



HAL
open science

Étude de solution solides de type $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$

Roger Olazcuaga

► **To cite this version:**

Roger Olazcuaga. Étude de solution solides de type $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1967. Français. NNT : 1967BORUS531 . tel-00161677

HAL Id: tel-00161677

<https://theses.hal.science/tel-00161677>

Submitted on 11 Jul 2007

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

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

3^{me} CYCLE
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 534

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN CHIMIE
MENTION CHIMIE MINÉRALE

PAR

Roger OLAZCUAGA

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Étude de solutions solides de type $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$.

Soutenue le 24 novembre 1967, devant la Commission d'Examen

MM. P. HAGENMULLER *Président.*
M. POUCHARD } *Examineurs.*
C. FOUASSIER..... }

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER Professeur à la Sorbonne
M. PISOT Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU

Professeurs -

M. BRUS Chimie
M. AVEL Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET Physique générale
M. ROGER Mécanique rationnelle
M. WEILL Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY Mathématiques générales
M. LAFON Physiologie générale
M. BOUNHIOL Biologie animale
M. SERVANT Physique
M. CALAS Chimie organique
M. GAY Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT Chimie physique
M. SCHÖELLER Géologie
M. DAVID Physiologie végétale
M. COLMEZ Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR Biologie animale
M. VIGNEAUX Géologie
M. PANOUSE Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON Oenologie et chimie agricole
M. RISS Mathématiques
M. GUIZONNIER Physique
M. HAGET Zoologie expérimentale
M. SEMIROT Astronomie

M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME	Botanique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU
M. HOARAU	Chimie physique
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. MARCHAND	Chimie
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
Mme AMICE	Calcul infinitésimal
M. ROCH	Physique
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. MAYER	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle LAFFITTE	Physique
M. LOCHET	Physique
M. VALADE	Chimie organique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. CLIN	Géologie
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BOTHOREL	Chimie

M. CHARRU	Physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BONASTRE	Chimie - C. S. U. de PAU
M. BARETS	Biologie animale
M. GROMB	Chimie - C. S. U. de PAU
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. N	Chimie biologique et Physiologie vé- gétale
M. N	Automatique
M. N	Informatique

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BOUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie œnologie
M. DUPUY	Physique - C. S. U. de PAU
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. BERNET	Génétique
M. BABIN	Physique - C. S. U. de PAU
M. GOMEL	Chimie - (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MATTENET	Mathématiques - C. S. U. de PAU
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES FRANCE	Mathématiques
M. METRAS	Chimie - C. S. U. de PAU
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DUMERY	Mécanique
M. N	Physique
M. N	Physique - C. S. U. de PAU
M. N	Physique théorique
M. N	Physique théorique
M. N	Mathématiques - C. S. U. de PAU

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S. , sous la direction de Monsieur le Professeur HAGENMULLER.

Nous lui devons d'avoir pu réaliser ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Monsieur le Professeur POUCHARD et Monsieur FOUASSIER, Docteur ès-sciences, ont bien voulu nous faire l'honneur de juger notre travail. Nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur LE FLEM qui nous a guidé dans ce travail et nous a toujours fait bénéficier de son expérience et de ses conseils compétents.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit d'entraide et de camaraderie qu'elle n'a cessé de manifester à notre égard.

ETUDE DE SOLUTIONS SOLIDES DE TYPE $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$

SOMMAIRE

CHAPITRE I

LE SYSTEME Na_3VO_4 - LaVO_4

A) L'ORTHOVANADATE DE SODIUM Na_3VO_4

1) Rappels bibliographiques

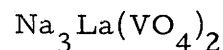
2) Préparation de Na_3VO_4

B) L'ORTHOVANADATE DE LANTHANE LaVO_4

1) Préparation

2) Obtention de monocristaux

C) L'ORTHOVANADATE DE SODIUM ET DE LANTHANE :



1) Préparation

2) Analyse

a) radiocristallographique

b) chimique

CHAPITRE II

LES SYSTEMES Na_3VO_4 - $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et Na_3VO_4 - $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

A) TRAVAUX ANTERIEURS

1) Les orthovanadates de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et de
strontium $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

2) Les systèmes Na_3VO_4 - $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et Na_3VO_4 - $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

B) LE SYSTEME Na_3VO_4 - $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$

1) Préparation de l'orthovanadate de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$

2) Etude de NaBaVO_4

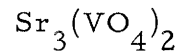
a) Préparation

b) Etude radiocristallographique

3) Description du système Na_3VO_4 - $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$

C) LE SYSTEME $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

1) Préparation de l'orthovanadate de strontium :



2) Etude de NaSrVO_4

a) Préparation

b) Analyse chimique

c) Analyse radiocristallographique

3) Description du système $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

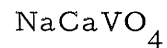
CHAPITRE III

LE SYSTEME $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

A) TRAVAUX ANTERIEURS

1) L'orthovanadate de calcium $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

2) L'orthovanadate double de sodium et de calcium :



B) LE SYSTEME $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

1) Préparation de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

2) Etude de NaCaVO_4

a) Mode de préparation

b) Analyse chimique

c) Détermination des paramètres et du groupe

d'espace de NaCaVO_4

3) Etude de NaCdVO_4

a) Préparation

b) Analyse chimique

c) Données cristallographiques

4) Répartition des ions Na^+ et Ca^{2+} dans NaCaVO_4

5) Description de la structure de NaCaVO_4

CHAPITRE IV LES SYSTEMES $M_3(VO_4)_2-LaVO_4$ $M = Ca, Sr, Ba$

A) LES SYSTEMES $Ba_3(VO_4)_2-LaVO_4$ et $Sr_3(VO_4)_2-LaVO_4$

1) Préparation

2) Etude analytique

a) Analyse radiocristallographique

b) Analyse chimique

B) LE SYSTEME $Ca_3(VO_4)_2-LaVO_4$

1) Préparation

2) Etude analytique

a) Analyse radiocristallographique

b) Analyse chimique

CHAPITRE V LES SYSTEMES $Na_3VO_4-M_3(VO_4)_2-LaVO_4$

$M = Ca, Sr, Ba$

1) Mode de préparation

2) Analyse radiocristallographique

3) Analyse chimique

4) Représentation graphique des domaines d'existence
des phases de type $Sr_3(PO_4)_2$

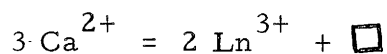
CONCLUSIONS

Les besoins en matériaux fluorescents ont entraîné l'étude de "structures d'hôte" dans lesquelles des "ions actifs" sont susceptibles de s'introduire par substitution ou plus rarement par insertion.

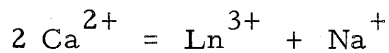
Ces ions actifs comportent des sous-couches d ou f non saturées ; ce sont généralement des lanthanides ou des actinides.

Au sein d'une structure d'hôte, une substitution n'est possible qu'entre ions de rayons voisins. C'est ainsi que de nombreux auteurs ont étudié le remplacement des ions alcalino-terreux par les lanthanides dans les réseaux de type fluorine, scheelite etc. . Dans le cas par exemple de CaWO_4 (1) deux types de substitution ont pu être mis en évidence :

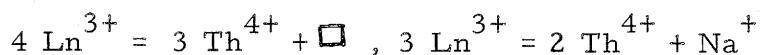
1) une substitution lacunaire : 3 ions Ca^{2+} sont remplacés par deux ions lanthanides avec formation d'une lacune selon le schéma :



2) une substitution compensée : 2 ions Ca^{2+} sont remplacés par un ion lanthanide et un ion monovalent, le sodium par exemple :



G. LE FLEM, A. HARDY et P. HAGENMULLER (2) ont également montré que les vanadates de lanthanides LnVO_4 donnent des solutions solides sans lacune de miscibilité avec l'orthovanadate de thorium $\text{Th}_3(\text{VO}_4)_4$ de structure zircon, ainsi qu'avec l'orthovanadate double de thorium et de sodium $\text{Th}_2\text{Na}(\text{VO}_4)_3$; le lanthane lui-même fait toutefois exception. Les schémas de substitution respectifs sont les suivants :



Simultanément, H. SCHWARZ (3) confirmait implicitement ce résultat en préparant les composés : $\text{CaTh}(\text{VO}_4)_2$, $\text{CdTh}(\text{VO}_4)_2$, $\text{SrTh}(\text{VO}_4)_2$ et $\text{PbTh}(\text{VO}_4)_2$ également de structure zircon.

Dans une même perspective, ce travail a pour but d'étendre à des orthovanadates de structure $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ les types de substitution rencontrés pour la scheelite ou le zircon.

Les orthovanadates de strontium $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ et de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ sont isotypes de l'orthophosphate de strontium dont la structure a été décrite par W.H. ZACHARIASEN (4).

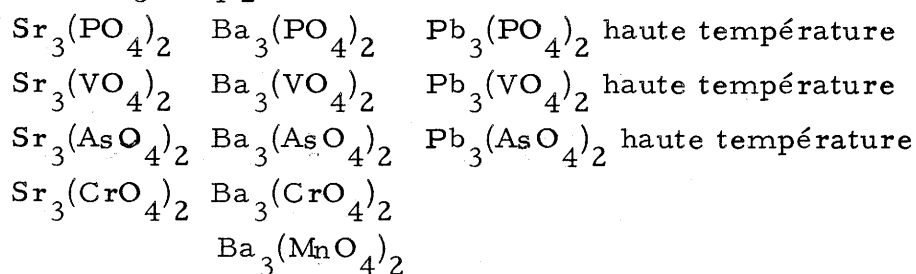
La maille élémentaire est un rhomboèdre. Le groupe d'espace est D_{3d}^5 , $R \bar{3} m$; les positions atomiques sont les suivantes :

1 Sr _I	en (a) :	0	0	0
2 Sr _{II}	en (c) :	0,208	0,208	0,208
2 P	en (c) :	0,412	0,412	0,412
2 O _I	en (c) :	0,333	0,333	0,333
6 O _{II}	en (h) :	0,279	0,279	0,753
		0,279	0,753	0,279
		0,753	0,279	0,279

Les deux groupements tétraédriques PO₄ sont situés sur l'axe ternaire. L'atome de Sr_I comporte la coordinence 12, les atomes Sr_{II} la coordinence 10 (fig. 1 A et B).

Plusieurs auteurs, en particulier H. SCHWARZ (5), ont récemment mis en évidence des possibilités de substitution au sein d'une telle structure.

Ces substitutions peuvent s'effectuer soit dans les sites tétraédriques, soit dans les sites relatifs au strontium, soit simultanément dans ces divers sites. C'est ainsi que les phases suivantes, toutes isotypes de Sr₃(PO₄)₂, ont été mises en évidence:



Il convient d'y ajouter les sulfates doubles de formule M₂^IM^{II}(SO₄)₂ avec M^I = K, NH₄, Rb, Tl et M^{II} = Sr, Pb, les chromates doubles de formule M₂^IM^{II}(CrO₄)₂ avec M^I = K, NH₄, Rb, Tl et M^{II} = Sr, Pb, Ba et les sélénates doubles M₂^IM^{II}(SeO₄)₂ avec M^I = K, Rb, Tl et M^{II} = Sr, Pb. Dans ce dernier cas on peut parler de substitution compensée dans des sites différents puisque nous avons par exemple :

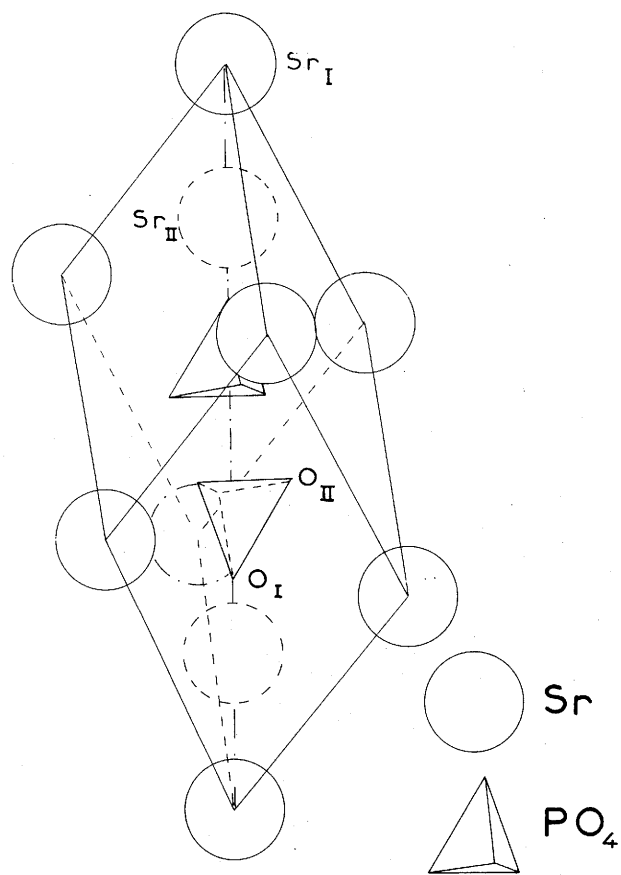


Fig:1 A

Structure de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$

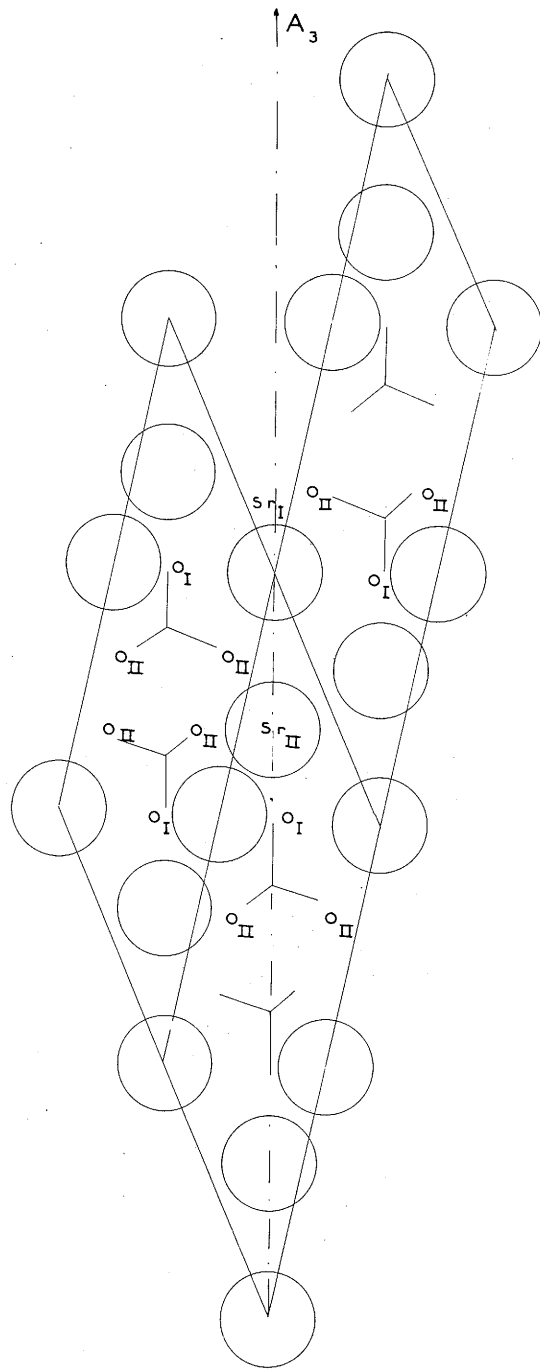
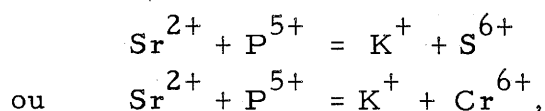


Fig:1B

Projection du réseau de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ sur le plan (011)



les charges n'ayant bien entendu qu'un caractère formel.

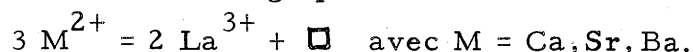
L'ensemble de ces résultats montre :

- a) que tous les ions qui se substituent au strontium ont un rayon ionique supérieur à 1,12 Å (classification d'AHRENS).
- b) qu'aucune réaction d'échange faisant intervenir des ions trivalents n'a été réalisée .
- c) qu'aucune phase lacunaire n'a été mise en évidence.

Partant de ces remarques, il nous a paru intéressant de développer les résultats des auteurs antérieurs dans des directions nouvelles en envisageant l'introduction de l'ion La^{3+} dont le rayon ionique est égal à 1,14 Å. Deux types de substitution pouvaient être envisagés dans les réseaux des orthovanadates alcalino-terreux:

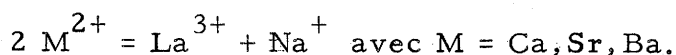
- 1) une substitution lacunaire.

La réaction d'échange pourrait se formuler :

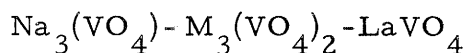
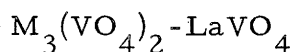


- 2) une substitution compensée.

Elle s'effectuerait suivant le schéma :



Ces deux modes de substitution entraînent dans le cadre d'une étude des systèmes :



La différence de structure de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, qui sont de type $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, et de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ laissait toutefois prévoir une évolution des résultats avec la nature de l'élément alcalino-terreux envisagé.

La connaissance préalable des systèmes binaires

Na_3VO_4 - LaVO_4 et Na_3VO_4 - $\text{M}_3(\text{VO}_4)_2$ nous était indispensable afin de délimiter les domaines d'existence des phases ternaires susceptibles d'être obtenues.

CHAPITRE I

LE SYSTEME Na_3VO_4 - LaVO_4

A) L'ORTHOVANADATE DE SODIUM Na_3VO_4

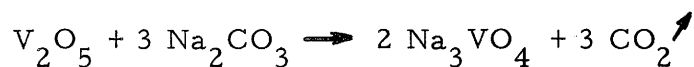
1) Rappels bibliographiques

Dans leur étude générale du système V_2O_5 - Na_2O , A. A. FOTIEV et B. V. SLOBODIN (6) précisaient que l'orthovanadate de sodium existait sous une seule forme allotropique et présentait un point de fusion congruent à 1285°C. Le spectre de diffraction X donné par ces auteurs ne coïncidait pas toutefois avec ceux que nous obtenions nous-mêmes ; il s'avérait donc nécessaire de préciser les conditions exactes d'obtention de cette phase Na_3VO_4 .

2) Préparation de Na_3VO_4

Deux variétés allotropiques ont été mises en évidence :

a) une variété basse température, que nous appellerons α , résulte de l'action de l'anhydride vanadique V_2O_5 sur le carbonate de sodium suivant la réaction :



Un bon état de cristallisation du produit nécessite un traitement thermique progressif : 2 jours à 500°C, 2 jours à 550°C et 2 jours enfin à 600°C. La phase obtenue est blanche, hygroscopique ; elle révèle à l'analyse chimique un rapport atomique $\frac{\text{V}}{\text{Na}} = \frac{1}{3}$.

b) une variété haute température, que nous appellerons β , obtenue par une calcination de la phase α d'une durée de 3 jours à 1150°C.

Le point de transformation ne peut être déterminé avec précision. Il semble que la phase β apparaisse dès 800°C, mais qu'à cette température la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ soit extrêmement lente.

$\text{Na}_3\text{VO}_4 \beta$ est également blanc et hygroscopique. Son analyse correspond bien à un rapport $\frac{\text{V}}{\text{Na}} = \frac{1}{3}$.

La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ ne semble pas réversible. Des recuits de 4 jours effectués successivement à 700°C et 550°C sur la phase β ne nous ont pas permis d'observer l'apparition de la variété α .

Le spectre de diffraction X de A. A. FOTIEV et B. V. SLOBODIN comporte les raies les plus intenses des phases α et β .

Les diffractogrammes de la figure 2 caractérisent successivement :

- $\text{Na}_3\text{VO}_4 \alpha$
- un mélange de $\text{Na}_3\text{VO}_4 \alpha + \beta$ obtenu par calcination de $\text{Na}_3\text{VO}_4 \alpha$ 3 jours à 1050°C.
- $\text{Na}_3\text{VO}_4 \beta$ provenant d'une calcination de $\text{Na}_3\text{VO}_4 \alpha$ d'une durée de trois jours, mais à 1150°C.

Le tableau 1 rassemble les dépouillements des spectres des deux variétés obtenues et celui donné par les auteurs antérieurs. On peut constater que A. A. FOTIEV et B. V. SLOBODIN obtiennent en fait un mélange des deux phases α et β . Celui-ci résulte évidemment de traitements thermiques de trop courte durée.

B) L'ORTHOVANADATE DE LANTHANE LaVO_4

1) Préparation

Après un traitement thermique de 48 heures à 650°C et de

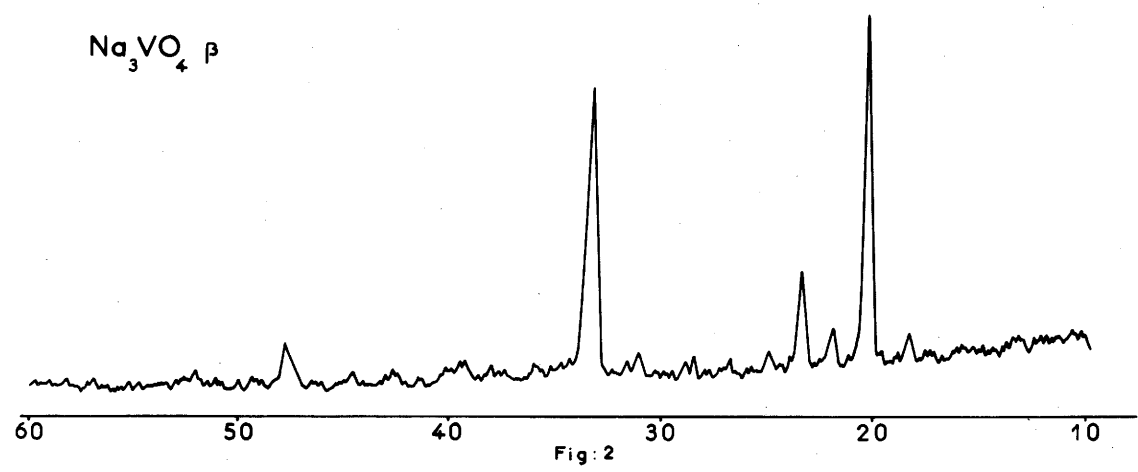
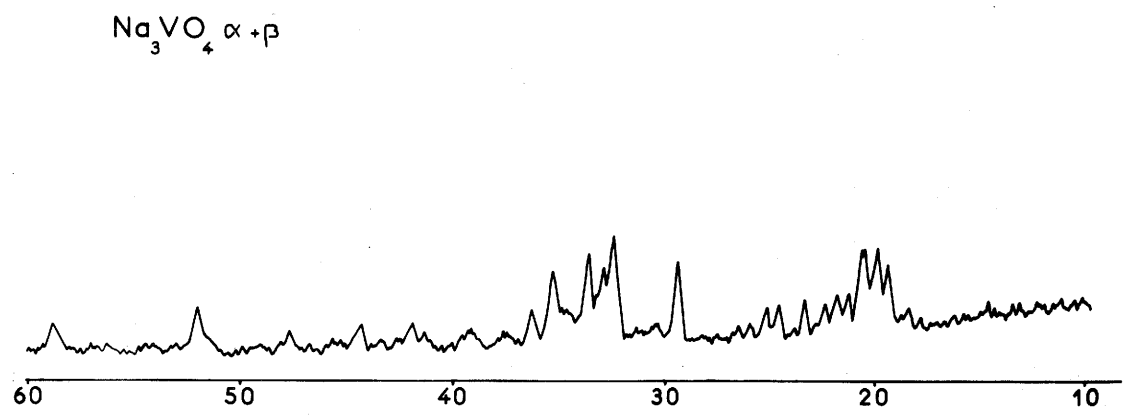
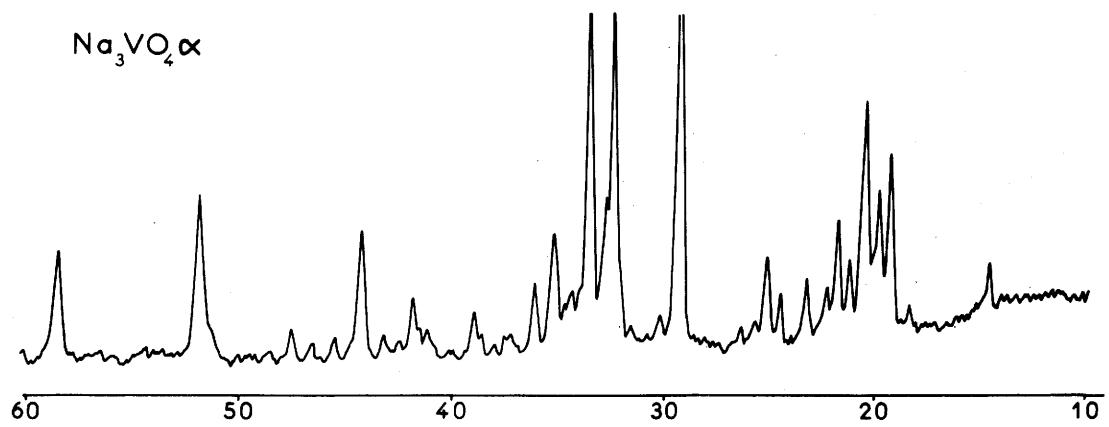
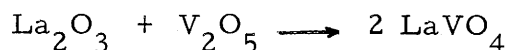


Fig: 2

TABLEAU 1

$\text{Na}_3\text{VO}_4 \alpha$		A. A. FOTIEV Na_3VO_4 B. V. SLOBODIN		$\text{Na}_3\text{VO}_4 \beta$	
I/I ₀	d _{obs.} (Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d _{obs.} (Å)
10	5,06				
<2	4,81			10	4,87
22	4,61				
18	4,47				
40	4,34	5	4,37	100	4,37
12	4,18				
20	4,09			10	4,05
12	4,00				
7	3,83			15	3,81
5	3,63				
10	3,54	2	3,54	2	3,57
<2	3,46				
<2	3,377			<2	3,32
100	3,045	3	3,04	8	3,139
<2	2,956				
<2	2,828				
70	2,760				
30	2,732	5	2,69	90	2,701
80	2,672				
8	2,604				
20	2,567	3	2,56		
10	2,485			<2	2,492
<2	2,364	2	2,36		
12	2,307	3	2,29	10	2,296
6	2,189				
14	2,159	3	2,16		
<2	2,129			<2	2,125
<2	2,092				
30	2,047	3	2,02		
<2	1,991	1	1,97		
<2	1,947	3	1,90	20	1,904
10	1,938				
35	1,763	4	1,76		
18	1,577	1	1,67		
		1	1,61		
		4	1,56	10	1,560

dix heures à 1000°C, l'action de l'oxyde de lanthane La_2O_3 sur l'anhydride vanadique permet d'obtenir le vanadate de lanthane LaVO_4 suivant la réaction :



Par comparaison des spectres de diffraction X, H. SCHWARZ (7) a montré que LaVO_4 était isotype de la huttonite ThSiO_4 . Les données cristallographiques relatives à LaVO_4 n'étant pas connues, la préparation de monocristaux nous a permis de les déterminer.

2) Obtention de monocristaux de LaVO_4

Un mélange d'orthovanadate de lanthane LaVO_4 et de métavanadate de sodium NaVO_3 qui joue le rôle de fondant (5 fois la quantité utilisée de LaVO_4 en poids) est calciné sous oxygène pendant une durée de 15 heures à 1150°C, puis refroidi jusqu'à 850°C à la vitesse de 10°C/heure. Un lavage à l'eau élimine NaVO_3 et laisse apparaître de fines aiguilles incolores dont le spectre de diffraction X est identique à celui obtenu pour LaVO_4 lorsqu'il est préparé par voie sèche (fig. 3).

Les diagrammes de LAUE montrent que le cristal étudié possède un seul axe binaire ; sa symétrie est monoclinique.

Un diagramme de cristal tournant, effectué suivant l'axe binaire, permet de mesurer le paramètre b. Les paramètres a et c sont déterminés à partir de rétigrammes sur lesquels on mesure directement l'angle

$$\begin{aligned} a &= 7,03 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 7,34 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 6,69 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 105 \pm 0,5^\circ \end{aligned}$$



Fig. 3 — Cristaux $L\alpha$ VO_4

TABLEAU 2

LaVO ₄			
I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl
40	3,62	3,62	111
30	3,39	3,39	200
100	3,20	3,22	120
12	3,06	3,08	210
80	2,958	2,957	{ 01 $\bar{2}$
			{ 012
25	2,563	2,557	211
22	2,545	2,549	21 $\bar{2}$
13	2,507	2,502	112
10	2,480	2,490	22 $\bar{1}$
20	2,269	2,263	300
24	2,226	2,225	10 $\bar{3}$
19	2,184	2,184	22 $\bar{2}$
<2	2,008	2,006	212
5	1,946	1,951	03 $\bar{2}$
32	1,921	1,926	320
15	1,836	1,835	040
9	1,813	1,813	222
17	1,793	1,801	132
20	1,754	1,759	31 $\bar{3}$
13	1,693	1,694	40 $\bar{2}$
12	1,654	1,653	410
8	1,622	1,621	312
27	1,600	1,600	14 $\bar{2}$

2) Analyse

a) Analyse radiocristallographique

Le tableau 3 donne le dépouillement du spectre de diffraction X de $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$. La multiplicité des raies exclut toute possibilité d'isotypie avec des composés de structure connue tels que les formes basse température de K_2CrO_4 ou de Na_2CrO_4 .

b) Analyse chimique

- Dosage du vanadium

Après dissolution en milieu sulfurique 3 N, le vanadium pentavalent est réduit à l'état V^{4+} par le sel ferreux ; les ions Fe^{2+} en excès sont dosés en retour par le bichromate de potassium.



On ajoute de l'acide orthophosphorique pour complexer les ions Fe^{3+} formés. L'indicateur coloré est la diphénylamine sulfonate de baryum qui se colore en violet en présence de V^{5+} .

La solution de fer ferreux est titrée par le bichromate avant chaque dosage.

- Dosage du sodium

Le taux de sodium est déterminé au spectrophotomètre de flamme, par comparaison à des solutions étalonnées de NaCl ; celles-ci sont dopées par une certaine quantité de La_2O_3 et de V_2O_5 , les rapports atomiques $\frac{\text{V}}{\text{Na}}$ et $\frac{\text{La}}{\text{Na}}$ étant voisins de ceux de l'élément étudié.

La précision de ce dosage est de l'ordre de 1%.

- Dosage du lanthane

Il faut remarquer que toute tentative d'analyse d'un élément lourd par complexométrie est à exclure en présence d'ions

vanadate, la coloration due à ces derniers masquant habituellement le virage des indicateurs utilisés et ce quel que soit le milieu envisagé. Le lanthane est donc dosé sous forme d'oxalate qui est ensuite transformé en oxyde par calcination à 900°C pendant 10 heures.

Après dissolution en milieu chlorhydrique normal, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ précipite par addition d'une solution saturée d'oxalate d'ammonium (50 g/l) à pH = 7, en présence de rouge de méthyle. Par suite de la coloration due aux ions vanadate, le virage de l'indicateur est difficile à apprécier, ce qui nous a amenés à adopter le processus suivant :

- dosage de La_2O_3 en l'absence d'ions vanadate : on détermine très exactement les conditions de précipitation d'une certaine masse d'oxalate de lanthane.

- dosage de La_2O_3 en présence de V_2O_5 . On répète les mêmes opérations en présence d'une quantité de V_2O_5 telle que le rapport atomique $\frac{\text{V}}{\text{La}}$ soit égal à 2, valeur que nous cherchons à mettre en évidence.

- dosage du produit. L'opération est renouvelée sur une masse d'orthovanadate telle que la quantité d'oxalate précipitée est identique à celle obtenue lors des deux dosages "à blanc".

L'expérience montre que les résultats se recourent et sont reproductibles.

$\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$	% exp.	% théor.
Na	16,3	15,76
V	22,6	23,27
La	31,1	31,73
O	30,0	29,24

TABLEAU 3

Na ₃ La(VO ₄) ₂			
I/I ₀	d _{obs.} (Å)	I/I ₀	d _{obs.} (Å)
100	6,65	29	1,668
60	4,85	30	1,636
40	4,30	15	1,622
80	4,01	10	1,595
55	3,65	30	1,556
5	3,55	32	1,522
5	3,427	7	1,484
5	3,281	9	1,449
30	3,126	4	1,436
72	2,956	35	1,409
68	2,809	<2	1,390
6	2,730	31	1,379
<2	2,651	<2	1,334
7	2,581	12	1,325
6	2,526	5	1,298
52	2,355	12	1,267
10	2,258	10	1,253
14	2,208		
11	2,169		
11	2,126		
28	2,078		
48	2,009		
9	1,959		
<2	1,938		
3	1,908		
6	1,852		
6	1,824		
26	1,774		
10	1,727		
<2	1,703		
<2	1,684		

CHAPITRE II

LES SYSTEMES Na_3VO_4 - $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et Na_3VO_4 - $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

A) TRAVAUX ANTERIEURS

1) Les orthovanadates de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et de strontium $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

Les orthovanadates de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et de strontium $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ ont été préparés par A. DURIF (8) qui fait réagir l'anhydride vanadique sur l'oxyde alcalino-terreux par une calcination prolongée à 600°C.

$\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ sont isotypes des orthophosphates correspondants. Leurs caractères cristallographiques sont consignés dans le tableau suivant :

	Système	Paramètres	Groupe d'espace
$\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$	rhomboédrique	$a = 7,859 \text{ \AA}$ $\alpha = 43^\circ 10'$	D_{3d}^5 , $R\bar{3}m$
$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	rhomboédrique	$a = 7,458 \text{ \AA}$ $\alpha = 44^\circ 17'$	

2) Les systèmes Na_3VO_4 - $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ et Na_3VO_4 - $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

Une seule phase du type NaMVO_4 ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) a été obtenue dans ces systèmes par R. KLEMENT et P. KRESSE (9) au cours de leur étude générale des composés de formule ABXO_4 où $A = \text{Na}, \text{K}$; $B = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $X = \text{P}, \text{As}, \text{V}$.

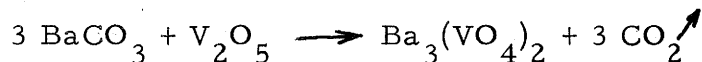
D'après ces auteurs, NaBaVO_4 et NaSrVO_4 cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace D_{2h}^{16} , Pnma et sont donc isotypes des phases basse température du sulfate de potassium K_2SO_4 et du chromate de potassium K_2CrO_4 . Leurs paramètres respectifs sont pour NaBaVO_4 : $a = 5,75 \text{ \AA}$; $b = 10,13 \text{ \AA}$; $c = 7,37 \text{ \AA}$; pour NaSrVO_4 : $a = 5,63 \text{ \AA}$; $b = 10,13 \text{ \AA}$; $c = 7,15 \text{ \AA}$.

Nous avons repris la préparation de ces phases en vue de déterminer leurs spectres de diffraction X qui n'avaient pas été publiés.

B) LE SYSTEME Na_3VO_4 - $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$

1) Préparation de l'orthovanadate de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$

L'orthovanadate de baryum est obtenu par action de l'anhydride vanadique sur le carbonate de baryum, après un traitement thermique de 3 jours à 600°C , suivant la réaction :

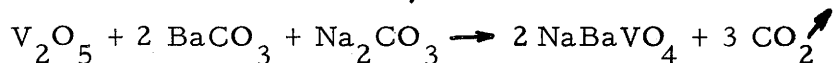


Aux erreurs de mesures près, les distances réticulaires observées sur le spectre DEBYE-SCHERRER sont en bon accord avec celles calculées à partir des données de DURIF.

2) Etude de NaBaVO_4

a) Préparation

La préparation s'effectue par action de l'anhydride vanadique sur un mélange de carbonate de baryum et de carbonate de sodium, en proportions stoechiométriques, suivant la réaction :



Le traitement thermique est de 15 heures à 650°C et de 48 heures à 850°C . Le produit obtenu est blanc et parfaitement cristallisé.

b) Etude radiocristallographique

Comme le montre le tableau 4, le spectre de diffraction X est indexable avec les paramètres de KLEMENT et KRESSE. Nous nous sommes appuyés sur le spectre de la forme orthorhombique basse température de K_2CrO_4 donné par G. E. ZEIGLER et W. H. ZACHARIASEN (10), dont la qualité est bien meilleure (fig. 4). Une légère modification des paramètres, n'entraînant pas de variation sensible de la densité calculée, permet cependant de mieux faire coïncider les indices proposés pour les raies correspondantes des deux spectres (tableau 5).

Les nouveaux paramètres sont alors les suivants :

$$a = 5,81 \pm 0,07 \text{ \AA} ; b = 10,03 \pm 0,02 \text{ \AA} ; c = 7,33 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Les raies d'indices h o o n'existent que si $h = 2 n$

"	o k o	"	$k = 2 n$
"	o o l	"	$l = 2 n$
"	h o l	"	$l = 2 n$
"	h k o	"	$h \mp k = 2 n$

Ces conditions d'existence caractérisent effectivement le groupe D_{2h}^{16} , Pnma. La comparaison des diffractogrammes de $NaBaVO_4$ et K_2CrO_4 confirme parfaitement l'isotypie des deux composés : les ions V^{5+} occupent des sites tétraédriques, la coordinence des ions Ba^{2+} et Na^+ est 9 ou 10 (fig. 5).

3) Description du système $Na_3VO_4 - Ba_3(VO_4)_2$

L'orthovanadate double de sodium et de baryum $NaBaVO_4$ est le seul composé mis en évidence au cours de l'étude du système $Na_3VO_4 - Ba_3(VO_4)_2$. L'action de $NaBaVO_4$ d'une part sur Na_3VO_4 d'autre part sur $Ba_3(VO_4)_2$, malgré des traitements thermiques de 4 jours à $1200^\circ C$, ne laisse en effet apparaître, après étude par diffraction X, qu'un mélange des constituants initiaux.

TABLEAU 4

NaBaVO ₄			K ₂ CrO ₄		
d _{obs.} (Å)	d _{calc.} KLEMENT KRESSE	hkl	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} ZACHARIASEN ZIEGLER	hkl
4,13	4,14	<u>111</u>	4,23	4,26	<u>111</u>
			3,78	3,81	002
2,96	2,97	<u>112</u>	3,07	3,07	<u>112</u>
2,91	2,91	130	3,06	3,06	022
2,70	2,71	131	2,97	2,96	200
2,38	2,387	013	2,56	2,57	220
			2,28	2,28	023
2,198	2,205	<u>113</u>	2,28	2,275	<u>113</u>
2,079	{ 2,087 2,069	{ <u>042</u> (222)	2,141	2,147	<u>042</u>
1,971	1,962	142			
1,872	1,878	<u>133</u>	1,933	1,935	<u>133</u>
1,845	1,843	004	1,821	1,816	043
1,723	1,729	114	1,714	1,715	330
1,692	{ 1,696 1,689	{ 152 (242)			
1,682	1,686	143			
1,554	{ 1,557 1,551	{ <u>134</u> (204)	1,612	1,605	<u>134</u>
1,505	1,503	<u>243</u>	1,547	1,548	<u>243</u>
1,485	{ 1,483 1,482	{ 224 (162)			
1,458	{ 1,458 1,455	{ 015 (<u>260</u>)	1,491	1,496	<u>260</u>

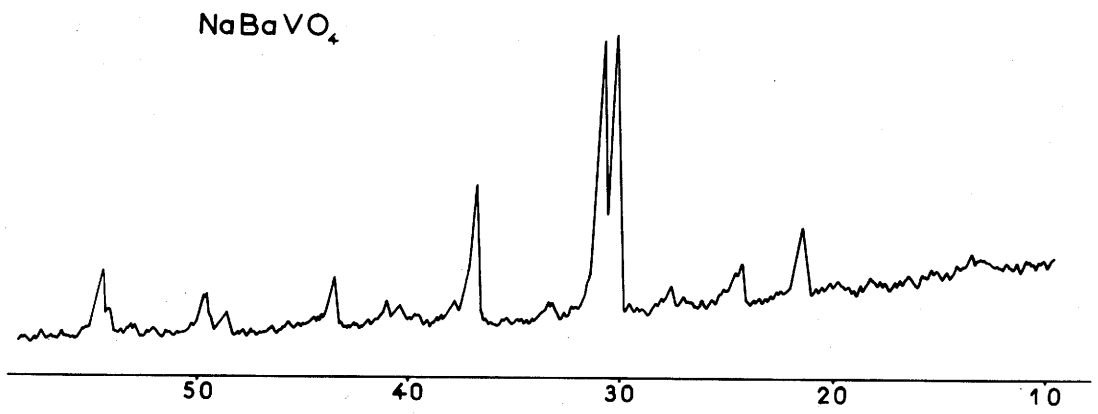
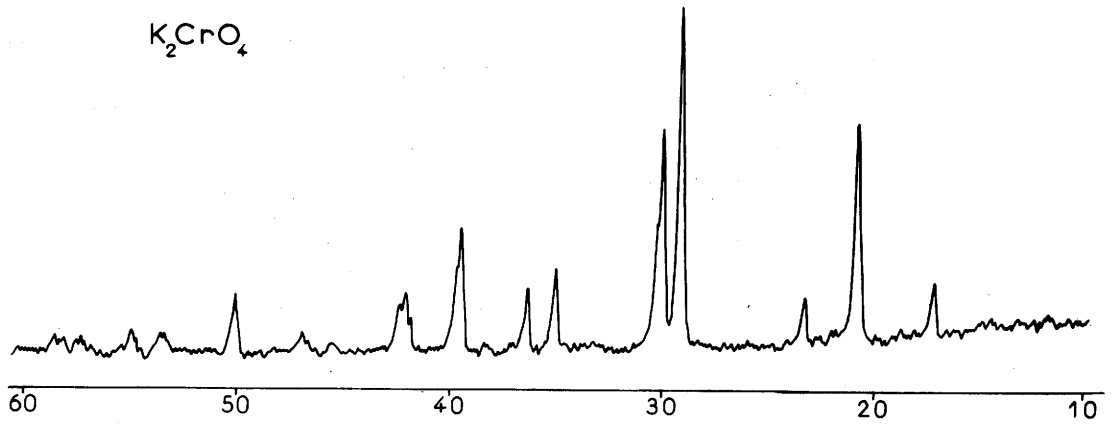


Fig:4

TABLEAU 5

NaBaVO ₄ (Présent 4 travail)			K ₂ CrO ₄		
d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl
4,13	4,13	<u>111</u>	4,23	4,26	<u>111</u>
			3,78	3,81	002
2,96	{ 2,96	{ <u>112</u>	{ 3,07	{ 3,07	{ <u>112</u>
	{ 2,97	{ <u>022</u>	{ 3,06	{ 3,06	{ <u>022</u>
2,91	2,91	<u>200</u>	2,97	2,96	<u>200</u>
2,70	2,70	131	2,56	2,57	220
2,38	2,37	<u>041</u>	2,47	2,46	<u>041</u>
2,198	{ 2,197	{ <u>113</u>	2,28	2,275	<u>113</u>
	{ 2,198	{ <u>023</u>			
2,079	{ 2,073	{ <u>224</u>			
	{ 2,069	{ <u>042</u>	2,141	2,147	<u>042</u>
1,971	1,973	033			
1,872	1,868	<u>133</u>	1,933	1,935	<u>133</u>
1,845	1,841	311	1,821	1,816	043
1,723	1,722	114			
1,692	1,688	312			
1,682	1,676	<u>330</u>	1,714	1,715	<u>330</u>
1,554	1,549	<u>134</u>	1,612	1,605	<u>134</u>
1,505	1,499	<u>243</u>	1,547	1,548	<u>243</u>
1,485	1,481	224			
1,458	1,453	<u>260</u>	1,491	1,496	<u>260</u>

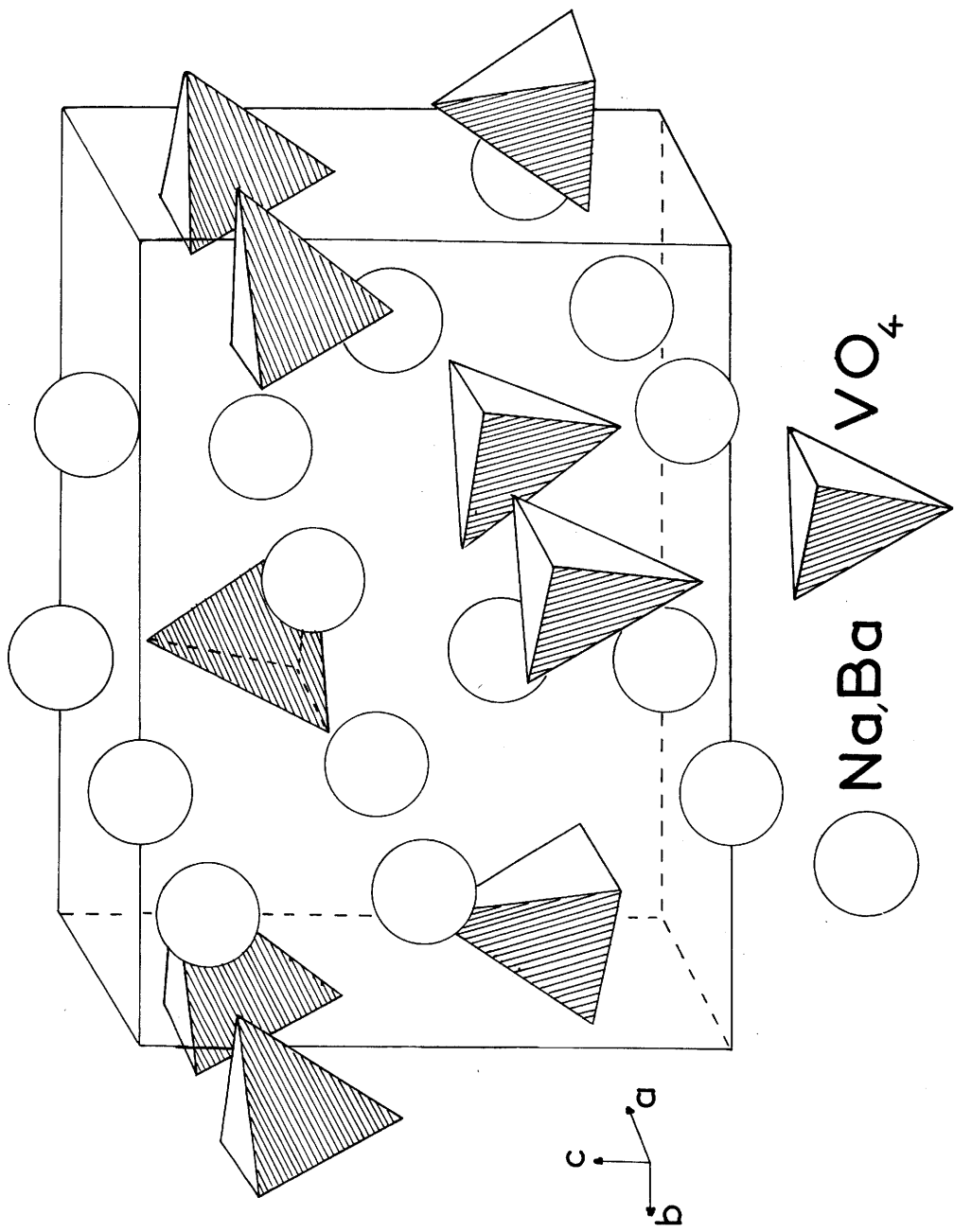


Fig:5
 Structure de NaBaVO₄

C) LE SYSTEME $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

1) Préparation de l'orthovanadate de strontium $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

L'orthovanadate de strontium est préparé par calcination d'un mélange de V_2O_5 et SrO , en proportions stoechiométriques, deux jours à 650°C , puis deux jours à 1000°C :



Les distances réticulaires mesurées sur le spectre DEBYE-SCHERRER coïncident avec celles calculées à partir des données de DURIF.

2) Etude de NaSrVO_4

a) Préparation

Au cours de leur étude des composés de type ABXO_4 , R. KLEMENT et P. KRESSE ont signalé le mauvais état de cristallisation du vanadate double de sodium et de strontium. Pour pallier cet inconvénient, deux méthodes peuvent être envisagées.

- soit une réaction rapide à haute température. L'expérience montre qu'en partant des proportions stoechiométriques le vanadate double NaSrVO_4 se décompose dès 850°C , après 15 heures de chauffe, avec formation d'orthovanadate de strontium.

Avec un excès initial de carbonate de sodium, le lavage du produit obtenu, en vue d'éliminer le carbonate résiduel, conduit vraisemblablement à un composé de type hydroxyapatite.

- soit une réaction prolongée à basse température. Après une calcination de 8 jours à 650°C , le spectre DEBYE-SCHERRER dénote un très mauvais état de cristallisation du composé formé.

Les conditions expérimentales que nous adoptons représentent un compromis entre ces deux solutions.

Un mélange d'une mole de V_2O_5 et de deux moles de SrO réagit sur le carbonate de sodium en très léger excès par rapport aux proportions stœchiométriques, 1,05 mole de Na_2CO_3 en fait pour deux moles de SrO. Le traitement thermique s'effectue en trois étapes :

1) 15 heures à $650^\circ C$ pour amorcer la réaction en évitant une fusion de V_2O_5 qui entrainerait sa décomposition.

2) 15 heures à $820^\circ C$, température à laquelle le début de décomposition du vanadate est compensé par l'excès d'oxyde alcalin,

3) 8 jours de recuit à $700^\circ C$ permettant d'obtenir un produit bien cristallisé.

b) Analyse chimique

Le taux de sodium est déterminé au spectrophotomètre de flamme.

Le dosage oxydimétrique du vanadium par le sel ferreux s'effectue en milieu sulfurique, le strontium précipite simultanément sous forme de $SrSO_4$. Une série de tests témoins effectués sur des mélanges de V_2O_5 , de SrO et de Na_2CO_3 indique que le taux de V^{5+} obtenu en présence de précipité de $SrSO_4$ est inférieur à la valeur théorique par suite d'une absorption des ions vanadate ; il reste cependant constant pour un même rapport atomique $\frac{V}{Sr}$.

Nous avons effectué l'analyse de $NaSrVO_4$ dans des conditions identiques à celles d'un mélange de proportions connues comportant le même rapport $\frac{V}{Sr} = 1$. La valeur expérimentale obtenue est corrigée de l'écart observé sur le dosage à blanc.

	% théor.	mélange test	produit étudié	% correct
$NaSrVO_4$	22,58	20,8	20,5	$20,5 + 1,78 = 22,28$

Le strontium est séparé du vanadium par précipitation de l'oxalate SrC_2O_4 dans des conditions expérimentales identiques à

celles données pour l'oxalate de lanthane lors du dosage de $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$.
 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

NaSrVO_4	% exp.	% théor.
Na	10,15	10,19
Sr	38,7	38,55
V	22,3	22,58
O	28,85	28,38

c) Analyse radiocristallographique

Nous avons comparé les distances réticulaires des raies observées sur le spectre DEBYE-SCHERRER avec celles qui peuvent se déduire des paramètres proposés par R. KLEMENT et P. KRESSE. Un certain nombre de valeurs coïncident sensiblement en effet mais quelques raies, dont certaines d'intensité importante, ne peuvent être indexées dans ces conditions (tableau 6).

Les diffractogrammes obtenus pour NaBaVO_4 et NaSrVO_4 diffèrent trop par ailleurs pour qu'une isotypie soit possible (fig. 6). Cette divergence entre nos résultats et ceux des auteurs précédents s'explique vraisemblablement par le mauvais état de cristallisation des produits antérieurs.

NaSrVO_4 ne semble pas davantage être isotype des phases homologues des systèmes voisins.

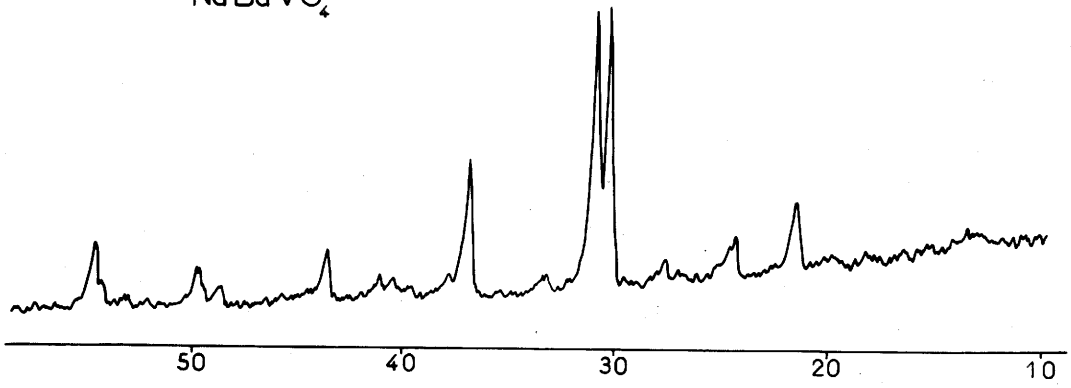
3) Description du système Na_3VO_4 - $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$

Lorsque nous nous écartons de la composition NaSrVO_4 et malgré des réactions effectuées à des températures atteignant 1200°C , nous observons toujours un mélange de phases soit NaSrVO_4 et $\text{Na}_3\text{VO}_4^\beta$ soit NaSrVO_4 et $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$.

TABLEAU 6

NaSrVO ₄			
I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d (Å) KLEMENT KRESSE	hkl
30	5,74	5,84	0 1 1
28	5,03	5,06	0 2 0
25	4,71		[1 0 0]
20	4,12	4,13	0 2 1
50	3,94		[1 0 1]
10	3,29	3,33	1 2 1
25	3,18		
100	2,926	2,920	0 2 2
60	2,837	2,815	2 0 0
32	2,728	2,712	2 1 0
<2	2,632	2,632	2 0 1
20	2,499	2,532	0 4 0
17	2,318	2,319	0 1 3
<2	2,260	2,250	1 3 2
<2	2,226	2,116	2 0 2
13	2,189	2,194	1 0 3
18	2,131	2,145	1 1 3
40	2,068	2,066	0 4 2
9	2,012	2,013	1 2 3
30	1,981		[2 0 2]
12	1,922	1,939	1 4 2
28	1,878	1,882	2 4 0
<2	1,822	1,820	2 4 1
26	1,790	1,790	2 1 3
30	1,690	1,688	0 6 0
22	1,668	1,665	2 4 2
10	1,612	1,614	1 2 4
11	1,588		[1 2 2]
45	1,516	1,521	1 3 4
30	1,487	1,488	1 5 3
28	1,417	1,419	2 6 1
23	1,366	1,368	4 1 1

NaBaVO_4



NaSrVO_4

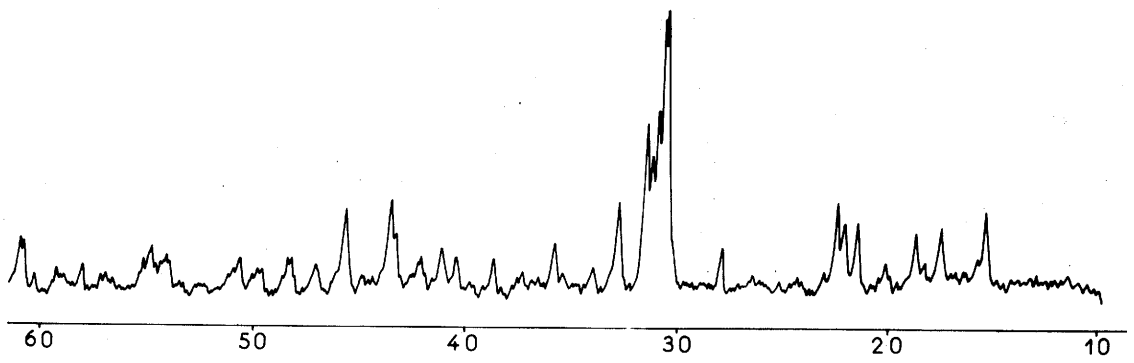


Fig. 6

CHAPITRE III

LE SYSTEME Na_3VO_4 - $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

A) TRAVAUX ANTERIEURS

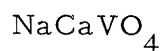
1) L'orthovanadate de calcium $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

G. TAMMAN (11) a obtenu ce composé pour la première fois par action de V_2O_5 sur la chaux CaO . En étudiant le système V_2O_5 - CaO par analyse thermique, A. MOROZOV (12) a déterminé le point de fusion de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$: 1380°C . Récemment L. BRIXNER, P. FLOURNOY et K. BABCOCK (13) l'ont préparé par action du carbonate de calcium sur le pyrovanadate de calcium $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$. A partir de monocristaux ils en ont établi les caractéristiques cristallographiques :

	Système	Paramètres	Groupe d'espace
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	monoclinique	$a = 8,35 \text{ \AA}$ $b = 10,77 \text{ \AA}$ $c = 7,00 \text{ \AA}$ $\beta = 95^\circ$	C_{2h}^6 , $\text{C}2/c$

L'orthovanadate de calcium $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ n'est isotype ni des orthophosphates correspondants, ni des autres orthovanadates alcalino-terreux. Sa structure n'est pas connue.

2) L'orthovanadate double de sodium et de calcium



L'orthovanadate double de sodium et de calcium est le seul composé connu au sein du système $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

R. KLEMENT et P. KRESSE l'ont préparé sous deux formes allotropiques différentes ayant même structure que les variétés orthorhombique et rhomboédrique du chromate de potassium. Ce résultat peut surprendre puisqu'il suppose le même environnement pour les ions K^+ et Na^+ dont les rayons ioniques diffèrent notablement (1,33 Å et 0,97 Å respectivement dans la classification d'AHRENS).

L'exploration approfondie du système $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ nous a amenés à reprendre cette étude.

B) LE SYSTEME $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

1) Préparation de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

Nous avons préparé ce composé en calcinant, en proportions stœchiométriques, un mélange de V_2O_5 et de CaCO_3 . Le traitement thermique s'effectue en deux étapes : 15 heures à 650°C pour amorcer la réaction en évitant la fusion de V_2O_5 , puis 15 heures à 1000°C.

Les distances réticulaires mesurées sur le spectre DEBYE-SCHERRER sont en bon accord avec celles données par L. BRIXNER, P. FLOURNOY et K. BABCOCK.

2) Etude de NaCaVO_4

L'étude du système $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ a confirmé l'existence d'un seul vanadate double de formule NaCaVO_4 . Malgré des traitements thermiques prolongés à des températures atteignant 1200°C, l'action de NaCaVO_4 sur Na_3VO_4 ou sur $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

ne permet jamais de déceler d'autre phase que les constituants de départ.

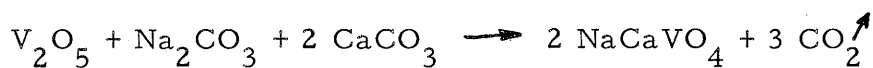
Seule la variété orthorhombique de NaCaVO_4 a pu être mise en évidence. La variété rhomboédrique signalée à haute température par R. KLEMENT et P. KRESSE n'apparaît pas même après des trempes énergiques. En fait ces auteurs ne l'ont détectée que par diffraction X à haute température : la transformation se situe vers 800°C , elle est réversible. La rapidité de la transformation variété haute température \rightarrow variété basse température implique pour l'une et l'autre des structures très voisines.

Nous avons vérifié expérimentalement qu'une phase rhomboédrique, dont la nature n'a pas été précisée pour le moment, apparaît effectivement dans ces conditions.

a) Mode de préparation

NaCaVO_4 est obtenu par chauffage sous oxygène d'un mélange de V_2O_5 , de CaCO_3 et de Na_2CO_3 en proportions stoechiométriques.

Le traitement thermique est de 15 heures à 650°C et 48 heures à 850°C :



NaCaCO_4 est un produit blanc, bien cristallisé.

b) Analyse chimique

Les taux de sodium et de calcium sont déterminés par spectrophotométrie de flamme. Le vanadium est dosé par le fer ferreux.

NaCaVO_4	% exp.	% théor.
Na	12,7	12,91
Ca	22,65	22,51
V	28,55	28,61
O	36,1	35,97

c) Détermination des paramètres et de la groupe d'es-pace de NaCaVO_4

La comparaison des spectres de diffraction X des formes basse température de K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 et NaCaVO_4 laisse apparaître une très grande analogie structurale entre ces deux dernières phases (fig. 7). Nous avons réussi à indexer le spectre de NaCaVO_4 en utilisant une indexation du chromate de sodium Na_2CrO_4 effectuée à partir des paramètres proposés par H. FISCHMEISTER (14). Le tableau 7 donne les dépouillements simultanés des spectres du chromate et du vanadate.

Les paramètres calculés pour NaCaVO_4 sont alors les suivants :

$$a = 5,860 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$b = 9,255 \pm 0,013 \text{ \AA}$$

$$c = 7,124 \pm 0,015 \text{ \AA}$$

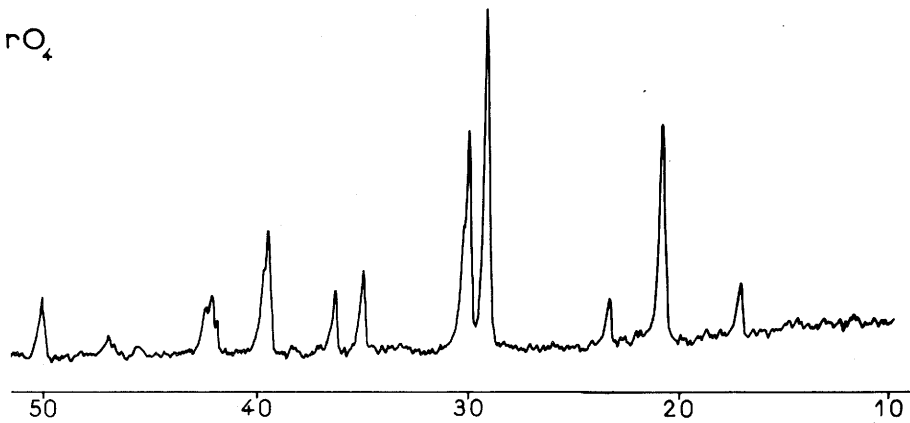
La densité mesurée picnométriquement sur poudre ($d_{\text{obs.}} = 3,06 \pm 0,05$) impose 4 motifs NaCaVO_4 par maille ($d_x = 3,08$). Ces données sont très proches de celles relatives à Na_2CrO_4 :

$$a = 5,861 \text{ \AA}$$

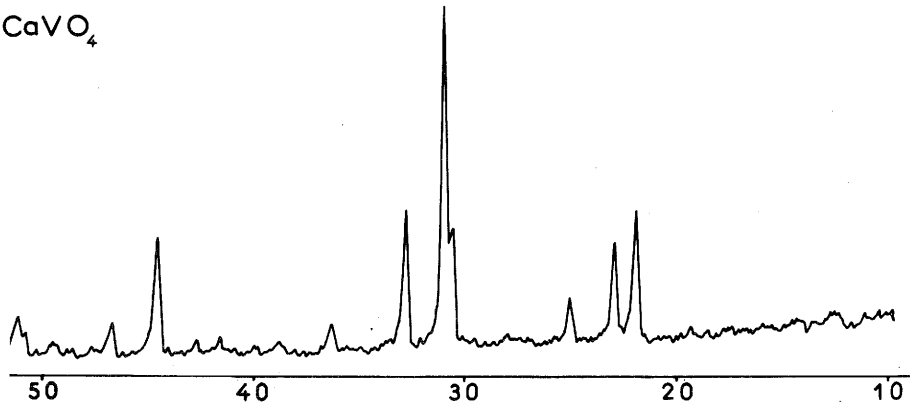
$$b = 9,259 \text{ \AA}$$

$$c = 7,138 \text{ \AA}$$

K_2CrO_4



$Na_2Cr_2O_7$



Na_2CrO_4

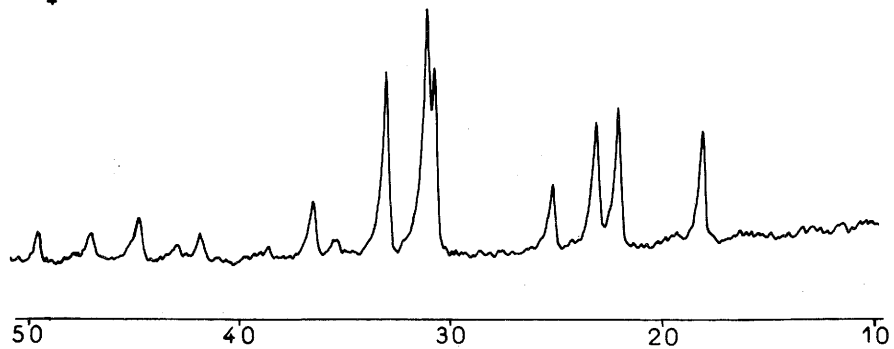


Fig:7

TABLEAU 7

Na ₂ CrO ₄				NaCaVO ₄			
I/I.	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl	I/I.	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl
11	4,96	4,95	110			4,953	110
48	4,07	4,07	111	25	4,06	4,06	111
46	3,89	3,88	021	20	3,88	3,88	021
32	3,57	3,57	002	10	3,56	3,56	002
		2,93	200	50	2,92	2,93	200
100	2,90	2,90	112	100	2,89	2,89	112
64	2,73	2,731	130	60	2,732	2,732	130
24	2,48	2,476	220	5	2,480	2,475	220
		2,339	221	<2	2,321	2,338	221
		2,265	202	<2	2,262	2,262	202
10	2,165	2,168	132	<2	2,166	2,166	132
		2,116	023	<2	2,120	2,112	023
5	2,033	2,034	222	25	2,034	2,033	222
20	1,939	1,942	042	20	1,948	1,940	042
24	1,818	1,816	240			1,795	240
		{ 1,794	{ 133			{ 1,791	{ 133
		{ 1,784	{ 004	20	1,791	{ 1,790	{ 004
		1,685	312	15	1,687	1,685	312
		1,653	024			1,661	024
5	1,652	{ 1,660	{ 043	15	1,654	{ 1,656	{ 043
		{ 1,651	{ 330			{ 1,650	{ 330
20	1,622	1,619	242	25	1,622	1,618	242
		1,583	152	5	1,588	1,581	152
		1,524	204	10	1,525	1,521	204
20	{ 1,494	1,494	{ 134	20	1,498	{ 1,497	{ 134
	{ 1,498		{ 332			{ 1,491	{ 332
		1,465	400	10	1,468	1,468	400
		1,444	243	<2	1,442	1,442	243

L'examen des indices de MILLER montre que :

- les raies hkl n'existent que si $h + k = 2n$

"	0k1	"	$k = 2n$
"	h01	"	$l = 2n$
"	hk0	"	$h + k = 2n$
"	h00	"	$h = 2n$
"	0k0	"	$k = 2n$
"	001	"	$l = 2n$

Ces conditions caractérisent le groupe d'espace D_{2h}^{17} , Cmc_m, groupe qui selon A. NIGGLI (15) est également celui de Na_2CrO_4 .

Ce résultat vient à l'encontre des conclusions de R. KLEMENT et P. KRESSE ; le groupe D_{2h}^{17} introduit en effet par rapport au groupe D_{2h}^{16} , proposé par ces auteurs pour leur forme basse température, la condition $h + k = 2n$ pour l'ensemble des plans hkl, condition incompatible avec leur indexation.

Le dépouillement de leur spectre DEBYE-SCHERRER comporte en outre cinq raies d'intensité très faible (que nous mentionnons à l'aide d'une croix sur le tableau 8) que nous n'avons jamais observées; R. KLEMENT et P. KRESSE ne signalent pas par contre la raie correspondant à une distance réticulaire de $2,92 \text{ \AA}$ parfaitement visible puisque d'intensité moyenne (50).

L'étude effectuée montre donc que la variété obtenue de $NaCaVO_4$ est isotype de la variété orthorhombique basse température de Na_2CrO_4 .

Nous avons jugé bon pour confirmer ce résultat d'étudier la phase homologue du cadmium : $NaCdVO_4$, le rayon ionique de l'ion Cd^{2+} étant du même ordre que celui de Ca^{2+} ($0,99 \text{ \AA}$ et $0,97 \text{ \AA}$ respectivement). On pouvait penser également que la différence des

TABLEAU 8

NaCaVO ₄ (KLEMENT-KRESSE)				NaCaVO ₄ (Présent travail)			
I	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl	I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl
f	4,04	4,08	0 2 1	25	4,06	4,06	1 1 1
f	3,98	3,97	1 1 1	20	3,88	3,88	0 2 1
tf	3,58	3,58	0 0 2	10	3,56	3,56	0 0 2
tf	3,23	3,22	1 2 1 +				
TF	2,88	2,86	1 1 2	50	{ 2,92	2,93	2 0 0
				100		2,89	2,89
TF	2,728	2,728	2 0 0	60	2,732	2,732	1 3 0
tf	2,466	2,469	2 1 1	5	2,480	2,475	2 2 0
tf	2,320	2,321	0 1 3	< 2	2,321	2,338	2 2 1
tf	2,241	2,218	1 3 2	< 2	2,262	2,262	2 0 2
tf	2,169	2,169	2 0 2	< 2	2,166	2,166	1 3 2
tf	2,111	2,120	2 1 2	< 2	2,120	2,112	0 2 3
F	2,029	2,037	0 4 2	25	2,034	2,033	2 2 2
tf	1,988	1,988	2 2 2 +				
m	1,940	1,934	0 3 3	20	1,948	1,940	0 4 2
tf	1,844	1,835	2 4 0 +	0		1,846	3 1 1
TF	1,790	1,790	0 0 4	20	1,791	{ 1,791	0 0 4
							1,790
tf	1,714	1,718	0 4 3 +	0		1,712	1 5 1
m	1,685	1,688	2 2 3	15	1,687	1,685	3 1 2
m	1,651	1,651	0 6 0	15	1,654	{ 1,656	0 4 3
							1,650
TF	1,620	1,621	3 0 2	25	1,622	1,618	2 4 2
f	1,589	1,594	3 3 0	5	1,588	1,581	1 5 2
f	1,545	1,545	1 6 1 +	0		1,542	0 6 0
f	1,522	1,525	0 5 3	10	1,525	1,521	2 0 4
TF	1,496	1,497	{ 0 6 2	20	1,498	{ 1,497	3 3 2
							2 0 4
f	1,466	1,466	2 5 2	10	1,468	1,468	4 0 0
				< 2	1,442	1,442	2 4 3

facteurs de diffusion du sodium et du cadmium permettrait une mise en évidence plus aisée d'un ordre éventuel dans les sites cationiques.

Aucune phase de formule NaCdVO_4 n'avait été signalée antérieurement.

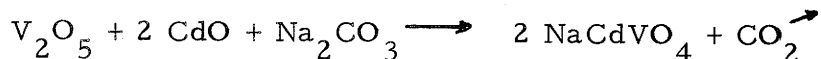
3) Etude de l'orthovanadate double de sodium et cadmium NaCdVO_4

a) Préparation

Les produits de départ sont respectivement Na_2CO_3 , CdO et V_2O_5 .

L'oxyde de cadmium commercial contient des quantités appréciables d'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$ qui sont éliminées par un traitement thermique sous oxygène de 15 heures à 500°C . Après calcination, l'oxyde dosé par électrolyse révèle un taux en CdO de 99 %.

L'anhydride vanadique réagit sur un mélange de carbonate de sodium et d'oxyde de cadmium, après un traitement thermique de 15 heures à 650°C et de 3 jours à 920°C , suivant la réaction :



La valeur élevée de la température finale, indispensable pour que la réaction soit complète, entraîne une perte notable d'oxyde de cadmium par volatilisation. La compensation s'effectue en mettant un excès de CdO de 5/100 par rapport aux proportions stœchiométriques. Cette quantité a été déterminée après analyses chimiques par tâtonnements successifs.

b) Analyse chimique

Après dissolution du produit en milieu sulfurique 3 N, le vanadium est dosé oxydimétriquement par le fer ferreux et le sodium par spectrophotométrie de flamme.

Le taux de cadmium est déterminé par électrolyse, mais la présence du vanadium susceptible de se déposer sur la cathode dans les mêmes conditions que le cadmium nous a conduits à effectuer une séparation préalable du vanadium.

Le produit étudié est dissout dans l'acide sulfurique N en présence de phtaléine de phénol. L'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$ précipite par addition d'une solution de soude jusqu'au virage de l'indicateur. Le précipité, souillé par la solution, est coloré en jaune-vert.

Il est alors redissout en milieu sulfurique et la précipitation est répétée autant de fois qu'il est nécessaire jusqu'à ce que l'hydroxyde de cadmium obtenu soit parfaitement blanc.

Ce dernier est alors lavé à l'aide d'une solution d'ammoniaque diluée, puis dissout dans une solution de cyanure. La dissolution est totale au bout de 10 heures. L'électrolyse s'effectue alors en deux stades :

1) 24 heures sous une tension de 3 à 3,5 volts de manière à entraîner un dépôt progressif du métal .

2) 1 heure sous 5 volts de façon à permettre une adhésion parfaite du cadmium déposé sur la cathode.

Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau suivant :

NaCdVO_4	% exp.	% théor.
Na	9,1	9,18
Cd	44,6	44,89
V	20,3	20,35
O	26,0	25,58

c) Données cristallographiques

NaCdVO_4 est un produit jaune, bien cristallisé. Le

spectre de diffraction X révèle une phase isotype de NaCaVO_4 (fig. 8) dont l'indexation est donnée par le tableau 9. Les paramètres sont les suivants :

$$a = 5,788 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

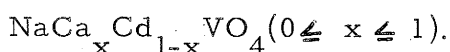
$$b = 9,125 \pm 0,013 \text{ \AA}$$

$$c = 6,990 \pm 0,015 \text{ \AA}$$

La densité mesurée par picnométrie sur poudre ($d_{\text{obs.}} = 4,55 \pm 0,05$) impose 4 motifs NaCdVO_4 par maille ($d_x = 4,51$).

Le groupe d'espace est bien entendu celui de NaCaVO_4 : D_{2h}^{17} , Cmc₂m.

NaCaVO_4 et NaCdVO_4 sont susceptibles de former des solutions solides sans lacune de miscibilité de formule :



Les préparations s'effectuent à partir de V_2O_5 , Na_2CO_3 , CdO et CaCO_3 . La température à laquelle est effectué le traitement thermique final est d'autant plus élevée que le taux de cadmium est plus fort ; elle varie de 850°C à 920°C .

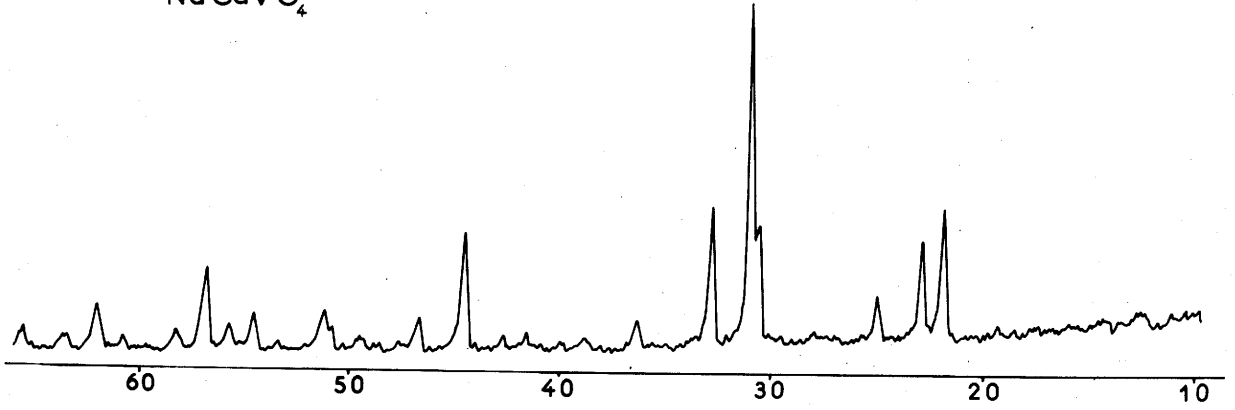
Les variations des paramètres en fonction de la composition s'écartent sensiblement de la loi de VEGARD (fig. 9). Elles impliquent une répulsion accrue des cations lors de la présence simultanée du cadmium et du calcium.

4) Répartition des ions Na^+ et Ca^{2+} dans NaCaVO_4

L'isotypie des formes basse température de NaCaVO_4 , NaCdVO_4 et Na_2CrO_4 implique une répartition similaire des ions dans les divers sites :

Les positions des atomes dans le réseau orthorhombique de Na_2CrO_4 données par A. NIGGLI (15) sont les suivantes :

NaCaVO_4



NaCdVO_4

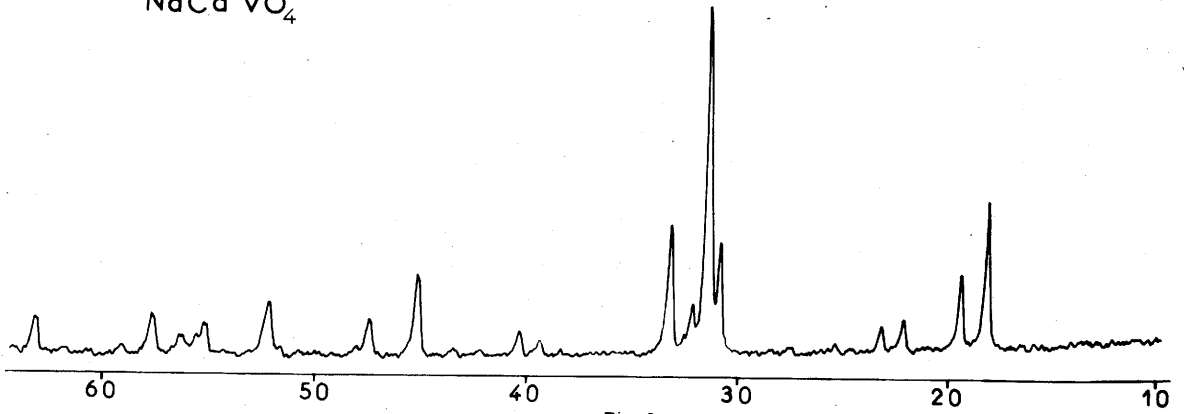


Fig. 8

TABLEAU 9

NaCdVO ₄			NaCaVO ₄		
I/I ₀	d _{obs.} (Å)	hkl	I/I ₀	d _{obs.} (Å)	hkl
30	4,87	110			
20	4,53	020			
10	3,98	111	25	4,06	111
5	3,81	021	20	3,88	021
			10	3,56	002
60	2,88	200	50	2,92	200
100	2,83	112	100	2,89	112
20	2,76	022			
70	2,688	130	60	2,732	130
			5	2,480	220
			≤2	2,321	221
20	2,279	040			
20	2,225	202	≤2	2,262	202
≤2	2,134	132	≤2	2,166	132
≤2	2,078	023	≤2	2,120	023
50	2,002	222	25	2,034	222
35	1,909	042	20	1,948	042
10	1,891	310			
10	1,789	240			
35	1,746	{004	20	1,791	{004
		{133			{133
38	1,657	312	15	1,687	312
≤2	1,645	114			
40	1,631	{043	15	1,654	{043
		{330			{330
50	1,595	242	25	1,622	242
			5	1,588	152
10	1,520	060			
20	1,496	204	10	1,525	204
40	1,467	{134	20	1,498	{134
		{332			{332
20	1,421	224			
25	1,446	400	10	1,468	400
			≤2	1,442	243

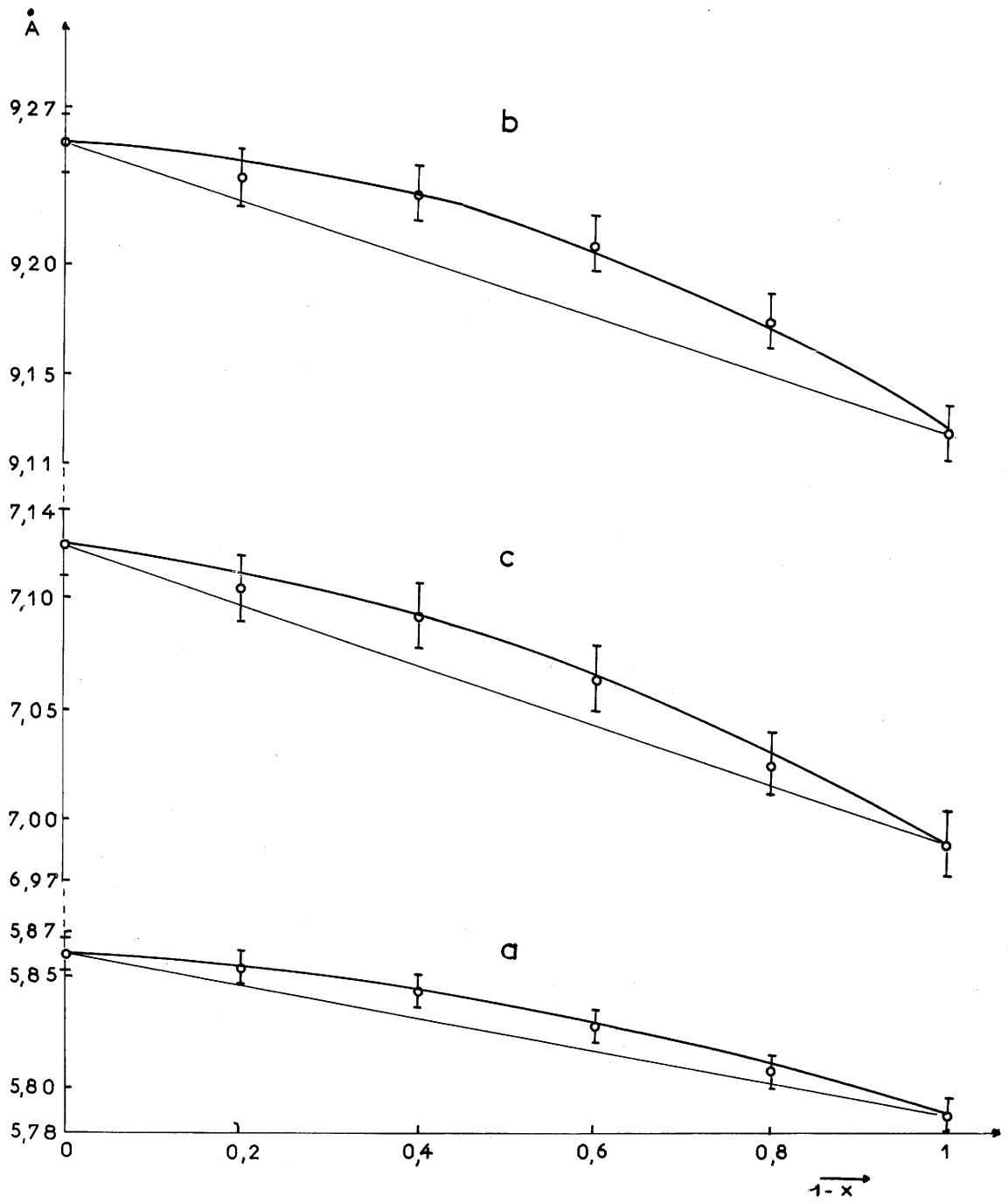


Fig:9

Solutions solides $\text{NaCa}_x\text{Cd}_{1-x}\text{VO}_4$

4 Na _I	en (c)	0	0,2	0,29
4 Na _{II}	en (b)	0	0,5	0
4 Cr	en (c)	0	0,85	0,25
8 O _I	en (g)	0,28	0,45	0,25
8 O _{II}	en (f)	0	0,25	0,57

Les ions Cr⁶⁺ possèdent un environnement tétraédrique, constituant ainsi des groupements CrO₄ à peu près réguliers ; les ions Na⁺ ont une coordinence 6 dans les deux types de sites.

On peut envisager pour les orthovanadates doubles soit une répartition statistique des ions monovalents ou divalents en (b) et (c) soit une répartition ordonnée dans les deux types de sites. L'indétermination peut être levée par comparaison des intensités observées des raies du spectre DEBYE-SCHERRER et de celles calculées dans les deux cas envisagés.

Nous pensions à priori que le résultat serait atteint plus facilement pour l'orthovanadate double de sodium et de cadmium, la différence importante des facteurs de diffusion de Na⁺ et Cd²⁺ laissant prévoir des modifications d'intensité plus importantes que dans le cas du composé du calcium.

En fait nous nous sommes heurtés à deux séries de difficultés lors de la détermination des intensités :

1) Les mesures faites sur diffractogrammes ne sont pas reproductibles à cause des phénomènes d'orientation préférentielle qui sont extrêmement importants.

2) NaCdVO₄ étant préparé à une température très proche de son point de fusion (950°C), le produit obtenu est fortement fritté et les raies du spectres de diffraction X se présentent sous forme de pointillés malgré des broyages prolongés et répétés.

Nous avons donc fait le calcul pour la phase NaCaVO_4 .
Celui-ci a été conduit de la manière suivante :

1) les intensités sont mesurées au microdensitomètre VASSY sur spectre DEBYE-SCHERRER.

2) une première estimation des intensités calculées faite à partir des positions atomiques relatives au chromate de sodium entraîne un abaissement du facteur de reliabilité si le sodium est placé en (b) et le calcium en (c).

3) une suite de calculs effectués à l'aide d'une calculatrice I. B. M. 1130 permet de déterminer les positions des atomes en faisant osciller leurs cotes autour des valeurs précédentes et en procédant par ordre décroissant des facteurs de diffusion. Les résultats sont alors les suivants :

	x	y	z
Na en (b)	0	0,5	0
Ca en (c)	0	0,17	0,25
V en (c)	0	0,84 ₈	0,25
O _I en (g)	0,26 ₅	0,44 ₅	0,25
O _{II} en (f)	0	0,25	0,56

Le facteur de reliabilité obtenu dans ces conditions est alors égal à 0,15. Calculé après inversion des positions des ions Na^+ et Ca^{2+} , il passe à 0,54. Pour une distribution statistique enfin, il est de 0,25 (tableau 10).

Dans les conditions de préparation de NaCaVO_4 , c'est à dire à 850°C , les ions Na^+ et les ions Ca^{2+} occupent donc respectivement les positions (b) et (c) au sein du réseau.

5) Description de la structure de NaCaVO_4

La figure 10 représente la structure de NaCaVO_4 . Nous

TABLEAU 10

NaCaVO ₄				
hkl	I/I _o	I _c Na en (b) Ca en (c)	I _c Na en (c) Ca en (b)	I _c (distribution statistique)
110	0	0	21	3
020	0	1	5	0
111	25	20	2	10
021	20	19	8	13
002	10	7	39	19
200	50	49	62	55
112	100	100	100	100
022	0	12	10	11
130	60	76	97	85
131	0	1	1	1
220	5	2	12	5
221	<2	1	0	0
040	0	0	0	0
202	<2	0	5	1
041	0	0	3	1
132	<2	4	30	13
113	0	0	1	0
023	<2	3	1	2
222	25	25	25	24
042	20	20	2	20
310	0	0	1	0
311	0	2	0	1
240	0	0	1	0
{004	20	16	17	14
{133	0	3	4	3
150	0	1	0	0
241	0	1	0	1
223	0	1	0	0
151	0	1	0	1
114	0	0	2	0
312	15	15	15	14
024	<2	0	0	0
{043	15	0	1	0
{330	0	15	19	16
242	25	23	24	22
331	0	0	0	0
152	5	7	7	6
060	5	3	4	3
204	10	9	11	9
061	0	2	0	0
{134	20	22	26	20
{332	0	2	9	4
313	0	0	1	0
224	0	0	0	0
400	10	8	10	8
243	<2	1	0	0

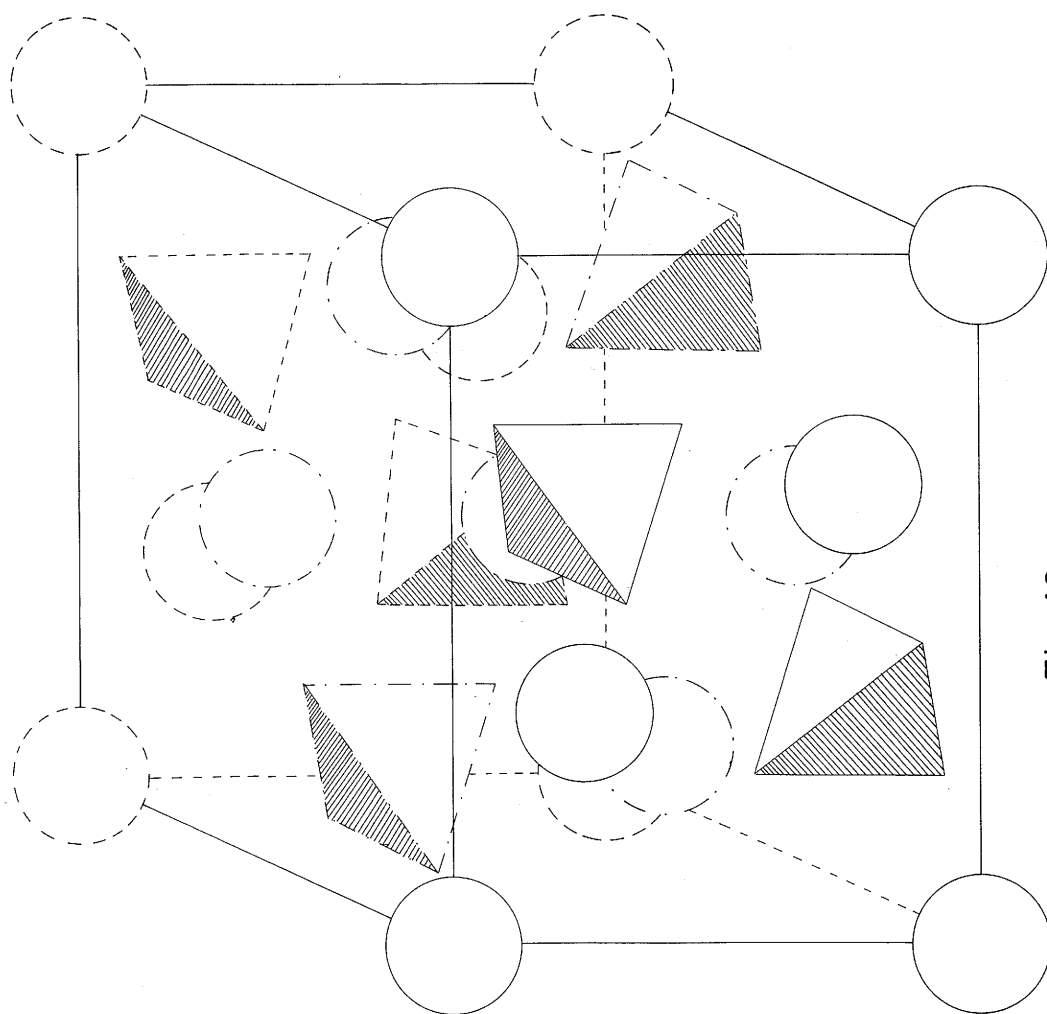


Fig:10

Structure de NaCaVO₄

avons calculé les distances interatomiques à partir des données numériques précédentes.

Les ions V^{5+} sont au centre de tétraèdres presque réguliers. Les distances vanadium-oxygène sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{distances :} \quad & V-O_I = 1,64 \text{ \AA} \\ & V-O_{II} = 1,63 \text{ \AA} \\ \text{les angles correspondants sont :} \quad & \widehat{O_I V O_I} = 112^\circ \\ & \widehat{O_{II} V O_{II}} = 114^\circ \\ & \widehat{O_I V O_{II}} = 114^\circ \end{aligned}$$

Les ions Na^+ occupent des sites octaédriques distordus : 4 oxygènes O_I sont distants de 2,62 Å et 2 oxygènes O_{II} de 2,35 Å (fig. 11).

Les ions Ca^{2+} occupent un site octaédrique plus déformé encore : 2 oxygènes O_{II} sont à 2,33 Å de part et d'autre d'un plan formé par 2 oxygènes O_I distants de 2,50 Å et 2 oxygènes O_I situés à 2,98 Å (fig. 12).

Nous avons donc mis en évidence, lors de l'étude du système Na_3VO_4 - $Ca_3(VO_4)_2$, une phase basse température de formule $NaCaVO_4$ comportant une répartition ordonnée des atomes de sodium et de calcium dans les sites cationiques.

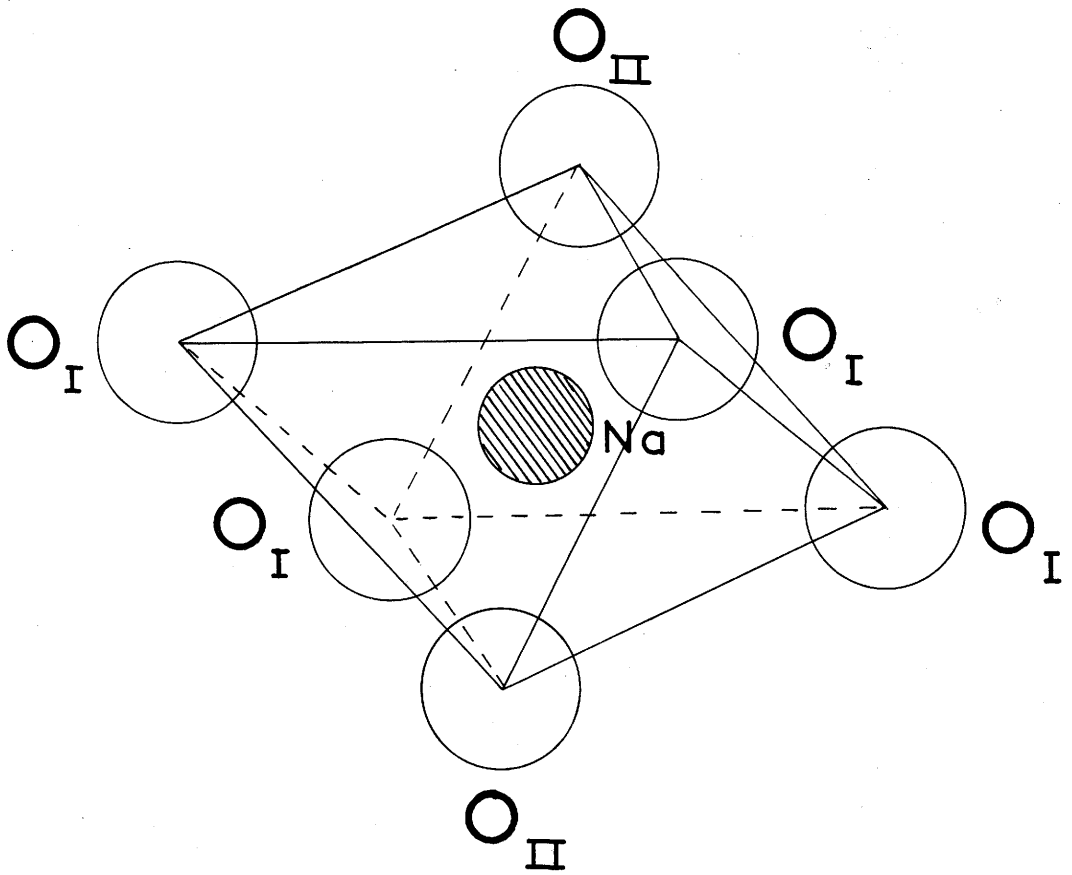


Fig:11

Site Na dans NaCaVO₄

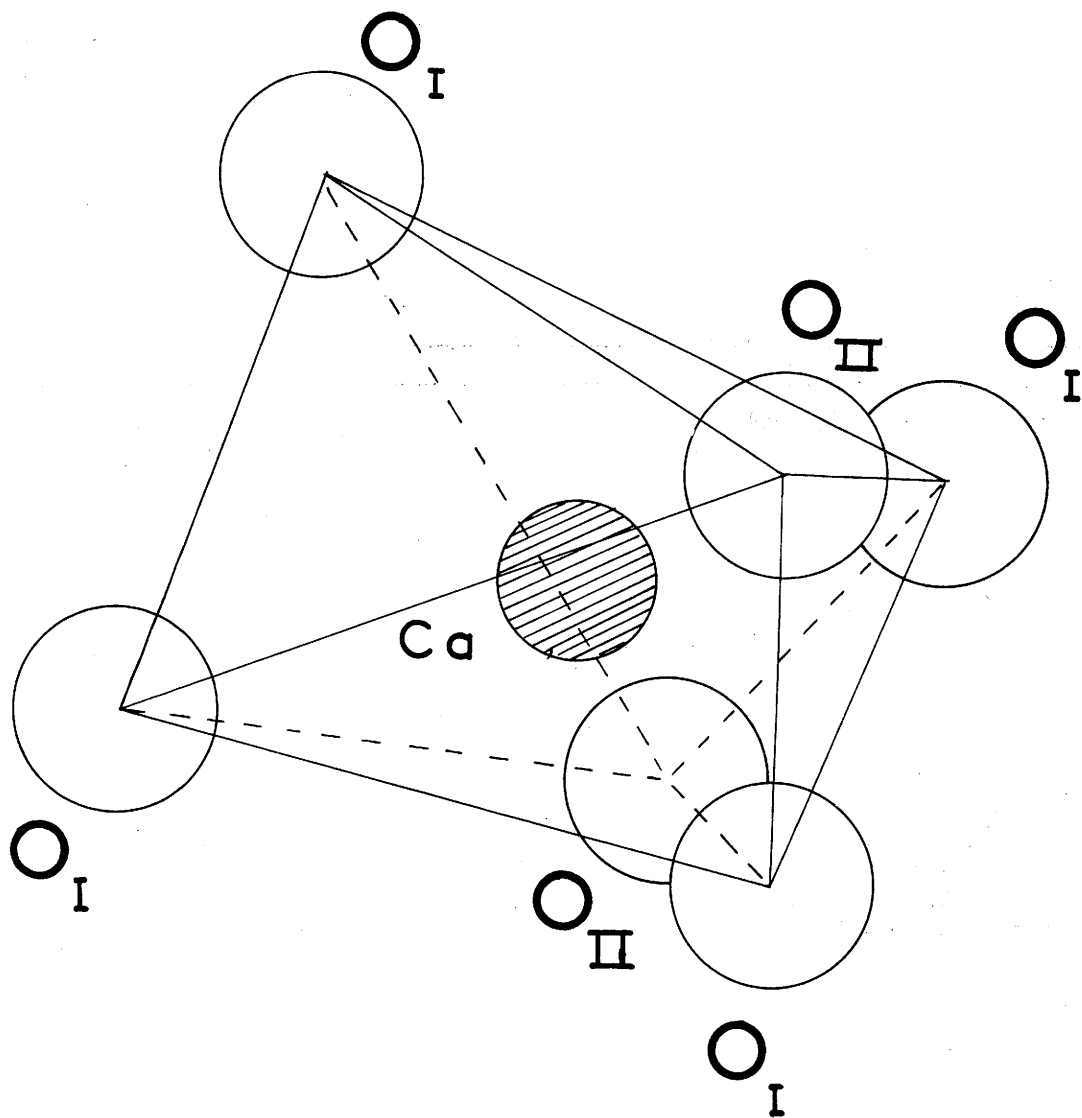


Fig:12

Site Ca dans NaCaVO_4

CHAPITRE IV

LES SYSTEMES $M_3(VO_4)_2-LaVO_4$ (M = Ca, Sr, Ba)

A) LES SYSTEMES $Ba_3(VO_4)_2-LaVO_4$ et $Sr_3(VO_4)_2-LaVO_4$

Aucun travail antérieur ne semble avoir été effectué sur l'action de l'orthovanadate de lanthane $LaVO_4$ sur l'orthovanadate de baryum $Ba_3(VO_4)_2$ ou de strontium $Sr_3(VO_4)_2$.

1) Préparation

Un mélange d'anhydride vanadique, d'oxyde de lanthane et de carbonate de baryum ou d'oxyde de strontium est porté 20 heures à 650°C sous oxygène, de manière à amorcer la réaction tout en évitant la fusion de V_2O_5 qui pourrait entraîner une perte d'oxygène. Le produit obtenu est broyé, pastillé et calciné à nouveau 20 heures à 1000°C, température à laquelle se forme un mélange de vanadate de lanthane et de vanadate alcalino-terreux. Un dernier traitement thermique de 6 jours à 1200°C mène à des résultats qui diffèrent selon les proportions des constituants de départ.

a) Pour un rapport atomique $\frac{La}{M}$ compris entre 0 et $\frac{1}{3}$ il apparait exclusivement une solution solide, isotype de $Sr_3(VO_4)_2$, de formule : $M_{3-x}La_{2x/3} \square_{x/3}(VO_4)_2$ dans laquelle $0 < x \leq 1$.

Le temps de réaction est déterminé par la disparition des raies de $LaVO_4$ dans les diffractogrammes des produits obtenus.

Les phases de composition limite correspondent à la formulation : $M_2La_{0,67} \square_{0,33}(VO_4)_2$.

b) Pour un rapport $\frac{La}{M}$ supérieur à $\frac{1}{3}$ nous obtenons un mélange de $LaVO_4$ et de la phase limite précédente.

2) Etude analytique

Elle a été réalisée sur les deux phases de composition limite $Ba_2La_{0,67} \square_{0,33}(VO_4)_2$ et $Sr_2La_{0,67} \square_{0,33}(VO_4)_2$.

a) Analyse radiocristallographique

L'indexation des deux spectres de diffraction X est effectuée par comparaison avec ceux des orthovanadates alcalino-terreux correspondants.

Les mesures de densité effectuées par picnométrie dans le bromoforme imposent 1 motif $M_2La_{0,67} \square_{0,33}(VO_4)_2$ par maille rhomboédrique. Le tableau 11 résume les caractères cristallographiques des deux phases limites étudiées ; le tableau 12 donne leur indexation.

Dans les orthovanadates de baryum et de strontium, le paramètre a de la maille hexagonale représente la plus courte distance entre deux atomes alcalino-terreux voisins. L'introduction d'ions La^{3+} dans le réseau de $Sr_3(VO_4)_2$ provoque une légère dilatation de a . Au contraire dans la maille de $Ba_3(VO_4)_2$ il entraîne une diminution de ce même paramètre. Ce résultat est parfaitement logique puisque le rayon ionique du lanthane ($1,14 \text{ \AA}$) est légèrement supérieur à celui du strontium ($1,12 \text{ \AA}$) et nettement inférieur à celui du baryum ($1,34 \text{ \AA}$).

b) Analyse chimique

Le vanadium est dosé à l'aide d'une solution de fer ferreux. Le produit à analyser doit être chauffé suffisamment longtemps en présence d'acide sulfurique 3 N pour que soit assurée une

TABLEAU 11

	Maille hexagonale			Maille rhomboédrique			
	a (Å)	c (Å)	V(Å ³)	l (Å)	α	d _x	d _{exp.}
Ba ₃ (VO ₄) ₂	5,783	21,34	618,0	7,859	43°10'	5,174	5,14
Ba ₂ La _{0,67} □ _{0,33} (VO ₄) ₂	5,746 ± 0,003	21,06 ± 0,01	602,1 ± 0,8	7,796	43°26'	4,95	4,93 ± 0,05
Sr ₃ (VO ₄) ₂	5,621	20,14	551,1	7,458	44°17'	4,454	4,43
Sr ₂ La _{0,67} □ _{0,33} (VO ₄) ₂	5,628 ± 0,003	20,00 ± 0,02	548 ± 1	7,416	45°56'	4,52	4,51 ± 0,05

TABLEAU 12

$\text{Sr}_2\text{La}_{0,67}\square_{0,33}(\text{VO}_4)_2$				$\text{Ba}_2\text{La}_{0,67}\square_{0,33}(\text{VO}_4)_2$			
I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl (hexag.)	I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl (hexag.)
100	3,07	3,09	1 0 5	100	3,20	3,21	1 0 5
60	2,81	2,81	1 1 0	60	2,86	2,87	1 1 0
<2	2,222	2,222	0 0 9	15	2,41	2,42	2 0 2
<2	2,189	2,189	2 0 4	12	2,33	2,34	0 0 9
<2	2,145	2,150	1 1 6	12	2,25	2,25	2 0 4
50	2,074	2,081	2 0 5	15	2,220	2,223	1 1 6
45	1,841	1,850	1 0 1 0	50	2,140	2,142	2 0 5
40	1,673	1,673	1 2 5	40	1,937	1,939	1 0 1 0
30	1,625	1,624	3 0 0	10	1,815	1,814	1 1 9
28	1,541	1,546	0 2 1 0	55	1,716	1,717	1 2 5
25	1,407	1,407	2 2 0	25	1,659	1,659	3 0 0
20	1,355	1,354	1 2 1 0	30	1,605	1,607	0 2 1 0
30	1,281	1,280	1 3 5	45	1,435	1,440	2 2 0
				30	1,403	{ 1,404 1,403	{ 0 0 1 5 2 1 1 0
				40	1,312	1,312	1 3 5
				20	1,262	1,261	1 1 1 5

dissolution complète des ions vanadate, celle-ci risquant d'être masquée par la précipitation du sulfate de baryum ou de strontium.

Pour les raisons décrites précédemment il faut exclure toute tentative de dosage du lanthane, du strontium ou du baryum par complexométrie. Il s'avère extrêmement difficile également de séparer le lanthane du strontium ou du baryum. La quantité totale d'oxyde alcalino-terreux et d'oxyde de lanthane peut être néanmoins déterminée par coprecipitation des oxalates suivie d'une calcination.

Des essais réalisés sur des mélanges appropriés des produits de départ montrent que la précipitation de SrC_2O_4 et $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ est quantitative. Par contre elle n'est que partielle en ce qui concerne BaC_2O_4 ; les ions Ba^{2+} restés en solution sont alors dosés sous forme de BaSO_4 .

Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau suivant :

$\text{Ba}_2\text{La}_{0,67} \square_{0,33} (\text{VO}_4)_2$	% exp.	% théor.
V	17,2	17,05
Ba + La	61,3	61,53
O	21,5	21,42
$\text{Sr}_2\text{La}_{0,67} \square_{0,33} (\text{VO}_4)_2$	% exp.	% théor.
V	20,6	20,45
Sr + La	53,5	53,86
O	25,9	25,69

B) LE SYSTEME $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - LaVO_4

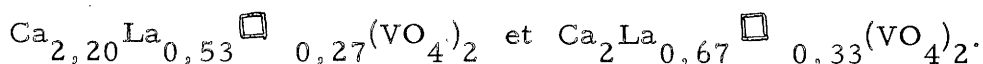
1) Préparation

Bien que l'orthovanadate de calcium $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ne soit

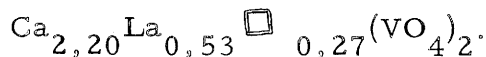
pas isotype des orthovanadates de strontium $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ et de baryum $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, nous avons effectué dans les mêmes conditions une étude complète du système $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ - LaVO_4 en partant d'un mélange de V_2O_5 , de La_2O_3 et de CaCO_3 .

- Une solution solide, isotype de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, de composition $\text{Ca}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\square_{x/3}(\text{VO}_4)_2$ apparait pour un rapport atomique $\frac{\text{La}}{\text{Ca}}$ compris entre 0,24 et 0,33.

Les phases limites admettent les compositions :



- Pour un rapport initial $\frac{\text{La}}{\text{Ca}}$ compris entre 0 et 0,24 nous obtenons un mélange de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ et de la phase limite



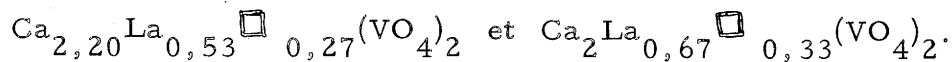
- Pour un rapport $\frac{\text{La}}{\text{Ca}}$ supérieur à 0,33 nous observons au contraire un mélange de LaVO_4 et de l'autre phase limite :



2) Etude analytique

a) Analyse radiocristallographique

L'indexation des spectres de diffraction X est réalisée à partir de ceux des phases isotopes du strontium et du baryum. Les densités mesurées picnométriquement dans le bromoforme imposent 1 motif par maille rhomboédrique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 13. Le tableau 14 donne l'indexation des spectres DEBYE-SCHERRER des phases de composition :



b) Analyse chimique

Les taux des divers éléments présents sont déterminés grâce à des méthodes précédemment décrites. Le vanadium est dosé à l'aide d'une solution de fer ferreux, le calcium par spectrophotométrie de flamme ; la quantité totale de lanthane et de calcium est

TABLEAU 13

$\text{Ca}_2\text{La}_{0,67}\square_{0,33}(\text{VO}_4)_2$				$\text{Ca}_{2,20}\text{La}_{0,53}\square_{0,27}(\text{VO}_4)_2$			
I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl (hexag.)	I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl (hexag.)
10	4,26	4,29	012	14	4,23	4,28	012
100	2,98	2,99	015	100	2,96	2,98	015
60	2,77	2,77	110	50	2,75	2,77	110
15	2,54	2,54	113	12	2,52	2,53	113
17	2,367	2,370	107	14	2,350	2,361	107
42	2,143	2,145	204	10	2,130	2,139	204
42	2,114	2,119	009	6	2,103	2,110	009
9	2,088	2,090	116				
45	2,031	2,032	205	40	2,010	2,026	205
50	1,771	1,773	1010	52	1,762	1,765	1010
25	1,639	1,639	125	40	1,633	1,635	125
32	1,601	1,601	300	20	1,594	1,597	300
14	1,511	1,510	217	12	1,504	1,510	217
30	1,493	1,494	0210	26	1,487	1,488	0210
24	1,386	1,386	220	22	1,383	1,383	220
28	1,316	1,316	1210	42	1,311	1,311	1210
				16	1,266	1,266	0015
24	1,258	1,257	135	30	1,255	1,257	135
35	1,156	1,156	1115	22	1,153	1,151	1115

TABLEAU 14

	$\text{Ca}_2\text{La}_{0,67}\square_{0,33}(\text{VO}_4)_2$	$\text{Ca}_{2,20}\text{La}_{0,53}\square_{0,27}(\text{VO}_4)_2$
Maille hexagonale	$a = 5,546 \pm 0,003 \text{ \AA}$ $c = 19,70 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $V = 508,0 \pm 0,7 \text{ \AA}^3$	$a = 5,533 \pm 0,003 \text{ \AA}$ $c = 18,99 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $V = 503 \pm 1 \text{ \AA}^3$
Maille rhomboédrique	$l = 7,119 \text{ \AA}$ $\alpha = 45^\circ 50'$	$l = 7,090 \text{ \AA}$ $\alpha = 45^\circ 56'$
d_x	3,94	3,88
$d_{\text{exp.}}$	$3,95 \pm 0,05$	$3,90 \pm 0,05$

obtenue par coprécipitation des deux oxalates.

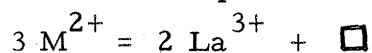
Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

$\text{Ca}_{2,00}\text{La}_{0,67}\square_{0,33}(\text{VO}_4)_2$	% exp.	% théor.
Ca	20,1	19,88
La	22,8	23,09
V	25,1	25,28
O	32,0	31,75
$\text{Ca}_{2,20}\text{La}_{0,53}\square_{0,27}(\text{VO}_4)_2$	% exp.	% théor.
Ca	22,6	22,51
La	18,7	18,80
V	25,9	26,01
O	32,8	32,68

Les études effectuées sur les systèmes :

$\text{M}_3(\text{VO}_4)_2\text{-LaVO}_4$ ont donc permis de mettre en évidence des solutions solides de type $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ de formules $\text{M}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\square_{x/3}(\text{VO}_4)_2$.

Celles-ci correspondent au mode de substitution :

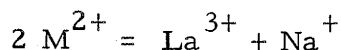


CHAPITRE V

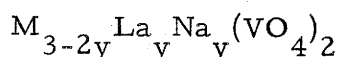
LES SYSTEMES $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-M}_3(\text{VO}_4)_2\text{-LaVO}_4$ (M = Ca, Sr, Ba)

L'introduction de l'ion La^{3+} dans le réseau des orthovanadates de structure $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ peut être envisagée suivant un autre processus : le remplacement des deux ions alcalino-terreux par un ion lanthane La^{3+} et un ion monovalent, le sodium par exemple dont le rayon ionique (0,97 Å) est voisin de celui de l'ion calcium (0,99 Å).

La réaction d'échange s'effectue alors suivant le schéma :



Une solution solide éventuelle répond à la composition :



1) Mode de préparation

Un mélange d'anhydride vanadique, d'oxyde de lanthane et de carbonate ou d'oxyde alcalino-terreux, en proportions stoechiométriques, réagit avec le carbonate de sodium en léger excès, de manière à compenser les pertes par volatilisation sous forme d'oxyde Na_2O .

Le traitement thermique est identique à celui précédemment décrit pour les phases de composition $\text{M}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{Na}_{x/3}(\text{VO}_4)_2$, c'est à dire : 20 heures à 650°C, 20 heures à 1000°C et 6 jours à 1200°C.

Dans le cas du calcium, la structure $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ n'apparaît que pour une composition $\text{NaCaLa}(\text{VO}_4)_2$ (y = 1). Pour les deux autres éléments alcalino-terreux, y varie de 0 à 1, les limites supé-

rieures correspondant aux formules $\text{NaSrLa}(\text{VO}_4)_2$ et $\text{NaBaLa}(\text{VO}_4)_2$.

2) Analyse radiocristallographique

L'indexation des spectres de diffraction X des trois phases limites $\text{NaMLa}(\text{VO}_4)_2$ (M = Ca, Sr, Ba) a été effectuée par comparaison avec celle des spectres obtenus pour les solutions solides précédentes. Les densités mesurées picnométriquement dans le bromoforme imposent dans chaque maille rhomboédrique 1 motif $\text{NaMLa}(\text{VO}_4)_2$. Les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

	$\text{NaCaLa}(\text{VO}_4)_2$	$\text{NaSrLa}(\text{VO}_4)_2$	$\text{NaBaLa}(\text{VO}_4)_2$
Maille hexagonale	a = $5,578 \pm 0,003 \text{ \AA}$ c = $19,16 \pm 0,02 \text{ \AA}$ V = $506,9 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$	a = $5,608 \pm 0,006 \text{ \AA}$ c = $19,66 \pm 0,02 \text{ \AA}$ V = $510,2 \pm 0,3 \text{ \AA}^3$	a = $5,679 \pm 0,006 \text{ \AA}$ c = $20,22 \pm 0,08 \text{ \AA}$ V = $514,7 \pm 0,6 \text{ \AA}^3$
Maille rhomboédrique	l = $7,156 \text{ \AA}$ $\alpha = 44^\circ 56'$	l = $7,309 \text{ \AA}$ $\alpha = 45^\circ 08'$	l = $7,489 \text{ \AA}$ $\alpha = 44^\circ 38'$
d_x	4,17	4,46	4,67
$d_{\text{obs.}}$	$4,17 \pm 0,05$	$4,46 \pm 0,05$	$4,69 \pm 0,05$

Les tableaux 15 et 16 rassemblent les données relatives aux spectres DEBYE-SCHERRER.

3) Analyse chimique

Les méthodes analytiques décrites précédemment se sont avérées efficaces pour la détermination de la quantité de carbonate de sodium à introduire en excès dans le produit de départ. Les résultats ont été recoupés par le contrôle de la perte de poids due au traitement thermique (tableau 17).

TABLEAU 15

NaCaLa(VO ₄) ₂				NaSrLa(VO ₄) ₂			
I/I.	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl hexag.	I/I.	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl hexag.
10	4,30	4,31	012	100	3,05	3,05	015
100	3,00	3,00	015	55	2,80	2,80	110
60	2,78	2,79	110	4	2,58	2,58	113
15	2,55	2,55	113	<2	2,42	2,43	107
5	2,37	2,38	107	<2	2,36	2,36	202
12	2,154	2,157	024	10	2,175	2,177	024
7	2,125	2,129	009	12	2,129	2,130	116
12	2,099	2,101	116	40	2,064	2,066	205
45	2,040	2,043	205	38	1,821	1,822	1010
50	1,781	1,781	1010	8	1,722	1,723	119
10	1,647	1,648	125	30	1,663	1,663	125
12	1,609	1,610	300	32	1,619	1,618	030
12	1,502	1,501	0210	40	1,527	1,528	0210
18	1,395	1,394	220	22	1,403	1,402	220
30	1,322	1,321	1210	50	1,343	1,342	1210
5	1,279	1,277	0015	14	1,310	1,310	0015
22	1,265	1,264	135	26	1,277	1,274	135
34	1,163	1,161	1115	46	1,188	1,187	1115

TABLEAU 16

NaBaLa(VO ₄) ₂			
I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	hkl
12	4,78	4,78	0 1 1
5	4,41	4,42	0 1 2
8	3,521	3,525	1 0 4
100	3,126	3,124	0 1 5
60	2,844	2,840	1 1 0
10	2,250	2,246	0 0 9
8	2,218	2,211	0 2 4
6	2,172	2,171	1 1 6
10	2,100	2,101	2 0 5
28	1,870	1,870	1 0 10
22	1,685	1,685	{ 1 2 5
			{ 0 0 12
8	1,631	1,639	0 3 0
14	1,562	1,561	0 2 10
12	1,420	1,419	2 2 0
32	1,369	1,368	1 2 10
8	1,292	1,292	1 3 5

TABLEAU 17

	NaCaLa(VO ₄) ₂		NaSrLa(VO ₄) ₂		NaBaLa(VO ₄) ₂	
	% exp.	% théor.	% exp.	% théor.	% exp.	% théor.
V	23,55	23,59	21,5	21,25	19,2	19,26
M + La	41,4	41,44	46,9	47,25	52,1	52,21
Na	5,25	5,32	4,7	4,80	4,2	4,34
O	29,8	29,65	26,9	26,70	24,5	24,19

4) Représentation graphique des domaines d'existence des phases de type $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$

Nous avons représenté sur la figure 13 la délimitation des domaines d'existence des phases de type $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$: les segments AB ou DB correspondent aux substitutions lacunaires, le segment AC aux substitutions compensées.

Les solutions solides correspondent dans les aires intermédiaires à un double type de non-stoechiométrie ; elles répondent à la formule : $\text{M}_{3-x-2y} \text{La}_{2x/3+y} \text{Na}_y \square_{x/3} (\text{VO}_4)_2$.

Sur le segment BC : $x + y = 1$, le long de DC $x + 0,8(y-1) = 0$.

Les tentatives pour remplacer les ions alcalino-terreux, grâce à un mécanisme de substitution lacunaire ou compensée, par des lanthanides autres que le lanthane lui-même - le cérium, le néodyme et le gadolinium en particulier - se sont avérées infructueuses. Cet échec tient vraisemblablement à la diminution du rayon ionique de l'élément lanthanidique au fur et à mesure du remplissage de la sous-couche 4f. Nous pouvons d'ailleurs faire une remarque analogue à propos des orthovanadates de lanthanides qui possèdent la structure zircon à l'exception du composé du lanthane lui-même qui est du type huttonite.

CONCLUSIONS

Nous nous étions proposés au cours de ce travail d'étendre à des orthovanadates de structure $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ les types de substitution rencontrés pour la scheelite ou le zircon. Dans ce but, nous nous sommes attachés à préciser les conditions d'introduction de l'ion La^{3+} dans une telle matrice, ce qui correspondait à étudier les systèmes $\text{M}_3(\text{VO}_4)_2\text{-LaVO}_4$ pour les substitutions lacunaires et $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-M}_3(\text{VO}_4)_2\text{-LaVO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) pour les substitutions compensées.

Il convenait au préalable de préciser ou de compléter certaines données relatives aux systèmes $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-LaVO}_4$ et $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-M}_3(\text{VO}_4)_2$, ce qui nous a permis :

- d'indiquer les conditions d'obtention de deux variétés allotropiques de l'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 .
- de déterminer sur monocristal les paramètres de l'orthovanadate de lanthane LaVO_4
- de préparer l'orthovanadate double de sodium et de lanthane $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$
- de revoir certaines caractéristiques cristallographiques relatives aux orthovanadates doubles NaBaVO_4 , NaSrVO_4 , NaCaVO_4 . Dans ce dernier cas les positions respectives des ions Na^+ et Ca^{2+} au sein de la maille ont pu être déterminées.

A partir de ces résultats, l'étude des systèmes $M_3(VO_4)_2$ - $LaVO_4$ et Na_3VO_4 - $M_3(VO_4)_2$ - $LaVO_4$ nous a permis de mettre en évidence :

a) une série de phases lacunaires de type :

$M_{3-x}La_{2x/3} \square_{x/3}(VO_4)_2$ - isotypes de $Sr_3(PO_4)_2$ - avec $0 < x \leq 1$
pour $M = Sr, Ba$ et $0,8 \leq x \leq 1$ pour $M = Ca$.

b) une série de solutions solides de formule :

$M_{3-2y}La_yNa_y(VO_4)_2$ - également isotypes de $Sr_3(PO_4)_2$ - avec $0 < y \leq 1$
pour $M = Sr, Ba$ et $y = 1$ pour $M = Ca$.

L'obtention de ces diverses phases laisse entrevoir la possibilité d'étude d'une nouvelle famille de composés de type apatite dopés par des ions lanthanidiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. NASSAU et A. BROYER, J. Appl. Phys. 33, 3064, (1962)
- (2) G. LE FLEM, A. HARDY, P. HAGENMULLER, C.R. Acad. Sc. 260, 1663, (1965)
- (3) H. SCHWARZ, Z. Anorg. Allg. Chem. 334, 261, (1965)
- (4) W.H. ZACHARIASEN, Acta Cryst. 1, 263, (1948)
- (5) H. SCHWARZ, Z. Anorg. Allg. Chem. 344, 1 - 41, (1966)
344, 3- 215, (1966)
345, 5 - 231, (1966)
Z. Naturforsch 20b, 395, (1965)
- (6) A. A. FOTIEV et B. V. SLOBODIN, Zhur. Prikl. Khim. 38, 801, (1965)
- (7) H. SCHWARZ, Z. Anorg. Allg. Chem. 323, 5 - 44, (1963)
- (8) A. DURIF, Acta Cryst. 12, 420, (1959)
- (9) R. KLEMENT et P. KRESSE, Z. Anorg. Allgm. Chem. 310, 1 - 54 (1961)
- (10) W.H. ZACHARIASEN et G.E. ZIEGLER, Z. Krist. 80, 164, (1931)
- (11) G. TAMMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. 149, 68, (1925)
- (12) A. MOROZOV, Metallurg. 13, 12, (1938)
- (13) L. BRIXNER, P. FLOURNOY, K. BABCOCK, J. Electrochem. Soc. 111, 873, (1964)
- (14) H. FISCHMEISTER, Acta Cryst. 7, 776, (1954)
- (15) A. NIGGLI, Acta Cryst. 7, 776, (1954)

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer :

BORDEAUX, le

Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN