

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE DE MAGISTERE

MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME

DE MAGISTER EN CHIMIE

Option : CRISTALLOCHIMIE

Intitulé

Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes
des métaux à valence I et II

Présenté par :

M^{elle} Hasna BOUCHARB

Encadré par ;

Mr. M'hamed BOUDRAA

Soutenu le 13/12/2010

Devant le jury :

Mr. **H. MERAZIG**

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Président

Mr. **M. BOUDRAA**

Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine

Rapporteur

Mme **.A. CHAROUANA**

Professeur. Université Mentouri-Constantine

Examinatrice

Mme. **F. BOUDJADA**

Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine

Examinatrice

En voulant, on se trompe souvent.
En ne voulant pas, on se trompe toujours

Romain ROLLAND

Dédicaces

A la mémoire de ma mère

A mon père

A ma tante Mimia

*A mes sœurs Rafika, Wahiba, Hind
et Abir*

A mon frère Hamza Rafik

A toutes mes amies

Remercîments :

Ce travail a été réalisé au sein de l'unité de recherche Chimie de l'environnement et moléculaire structurale, du département de Chimie à l'université Mentouri-Constantine, sous la direction de Monsieur M. Boudraa, maître de conférences à l'université Mentouri Constantine.

Je tiens à exprimer ma gratitude a M. Boudraa, maître de conférences à l'université Mentouri Constantine. Pour m'avoir fait confiance en acceptant de diriger ce mémoire. Qu'il soit remercié aussi pour m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques et pour répondre patiemment à toutes mes attentes administratives. Je n'oublierais jamais tous ses conseils. C'est avec une extrême gentillesse, qu'il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité.

Je remercie Monsieur H. Merazig, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à madame A. Cherouana, Professeur à l'université Mentouri -Constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à madame F. Boudjada, maître de conférences à l'université Mentouri - Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.

Le travail d'un mémoire s'inscrit aussi dans la vie sociale du groupe de recherche. Je tiens donc à remercier : Issam, Hamza, Souheila, Sabrina , Asma, Insaf, Chahra, Ahlem, Radja, Fouzia et Nesrine.

Enfin, que tous, ceux et celles qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements.

Sommaire

Introduction générale.....	09
Références.....	13

Chapitre I

Méthodologies et Instrumentations

I. Diffraction des rayons X.....	16
I.1- Introduction.....	16
I.2- Diffraction des rayons X.....	17
I.3- Propriétés des rayons x.....	19
I.4- Diffractions des rayons X et détermination structurale sur monocristal.....	20
I.4.1- Choix du monocristal.....	20
I.4.2- Collecte des intensités.....	20
I.4.3- Résolution et affinement d'une structure cristalline sur monocristal.....	21
II. Synthèse hydrothermale.....	23
II.1- Introduction.....	23
II.2- Définition.....	23
II.3- Avantage.....	23
II.4- Equipement.....	24
II.5- Protocole expérimental des synthèses effectuées.....	24
II.6- Conditions de synthèses hydrothermales.....	25
Références.....	27

Chapitre II

Généralités sur les phosphates

Introduction.....	29
I. Rappel historique.....	29
II. Préparation et utilisation.....	30
III. Acide phosphorique.....	31

IV.1-	Introduction.....	31
IV.2-	Préparation et propriétés générales.....	31
IV.3-	Les utilisations de l'acide phosphorique.....	32
IV.4-	Arrangement atomique des acides phosphorique.....	33
IV.4.a-	H ₃ PO ₄	33
IV.4.b-	H ₃ PO ₄ .½H ₂ O.....	34
IV.	Définition, classification et nomenclature.....	36
V.1-	Définition.....	36
V.2-	Classification et nomenclature.....	37
V.2.a-	Monophosphates.....	37
V.2.b-	Phosphates condensés.....	37
V.2.b.1-	Polyphosphates.....	38
V.2.b.2-	Cyclophosphates.....	40
V.2.b.3-	Ultraphosphates.....	43
V.2.c-	Autres types de phosphates	44
V.2.c.1-	Adduits.....	44
V.2.c.2-	Heteropolyphosphates.....	46
	Références.....	48

Chapitre III

synthèse et étude structurale du composé Cu(OH)(PO)₄

I.	Introduction.....	51
II.	Synthèse.....	52
III.	Analyse par spectroscopie infrarouge.....	52
IV.	Résolution et affinement de la structure.....	54
V.	Description et discussion de la structure.....	59
V.1-	Unité asymétrique.....	59
V.2-	Éléments de symétrie.....	60

V.3- Le polyèdre de coordinations CuO5.....	61
V.4- Le polyèdre de coordinations CuO6.....	62
V.5- Le groupement phosphate PO ₄	64
V.6- Structure tridimensionnelles.....	65
VI - Conclusion.....	67
Référence.....	68

Chapitre IV

Synthèse et étude structurale du composé Fe₃Na(PO₄)₃

I. Introduction.....	70
II. Synthèse.....	70
III. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	71
IV. Résolution et affinement de la structure.....	72
V. Description et discussion de la structure.....	78
V.1- Unité asymétrique.....	78
V.2- Eléments de symétrie.....	79
V.3- Le polyèdre de coordination Fe(2)O6.....	80
V.4- Le polyèdre de coordination Fe(1)O6.....	80
V.5- Le polyèdre de coordination NaO8.....	83
V.6- Le polyèdre de coordination PO ₄	84
V.7- Structure tridimensionnelle.....	86
VI. Conclusion.....	88
Références.....	89
Conclusion générale.....	90
Résumé.....	92

Introduction générale

Au cours du 19^{ème} siècle, beaucoup d'intérêt a été consacré à la chimie des phosphates, un nombre important de nouveaux matériaux ont été clairement caractérisés. Plutôt négligée dans la première moitié du siècle dernier, la chimie du phosphate fut développée rapidement au cours des quarante dernières années, ce développement peut s'expliquer par plusieurs facteurs, le progrès des analyses chromatographiques et surtout l'amélioration de l'analyse de diffraction structurale aux rayons X qui ont été des outils fondamentaux de résolution structurale. Mais ce regain d'intérêt s'explique également par les applications des phosphates eux-mêmes. Si leur usage traditionnel est les adjuvants alimentaires, les engrais et les détergents, un grand nombre d'autres nouveaux domaines de recherche ont été considérablement améliorés grâce à de nouveaux matériaux de phosphate [1].

En raison de la richesse structurale des phosphates, les propriétés physicochimiques qui leur sont associées sont très variées. Elles sont liées aussi bien à la nature du ou des éléments associés aux groupements phosphates qu'au degré d'ouverture de la charpente formée, qui peut être dense, ouverte voire même microporeuse.

Les phosphates cristallisés constituent une large et diverse famille structurale allant des orthophosphates aux polyphosphates [2]. En plus de leurs caractéristiques cristallographiques, certains possèdent des propriétés physiques remarquables qui ont conduit à de nombreuses applications, citons :

- Les phases de type NASICON, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et apparentées, reconnues pour leur conductivité ionique exceptionnelle [3-4]
- les composés de type KTP (KTiOPO_4) et KDP (KH_2PO_4) pour leurs propriétés d'optique non linéaire [5-7], le KDP est utilisé comme doubleur de fréquence dans l'expérience Mégajoule [8].
- L'olivine LiFePO_4 , matériau de choix dans les batteries au lithium [9-10].
- L'ultraphosphate de néodyme $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ comme matériau laser [11-12].
- De nombreux phosphates constituent des structures hôtes pour des ions actifs en luminescence pour des dispositifs dans l'éclairage, la visualisation [13].
- Le traitement et stockage des déchets environnementaux [14].

- Les biomatériaux basés sur la minérale apatite [15].
- Les céramiques à dilatation faible, nulle ou négative [16].
- Les catalyseurs d'oxydation comme les phosphates de vanadium, le $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [17-19].
- Les phosphates piézoélectriques comme AlPO_4 et GaPO_4 [20],...etc.

Les phosphates métalliques ont une grande capacité à stabiliser les différents états d'oxydation vu la grande charge négative du groupement tétraédrique PO_4^{-3} de haute symétrie qui favorise la formation d'une charpente anionique avec un degré de stabilité mécanique, chimique et thermique important [21-22]. C'est pour cela que les phosphates métalliques connaissent actuellement et depuis des décennies un vif engouement dans tous les domaines. Les phosphates des terres par exemple sont utilisés dans le domaine des céramiques techniques: cet intérêt est basé sur leurs propriétés intrinsèques, une stabilité thermique et une inertie chimique qui conduisent à une réfractivité élevée [23-25].

L'objet principal du présent travail concerne la synthèse et l'étude de nouveaux phosphates des métaux à valence I et II.

La synthèse par voie hydrothermale de plusieurs phases constitue la particularité de ce travail, pour chaque composé, à été effectué, en utilisant la technique de diffraction des RX.

Après cette introduction sur les motivations de ce travail, il convient que le présent mémoire est structuré de la façon suivante :

- **Chapitre I** : description des méthodes et techniques expérimentales utilisées
- **Chapitre II** : généralités sur les phosphates.
- **Chapitre III** : synthèse et étude structurale du composé $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$
- **Chapitre IV** : synthèse et étude structurale du composé $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

Enfin nous terminerons avec une conclusion générale et perspective.

Références:

- [1] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, topics in phosphate chemistry, Ed. World Scientific Publishin Co. (1996).
- [2] A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Ed. Plenum Press. (1995)
- [3] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1822-1832.
- [4] J. B. Goodenough, H. Y. P Hong et J. A. Kafalas, Mat. Res. Bull. 11 (1976) 203-220.
- [5] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein et T. E. Gier, J. Appl. Phys. 47 (1976) 4980-4985.
- [6] G. D. Stucky, M. L. F. Phillips et T. E. Gier, Chem. Mater. 1 (1989) 492-509.
- [7] M. J. Runkel, J. J. DeYoreo, W. D. Sell, et D. Milam, Proc. SPIE. 3244 (1998)51-63.
- [8] C. Maunier, P. Bouchut, S. Bouillet, H. Cabane, R. Courchinoux, P. Defossez, J.-C. Poncetta and N. Ferriou-Daurios, Optical Materials. 30 (2007) 88-90.
- [9] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188-1194.
- [10] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, et J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2581-2586.
- [11] H. G. Danielmeyer and H. P. Weber, I. E. E. J. Quant. Elect. 8 (1972) 805.
- [12] H. P. Weber, T. C. Damen, H. G. Danielmeyer, and B.C. Tofield, Appl. Phys. Lett. 22(1973) 534-536.
- [13] G. Blasse and B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [14] J. M. Montel, M. Veschambre and C. Nicollet, C. R. Acad. Sci. Serie II 318 (1994) 1489-1495.
- [15] K. Degroot, Ceram. Int. 19 (1993) 363-366.
- [16] J. P. Attfield and A. W. Sleight, Chem. Mater. 10 (1998) 2013-2019.
- [17] F. Cora, C. R. A. Catlow and A. D'Ercole, J. Mol. Catal. A 166 (2001) 87-99.
- [18] F. Cavani, F. Trifiro, Chem. Rev. 88 (1988)18.
- [19] C. Subrahmanyam, B. Viswanathan and T. K. Varadajan, J. Mol. Catal. A. Chem. 223 (2004) 149-153.
- [20] O. Cambon, J. Haines; G. Fraysse, J. Detaint, B. Capelle and A. Van-der-Lee, J. Applied-Physics .97 (2005) 74110-17.

- [21] D.E.C. Cobridge, The structural Chemistry of Phosphorus, Amsterdam. Elsevier, (1974).
- [22] R.C. Haushlter et L.A Mundi. Chem. Mater. (1992)4-31.
- [23] K. Amezewa. et H. Maekawa., Solid State Ionics **145**(2001)233-240.
- [24] J. W Anthony. Amer. Mineral. (1957) **42**- 904.
- [25] N. Arul-Dhas. Russian Journal of Applied Chemistry **202** (1993) 137-141.

Chapitre I

*Méthodologies et
instrumentations*

I. Diffraction des rayons X :

I.1 – Introduction :

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen découvrit de mystérieux rayons capables de passer au travers du corps humain [1]. Du fait de leur nature inconnue, il les appela rayons X. Les rayons X sont, en fait, des ondes électromagnétiques situées au delà du bleu dans le spectre de la lumière. Ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, c'est à dire de longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons interatomiques.

Laüe suggéra que les cristaux étaient des structures périodiques, et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique. Ceci fut vérifié expérimentalement en 1912 par deux de ses étudiants, P. Knipping et W. Friedrich, qui obtinrent le premier diagramme de diffraction d'un cristal, en utilisant les rayons X sur du sulfate de cuivre [2]. Cette expérience permit de montrer que les rayons X sont une onde électromagnétique au même titre que la lumière et révéla la nature périodique des cristaux.

L'étape majeure suivante fut l'œuvre de Sir William Henry Bragg qui dessina et construisit le spectromètre d'ionisation de Bragg, ancêtre des diffractomètres modernes au milieu des années 1890. A la suite de l'expérience de Laüe de diffraction des rayons X sur un cristal, son fils Sir William Lawrence Bragg comprit la dualité onde corpuscule des rayons X [3]. Cette vision lui permit de déterminer en 1912 la loi de Bragg qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par diffraction X [4].

L'association du père, développant la méthode de bombardement de monocristaux avec des rayons X par des tubes sous vide construits spécialement, et du fils, capable d'établir des relations mathématiques fondamentales entre la structure cristalline atomique et son spectre de diffraction, leur permit de résoudre les premières structures cristallines dont celles du sel (NaCl), du KCl, et du diamant. Les rayons X purent alors être utilisés comme un instrument pour la caractérisation systématique de la structure des cristaux et ont ainsi fondé une nouvelle branche de grande importance de la science.

La méthode de diffraction X a été ensuite développée indépendamment par Debye & Scherrer (1916) [5] et par Hull (1917,1919) [6,7] et donc souvent appelée la méthode Debye-Scherrer-Hull. Leurs articles classiques ont donné les bases de la méthode d'exploitation des diagrammes de diffraction sur poudre.

I.2 - DIFFRACTION DES RAYONS X :

La découverte de la diffraction des rayons X par Max Von Laüe dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Peu de temps après, c'est la découverte de W.H.Bragg et son fils W.L.Bragg, qui a permis de déterminer la structure cristalline de chlorure de sodium, sulfure de zinc et de diamant [8].

Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme l'une des plus puissantes et plus souples techniques analytiques pour l'identification et la détermination qualitative et quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre [8].

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh [9].

Ce qui différencie les différentes ondes électromagnétiques, c'est leur gamme de Fréquence ou de longueur d'onde, ainsi que l'énergie que transporte chaque photon [10]. Les domaines des différentes ondes électromagnétiques sont représentés sur le schéma ci-dessous :

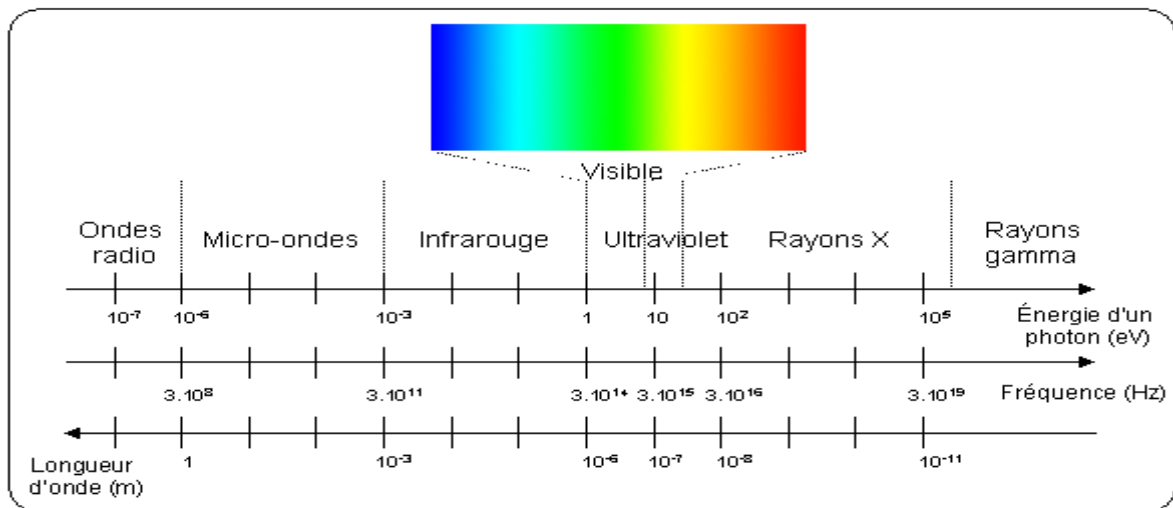


Figure 1 : Spectre des ondes électromagnétiques

On voit que :

L'énergie contenue dans les photons X (plusieurs keV) est bien plus grande que celle des photons lumineux ; elle est suffisamment grande pour pouvoir arracher des électrons situés au cœur des atomes. La longueur d'onde des rayons X (quelques angströms) est bien plus petite que celle de la lumière, elle est de l'ordre de grandeur des distances entre les atomes dans les cristaux, les cristaux peuvent donc diffracter les rayons X. Pour produire des rayons X, on utilise en général un tube de Coolidge : le rayonnement est provoqué par le freinage d'électrons, on parle de «rayonnement continu de freinage» ou *Bremsstrahlung* en allemand.

Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographie et tomographie (*scanner*). Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes, ils interagissent de manière particulière avec la matière. Ceci permet de faire de l'analyse chimique.

Une première utilisation des rayons X pour l'analyse chimique est l'analyse élémentaire par fluorescence X ; cette technique permet de savoir quels sont les atomes qui composent l'échantillon à analyser et en quelles proportions. Mais elle n'indique pas comment sont organisés ces atomes, sous quelle forme chimique ils sont.

La diffraction des rayons X permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. Par exemple, on peut distinguer les différentes alumines (oxydes d'aluminium) bien qu'elles aient tous exactement la même composition élémentaire. Cependant, cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline, c.-à-d. principalement les roches, les métaux, les céramiques, et certains produits organiques.

Une forme cristallographique donnée d'un composé chimique est appelée une «phase». En fait, le terme de phase est plus large et regroupe une quantité de matière homogène, ayant les mêmes caractéristiques physiques et chimiques. La méthode d'analyse s'appelle donc «identification (ou recherche, ou reconnaissance) de phases».

Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

I.3- Propriétés des rayons X :

Les principales caractéristiques des rayons X sont les suivantes :

Ils pénètrent facilement la "matière molle" (matière solide peu dense et constituée d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène et l'azote) ; ils sont facilement absorbés par la "matière dure" (matière solide dense constituée d'éléments lourds).

C'est ce qui permet l'imagerie médicale (radiographie, scanner) : ils traversent la chair et sont arrêtés par les os. Ils sont facilement absorbés par l'air, par l'atmosphère; de fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et les radiographies médicales. La source de rayons X doit être proche du patient. L'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent diffracter sur ces cristaux. Ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X (ou radiocristallographie) ; du fait de l'énergie importante des photons, ils provoquent des ionisations des atomes, ce sont des rayonnements dits « ionisants » ; ce ci donne naissance au phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique, mais cela modifie aussi les cellules vivantes.

I.4- Diffraction des R X et détermination structurale sur monocristal :

I.4.a-Choix du monocristal :

Pour obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de rayons diffractés et mesurer leurs intensités, les monocristaux doivent satisfaire à des critères de dimensions et de forme

- **Monocristallinité** : le cristal choisi doit être monocristallin. Pour cela, il doit présenter des contours nets et transmettre uniformément la lumière polarisée d'un microscope polarisant.
- **Dimensions du cristal** : quand un faisceau de rayons X traverse un cristal, son intensité est atténuée par absorption. Par conséquent, le phénomène d'absorption impose de limiter la taille du cristal. Un cristal suffisamment gros permet d'augmenter l'absorption et d'avoir des taches de réflexion de grande taille, par contre un cristal trop mince ne diffracte pas suffisamment. Pour cela une certaine épaisseur optimale est imposée.

I.4.b- Collecte des intensités :

Pour la collecte des intensités, le cristal est collé sur une baguette spéciale avec une pâte visqueuse. La collecte a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Brüker APEXII CCD(figure2). Après avoir choisi la vitesse de balayage et le domaine angulaire, la mesure des intensités des taches de diffraction peut être effectué. Ces dernières sont affectées par un certain nombre de facteurs d'atténuation liés à l'angle de diffraction θ et à l'absorption par le cristal du faisceau de rayons X. Des corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption ont été appliquées aux données à l'aide du programme SCALEPACK [11].



Figure 2 : Diffractomètre automatique à quatre cercles Brüker APEXII CCD

I.4.c- Résolution et affinement d'une structure cristalline sur monocristal :

La résolution cristalline consiste à déterminer les positions exactes des atomes. Une hypothèse de la structure est obtenue par la méthode directe (programme SHELXS 97) [12]. L'affinement a été traité par le programme SHELXL 97 [13] qui ajuste les carrés des facteurs F_{hkl} par la méthode des moindres carrés. La carte de densité électronique définie comme la transformé de Fourier de $|F_{hkl}|^2$ est calculée à partir des résultats expérimentaux. Il s'agit ensuite d'ajuster les coordonnées atomiques de façon à ce que cet accord soit le maximum possible. Cet ajustement est réalisé par la méthode des moindres carrés, la fonction à minimiser est :

$$\sum w(k \cdot |F_o| - |F_c|)^2 \quad (k \text{ est un facteur d'échelle})$$

Le critère d'un "bon affinement" est basé sur la valeur des deux facteurs d'accord R et R_w (Facteur de confiance et facteur de confiance pondéré) :

$$R_1 = \frac{\sum |F_{obs}| - |F_{calc}|}{\sum |F_{obs}|}$$

Dans les programmes SHELX, le calcul du facteur de confiance pondéré est basé sur F_2 et on le note R_{2w}

$$wR = \left[\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

L'agitation thermique anisotrope est donnée par la relation :

$$T = \exp\left(-2\pi\left(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23}\right)\right)$$

II. Synthèse hydrothermale :

II.1-Introduction :

Les réactions hydrothermales apparaissent comme riches d'applications en chimie du solide et en sciences des matériaux. La préparation de nouvelles phases solides, la mise au point de procédés d'élaboration originaux de matériaux fonctionnels et la mise en forme de ceux-ci constituent trois grands secteurs riches de développements potentiels à moyen terme, tant pour l'approfondissement des connaissances sur la formation des solides que pour répondre à des besoins spécifiques de l'industrie.

II.2-Définition :

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition[14], d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...) [15].

Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de "synthèse hydrothermale». Le développement des solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine, a conduit à choisir le nom générique de "réactions solvothermales".

II.3- Avantage :

La synthèse des matériaux à l'état solide par voie habituelle à des températures élevées, permet la formation de liaisons iono-covalentes fortes menant à des phases denses et thermodynamiquement stables. La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals etc ...) qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires. On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [16].

Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales.

La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés.

L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre, dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression.

II.4-Equipement :

Les équipements de cristallisation utilisés sont des autoclaves. Ceux-ci sont des cylindres d'habitude avec des murs épais d'acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant les périodes prolongées de temps. En outre, la matière d'autoclave doit être inerte en ce qui concerne le solvant. La fermeture est l'élément le plus important de l'autoclave. Beaucoup de designs ont été développés, le plus célèbre étant l'autoclave de Bridgman [17].

Pour empêcher la corrosion de la cavité interne de l'autoclave, des encarts protecteurs sont généralement utilisés. Ceux-ci peuvent avoir la même forme de l'autoclave et aller dans la cavité interne ou être un encart de type "flottant" qui occupe seulement la partie de l'intérieur d'autoclave. Les encarts peuvent être faits de carbone, fer, cuivre, argent, or, platine, titane, verre ou quartz et Téflon, selon la température et la solution utilisée.

II.5-Protocole expérimental des synthèses effectuées :

Le Protocole expérimental mis en œuvre lors de la préparation hydrothermale est bien déterminé. Il peut être décrit de la façon suivante :

- La dissolution des produits chimiques dans un minimum d'eau, c'est-à-dire, le volume de la solution ne doit pas dépasser les deux tiers (2/3) du volume de la nacelle, soit environ 16 ml pour un Téflon de 23 ml.
- la masse maximale des réactifs inorganiques ne doit pas dépasser 1g.

- la masse maximale des réactifs organiques ne doit pas dépasser 0,7g.
- le choix du milieu réactionnel : pH, concentration, température.
- Le mélange réactionnel préparé est placée dans une nacelle de Téflon. Celle-ci est alors introduite dans une autoclave en acier de fabrication locale (Figure 3), le tout est porté à une température de 180°C dans une étuve pour une durée de trois jours.



Figure 3 : Autoclave locale de 23 ml de fabrication locale.

II.6-Conditions de synthèse hydrothermale :

La synthèse ou l'élaboration des matériaux par voie hydrothermale est principalement induite par la grande différence de solubilité des composés inorganiques et/ou organiques à l'état subcritique par rapport à l'état supercritique. Pour une température inférieure à la température critique T_c , la solubilité peut être gouvernée par la pression. En effet, la synthèse par voie hydrothermale a des conditions modérées par rapport à la synthèse par la voie de la chimie des solutions et le fluide supercritique.

Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau). Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (figure4).

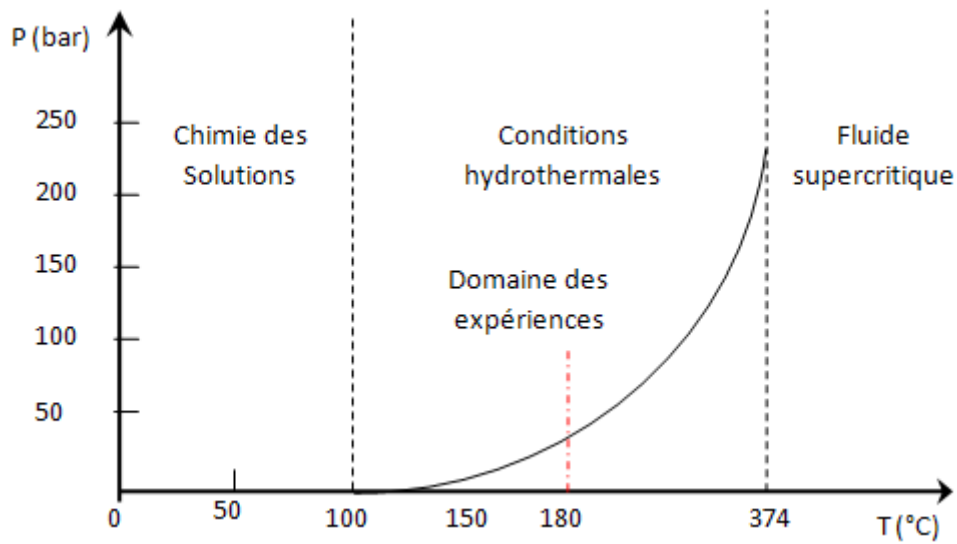


Figure 6 : conditions de température et de pression hydrothermale.

Au cours des travaux que nous avons réalisés, les synthèses hydrothermale ont été faites à une température de 180°C, ce qui correspond a une pression de 45 bar.

Référence :

- [1] P.E. Werner. *Chemica Scripta*. 26A (1986)57-64.
- [2] R.A. Young et D.B. Wiles. *J. Appl. Cryst.* 15 (1982).430-438
- [3] W. H. Bragg. *Nature* 78. 271(1908)293-294.
- [4] R.J. Hill. et R.X. Fisher. *J. Appl. Cryst.* 23 (1990).462-468
- [5] R.A. Young., E. Prince. et R.A. Sparks. *J. Appl. Cryst.* 15 (1982)357-359 .
- [5] K. Sudaranan. et R.A. Young. *Acta Cryst.* B25(1969) 1534.
- [7] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-71.
- [8] M. Fransen. *Faster X-ray powder diffraction measurements.* (2002) 42-49.
- [9] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Ed, EDP Sciences. (2001)87.
- [10] R. A. Serway, *Physique: Optique et physique moderne.* (1992)133-134
- [11] Z. Otwinowski, W. Minor, C.W. Carter, R.M. Sweet , *Methods in Enzymology Macromolecular Crystallography.*, Academic Press . (1997) 307–326.
- [12] G.M. Sheldrick, *SHELXS97, A programs for Crystal solution*, University of Gottingen, Germany(1997).
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, A program for Crystal Structure refinement* University of Gottingen. Germany (1997).
- [14] C. R. Demazeau, *Acad. Sci. Paris, T, 2. IIc* (1999) 685.
- [15] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka. *Ann, Chem. Sci Mat.* 27(2002) 15.
- [16] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24(1985)1026
- [17] P.W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 77 (1949) 117.

Chapitre II:
Généralités sur les phosphates

I. Introduction :

Le phosphate est recherché pour le phosphore qu'il contient. Désigné en chimie par la lettre P. c'est un élément vital présent dans tous les organismes vivants, il n'existe pas d'espèces qui n'utilisent sa chimie (biopolymère, enzyme, transport d'énergie, processus biologiques, aliments...). Le corps humain contient environ 1% massique de cet élément, présent à plus de 85% dans les os et les dents sous formes de phosphates de calcium [1]

Il est également à la base de certains produits pharmaceutiques et peut être utilisé dans l'alimentation animale, dans la fabrication de détergents, la conservation des aliments et bien d'autres applications encore. Mais on le sait, c'est principalement pour la fertilisation des terres arables que les phosphates minéraux présentent une importance primordiale, on les utilise comme engrais. En quantité appropriée, le phosphore contribue à développer les racines de la plante, à faciliter son alimentation et à la rendre plus résistante face aux maladies. Autant de vertus qui permettent d'augmenter les récoltes, tant sur le plan quantitatif que qualitatif.

Le phosphore de masse atomique 30.87 existe sous la forme d'un isotope stable ^{31}P au spin nucléaire $\frac{1}{2}$. La structure électronique du phosphore $[\text{Ne}]3\text{S}^23\text{P}^3$ avec trois électrons non appariés lui permet d'être formellement trivalent ou pentavalent en utilisant seulement 3 électrons ou tous les électrons de sa couche de valence.

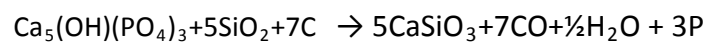
II. Rappel historique :

Il semble que l'alchimiste arabe Alchid Bechil, (XII^e siècle) connaissait déjà le phosphore. Officiellement il a été découvert en 1669 dans l'urine humaine par Henning Brand, un alchimiste allemand également à la recherche de la pierre philosophale. Il a isolé cet élément en traitant une grande quantité d'urine par évaporations et distillations successives. Enfin par chauffage prolongé, il a constaté la présence d'une matière solide déposée sur les parois de ses cornues. Ce dépôt présentait la caractéristique d'émettre une lumière blanchâtre dans le noir en présence d'air (d'où le nom de phosphore : du grec phos, lumière et phoros, celui qui porte). Vers 1690, l'anglais Robert Boyle a amélioré le procédé : l'adjonction de silicate donne des scories, à partir desquelles il était plus facile d'obtenir le phosphore. Il est maintenant extrait de roches ayant un fort contenu en phosphates. Ces roches existent partout dans le monde et le phosphore représente quantitativement le onzième élément parmi les constituants de la croûte terrestre. [2]

Il existe sous 3 formes allotropiques : le phosphore blanc ou jaune, très toxique qui s'enflamme spontanément à 34°C en présence d'oxygène, le phosphore rouge obtenu à partir du précédent par chauffage prolongé et le phosphore noir ou violet par chauffage très intense sous pression élevées ; les dernières formes ne sont pas toxiques [3].

III. Préparation et utilisation :

La préparation du phosphore est possible par la réduction de toute forme de composés contenant du phosphore. Dans les premiers temps de la chimie du phosphore, cette production a été réalisée par réduction d'un mélange urines desséchée, de sable et de charbon de bois. Maintenant, la méthode n'est pas fondamentalement différente, mais les matériaux de départ sont différents, roches de phosphate réduite par un mélange de sable et de coke dans un four électrique. Etant donné la diversité des compositions des roches de phosphate, il n'est pas possible de résumer ce processus par une équation générale. Nous essayons ci-dessous d'imaginer un mécanisme lors de l'utilisation d'une hydroxyapatite pure:



À l'échelle du laboratoire, on peut produire du phosphore élémentaire par la réduction d'autres types de phosphates. Pour l'instant, les phosphates de bismuth ou de plomb peuvent être réduits par l'hydrogène à température inférieure à 850K.

La capacité d'inflammation du phosphore blanc est à l'origine de l'industrie des allumettes, de la pyrotechnie et plus tard fut utilisé dans l'armement. En fait, peu de phosphore élémentaire est utilisé en tant que tels à des fins industrielles. La plupart de la production est transformée en d'autres matériaux comme PCl_3 , P_4S_{10} , POCl_3 et P_4O_{10} .

IV. Acide phosphorique :

IV.1- Introduction :

L'acide phosphorique ou acide orthophosphorique (o-phosphorique) est un oxacide à base de phosphore de formule H_3PO_4 . C'est un triacide. Il intervient souvent en minéralogie et a une importance capitale en biochimie. C'est un acide minéral obtenu par traitement du minerai de phosphate ou par combustion du phosphore.

A température ambiante, l'acide phosphorique est un solide cristallin de densité 1,83, qui fond à 42,35 °C. Il est ordinairement stocké et vendu sous forme de solution finale. Il constitue la matière première de base pour la production de phosphates (ou sels phosphatés).

IV.2- Préparation et propriétés générales

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique utilisé est par voie humide, dans lequel l'acide est obtenu par attaque directe du phosphate minéral par un acide fort (acide sulfurique). Il est largement utilisé dans le monde car il présente l'avantage de produire un acide ayant un faible prix de revient. Les principaux procédés par voie humide ont pour nom: Rhône-Poulenc, Prayon, Nissan, Mitsubishi. Les trois principales phases comprennent :

- ✓ Le broyage : le broyage du phosphate brut a pour but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique.
- ✓ L'attaque filtration : Le phosphate broyé est attaqué par l'acide sulfurique concentré à 98,5% et l'acide phosphorique moyen (18 à 22% de P_2O_5) en milieu aqueux. Le mélange donne une bouillie. La filtration de cette bouillie consiste à séparer l'acide phosphorique 29% P_2O_5 du phosphogypse via un filtre rotatif. Le produit est ensuite stocké dans des bacs de décantation.
- ✓ La concentration : La fonction de la concentration de l'acide phosphorique est de permettre l'évaporation de l'eau pour obtenir un acide tirant 54% de P_2O_5 .

Il existe un deuxième procédé appelé "la voie sèche", basée sur l'hydratation de l'anhydride phosphorique, ce procédé est plus coûteux et ne sert qu'à obtenir un acide phosphorique pur nécessaire pour les laboratoires de recherche, pour la fabrication de produits alimentaires et des produits pharmaceutiques.

A l'état cristallin l'acide phosphorique existe en tant que H_3PO_4 et comme hémihydrates, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Un autre hydraté, $10 \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a également été signalé, mais son existence n'a pas été confirmée [4].

IV.3- Utilisations de l'acide phosphorique :

L'acide phosphorique sous forme de solution aqueuse est utilisé dans :

- la fabrication d'engrais superphosphates (la matière première peut alors être sous forme d'acide super phosphorique)
- la synthèse de détergents et de diverses formes de phosphates
- le décapage et le traitement antirouille de surfaces de métal
- le nettoyage des surfaces métalliques et autres surfaces dures telles que les tuiles et la porcelaine
- le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire
- les liants pour les matériaux réfractaires et céramiques
- les produits de nettoyage tels que les détartrants pour cuvettes et urinoirs et les produits à polir le métal
- l'industrie alimentaire, comme agent acidifiant, notamment dans le cola
- le traitement des eaux usées
- la synthèse d'ignifugeants pour textiles
- la coagulation du latex de caoutchouc
- les catalyses acides en pétrochimie
- la synthèse de produits pharmaceutiques

IV.4- Arrangement atomiques des acides phosphoriques :

IV.4.a- H_3PO_4 :

La structure cristalline de H_3PO_4 a fait l'objet de plusieurs recherches par Fuberg [5-6] et Smith et al. [7]. Il semble maintenant bien établi que seule une forme cristalline existe. H_3PO_4 est monoclinique, de groupe d'espace $P21/c$ et $Z = 4$ avec les paramètres de maille :

$$A=5.80 \text{ \AA}, \quad b=4.85 \text{ \AA}, \quad c=11.62 \text{ \AA}, \quad \beta=95.20^\circ.$$

A l'intérieur du tétraèdre PO_4 , la distance P-O est de $1,52 \text{ \AA}$ et trois autre plus longues ($1,57 \text{ \AA}$) correspondent aux liaisons P-OH. L'entité H_3PO_4 est interconnectée par deux types de liaisons hydrogène, deux fortes ($\text{O-O} = 2,53 \text{ \AA}$) et une faible ($\text{O-O} = 2,84 \text{ \AA}$). Comme le montre la figure 1, une projection selon la direction b, l'arrangement atomique est une organisation de plusieurs couches.

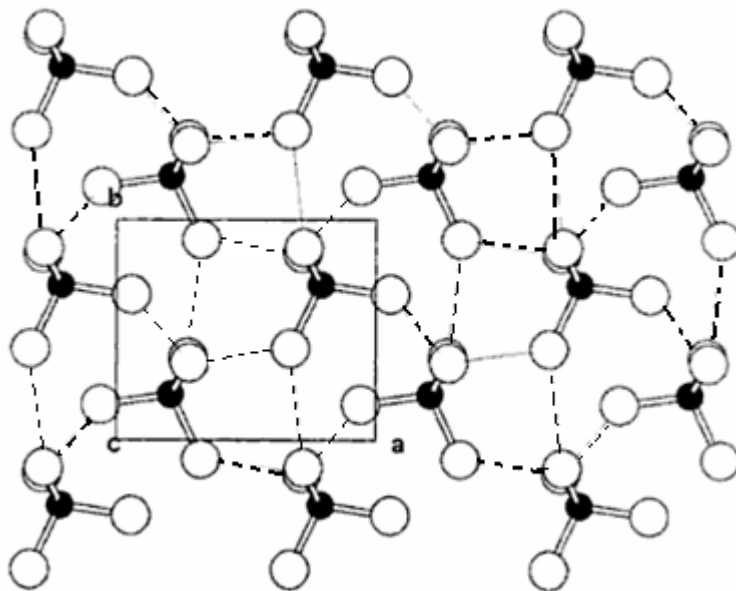


Figure 1. Projection de la structure de H_3PO_4 suivant l'axe b. Liaisons hydrogène sont figurés par des pointillés. Ce point de vue induit le sentiment que certaines liaisons H connectent deux atomes O du même tétraèdre phosphorique, mais ils sont, en effet, établi entre deux tétraèdres superposés.

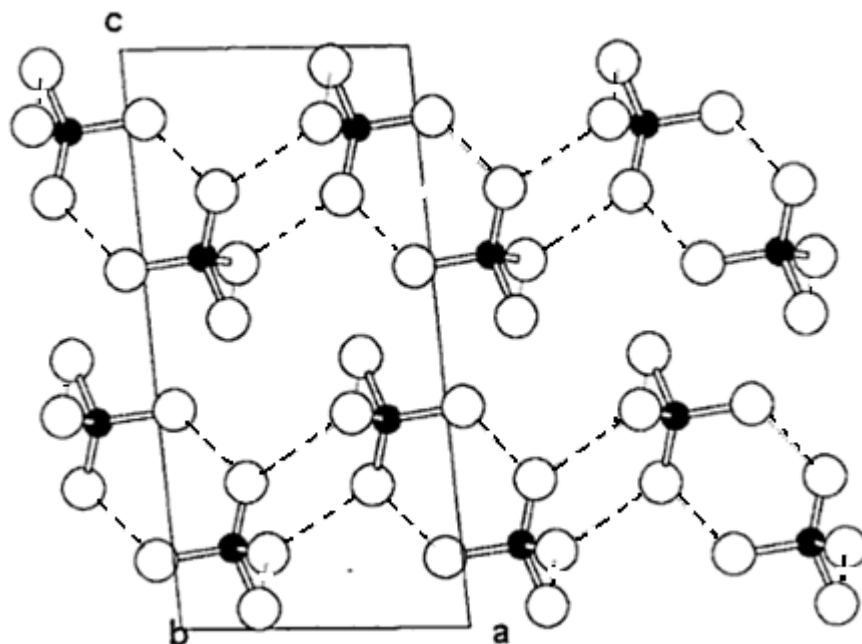


Figure. 2. Projection d'une couche de H_3PO_4 selon la direction c. Les liaisons hydrogène sont figurées en pointillés

IV.4.b- $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ est monoclinique, $P21/a$, avec $Z = 8$ avec les paramètres de maille suivants :

$$a=7.92(1)\text{Å}, \quad b=12.99(2)\text{Å}, \quad c=7.47(1)\text{Å}, \quad \beta=109.9(1)^\circ$$

Sa structure cristalline a été déterminée presque simultanément par Mighell et al. [8], Mootz et al. [9] et Mootz et Goldmann [10]. Son arrangement atomique peut être décrit comme celui de H_3PO_4 par une organisation de couches. D'épaisses couches construites par les molécules H_3PO_4 alternant avec des couches de molécules d'eau perpendiculaire à l'axe c. Cet empilement est montré par la figure 3. L'arrangement d'une couche de molécules H_3PO_4 est montré par la figure 4. Les atomes d'hydrogène apparemment non liés correspondent en fait à des liaisons hydrogène reliant cette couche de feuilles adjacentes de molécules d'eau. Comme dans la forme anhydre, pas des liaisons hydrogènes entre deux couches de H_3PO_4 . Les différentes force des liaisons hydrogène peuvent être estimés à partir des distances O-O correspondant, allant de 2,55 à 2,71 Å.

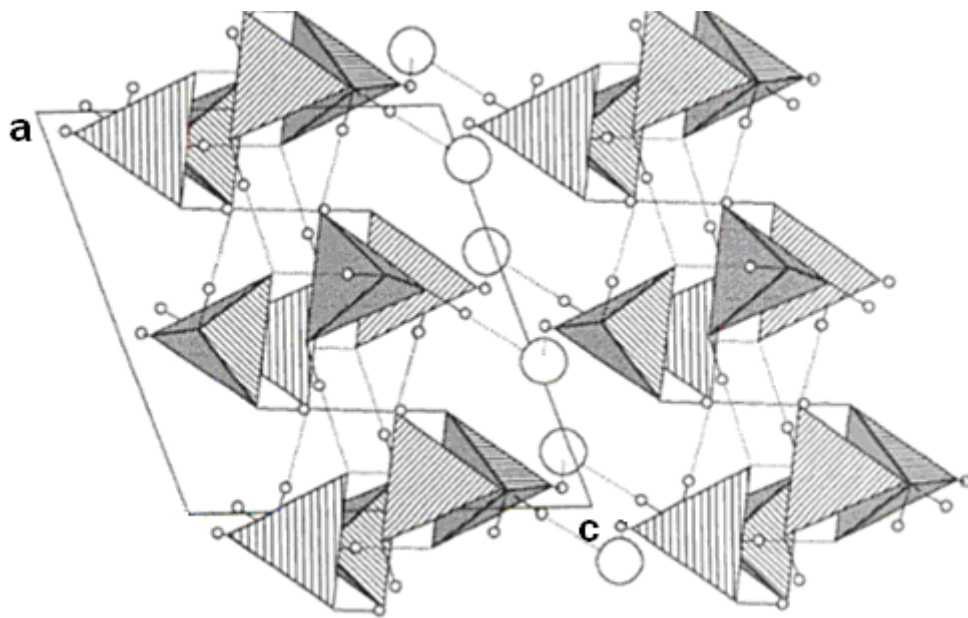


Figure 3. Projection de la structure de $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sur le plan (010). Les grands cercles représentent les molécules d'eau, les plus petits sont les atomes d'hydrogène de H_3PO_4 .

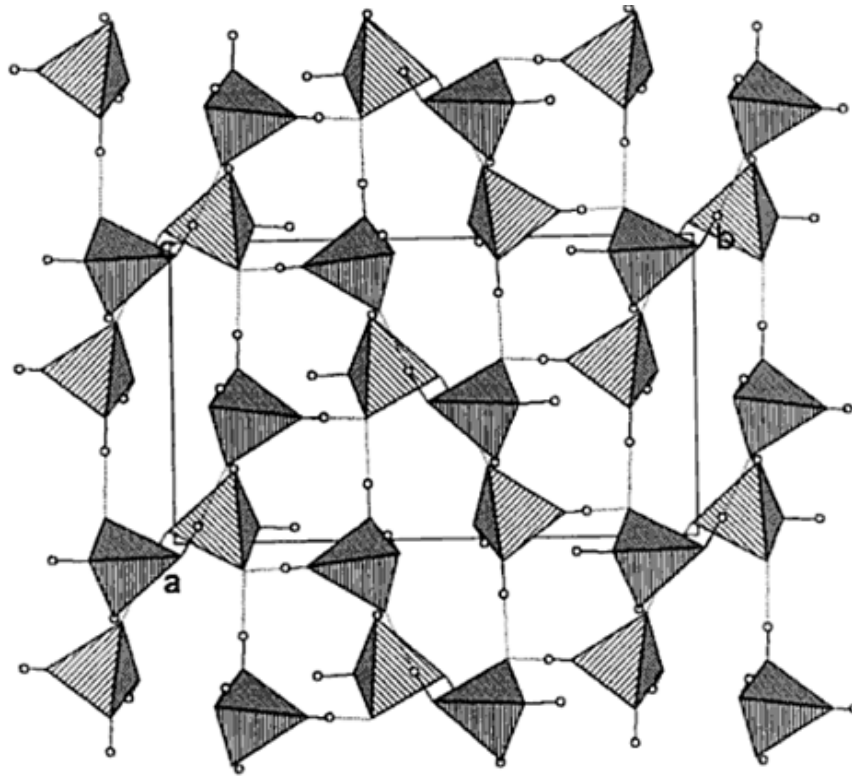


Figure 4. Projection de la structure de $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ selon la direction c.

V. Définition, classification et nomenclature :

V.1- Définition :

Strictement parlant, les phosphates sont des sels anioniques avec des entités construites à base de tétraèdre PO_4 , ou à la suite d'une condensation de plusieurs groupes PO_4 partageant une, deux ou trois oxygène. De cette définition géométrique très simple, on peut développer un nombre infini de géométries pour condenser les anions phosphoriques. Il y'a quelques exceptions à cette définition. Beaucoup de composés dans lesquels un ou plusieurs atomes d'oxygène du groupement PO_4 sont substitués par d'autres atomes, tel que H, F ou S, peuvent être également considérés comme des phosphates. Par exemple, dans la classe bien connue des phosphites, un atome d'oxygène du tétraèdre PO_4 est substitué par un atome d'hydrogène, conduisant à l'anion $[\text{PO}_3\text{H}]^{-2}$. De la même manière, les thiophosphates correspondent à PO_3S , PO_2S_2 , ou POS_3PS_4 . et les fluorophosphates PO_3F ou PO_2F_2 . Ce type de substitution a été observé principalement dans des tétraèdres isolés. Récemment,

certaines anions cycliques substitués tels que $[P_3O_6S_3]^{3-}$ et $[P_4O_8S_8]^{-4}$ ont été observés. Ces types d'anions sont généralement appelés "phosphates substitués".

V.2- Classification et nomenclature des phosphates :

Comme dans toutes les classes de composés dans lesquels la partie anionique peut se condenser, la clarification des phosphates doit être basée sur la connaissance des différentes géométries des anions.

Les phosphates peuvent être actuellement classés en quatre familles:

- Monophosphates.
- Phosphates condensés.
- Adduits
- Heteropolyphosphates.

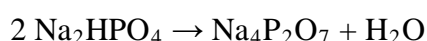
V.2.a- Monophosphates :

Les Monophosphates ou sels dérivés de l'acide H_3PO_4 , sont caractérisés par une entité anionique très simple : un groupement $(PO_4)^{-3}$ isolé. Ces groupements consistent en un atome de phosphore central entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre quasi-régulier. Ils étaient connus pour une longue période sous le nom des orthophosphates.

Parmi les différentes catégories des phosphates, les monophosphates sont les plus nombreux, non seulement parce qu'ils furent les premiers à être étudiés, mais aussi parce qu'ils sont les plus stables et donc les seuls phosphates qui se trouvent dans la nature.

V.2.b- Phosphates condensés:

Le terme «phosphates condensés" est appliqué à des sels contenant des entités anioniques variables constituées de tétraèdres PO_4 partageant un sommet. Dans cette famille de sels, le rapport O/P est compris dans l'intervalle] 2.5 et 4[. Ces composés sont caractérisés par l'existence de la liaison P-O-P. La formation de ces liaisons peut être effectuée par de nombreux procédés, le rapport le plus simple des processus, couramment utilisé pour produire l'anion diphosphate P_2O_7 , construit de deux tétraèdres PO_4 partagent les sommets.

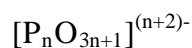


Cette réaction, réalisée dès 1827 par Clafk, est à l'origine de la découverte de phosphates condensés et de leur première classification, plus tard, élaboré par Graham en 1833 [11].

Dans l'état actuel, on peut distinguer trois types de condensations pour les anions phosphoriques :

V.2.b.1- Polyphosphates:

Le premier type de condensation correspond à une liaison linéaire progressive, en partageant les sommets des tétraèdres PO_4 , cette association conduit à la formation de chaînes finies ou infinies. La formule générale de ces anions est donnée par:



Où **n** : est le nombre d'atomes de phosphore dans l'entité anionique.

Les premiers termes de cette condensation, correspondant à de petites valeurs de n, sont couramment nommés oligophosphates et sont aujourd'hui bien caractérisés jusqu'à n = 5. Les figures 5 et 6 montrent deux exemples de ces anions.

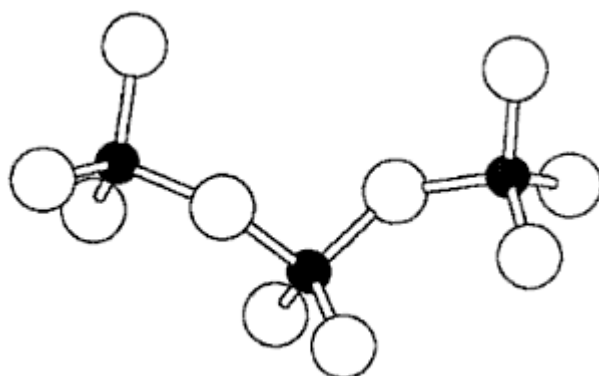


Figure 5: Groupe triphosphate dans $FeH_2P_3O_{10}$ [12]

La terminologie utilisée pour oligophosphates est maintenant bien établi:

- Pour $n = 2$, l'anion est $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ et les phosphates correspondants sont appelés "diphosphates".
- Pour $n = 3$, la formule de l'anion devient $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ et ses composés sont appelés "triphosphates".
- Pour $n = 4$, l'anion est $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ et ses composés sont appelés les "tétraphosphates".

Dans ces anions finis, l'atome de phosphore appartenant à un tétraèdre situé à une extrémité de la chaîne est appelé "phosphore terminal", tandis que l'appartenance à un tétraèdre situé à l'intérieur de la chaîne est appelé "phosphore interne".

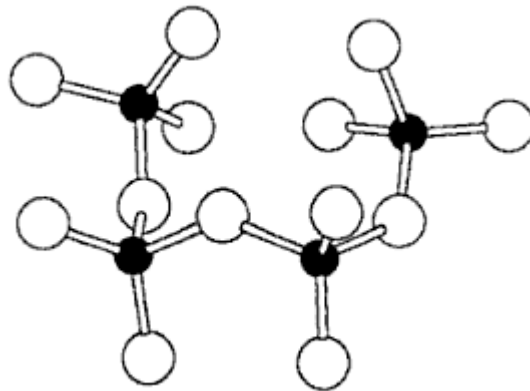


Figure 6. Groupe tetraphosphate de $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ [13].

Lorsque n devient très grand, le rapport $\text{O/P} \rightarrow 3$ et l'anion peut être décrit comme une chaîne infinie d'entités $(\text{PO}_3)_n$. Les phosphates correspondants sont communément appelés polyphosphates à longue chaîne ou plus simplement polyphosphates (figure 7).

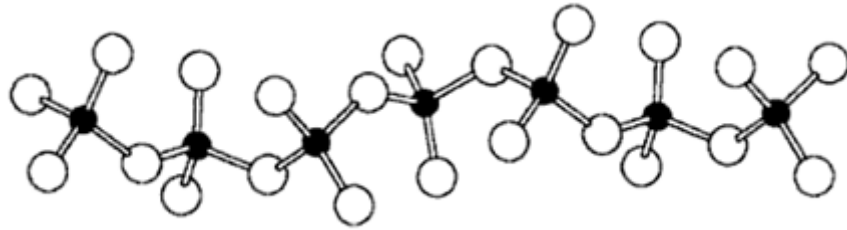
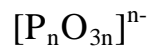


Figure 7. Chaîne infinie $(\text{PO}_3)_n$ observée dans $\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_4$ [14]

V.2.b.2- Cyclophosphates :

Le deuxième type de condensation correspond à la formation des anions cycliques toujours construit par un ensemble de tétraèdres PO_4 partageant les sommets menant à la formule anionique suivante:



Ces cycles sont maintenant bien caractérisés pour $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ et 12 . Les figures 8, 9 et 10 représentent quelques exemples des cyclophosphates. Les sels correspondants ont été pendant longtemps appelés "métaphosphates". Aujourd'hui, l'usage est d'employer une terminologie plus descriptive et de dire:

- Cyclotriphosphates contenant les anions de $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$.
- Cyclotétraphosphates pour les composés avec $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ anions tétramériques.

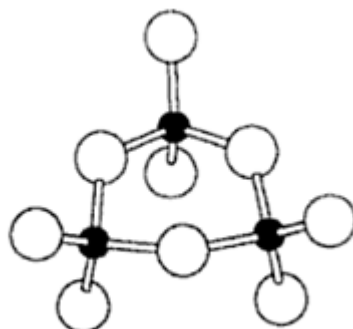


Figure 8. Cyclotétraphosphates P_3O_9 observée dans $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ [15]

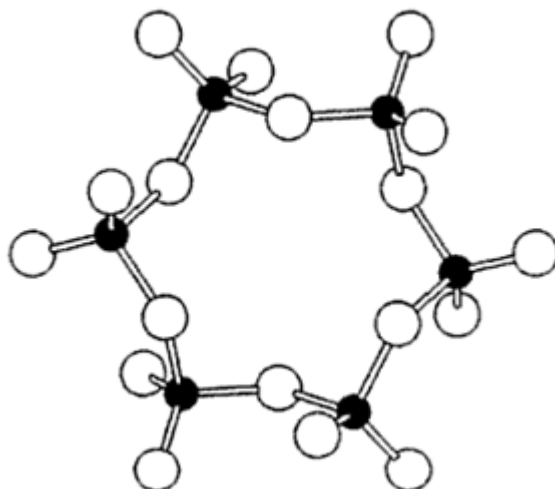


Figure 9. Le cycle P₆O₁₈ dans Ag₆P₆O₁₈.H₂O [16]

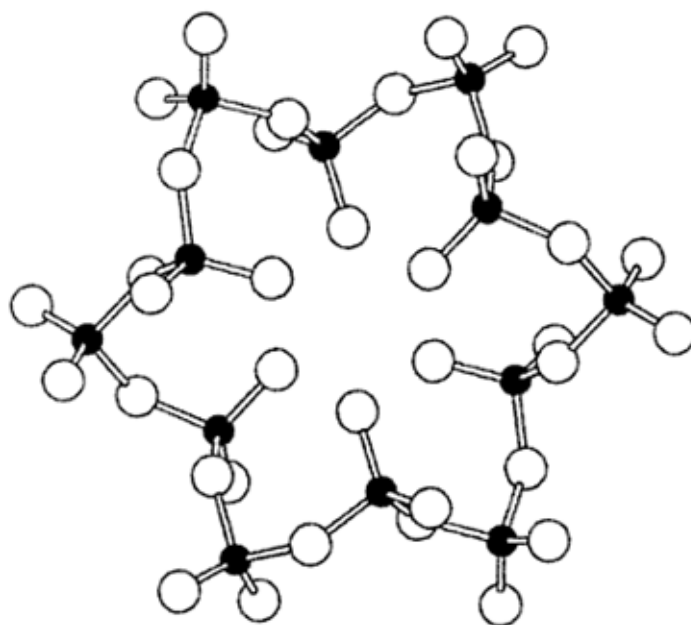


Figure 10. Le cycle P₁₂O₃₆ dans Cs₃V₃P₁₂O₃₆ [17]

Tableau 1. Résumé de la nomenclature ancienne et actuelle des deux premiers types des phosphates condensés.

Polyphosphates			
n	<i>Anions</i> : $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$	<i>Sels correspondants</i>	
		<i>Nomenclature ancienne</i>	<i>Nomenclature actuelle</i>
2	$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	pyrophosphates	Diphosphates
3	$[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$	tripolyphosphates	Triphosphates
4	$[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$	tetrapolyphosphates	Tetraphosphates
5	$[\text{P}_5\text{O}_{16}]^{7-}$	pentapolyphosphates	Pentaphosphates
∞	$[\text{PO}_3]^\infty$		Long-Chaines: polyphosphates

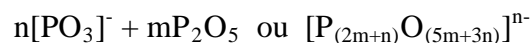
Cyclophosphates.			
n	<i>Anions</i> : $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$	<i>Sels correspondants</i>	
		<i>Nomenclature ancienne</i>	<i>Nomenclature actuelle</i>
3	$[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$	Trimétaphosphates	Cyclotriphosphates
4	$[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$	Tétramétaphosphates	Cyclotétraphosphates
5	$[\text{P}_5\text{O}_{15}]^{5-}$	Pentamétaphosphates	Cyclopentaphosphates
6	$[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$	Héxamétaphosphates	Cyclohexaphosphates
8	$[\text{P}_8\text{O}_{24}]^{8-}$	Octamétaphosphates	Cyclooctophosphates
9	$[\text{P}_9\text{O}_{27}]^{9-}$	Nonamétaphosphates	Cyclononaphosphates
10	$[\text{P}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$	Decamétaphosphates	Cyclodécaphosphates
12	$[\text{P}_{12}\text{O}_{36}]^{12-}$	Dodécamétaphosphates	Cyclododécaphosphates

(n = nombre d'atomes de phosphore dans l'entité anionique.)

V.2.b.3- Ultraphosphates :

Dans les deux premiers types de condensation (Polyphosphates, Cyclophosphates), chaque groupement PO_4 ne partage pas plus de deux de ses sommets avec les groupements voisins. Tandis que dans ce troisième type, les groupements PO_4 partagent trois de leurs sommets avec les groupements adjacents. Ce type de condensation se produit dans tous les phosphates condensés dont les entités anioniques sont plus riches en P_2O_5 .

De cette définition, la formule de l'anion est donnée comme suit :



Les sels correspondants sont généralement appelés "ultraphosphates". Cette formule générale correspond à un nombre infini de branches en fonction des valeurs de m et de n . A ce jour, les seuls anions caractérisés sans ambiguïté de ce type sont ceux correspondant à $m = 1$ et dont la formule générale est donnée par:



Ces anions sont maintenant bien connus pour $n = 2, 3, 4, 5$ et 6 .

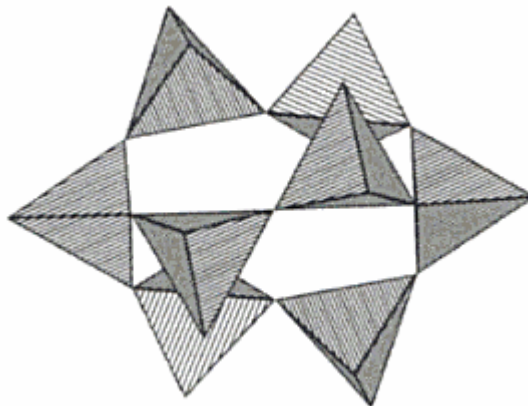


Figure .11. Un anion ultraphosphate $[\text{P}_8\text{O}_{23}]^{6-}$ dans $\text{FeNa}_3\text{P}_8\text{O}_{23}$ [18].

Aucune nomenclature claire ou cohérente n'existe pour les ultraphosphates. La plupart du temps, ces composés sont tout simplement appelés "ultraphosphates de ...».

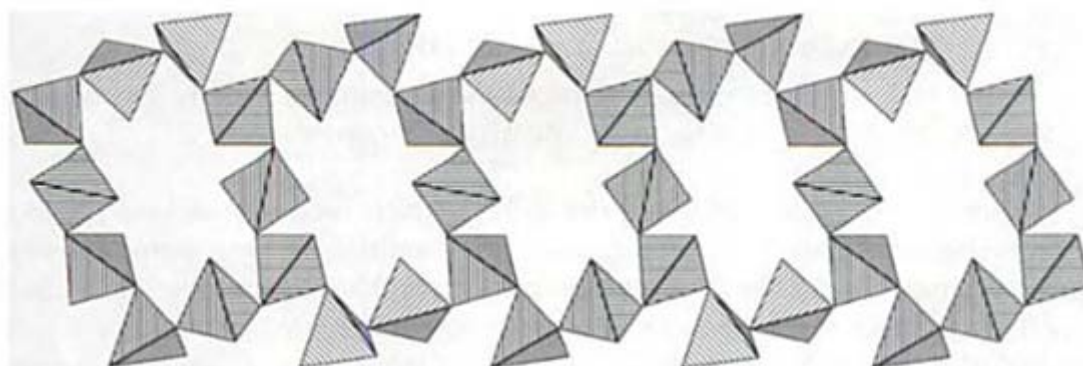


Figure 12. Représentation du raban infini formé par l'anion $[P_7O_{20}]^{5-}$ tel qu'il a été observé dans $YCaP_7O_{20}$ [19]

V.2.c- Autres types de phosphates :

Les anions phosphoriques condensés ou non, sont également présents dans de nombreux autres composés qui ne peuvent pas trouver leur place dans le classement ci-dessus. Donc ils peuvent être classés en deux catégories, les adduits (aducts) et les Hétéropolyphosphates.

V.2.c.1- Adduits :

Un adduit est un composé où est incluse dans son arrangement atomique un anion phosphorique appartenant à l'une des catégories que nous avons décrit ci-dessus et un autre anion ou un groupe d'anions, phosphorique ou non, coexistant comme «unités indépendantes», ces anions supplémentaires sont très diverses, comme O^{2-} , OH^- , F^- , Br^- , I^- , $[NO_3]^-$, $[BO_3]^{3-}$, $[CO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[C_2O_4]^{2-}$, Mg_2FPO_4 ou $Mg_3(PO_4)_2.MgF_2$. Nous pouvons citer quelques exemples des adduits :

- $Hg_4(NO_3)(PO_4).H_2O$ ou $Hg_3PO_4.HgNO_3.H_2O$
- $MnNa_3(PO_4)(CO_3)$

- $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ln}_7\text{O}_6(\text{BO})(\text{PO}_4)_2$ avec $\text{Ln}(\text{La} \rightarrow \text{Dy})$

Nous rapportons brièvement deux exemples de l'empilement des adduits:
Le $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [20] et $\text{Hg}_4(\text{NO}_3)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21].

Le premier composé cristallise dans le système hexagonal:

$a=11.67(1) \text{ \AA}$, $c=12.12(1) \text{ \AA}$ groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ (figure 13).

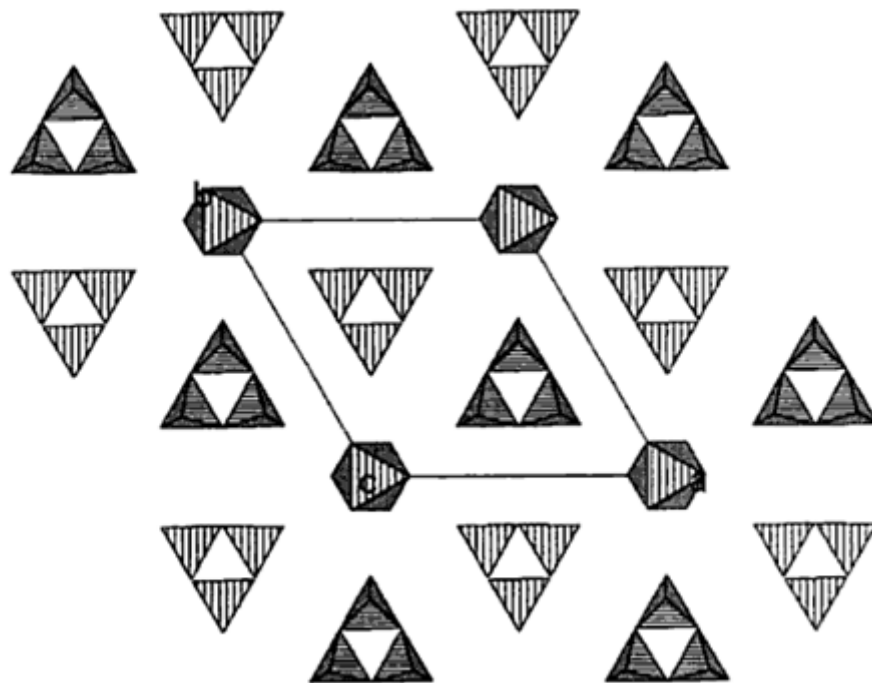


Figure 13: Projection de l'arrangement anionique dans $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suivant l'axe c . Les deux entités sont représentées par des polyèdres. Les atomes de sodium et les molécules d'eau sont omis.

Le deuxième composé $\text{Hg}_4(\text{NO}_3)(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ est un empilement de deux entités : les groupements NO_3 et PO_4 situés à $y=1/4$ et $y=3/4$ dans un réseau monoclinique de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$. Les paramètres de maille sont :

$a=18.38(9) \text{ \AA}$, $b=8.258(3) \text{ \AA}$, $c=5.952(2) \text{ \AA}$, $\beta=91.2(1)^\circ$ (figure 14).

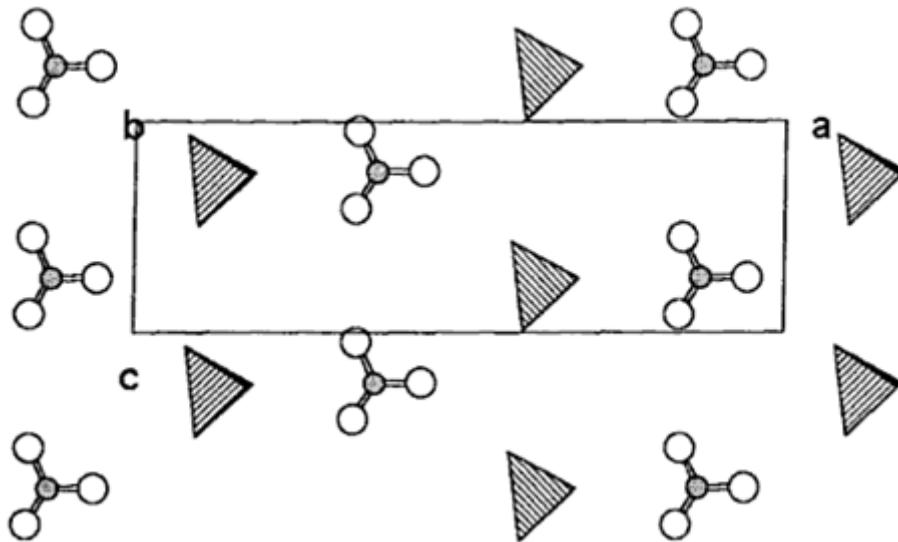


Figure 14: Projection selon l'axe b des couches du groupement de NO_3 et des tétraèdres PO_4 dans le composé $\text{Hg}_4(\text{NO}_3)(\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les anions phosphoriques sont représentés par des polyèdres, les cercles les plus petits sont des atomes d'azote et les plus grands sont des atomes d'oxygène dans le groupement NO_3 .

V.2.c.2- Hétéropolyphosphates

Il semble nécessaire de donner d'abord une définition aussi claire que possible de ce qu'on entend habituellement par le terme de hétéropolyanion. Un hétéropolyanion est :

- i. Une chaîne finie ou infinie d'anions condensés.
- ii. La charpente est construite par un ensemble de polyèdres XOn et YOn qui partagent les arêtes ou les sommets et inclut des liaisons X-O-Y et X-O-X et Y-O-Y .

Dans le cas de Hétéropolyphosphates, X ou $\text{Y} = \text{P}$.

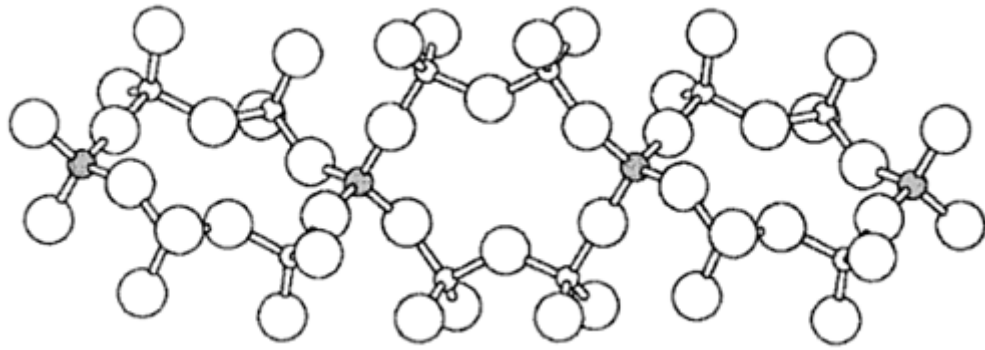


Figure 15: raban infini formé par l'anion $[\text{SiP}_4\text{O}_{14}]^{4-}$ observé dans $\text{Cd}_2\text{SiP}_4\text{O}_4$ [22].

Référence :

- [1] D. E. C. Corbridge, Phosphorus, an outline of its chemistry, biochemistry and technology, Elsevier Science publishers, Amsterdam. (1990).
- [2] J. R. Van Wazer. Phosphorus and its compounds, Interscience Publishers,(1961)93.
- [3] S. S. Zumdahl, J.M. Gagnon, M. Rouleau, Chimie générale, Ed. De Boeck Université. (1999)444.
- [4] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif , topics in phosphate chemistry, Ed. World Scientific Publishin Co. (1996)21.
- [5] S. Fuberg , Acta Chem. Scand, 9,9 (1955) 1557-1566.
- [6] S. Fuberg , Acta Chem. Scand. 8 (1945) 532.
- [7] J.P.Smith, W.E. Brown, et J.R. Lehr, J.Am. Chem. Soc. 77 (1955) 2728-2730.
- [8] A. D. Mighell, J, P , Smith, et W.E. Brown, Acta Crystallogr. B25(1969) 776-761.
- [9] D. Mootz, J. Goldmann, et H, Wunderlich, Angew. Chem.,. Intermat. 8 (1969) 116.
- [10] D.Mootz et J. Goldmann, Z , anorg. Allg. Chem. 368 (1969) 231-242.
- [11] V. Igor' Stepanovich Kulaev,., M. Vagabov, T. V. Kulakovskaya . the biochemistry of inorganic polyphosphates, Ed. Wiley. (2004)3.
- [12] M.T . avrebuche – pouchot et J.C Guitel, Acta Crystallogr. B33 (1977)1613-1615.
- [13] K.H.Lii, Y, B .chen, C.C. Su, et S. L. Wang, J, Solid State chem. 82 (1989) 156-160.
- [14] M.T. Averbuche-pouchot, Z. anorg. Allg. Chem., in press.
- [15] H.M. Ondik, Acta crystallogr. 18 (1965)226-232.
- [16] M.T. avrebuche – pouchot , Z Krystallogr. 189 (1989) 17-23.
- [17] A.V. Lavrov, V. P. Nikolaev, G. G. Sadikov, et M. Ya. Voitenko. Doki, Akad. N auk SSSR. 259 (1981) 103-106.

- [18] N.N. Chudinova, K. K. Palkina, N. B. Komarovskaya, S.I. Maksimova, et N. T. Chibiskova, *Doki, Akad. Nauk SSSR*. 306 (1989) 635-638.
- [19] A. Hamadi et T. Jouini, *J. Solid State chem.*. 111 (1994) 443-446.
- [20] N. Boudjada, M.T. Averbuch-Pouchot, et A. Durif, *Acta Crystallogr.*. B37(1981) 645-647.
- [21] A.Durif, I. Tordjman, R. Masse, and J. C. Guitel, *J. Solid State Chem.*. 24(1978) 101-105.
- [22] M.Torjan, D. Brandova, J. Fabry, J. Hybler, K. Jurek, et V. Petricek. *Acta Crystallogr.* C43(1987) 2038-2040

Chapitre III

Synthèse et étude structurale du composé



I. Introduction:

Les phosphates de métaux de transition sont d'un vif intérêt pour de nombreux scientifiques en raison de leurs diverses utilisations industrielles et leur richesse structurale ainsi que leurs applications potentielles en tant que catalyseurs solides. Ils présentent une grande diversité d'arrangements structuraux. En effet, la grande flexibilité des structures de base purement octaédrique telles la pérovskite ou les bronzes TTB [1], HTB [2] et ITB [3] explique l'obtention de nombreux composés à charpente mixte construites à partir d'octaèdres MO_6 et MO_5 (bipyramides à base triangulaire ou pyramides à base carrées) et de tétraèdres PO_4 [4, 5]. L'association de ces polyèdres délimite des tunnels ou des cages dans lesquels sont insérés les cations.

Ces dernières années, des travaux menés sur ce sujet ont permis l'obtention et la détermination structurale de nombreux phosphates de cuivre à valence mixte [6, 7]

Le travail présent est basé sur la synthèse et l'étude structurale d'un phosphate à base de cuivre, une brève introduction sur ce métal s'impose.

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Le cuivre ($Z=29$) est un élément de transition appartenant au même groupe que l'or et l'argent, ces composés sont caractérisés par des niveaux électroniques 3d incomplets, ce métal à quatre états d'oxydation : Cu(0), Cu(I), Cu(II), Cu(III) (plus rare).

Par variation de température et en utilisant la synthèse hydrothermale un hydroxyde de phosphate de cuivre de formule $Cu_2(OH)(PO_4)$ a été obtenu. Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la détermination structurale par diffraction des rayons X ainsi qu'à la spectroscopie IR du phosphate de cuivre.

II. Synthèse ;

La composé $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ a été synthétisée par voie hydrothermale, à partir de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en milieu acide phosphorique,

La solution obtenue à été homogénéisée et introduite dans une enceinte de téflon de 21 ml de volume et portée à 180°C pendant 72 heures, puis refroidie lentement à température ambiante. Les monocristaux obtenus, de couleur verte et de forme quelconque ont été collectés par filtration, lavés à l'eau distillée et séchés à température ambiante.

L'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ utilisé a été synthétisé à part par action de NaOH sur $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

III. Analyse par spectroscopie infrarouge :

Le spectre d'absorption infrarouge a permis, comme étant une étape préliminaire, de caractériser le composé étudié et vérifier la nature des espèces insérées. Il a été enregistré sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du composé sont présentées sur la figure 1.

L'analyse par spectroscopie infrarouge montre toutes les bandes d'absorptions caractéristiques des groupements présents dans le composé [8], dont les résultats sont illustrés dans le tableau 1.

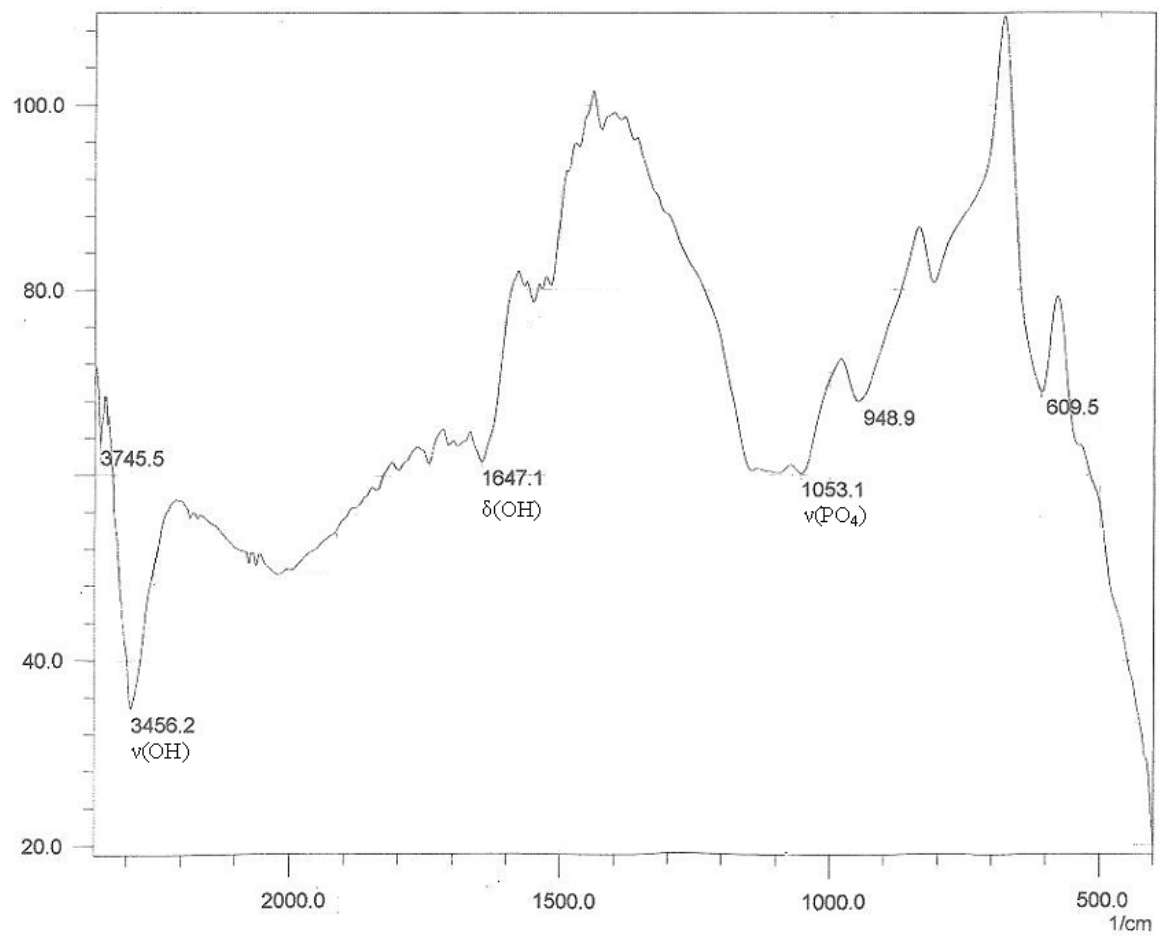


Figure 1 : spectre IR du $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$

Tableau 1 : intensité et attribution des bandes d'absorption infrarouge de $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$

Position des bandes (cm^{-1})	Intensités des bandes	Attributions
>500	F	$\text{PO}_4^{3-}(\nu_2$: déformation symétrique)
609.5	m	$\text{PO}_4^{3-}(\nu_2$: déformation antisymétrique)
948.9	f	$\text{PO}_4^{3-}(\nu_1$: élongation symétrique)
1053.1	m	$\text{PO}_4^{3-}(\nu_1$: élongation antisymétrique)
1647.1	m	OH^- ($\delta(\text{OH})$ vibration de flexion)
3456.2	F	OH^- (ν_s : élongation symétrique)

F : bande forte , m : bande moyenne , f : bande faible

IV. Résolution et affinement de la structure

Les cristaux du composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Brüker APEX2 CCD (CCD : Charge Coupled Device) à détecteur bidimensionnel [9], muni d'un monochromateur en graphite et d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) implanté au Laboratoire de Chimie de Coordination LCC de Toulouse.

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du logiciel SHELXL97 [10].

Tous les atomes de cuivre, de phosphate et d'oxygène ont été affinés anisotropiquement, les atomes d'hydrogène ont été localisés par examen des cartes de Fourier, en fixant la valeur de la liaison O-H à $0,85 \text{ \AA}$. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le (tableau 2). Les coordonnées des atomes ainsi que les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le (tableau 3).

Tableau 2 : Données cristallographique de Cu₂(OH)(PO)

Données cristallographiques :	
Formule empirique	Cu ₂ HPO ₅
Système	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnm (No.58)
Paramètres de maille	a (Å) = 8.3660(5) b (Å) = 8.0370(5) c (Å) = 5.8760(5)
Volume (Å ³)	395.1(5)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	239.0707
Z	4
Densité calculée (g.cm ⁻³)	4.019
Coefficient d'absorption	11.069
F(000)	456
Collection des données	
Température (°C)	293(2)
Diffractomètre	4-cercle Brüker APEX2- CCD
Wavelength Mo(Kα) (Å)	0.71073
Mode de balayage	ω/2θ
Domaine de θ(°)	3.52 - 32.05
Limites des indices de Miller	-12≤h≤10 ; -11≤k≤11 ; -8≤l≤8
Réflexions mesurées/uniques	4023/721 [R _{int} =0.028]
Affinement structural	
Réflexions avec I>2σ	678
Rapport réflexions/ paramètres	721/45
R ₁ (all data) ; WR ₂ (all data)	0.0220 ; 0.0478
R ₁ (F ²) pour I>2σ	0.0197
WR ₂ (F ²) pour I>2σ	0.0471
GOOF	1.083

Tableau 3 : positions atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (\AA^2) de $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$

Atome	x/a	y/a	z/a	$U_{\text{éq}}$
Cu1	0.62512(4)	0.13803(4)	0	0.0054(1)
Cu2	1/2	1/2	0.25082(5)	0.0039(1)
P	0.74833(8)	0.26690(7)	1/2	0.0019(2)
O1	0.76112(17)	0.15888(17)	0.2886(2)	0.0080(3)
O2	0.6032(2)	0.3764(2)	0	0.0032(4)
O3	0.5882(2)	0.3664(2)	1/2	0.0038(4)
O4	0.8837(2)	0.3978(2)	1/2	0.0113(5)
H	0.70050	0.42330	0	0.0040

Tableau4 : Distances (Å) et angles(°) interatomiques dans le composé Cu₂(OH)(PO₄)

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles(°)
Cu1 -O1	2.049(2)	O1 -Cu1 -O4 ⁽²⁾	95.91(5)
Cu1 -O2	1.925(2)	O4 ⁽²⁾ -Cu1 -O4 ⁽³⁾	79.70(7)
Cu1 -O4 ⁽¹⁾	2.040(2)	O2 -Cu1 -O4 ⁽²⁾	92.65(7)
Cu1 -O4 ⁽³⁾	1.932(2)	O2 -Cu2 -O3	96.74(5)
Cu1 -O1 ⁽⁵⁾	2.049(2)	O2 -Cu2 -O2 ⁽¹⁾	83.53(5)
Cu2 -O2	1.976(2)	O1 ⁽²⁾ -Cu2 -O2	91.41(6)
Cu2 -O3	1.960(2)	O1 ⁽⁴⁾ -Cu2 -O2	80.24(6)
Cu2 -O2 ⁽¹⁾	1.976(2)	O3 -Cu2 -O3	83.33(5)
Cu2 -O3 ⁽¹⁾	1.960(2)	O1 ⁽²⁾ -Cu2 -O3	95.44(6)
Cu2 -O1 ⁽²⁾	2.383(2)	O1 ⁽⁴⁾ -Cu2 -O3	92.89(6)
Cu2 -O1 ⁽⁴⁾	2.383(2)	O1 ⁽⁶⁾ -P -O3	110.69(7)
P -O1	1.5193(18)	O1 -P -O4	109.71(7)
P -O3	1.560(2)	O3 -P -O4	106.28(9)
P -O4	1.546(2)	O1 ⁽⁶⁾ -P -O4	109.71(7)
P -O1 ⁽⁶⁾	1.5193(18)	O1 -P -O1 ⁽⁶⁾	109.70(8)
O2 -H2	0.9000	Cu1 -O2 -H2	109.00
		Cu2_f -O2 -H2	101.00

Codes de symetrie :

- (1) $1-x, 1-y, z$; (2) $-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$; (3) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
(4) $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; ; (5) $x, y, -z$; (6) $x, y, 1-z$;

Tableau 5 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure
du composé $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	0.0042(2)	0.0014(1)	0.0104(2)	0	0	0.0004(1)
Cu(2)	0.0053(2)	0.0046(2)	0.0019(1)	0	0	0.0036(1)
P	0.0010(3)	0.0018(2)	0.0030(3)	0	0	0.0006(2)
O(1)	0.0081(6)	0.0101(6)	0.0059(6)	-0.0041(5)	-0.0029(5)	0.0059(5)
O(2)	0.0037(8)	0.0014(7)	0.0045(7)	0	0	0.0009(6)
O(3)	0.0026(8)	0.0046(8)	0.0041(7)	0	0	0.0028(6)
O(4)	0.0027(8)	0.0014(7)	0.0299(12)	0	0	-0.0002(7)

V. Description et discussion de la structure :

V.1- Unité asymétrique :

Le composé a été obtenu sous forme de cristaux vert, il cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnm dont les paramètres de maille sont ; $a=8.366\text{\AA}$; $b=8.037\text{\AA}$; $c=5.876\text{\AA}$.

L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de cuivre, Cu(1) de coordination cinq, et Cu(2) de coordination six liés aux groupements PO_4 à travers les oxygènes. Ainsi qu'un groupement hydroxyde.

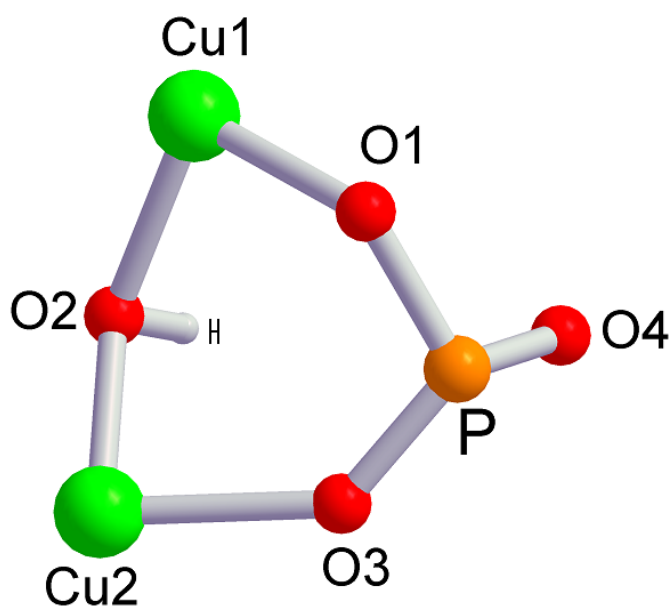


Figure 2 : unité asymétrique du composé $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$

V.2- Eléments de symétries :

Le composé $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnm , ce dernier admet plusieurs éléments de symétries:

- Plan de glissement de type n $\perp \vec{a}$ à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de \vec{a}
- Plan de glissement de type n $\perp \vec{b}$ à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de \vec{b}
- miroir m $\perp \vec{c}$ à $(0, 0, 0)$ et $(0, 0, \frac{1}{2})$
- axe de rotation 2 à $(0, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(0, 0, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, 0)$
- axe hélicoïdal 2_1 à $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ $(0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ $(0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

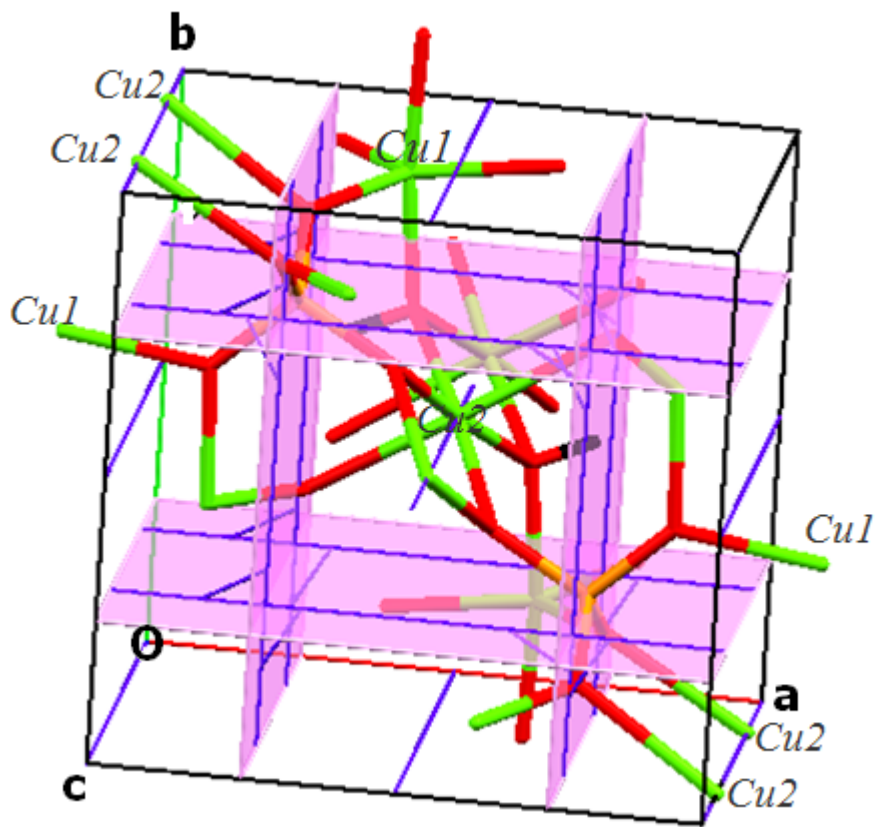


Figure 3: les éléments de symétrie dans la maille de $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$

- L'axe de rotation 2 et 2_1 en bleu.
- Les plans de glissements en rose.
- Le miroir a été omis pour plus de clarté.

Les deux atomes de cuivre, Cu(1) et (Cu2) ont des environnements différents :

- Le cuivre Cu(1) possède une géométrie bipyramidale trigonale et occupe une position générale (figure 3).
- Le cuivre Cu(2) occupe une position spéciale sur l'axe de rotation 2 (figure 3)

V.3- Le polyèdre de coordination CuO5 :

Le cuivre Cu(1) occupe une position générale, il adopte une géométrie bipyramidale trigonale. Il est entouré de cinq atomes d'oxygène, quatre du groupement phosphate PO₄ (O1, O1,O4 ,O4), , ainsi qu'un atome d'oxygène du groupement hydroxyde (O2) (figure 4), il partage deux oxygènes avec un autre polyèdre CuO5; les distances Cu-O varient entre 1.925Å et 2.049Å. Elles sont en accord avec celles observées en littérature [11]

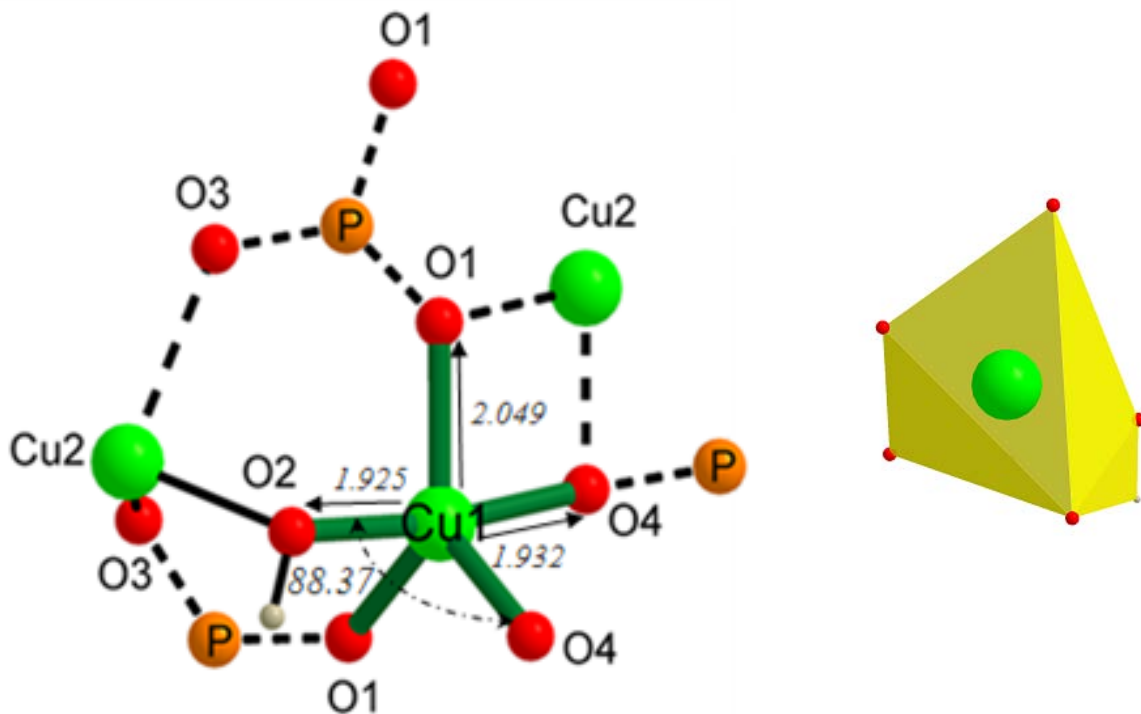


Figure 4 : représentation du groupement CuO5

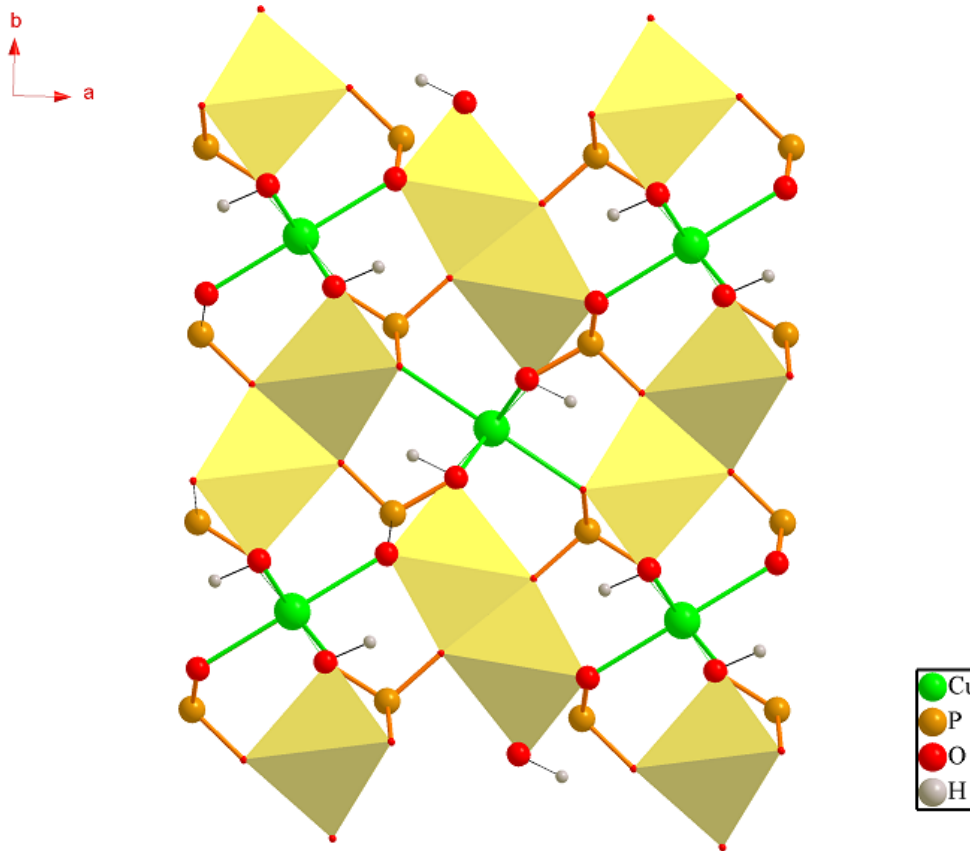


Figure 5 : enchainement des polyèdres CuO_5 dans le composé.

V.4- Le polyèdre de coordination CuO_6 :

L'atome de cuivre Cu(2) est entouré par six atomes d'oxygène (figure 6): quatre atomes d'oxygène du groupement phosphate PO_4 (2 O1, 2 O4) et deux atomes d'oxygène du groupement hydroxyde (2 O2). Il occupe les sites spéciaux $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4})$, $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$, $(0 \ 0 \ \frac{3}{4})$ sur l'axe de rotation 2, il adopte une géométrie octaédrique à coordinence six. Les distances Cu-O varient entre 1.96Å et 2.383Å: Ces distances sont déjà connues dans la littérature [12]. L'enchainement des polyèdres CuO_6 est représenté dans la (figure 7).

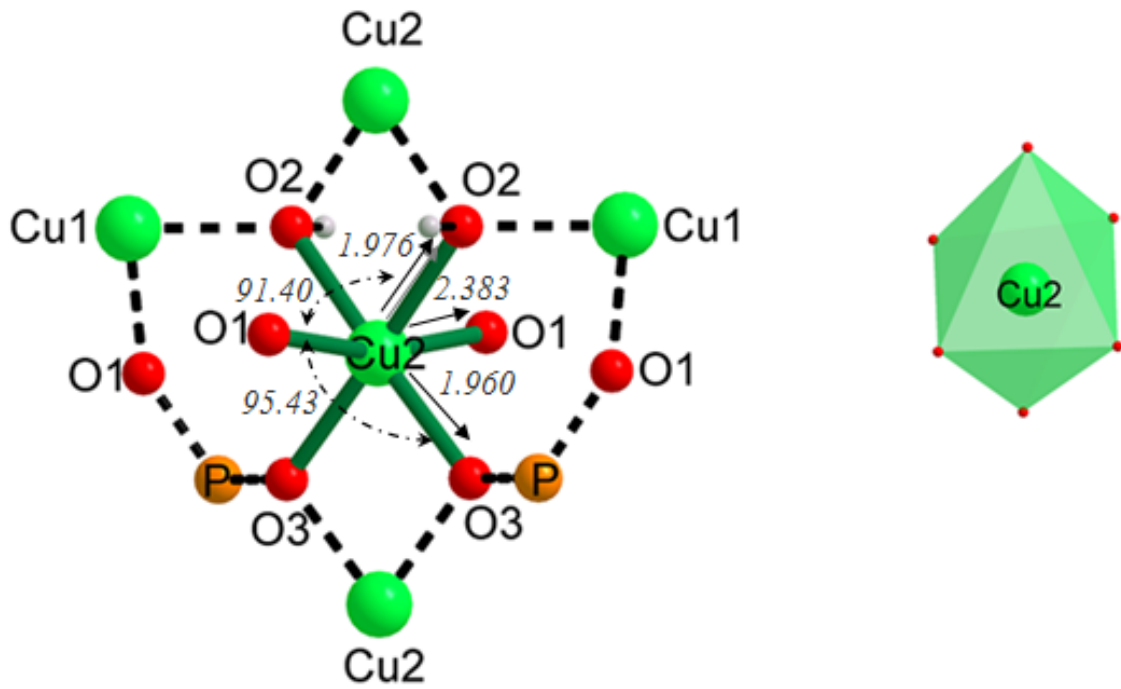


Figure 6 : représentation du groupement CuO_6

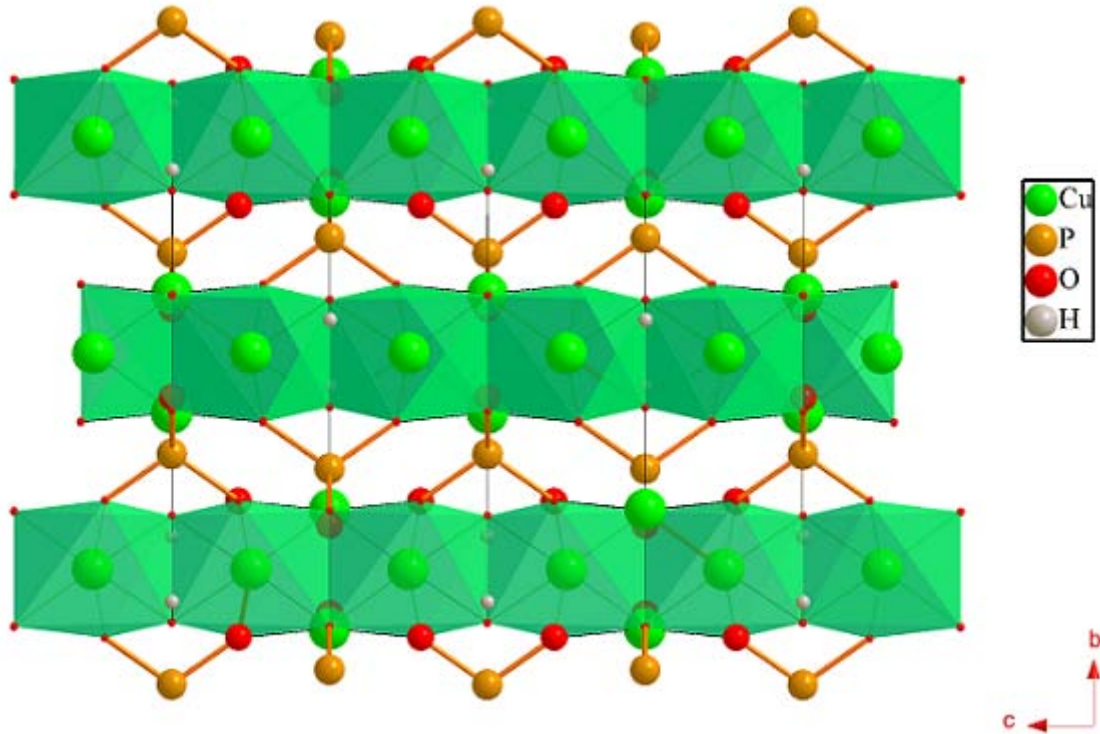


Figure 7 : enchainement des polyèdres CuO_6 dans le composé.

V.5- Le groupement phosphate PO_4 :

L'atome du phosphore est entouré par quatre atome d'oxygènes il est représenté sous forme d'un tétraèdre (figure 8). Les distances P-O varient entre 1.528Å et 1.560Å. Les valeurs limites des angles O-P-O sont 110.69° et 106.28° , ces valeurs sont celles habituellement observées dans les structures des phosphates [13].

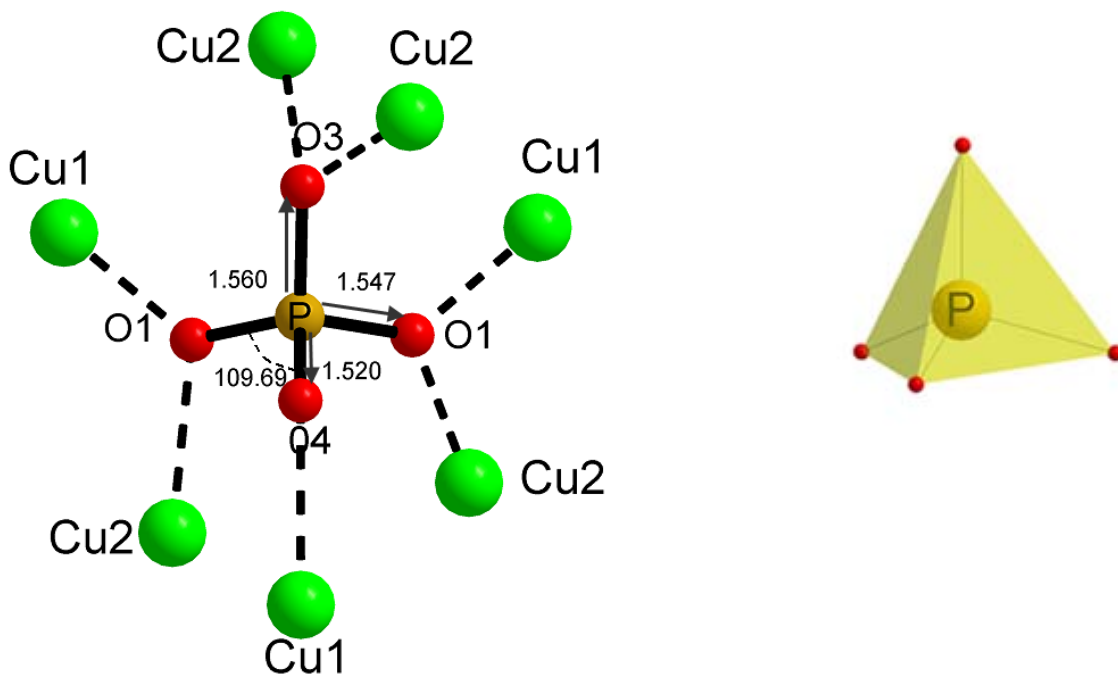


Figure 8 : représentation du groupement PO_4

V.6. Structure tridimensionnelle

La projection de la structure $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ selon la direction $[100]$, montre l'arrangement tridimensionnel de la charpente. Elle est formée à partir de bipyramides à base triangulaire CuO_4 (OH), des octaèdres $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ et de tétraèdres PO_4 .

Les polyèdres de cuivre CuO_6 sont reliés entre eux à travers les arêtes. Ils constituent des chaînes infinies parallèles à l'axe c (Figure 9) qui sont à leurs tours liées aux polyèdres CuO_5 par les sommets à travers les oxygènes du groupement PO_4 .

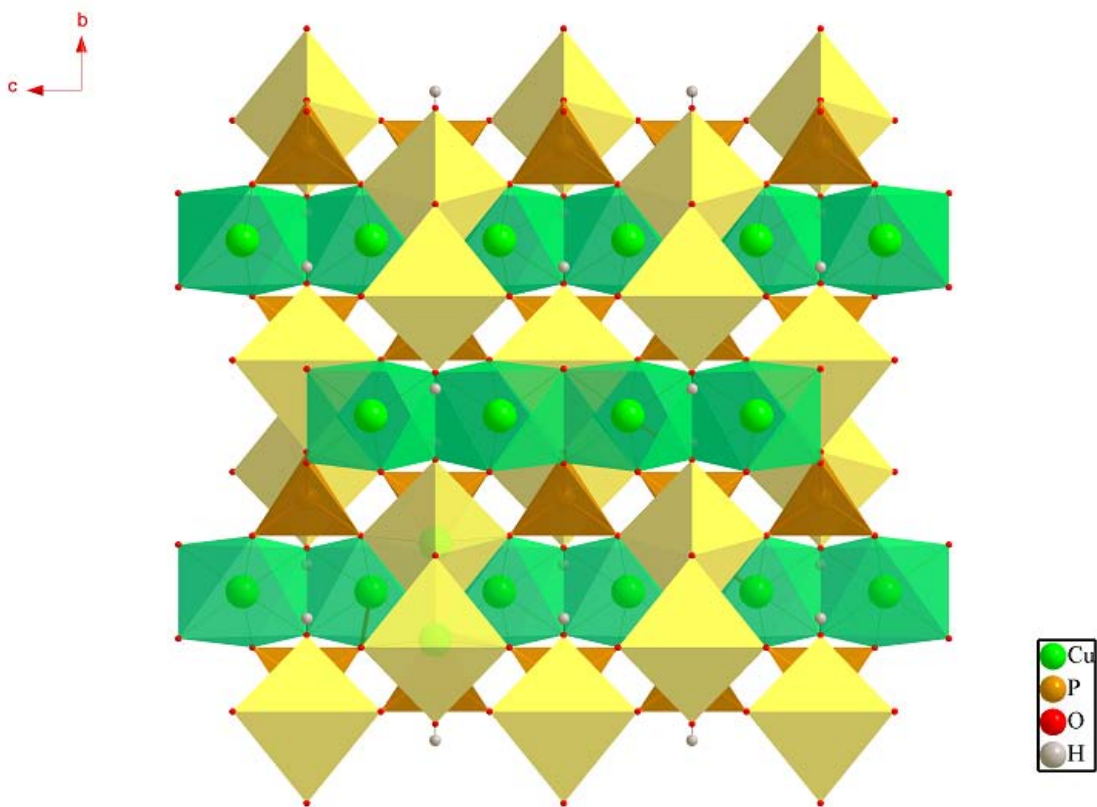


Figure 9 : projection de la structure de $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ sur le plan (100)

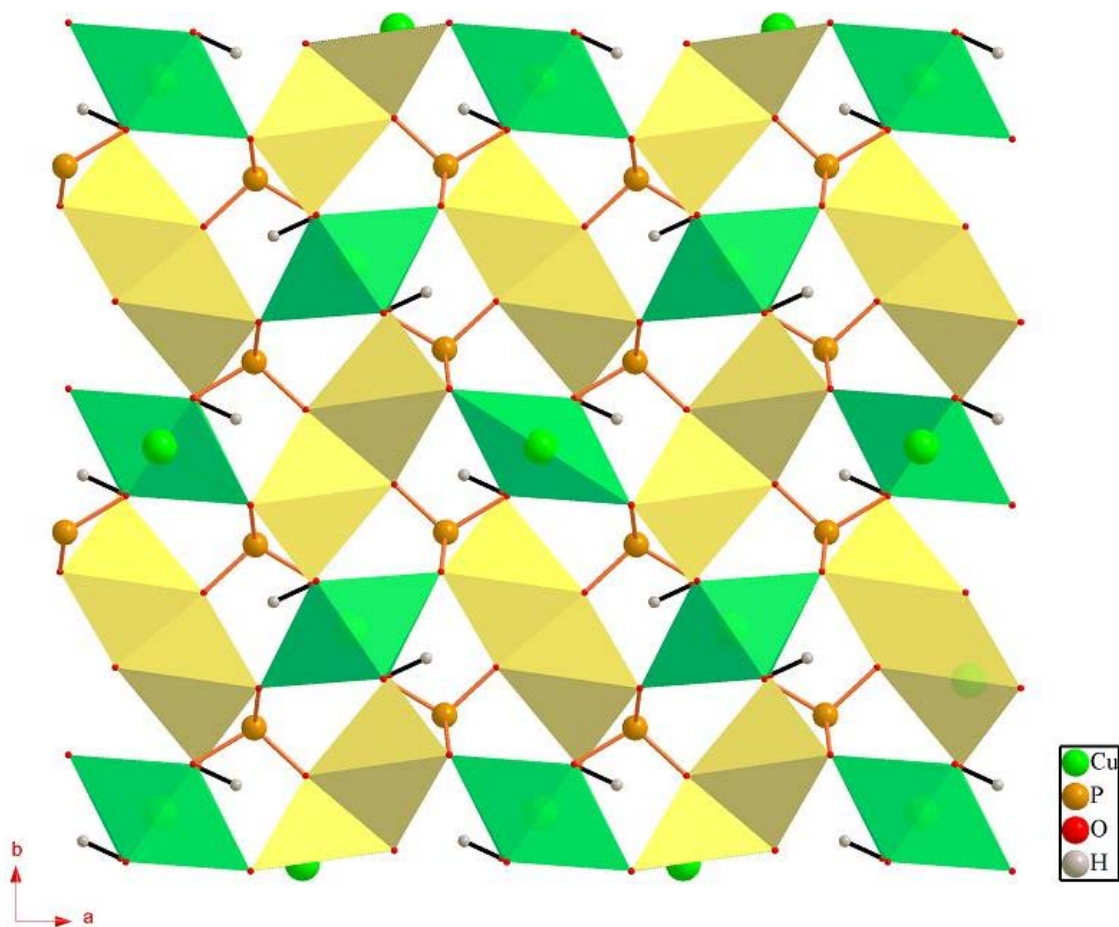


Figure 10 : projection de la structure suivant le plan (001)

VI- Conclusion :

- La synergie de deux techniques d'analyse aussi puissante que la diffraction des RX et la spectroscopie infrarouge nous a permis l'étude de système $M_2(OH)(PO_4)$ avec M est un élément de transition de valence II.
- Le composé $Cu_2(OH)(PO_4)$ cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnnm.
- La structure est constituée de deux types de polyèdres $[CuO_4(OH)]$ et $[CuO_4(OH)_2]$
- La structure est compacte et ne présente pas de tunnels.

Références :

- [1] A. Magneli, *Arkiv. Kemi.* 1 (1949) 213.
- [2] A. Magneli, *Acta. Chem. Scand.* 7 (1953) 315.
- [3] A. Hussain, L. Kihlberg, *Acta. Cryst.* A32 (1976) 551.
- [4] B. Raveau, M. M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, *Int. J. Modern. Phys. B*7 (1993) 4109.
- [5] M. M. Borel, A. Grandin, M. Goreaud, A. Leclaire, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1991) 28- 93.
- [6] I. Xu, J. Zhang, J. Qian. *Journal of Alloys and Compounds.* 494(2010)319- 322.
- [7] B. I. Lazoryak, N. Khan, V. A. Morozov, A. A. Belik, S. S. Khasanov. 145(1999) 345-355
- [8] W. MARTENS et R. L. FROST,. *American Mineralogist.* 88(2003) 37–46.
- [9] Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands. (1998).
- [10] Sheldrick, G.M. *SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement.* University of Göttingen, Göttingen. (1997).
- [11] A. Pujana, J. L. Pizarro, L. Lezama, A. Gonii, M. I. Arriortua, et T. Roj ; *J. Mater. Chem.* 8(1998)1055-1060.
- [12] O. V. Yakubovich et O. K. Melnikov. *Acta Cryst.* A49(1993)277.
- [13] X. Bu, T. E. Gier et G. D. Stucky, *Acta Cryst.* C52 (1996) 1601-1603

Chapitre IV

Synthèse et étude structurale du composé



I .Introduction :

Le **fer** est un élément chimique, de symbole **Fe** et de numéro atomique **26**. C'est le métal de transition et le matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, sous forme pure ou d'alliage. Le fer pur est un métal mou (davantage encore que l'aluminium), mais l'adjonction de faibles quantités d'impuretés (quelques pourcents) le rend considérablement plus dur : l'alliage avec d'autres éléments métalliques ou du carbone fournit des aciers qui peuvent être mille fois plus durs que le fer pur.

Les phosphates de fer sont de plus en plus intéressants en raison de leurs applications dans divers domaines allant de la catalyse [1] à la conductivité ionique [2]. En outre ces matériaux sont très intéressants en termes de recherches fondamentales parce qu'ils présentent une chimie structurale riche due à la valence mixte possible (+2/+3) du fer et de ses tendance à présenter des polyèdres de coordination différents.

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse par voie hydrothermale, l'étude structurale par DRX du phosphate mixte de fer (II) et sodium (I) $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

II. Synthèse :

Le composé $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ a été synthétisé par voie hydrothermale à partir de l'hydroxyde de sodium NaOH et de chlorure de fer FeCl_2 en milieu acide phosphorique. Après une bonne homogénéisation, le mélange réactionnel est transféré dans un contenant en téflon de 23 ml de volume qui est lui-même introduit dans un autoclave en acier inoxydable. Cet autoclave est chauffé dans une étuve à 180°C pendant 3 jours puis refroidie lentement à température ambiante. Ils se forment alors des cristaux bleu foncés. Après un pic up, nettoyage avec de l'eau bi-distillée et d'éthanol, les cristaux sont prêts à être analysés

III. Analyse par spectroscopie infrarouge :

Le spectre d'absorption du composé $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_4$ montre toutes les bandes principales d'un phosphate. Une bande à 667.3 attribuée au mode flexion $\delta(\text{PO}_4)$, une bande à 1153.4 cm^{-1} représente les vibrations symétrique du groupement phosphate $\nu(\text{PO}_4)$, Sur le spectre on constate la présence d'une bande importante des molécules d'eau vers 3444 cm^{-1} (figure 2).

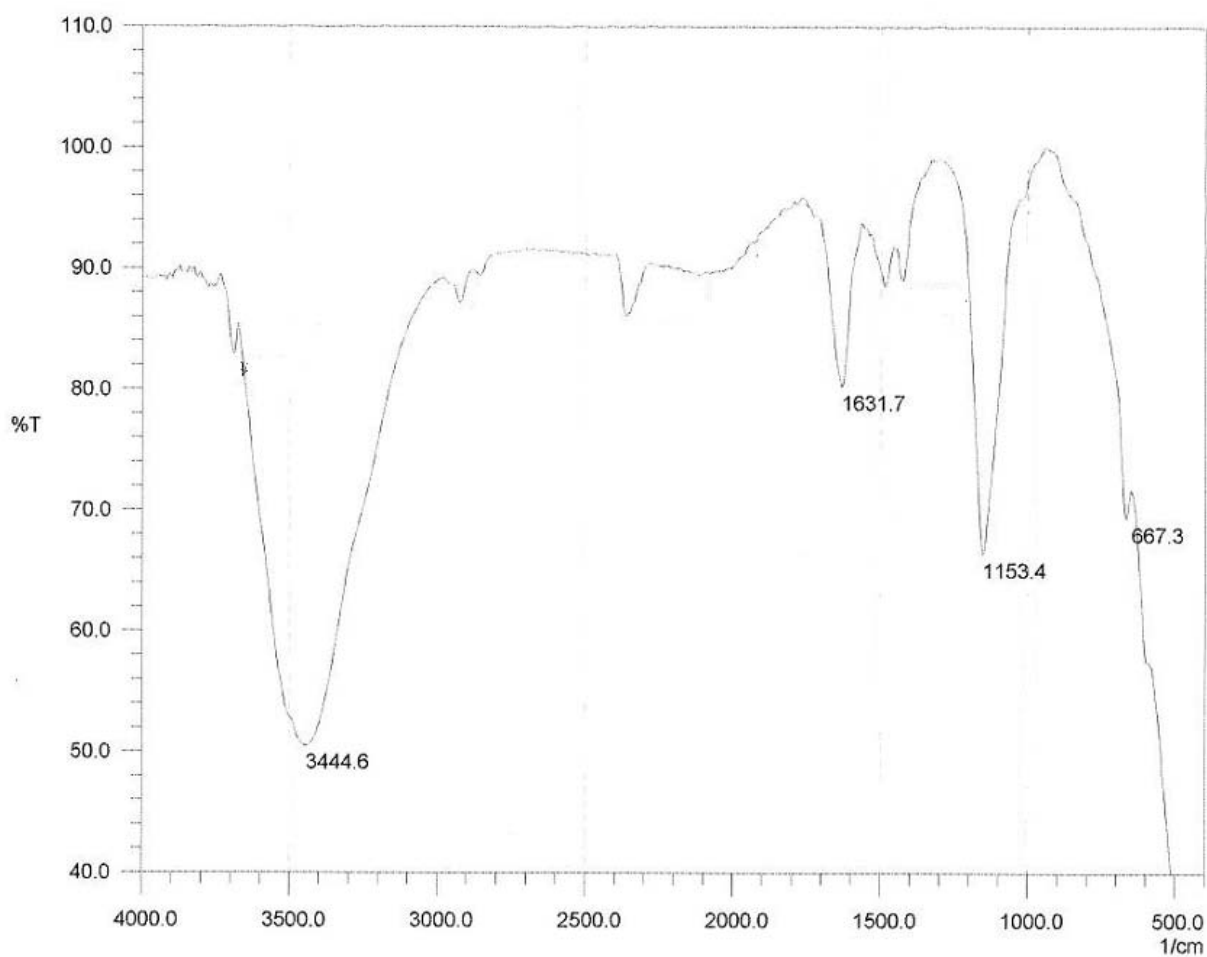


Figure 1 : Spectre IR du composé $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_4$

IV. Résolution structurale par diffraction des RX sur monocristal :

La structure a été résolue dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C 2/c$ (No.15). Les paramètres de maille sont consignés dans le tableau 1. diffractomètre automatique à quatre cercles Brüker APEX2 CCD (CCD : Charge Coupled Device) à détecteur bidimensionnel [9], muni d'un monochromateur en graphite et d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) [3]. Les intensités diffractées ont été intégrés à l'aide de la suite logicielle Denzo[4]. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées sur 10 images (pas de 1.0° en rotation phi) exposées 20 s chacune. La structure cristalline a été résolu par les méthodes directes (SHELX97), puis affinée sur la base de F^2 à l'aide du logiciel SHELXL97 [5]. L'absorption n'a pas été corrigée. Tous les atomes ont été affinés anisotropiquement. Les détails de la résolution et l'affinement structural sont regroupés dans le (tableau 1) .les coordonnées des atomes ainsi que les paramètres de déplacement atomiques isotropes équivalents sont consignés dans le (tableau 2).

Tableau 1 : Données cristallographiques du composé Fe₃Na(PO₄)₃

Données cristallographiques :	
Formule empirique	Fe ₃ Na O ₁₂ P ₃
Système	Monoclinique.
Groupe d'espace	C 2/c (No.15).
Paramètres de maille	a = 11.998 Å b = 12.315 Å c = 6.499 Å
β(°)	114.16
Volume (Å ³)	876.1
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	476.18
Z	4
Densité calculée (g.cm ⁻³)	3.605
Coefficient d'absorption	5.573
F(000)	920
Collection des données	
Température (°C)	293(2)
Diffractomètre	4-cercle Brüker APEX2- CCD
Wavelength Mo(Kα) (Å)	0.71073
Mode de balayage	ω/2θ
Domaine de θ(°)	3.57 - 48.73
Limites des indices de Miller	-25 ≤ h ≤ 20 ; -24 ≤ k ≤ 25 ; - 10 ≤ l ≤ 13
Réflexions mesurées/uniques	12271 / 4240 [R _{int} = 0.0319]
Affinement structural	
Réflexions avec I > 2σ	678
Rapport réflexions/ paramètres	4240 / 88
R ₁ (all data) ; WR ₂ (all data)	0.0370 ; 0.0646
R ₁ (F ²) pour I > 2σ	0.0275
ωR ₂ (F ²) pour I > 2σ	0.0618
GOOF	1.1570

Tableau 2 : Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropiques équivalents (\AA^2) de $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

Atome	x/a	y/a	z/a	U_{eq}
Fe(1)	0.5000	0.2166(1)	0.7500	0.008(1)
Fe(2)	0.7113(1)	0.3399(1)	0.6286(1)	0.008(1)
P(1)	0.5000	0.1803(1)	0.12500	0.006(1)
P(2)	0.7164(1)	0.3887(1)	0.1139(1)	0.006(1)
O(2)	0.4655(1)	0.2517(1)	0.10383(1)	0.008(1)
O(6)	0.8546(1)	0.4088(1)	0.1564(2)	0.009(1)
O(1)	0.3930(1)	0.1058(1)	0.12325(2)	0.010(1)
O(4)	0.6538(1)	0.5024(1)	0.6015(2)	0.009(1)
O(5)	0.7144(1)	0.3205(1)	0.3074(1)	0.008(1)
O(3)	0.6538(1)	0.3286(1)	0.8889(1)	0.009(1)
Na(1)	0.5000	0.4691(2)	0.2500	0.042(1)

Tableau 3 : Distances interatomiques dans le composé $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Distances (Å)
Fe(1)-O(2)	2.1222(8)	P(2)-O(6)	1.5852(7)
Fe(1)-O(2) ⁽¹⁾	2.1222(8)	O(2)-Fe(2) ⁽¹⁾	2.2290(7)
Fe(1)-O(3)	2.1808(7)	O(2)-Na(1) ⁽⁸⁾	2.9647(16)
Fe(1)-O(3) ⁽¹⁾	2.1808(7)	O(6)-Fe(1) ⁽³⁾	2.2188(7)
Fe(1)-O(6) ⁽²⁾	2.2188(7)	O(1)-Fe(2) ⁽²⁾	2.1093(7)
Fe(1)-O(6) ⁽³⁾	2.2188(7)	O(4)-P(2) ⁽⁹⁾	1.5226(7)
Fe(2)-O(3)	2.0763(8)	O(4)-Na(1)	2.3109(8)
Fe(2)-O(4)	2.0997(9)	O(4)-Na(1) ⁽¹⁰⁾	2.4324(7)
Fe(2)-O(1) ⁽⁴⁾	2.1093(7)	O(5)-Fe(2) ⁽³⁾	2.1374(7)
Fe(2)-O(5)	2.1162(7)	O(3)-P(2) ⁽⁸⁾	1.5338(7)
Fe(2)-O(5) ⁽³⁾	2.1374(7)	O(3)-Na(1) ⁽¹⁰⁾	3.0063(15)
Fe(2)-O(2) ⁽¹⁾	2.2290(7)	Na(1)-O(4) ⁽¹¹⁾	2.3109(8)
P(1)-O(2) ⁽⁵⁾	1.5408(7)	Na(1)-O(4) ⁽¹⁰⁾	2.4324(7)
P(1)-O(2)	1.5408(7)	Na(1)-O(4) ⁽⁶⁾	2.4324(7)
P(1)-O(1)	1.5430(7)	Na(1)-O(2) ⁽⁷⁾	2.9647(16)
P(1)-O(1) ⁽⁵⁾	1.5430(7)	Na(1)-O(2) ⁽¹⁾	2.9647(16)
P(2)-O(5)	1.5210(7)	Na(1)-O(3) ⁽⁶⁾	3.0063(15)
P(2)-O(4) ⁽⁶⁾	1.5226(7)	Na(1)-O(3) ⁽¹⁰⁾	3.0063(15)
P(2)-O(3) ⁽⁷⁾	1.5338(7)	Na(1)-O(4)	2.3111(10)

Tableau 4 : Les angles de liaisons dans la structure du composé Fe₃Na(PO₄)₃

<i>Atomes</i>	<i>Angle (°)</i>	<i>Atomes</i>	<i>Angle (°)</i>
O(2)-Fe(1)-O(2) ⁽¹⁾	156.50(4)	O(1) ⁽⁴⁾ -Fe(2)-O(2) ⁽¹⁾	164.29(3)
O(2)-Fe(1)-O(3)	86.79(3)	O(5)-Fe(2)-O(2) ⁽¹⁾	82.08(3)
O(2) ⁽¹⁾ -Fe(1)-O(3)	78.37(3)	O(5) ⁽³⁾ -Fe(2)-O(2) ⁽¹⁾	83.26(3)
O(2)-Fe(1)-O(3) ⁽¹⁾	78.37(3)	O(2) ⁽⁵⁾ -P(1)-O(2)	110.30(6)
O(2) ⁽¹⁾ -Fe(1)-O(3) ⁽¹⁾	86.79(3)	O(2) ⁽⁵⁾ -P(1)-O(1)	108.45(4)
O(3)-Fe(1)-O(3) ⁽¹⁾	101.55(4)	O(2)-P(1)-O(1)	111.20(4)
O(2)-Fe(1)-O(6) ⁽²⁾	88.16(3)	O(2)-P(1)-O(1) ⁽⁵⁾	108.45(4)
O(2) ⁽¹⁾ -Fe(1)-O(6) ⁽²⁾	108.38(3)	O(1)-P(1)-O(1) ⁽⁵⁾	107.20(6)
O(3)-Fe(1)-O(6) ⁽²⁾	171.86(3)	O(5)-P(2)-O(4) ⁽⁶⁾	110.82(4)
O(3) ⁽¹⁾ -Fe(1)-O(6) ⁽²⁾	83.66(3)	O(4) ⁽⁶⁾ -P(2)-O(3) ⁽⁷⁾	109.66(4)
O(3)-Fe(2)-O(4)	85.70(3)	O(4) ⁽⁶⁾ -P(2)-O(6)	109.31(4)
O(3)-Fe(2)-O(1) ⁽⁴⁾	113.89(3)	O(3) ⁽⁷⁾ -P(2)-O(6)	108.09(4)
O(4)-Fe(2)-O(1) ⁽⁴⁾	89.18(3)	O(4)-Na(1)-O(4) ⁽¹²¹⁾	159.79(8)
O(3)-Fe(2)-O(5)	160.30(3)	O(4)-Na(1)-O(4) ⁽¹⁰⁾	90.68(3)
O(4)-Fe(2)-O(5)	99.37(3)	O(4) ⁽¹¹⁾ -Na(1)-O(4) ⁽¹⁰⁾	86.45(3)
O(1) ⁽⁴⁾ -Fe(2)-O(5)	85.35(3)	O(4) ⁽¹¹⁾ -Na(1)-O(4) ⁽⁶⁾	90.68(3)
O(3)-Fe(2)-O(5) ⁽³⁾	91.78(3)	O(4) ⁽¹⁰⁾ -Na(1)-O(4) ⁽⁶⁾	163.61(8)
O(4)-Fe(2)-O(5) ⁽³⁾	173.44(3)	O(4)-Na(1)-O(2) ⁽⁷⁾	121.40(5)
O(1) ⁽⁴⁾ -Fe(2)-O(5) ⁽³⁾	86.31(3)	O(4) ⁽¹¹⁾ -Na(1)-O(2) ⁽⁷⁾	78.25(3)
O(5)-Fe(2)-O(5) ⁽³⁾	85.02(3)	O(4) ⁽⁶⁾ -Na(1)-O(2) ⁽⁷⁾	85.96(3)
O(3)-Fe(2)-O(2) ⁽¹⁾	78.24(3)	O(4)-Na(1)-O(2) ⁽¹⁾	78.25(3)
O(4)-Fe(2)-O(2) ⁽¹⁾	102.10(3)	O(4) ⁽¹¹⁾ -Na(1)-O(2) ⁽¹⁾	121.40(5)

Code de symétrie :

(1) $-x+1,y,-z+3/2$; (2) $x-1/2,-y+1/2,z+1/2$; (3) $-x+3/2,-y+1/2,-z+1$

(4) $x+1/2,-y+1/2,z-1/2$; (5) $-x+1,y,-z+5/2$; (6) $x,-y+1,z-1/2$; (7) $x,y,z-1$

(8) $x,y,z+1$; (9) $x,-y+1,z+1/2$ (10) $-x+1,-y+1,-z+1$; (11) $-x+1,y,-z+1/2$

**Tableau 5 : Les facteurs d'agitation thermique anisotropes dans la structure
du composé $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$**

Atome	U_11	U_22	U_33	U_23	U_13	U_12
Fe(1)	0.0084(7)	0.0088(7)	0.0089(7)	0	0.0048(5)	0
Fe(2)	0.1002(5)	0.0064(5)	0.0083(5)	-0.0001(3)	0.0056(4)	-0.0003(4)
P(1)	0.0057(11)	0.0059(11)	0.0051(10)	0	0.0017(9)	0
P(2)	0.0077(8)	0.0053(8)	0.0054(7)	-0.00001(6)	0.0029(6)	-0.00001(6)
O(2)	0.0083(2)	0.0104(2)	0.0061(2)	0.0023(18)	0.0026(18)	0.00061(19)
O(6)	0.0078(2)	0.0076(2)	0.0142(3)	-0.0002(2)	0.0055(2)	-0.0008(18)
O(1)	0.076(2)	0.0075(2)	0.0133(3)	0.0002(19)	0.0043(2)	-0.0015(18)
O(4)	0.0096(2)	0.0065(2)	0.0118(2)	0.0005(18)	0.0047(2)	-0.0009(18)
O(5)	0.0097(2)	0.0087(2)	0.0066(2)	0.001525(17)	0.0038(19)	-0.0003(18)
O(3)	0.0112(2)	0.0096(2)	0.0061(2)	-0.0018(18)	0.0039(19)	-0.0023(19)
Na(1)	0.0128(3)	0.0976(10)	0.0114(3)	0	0.0031(3)	0

V. Description de la structure :

V.1- Unité asymétrique :

Le composé a été obtenu sous forme de cristaux bleues, il cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 11.998 \text{ \AA} ; b = 12.315 \text{ \AA} ; c = 6.499 \text{ \AA} ; \beta = 114.16^\circ.$$

L'unité asymétrique du composé $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$, est constituée de deux atomes de fer Fe1 et Fe2, d'un atome de sodium ainsi que deux atomes de phosphore, qui sont liés entre eux par les atomes d'oxygène (figure 1).

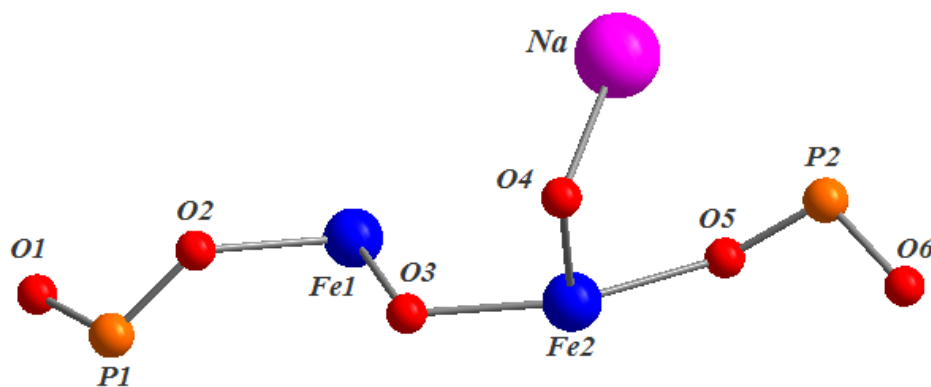


Figure 2: unité asymétrique du composé $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

IV-2. Les éléments de symétries :

La structure de $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ cristallise dans le groupe d'espace $C 2/c$. Ce groupe d'espace admet un axe de rotation 2 à $(0, 0, \frac{1}{4})$; $(0, 0, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$ et $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$, ainsi qu'un axe hélicoïdal 2_1 à $(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, 0, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4})$ et $(\frac{3}{4}, 0, \frac{3}{4})$ (figure 2). Il admet aussi un plan de glissement de type $c \perp \mathbf{b}$, en $b = 0; \frac{1}{4}; \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$.

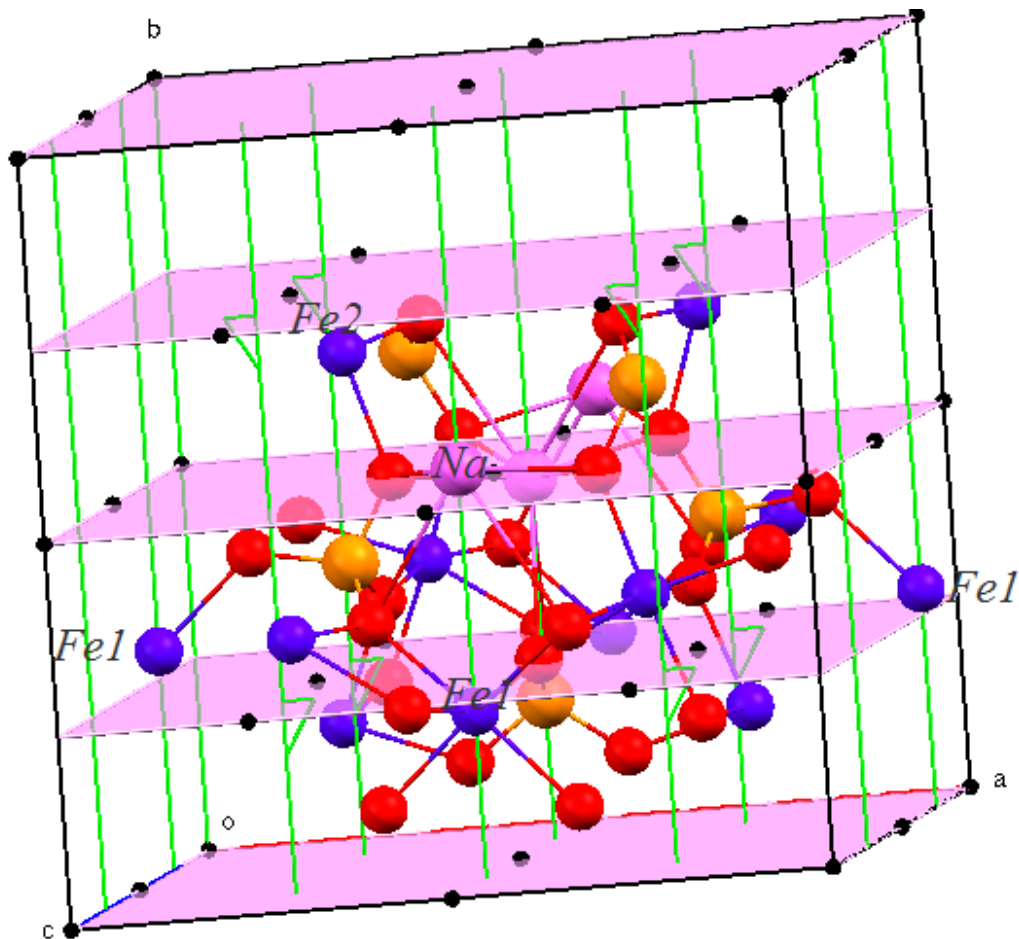


Figure 3 : les éléments de symétrie dans la maille de $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

- l'axe 2 et l'axe hélicoïdal 2_1 sont en vert
- les plans de glissement sont en rose

L'atome de sodium Na occupe une position spéciale sur l'axe de rotation 2, ainsi que l'atome de fer Fe1, tandis que les atomes de fer Fe2 occupent des positions générales (figure 3).

IV.3- Le polyèdre de coordination Fe(2)O6 :

L'atome de fer Fe(2) est entouré par six atomes d'oxygènes, il prend une géométrie octaédrique, deux de ses d'oxygènes sont en commun avec un autre groupement Fe(2)O6, tandis que les quatre autres oxygène sont des groupements PO₄. Les distances Fe-O sont comprises entre 2.077 et 2.230Å, Ces distances sont déjà connues dans la littérature [6-7]. Les angles de liaisons montrent que l'octaèdre [FeO₆] est déformé.

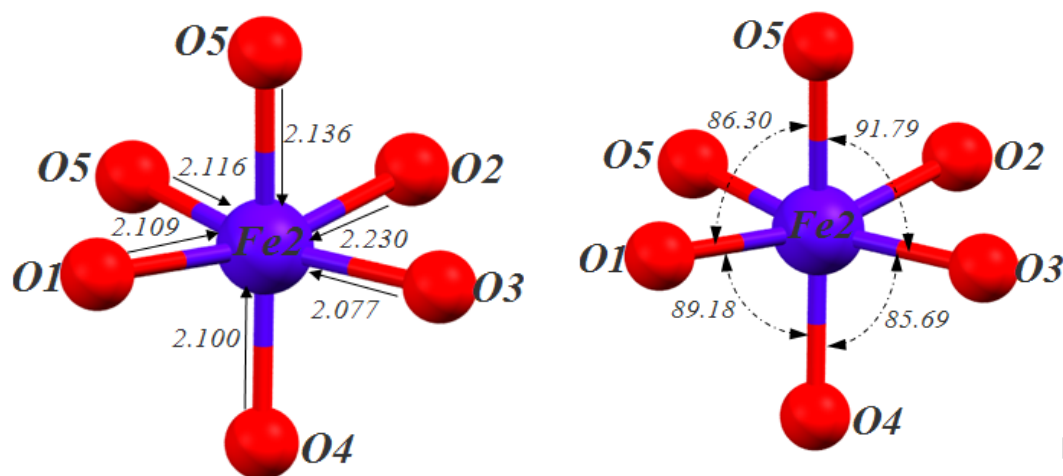


Figure 4 : distances Fe1-O (Å) et angles de liaisons caractérisant Fe1O₆

IV.4- Le polyèdre de coordination Fe(1)O6 :

L'atome de fer(1) est lié à six oxygènes quatre du groupement PO₄ il adopte une géométrie octaédrique, PO₄ les distances Fe-O sont comprises entre 2.122 et 2.220 Å. Ces distances sont conformes avec celles données par la littérature[8].

Les deux atomes de fer : Fe1 et Fe2 ont des environnements différents, le premier entouré par 3 paires d'atomes d'oxygène tandis que le deuxième est entouré par six oxygène dont deux identiques. De plus pour avoir une neutralité électrique du composé, Fe2 doit être de charge +3 et Fe1 de charge +2 et le composé s'écrira : Fe(2)₂^(III) Fe(1)^(II) Na (PO₄)₃.

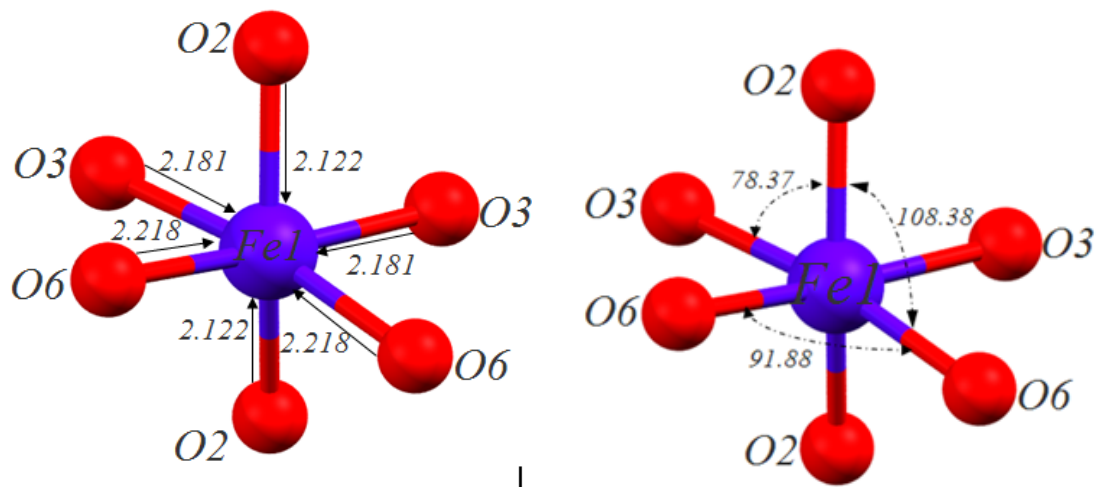


Figure 5 : Représentation du groupement FeO₆.

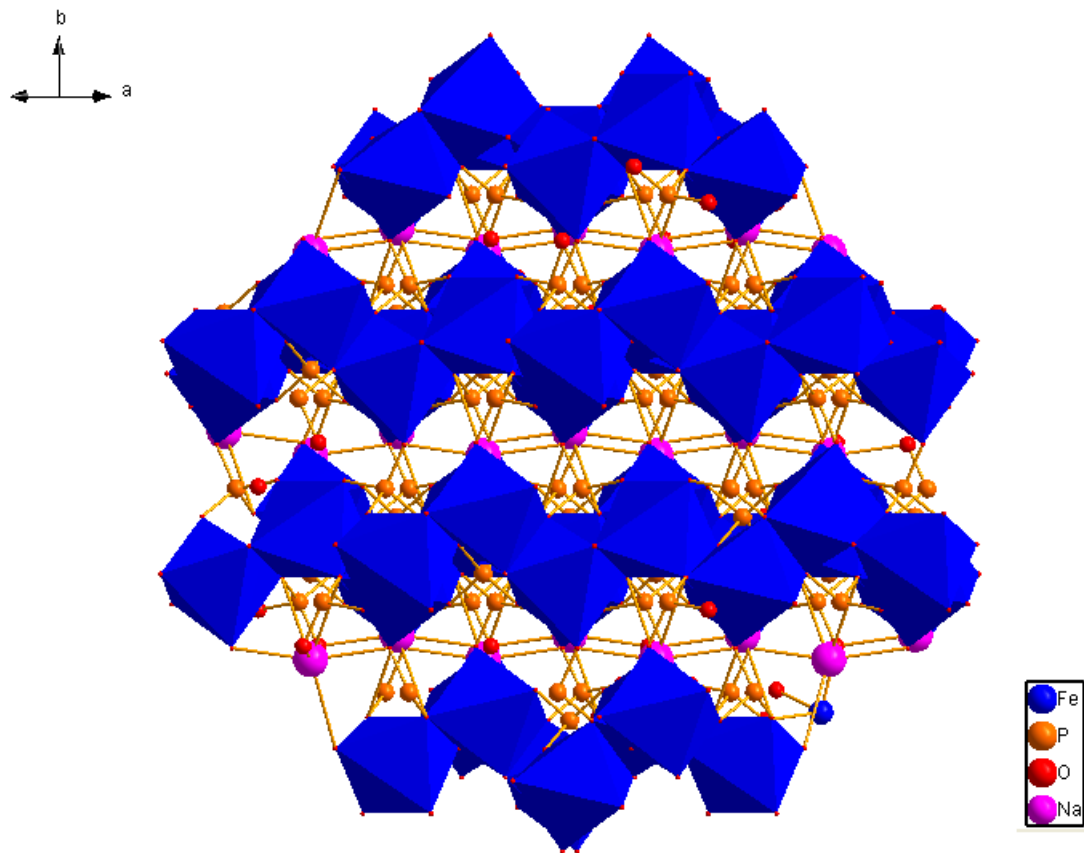


Figure6 : enchainement des polyèdres FeO₆ dans la structure de Fe₃Na(PO₄)(HPO₄)₂ sur le plan(102).

IV.5- Polyèdre de coordination NaO8 :

L'atome de Na est entouré par huit atomes d'oxygène O2, O2, O3, du groupement PO₄, à une distance variées entre 2.311 et 3.010Å, forment entre eux des angles variant entre 78.27 et 121.43° (figure 5), il adopte une géométrie dodécaédrique les angles et les distances montrent que le dodécaèdre est déformé[9].

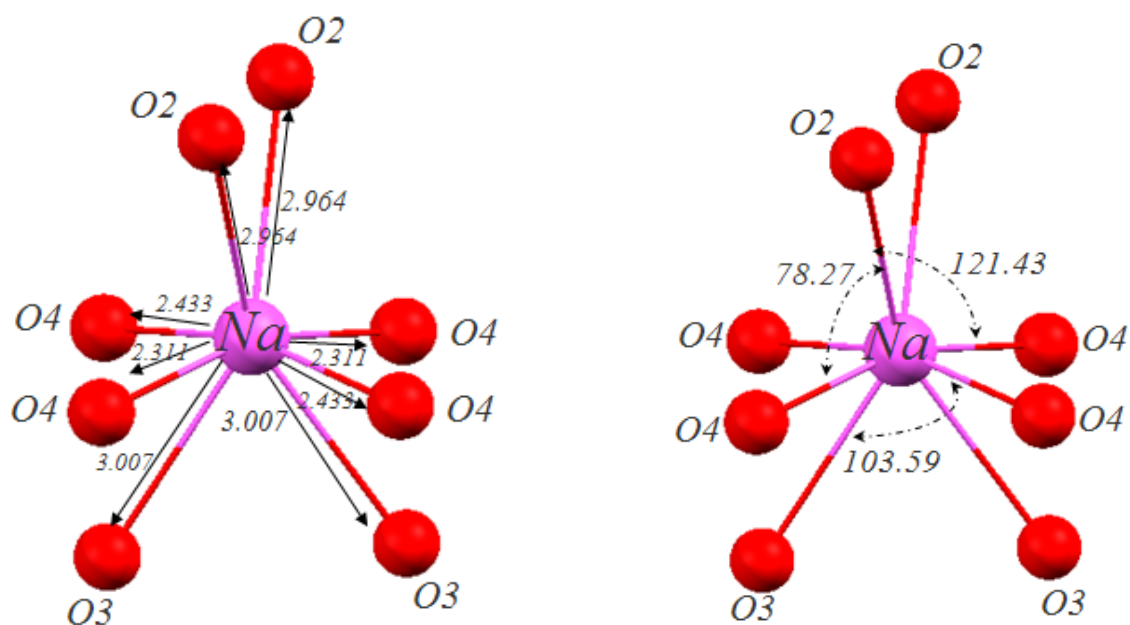


Figure 7: distances Na-O (Å) et angles de liaisons caractérisant NaO₈.

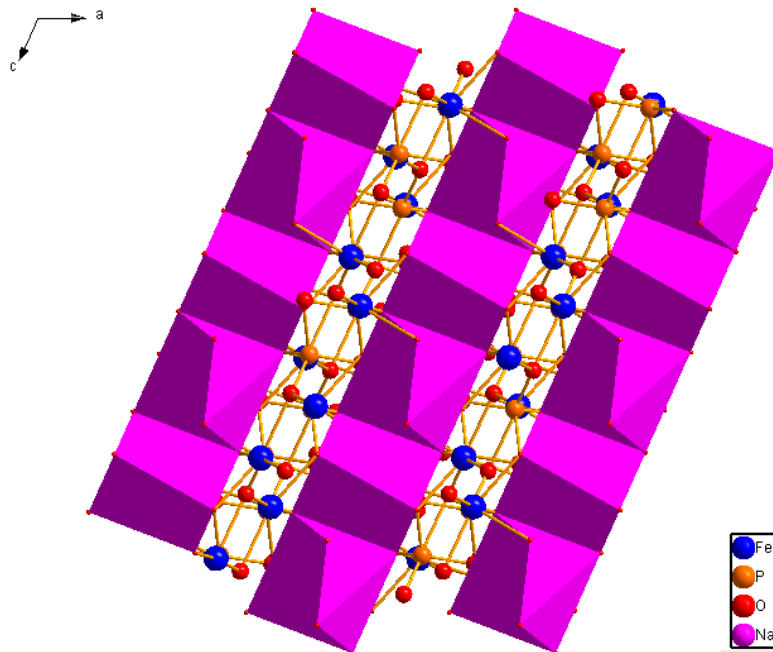


Figure8 : enchainement des polyèdres NaO8 dans la structure de $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ sur le plan(010).

IV-3-d. Le polyèdre de coordination PO4 :

Il est présent sous forme d'un tétraèdre représenté dans la figure 9 ou l'atome de phosphore est entouré par 4 atomes d'oxygène. Les distances phosphore – oxygène sont comprises entre 1,522 Å et 1,585 Å. Ces distances sont en bon accord avec la littérature [10].

Trois oxygènes de ce groupement sont en communs avec deux groupements FeO6. Et un autre atome est commun avec un groupement NaO8. (figure 9)

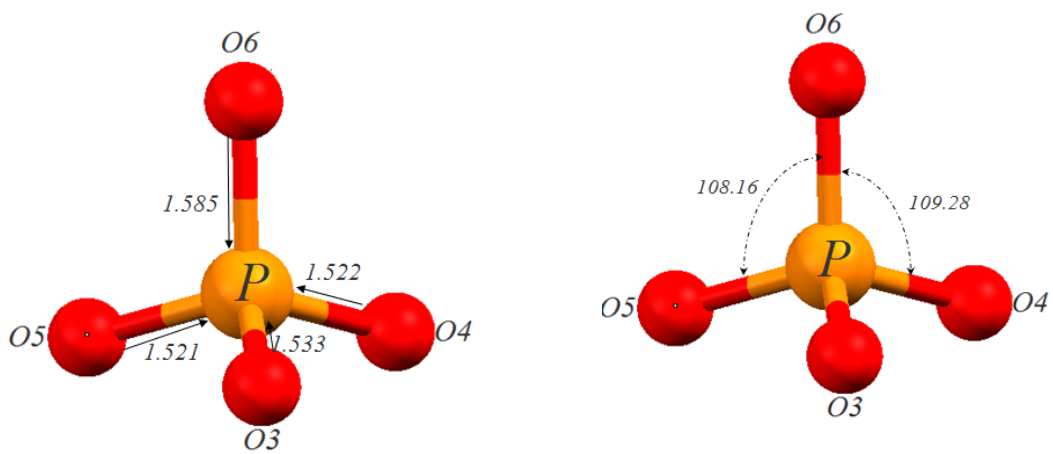


Figure 9: distances P-O (Å) et angles de liaisons caractérisant PO₄.

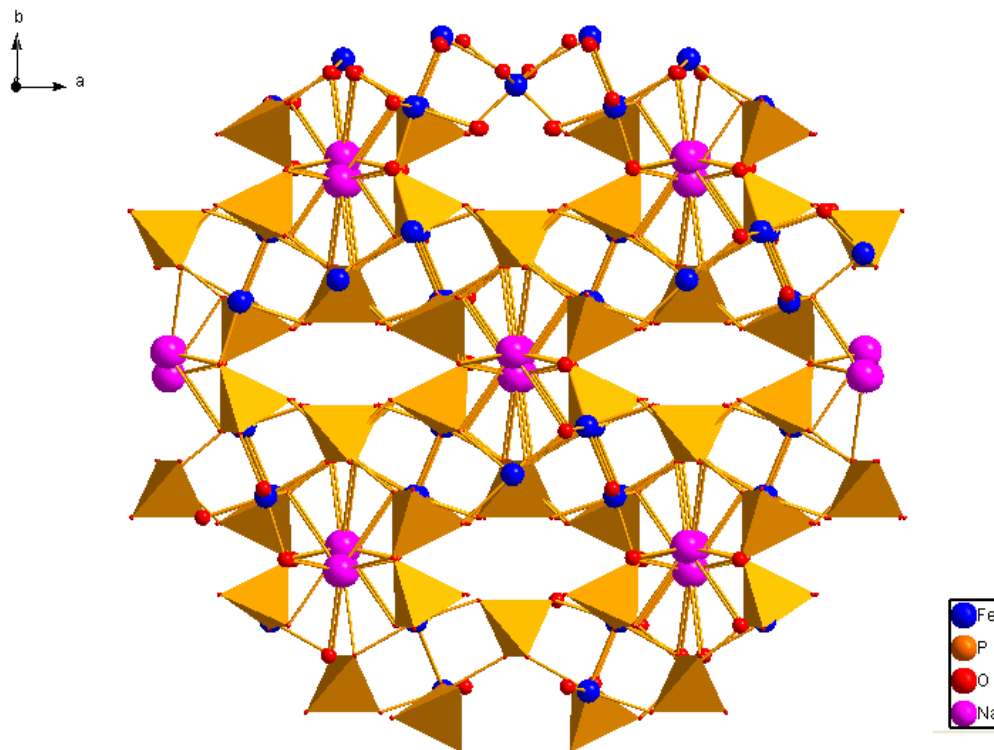


Figure 10 : Enchaînement des polyèdres PO₄ dans la structure de Fe₃Na(PO₄)(HPO₄)₂.

V- Structure tridimensionnelle

Les projections de la structure $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ selon la direction (1-1 0) montrent l'arrangement tridimensionnel de la charpente, cette dernière est constituée de polyèdres NaO_8 , FeO_6 et PO_4 qui sont tous liés entre eux par les atomes d'oxygènes

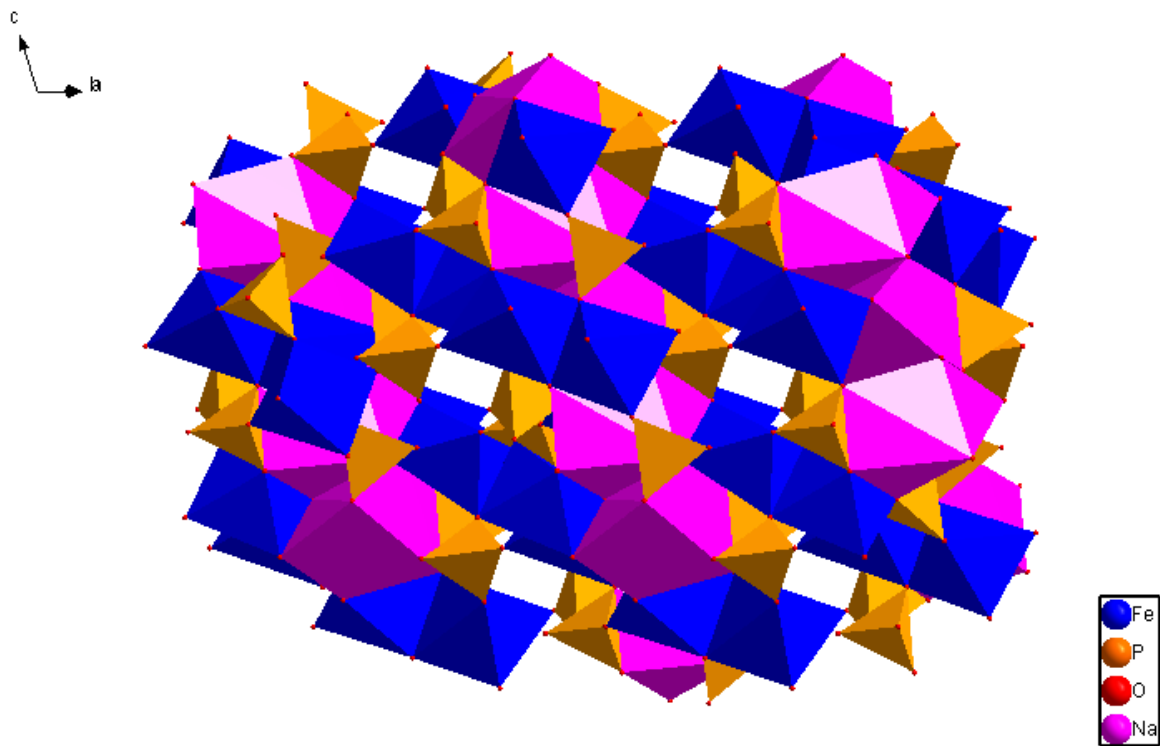


Figure 11 : projection de la structure de $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ sur le plan (1 -1 0)

La projection de la structure selon le plan (001) montre des tunnels suivant l'axe c et passe par le centre de la maille. Le diamètre du tunnel est d'environ 4,94 Å (figure12).

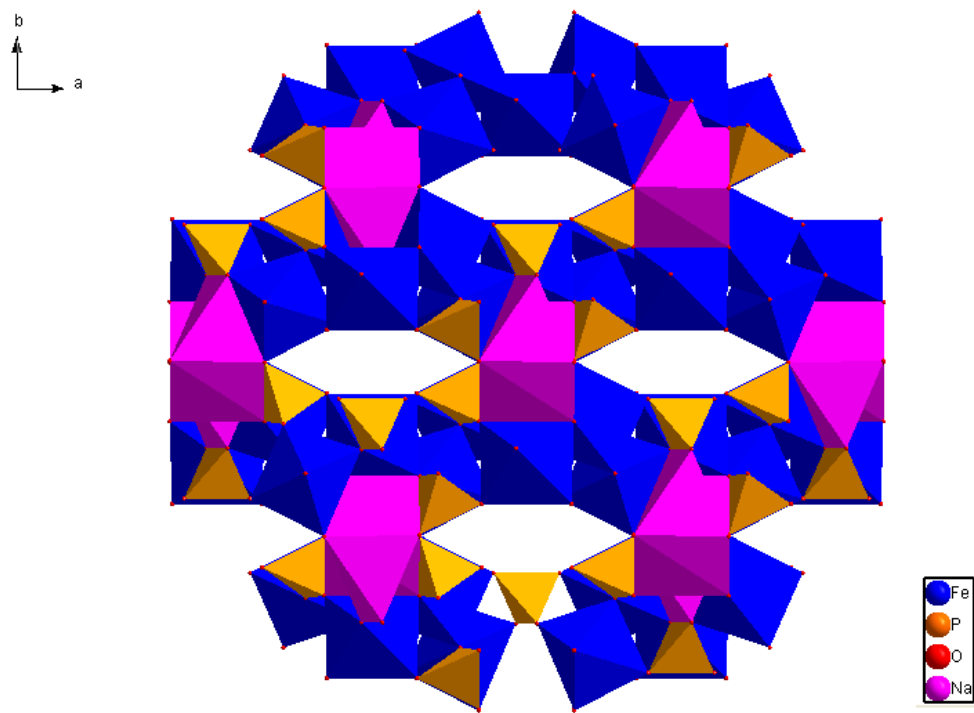


Figure 12 : Projection de la structure de $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ suivant l'axe c.

VI- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé par voie hydrothermale un phosphate métallique à valence mixte de $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. La résolution structurale par diffraction des rayons X montre qu'il cristallise dans le groupe d'espace $C 2/c$ du système monoclinique.

La structure est tridimensionnelle constituée de polyèdres FeO_6 , NaO_8 et PO_4 .

La structure est poreuse, elle contient un tunnel par maille parallèle à l'axe c et passe par le centre de la maille. Le diamètre du tunnel est d'environ 4,94 Å.

Référence :

- [1] J. B. Moffat., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 18 (1978) 199–258.
- [2] A. Padhi, , K. Nanjundaswamy,. et J. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997)1188–1194.
- [3] Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands
- [4] *Kappa CCD Operation Manual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [5]. G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [6] M. Hidouri, H. Jerbi et M. Ben Amara, *Acta Cryst* , E64 (2008) i51 .
- [7] B. Lajmi, M. Hidouri and M. Ben Amara, *Acta Cryst.* C58(2002) i156-i158.
- [8] G. Frenzen, O. V. Yakubovich and O. K. Mel'nikov, *Acta Cryst.* C52(1996) 749-753 .
- [9] M. Hidouri, B. Lajmi et M. Ben Amara, *Acta Cryst.* C58 (2002) i147-i148.
- [10] F. Hatert, *Journal of Solid State.* 181(2008) 1258-1272

Conclusion générale

Dans les années récentes, la méthode de synthèse hydrothermale est devenue une technique spécifique pour préparer de nouveaux phosphates avec architecture cristalline originale et qui répond à des besoins aussi bien technologiques qu'industriels.

L'objectif principal du présent travail reposait sur la synthèse hydrothermale et la caractérisation de nouveaux phosphates à base de métaux de transition et de métaux alcalins. L'utilisation de la méthode de synthèse hydrothermale, survenu au cours de la dernière décennie, constitue une méthode de choix pour créer de nouvelles charpentes à base de mixité anionique.

Nous avons tout d'abord décrit les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations physico-chimiques des échantillons préparés lors de cette étude, suivie des généralités sur les phosphates, leurs utilisations ainsi que la classification de ces anions phosphoriques.

- La première partie expérimentale de ce travail de recherche est consacrée à la synthèse et l'étude structurale d'un phosphate à base de cuivre (cuivre (II) hydroxy phosphate) de formule $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$ qui cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnnm.

La diffraction des rayons X de ce composé montre que ce dernier présente une structure tridimensionnelle constituée d'enchainements de polyèdres PO_4 , MO_5 et MO_6 liés entre eux par les arêtes et les sommets.

- Le deuxième composé synthétisé est le fer(II) sodium phosphate de formule $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. La résolution structurale par diffraction des rayons X a permis de déterminer la maille élémentaire, le composé cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique.

La structure de ce composé est formée de la jonction des polyèdres FeO_6 , NaO_8 et PO_4 liés entre eux par les arêtes et les sommets formant des tunnels suivant l'axe c.

Enfin, les composés étudiés ont été élaborés au sein de notre laboratoire en utilisant des autoclaves de fabrications locales.

En perspective, on envisage d'étudier les propriétés physicochimiques de ces deux composés qui nous semblent intéressantes.

RESUME

Ce travail entre dans le cadre de la synthèse et la résolution structurale de phosphates métalliques par la synthèse hydrothermale. Nous avons réussi d'obtenir deux nouveaux phosphate, le premier à base de cuivre : il s'agit de $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$, et l'autre à base de fer et de sodium c'est le $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$.

Le premier cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace **Pnm**. Ce composé est formé d'enchaînement de polyèdres formant une structure tridimensionnelle

Le deuxième est un phosphate mixte cristallisant dans le système monoclinique avec le groupe d'espace **C2/c**. La structure est tridimensionnelle selon les trois directions de l'espace. L'enchaînement des polyèdres laissent apparaître des tunnels suivant l'axe *c*.

Mots-clés

Phosphates - métaux de transition - synthèse hydrothermale - structure cristalline - analyse par DRX - spectroscopie IR

ABSTRACT

This work is part of the synthesis and structure determination of metal phosphates by hydrothermal synthesis. We managed to get two new phosphates, the first copper-based it is $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$, and the other based on iron and sodium is the $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

The first compound crystallizes in the orthorhombic system with space group Pnmm. This compound is composed of sequence of polyhedral forming a three-dimensional structure.

The second is a mixed metal phosphate crystallizes in the monoclinic system with space group C2/c, it forms a three-dimensional structure along the three directions of space, the sequence of polyhedral appears leave the tunnels along the c axis.

Keywords

Phosphates - Transition metals - Hydrothermal synthesis - Crystal structure - Analysis by DRX - IR spectroscopy

ملخص

في هذا العمل ركزنا اهتمامنا على التحضير الهيدرو حراري و الدراسة البنوية لمركبي مزيج فوسفات و معادن ذو درجات تأكسد مختلفة

. وتمكننا من الحصول على اثنين من الفوسفات الجديد, الأول يعتمد على النحاس هو $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$, والآخر تستند على الحديد والصوديوم هو $\text{Fe}_3\text{Na}(\text{PO}_4)_3$.

يتبلور الأول في الزمرة الفضائية Pnnm . كما أن هذا المركب يحتوي على تسلسل ثلاثي الأبعاد لمتعددات الأوجه تاركة بينها أنفاق لها عدة ميزات في الدراسات الكيميائية

والثاني هو الفوسفات مختلطة يتبلور في نظام أحادي المحور في الزمرة الفضائية $\text{C}2/c$ كما أنها تشكل بنية ثلاثية الأبعاد على طول الاتجاهات الثلاثة من الفضاء. تاركة بينها أنفاق لها عدة ميزات في الدراسات الكيميائية

الكلمات الدالة:

الفوسفات، الدراسة البنوية بانكسار الأشعة السينية، مركبات غير عضوية، بلورات.