Synthèse des poudres.....	43
III-2-2-1-Analyse par microscopie électronique à balayage.....	43
III-2-2-2-Analyse qualitative par diffraction des rayons X.....	46
III-2-2-3-Mesures de densité par pycnométrie.....	49
III-2-3-Résultats et discussions.....	50

IV/ ETUDE STRUCTURALE D'UN NOUVEAU COMPOSE

MONOCRISTALLIN

IV-1-Cristallogénèse d'un nouveau produit secondaire dans la composition nominale $Mo_2WAs_2O_{12}$	51
IV-2- Résolution structurale.....	51
IV-3 Description structurale.....	53

V / SUBSTITUTION SUR LES SITES D'INTERACTION ET ETUDES ELECTRIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DANS LE PHOSPHATE



V-1- Synthèse.....	57
V-2-1-Analyse physico-chimique	58
V-2- 2-Analyse radiocristallographique	60
V-2-3- Mesures de densité par pycnométrie.....	63
V-2-4- Mesures électriques.....	64
V-2-4-1-Conductivité électrique.....	64
V-2-4-2-Pouvoir thermoélectrique.....	66
V-2-5-Caractéristiques électrochimiques	68
V-3- Résultats et discussions.....	71
CONCLUSION GENERALE.....	72
Références bibliographiques.....	74
ANNEXES.....	78

INTRODUCTION GENERALE ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I-But du travail :

La recherche de nouveaux matériaux à base d'arséniates, à charpente ouverte ou semi ouverte formée d'octaèdres et de tétraèdres avec plusieurs modes de connexion et contenant des cations monovalents et un élément de transition, suscite un grand intérêt en chimie du solide. Des travaux antérieurs [1-17] ont montré que ces matériaux sont susceptibles de présenter des caractéristiques structurales pouvant induire des propriétés physiques intéressantes [18]: conduction ionique [19, 20], échange ionique [21, 22] et peuvent être utilisés comme produits d'intercalation en catalyse hétérogène [23].

La ressemblance chimique des orthophosphates et des orthoarséniates [24], ainsi que l'aptitude de l'arsenic d'adopter une géométrie octaédrique et pyramidale, nous ont incité à effectuer l'étude du système A-M-X-O afin d'isoler de nouvelles phases susceptibles de manifester des propriétés physiques telles que celles rappelées ci-dessus et de suivre la stabilité de la charpente M-X-O en l'absence de contre cation A. Dans ce système :

-A est cation alcalin (K^+), ou alcalino-terreux (Ba^{2+} , Mg^{2+}).

-M est un élément de transition pourant adopter plusieurs états de valence tels que Nb(III), (V), W et Mo (III à VI).

-X est un élément de la même colonne que P : As (III, V).

Ce manuscrit se présente de la façon suivante:

Après une introduction générale et une synthèse bibliographique, un premier chapitre est consacré à la partie expérimentale dans laquelle nous exposons le protocole de préparation des échantillons et les techniques que nous avons utilisées pour les caractériser.

Un deuxième chapitre expose les résultats de synthèse et de caractérisation de nouveaux composés arséniates :

- $KNbW_3As_2O_{15}$
- $K_3NbW_3As_2O_{16}$
- $KNb_4WAs_3O_{18}$

Le troisième chapitre traite des résultats obtenus par substitution sur les sites du niobium par le molybdène dans les phosphates :

- $K_3Mo_3WP_2O_{17}$
- $K_3MoW_3P_2O_{17}$

Le quatrième chapitre se rapporte à la résolution structurale d'un composé secondaire qui a cristallisé sous forme monocristalline dans la composition nominale $Mo_2WAs_2O_{12}$.

Dans un cinquième chapitre, nous présentons les résultats des synthèses, caractérisations et mesures des propriétés électrochimique et électrique, obtenus par substitution du contre- ion alcalin par un contre- ion alcalino-terreux dans le phosphate $K_3Nb_3WP_2O_{17}$.

Enfin une conclusion générale regroupe les résultats obtenus et présente les perspectives ouvertes par ce travail et envisagées à moyen terme.

II-Mise au point bibliographique:

L'arsenic et ses dérivés, bien qu'ils soient connus pour leur toxicité, suscitent de nombreuses recherches et ouvrent un champ étendu aux applications industrielles en métallurgie (utilisé dans les alliages non ferreux pour renforcer leur dureté), en électronique comme semi-conducteurs (arséniures de gallium et d'indium), en électrochimie (comme alliage plomb-antimoine-arsenic dans les batteries électriques pour améliorer la résistance à la corrosion électrique) et bien d'autres domaines.

La charpente des oxydes d'arséniates $Na_3Sb_3As_2O_{14}$ [12], $Na_3Sc(AsO_4)_3$ [14], $K_4Ni_7(AsO_4)_6$ [15] et $K_3Cr_3(AsO_4)_3$ [25] est construite à partir d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres AsO_4 délimitant des tunnels entrecroisés en forme de S [26].

La structure tridimensionnelle de $K_3Fe(PO_4)_2$ résulte d'une succession d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres PO_4 reliés par des sommets ou des arêtes communes. Un tel arrangement crée des tunnels de croisement où les ions K^+ sont localisés. Les mesures magnétiques ont montré que le composé est antiferromagnétique [27].

L'étude cristallographique indique que le composé $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ est formé de deux couches bidimensionnelles chacune constituée de dodécaèdre BiO_8 et de tétraèdres MoO_4 reliées entre elles par des tétraèdres PO_4 . Cette phase montre une structure originale dans laquelle les couches de $[Bi(PO_4)(MoO_4)]_\infty$ se composent de chaînes de $[Bi_2Mo_2O_{18}]_\infty$ liées par le simple tétraèdre PO_4 . Les cations K^+ intercalés entre ces couches montrent une coordination de huit forme un environnement cubique déformé [28].

Les charpentes de la structure de $Na_3NbO(AsO_4)_2$ [29] (Figures 1, 2, 3 et 4), et celles de composés de formulation analogue $Na_3SbP_2O_9$ [30], $K_3NbP_2O_9$ [31], $K_3NbAs_2O_9$ [11] (Figure 5), sont construites à partir de chaînes formées de motifs résultant de la même association de polyèdres: un octaèdre encadré par deux tétraèdres adoptant différentes conformations. Ces chaînes peuvent être isolées (Figure 5a), ou établir des connexions entre elles de manière à donner lieu à des rubans (Figures 5b et 5b') à des charpentes anioniques bi (Figure 5c) ou tridimensionnelles (Figure 2).

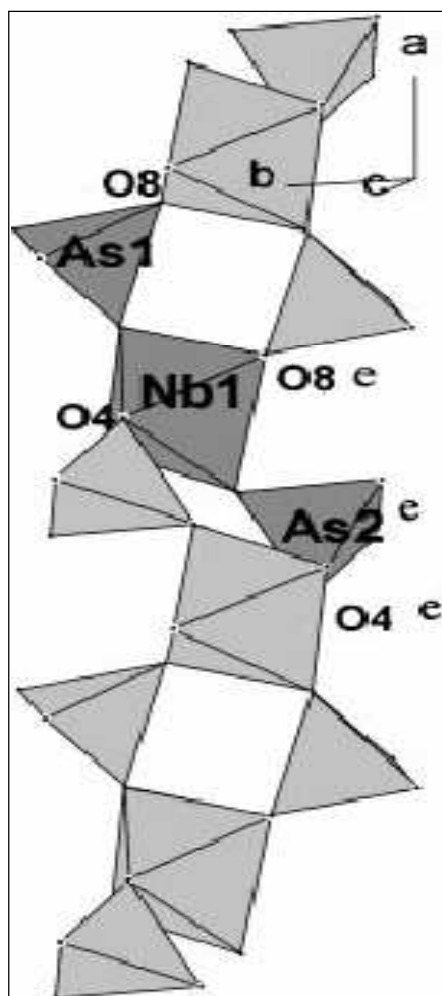


Figure 1 : Projection d'une chaîne d'octaèdres NbO_6 et de tétraèdres AsO_4 sur le plan ab dans la structure de $\text{Na}_3\text{NbO}(\text{AsO}_4)_2$ [29]

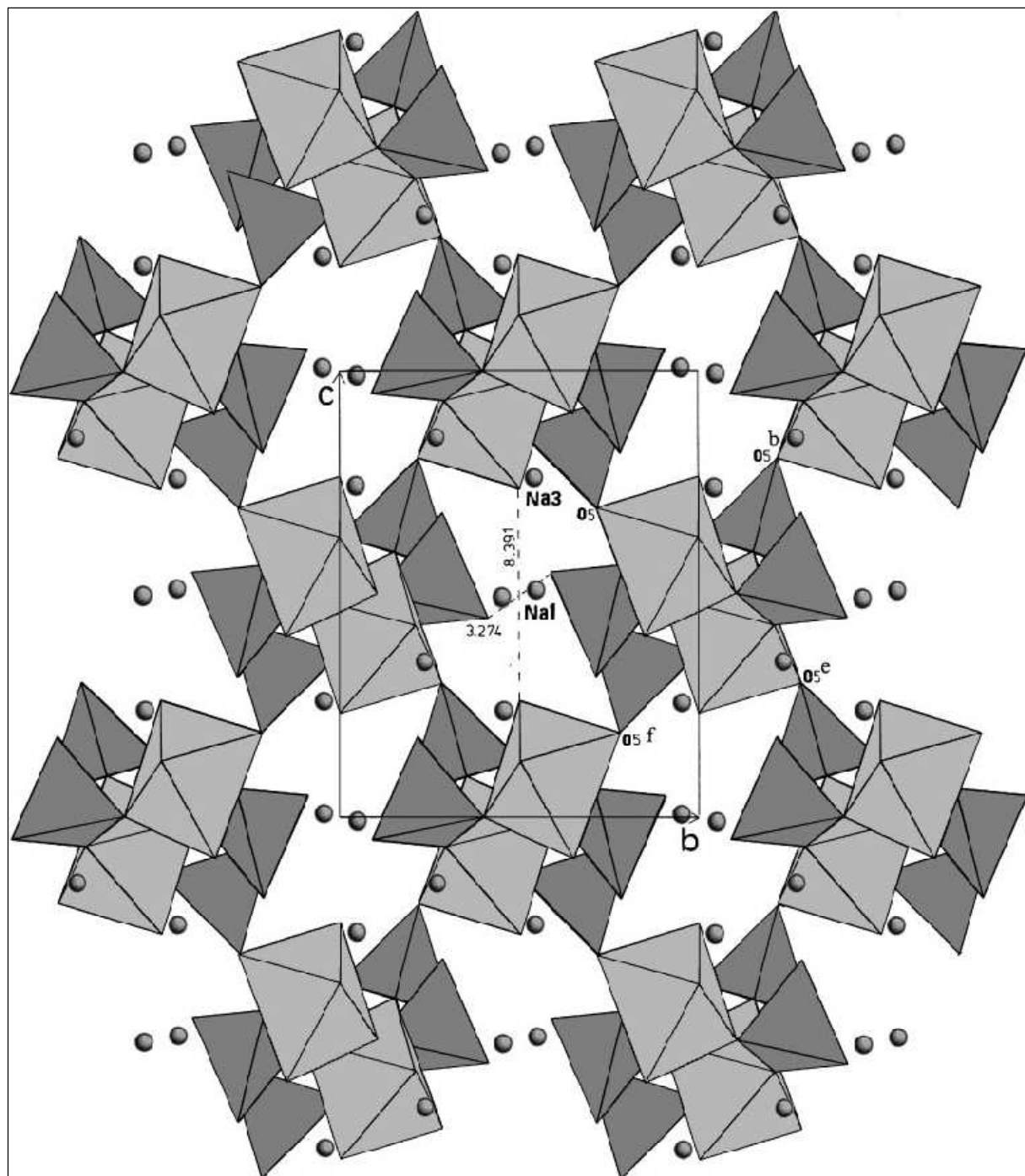


Figure 2 : Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{NbO}(\text{AsO}_4)_2$ sur le plan bc mettant en évidence le canal parallèle à $[1\ 0\ 0]$ et les connexions entre chaînes [29].

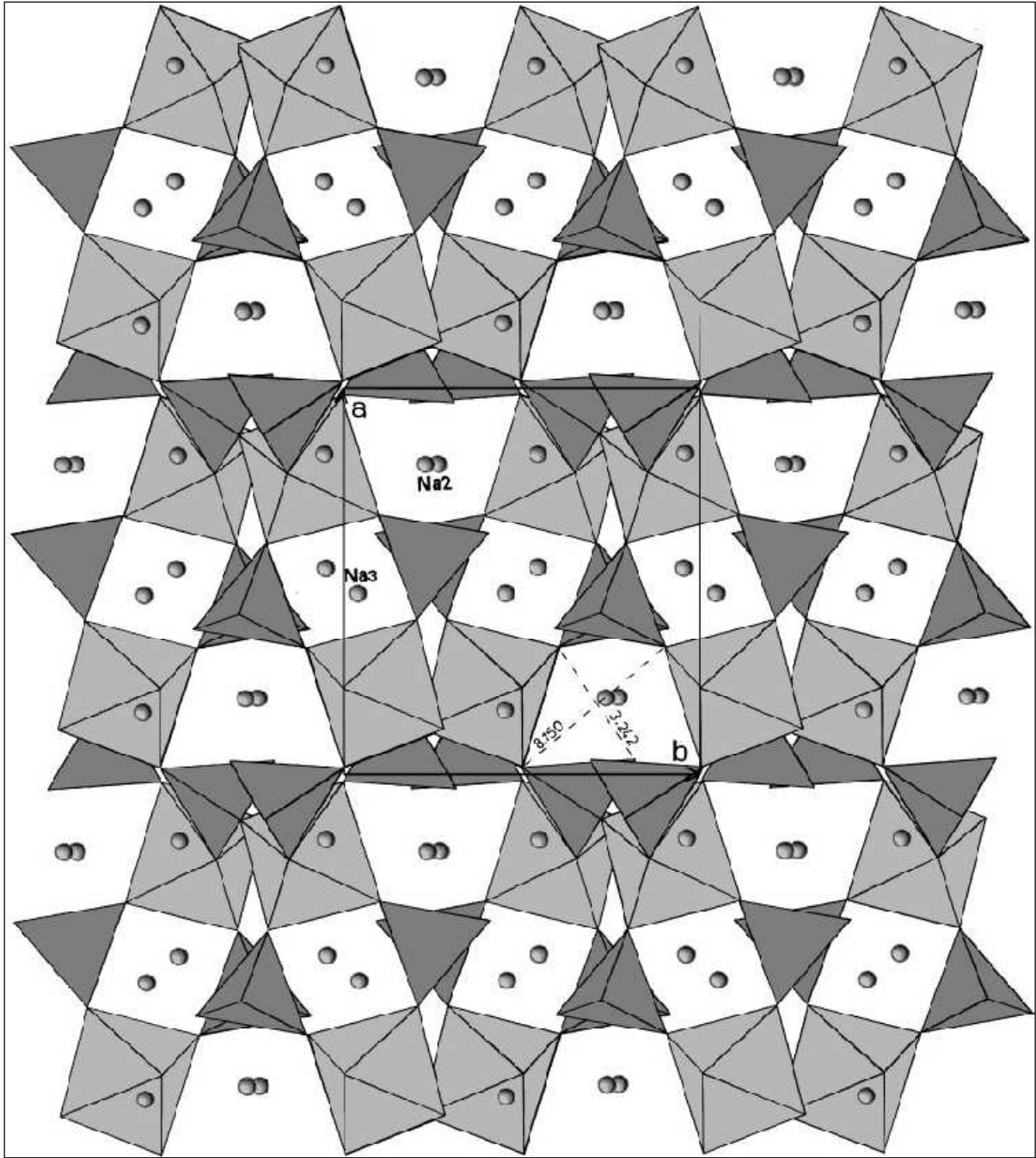


Figure 3 : Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{NbO}(\text{AsO}_4)_2$ sur le plan ab mettant en évidence le canal parallèle à $[0\ 0\ 1]$ et les fenêtres de communication entre les tunnels parallèles à $[0\ 1\ 0]$ [29].

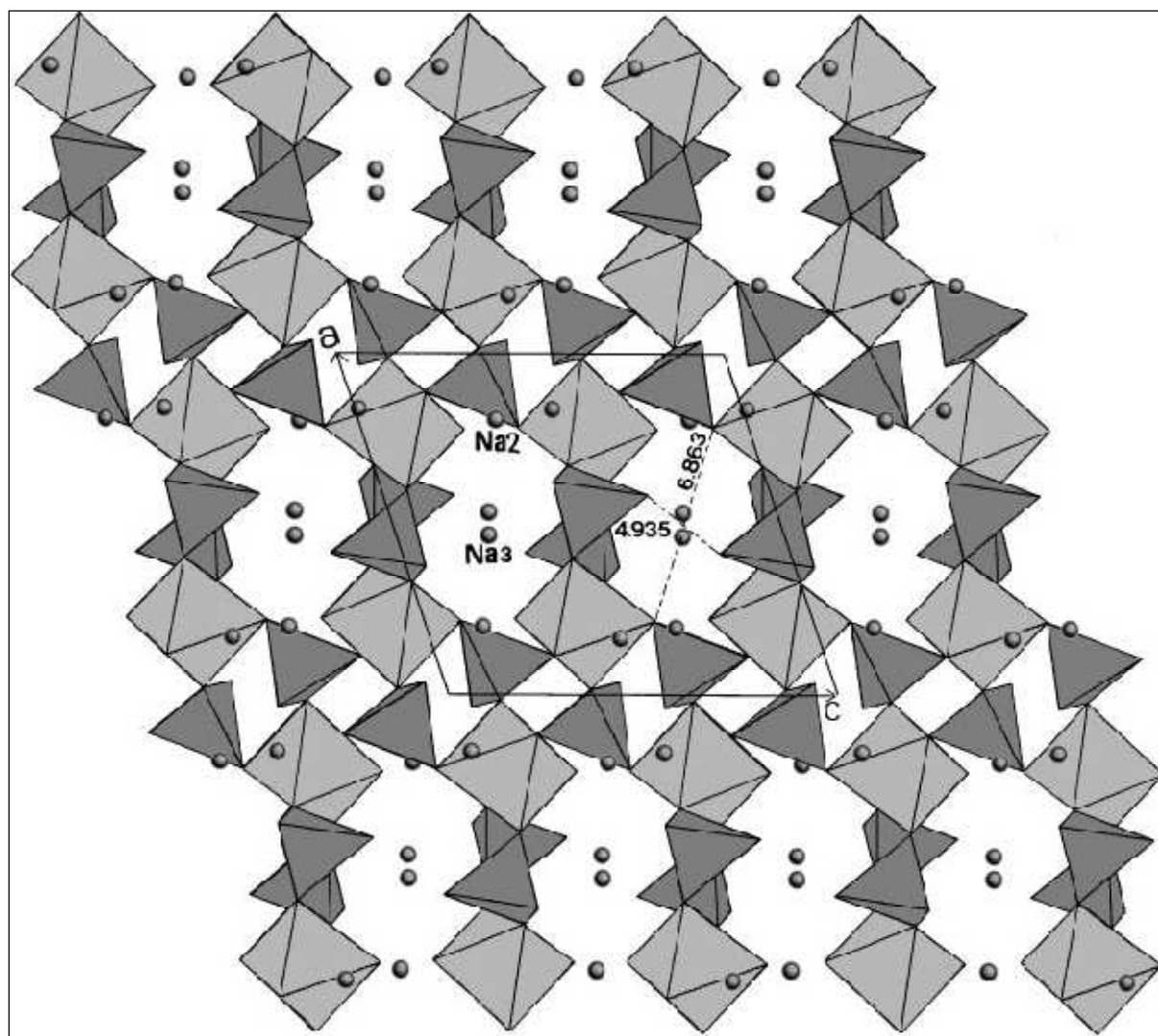


Figure 4 : Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{NbO}(\text{AsO}_4)_2$ sur le plan ac mettant en évidence le canal parallèle à $[0\ 1\ 0]$ [29].

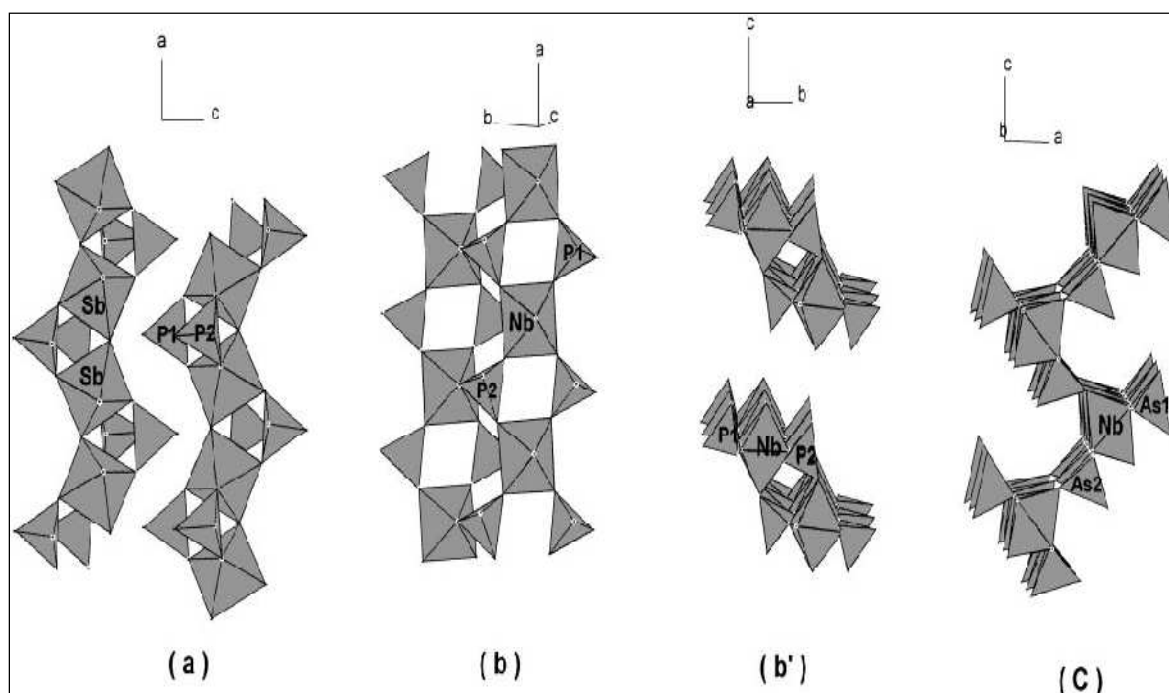


Figure 5 : Filiation entre structures de différentes dimensionnalités comportant l'unité $MO_6 (XO_4)_2$. (a) Chaîne d'octaèdres SbO_6 et de tétraèdres PO_4 dans la structure de $Na_3SbP_2O_9$. (b et b') Ruban d'octaèdres NbO_6 et de tétraèdres PO_4 dans la structure de $K_3NbP_2O_9$. (c) Couche formée d'octaèdres NbO_6 et de tétraèdres AsO_4 dans la structure de $K_3NbAs_2O_9$ [30, 31, 11].

L'étude structurale des deux composés $Ag_3Nb(NbO)_2O_4(AsO_4)_2(I)$ et $NaCa_{1.5}(NbO)_2O_2(AsO_4)_2(II)$ montre que le premier matériau est formé d'une charpente tridimensionnelle possédant des canaux à section elliptique, allongés selon la direction $[100]$ où sont localisés les cations Ag^+ (Figure 6). Le deuxième présente une structure bidimensionnelle en bicouches selon la direction $[010]$ entre lesquelles se situent les cations Na^+ et Ca^{2+} (Figure 7) [18].

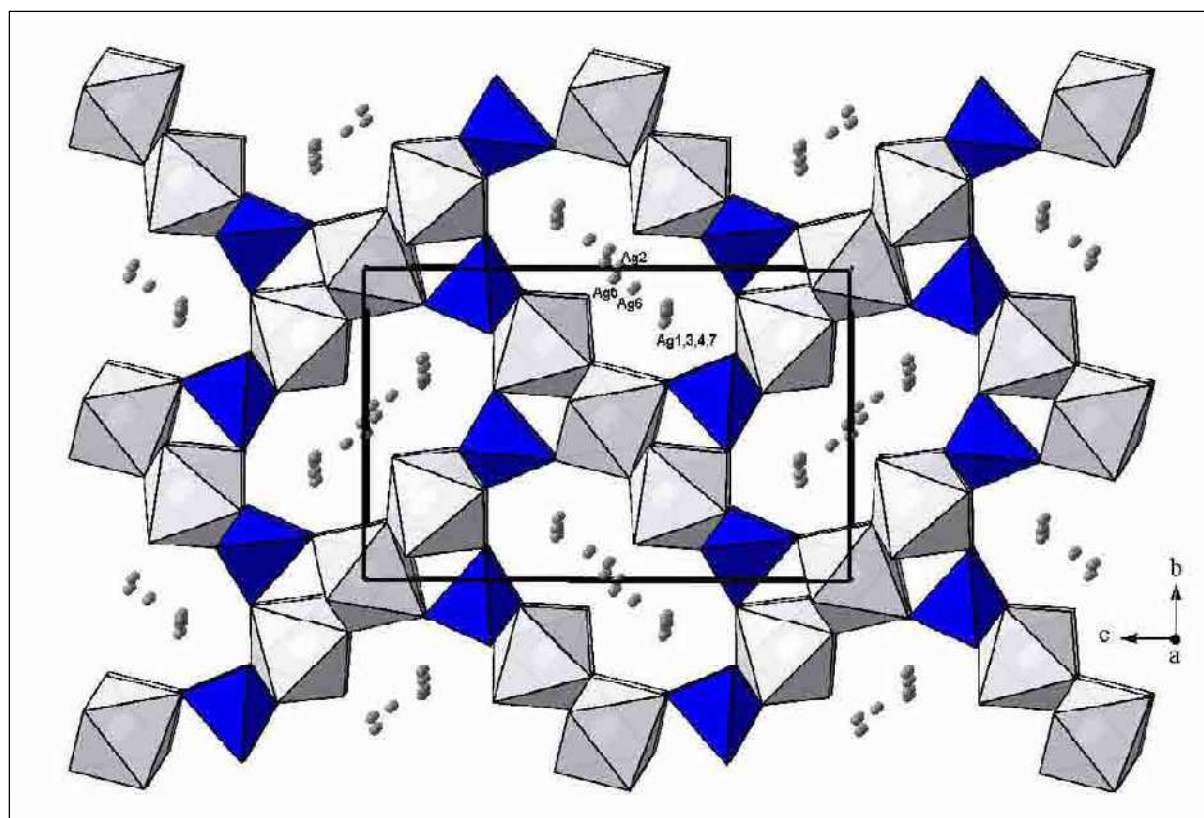


Figure 6 : Projection de la structure de (I) selon [100] [18]

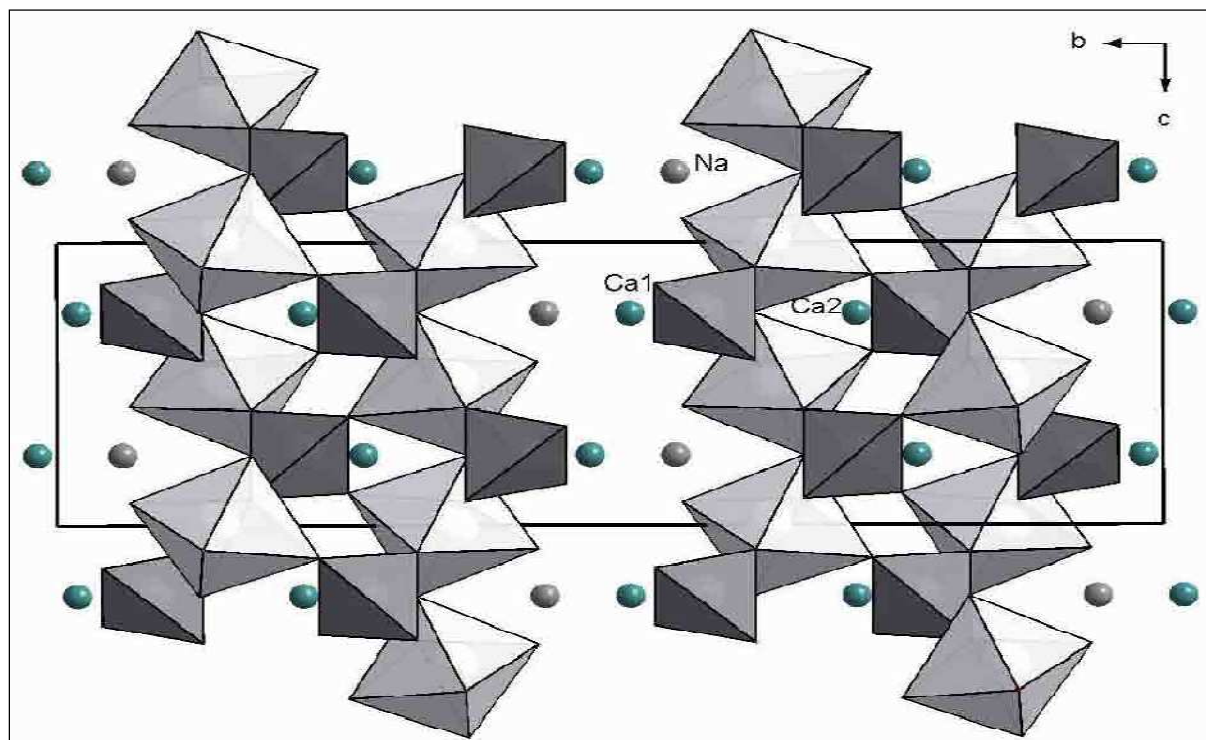


Figure 7 : La structure de (II) vue selon [100] [18]

I / TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RAPPELS THEORIQUES

La préparation de nouveaux matériaux nécessite plusieurs étapes pour arriver progressivement à identifier et caractériser les divers produits obtenus.

I-1- Synthèse:

- Les phases étudiées ont été obtenues par réaction à l'état solide.
- Les produits ont été élaborés à haute température par la méthode de transport en phase vapeur en tube scellé.

I-1-1- Méthode par transport en phase vapeur en tube scellé:

Cette méthode requiert un broyage dans un mortier en agate du mélange réactionnel, après un premier traitement thermique à 400°C pendant quatre heures. Puis, un métal pur et / ou un agent de transport peuvent être ajoutés en quantité adéquate au mélange réactionnel. L'échantillon pulvérulent ainsi obtenu est inséré dans un tube de silice, lequel est scellé sous vide, puis porté à la température de synthèse par petits paliers pour favoriser la réactivité. La vitesse de refroidissement doit être la plus lente possible pour une meilleure cristallogenèse.

Les réactifs utilisés sont répertoriés dans le tableau (I-1).

Tableau I-1 : Réactifs utilisés

Eléments	Réactifs	Pureté	Référence
Arsenic	As ₂ O ₃	99.95-100.05%	MERCK
Phosphore	H(NH ₄) ₂ PO ₄	99.99%	MERCK
Eléments de transition	Nb ₂ O ₅	≥ 99.9%	KOCH-LIGHT LABORATOIRES LTD
	Nb	99.99%	MERCK
	W	99.99%	MERCK
	WO ₃	> 98.0%	MERCK
	MoO ₃	< 99.5%	MERCK
	Mo	99.99%	MERCK
Cations monovalents	K ₂ CO ₃	99.99%	MERCK
Cations bivalents	BaCO ₃	98.5%	MERCK
	MgO	< 97%	MERCK

Le principe de la 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, dont le profil thermique a été préalablement établi. 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.

Le tube scellé est alors placé dans le four (Figure 1-1) entre ces deux zones de température situées à chacune de ces extrémités. L'une considérée comme chaude (Z.C), où se fera 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.

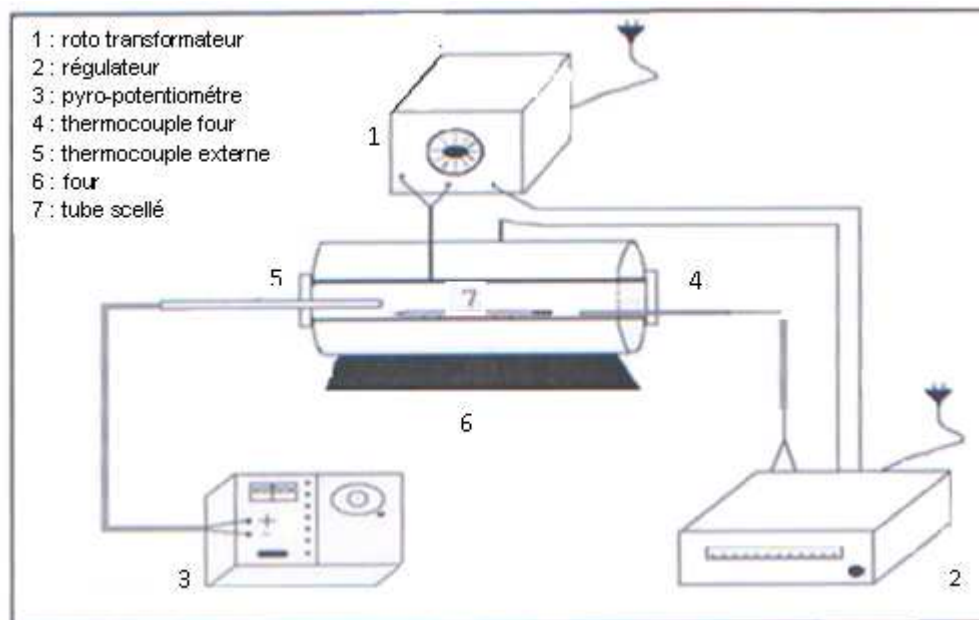


Figure I-1 : Montage d'un four tubulaire pour le transport en phase vapeur.

Le transport du corps solide s'effectue par l'intermédiaire des composés gazeux formés au sein de l'enceinte réactionnelle selon des réactions chimiques qui peuvent être représentées par :



Zone : chaude T_1 Zone : froide T_2

Dans l'ampoule le solide, A(s) maintenu à la température T_1 dans la zone chaude (Z.C) réagit avec la substance gazeuse B(g) pour former les composés C(g) et D(g). Ces différents gaz ne sont pas en équilibre en zone froide (Z.F) et c'est la réaction inverse qui se produit avec la formation du solide A. Le choix de l'agent de transport B est dicté par la (ou les) réaction(s) mise(s) en jeu.

Les avantages de ce type de réactions sont :

- Les produits déposés se présentent souvent sous forme de monocristaux.
- Les températures T_1 et T_2 de la zone chaude et de la zone froide sont inférieures à celles que nécessiterait un transport physique comme l'évaporation.
- Le rendement de la réaction est appréciable.

Les inconvénients sont :

- L'incertitude des conditions thermodynamiques qui rend délicate la prévision des conditions de transport.
- La difficulté de gérer les paramètres de synthèses comme la pression.
- Le nombre important d'essais à réaliser.

I-2- Analyse et caractérisations :

I-2-1-Etude sur poudres :

I-2-1-1- Analyse physico-chimique :

L'analyse chimique a été effectuée sur un microscope électronique à balayage de type GIEOL-JSM6360LV équipé d'un analyseur EDS. L'analyse de composition élémentaire est réalisée pour une tension accélératrice de 10kV

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et forment un volume d'interaction appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques.

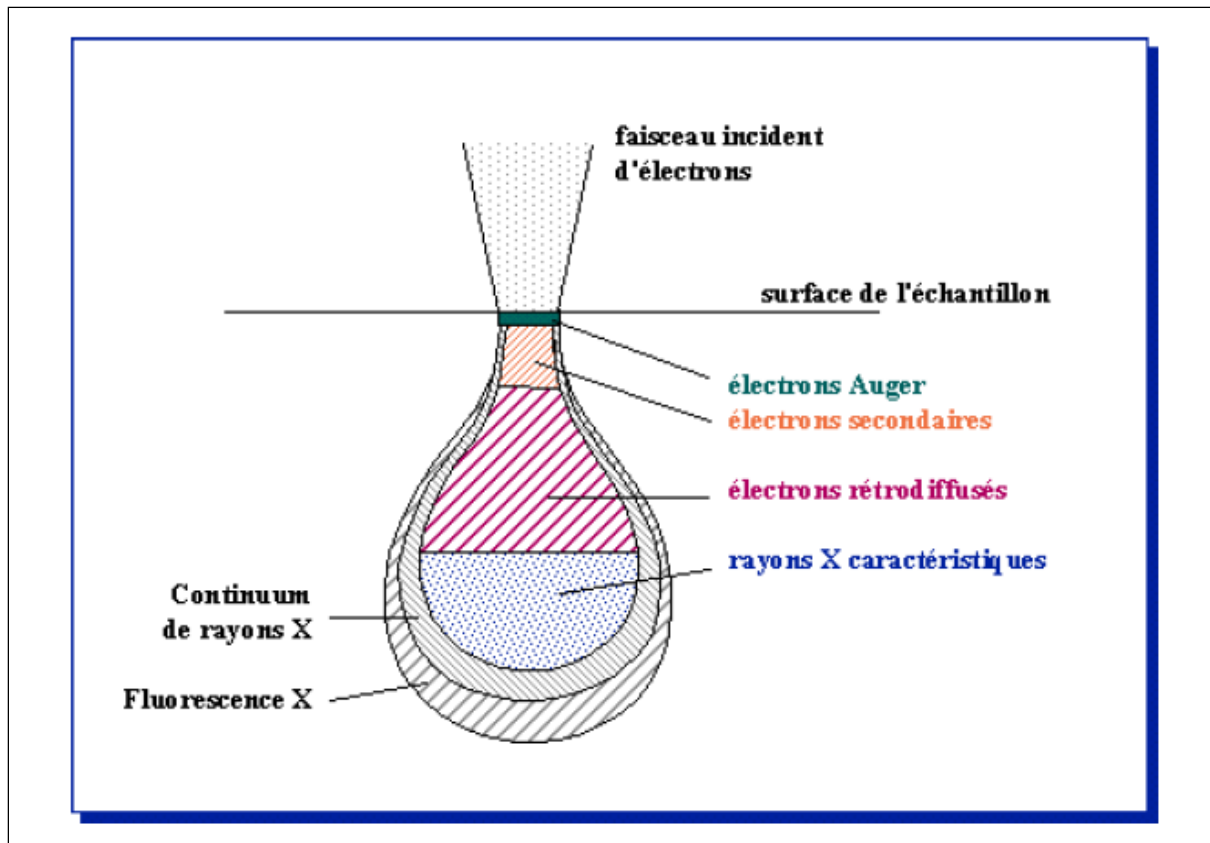


Figure I-2: Mécanisme d'analyse physico-chimique de la microscopie électronique à balayage

Pour l'observation de nos échantillons, nous utilisons la détection des électrons secondaires. En effet, de part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface ($<10\text{nm}$) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires émis et donc collectés par le détecteur. Donc le contraste de l'image va surtout être donné par relief de l'échantillon mais il est également possible d'observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques entre les différentes composantes de l'échantillon. Cette image de contraste chimique est obtenue en utilisant les électrons rétrodiffusés, c'est-à-dire les électrons du faisceau primaire qui sont renvoyés (diffusion élastique) par les noyaux des atomes constituant l'échantillon à analyser.

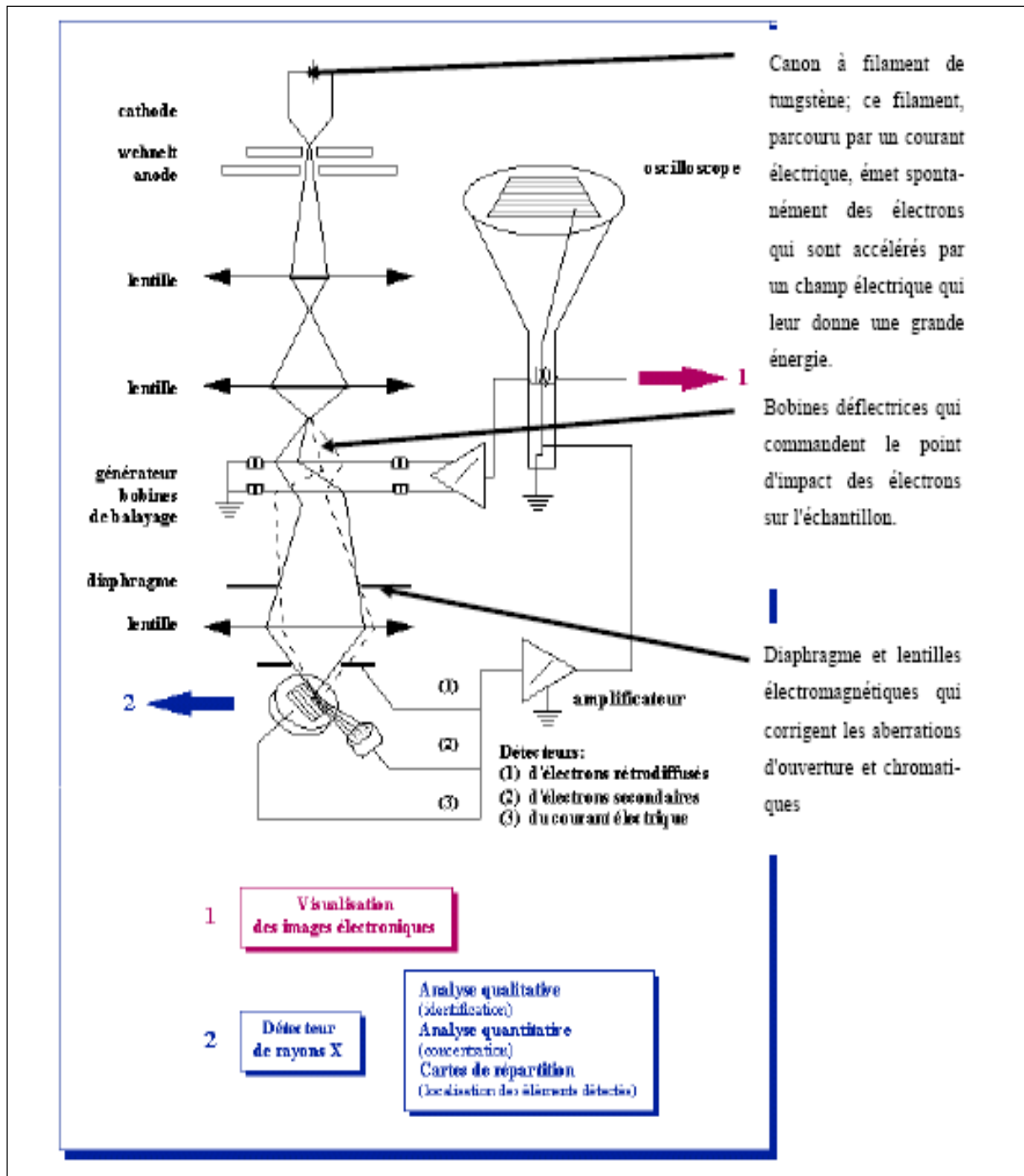


Figure I-3: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

I-2-1-2- Analyse par DRX :

I-2-1-2-1-Analyse par diffraction des rayons X par la poudre (DRX) :

Nous avons utilisé pour la caractérisation par diffraction des rayons X, le diffractomètre de type BRUKER D8-ADVANCE, dans les conditions expérimentales suivantes :

- Longueur d'onde : $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54184\text{Å}$
- Balayage angulaire : $\theta=41.5$

Préparation des échantillons :

La poudre est déposée sur un porte-échantillon garantissant l'obtention d'une surface de poudre plane. Le porte-échantillon est ensuite placé sur la platine de goniomètre. Chaque point du diagramme correspond à une acquisition de 2 secondes pendant laquelle le porte échantillon effectue un tour sur lui-même afin d'éviter toute incidence de l'orientation de la poudre lors de sa mise en place dans le porte échantillon.

Pour la caractérisation des composés cristallins, des échantillons d'une surface d'environ un centimètre carré et d'une épaisseur inférieure à deux millimètres sont prélevés sur les plaques.

I-2-1-3-Mesures de densité :

I-2-1-3-1- Densité expérimentale :

Mesure de densité par pycnométrie :

Le principe de la méthode est simple, on pèse une masse m_s d'un produit solide et sec et on mesure son volume V . Sa masse volumique (encore appelée densité) est le rapport :

$$\rho = m_s / V$$

Pour déterminer le volume V on se sert :

- D'un bain-marie thermostaté à 25°C, d'un pycnomètre portant un trait de jauge et surmonté d'un thermomètre permettant le contrôle de la température. Cette dernière doit être constante lors de la manipulation et égale à celle du bain-marie.
- D'un liquide volatil et inerte vis à vis du produit à étudier tel que CCl_4 . Les mesures sont effectuées en deux étapes.

1^{ère} étape :

Le pycnomètre rempli de liquide, est plongé dans le bain-marie jusqu'à ce que le thermomètre indique la température de 25°C. On retire le pycnomètre du bain-marie et on l'essuie. Lorsque le niveau du liquide arrive au trait de jauge, on déclenche le chronomètre. A l'aide d'une balance de précision on note la masse m_1 (t) du pycnomètre contenant le liquide qui se volatilise, à des intervalles de temps réguliers pendant quelques minutes.

2^{eme} étape :

On pèse une masse m_s de produit qu'on introduit dans le pycnomètre à moitié rempli de liquide. La poudre peut renfermer des bulles d'air. Pour cela, un dégazage d'environ une demi-heure est nécessaire pour une bonne précision de la mesure.

Après le dégazage, on rajoute du liquide dans le pycnomètre, et on le met dans le bain thermostaté. En suivant la même procédure que précédemment, on pèse la masse $m_2(t)$.

Le tracé des courbes $m_1(t)$ et $m_2(t)$ nous permet par extrapolation de déterminer les masses m_1 et m_2 au temps t égal à zéro.

Si V est le volume de liquide déplacé par le solide. On a :

$$m_1 = m_2 + \rho V - m_s$$

ρ : masse volumique du solvant.

$$\rho_{CCl_4} = 1.59 \text{ g/cm}^3$$

$$V = \frac{m_1 - m_2 + m_s}{\rho_{CCl_4}}$$

Si ρ est la densité du solide

$$\rho = \frac{m_s}{V} = \frac{m_s \rho_{CCl_4}}{m_1 - m_2 + m_s}$$

$$\boxed{\rho = \frac{m_s \rho}{m_1 - m_2 + m_s}}$$

m_1 : masse du liquide seul.

m_2 : masse du liquide + solide.

m_s : masse du solide, $m_s \approx 1 \text{ g}$

I-2-1-3-2- Densité théorique:

La densité théorique est donnée par la formule:

$$\rho_{th} = \frac{Z \cdot M}{N \cdot V}$$

M : masse du groupement formulaire.

Z : nombre de groupement formulaire par maille

N : nombre d'Avogadro

V : volume de la maille

I-2-1-4-Mesures électriques:

I-2-1-4-1-Mesures de la conductivité :

La conductivité électrique du matériau est déterminée par la mesure de la résistance R en fonction de la température dans le domaine 300 – 660 K, d'un échantillon mis sous forme de pastille frittée de surface S (mm²) et d'épaisseur d (mm), au moyen du dispositif de la figure (I-5) suivante :

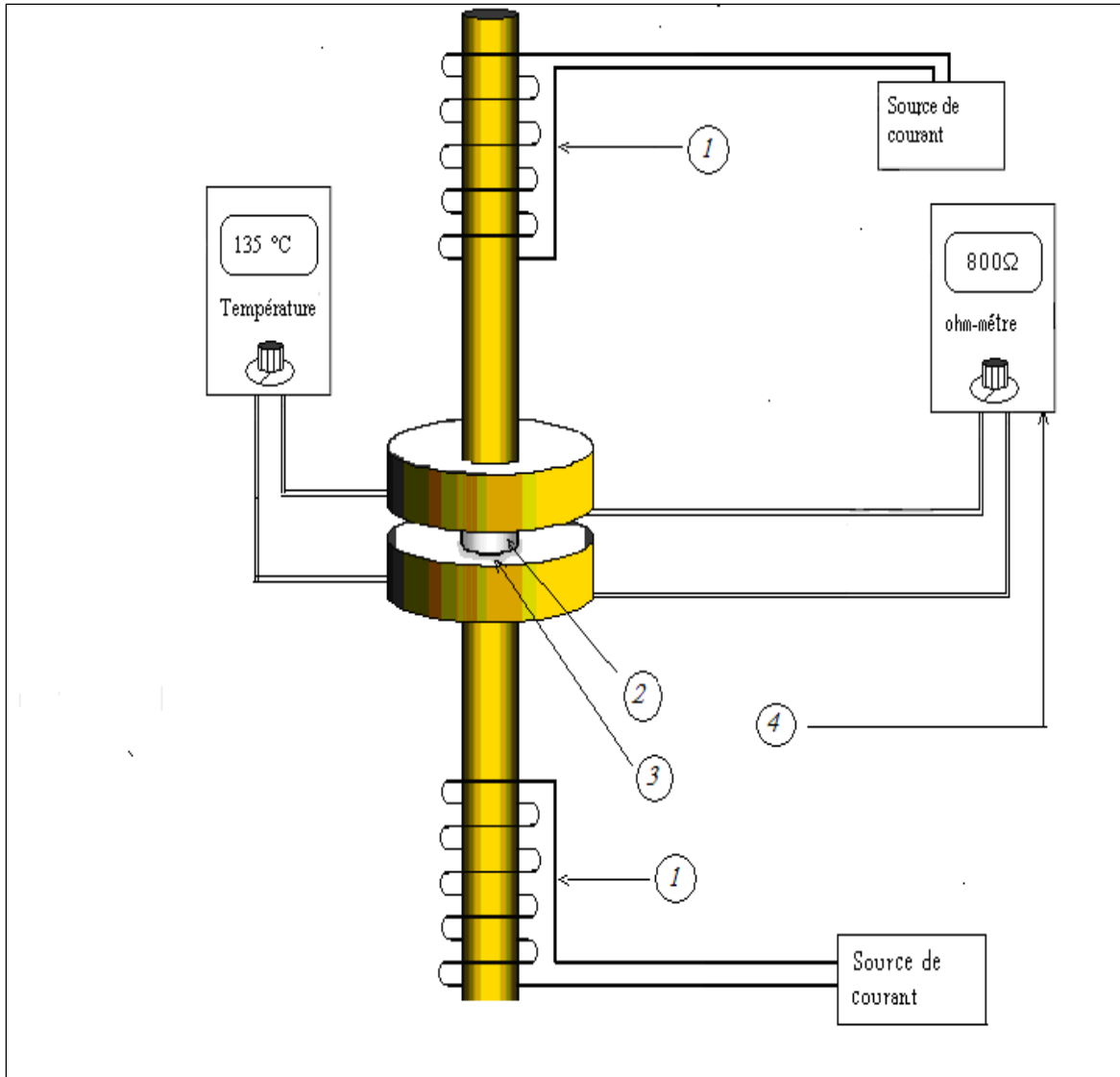


Figure I-4 : Dispositif de mesures des résistances en fonction de la température

- 1 : résistances de chauffage
- 2 : échantillon sous forme de pastille
- 3 : laque d'argent pour assurer le contact
- 4 : Ohm-mètre type Pro labo CD6N

❖ La mesure de la variation de la conductivité électrique en fonction de la température nous renseigne sur le comportement semi-conducteur du composé étudié. La conductivité électrique σ est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \text{ avec } \rho = R \frac{S}{l}$$

Où :

R : résistance de la pastille.

S : surface de la pastille ($S = \pi r^2$), r est le rayon de la pastille.

l : épaisseur de la pastille.

I-2-1-4-2-Pouvoir thermoélectrique :

Le dispositif de la figure I-5, permet de mesurer le pouvoir thermoélectrique S défini

comme suit :
$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

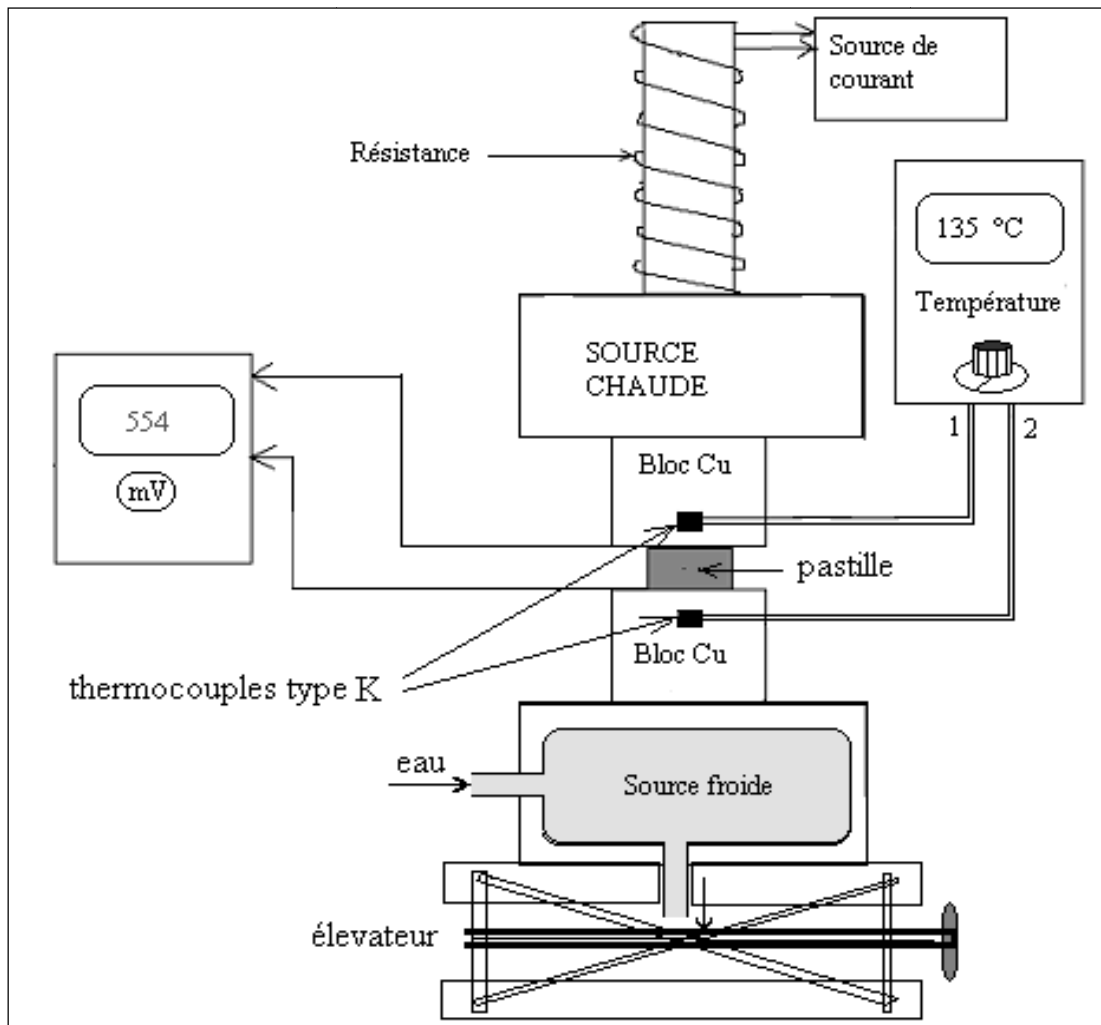


Figure I-5 : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température

L'échantillon mis sous forme de pastille frittée est serré entre les deux blocs de cuivre portés à des températures différentes. La différence de potentiel ΔV créée aux bornes de la pastille (effet Seebeck) est mesurée en fonction du gradient de la température ΔT .

- ❖ La mesure de S nous renseigne sur la nature des porteurs de charges.

I-2-1-5- Mesures électrochimiques :

Elaboration de l'électrode de travail :

Avant l'élaboration des pastilles les matériaux doivent montrer une stabilité chimique dans le milieu à étudier. L'électrode de travail est constituée de pastille frittée sous vide. Le contact ohmique de la pastille est assuré avec un fil en cuivre grâce à une soudure à l'étain sur la laque d'argent déposée sur la face interne de la pastille. Celle-ci est enrobée dans un tube en verre avec de la résine époxy de sorte que seule la face externe soit en contact avec l'électrolyte.

I-2-1-5-a-Mesures de la capacitance à fréquence fixe (Mott-Schottky) :

Les trois électrodes (Electrode de platine, électrode au calomel saturé et électrode de travail) sont immergées dans une solution KOH 0.5M. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiel Voltalab PGZ301. Une fréquence fixe de 10KHz est appliquée avec un incrément de 4mV.

➤ Description du dispositif expérimental de l'étude électrochimique:

Les propriétés électrochimiques sont nécessaires pour déterminer le type de semi-conduction (p ou n) et le potentiel de la bande plate V_{bp} . Pour cela, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes : une électrode de travail (ET), une électrode au calomel saturé (ECS, $E_{red} = +0.246V/ENH$) et une contre électrode de platine CE de surface $1cm^2$. Les trois électrodes sont immergées dans une solution basique (KOH 0.5M). Le montage expérimental est représenté en figure (I-6).

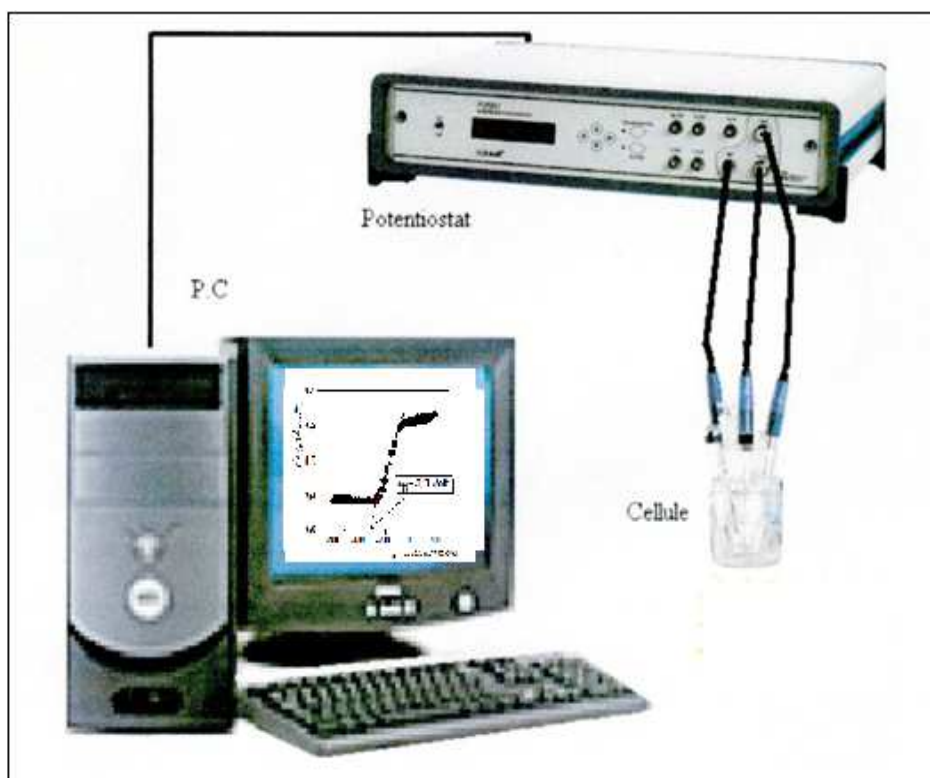
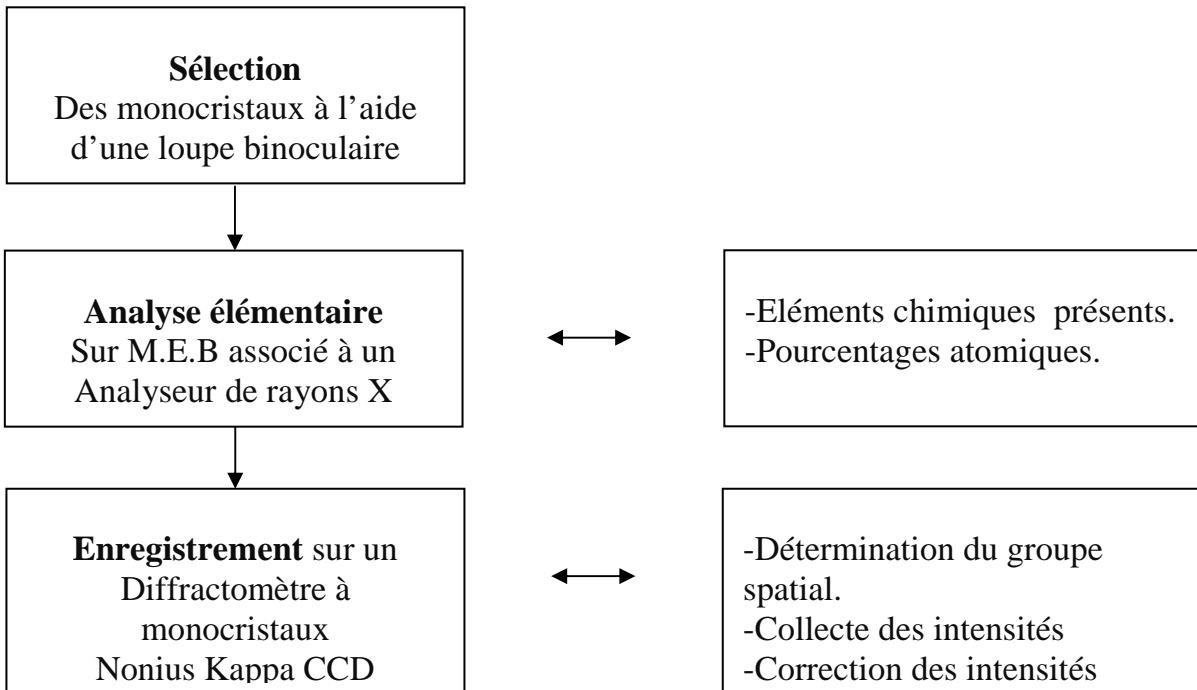


Figure I-6 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique

I-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 I.2 : Différentes opérations préliminaires pour une détermination éventuelle de structure



I-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.

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 (A_i) et en poids (W_i).

I-2-2-2- Etude radiocristallographique sur monocristal :

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/- Enregistrement des données sur diffractomètre automatique:

L'enregistrement des données pour la résolution structurale sur monocristal a été effectué sur le diffractomètre automatique Kappa- CCD de l'université de Brest [32].

Ces données constituent l'ensemble de départ de la résolution structurale contenant les intensités mesurées, indexées dans le groupe spatial retenu, et traitées en deux séquences :

- La collecte des données
- La réduction des données

c/- Résolution structurale :

Etablir la structure cristalline d'un composé revient à déterminer la position des atomes ou des ions contenus dans la maille, donc à étudier la répartition des maxima de la densité électronique en tout point :

$$\rho(x, y, z)$$

à l'intérieur du volume unitaire.

Cette densité électronique est donnée par la triple série de Fourier :

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

V : Volume de la maille unitaire.

F_{hkl} : Facteur de structure, c'est à dire l'amplitude diffractée par le cristal dans la direction hkl

x, y, z : coordonnées des atomes.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

L'expérience donne les intensités diffractées :

$$I = |F_{hkl}|^2 \qquad I_{hkl} = F_{hkl} * F_{hkl}^*$$

L'affinement de la structure a été effectué en utilisant la méthode des moindres carrée [33].

II / SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX ARSENIATES

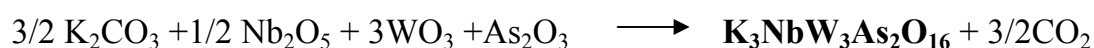
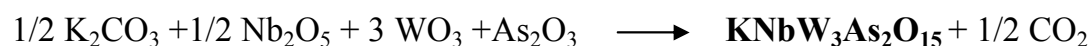
II-1- Synthèse des poudres :

Les phases de compositions nominales $\text{KNbW}_3\text{As}_2\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$ et $\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$ ont été synthétisées par voie sèche dans un tube scellé.

II-1-1- Synthèse par le transport en phase vapeur en tube scellé :

Ces composés ont été élaborés par réaction à l'état solide à partir d'un mélange d'oxydes en proportions stœchiométriques de K_2CO_3 , Nb_2O_5 et WO_3 . Le mélange est finement broyé dans un mortier en agate puis préchauffé à 400°C pendant 4 heures dans des creusets en platine en vue de la décomposition de CO_2 . Lorsque la perte de masse théorique est atteinte, une quantité adéquate de trioxyde d'arsenic (As_2O_3) est ajoutée, mélangée et broyée puis insérer le mélange pulvérulent dans un tube de silice scellé sous vide. Le mélange est ensuite placé dans un four tubulaire chauffé graduellement entre des températures variant entre 400 et 700°C pendant quelques jours.

Le schéma réactionnel est résumé par les équations suivantes :



Les conditions de synthèses sont données dans le tableau (II-1).

Tableau II-1 : Conditions de synthèse

Compositions nominales	Conditions de synthèse		Aspect
	Température (°C)	Temps de réactions	
$\text{KNbW}_3\text{As}_2\text{O}_{15}$	650	7 jours	Poudre noire
$\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$	700	6 jours	Poudre noire
$\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$	600	5 jours	Poudre grise

II-1-2-1-Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'image a été acquise sur un échantillon de la phase $\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$.

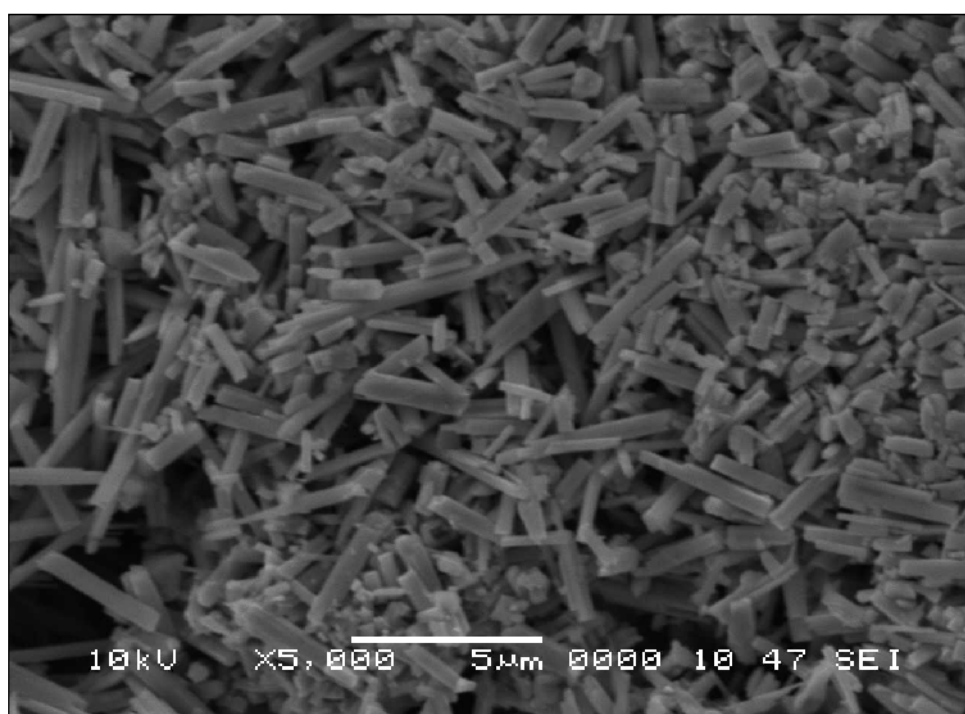


Figure II-1 : Imagerie par microscopie électronique à balayage pour $\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$

- ❖ Les bâtonnets présentent une forme parallélépipédique.

Les figures (II-2a), (II-2b) et (II-2c) respectivement montrent la présence d'éléments chimiques de départ. C'est une analyse semi-quantitative.

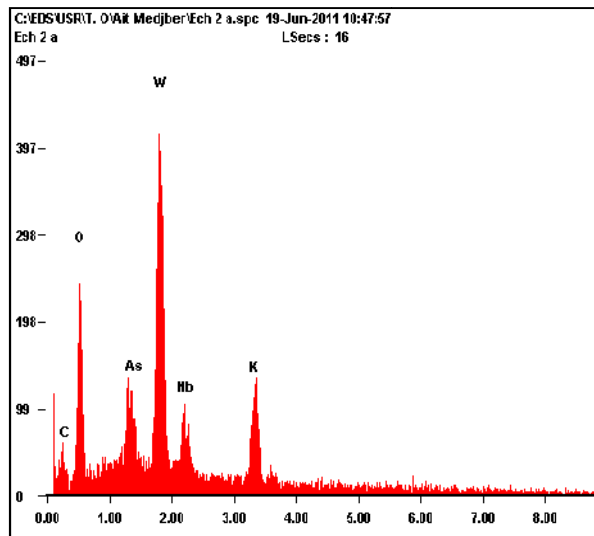
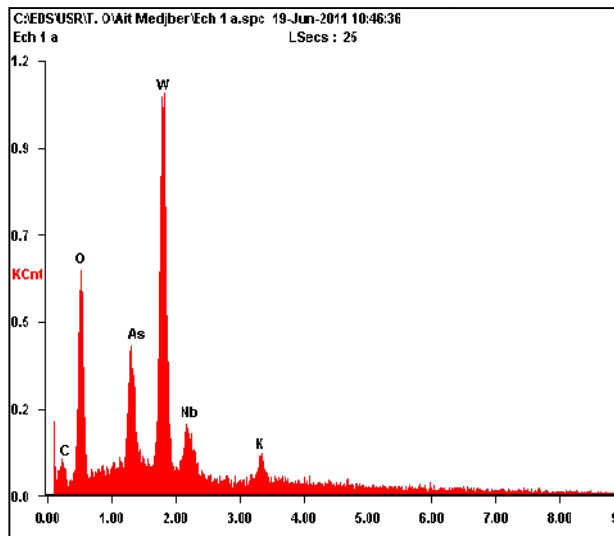


Figure II-1a : Spectre EDS de KNbW₃As₂O₁₅

Figure II-1b : Spectre EDS de K₃NbW₃As₂O₁₆

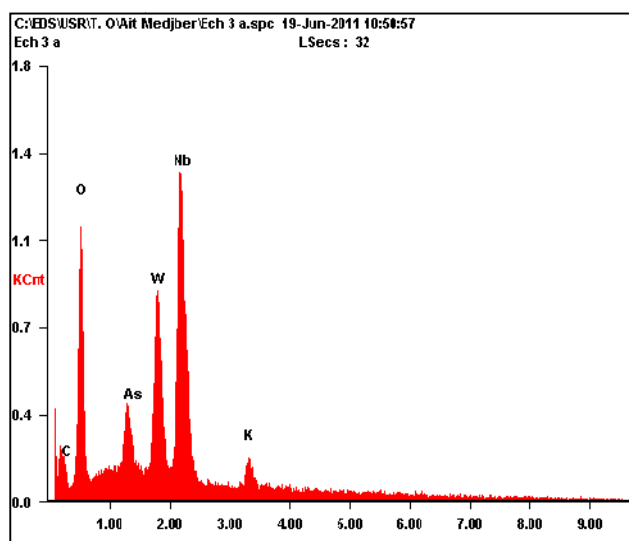


Figure II-1c : Spectre EDS de KNb₄WAs₃O₁₈

Le tableau (II-2) résume les résultats de microanalyse par EDS pour les composés arséniates.

Tableau II-2 : Les résultats de la microanalyse par EDS.

La phase		O	W	Nb	As	K
KNbW ₃ As ₂ O ₁₅	W _t %	19.52	58.34	07.11	08.55	03.39
	A _t %	58.89	15.31	03.69	05.50	04.18
K ₃ NbW ₃ As ₂ O ₁₆	W _t %	20.19	54.21	08.46	05.24	11.27
	A _t %	61.33	14.33	04.43	03.40	14.00
KNb ₄ WAs ₃ O ₁₈	W _t %	25.58	25.12	37.10	04.55	03.53
	A _t %	60.84	05.20	15.19	02.31	03.44

W_t : Pourcentage massique.

A_t : Pourcentage atomique.

Le résultat de microanalyse par EDS a confirmé la présence de tous les éléments (K, W, Nb, As, O) pour les poudres polycristalines.

II-1-2-2-Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

L'enregistrement des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8-ADVANCE, en utilisant la raie K α_1 d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction (Figure II-3) ont été enregistrés entre 5 et 88 degrés en 2θ avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 30 s /pas.

Les diffractogrammes obtenus montrent que KNbW₃As₂O₁₅, K₃NbW₃As₂O₁₆ et KNb₄WAs₃O₁₈ sont isotopes de K₃Nb₃WAs₂O₁₅ [34], K₃Nb₃WP₂O₁₇ [35] et KNb₄WP₃O₂₁ [36] respectivement.

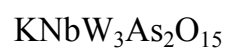
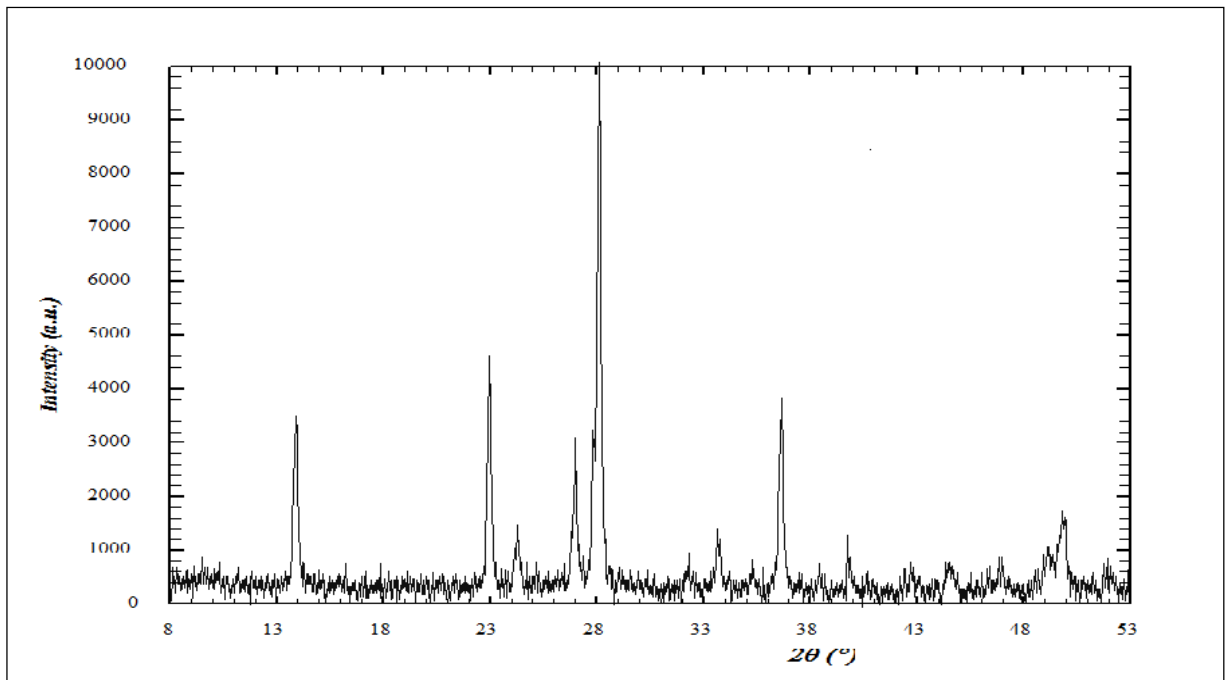
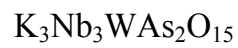
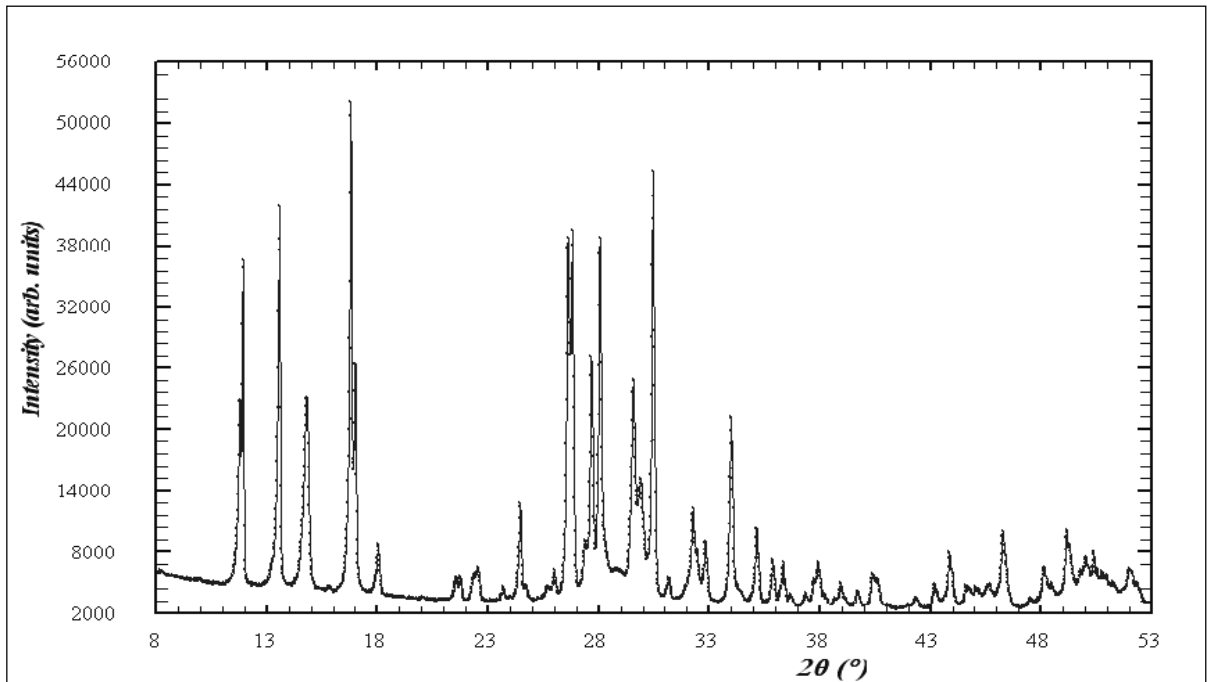


Figure II-2-1 : Diffractogramme de phase $KNbW_3As_2O_{15}$ isotype de $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$

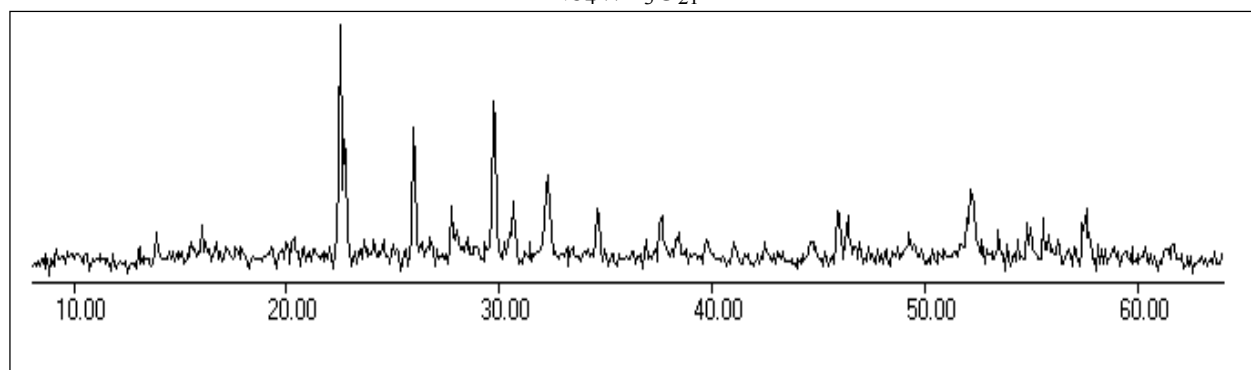
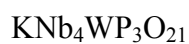
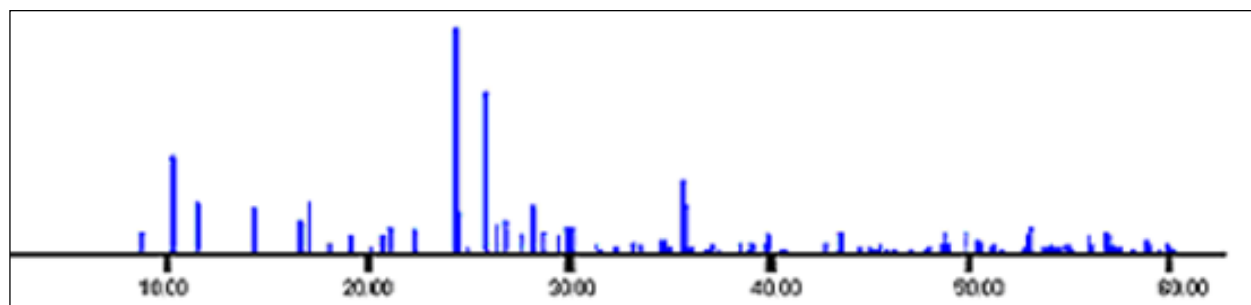
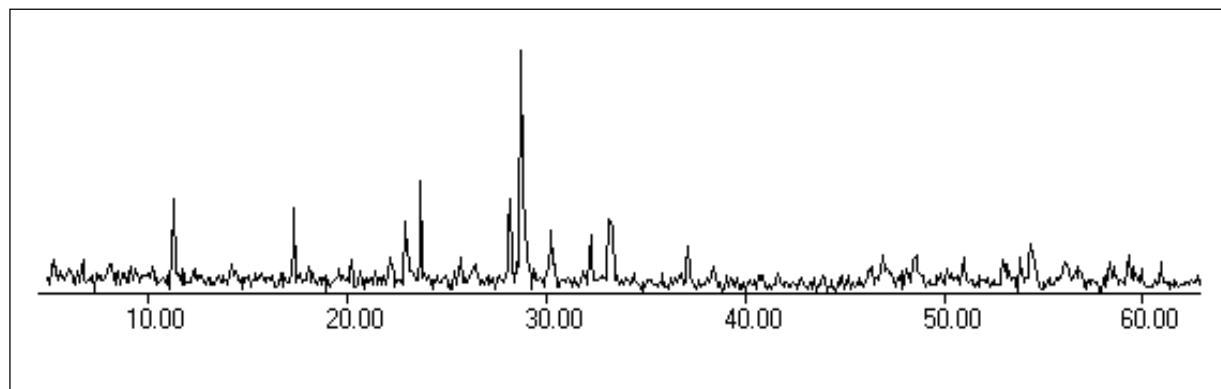
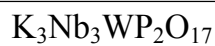
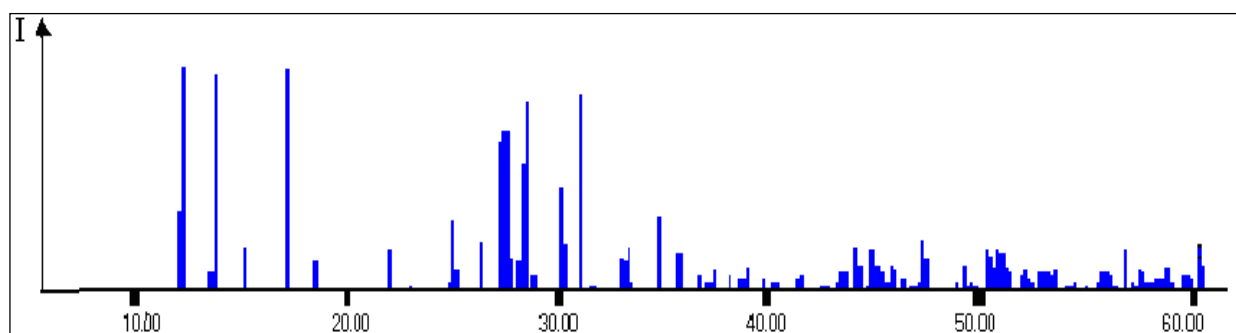


Figure II-2-2 : Diffractogrammes des composés arséniate

Les paramètres cristallins déterminés à partir des diffractogrammes de poudre sont affinés à l'aide des programmes appropriés Celref [37], Checkcell [38]. Ce dernier a pour objet de vérifier le groupe d'espace.

Tableau II-2 : Caractéristiques radiocristallographiques

Compositions nominales	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	GS	R
K ₃ Nb ₃ WAs ₂ O ₁₅ [34]	14.689(4)	14.513(4)	7.159(7)	1526.166	Pnma	0.0019
KNbW ₃ As ₂ O ₁₅	14.700(0)	14.515(9)	7.153(5)	1526.442	Pnma	0.0430
K ₃ Nb ₃ WP ₂ O ₁₇ [35]	14.667(2)	14.508(3)	7.179(1)	1527.600	Pnma	0.0540
K ₃ NbW ₃ As ₂ O ₁₆	14.672(7)	14.504(8)	7.175(1)	1527.038	Pnma	0.0378
KNb ₄ WP ₃ O ₂₁ [36]	15.538(1)	10.401(8)	10.408(9)	1682.100	Pbam	0.0300
KNb ₄ WAs ₃ O ₁₈	15.537(8)	10.400(2)	10.415(8)	1683.140	Pbam	0.0415

R : facteur de reliabilité.

II-1-2-3-Mesures de densité par pycnométrie :

Les mesures de densité de trois échantillons polycristallins de compositions nominales $\text{KNbW}_3\text{As}_2\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$ et $\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$ ont été effectuées par pycnométrie à 25°C dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 (voir chapitre I).

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

Des masses de $m_s=0.2956$ g, $m_s=0.2303$ g et $m_s=0.2230$ g ont été prélevées sur les composés synthétisés, $\text{KNbW}_3\text{As}_2\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$ et $\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$ respectivement.

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

- ❖ Le pycnomètre rempli de solvant inerte (CCl_4).
- ❖ Le pycnomètre contenant le solide et rempli du solvant.

Les deux masses obtenues pour les trois échantillons $m_1(t)$ (masse du pycnomètre rempli de solvant) et $m_2(t)$ (masse du pycnomètre contenant le solide et rempli du solvant) sont représentées en fonction du temps (Figure II-2). 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 :

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

Avec :

m_s : masse du solide

d' : densité du solvant utilisé qui est CCl_4 : $d'= 1.59$

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

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

Ces densités mesurées sont comparées à celles calculées par la relation :

$$d = \frac{Z M}{N V}$$

Avec : M : masse du groupement formulaire.

Z : nombre de groupement formulaire par maille.

N : nombre d'Avogadro.

V : volume de la maille.

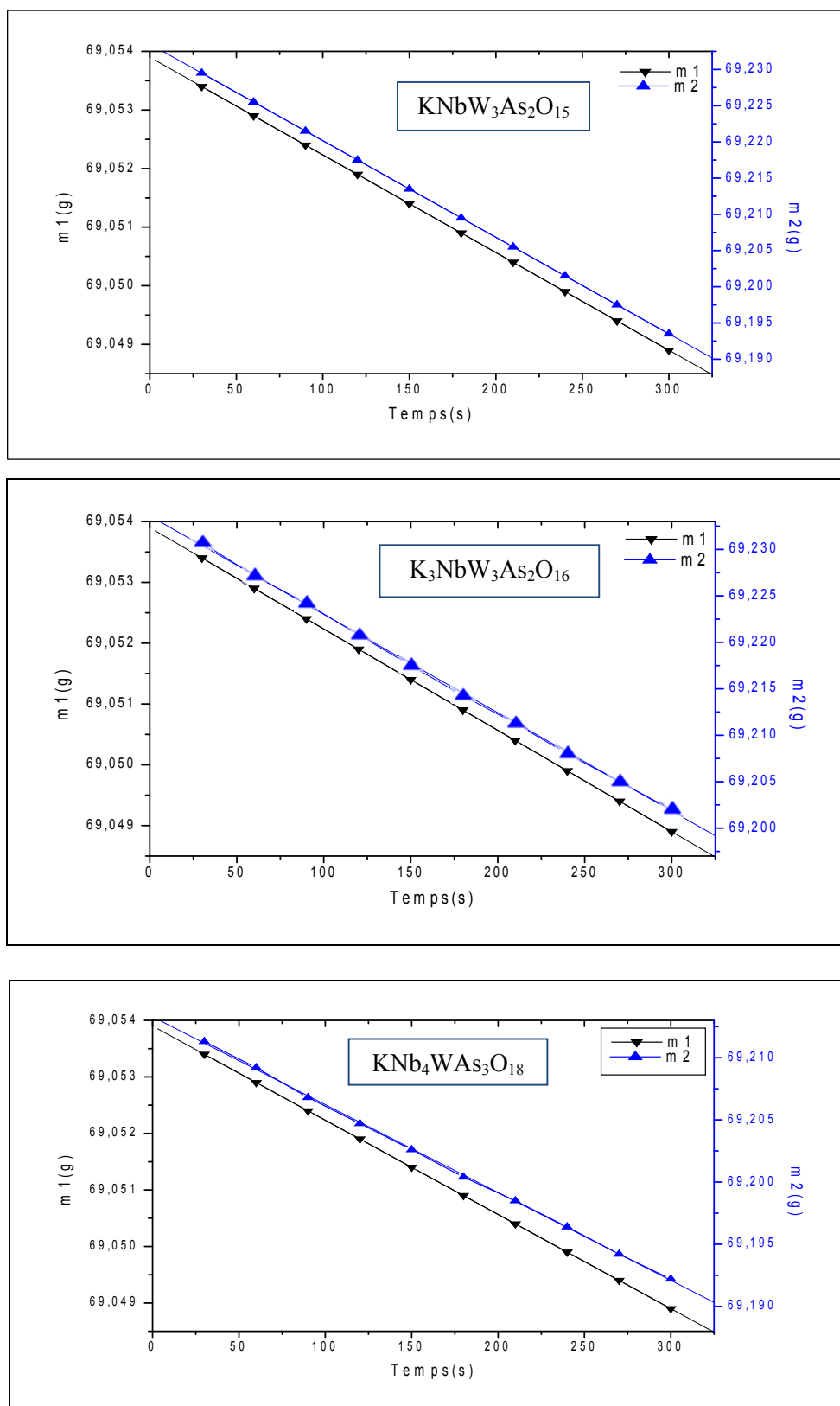


Figure II-3 : Mesures de densité du $\text{KNbW}_3\text{As}_2\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$ et $\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$

Le tableau ci-dessous regroupe les densités calculées et mesurées des phases isolées.

Tableau II-3 : Mesures de densité par pycnométrie des composés arséniate

Compositions	Densité calculée	Densité mesurée	Δd	$\Delta d/d(\%)$
$\text{KNbW}_3\text{As}_2\text{O}_{15}$	4.67	4.50	0.07	1.49
$\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$	5.07	5.16	0.09	1.77
$\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$	4.36	4.28	0.08	1.83

L'examen du tableau indique que les densités obtenues par pycnométrie sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées.

II-1-2-4-Mesures électriques :

Afin d'étudier le type de comportement des phases $\text{KNbW}_3\text{As}_2\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$ et $\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$ nous avons utilisé la loi d'Arrhenius (équation (A)) couramment appliquée aux matériaux semi conducteurs :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_\sigma}{KT}\right) \quad (\text{A})$$

k : constante de Boltzmann ($K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T : température absolue en K

La linéarisation de l'équation d'Arrhenius est :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + \left(\frac{10^3}{T}\right) \left(\frac{-\Delta E_\sigma}{10^3 R}\right) \quad (\text{B})$$

Avec :

R : constant des gaz parfaits ($8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

σ_0 : une constante.

D'après l'équation (B), l'évolution de la fonction logarithmique de la conductivité σ en fonction de l'inverse de la température ($10^3/T$) est linéaire.

Les courbes de la figure (II-5) confirment expérimentalement cette constatation.

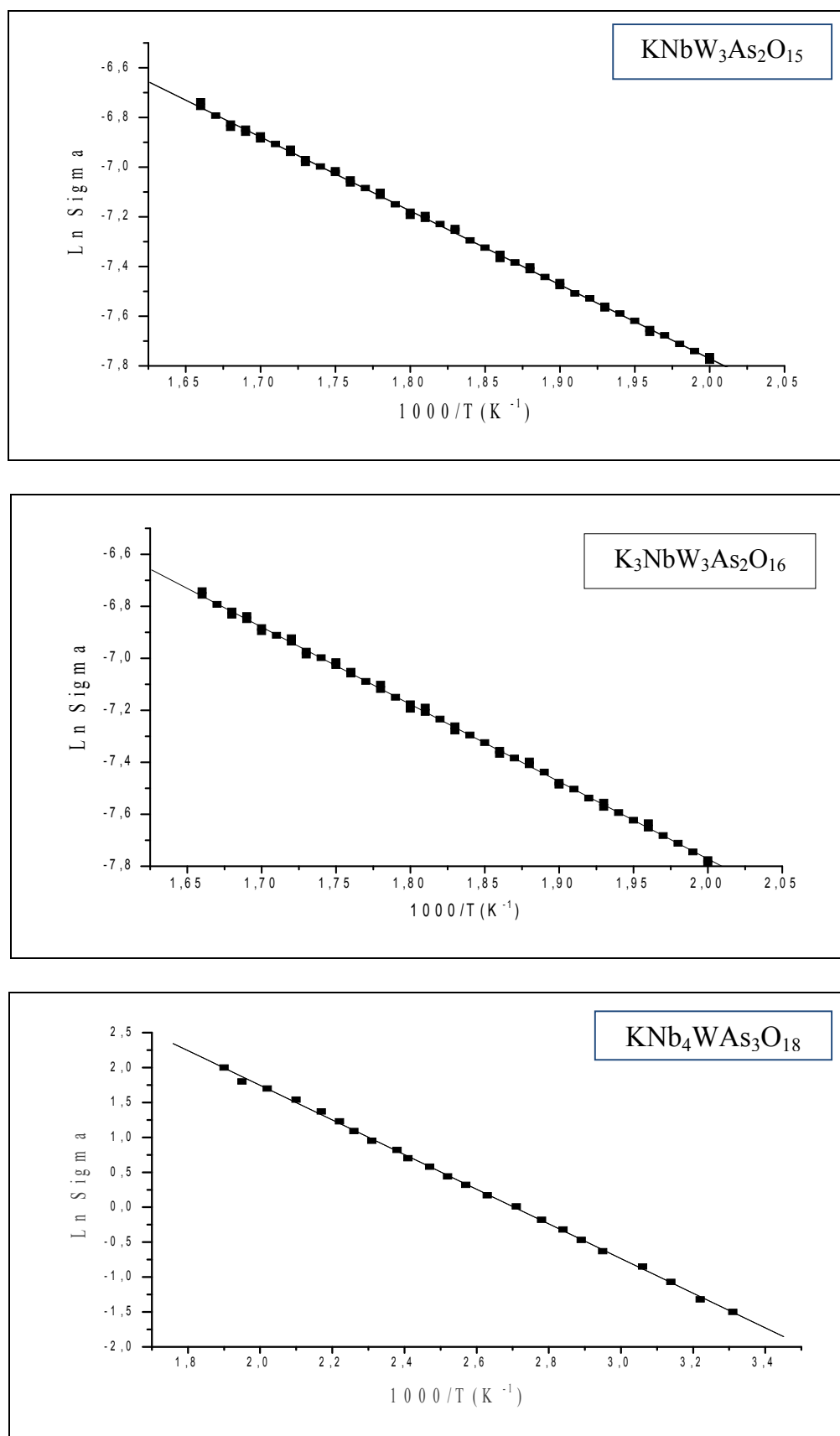


Figure II-4 : Evolution de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ des composés $\text{KNbW}_3\text{As}_2\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$ et $\text{KNb}_4\text{WAs}_3\text{O}_{18}$.

Les résultats obtenus par les tracés des courbes $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ sont répertoriés dans le tableau suivant.

Tableau II-4 : Paramètres électriques des phases étudiées

Compositions	$\sigma_0 (\Omega.cm)^{-1}$	ΔE_σ (eV)
$KNbW_3As_2O_{15}$	0.26	0.17
$K_3NbW_3As_2O_{16}$	0.16	0.25
$KNb_4WAs_3O_{18}$	8.18×10^2	0.21

II-1-3-Résultats et discussions :

L'étude menée dans le système « A-Nb-W-M'-O » (A : K et M' : As) a permis d'isoler trois composés arséniate $KNbW_3As_2O_{15}$, $K_3NbW_3As_2O_{16}$ et $KNb_4WAs_3O_{18}$ et de montrer leurs isotopies attendues à $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$ [34], $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ [35] et $KNb_4WP_3O_{21}$ [36] respectivement.

Dans le cas d'une substitution du phosphore par de l'arsenic, l'évolution de volume de la maille cristalline n'est pas seulement liée au taux de l'arsenic et de l'influence de sa coordinance relative aux sites occupés ; les distances As—O varient de 1.61 à 2.07 Å selon qu'il est en site tétraédrique, pyramidal ou octaédrique [10, 39-41], mais elle est due aussi à l'agencement des polyèdres dans la charpente [42].

La conductivité dans ces composés suit la loi d'Arrhenius comme le montre le tracé de la variation logarithmique de la conductivité en fonction de la température, qui obéit à la loi classique de l'activité thermique d'un comportement semi-conducteur, la pente de ces droites évalue la valeur de l'énergie d'activation de ces phases.

III- SUBSTITUTION SUR LES SITES DE NIOBIUM DANS LE PHOSPHATE $K_3Nb_3WP_2O_{17}$

III-1-Rappels structuraux sur les composés de formule $A_3Nb_3WP_2O_{17}$:

Les composés de formulation $A_3Nb_3WP_2O_{17}$ ont été déterminés par D. Mezaoui et collaborateurs [43].

III-1-1- Les composés $A_3Nb_3WP_2O_{17}$

La structure $A_3Nb_3WP_2O_{17}$ est formée d'octaèdres MO_6 ($M = Nb + W$) et de tétraèdres PO_4 liés par les sommets délimitant des tunnels entrecroisés pouvant accueillir des ions dont le rayon varie de 1.45 Å dans le cas de K^+ à 1.75 Å dans le cas de Cs^+ . Cette structure est construite d'octaèdres MO_6 liés par les sommets formant des chaînes infinies $[MO_3]_{\infty}$ selon l'axe c (Figure III-1a). Ces chaînes sont placées de façon similaire, elles sont écartées d'environ 7.2 Å selon l'axe b .

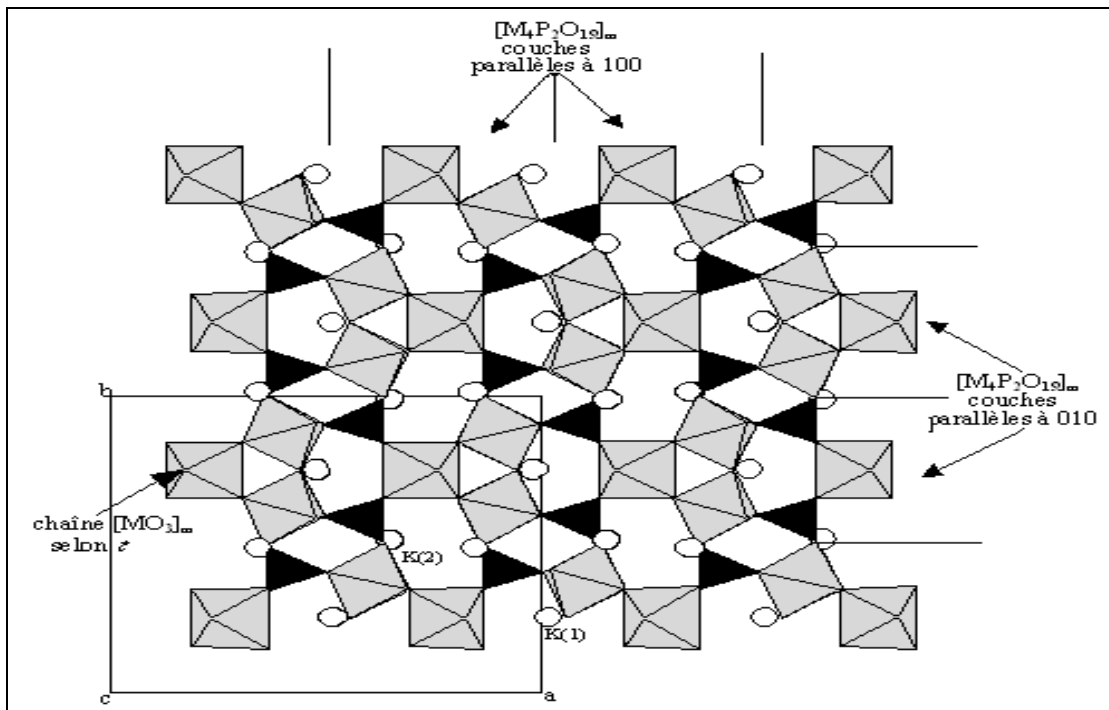


Figure III-1a : Projection de la structure $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ selon l'axe \vec{c} [35].

Dans cette charpente les chaînes interconnectées par les unités $[M_4P_2O_{19}]_{\infty}$ sont formées par un octaèdre MO_6 ($M = Nb + W$) et un tétraèdre PO_4 reliés par les sommets (Figure III-1b).

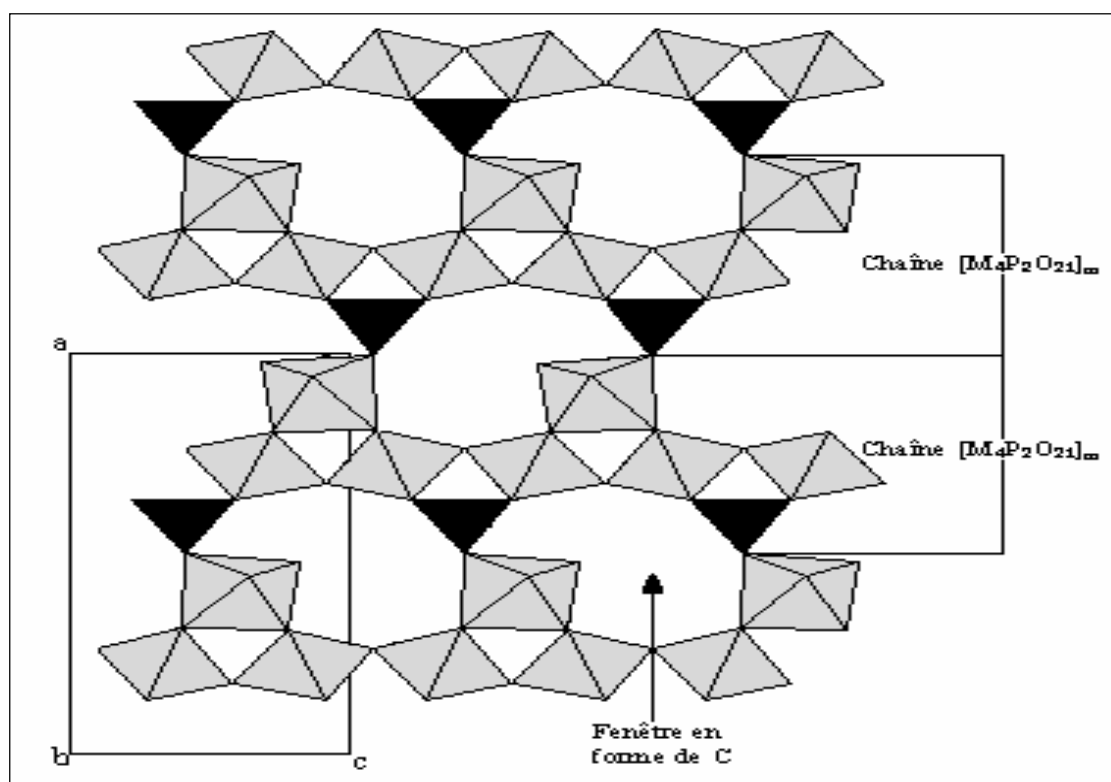


Figure. III-1b : Projection de la couche $[M_4P_2O_{19}]_{\infty}$ [43].

La taille des cages et des tunnels dans cette structure est un facteur potentiel pour l'insertion de cations plus gros que le potassium.

III-2- Les composés $K_3Mo_3WP_2O_{17}$ et $K_3MoW_3P_2O_{17}$:

La substitution du niobium par le molybdène, ainsi que la substitution couplée du niobium et du tungstène par le molybdène en site octaédrique réalisées sur le composé $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ ont conduit à de nouvelles phases réduites de formules : $K_3Mo_3WP_2O_{17}$ et $K_3MoW_3P_2O_{17}$.

III-2-1- Synthèse des poudres :

Les composés ont été synthétisés à partir de mélanges des réactifs: K_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$, WO_3 , MoO_3 , pris dans les proportions stœchiométriques correspondantes aux réactions chimiques:

Les mélanges, finement broyés, sont préchauffés à $400^\circ C$ pendant 4 heures dans des creusets en platine, en vue d'éliminer CO_2 , NH_3 , et H_2O . Une fois les pertes de masses théoriques sont atteintes, des ajouts métalliques par des quantités adéquates sont nécessaires. Les produits obtenus sont minutieusement broyés, puis insérés dans des tubes scellés sous vide placés dans un four tubulaire préchauffé et portés à la température de synthèse de $400^\circ C$ jusqu'à $700^\circ C$ pendant quelques jours.

Les conditions de synthèses sont regroupées dans le tableau (III-1).

Tableau III-1 : Conditions de synthèse

Compositions	Conditions de synthèse		Aspect
	Température ($^\circ C$)	Temps de réactions	
$K_3Mo_3WP_2O_{17}$	700	5 jours	Poudre noire
$K_3MoW_3P_2O_{17}$	700	3 jours	Poudre grise

III-2-2-1-Analyse par microscopie électronique à balayage :

Par un microscope électronique à balayage de type GIEOL-JSM6360LV nous avons réussi à avoir les images correspondantes aux phases $K_3Mo_3WP_2O_{17}$ et $K_3MoW_3P_2O_{17}$ respectivement.

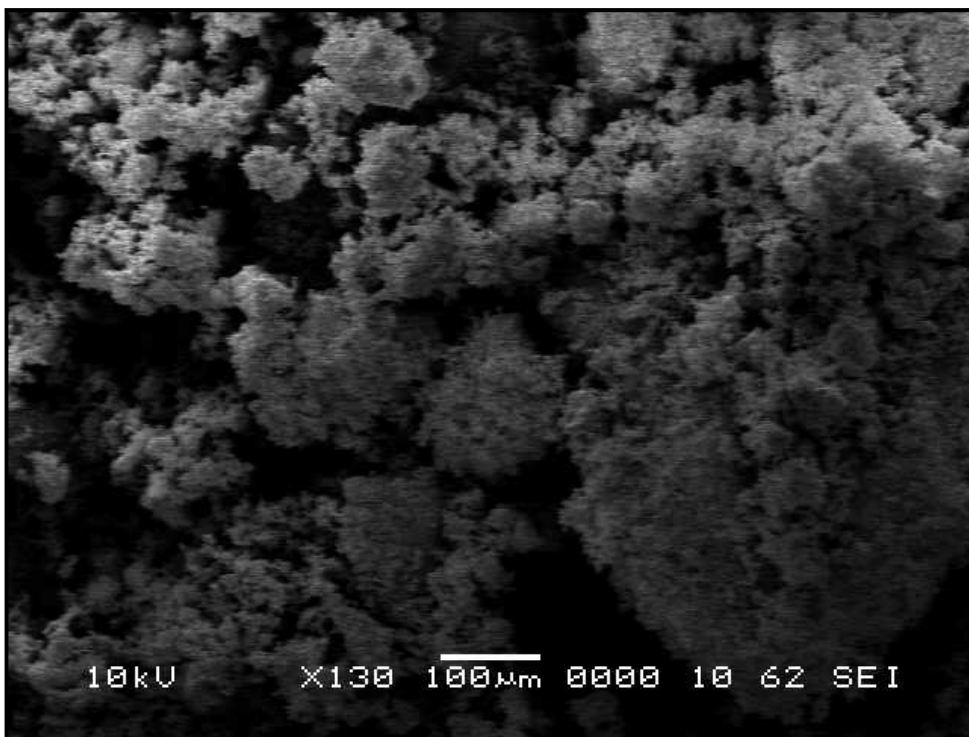
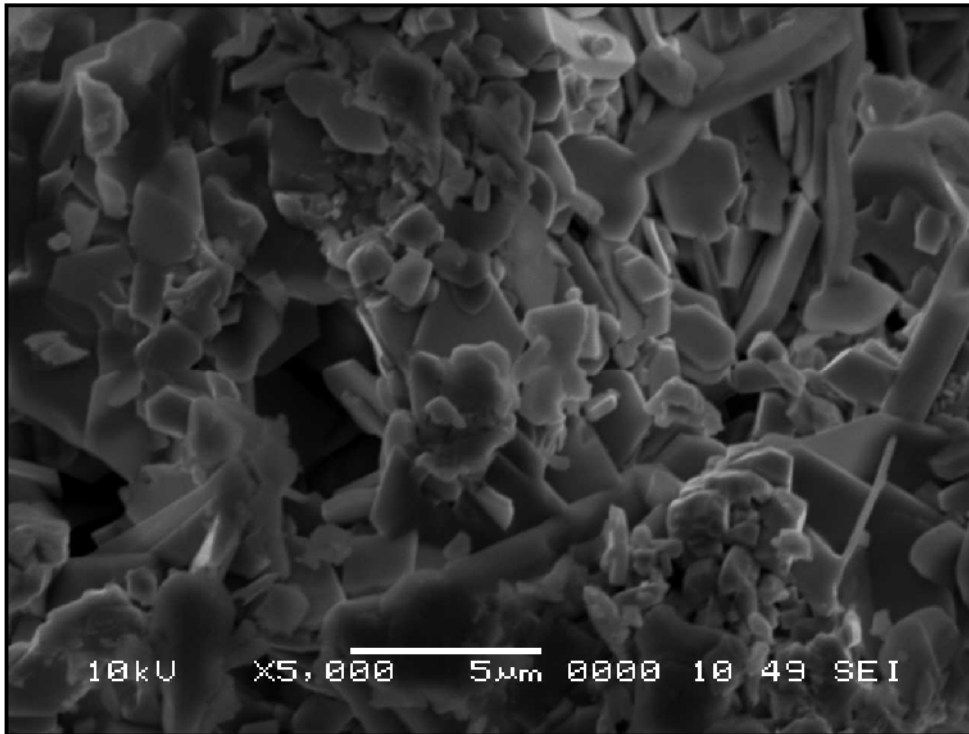


Figure III-2 : Imageries des phases $K_3Mo_3WP_2O_{17}$ et $K_3MoW_3P_2O_{17}$ par microscopie électronique à balayage

L'analyse par EDS (Energy dispersive spectrometer) des phases $K_3Mo_3WP_2O_{17}$ et $K_3MoW_3P_2O_{17}$ (Figure III-2a) et (Figure III-2b) montre la présence des éléments chimiques de départ. C'est une analyse semi-quantitative.

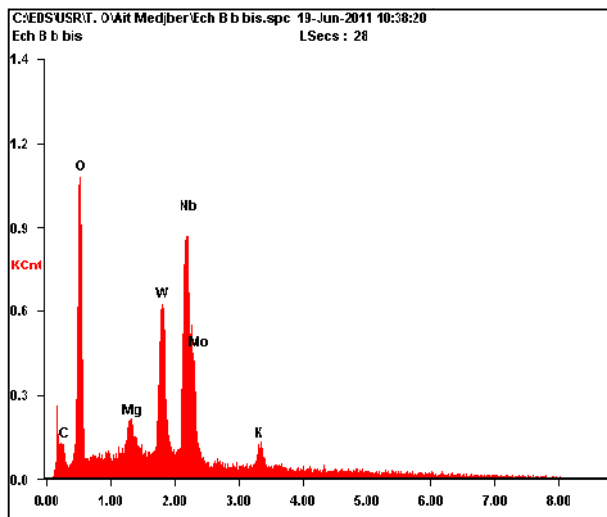
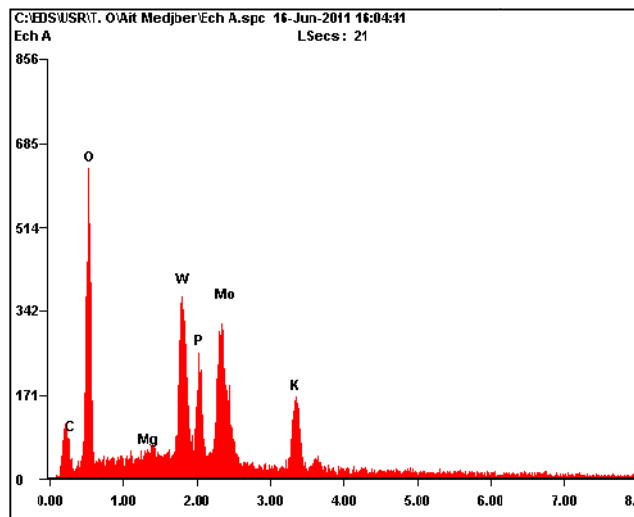


Figure III-2a : Spectre EDS de $K_3Mo_3WP_2O_{17}$

Figure III-2b : Spectre EDS de $K_3MoW_3P_2O_{17}$

Le tableau (III-2) regroupe les résultats de microanalyse par EDS pour les deux phases étudiées.

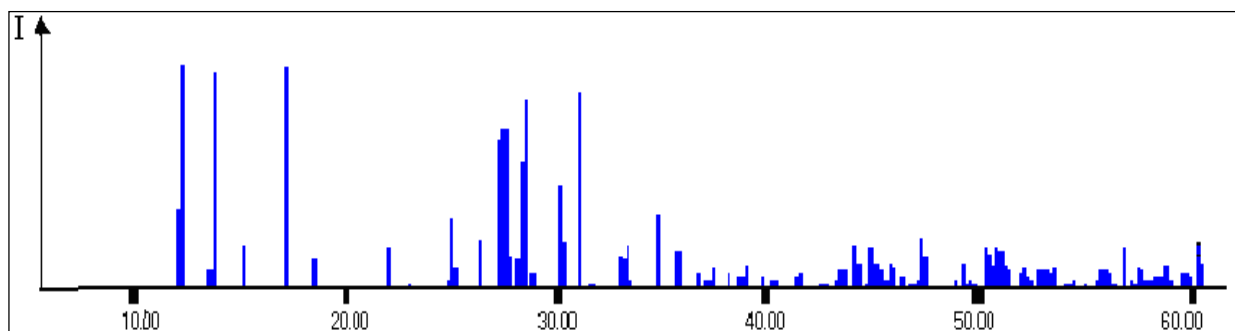
Tableau III-2 : Les résultats de microanalyse par EDS pour $K_3Mo_3WP_2O_{17}$ et $K_3MoW_3P_2O_{17}$

La phase		O	W	P	Mo	K
$K_3Mo_3WP_2O_{17}$	W _t %	30.09	26.19	06.00	23.48	09.03
	A _t %	60.29	04.57	06.21	07.85	07.40
$K_3MoW_3P_2O_{17}$	W _t %	30.27	24.34	/	04.11	03.14
	A _t %	65.52	04.59	/	01.48	02.78

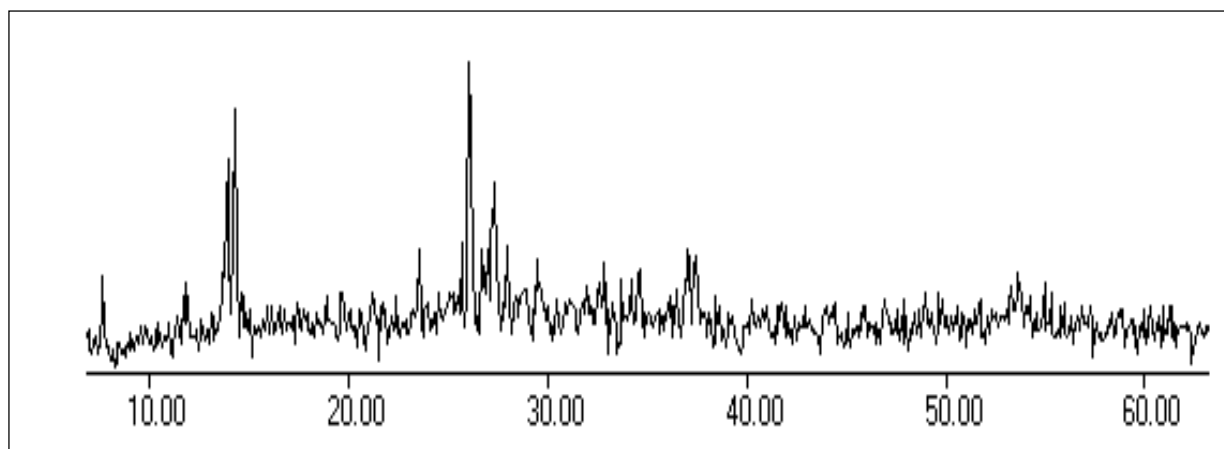
III-2-2-2-Analyse qualitative par diffraction des rayons X :

La caractérisation de nos échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre automatique à poudre de type BRUKER D8-ADVANCE utilisant la raie $K\alpha_1$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.54184\text{\AA}$).

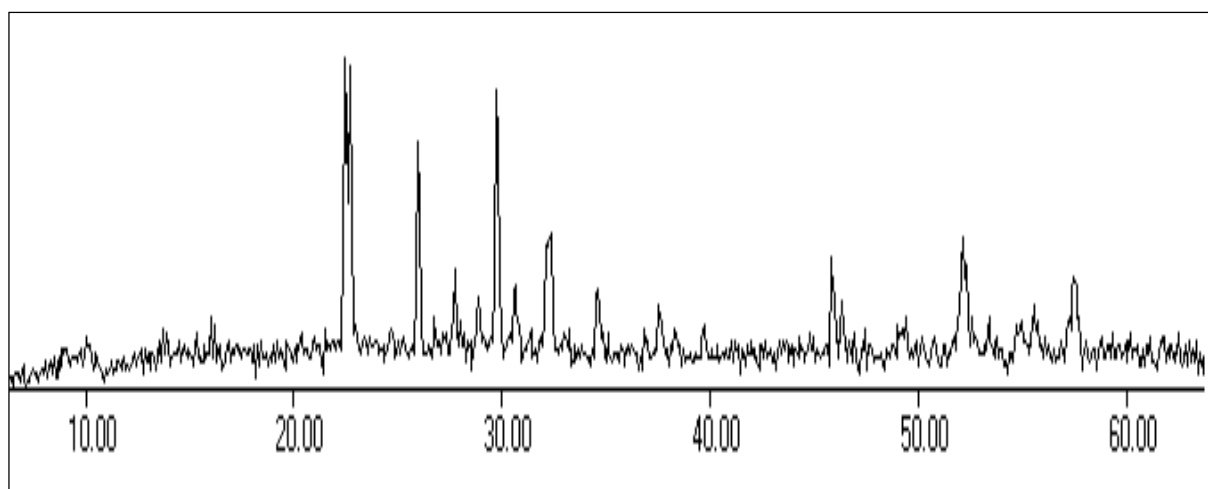
Les diffractogrammes obtenus (Figure III-3) montrent que $K_3Mo_3WP_2O_{17}$, $K_3MoW_3P_2O_{17}$, sont isotypes de $K_3Nb_3WP_2O_{17}$.



K₃NbW₃P₂O₁₇



K₃Mo₃W₁P₂O₁₇



K₃MoW₃P₂O₁₇

Figure III-3 : Diffractogrammes de K₃Mo₃W₁P₂O₁₇ et K₃MoW₃P₂O₁₇

Les diffractogrammes de poudre ont été indexés par isotypie à K₃Nb₃WP₂O₁₇ grâce à un programme Celref [37].

Les paramètres de maille sont affinés à partir de diagrammes de poudres (Tableau III-3) à l'aide des programmes appropriés Celref [37], Chekcell [38].

Tableau III-3 : Caractéristiques radiocristallographiques

Compositions nominales	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	GS	R
K ₃ NbW ₃ P ₂ O ₁₇ [35]	14.667(2)	14.508(3)	7.179(1)	1527.600	Pnma	0.0540
K ₃ Mo ₃ WP ₂ O ₁₇	14.659(2)	14.528(1)	7.168(2)	1526.614	Pnma	0.0361
K ₃ MoW ₃ P ₂ O ₁₇	14.667(5)	14.504(9)	7.179(7)	1527.494	Pnma	0.0325

R : facteur de reliabilité.

III-2-2-3-Mesures de densité par pycnométrie :

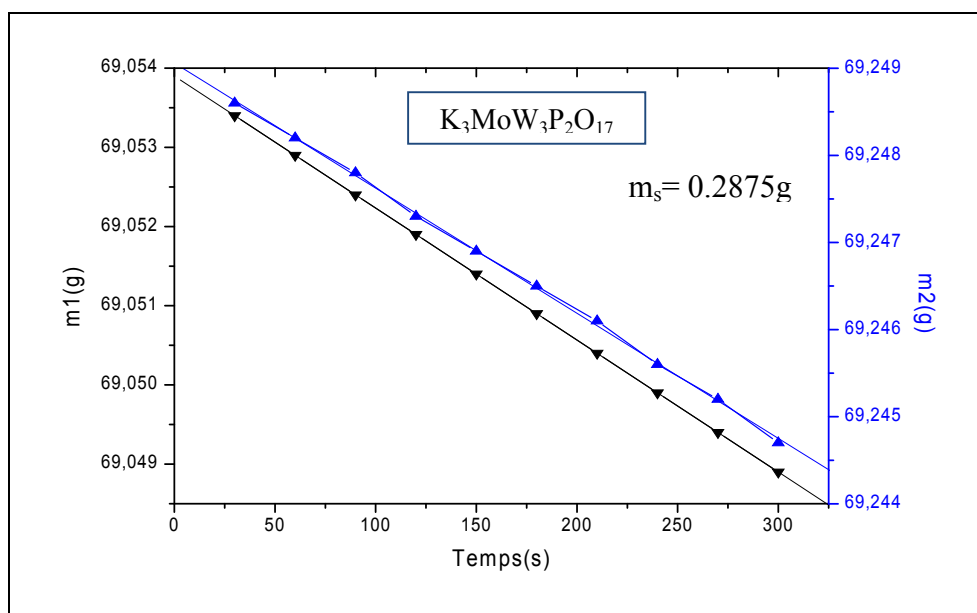
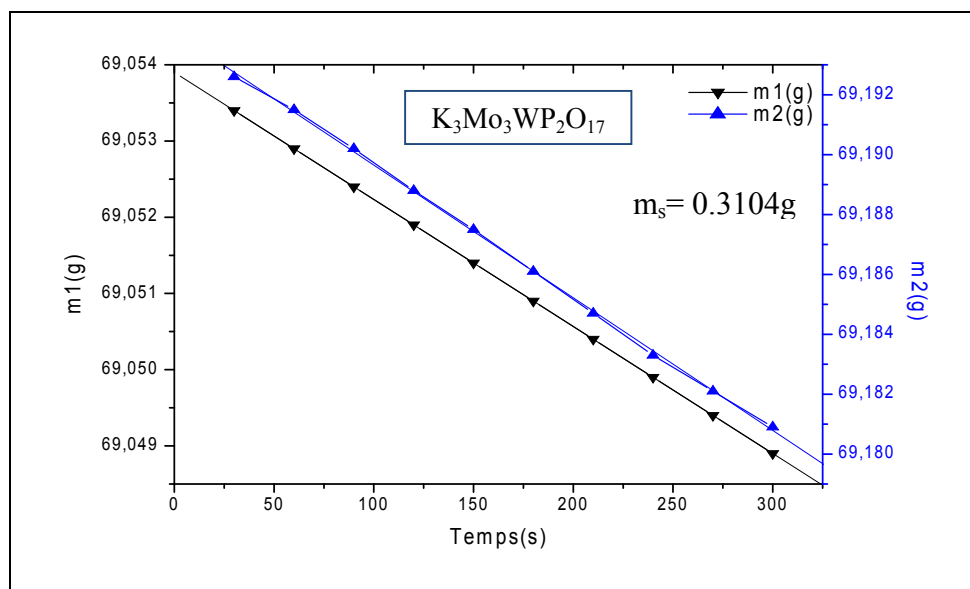


Figure III-4 : Mesure de densité par pycnométrie du K₃Mo₃WP₂O₁₇ et K₃MoW₃P₂O₁₇

Le tableau suivant englobe les densités calculées et mesurées des composés synthétisés.

Tableau III-4 : Mesures de densité par pycnométrie des composés phosphates.

Compositions	Densité calculée	Densité mesurée	Δd	$\Delta d/d(\%)$
$K_3Mo_3WP_2O_{17}$	4.08	4.24	0.16	3.92
$K_3MoW_3P_2O_{17}$	4.77	4.84	0.07	1.46

D'après ce tableau nous remarquons que les densités obtenues par pycnométrie sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées.

III-3-Résultats et discussions :

L'examen du tableau (III-3) révèle une diminution de volume de la maille des composés isotypes. Cette diminution est due à la substitution du niobium ($r_i=0.64\text{Å}$) par le molybdène ($r_i=0.59\text{Å}$) dans la phase $K_3MoW_3P_2O_{17}$ et à la substitution couplée du tungstène ($r_i=0.60\text{Å}$) et du niobium ($r_i=0.64\text{Å}$) par le molybdène dans la phase $K_3Mo_3WP_2O_{17}$.

IV/ ETUDE STRUCTURALE D'UN NOUVEAU COMPOSE MONOCRISTALLIN

IV-1-Cristallogénèse d'un nouveau produit secondaire dans la composition nominale $\text{Mo}_2\text{WAs}_2\text{O}_{12}$:

Le composé $\text{Mo}_2\text{WAs}_2\text{O}_{12}$ pur a été synthétisé à partir d'un mélange des réactifs : As_2O_3 , WO_3 et MoO_3 pris dans les proportions stœchiométriques correspondant à la réaction chimique :



Le mélange de WO_3 et 2MoO_3 , finement broyé dans un mortier en agate, est préchauffé à 500°C pendant une heure dans un creuset en platine, en vue d'activer la réaction. Une quantité nécessaire d' As_2O_3 est ajoutée au mélange. Le produit obtenu est minutieusement broyé puis porté à 700°C dans un tube scellé pendant cinq jours.

Ce traitement thermique est suivi d'un refroidissement de $50^\circ\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à 100°C puis retiré du four.

IV-2 Résolution structurale :

Un monocristal de couleur verte a été sélectionné pour une détermination structurale. Les intensités diffractées par le monocristal ont été enregistrées avec un diffractomètre CCD type "Xcalibur, Sapphire2, large Be Window" équipé d'un monochromateur à lame de graphite avec la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0.71073\text{Å}$). La détermination de la structure a été effectuée au moyen de la méthode directe avec matrice complète à l'aide des programmes SHELXS-97[44] et SHELXL-97[44]. Et a conduit au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ($n^\circ 227$).

Les paramètres de la maille, les conditions d'enregistrements et les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau (IV-1).

Tableau IV-1 : Condition d'enregistrement des données et d'affinement de la structure du composé Mo₂O₃

<u>Données sur le cristal</u>	
Formule	Mo ₂ O ₃
Couleur du cristal	verte
Symétrie	cubique
Groupe d'espace	Fd-3m
Paramètres cristallins	a=11.0670Å α=β=γ=90°
Volume de la maille	1355.5(4)Å ³
Z	16
dcal (g/cm ³)	4.192
Masse Molaire (g/mole)	479.7564
F ₀₀₀	1424
<u>Mesure des intensités</u>	
Radiation λ(MoKα)	0.71073Å
θ _{Min} (°)	3.19
θ _{Max} (°)	31.45
Nombre de réflexions mesurées	3196
Nombre de réflexions indépendantes	133
Index range	-15≤h≤15,-15≤k≤15,-15≤l≤13
Coefficient d'absorption μ (mm ⁻¹)	27.985
Température(K)	293(2)
<u>Résolution de la structure et affinement</u>	
Paramètres affinés	8
R	0.0419
R _w	0.0928
Goof	S=1.270
Δ/ρ (e.Å ⁻³) _{Min, Max}	-0.743 / 1.116

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitations thermiques par la méthode de moindres carrés a conduit à $R = 0.0419$ et $R_w = 0.0928$. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitations thermiques de Mo_2O_3

Atome	X/a	Y/b	Z/c	$U_{\text{ieq}} (\text{Å}^2)$	Taux d'occupation
Mo	0.022789	0.22789	0.022789	0.0251(4)	1
O	0.20195	0.1250	0.1250	0.0181(11)	1

Facteur de déplacement

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mo	0.0251(4)	0.0251(4)	0.0251(4)	0.00170(19)	0.00170(19)	0.00170(19)
O	0.013(3)	0.0204(17)	0.0204(17)	0.003(2)	0.000	0.000

Les distances interatomiques et les angles dans les polyèdres sont résumés dans le tableau ci-après :

Tableau (IV-3) : Distances interatomiques et angles dans les polyèdres.

Distance interatomique (Å)	Angles de liaison (°)
Mo — O : 1.788(2)	O — Mo — O : 98.5(2) Mo — O — Mo : 128.5(3)

IV-3 -Description de la structure :

La maille élémentaire du composé formulé Mo_4O_6 renferme quatre motifs Mo_8O_{12} (Figures IV-1a et IV-1b). Chaque motif est constitué de deux entités de base Mo_2O_3 (Figure IV-2). La distance interatomique Mo—O de 1.788(2) Å est tout à fait comparable à celles données dans la littérature [46 à 51] pour les composés oxydes de molybdène et surtout ceux renfermant les distances Mo—O—Mo. La cohésion de la structure est assurée par des liaisons $\text{Mo} \cdots \text{O} = 3.046(4)$ Å entre les entités de base.

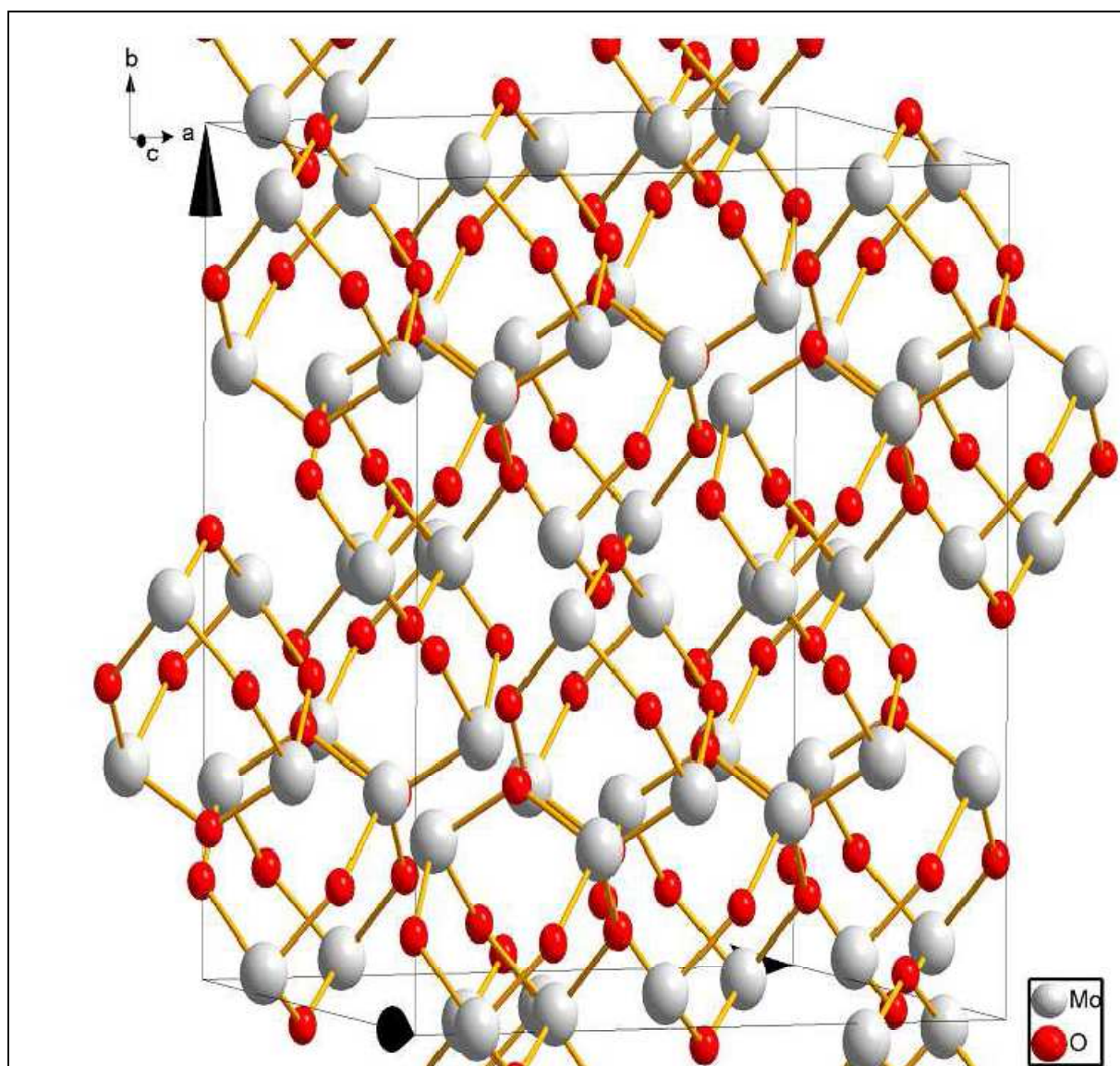


Figure IV-1a : Maille élémentaire du composé Mo₂O₃.

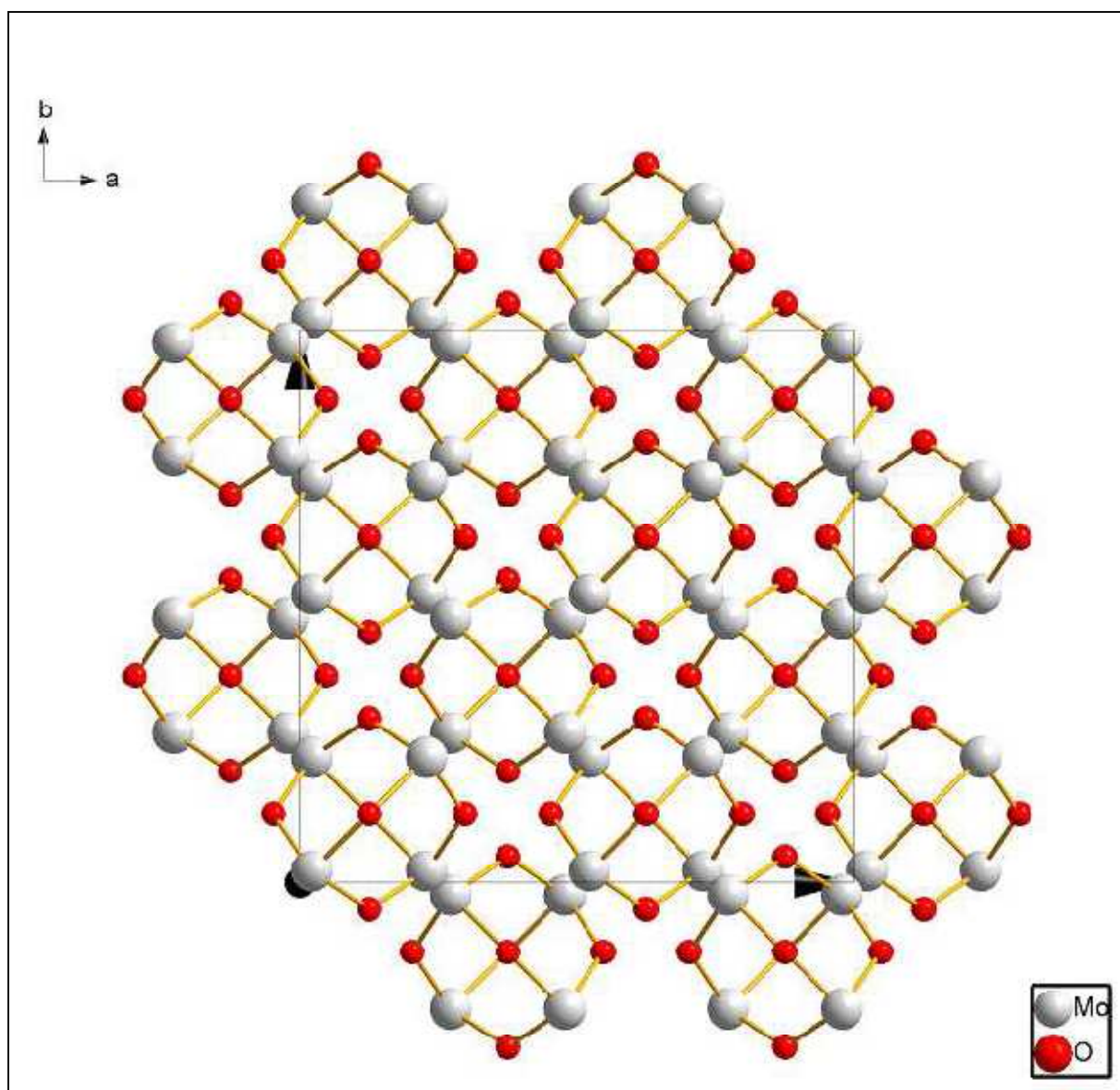


Figure IV-1b : Projection de la structure du composé Mo_2O_3 sur le plan ab .

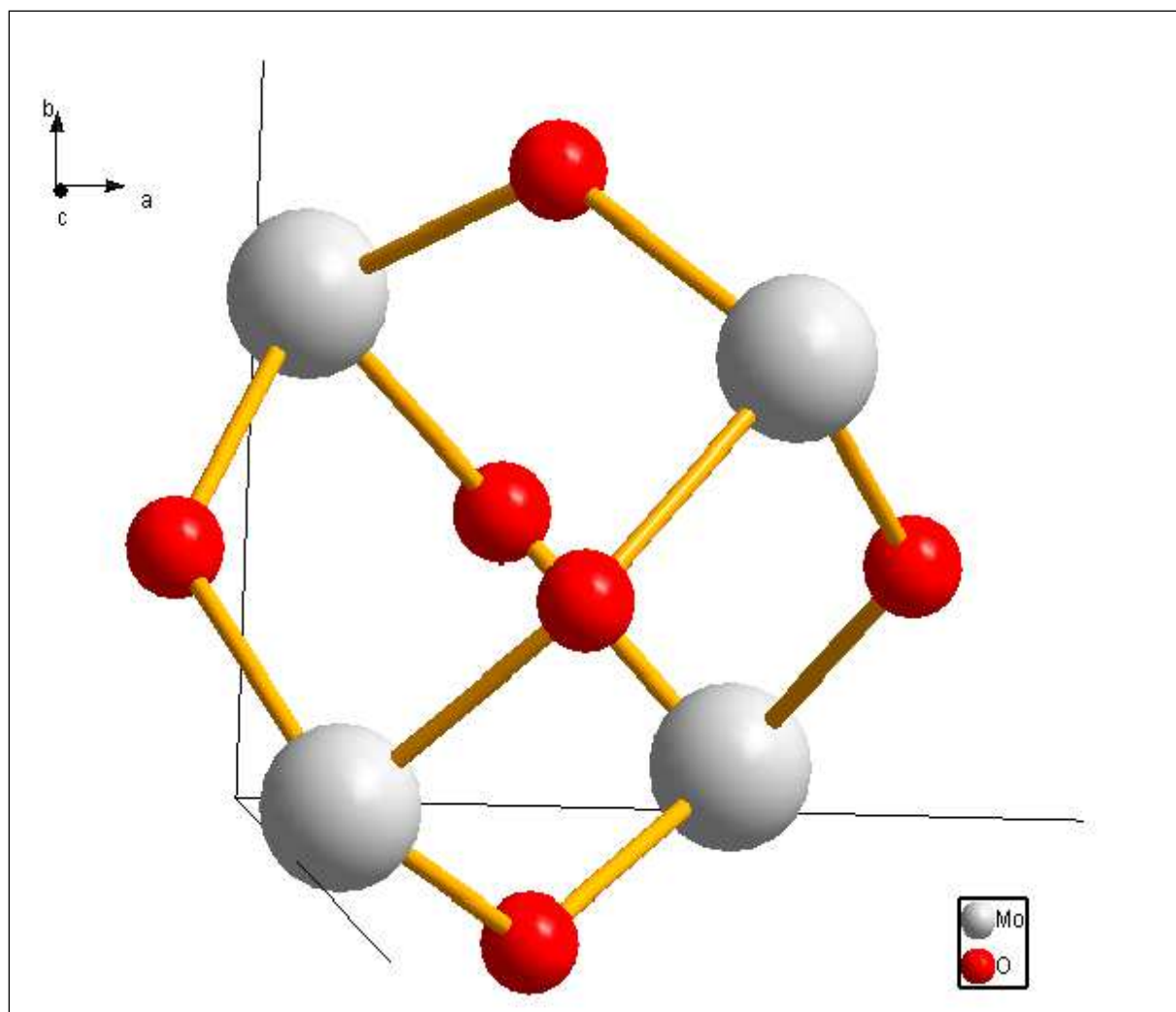


Figure IV-2 : Entité de base de la structure

V / SUBSTITUTION SUR LES SITES D'INTERACTION ET ETUDES ELECTRIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DANS LE PHOSPHATE

K₃Nb₃WP₂O₁₇

V-1- Synthèse :

La synthèse des composés de phases nominales : KMg₂Nb₃WP₂O₁₇ et Ba₃Nb₃WP₂O₁₇ a été réalisée par voie sèche dans des tubes scellés sous vide selon la technique de synthèse décrite dans le chapitre I.

A partir de mélanges finement broyés des réactifs (K₂CO₃, BaCO₃, MgO, HNH₄PO₄, WO₃ et Nb₂O₅) pris en proportions stœchiométriques, puis préchauffés à 400°C pendant 4 heures à fin d'éliminer NH₃, CO₂ et H₂O. Lorsque les pertes de masses théoriques sont atteintes, des ajouts de niobium métallique en quantités adéquates sont nécessaires.

Les mélanges obtenus sont minutieusement broyés, puis insérés dans des tubes scellés sous vide placés dans un four tubulaire préchauffé et portés à la température de synthèse de 400°C jusqu'à 700°C pendant quelques jours.

Les conditions de synthèse des phases obtenues sont données dans le tableau (IV-1).

Tableau V-1 : Conditions de synthèse

Compositions	Conditions de synthèse		Aspect
	Température (°C)	Temps de réactions	
KMg ₂ Nb ₃ WP ₂ O ₁₇	700	5 jours	Poudre noire
Ba ₃ Nb ₃ WP ₂ O ₁₇	700	5 jours	Poudre noire

V-2- 1- Analyse physico-chimique :

L'analyse physico-chimique effectuée sur nos échantillons par un microscope électronique à balayage de type GIEOL-JSM6360LV nous donne les images sur la figure (V-1).

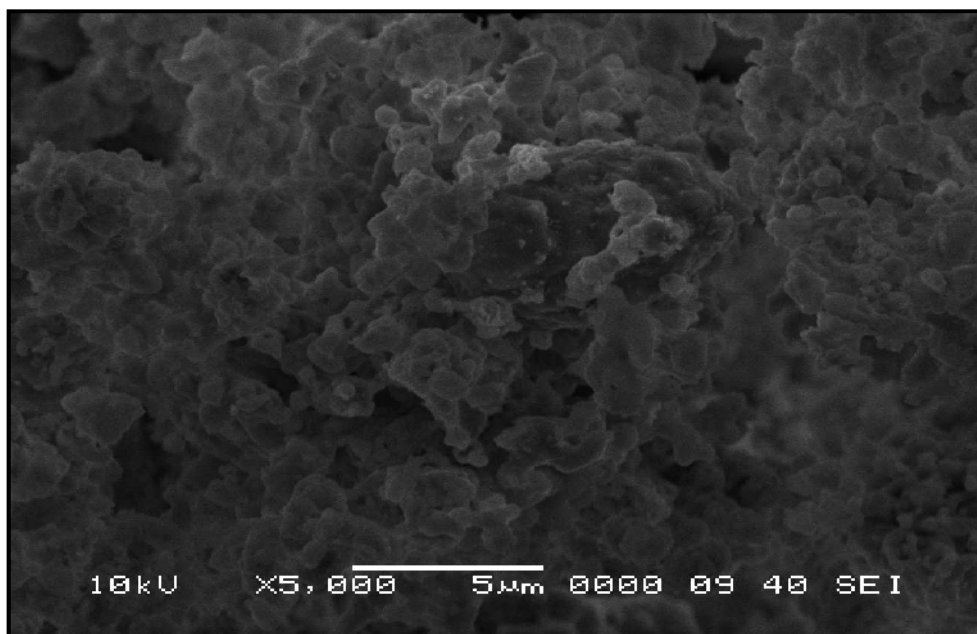
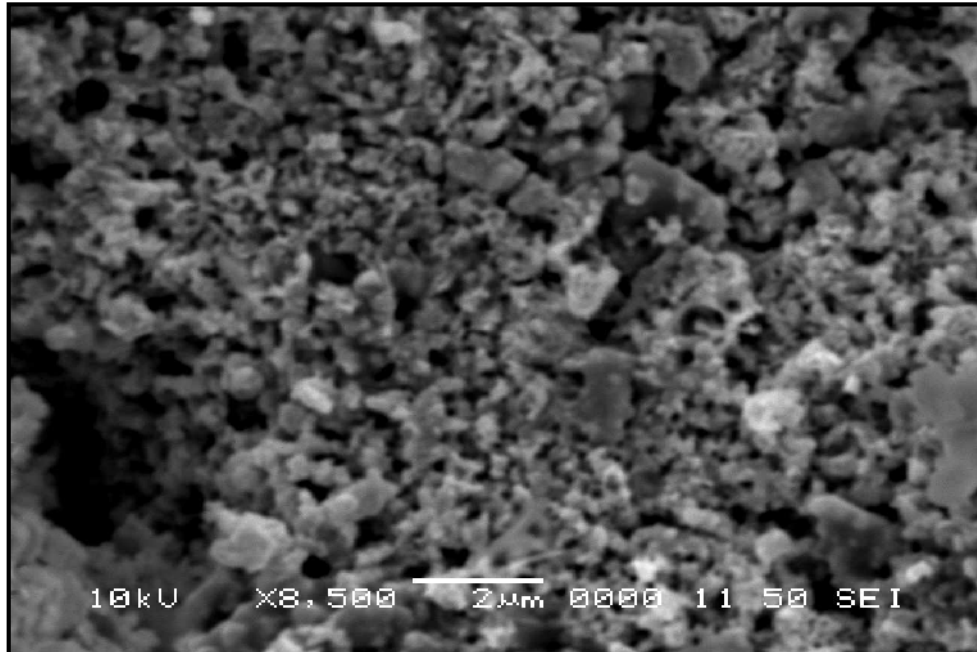


Figure V-1 : imageries des composés $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$

Les faces des cristallites ne sont pas bien développées contrairement aux composés cf figures (II₁) et(III_{2a}).

Les spectres EDS des composés $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$ (Figures V-1a et V-1b) montrent la présence d'éléments chimiques de départ.

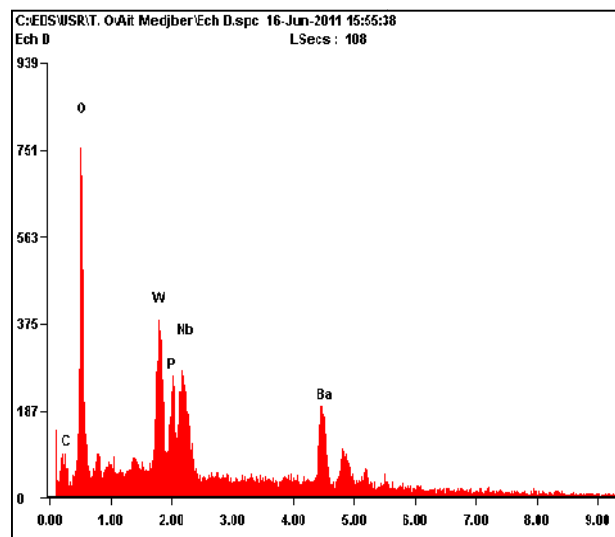
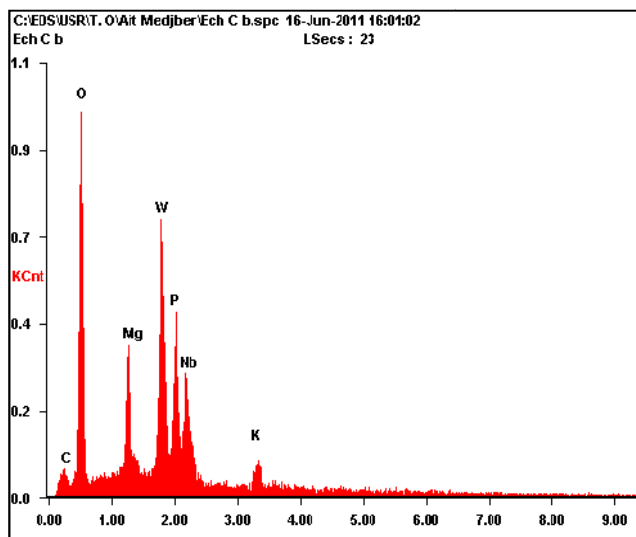


Figure V-1a : Spectre EDS de $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ Figure V-1b : Spectre EDS de $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$

Le tableau (V-2) rassemble les résultats de microanalyse par EDS pour $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$.

Tableau V-2 : résultats de microanalyse par EDS.

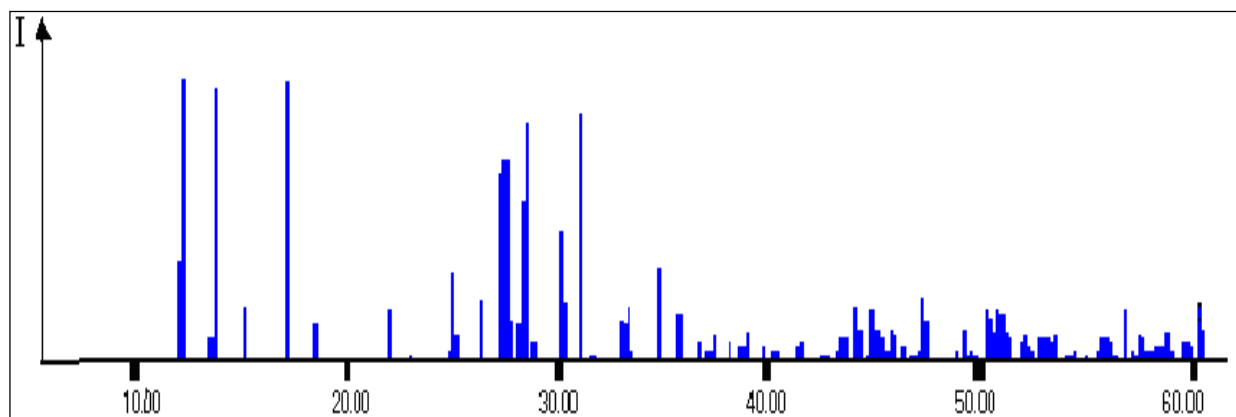
La phase		O	W	P	Nb	Ba	Mg	K
$KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$	W _t %	31.07	37.26	08.25	12.72	/	4.19	3.56
	A _t %	63.51	06.63	08.71	04.48	/	05.63	02.98
$Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$	W _t %	18.37	19.20	04.31	12.84	42.49	/	/
	A _t %	55.41	05.04	06.72	06.67	14.93	/	/

Le résultat de microanalyse par EDS confirme la présence de tous les éléments pour les phases polycristallines.

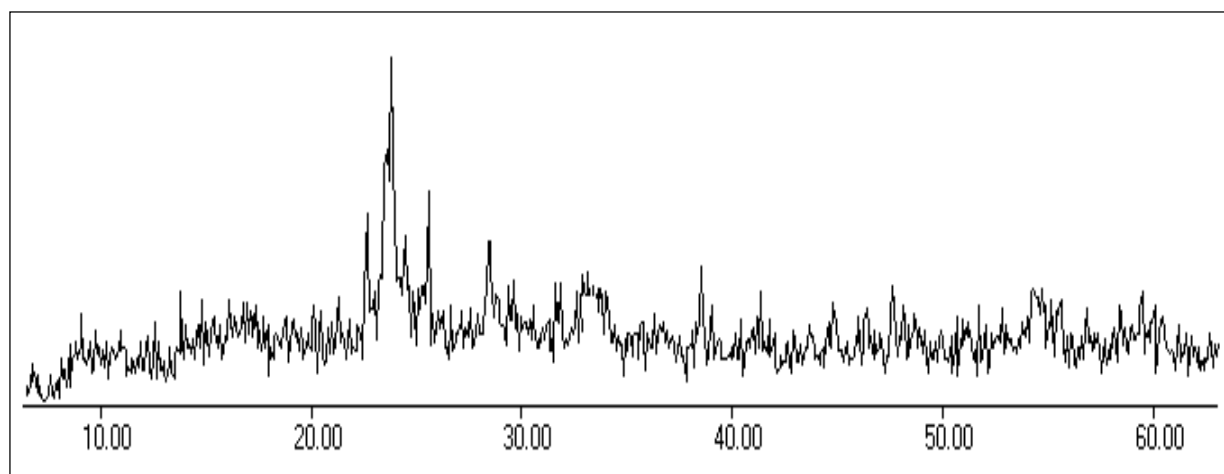
V-2-2 : Analyse radiocristallographique :

La caractérisation de nos échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre automatique à poudre de type BRUKER D8-ADVANCE utilisant la raie $K\alpha_1$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$).

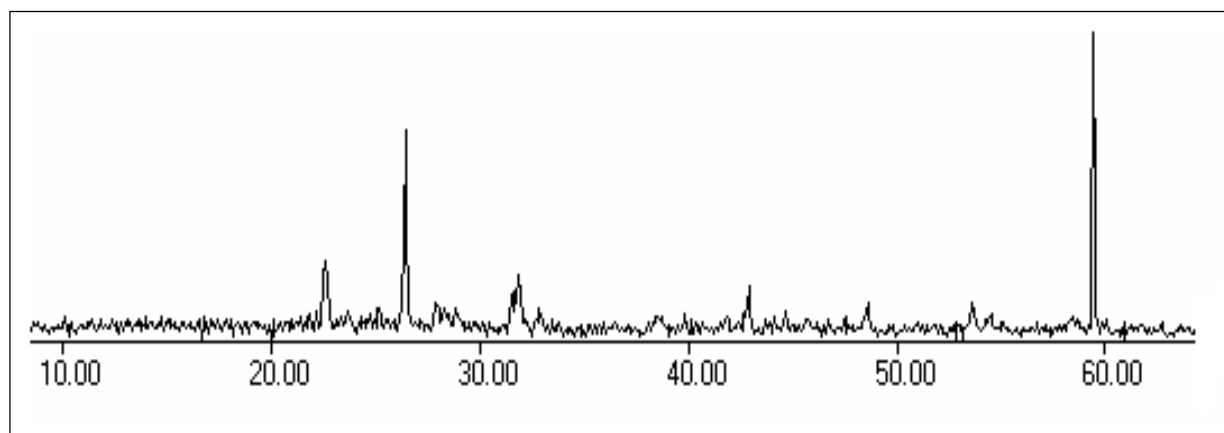
Les diffractogrammes obtenus Figure (V-2) montrent que $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$ sont isotypes de $K_3Nb_3WP_2O_{17}$.



$K_3Nb_3WP_2O_{17}$



$KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$



$Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$

Figure V-2 : Diffractogrammes des composés phosphates

Les diffractogrammes de poudres ont été indexés par isotypie à $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ grâce à un programme Celref [37].

Les paramètres de maille sont affinés à partir de diagrammes de poudres (Tableau V-3) à l'aide des programmes appropriés Celref [37], Chekcell [38].

Tableau V-3 : Caractéristiques radiocristallographiques

Compositions nominales	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	GS	R
$K_3Nb_3WP_2O_{17}$ [35]	14.667(2)	14.508(3)	7.179(1)	1527.600	Pnma	0.0540
$KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$	14.663(4)	14.509(3)	7.168(9)	1525.215	Pnma	0.0328
$Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$	14.664(7)	14.512(3)	7.179(5)	1527.931	Pnma	0.0408

R : facteur de reliabilité.

V-2-3 : Mesures de densité par pycnométrie :

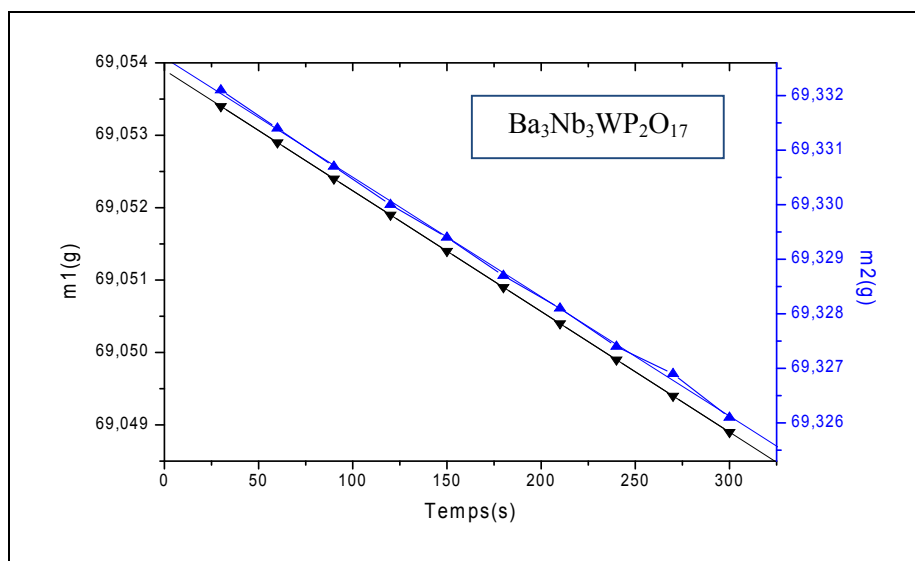
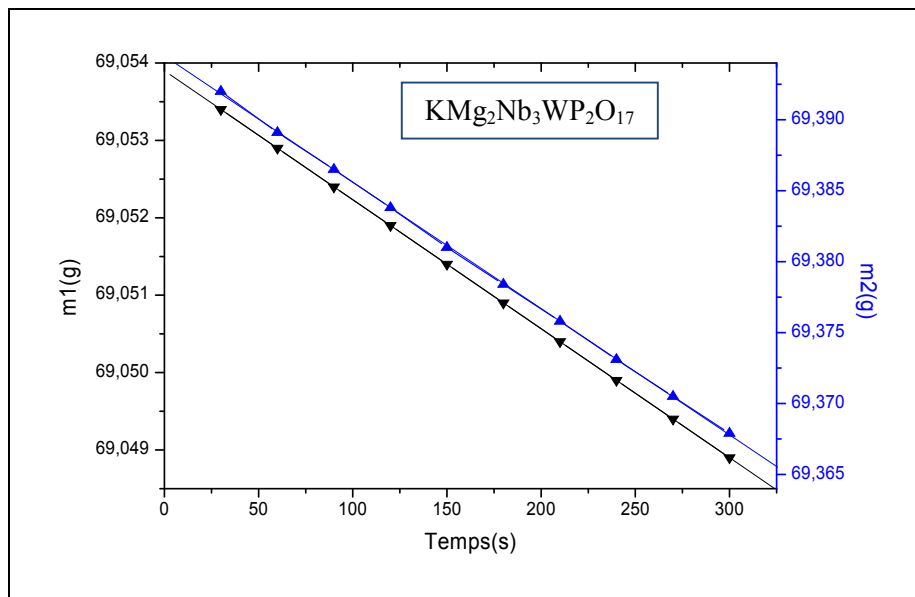


Figure V-3 : Mesure de densité par pycnométrie du $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$

Le tableau suivant englobe les densités calculées et mesurées des composés synthétisés.

Tableau V-4 : Mesures de densité par pycnométrie des composés phosphates.

Compositions	Densité calculée	Densité mesurée	Δd	$\Delta d/d(\%)$
KMg ₂ Nb ₃ WP ₂ O ₁₇	3.85	3.80	0.05	1.29
Ba ₃ Nb ₃ WP ₂ O ₁₇	5.29	5.19	0.10	1.89

V-2-4 : Mesures électriques :

V-2 -4-1-Conductivité électrique :

La conductivité électrique des phases KMg₂Nb₃WP₂O₁₇ et Ba₃Nb₃WP₂O₁₇ a été mesurée à l'aide d'un conductimètre Tac Ussel (type CD 6N) dans la gamme de températures (25-360°C) sur une pastille frittée de 1 à 1.5 mm d'épaisseur et de 13 mm de diamètre sous une pression de 10 KPa; le frittage a été effectué en ampoule de verre scellé sous vide dans les mêmes conditions de synthèse.

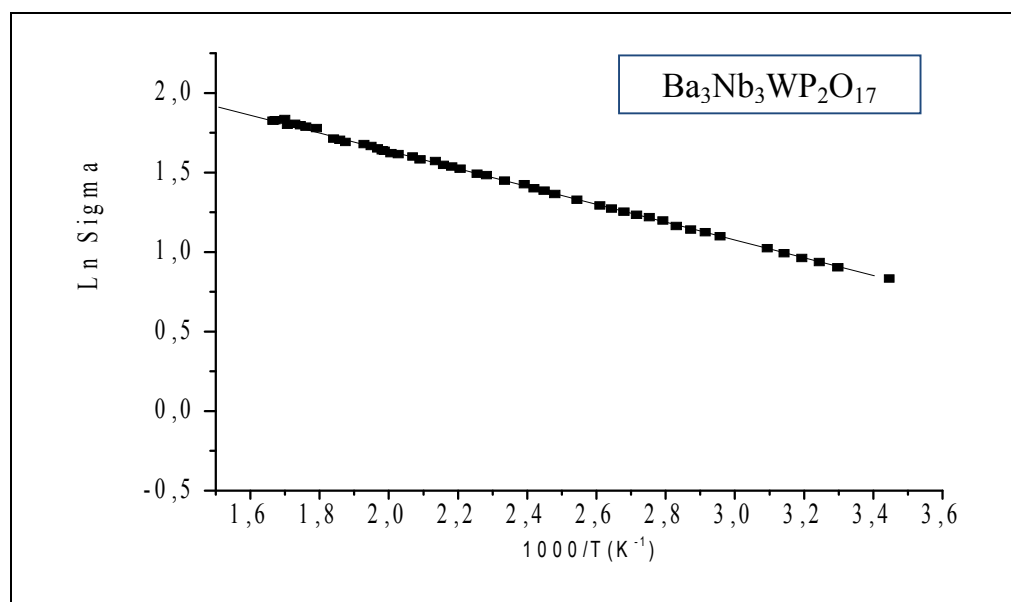
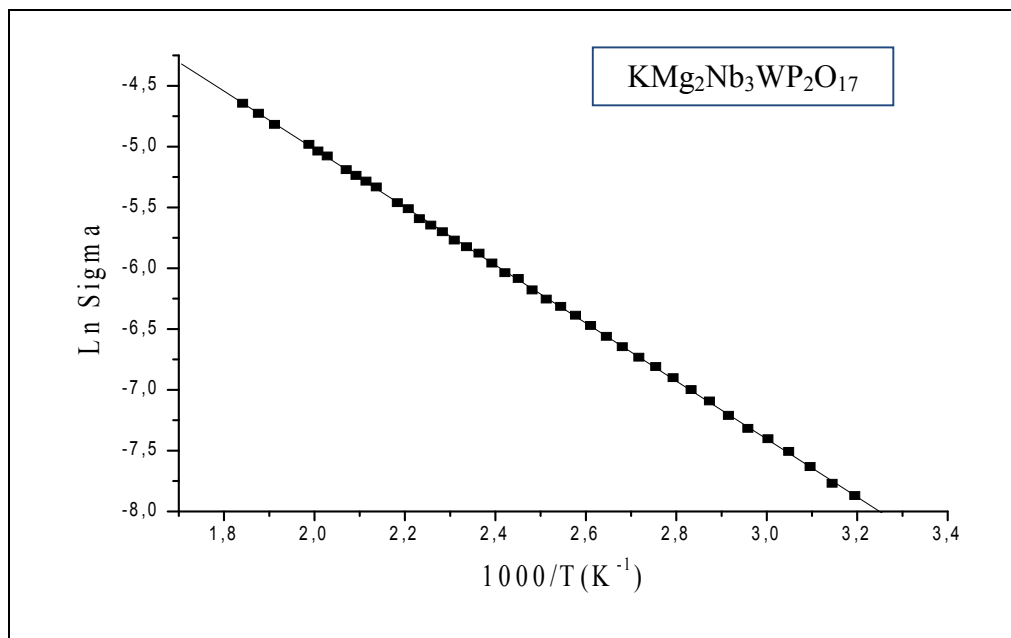


Figure V-4: Evolution de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour les phases $\text{KMg}_2\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ et $\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$

Les résultats obtenus par les tracés des courbes $\ln \sigma = f(10^3 / T)$ sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau V-5 : Paramètres électriques des phases étudiées

Compositions	$\sigma_{300K} (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$	$\sigma_0 (\Omega \cdot \text{Cm})^{-1}$	$\Delta E_\sigma (\text{eV})$
$\text{KMg}_2\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	6.43×10^{-9}	0.55	0.20
$\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$	7.68	2.75	0.11

V-2-4-2- Pouvoir thermoélectrique :

Le pouvoir thermoélectrique de $\text{KMg}_2\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ et $\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ a été mesuré au moyen du dispositif décrit précédemment. Les tracés des courbes représentés sur la figure (V-5) donnent la variation du pouvoir thermoélectrique S en fonction de la température T pour $\text{KMg}_2\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ et $\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ et montrent que les deux composés sont de type n.

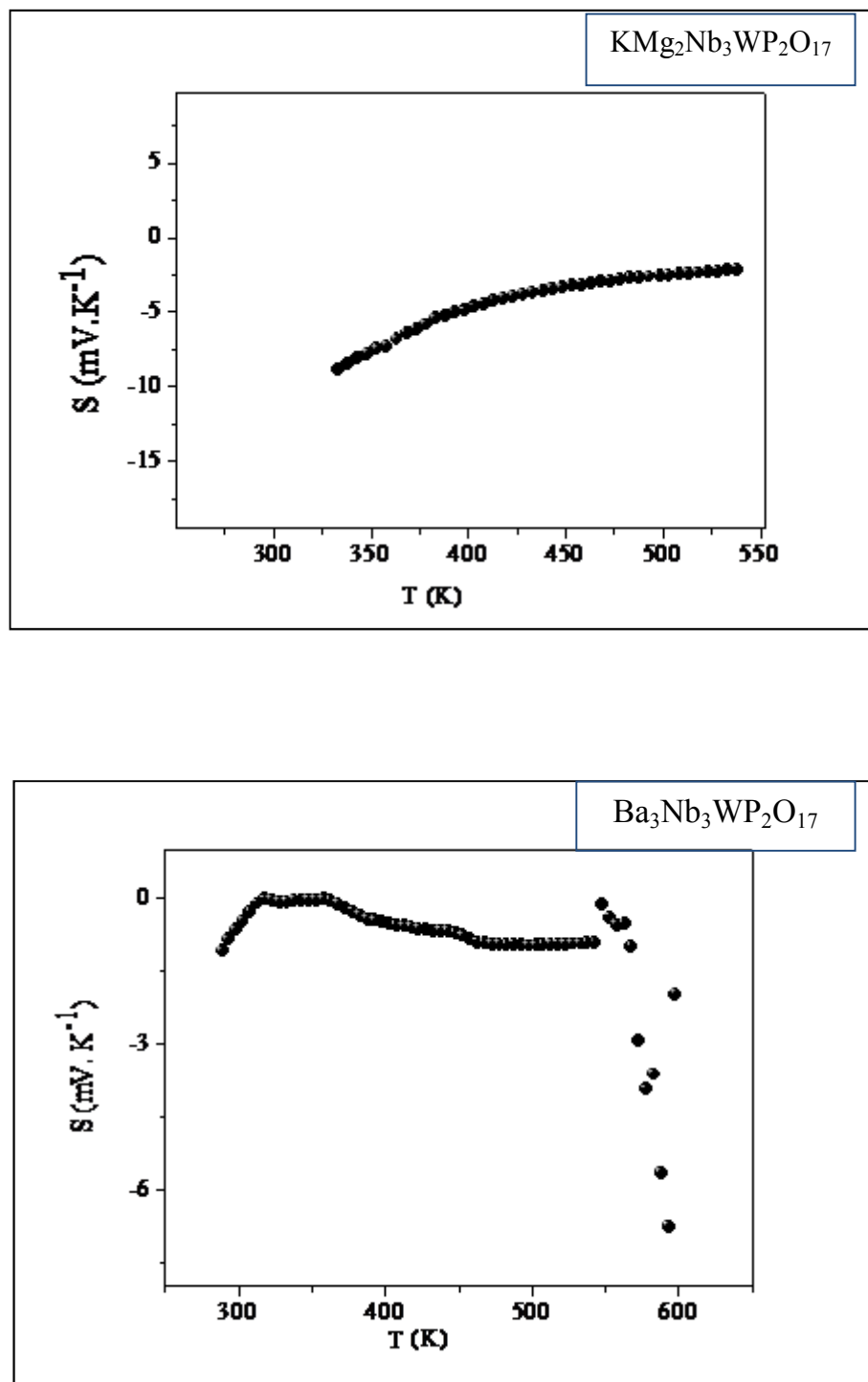


Figure V-5 : Variation du Pouvoir thermoélectrique S en fonction de la température pour $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$.

Interprétations :

- Le pouvoir thermoélectrique(S) de K₃Mg₂Nb₃WP₂O₁₇ est moins sensible aux joints de grains. Il est négatif dans tout le domaine de température indiquant que les porteurs de charges majoritaires sont des électrons. Un tel comportement montre également que la densité électronique N_D est thermiquement activée au delà de 360°C et que le mécanisme de conduction est dû au saut d'électrons (Small polaron hopping). La valeur élevée de S ($\sim 5\text{mVK}^{-1}$) est en accord avec le comportement semi-conducteur non dégénéré ayant une faible conductivité ($\sigma_{300\text{K}} \sim 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$).
- Le même comportement est observé avec le composé Ba₃Nb₃WP₂O₁₇ avec cependant une légère amélioration de la conductivité (plus faible pouvoir thermoélectrique). Pour ce composé l'énergie d'activation calculée à partir de la loi d'Arrhenius avoisine 0.11eV (Tableau V-4) et à température ambiante très peu de donneurs sont ionisés selon la stabilité de Fermi-Dirac ($S \sim 0.5\mu\text{VK}^{-1}$).

V-2-5- Caractéristiques électrochimiques (Mott-Schottky):

Pour confirmer le comportement de type n de nos matériaux, nous avons mesuré les capacitances (C) en milieu basique (KOH). Le tracé de C^{-2} en fonction du potentiel permet de déterminer la densité des porteurs de charges et le potentiel de la bande plate V_{bp} (flat band potentiel) [50].

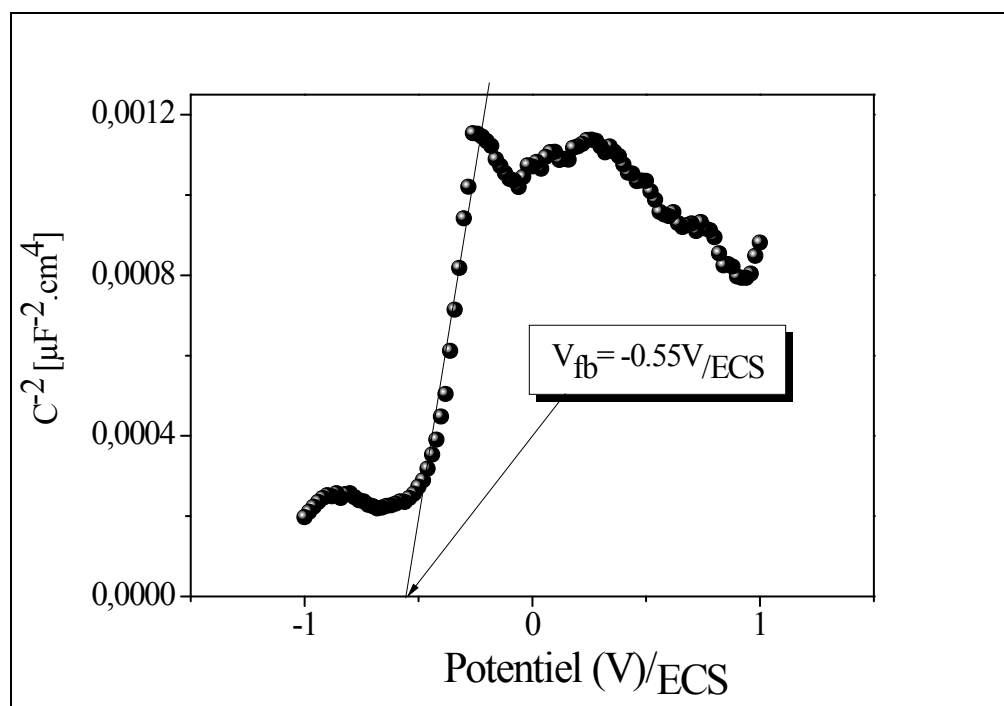
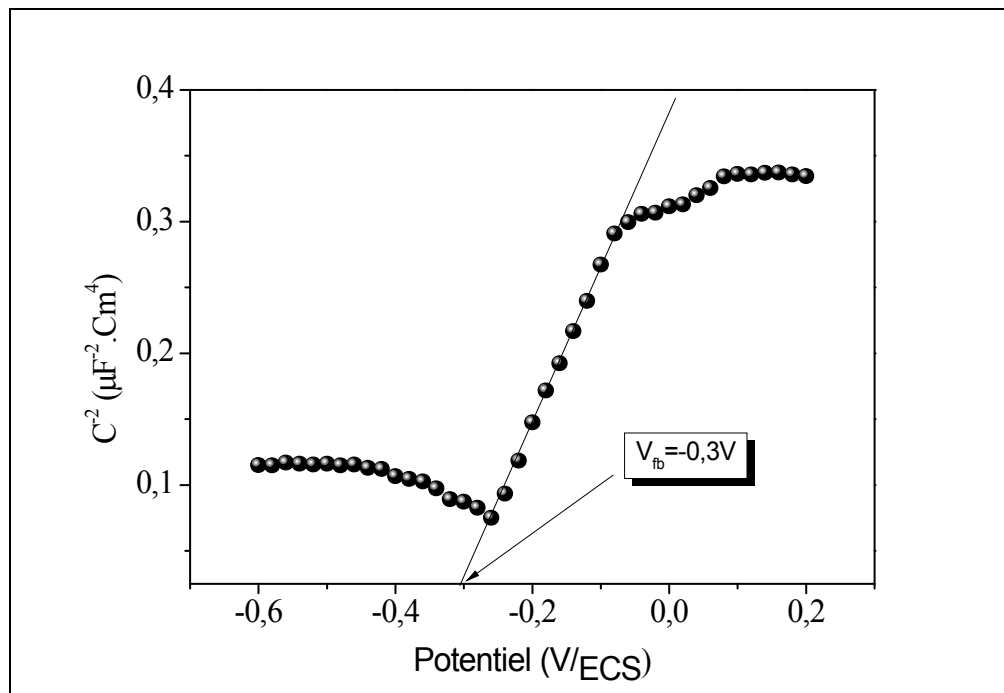


Figure V-6 : Courbes Mott Schottky ($C^{-2} - V$) de $\text{KMg}_2\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ et $\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$
Dans une solution KOH (0.5 M)

Interprétations :

Les courbes Mott-Schottky des composés $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$ ont été analysées à une fréquence fixe de 10Khz dans une solution KOH 0.5M et une vitesse de balayage de 4 mV/S, la pente positive des courbes montre que les deux composés sont des semi-conducteurs de type n.

Les potentiels de nos deux composés ont été balayés vers la direction anodique. Ils sont obtenus à partir de l'intersection de la droite $1/C^2$ avec l'axe des potentiels. Le potentiel a été initié à partir de (-600mV) pour $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et de (-1000mV) pour $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$ et les potentiels de la bande plate sont de (-0.30 et -0.55) V pour $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ et $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$ respectivement.

V-3- Résultats et discussions :

L'examen du tableau (V-3) révèle :

- Une diminution significative de volume de la maille dans la phase $KMg_2Nb_3WP_2O_{17}$ qui est directement liée à la substitution du potassium ($r_i=1.38\text{Å}$) par le magnésium ($r_i=0.65\text{Å}$).
- Une augmentation du volume de la maille dans la phase $Ba_3Nb_3WP_2O_{17}$ est due à la substitution du potassium ($r_i=1.38\text{Å}$) par le baryum ($r_i=1.49\text{Å}$).
- Les valeurs des énergies d'activation relevées sur nos composés comprises entre 0.11 et 0.20 eV sont tout à fait comparables à celles observés dans la littérature [51-53] pour des composés à charpente de même type [54].
- La semi conduction de nos composés est de type n ce qui veut dire que les porteurs de charges sont des électrons. Ce comportement a été bien vérifié par l'étude électrochimique (Mott-Schottky).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis de synthétiser et d'isoler de nouveaux composés à base de phosphates et d'arséniates de métaux de transition à valence mixte.

Les principaux résultats obtenus sont :

- L'analyse quantitative menée par la microscopie électronique à balayage révèle l'homogénéité des phases synthétisées et l'existence de tous les éléments.
- La diffraction des rayons X a permis de vérifier l'isotypie de ces composés de celles de $K_3Nb_3WAs_2O_{15}$, $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ et $KNb_4WP_3O_{21}$.
- Les mesures de la densité expérimentale par pycnométrie ont conduit à des valeurs qui sont en bon accord avec les valeurs de la densité calculée.
- Les mesures de la conductivité réalisées montrent que ces différentes phases présentent un comportement d'un semi conducteur.
- La substitution du phosphore par l'arsenic sur les sites tétraédriques dans les monophosphates $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ et $KNb_4WP_3O_{21}$ a permis le passage du caractère isolant de type bronzoïde à celui de bronze conducteur à valence mixte.
- Les différentes compositions étudiées présentent des paramètres comparables à ceux de $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ avec une évolution du volume de maille qui est fonction de la taille des cations substitués ou insérés.
- Nous avons réussi à isoler un nouveau composé monocristallin original de formule Mo_2O_3 de structure cubique et de groupe d'espace Fd-3m.

- L'augmentation du taux de cation (des familles alcalin, alcalino-terreux) en insertion dans les cavités, améliore considérablement les propriétés semi-conductrices de ces composés.
- Les mesures de l'effet Seebeck nous ont permis d'établir que les électrons sont des transporteurs de charge majoritaires dans ces semi conducteurs $\text{KMg}_2\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$ et $\text{Ba}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$. Cette nature a été confirmée par l'étude électrochimique (Mott-Schottky).

Références bibliographiques :

- [1] N. Bestaoui, A. Verbaere et Y. Piffard. Eur. Journal of Solid State Inorganic Chemistry T 35, P 473-482, (1998).
- [2] N. Stock, G.d. Stucky, A. K. Cheetham et Z. Naturforsch. 56b (2001), P 359-363.
- [3] Q. He, H. Wang et W. YOU, C. Hu. Journal of Molecular Structure 508, P 217-221, (1999).
- [4] A.M. Buckley, S.T. Bram Well, D.Visser et P. Day. Journal of Solid State Chemistry 69, P 240-251, (1987).
- [5] M. Fakhfakh, A. Kahn-Harari, A. Bulou et N. Jouini. Journal of Solid State Chemistry 164, P 272-279, (2002).
- [6] M.F. Zid et T. Jouini. C. R, Acad. Sci. Paris, t. 315, série II, P 59-62, (1992).
- [7] A. Haddad, T. Jouini, Y. Piffard et N. Jouini. Journal of Solid State Chemistry 77, P 293-298, (1988).
- [8] M.F. Zid, T. Jouini, N. Jouini et M. Omezzine. Journal of Solid State Chemistry 74, P 337-342, (1988).
- [9] A. Lachgar, S. Deniard-Courant et Y. Piffard. Journal of Solid State Chemistry 73, P 572-576, (1988).
- [10] Guoyou Luan, Yangguang Li, Enbo Wang, Zhengbo Han, ChangWen Hu, Ninghai Hu et Hengqing Jia. Inorganic Chemistry Communication 4, P 632-634, (2001).
- [11] M. F. Zid, T. Jouini, N. Jouini et M. Omezzine. Journal of Solid State Chemistry 82, P 14-20, (1989).
- [12] A. Haddad, T. Jouini et M. Ghedira. Acta Cryst C 44, P 1155-1157, (1988).
- [13] K. Hizaoui, N. Jouini, A. Driss et T. Jouini. Acta Cryst C 55, P 1972-1974, (1999).
- [14] W.T.A. Harrison et Mark L. F. Phillips. Acta Cryst C 57, P 2-3, (2001).
- [15] R. Bensmail et T. Jouini, Acta Cryst C 56, P 513-514, (2000).
- [16] R. Bensmail, A. Driss, et T. Jouini. Acta Cryst C 55, P 284-286, (1999).
- [17] T. Nakagawa, T. Matsumoto, V. Chani et T. Fukuda, Acta Cryst C 55, P 1391-1393, (1999).

- [18] R. Ben Amor, A. Guesmi, D. Mazza, M. F. Zid. *Journal de la Société Chimique de Tunisie* 10, P 83-92, (2008).
- [19] C. Masquelier, F. D'Yvoire, G. Collin. *Journal of Solid State Chemistry* 118, P 33-42, (1995).
- [20] Y. Piffard, A. Lachgar, M. Tournoux. *Journal of Solid State Chemistry* 58, P 253-256, (1985).
- [21] S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Eur. Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 25, P 259-278, (1988).
- [22] A. Haddad, T. Jouini et M. Ghedira, *Acta Cryst C* 60, P 1155-1157, (1988).
- [23] K. Goubitz, P. Cakova, K. Melanova, W. Molleman et H. Schenk, *Acta Cryst B* 57, P 178-183, (2001).
- [24] R.D. Adams et R. Laylandx et C. Payen. *Polyhedron Vol 15 N°8*, P 1235-1239, (1996).
- [25] B. Bouzemi Friaa, H. Boughzala et T. Jouini, *Journal of Solid State Chemistry* 173, P 273-279, (2003).
- [26] M. Grenn et K. Kano, *Solid State Commun* 5, (1967).
- [27] B. Lajmia, M. Hidouri, A.K. Ben Hammouda, A. Wattiaux, L. Fournés, J. Darriet et M. Ben Amara. *Journal of Materials Chemistry and Physics* 113, P 372–375, (2009).
- [28] I.V. Zatovsky, K.V. Terebilenko, N.S. Slobodyanik, V.N. Baume, O.V. Shishkin. *Journal of Solid State Chemistry* 179, P 3550–3555, (2006).
- [29] K. Hizaoui, N. Jouini, et T. Jouini. *Journal of Solid State Chemistry* 144, P 53-61, (1999).
- [30] M.F. Zid, T. Jouini et Y.piffard. *Journal of Solid State Chemistry* 99, P 201-206, (1992).
- [31] D. Guyomard, C. Pagnoux, J. J. Zah Letho, Averbaer, et Y. Piffard, *Journal of Solid State Chemistry* 90, P 367-372, (1991).
- [32] Bruker Nonius Kappa CCD, (2002).
- [33] Dieter Schwarzenbach, *Cristallographie*. Press polytechniques et universitaire Romande, Première édition (1993).

- [34] S. Belkhiri, S. Ouhenia, D. Mezaoui, M.A. Belkhiri et H. Rebbah, *Powder Diffraction*, 21(3), 1, Sept (2006).
- [35] F. Berrah, D Mezaoui, A. Guendon, M. M. Borel, A. Leclaire, J. Prowst et B. Raveau. *Chem of Mater* 10, P 543-549, (1998).
- [36] D. Mezaoui, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Rebbah, A. Provost, B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* 136, P 305-312, (1998).
- [37] Altermatt and Brown in *Acta Cryst A*34, P 125-130, (1987).
- [38] J. Laugier et Bochu, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Institut Nationale de Physique de Grenoble (INPG), Domaine Universitaire BP 46, 38402 Saint Martin d'Hères.
- [39] A. Driss, T. Jouini, A. Durif et M. T Averbuch-Pouchot. *Acta Cryst C*44, P 1507-1510, (1988).
- [40] H. Effenberger et F. Pertlik. *Journal of Solid State Chemistry* 70, P 219-224, (1987).
- [41] F.D'Yvoire et Nguyen-Huy-Dung. *Acta Cryst B*35, P 1751-1755, (1979).
- [42] S. Belkhiri, Thèse de magister, Faculté de chimie (U.S.T.H.B) (2004).
- [43] D. Mezaoui, Thèse de Doctorat, Faculté de chimie (U.S.T.H.B) (1998).
- [44] Sheldrick, G.M. *Acta Cryst A*64, P 112-122, (2008).
- [45] Robert C. Haushalter and Frank W. Lai, *Journal of Solid State Chemistry* 76, P 218-223, (1988).
- [46] A. Guesdon, M. M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire et B. Raveau, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 316, Série II, P 477-482, (1993).
- [47] S. Ledain, A. Leclaire, M. M. Borel, J. Provost et B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* 133, P 391-399, (1997).
- [48] A. Castro, R. Enjalbert, P. Baules and J. Galy, *Journal of Solid State Chemistry* 139, P 185-193, (1998).
- [49] P. Bégué, R. Enjalbert and A. Castro, *Journal of Solid State Chemistry*, 159, P 72-79, (2001).
- [50] S. Omeiri, Thèse de magister, Faculté de chimie (U.S.T.H.B) (2007).
- [51] Juan E. Iglesias, Alicia Castro, Renée Enjalbert, Jean Galy, *Solid State Sciences* 6, P 799-808, (2004).

- [52] T. Kar, R.N.P. Choudhary / Journal of Solid Phys and Chemistry 62, P 1149-1161, (2001).
- [53] A. Bennabas, Thèse doctorat, Université de Caen (France) (1993).
- [54] H. Kaddour, Thèse de magister, Faculté de chimie (U.S.T.H.B) (2010).

Distances inter réticulaires
KNbW₃As₂O₁₅

H K L	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta 2\theta$	Dobs	Dcal	ΔD
0 1 1	13.8130	13.8004	0.0126	6.4108	6.4166	-0.0058
4 0 0	24.2123	24.2177	-0.0054	3.6758	3.6750	0.0008
4 1 1	27.9010	27.9782	-0.0772	3.1976	3.1890	0.0086
2 6 0	39.1404	39.2011	-0.0607	2.3015	2.2980	0.0035
3 6 1	43.6054	43.5974	0.0080	2.0756	2.0760	-0.0004
6 4 0	44.5728	44.6238	-0.0510	2.0328	2.0306	0.0022
3 3 3	46.3394	46.3153	0.0241	1.9593	1.9603	-0.001
3 4 3	49.3379	49.3675	-0.0296	1.8470	1.8460	0.001
7 1 2	50.7217	50.8071	-0.0854	1.7998	1.7970	0.0028
1 0 4	51.4920	51.4738	0.0182	1.7747	1.7753	-0.0006
2 1 4	53.0431	53.0778	-0.0347	1.7264	1.7254	0.001
6 6 1	54.7979	54.8519	-0.0540	1.6752	1.6737	0.0015
5 6 2	55.4759	55.4923	-0.0164	1.6563	1.6559	0.0004
7 4 2	56.8370	56.8165	0.0205	1.6199	1.6204	-0.0005
4 1 4	57.5904	57.6747	-0.0843	1.6004	1.5983	0.0021
10 0 0	63.2682	63.2589	0.0093	1.4698	1.4700	-0.0002
6 7 2	64.3811	64.3621	0.0190	1.4471	1.4474	-0.0003
5 4 4	66.4180	66.3836	0.0344	1.4075	1.4082	-0.0007
6 7 3	71.5943	71.5456	0.0487	1.3180	1.3187	-0.0007
3 9 3	73.5068	73.4677	0.0391	1.2883	1.2889	-0.0006
6 2 5	78.5501	78.5358	0.0143	1.2178	1.2180	-0.0002
11 0 3	82.8500	82.7955	0.0545	1.1651	1.1658	-0.0007
11 2 3	84.1171	84.0968	0.0203	1.1508	1.1510	-0.0002

Distances interréticulaires
 $\text{K}_3\text{NbW}_3\text{As}_2\text{O}_{16}$

H	K	L	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta 2\theta$	Dobs	Dcal	ΔD
1	0	1	13.7260	13.7380	-0.0120	6.4513	6.4457	0.0056
2	1	1	18.3740	18.3447	0.0293	4.8285	4.8361	-0.0076
1	3	1	23.0185	22.9938	0.0247	3.8637	3.8677	-0.004
4	0	0	24.2624	24.2634	-0.0010	3.6683	3.6682	0.0001
3	2	1	25.1760	25.2271	-0.0511	3.5372	3.5302	0.007
1	1	2	26.2586	26.3006	-0.0420	3.3938	3.3885	0.0053
1	4	1	28.1888	28.2366	-0.0478	3.1657	3.1604	0.0053
3	3	1	28.8549	28.7912	0.0637	3.0941	3.1008	-0.0067
2	2	2	30.3054	30.3482	-0.0428	2.9492	2.9451	0.0041
3	1	2	31.5581	31.5357	0.0224	2.8349	2.8369	-0.002
3	2	2	33.3526	33.3460	0.0066	2.6864	2.6869	-0.0005
4	0	2	34.9958	34.9834	0.0124	2.5639	2.5648	-0.0009
1	4	2	35.7975	35.7337	0.0638	2.5083	2.5127	-0.0044
0	6	0	37.2290	37.1913	0.0377	2.4151	2.4175	-0.0024
6	1	1	39.4995	39.4200	0.0795	2.2814	2.2858	-0.0044
6	2	1	40.9030	40.9254	-0.0224	2.2063	2.2051	0.0012
2	2	3	41.6155	41.6226	-0.0071	2.1701	2.1698	0.0003
3	6	1	43.5603	43.6270	-0.0667	2.0776	2.0746	0.003
6	0	2	44.8194	44.8545	-0.0351	2.0222	2.0207	0.0015
1	7	1	46.0273	46.0069	0.0204	1.9719	1.9727	-0.0008
3	6	2	49.1061	49.1118	-0.0057	1.8552	1.8550	0.0002
0	8	0	50.3030	50.3246	-0.0216	1.8138	1.8131	0.0007
2	5	3	50.9737	51.0311	-0.0574	1.7915	1.7896	0.0019
4	4	3	52.1869	52.1576	0.0293	1.7527	1.7536	-0.0009
1	2	4	52.9594	52.9516	0.0078	1.7289	1.7292	-0.0003
3	0	4	54.4953	54.4847	0.0106	1.6838	1.6841	-0.0003

6	2	3	55.2424	55.1893	0.0531	1.6628	1.6642	-0.0014
3	2	4	56.0593	56.0601	-0.0008	1.6405	1.6404	0.0001
7	4	2	56.8119	56.8565	-0.0446	1.6205	1.6193	0.0012
4	1	4	57.5807	57.5459	0.0348	1.6007	1.6016	-0.0009
6	7	0	58.3302	58.3703	-0.0401	1.5819	1.5809	0.001
1	7	3	59.3157	59.3445	-0.0288	1.5579	1.5573	0.0006
8	3	2	59.7627	59.7701	-0.0074	1.5474	1.5472	0.0002
8	5	1	61.1137	61.1616	-0.0479	1.5163	1.5153	0.001
3	9	1	62.0402	61.9902	0.0500	1.4959	1.4970	-0.0011
9	0	2	62.6145	62.5832	0.0313	1.4836	1.4842	-0.0006
5	6	3	63.2246	63.2039	0.0207	1.4707	1.4711	-0.0004
8	6	1	65.1262	65.1529	-0.0267	1.4323	1.4318	0.0005
2	6	4	66.0834	66.0997	-0.0163	1.4138	1.4135	0.0003
6	6	3	66.9831	67.0401	-0.0570	1.3970	1.3960	0.001
3	8	3	67.6181	67.6064	0.0117	1.3854	1.3857	-0.0003
5	5	4	69.3789	69.4301	-0.0512	1.3545	1.3537	0.0008
4	6	4	70.2044	70.1904	0.0140	1.3406	1.3408	-0.0002
2	4	5	71.9374	71.9196	0.0178	1.3125	1.3128	-0.0003
4	3	5	73.5165	73.5221	-0.0056	1.2882	1.2881	0.0001
2	11	1	74.2777	74.2613	0.0164	1.2769	1.2771	-0.0002
9	7	1	75.3759	75.3508	0.0251	1.2610	1.2613	-0.0003
8	3	4	76.9237	76.9132	0.0105	1.2394	1.2395	-0.0001
8	8	2	78.9739	78.8865	0.0874	1.2123	1.2134	-0.0011
4	8	4	79.6103	79.5888	0.0215	1.2042	1.2045	-0.0003
9	8	1	80.3017	80.3192	-0.0175	1.1956	1.1953	0.0003
7	6	4	81.0076	80.9843	0.0233	1.1869	1.1872	-0.0003
4	11	2	82.1973	82.1986	-0.0013	1.1727	1.1727	0
11	6	1	83.9336	83.9436	-0.0100	1.1528	1.1527	0.0001
6	8	4	85.9191	85.9691	-0.0500	1.1312	1.1307	0.0005

Distances interréticulaires
KNb₄WAs₃O₁₈

H K L	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta 2\theta$	Dobs	Dcal	ΔD
2 1 1	16.6030	16.5919	0.0111	5.3393	5.3428	-0.0035
0 2 0	17.0870	17.0508	0.0362	5.1891	5.2001	-0.0110
3 1 0	19.1350	19.1431	-0.0081	4.6381	4.6362	0.0019
0 2 2	24.1220	24.1858	-0.0638	3.6893	3.6798	0.0095
4 1 1	25.9630	25.9358	0.0272	3.431 8	3.4353	-0.0035
2 2 2	26.7490	26.8072	-0.0582	3.3327	3.3256	0.0071
3 2 2	29.7570	29.7830	-0.0260	3.0023	2.9997	0.0026
5 1 1	31.3380	31.2430	0.0950	2.8543	2.8628	-0.0085
3 3 1	32.2440	32.2383	0.0057	2.7762	2.7767	-0.0005
4 2 2	33.4870	33.5451	-0.0581	2.6759	2.6714	0.0045
6 0 0	34.6160	34.6375	-0.0215	2.5912	2.5896	0.0016
3 3 2	35.6640	35.6129	0.0511	2.5174	2.5209	-0.0035
6 1 1	36.8780	36.7915	0.0865	2.4373	2.4428	-0.0054
2 3 3	38.4210	38.4817	-0.0607	2.3429	2.3393	-0.0055
1 4 2	39.1510	39.1556	-0.0046	2.3009	2.3006	-0.0036
6 1 2	39.8250	39.8296	-0.0046	2.2635	2.2632	0.0003
7 1 1	42.4830	42.5389	-0.0559	2.1278	2.1251	0.0003
1 1 5	44.7500	44.7494	0.0006	2.0251	2.0252	0.0027
2 1 5	45.8890	45.9391	-0.0501	1.9775	1.9755	0.0020
5 4 1	46.4300	46.3584	0.0716	1.9557	1.9586	-0.0029
0 2 5	46.9760	46.9881	-0.0121	1.9342	1.9338	0.0004
2 5 2	48.6310	48.5653	0.0657	1.8722	1.8746	-0.0024
0 6 1	53.5130	53.5977	-0.0847	1.7124	1.7099	0.0025
2 1 6	54.9080	54.9067	0.0013	1.6721	1.6721	0
1 6 2	56.2490	56.2438	0.0052	1.6354	1.6355	-0.0001
6 5 1	57.5410	57.5141	0.0269	1.6017	1.6024	-0.0007
8 4 0	59.4380	59.3963	0.0417	1.5550	1.5560	-0.0010
1 7 1	63.5150	63.5335	-0.0185	1.4647	1.4643	0.0004
10 2 2	65.1920	65.1716	0.0204	1.4310	1.4314	-0.0004

3 7 1	66.0280	66.0280	-0.0000	1.4149	1.4149	0
11 2 0	68.8910	68.8790	0.0120	1.3629	1.3631	-0.0002
11 2 1	69.5540	69.5504	0.0036	1.3515	1.3516	-0.0001
2 6 5	71.9100	71.8914	0.0186	1.3130	1.3133	-0.0003
1 4 7	73.5960	73.5951	0.0009	1.2870	1.2870	0
2 1 8	74.4290	74.4460	-0.0170	1.2746	1.2744	0.0002
4 5 6	75.4040	75.3981	0.0059	1.2606	1.2606	0
5 8 0	80.0120	80.0003	0.0117	1.1992	1.1993	-0.0001
5 4 7	80.5640	80.5454	0.0186	1.1923	1.1926	-0.0003
13 2 0	82.7950	82.8755	-0.0805	1.1658	1.1648	0.0010
13 1 2	83.5010	83.5020	-0.0010	1.1577	1.1577	0
2 1 9	85.3400	85.3024	0.0376	1.1374	1.1378	-0.0004
7 8 0	86.7980	86.8192	-0.0212	1.1220	1.1220	0

Distances interréticulaires
 $\text{K}_3\text{Mo}_3\text{W}_2\text{O}_{17}$

H K L	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta 2\theta$	Dobs	Dcal	ΔD
2 2 1	21.2416	21.2416	21.2416	4.1826	4.1875	-0.0049
0 4 0	24.4923	24.4923	24.4923	3.6344	3.6320	0.0024
4 1 0	25.0947	25.0947	25.0947	3.5485	3.5535	-0.005
1 0 2	25.5531	25.5531	25.5531	3.4859	3.4816	0.0043
4 0 1	27.3172	27.3172	27.3172	3.2647	3.2630	0.0017
4 1 1	28.0012	28.0012	28.0012	3.1865	3.1838	0.0027
3 3 1	28.7859	28.7859	28.7859	3.1013	3.1011	0.0002
1 5 1	33.8158	33.8158	33.8158	2.6506	2.6485	0.0021
5 2 1	35.3644	35.3644	35.3644	2.5381	2.5420	-0.0039
4 2 2	37.2572	37.2572	37.2572	2.4134	2.4164	-0.003
2 6 0	39.2154	39.2154	39.2154	2.2973	2.2992	-0.0019
6 2 1	40.8876	40.8876	40.8876	2.2070	2.2036	0.0034
2 5 2	41.7925	41.7925	41.7925	2.1614	2.1571	0.0043
1 3 3	42.7096	42.7096	42.7096	2.1170	2.1202	-0.0032
3 5 2	44.1796	44.1796	44.1796	2.0499	2.0490	0.0009
7 0 1	45.0091	45.0091	45.0091	2.0141	2.0101	0.004
2 6 2	46.9391	46.9391	46.9391	1.9357	1.9352	0.0005
7 3 1	49.0349	49.0349	49.0349	1.8577	1.8565	0.0012
8 0 0	49.7235	49.7235	49.7235	1.8336	1.8324	0.0012
6 5 1	50.4013	50.4013	50.4013	1.8105	1.8094	0.0011
8 0 1	51.4833	51.4833	51.4833	1.7750	1.7753	-0.0003
6 0 3	53.6228	53.6228	53.6228	1.7091	1.7083	0.0008
2 2 4	54.2101	54.2101	54.2101	1.6920	1.6928	-0.0008
4 7 2	57.0653	57.0653	57.0653	1.6139	1.6128	0.0011
4 8 1	58.1433	58.1433	58.1433	1.5865	1.5868	-0.0003
4 2 4	58.7582	58.7582	58.7582	1.5714	1.5717	-0.0003
1 7 3	59.3581	59.3581	59.3581	1.5569	1.5580	-0.0011
2 7 3	60.4213	60.4213	60.4213	1.5321	1.5323	-0.0002
8 5 1	61.2542	61.2542	61.2542	1.5132	1.5149	-0.0017

7	3	3	61.9786	61.9786	61.9786	1.4972	1.4977	-0.0005
4	8	2	62.6970	62.6970	62.6970	1.4818	1.4816	0.0002
5	6	3	63.2697	63.2697	63.2697	1.4698	1.4711	-0.0013
6	8	0	63.8551	63.8551	63.8551	1.4577	1.4575	0.0002
2	9	2	64.5661	64.5661	64.5661	1.4434	1.4430	0.0004
1	2	5	66.8134	66.8134	66.8134	1.4002	1.4001	0.0001
3	8	3	67.5834	67.5834	67.5834	1.3861	1.3864	-0.0003
0	10	2	69.8512	69.8512	69.8512	1.3465	1.3464	0.0001
11	1	1	72.4872	72.4872	72.4872	1.3039	1.3049	-0.001
3	4	5	73.6140	73.6140	73.6140	1.2867	1.2865	0.0002
7	4	4	74.4152	74.4152	74.4152	1.2748	1.2749	-0.0001
11	3	1	75.1040	75.1040	75.1040	1.2648	1.2647	0.0001
4	9	3	75.7108	75.7108	75.7108	1.2562	1.2565	-0.0003
5	4	5	78.8233	78.8233	78.8233	1.2142	1.2138	0.0004
3	11	2	79.8356	79.8356	79.8356	1.2014	1.2012	0.0002
12	2	1	80.9163	80.9163	80.9163	1.1880	1.1880	0
0	2	6	81.6864	81.6864	81.6864	1.1788	1.1789	-0.0001
2	7	5	82.8957	82.8957	82.8957	1.1646	1.1646	0
3	2	6	84.5348	84.5348	84.5348	1.1462	1.1460	0.0002
7	7	4	85.2038	85.2038	85.2038	1.1389	1.1384	0.0005
8	10	1	86.5900	86.5900	86.5900	1.1242	1.1243	-0.0001
2	10	4	87.4482	87.4482	87.4482	1.1242	1.1154	0.0088

Distances interréticulaires
 $\text{K}_3\text{MoW}_3\text{P}_2\text{O}_{17}$

H K L	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta 2\theta$	Dobs	Dcal	ΔD
1 0 1	13.7320	13.7317	0.0003	6.4485	6.4486	-0.0001
4 0 0	24.2720	24.2720	-0.0000	3.6669	3.6669	0
3 2 1	25.2600	25.2275	0.0325	3.5257	3.5301	-0.0044
0 2 2	27.7560	27.7272	0.0288	3.2140	3.2173	-0.0033
4 3 0	30.6140	30.5979	0.0161	2.9202	2.9217	-0.0015
4 3 1	33.0820	33.1017	-0.0197	2.7077	2.7156	-0.0079
1 5 1	33.8520	33.8823	-0.0303	2.6479	2.6456	0.0023
5 0 2	39.6840	39.6774	0.0066	2.2712	2.2715	-0.0003
2 5 2	41.8630	41.8891	-0.0261	2.1579	2.1566	0.0013
3 1 3	42.5550	42.5141	0.0409	2.1244	2.1263	-0.0019
3 6 1	43.5940	43.6272	-0.0332	2.0761	2.0766	-0.0005
6 0 2	44.8650	44.8562	0.0088	2.0202	2.0206	-0.0004
1 4 3	45.8350	45.8476	-0.0126	1.9797	1.9792	-0.0005
2 6 2	46.9440	46.9767	-0.0327	1.9355	1.9342	0.0013
0 5 3	49.3250	49.3641	-0.0391	1.8475	1.8461	0.0014
8 1 0	50.2220	50.1509	0.0711	1.8166	1.8190	-0.0024
5 2 3	50.7850	50.8194	-0.0344	1.7977	1.7966	0.0011
4 4 3	52.1830	52.1426	0.0404	1.7528	1.7541	-0.0013
8 3 0	53.4260	53.4465	-0.0205	1.7149	1.7143	0.0006
6 1 3	53.8970	53.9888	-0.0918	1.7011	1.6984	0.0027
3 1 4	54.8480	54.8507	-0.0027	1.6738	1.6737	0.0001
7 5 1	55.5820	55.5979	-0.0159	1.6534	1.6530	0.0004
8 4 0	56.1950	56.2185	-0.0235	1.6368	1.6362	0.0004
4 1 4	57.5250	57.5180	0.0070	1.6021	1.6023	-0.0002
2 4 4	58.7870	58.7621	0.0249	1.5707	1.5713	-0.0006
1 5 4	61.0680	61.0319	0.0361	1.5174	1.5182	-0.0008
10 0 0	63.4540	63.4149	0.0391	1.4659	1.4668	-0.0009
0 10 0	64.1930	64.2104	-0.0174	1.4508	1.4505	0.0003
1 6 4	64.9830	65.0277	-0.0447	1.4351	1.4342	0.0009
2 2 5	67.7200	67.7365	-0.0165	1.3836	1.3833	0.0003

10	1	2	69.5350	69.5343	0.0007	1.3519	1.3509	0.0010
4	0	5	70.3710	70.4173	-0.0463	1.3378	1.3371	0.0007
1	4	5	70.8820	70.8738	0.0082	1.3294	1.3296	-0.0002
7	3	4	71.9500	71.9694	-0.0194	1.3123	1.3120	0.0003
8	0	4	73.8530	73.8891	-0.0361	1.2831	1.2826	0.0005
0	8	4	74.4570	74.3640	0.0930	1.2742	1.2756	-0.0014
4	11	0	76.8220	76.8185	0.0035	1.2408	1.2408	0
11	2	2	77.4740	77.4859	-0.0119	1.2320	1.2318	0.0002
9	5	3	78.2530	78.2439	0.0091	1.2216	1.2218	-0.0002
8	8	2	78.9210	78.8937	0.0273	1.2130	1.2133	-0.0003
11	4	2	81.4320	81.4375	-0.0055	1.1818	1.1817	0.0001
0	11	3	83.7510	83.7472	0.0038	1.1549	1.1549	0
9	4	4	84.6630	84.6530	0.0100	1.1448	1.1449	-0.0001
0	4	6	85.4540	85.4378	0.0162	1.1362	1.1363	-0.0001
3	3	6	86.0400	86.0225	0.0175	1.1299	1.1301	-0.0002

Distances interréticulaires
KMg₂Nb₃WP₂O₁₇

H K L	2θobs	2θcal	Δ2θ	Dobs	Dcal	ΔD
2 0 0	12.0208	12.0707	-0.0499	7.3622	7.3318	0.0304
2 0 1	17.3436	17.2998	0.0438	5.1128	5.1257	-0.0129
2 2 1	21.2417	21.2230	0.0187	4.1826	4.1863	-0.0037
0 4 0	24.5152	24.5409	-0.0257	3.6311	3.6273	0.0038
1 0 2	25.5625	25.5831	-0.0206	3.4846	3.4819	0.0027
1 2 2	28.4430	28.4328	0.0102	3.1379	3.1390	-0.0011
2 2 2	30.4269	30.3683	0.0586	2.9377	2.9433	-0.0056
1 3 2	31.7238	31.6634	0.0604	2.8205	2.8258	-0.0053
4 3 1	33.0886	33.1104	-0.0218	2.7072	2.7055	0.0017
1 5 1	33.8866	33.8811	0.0055	2.6452	2.6457	-0.0005
0 4 2	35.2130	35.1993	0.0137	2.5486	2.5496	-0.001
6 0 0	36.7297	36.7731	-0.0434	2.4468	2.4440	0.0028
2 6 0	39.1503	39.2278	-0.0775	2.3009	2.2965	0.0044
2 1 3	40.0862	40.1739	-0.0877	2.2493	2.2446	0.0047
2 6 1	41.2720	41.2787	-0.0067	2.1874	2.1870	0.0004
5 2 2	41.7592	41.6931	0.0661	2.1630	2.1663	-0.0033
6 0 2	44.8428	44.8870	-0.0442	2.0211	2.0193	0.0018
1 4 3	45.8504	45.8943	-0.0439	1.9791	1.9773	0.0018
2 6 2	46.9904	46.9901	0.0003	1.9337	1.9337	0
6 5 0	48.6699	48.7104	-0.0405	1.8708	1.8694	0.0014
1 5 3	49.8918	49.8215	0.0703	1.8278	1.8302	-0.0024
0 0 4	50.9952	50.9537	0.0415	1.7908	1.7922	-0.0014
6 4 2	51.8368	51.8177	0.0191	1.7637	1.7643	-0.0006
0 2 4	52.5962	52.6008	-0.0046	1.7400	1.7399	0.0001
8 2 1	53.1014	53.0919	0.0095	1.7247	1.7249	-0.0002
3 0 4	54.5806	54.5353	0.0453	1.6813	1.6827	-0.0014

5	6	2	55.5303	55.5249	0.0054	1.6548	1.6550	-0.0002
2	3	4	56.1793	56.1497	0.0296	1.6373	1.6380	-0.0007
8	1	2	56.7860	56.7642	0.0218	1.6212	1.6218	-0.0006
6	7	0	58.3067	58.3746	-0.0679	1.5825	1.5808	0.0017
1	7	3	59.3772	59.3582	0.0190	1.5565	1.5569	-0.0004
6	7	1	59.9430	59.9183	0.0247	1.5431	1.5437	-0.0006
2	7	3	60.4408	60.4564	-0.0156	1.5316	1.5313	0.0003
5	2	4	62.0070	62.0190	-0.0120	1.4966	1.4964	0.0002
9	0	2	62.6399	62.6280	0.0119	1.4830	1.4833	-0.0003
6	5	3	63.1440	63.1465	-0.0025	1.4724	1.4723	0.0001
5	3	4	63.8282	63.8355	-0.0073	1.4583	1.4581	0.0002
8	1	3	64.3523	64.3772	-0.0249	1.4476	1.4471	0.0005
10	1	1	65.2632	65.2611	0.0021	1.4296	1.4297	-0.0001
1	1	5	65.7319	65.7562	-0.0243	1.4206	1.4201	0.0005
5	9	1	67.5657	67.5816	-0.0159	1.3864	1.3861	0.0003
9	4	2	68.3207	68.3195	0.0012	1.3729	1.3729	0
7	0	4	68.9669	68.9548	0.0121	1.3616	1.3618	-0.0002
7	2	4	70.3167	70.3349	-0.0182	1.3387	1.3384	0.0003
6	7	3	71.5508	71.5662	-0.0154	1.3187	1.3184	0.0003
7	3	4	72.0409	72.0437	-0.0028	1.3109	1.3108	0.0001
8	8	0	73.4324	73.4467	-0.0143	1.2895	1.2892	0.0003
2	11	1	74.2500	74.2401	0.0099	1.2773	1.2774	-0.0001
9	7	1	75.3956	75.3745	0.0211	1.2607	1.2610	-0.0003
4	4	5	75.9995	75.9351	0.0644	1.2522	1.2531	-0.0009
4	11	0	76.767	76.7968	-0.0281	1.2415	1.2411	0.0004
8	9	0	79.1125	79.1099	0.0026	1.2105	1.2105	0
7	9	2	79.7004	79.6696	0.0308	1.2031	1.2035	-0.0004
9	8	1	80.3335	80.3394	-0.0059	1.1952	1.1951	0.0001
1	1	6	80.9529	81.0130	-0.0601	1.1876	1.1869	0.0007

10	7	1	81.5368	81.5191	0.0177	1.1805	1.1808	-0.0003
4	10	3	82.0666	82.0207	0.0459	1.1743	1.1748	-0.0005
12	0	2	83.6014	83.5960	0.0054	1.1566	1.1566	0
3	7	5	84.5047	84.5258	-0.0211	1.1465	1.1463	0.0002
10	8	0	85.0913	85.0711	0.0202	1.1401	1.1403	-0.0002
8	8	3	85.6030	85.5981	0.0049	1.1346	1.1346	0
8	0	5	86.0644	86.0986	-0.0342	1.1297	1.1293	0.0004
8	10	1	86.6446	86.6448	-0.0002	1.1236	1.1236	0

Distances interréticulaires
Ba₃Nb₃W₂O₁₇

H K L	2 θ obs	2 θ cal	$\Delta 2\theta$	Dobs	Dcal	ΔD
4 0 0	24.3140	24.2732	0.0408	3.6606	3.6667	-0.0061
3 2 1	25.1780	25.2259	-0.0479	3.5370	3.5303	0.0067
4 1 1	27.9880	28.0067	-0.0187	3.1879	3.1858	0.0021
1 1 3	38.5910	38.6194	-0.0284	2.3329	2.3313	0.0016
4 3 2	39.7610	39.7754	-0.0144	2.2670	2.2662	0.0008
2 5 2	41.8350	41.8804	-0.0454	2.1592	2.1570	0.0008
6 4 0	44.6230	44.7025	-0.0795	2.0306	2.0272	0.0034
5 5 1	45.7340	45.7586	-0.0246	1.9838	1.9828	0.0010
0 0 4	50.9280	50.8706	0.0574	1.7930	1.7949	-0.0019
8 1 1	51.8770	51.8531	0.0239	1.7624	1.7632	-0.0008
6 0 3	53.5770	53.5892	-0.0122	1.7105	1.7101	0.0004
3 7 2	54.4370	54.4488	-0.0118	1.6855	1.6855	0
7 2 3	60.0550	60.0555	-0.0005	1.5405	1.5405	0
9 0 2	62.6080	62.5985	0.0095	1.4837	1.4839	-0.0002
1 9 2	63.6000	63.5773	0.0227	1.4629	1.4634	-0.0005
7 5 3	67.6620	67.6283	0.0337	1.3847	1.3853	-0.0006
6 5 4	73.0430	73.0799	-0.0369	1.2954	1.2948	0.0006
8 8 2	78.9570	78.8800	0.0770	1.2125	1.2135	-0.0010
3 6 5	80.1920	80.1772	0.0148	1.1969	1.1971	-0.0002
9 8 2	84.2980	84.3221	-0.0241	1.1488	1.1485	0.0003
2 4 6	86.6900	86.7040	-0.0140	1.1231	1.1230	0.0001