

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : 42 / T.E / 2007

Série : 06 / CH / 2007

THESE Présentée

Par

M'hamed BOUDRAA

Pour l'obtention de

DOCTORAT D'ETAT EN CHIMIE

Option : Cristalochimie

**Synthèse et propriétés physicochimiques
de phosphates mixtes de métaux transition**

Soutenu le : 15 décembre 2007 devant le jury :

| | | |
|----------------------|---|------------|
| A. BOUTARFAIA | Professeur, Université de Biskra | Président |
| H. MERAZIG | Professeur, Université Mentouri - Constantine | Rapporteur |
| S.E. BOUAOUD | Professeur, Université Mentouri - Constantine | Examineur |
| A. BENMOUSSA | Professeur, Université de Annaba | Examineur |
| A. BENABBES | Professeur, Université de Jijel | Examineur |
| M. SEBAIS | Professeur, Université Mentouri - Constantine | Examineur |

Dédicaces:

A la mémoire de ma mère.

A mon père,

A ma femme.

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Moléculaire, de Contrôle de l'Environnement et de mesures Physico-chimiques "LACMOM" de l'Université de Constantine sous la direction du Professeur H. Merazig. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude tant pour la compétence scientifique que pour ses qualités humaines.

Je tiens à remercier le Docteur P. Benard-Rocherullé de m'avoir accueilli dans son Laboratoire de Chimie Douce et Réactivité de l'Université de Rennes1 et de l'aide qu'elle m'a apportée.

Que Le professeur A. Boutarfaia, de l'Université de Biskra, trouve ici l'expression de tous mes remerciements pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier le Professeur S.E. Bouaoud de l'Université de Constantine qui a voulu juger ce travail.

Que le Professeur A. Benmoussa de l'Université de Annaba, le Professeur A. Benabbes de l'Université de Jijel et le Professeur M. Sebais de l'Université de Constantine, trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus profonds pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier tous les chercheurs du laboratoire "LACMOM" qui m'ont encouragé tout le long de ce travail, et en particulier S. Bouacida, Matem et M. Benslimane.

Sommaire

Introduction générale : 6

Partie I: Etude structurale et magnétique de phosphates mixtes de Co, Mn et Ni

Chapitre I : Généralités sur les phosphates et rappels sur le magnétisme

Généralités sur les phosphates : 12

Rappels sur le magnétisme : 19

Références : 23

Chapitre II: Techniques expérimentales

Synthèse : 25

Spectrométrie à sélection d'énergie EDS : 26

Diffraction des rayons X par monocristal : 26

Diffraction des rayons X par poudre : 29

Analyse thermique : 31

Spectroscopie IR : 31

Magnétisme : 31

Références : 32

Chapitre III: Etude structurale et magnétique de $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$

Synthèse : 34

Analyse élémentaire : 35

Etude structurale : 36

Analyse thermique : 49

Spectroscopie IR : 49

Propriétés magnétiques : 50

Diffraction des rayons X sur poudre : 51

Conclusion : 57

Références : 58

Chapitre IV: Etude structurale et magnétique de $Co_{1.08}Mn_{3.92}(HPO_4)_2(PO_4)_2$

Synthèse : 60

Analyse élémentaire : 60

Etude structurale : 62

Analyse thermique : 71

| | |
|--|------------|
| <i>Spectroscopie IR :</i> | <i>72</i> |
| <i>Propriétés magnétiques :</i> | <i>73</i> |
| <i>Diffraction des rayons X sur poudre :</i> | <i>73</i> |
| <i>Conclusion :</i> | <i>76</i> |
| <i>Références :</i> | <i>77</i> |
| <i>Chapitre V: Ni_{5-x}Mn_x(HPO₄)₂(PO₄)₂.4H₂O</i> | |
| <i>Synthèse :</i> | <i>79</i> |
| <i>Analyse élémentaire :</i> | <i>79</i> |
| <i>Etude structurale :</i> | <i>81</i> |
| <i>Analyse thermique :</i> | <i>89</i> |
| <i>Propriétés magnétiques :</i> | <i>89</i> |
| <i>Diffraction des rayons X sur poudre :</i> | <i>90</i> |
| <i>Conclusion :</i> | <i>93</i> |
| <i>Références :</i> | <i>94</i> |
| <i>Partie II: Etude physicochimique de Al(OH)₃, MgHPO₄.3H₂O et leurs mélanges</i> | |
| <i>Notion du pH et d'acidité gastrique :</i> | <i>96</i> |
| <i>Mécanisme de l'action antiacide :</i> | <i>96</i> |
| <i>Principaux antiacides :</i> | <i>97</i> |
| <i>Mesure de la capacité antiacide :</i> | <i>98</i> |
| <i>Préparation des échantillons :</i> | <i>99</i> |
| <i>Hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ :</i> | <i>100</i> |
| <i>Analyse thermique :</i> | <i>100</i> |
| <i>Spectroscopie Infra rouge :</i> | <i>100</i> |
| <i>Diffraction des rayons X :</i> | <i>102</i> |
| <i>Capacité antiacide :</i> | <i>103</i> |
| <i>Conclusion :</i> | <i>104</i> |
| <i>Hydrogénophosphate de magnésium MgHPO₄.3H₂O :</i> | |
| <i>Analyse thermique :</i> | <i>104</i> |
| <i>Spectroscopie Infra rouge :</i> | <i>105</i> |
| <i>Diffraction des rayons X :</i> | <i>107</i> |
| <i>Capacité antiacide :</i> | <i>108</i> |
| <i>Conclusion :</i> | <i>109</i> |
| <i>Mélanges Al(OH)₃ et MgHPO₄.3H₂O :</i> | |
| <i>Analyse thermique :</i> | <i>110</i> |

Spectroscopie IR : 112

Diffraction des rayons X : 115

Capacité antiacide : 120

Etudes microscopiques : 122

Conclusion : 124

Références : 125

Conclusion générale : 126

Résumés : 128

Introduction générale

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 [1,2]. 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 [3-5].

Les phosphates des métaux de transition sont aussi très intéressants, ils offrent un nombre considérable de structures qui peuvent donner des propriétés physiques originales [6]. Ces matériaux sont très intéressants non seulement pour leurs propriétés magnétiques qui sont fonction du mode d'arrangement des différents cations mais aussi pour leur énorme utilisation dans la catalyse hétérogène et également en optique non linéaire. Ces composés favorisent les échanges d'ions, la conduction ionique et l'absorption surfacique... [7,8].

Un grand nombre de phosphates de Co(II) et Mn(II) est actuellement connu et beaucoup d'entre eux sont iso structuraux tels que: $\text{Mn}_5(\text{OH})_5(\text{PO}_4)_2$ avec $\text{Co}_5(\text{OH})_5(\text{PO}_4)_2$ [9], $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10,11], $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Co}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12-14] et $\text{Mn}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4$ avec $\text{Co}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4$ [15,16]. Cependant on ne trouve pas d'isotypie avec le nickel et pourtant il se trouve juste après le cobalt dans la classification périodique des éléments, tandis que le fer qui se trouve entre Mn et Co présente une seule isotypie avec le cobalt et le manganèse dans le composé $\text{Fe}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_4$ [17].

Dans cette logique nous nous sommes intéressés à l'étude des phosphates mixtes de métaux de transition et principalement de Co, Mn et Ni.

Le présent travail contient deux parties :

La première partie concerne des phosphates mixtes d'éléments de transition: synthèse, détermination structurale et propriétés magnétiques.

Dans le chapitre I, nous introduisons des généralités sur les phosphates et leur utilisation en passant par une classification universelle et leur nomenclature.

Après une présentation sommaire des méthodes utilisées (chapitre II), nous étudieront dans le chapitre III, la synthèse, la structure et les propriétés magnétiques d'une solution solide $(\text{Mn}/\text{Co})_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ iso structurale avec $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ (M= Mn, Co).

La littérature ne rapporte que trois phosphates de métaux de transition présentant la structure $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ avec M = Mn [15], Co [16] et Fe [17]. Par contre aucune solution solide de type $\text{M}_{7-x}\text{M}'_x(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ n'a été mentionnée.

Les chapitres IV et V sont consacrés respectivement à la synthèse et la caractérisation de deux solutions solides $(\text{Mn/Co})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Mn/Ni})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ces deux solutions solides sont isotypes de l'hureaulite $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La bibliographie ne mentionne que les composés $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12-13], $\text{Cu}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [18-24], $\text{Cd}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [25], $\text{Fe}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [26], $\text{Co}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [27], ainsi qu'une solution solide de formule $(\text{Mn/Fe})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [28].

Dans la deuxième partie nous présentons une étude physicochimique sur $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ et leurs mélanges en insistant sur le caractère antiacide. Les phosphates métalliques sont aussi utilisés dans le domaine pharmaceutique. L'hydroxyde d'aluminium est un antiacide connu et utilisé comme pansement gastrique.

Références:

- 1- D.E.C. Cobridge, *The structural Chemistry of Phosphorus*, Amsterdam: Elsevier, 1974.
- 2- Haushlter R.C. Mundi L.A. (1992). *Chem. Mater.* 4,31.
- 3- Amezewa K. & Maekawa H., (2001). *Solid State Ionics* 145: 233-240.
- 4- Anthony J. W. (1957). *Amer. Mineral.* 42: 904.
- 5- Arul-Dhas N. (1993). *Russian Journal of Applied Chemistry* 202: 137-141.
- 6- Clearfield A. (1988). *Chem. Rev.* 88, 125.
- 7- Morten B.S., Rita G. H., Anders B., Andrew D.B. & Torben R.J. (2005). *Dalton Trans.* 1-14.
- 8- Cheetham A.K., Fery G. & Loiseau T. (1999). *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 3268-3292.
- 9- Kuratieva N.V., Naumova M.I., Naumov D.Yu. & Podberezskaya N.V. (2003). *Acta Cryst.* C39, 59, 1-3.
- 10- Ruzsala F.A., Anderson J.B. & Kostiner E. (1977). *Inorganic Chemistry*, 16, 2417-2422
- 11- Boudjada A., Durif A. (1979). *J. Appl. Crystallogr.* 12, 609-610.
- 12- Effenberger H. (1992). *Acta Cryst.* C48, 2104-2107
- 13- Han Z., Tian A, Peng J. & Zhai X. (2006). *J. Solid State Chem.* 179, 3209-3213.
- 14- Menchetti S. & Sabelli C. (1973). *Acta Cryst. B*, 29, 2541-2548
- 15- Gerault Y., Riou A. & Cudennec Y. (1987). *Acta Cryst. C*, 43, 1829-1830
- 16- Riou A., Cudennec Y. & Gerault Y. (1987). *Acta Cryst. C*, 43, 821-823
- 17- Lightfoot P. & Cheetham A.K. (1988). *Acta Cryst. C*, 44(8), 1331-1334
- 18- Zhou B. C., Yao Y.W. & Wang R.J. (2002). *Acta Cryst.* 58, 109-110
- 19- Moore P.B. & Araki T. (1973). *Am. Mineral.*, 58, 302-307
- 20- de Amorim H.S.; Do Amaral M.R.Jr., Moreira L.F. & Mattievich E. (1996). *J. Materials Science Letters*, 15, 1895-1897
- 21- Shoemaker G.L., Anderson J.B. & Kostiner E. (1977). *Am. Mineral.*, 62, 1042-1048
- 22- Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E. & Ruzsala F.A. (1977). *Am. Mineral.*, 62, 115-121
- 23- Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E. & Ruzsala F.A. (1987). *Am. Mineral.*, 72, 404-408
- 24- Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. (1981). *Am. Mineral.*, 66, 169-175
- 25- Shoemaker G.L., Anderson J.B., Kostiner E. (1981). *Am. Mineral.*, 66, 176-181
- 26- A. Masaru I. Shinichi. (1977). *Inst. Med. Dent. Eng.*, 10, 63-68
- 27- Corbin D.R., Whitney J.F., Fultz W.C., Stucky G.D., Eddy M.M. & Cheetham A.K. (1986). *Inorganic Chemistry*, 25, 2279-2280
- 28- Domingues Paulo H., Moreira Ligia de F., Mattievich E. & Sarkissian B. (1997). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 167(1-2), 87-92.

Partie I

**Etude structurale et magnétique
de phosphates mixtes de Co, Mn et Ni**

Chapitre I

Généralités sur les phosphates et rappels sur le magnétisme

I - GENERALITES SUR LES PHOSPHATES

La chimie du phosphore est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément: c'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant que celui-ci soit du domaine microbien, végétal ou animal. Aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer P dans trois processus spécifiques à la vie: la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires [1]. Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore.

Il est très répandu et se trouve partout dans la nature: dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol.

Le terme phosphate peut être utilisé pour décrire tous les composés qui contiennent la liaison P-O, tandis que les orthophosphates sont construits à partir d'unité tétraédrique PO_4 [2].

Les fonds marins constituent une excellente source de phosphates, on en extrait des roches riches en phosphore qu'on raffine et qu'on épure afin d'obtenir des produits qui serviront d'ingrédients de base dans maintes industries, dont les détergents, les levains, les pâtes de dentifrice, le traitement des viandes et des fromages, le lait concentré non sucré, les boissons non alcooliques, les produits pharmaceutiques, les adoucissants, les engrais etc.

Les principales sources de phosphates pour les engrais sont certaines roches contenant des fossiles d'organismes vivants qui sont composés à 80% d'apatite, le plus souvent sous forme de fluoro-apatite $[Ca_5(F,Cl,OH)(PO_4)_3]$.

Les phosphates ont des domaines d'applications multiples. Ils interviennent dans la biologie, l'écologie, l'alimentation et le secteur industriel:

Dans la biologie:

- Ils sont fondamentaux pour le métabolisme et la photosynthèse.
- P_2O_5 constitue 28% de l'acide désoxyribonucléique (ADN).
- Les phosphates sont indispensables à la prolifération de certaines bactéries, nous pouvons ainsi contrôler la qualité de ces dernières; par exemple les salmonelles pour la volaille.
- Des tests sur les lave-vaisselles ont prouvés que les détergents phosphatés détruisent mieux la flore microbienne que ceux qui en sont dépourvus.

Dans l'écologie et l'hydraulique:

- Le processus biologique de la croissance des algues, contribue de façon très importante à la diminution de l'effet de serre.
- Les phosphates fixent le plomb en formant des sels de plomb et permettent son élimination de l'eau potable. Le plomb s'accumule dans l'organisme, d'où sa toxicité.

- Il existe actuellement des stations d'épuration d'eaux résiduaires qui récupèrent les phosphates pour les utiliser comme engrais.
- Les phosphates contribuent de façon significative à l'eutrophisation des lacs.
- Dans les eaux superficielles plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humain et animal.
- Les phosphates sont une source de nourriture pour les organismes vivants, tels que les algues, qui servent à leur tour à alimenter les poissons. Ainsi nous pouvons les considérer comme un maillon de chaîne dans l'écosystème.

Dans l'alimentation:

- Les phosphates sont présents dans les produits alimentaires, ils contribuent ainsi à la croissance humaine.
- Les phosphates maintiennent les protéines des viandes, de volailles, et les fruits de mer; ils améliorent également la couleur, la texture et la saveur dans certains aliments.
- L'acide phosphorique donne aux boissons carbonatées de la saveur et de la stabilité pour le stockage.

Dans l'industrie:

Sur le plan industriel, nous retrouvons les phosphates essentiellement dans la fabrication des détergents (tensioactifs). Ils ont une fonction détersive et adoucissante (ils réagissent avec le calcium et le magnésium contenus dans l'eau).

L'actualité des études sur les phosphates peut s'analyser en examinant les publications majeures qui ont jalonné les cinquante dernières années ce qui permet d'observer la situation des thèmes récurrents et de détecter les thèmes émergents. Pour baliser cette démarche, il faut citer en premier lieu les livres de J.R. Van Wazer (1958) [3], D.E.C. Corbridge (1974) [4], M.T. Averbuch-Pouchot et A. Durif (1966) [5] et autres [6-9].

La chimie des phosphates métalliques a attiré l'attention de plusieurs chercheurs à travers le monde entier ces dernières années à leur intense application comme catalyseurs hétérogènes [10,11], sorbants et échangeurs d'ions [12,13].

Dans cette branche de phosphates métalliques, existent plusieurs systèmes différents tels que: V-P-O, Zn-P-O, Fe-P-O, Co-P-O, Mo-P-O, M-Co-P-O (avec M= Na, K, Rb, Cs et NH₄⁺) et autres [14].

Les phosphates des métaux de transition ont reçu un grand intérêt ces dernières années. La grande habilité du groupement phosphate à stabiliser les différents états d'oxydation est due à la charge relativement grande du tétraèdre PO₄³⁻ qui favorise la formation des squelettes anioniques avec un degré élevé de stabilités mécanique, chimique et thermique [15].

Classification des anions phosphoriques:

Les phosphates se divisent en deux catégories principales: les phosphates non condensés ou monophosphates et les phosphates condensés. Les premiers sont caractérisés par un anion unique formé d'un simple tétraèdre PO_4 isolé, tandis que dans les seconds les anions renferment les liaisons P-O-P. Les processus de condensation qui conduisent à ce deuxième type d'anions sont très variés et donnent quatre classes principales d'anions condensés :

1- Les oligophosphates: caractérisés par des chaînes finies de tétraèdres PO_4 , la formule générale décrivant ces anions est $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (figures 1 et 2). Les groupements PO_4 sont monodentates.

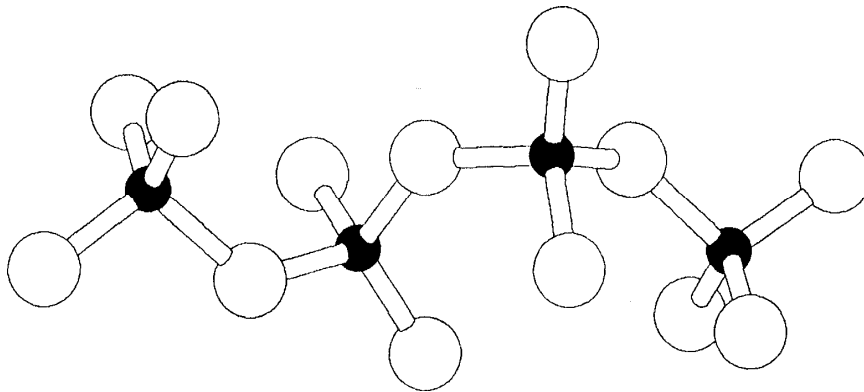


Figure 1: Représentation en perspective du groupement anionique $(\text{P}_4\text{O}_{13})^{-6}$ linéaire.

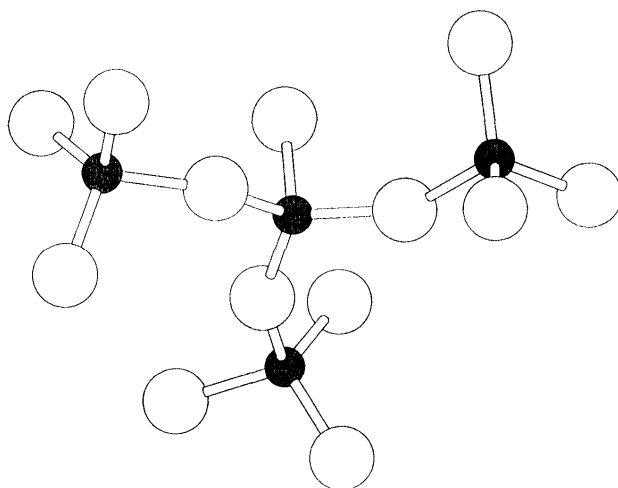


Figure 2: Représentation en perspective du groupement anionique $(\text{P}_4\text{O}_{13})^{-6}$ ramifié.

Nomenclature:

| Nombre d'atomes de P | Anions | Nomenclature Ancienne | Nomenclature Actuelle |
|----------------------|--------------------|-----------------------|---|
| 2 | $[P_2O_7]^{4-}$ | Pyrophosphates | Diphosphate |
| 3 | $[P_3O_{10}]^{5-}$ | Tripolyphosphates | Triphosphates |
| 4 | $[P_4O_{13}]^{6-}$ | Tetrapolyphosphates | Tetra phosphates IsoTetra phosphates |
| 5 | $[P_5O_{16}]^{7-}$ | Pentapolyphosphates | Pentaphosphates |

2- Les polyphosphates à chaînes infinies: caractérisés par un anion de même type que celui des oligophosphates mais renfermant un grand nombre (1000 à 10000).

Un autre type de condensation conduit aux anions cycliques.

3- Les cyclophosphates dont la formule générale du cycle est P_nO_{3n} actuellement connus pour $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ et 12.

Nomenclature:

| Nombre d'atomes de P | Anions | Nomenclature Ancienne | Nomenclature Actuelle |
|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 3 | $[P_3O_9]^{3-}$ | Trimétaphosphates | Cyclotriphosphates |
| 4 | $[P_4O_{12}]^{4-}$ | Tétramétaphosphates | Cyclotétraphosphates |
| 5 | $[P_5O_{15}]^{5-}$ | Pentamétaphosphates | Cyclopentaphosphates |
| 6 | $[P_6O_{18}]^{6-}$ | Héxamétaphosphates | Cyclohexaphosphates |
| 8 | $[P_8O_{24}]^{8-}$ | Octamétaphosphates | Cyclooctophosphates |
| 9 | $[P_9O_{27}]^{9-}$ | Nonamétaphosphates | Cyclononaphosphates |
| 10 | $[P_{10}O_{30}]^{10-}$ | Decamétaphosphates | Cyclodécaphosphates |
| 12 | $[P_{12}O_{36}]^{12-}$ | Dodécamétaphosphates | Cyclododécaphosphates |

4- Les ultraphosphates: très riches en acide phosphorique dont les anions peuvent être décrits par la formule générale: $[P_{n+2}O_{3n+5}]^{n-}$.

Nomenclature:

| n | anions | Sels correspondants |
|-----|--------------------|-----------------------|
| 1 | $[P_3O_8]^-$ | Mono-ultraphosphates |
| 2 | $[P_4O_{11}]^{2-}$ | Di-ultraphosphates |
| 3 | $[P_5O_{14}]^{3-}$ | Tri-ultraphosphates |
| 4 | $[P_6O_{17}]^{4-}$ | Tetra-ultraphosphates |
| 5 | $[P_7O_{20}]^{5-}$ | Penta-ultraphosphates |
| 6 | $[P_8O_{23}]^{6-}$ | Hexa-ultraphosphates |

Toute classification n'est pas parfaite. L'apparition d'anions phosphoriques substitués dans lesquels un ou plusieurs atomes d'oxygènes d'un tétraèdre PO_4^{3-} sont substitués par d'autres atomes ou groupements d'atomes conduit à observer des types d'anions qui ne sont pas décrits par la classification donnée ci-dessus (figure 3).

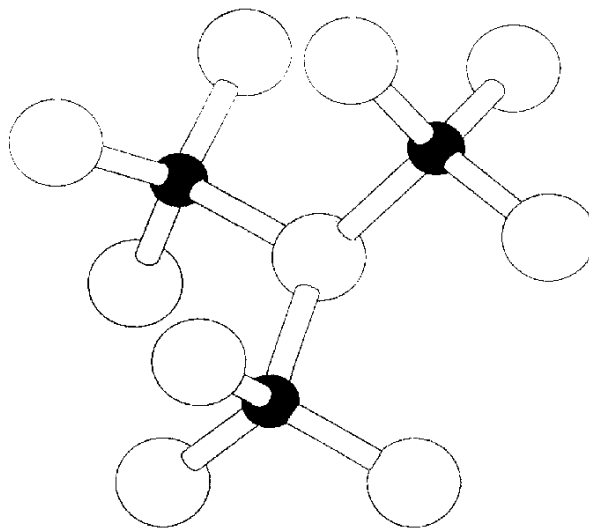


Figure 3: Le groupement $N(PO_3)_3$ observé dans $Na_3Al_3[N(PO_3)_3]$. Les cercles noirs représentent le phosphore, Le cercle entre les atomes de P est un atome de N, les autres atomes sont des O.

Les groupements phosphates peuvent être monodentates ou bidentates et forment avec les métaux des structures à trois dimensions (figure 4).

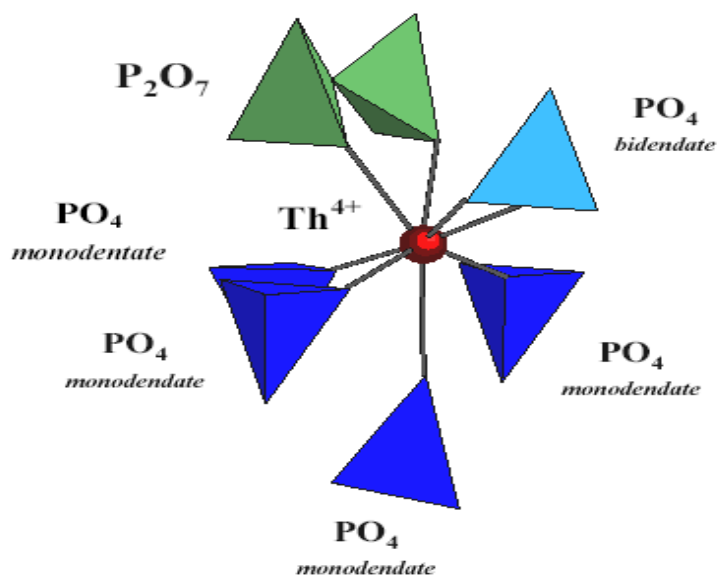
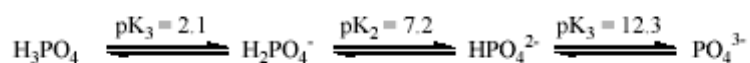


Figure 4: Polyèdres de coordination du thorium dans $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$.

L'un des composés les plus importants du phosphate est l'acide ortho phosphorique H_3PO_4 ou $PO(OH)_3$, connu depuis très longtemps. PO_4^{3-} est tribasique (triacide); à $25^\circ C$, $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$, $pK_3 = 12.3$. Un grand nombre de complexes de phosphate de métaux sont connus [16]. L'acide orthophosphorique et les phosphates forment des complexes avec beaucoup d'ions des éléments de transition [17]. Les ions phosphates $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont des types de ligands monodentates, chélates ou de pont [18].

En solution aqueuse, la prédominance de l'une ou l'autre des formes du phosphate dépend du pH de la solution et leur concentration est gouvernée par la relation d'équilibre: $pK_i = -\log K_i$ (figure 5).



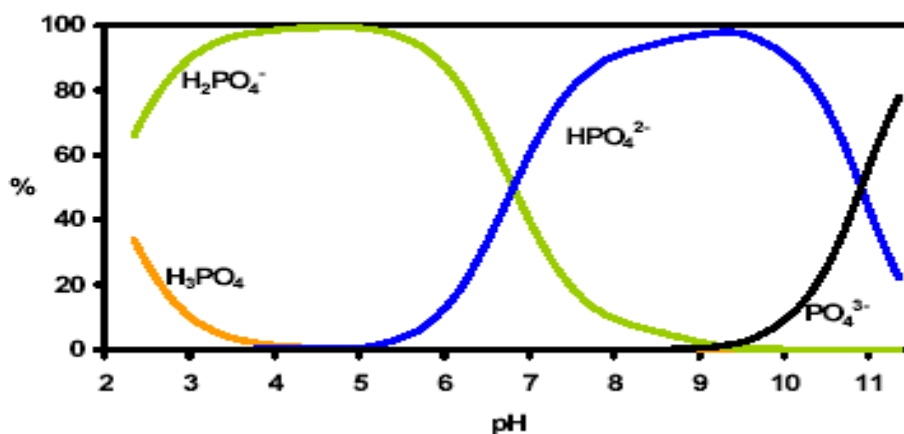


Figure 5: Distribution des ions phosphates en fonction du pH de la solution.

Les structures microporeuses des éléments de transition ont été l'objet d'un grand nombre de recherche à travers le monde entier ces dernières années au vu de leur propriétés physiques et chimiques: catalyse, échange d'ions, conduction ionique et magnétisme.

Dans ce contexte, les phosphates des éléments de transition ont été les plus étudiés. Un grand nombre d'orthophosphates a été caractérisé ces dernières deux décennies, initié par la découverte de la grande diversité dans les structures des phosphates d'aluminium [19], de béryllium [20] et de zinc [21].

En effet l'activation des solides est fréquemment induite en substituant certains cations par des éléments de transitions: on leur confère de cette manière des propriétés physiques telle que la luminescence ou chimiques telle que l'activité catalytique. C'est ainsi que l'introduction d'ions comme Ni²⁺, Mn²⁺ ou Co²⁺ dans un réseau de phosphate métallique est utilisée pour l'élaboration de phosphates catalyseurs [22].

Dans cette logique, nous nous sommes intéressés à cet axe de recherche et nous présentons dans ce document les résultats d'un travail que nous avons réalisé dans le cadre de la préparation de thèse de doctorat d'état intitulée:

"Synthèse et propriétés physicochimiques de phosphates mixtes de métaux de transitions".

II - RAPPELS SUR LE MAGNETISME

Tout corps, particule isolée, molécule, association macromoléculaire, quelles que soient les conditions physiques, en particulier de température et de pression, manifeste des propriétés magnétiques. Un corps quelconque, qu'il s'agisse d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide ou s'il est placé dans un champ magnétique H acquiert une certaine aimantation d'intensité I : $I = K.H$ K étant la susceptibilité magnétique.

Si K est rapporté au volume unité de substance (1 cm^3), K est la susceptibilité spécifique désignée par k : $I = \kappa.H$

Si K est rapporté à l'unité de masse (1 g), K est la susceptibilité massique représenté par χ : $I = \chi.H$

Les deux susceptibilités spécifique et massique ne sont pas indépendantes : si d désigne la densité du corps, il est évident que : $\kappa = \chi.d$

Il est souvent intéressant de rapporter la susceptibilité, non pas à l'unité de masse, mais soit à la masse atomique A de l'élément considéré : $\chi_A = \chi.A$, soit à la masse moléculaire M du composé étudié : $\chi_M = \chi.M$.

La classification des corps d'après leur susceptibilité est basée sur la valeur de la susceptibilité χ et ses variations en fonction des différents facteurs physiques, en particulier de la température. Nous distinguerons en première approximation :

Les diamagnétiques :

Substances caractérisées par une susceptibilité χ négative, petite, de l'ordre de $10^{-6}/\text{g}$, indépendante du champ H et de la température. Placée dans un champ magnétique non uniforme, une substance diamagnétique est soumise à une force F qui est négative, c'est-à-dire qui est dirigée en sens inverse du sens positif du gradient de champ, elle s'éloigne des zones de champ fort pour gagner les zones de champ faible.

Les paramagnétiques :

Ces substances caractérisées par une susceptibilité χ positive dont la grandeur est de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-4}/\text{g}$ et par le fait qu'elle est indépendante du champ H . Placée dans un champ magnétique non uniforme, une substance paramagnétique est soumise à une force F positive, c'est à dire qu'elle est dirigée dans le sens positif du gradient de champ : elle est attirée vers les zones de champ fort.

Le comportement des paramagnétiques en fonction de la température conduit à les répartir en plusieurs groupes :

- 1- des paramagnétiques variables comme FeCO_3 pour lesquels χ varie linéairement en fonction de l'inverse de T .
- 2- des paramagnétiques appelés « constants » pendant de nombreuses années qui présentent une variation assez particulière en fonction de la température. Il en est ainsi pour FeO , MnO , NiO , etc. Ces corps sont désignés maintenant sous le nom de « antiferromagnétiques ».
- 3- des paramagnétiques qui ont une susceptibilité très faible de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ liée à l'existence d'un gaz électronique (métaux), qui varie peu en fonction de la température : c'est le paramagnétisme de Pauli.
- 4- Des paramagnétiques à très faible susceptibilité, indépendante de la température (KMnO_4).

Les Ferromagnétiques :

Ce sont des corps solides qui, comme Fe, Ni, Co, sont caractérisés par une susceptibilité magnétique positive très grande, dépendant de la température, du champ H et de l'histoire magnétique, thermique et mécanique de l'échantillon. Ces corps sont fortement attirés dans les zones de champs forts. Ils deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température. Certaines substances solides que l'on pourrait prendre lors d'un premier examen, pour des ferromagnétiques (ferrites,...) en diffèrent notablement ; elles ont rendu nécessaire la création d'une nouvelle classe de composés magnétiques, les ferrimagnétiques.

Il ressort de cette classification que le diamagnétisme se différencie nettement des autres formes (para, ferro, etc...). L'origine de toutes ces manifestations est cependant la même: elle est à rechercher dans la structure de l'atome et plus spécialement dans la structure électronique.

Loi de Curie et Curie-Weiss :

Les premières expériences sur ces composés sont dues à Curie, expériences qui furent reprises par Weiss, en particulier sur l'oxygène, sur un certain nombre de sels cristallisés, sur des ions dérivant de métaux de transition.

Curie en 1895 établit que la susceptibilité χ d'une substance paramagnétique suivait une loi qui porte maintenant son nom : $\chi = C/T$ où T est température absolue, C la constante de Curie, χ est positif et de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} .

Dans la représentation : $1/\chi = f(T) = T/C$, la droite de pente $1/C$ passe par le zéro absolu (figure 6).

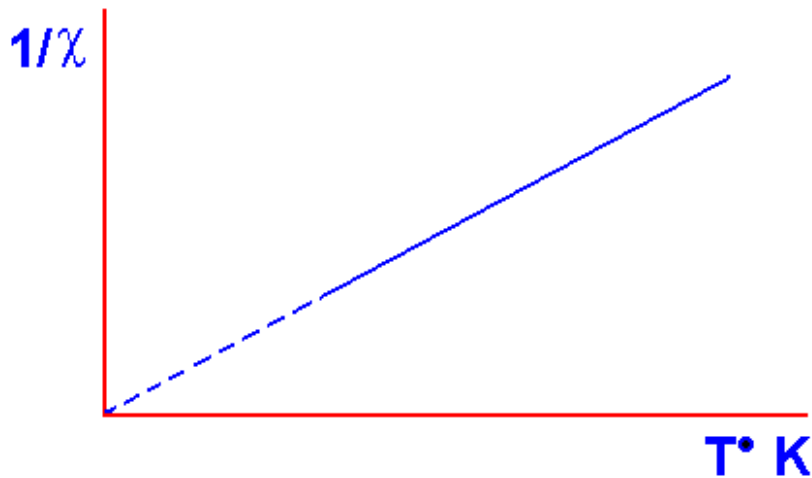


Figure 6 : Représentation schématique de la loi de Curie.

Quelques années plus tard, Weiss étudia un certain nombre de composés de métaux de transition et il était que, si la courbe de la variation de $1/\chi$ est bien linéaire en fonction de la température, la loi n'était pas toujours aussi simple que l'avait prévu Curie, car l'extrapolation vers les basses températures de la droite représentative des variations de $1/\chi$ passait non pas par le zéro absolu, mais par un point d'abscisse Θ , Θ positif ou négatif, qui est la température de Curie du paramagnétique.

La loi de variation de $1/\chi$ modifiée par Weiss, se présente sous la forme : $1/\chi = (T - \Theta)/C$ (figure 7). C'est la loi de Curie-Weiss où C est la constante de Curie, $1/C$ représente la pente de la courbe et Θ le point de Curie.

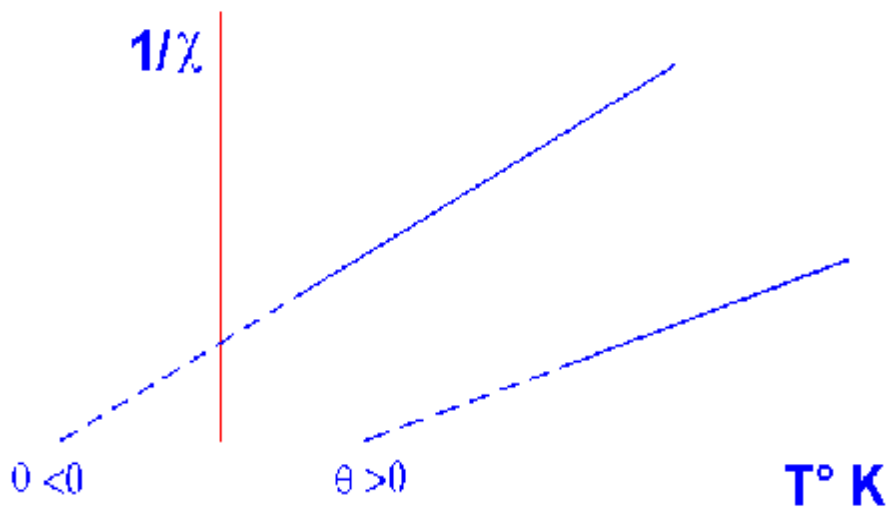


Figure 7 : Représentation schématique de la loi de Curie-Weiss.

Un certain nombre de métaux de transition et un assez grand nombre de dérivés de ces métaux de transition sont paramagnétiques, mais ne suivent pas la loi de Curie-Weiss. Pour certains de ces corps, la susceptibilité croît d'abord depuis le zéro absolu jusqu'à une certaine température, puis se met à décroître conformément à une loi de Curie-Weiss. Ces composés ont été appelés paramagnétiques constants, car dans une certaine zone de température la susceptibilité varie relativement peu et en tout cas ne s'accorde pas avec la loi de Curie : ces composés sont appelés antiferromagnétiques.

Les schémas de la figure 8 résument les comportements de la susceptibilité magnétique en fonction de la température par les paramagnétiques variables, les ferromagnétiques et les antiferromagnétiques [24].

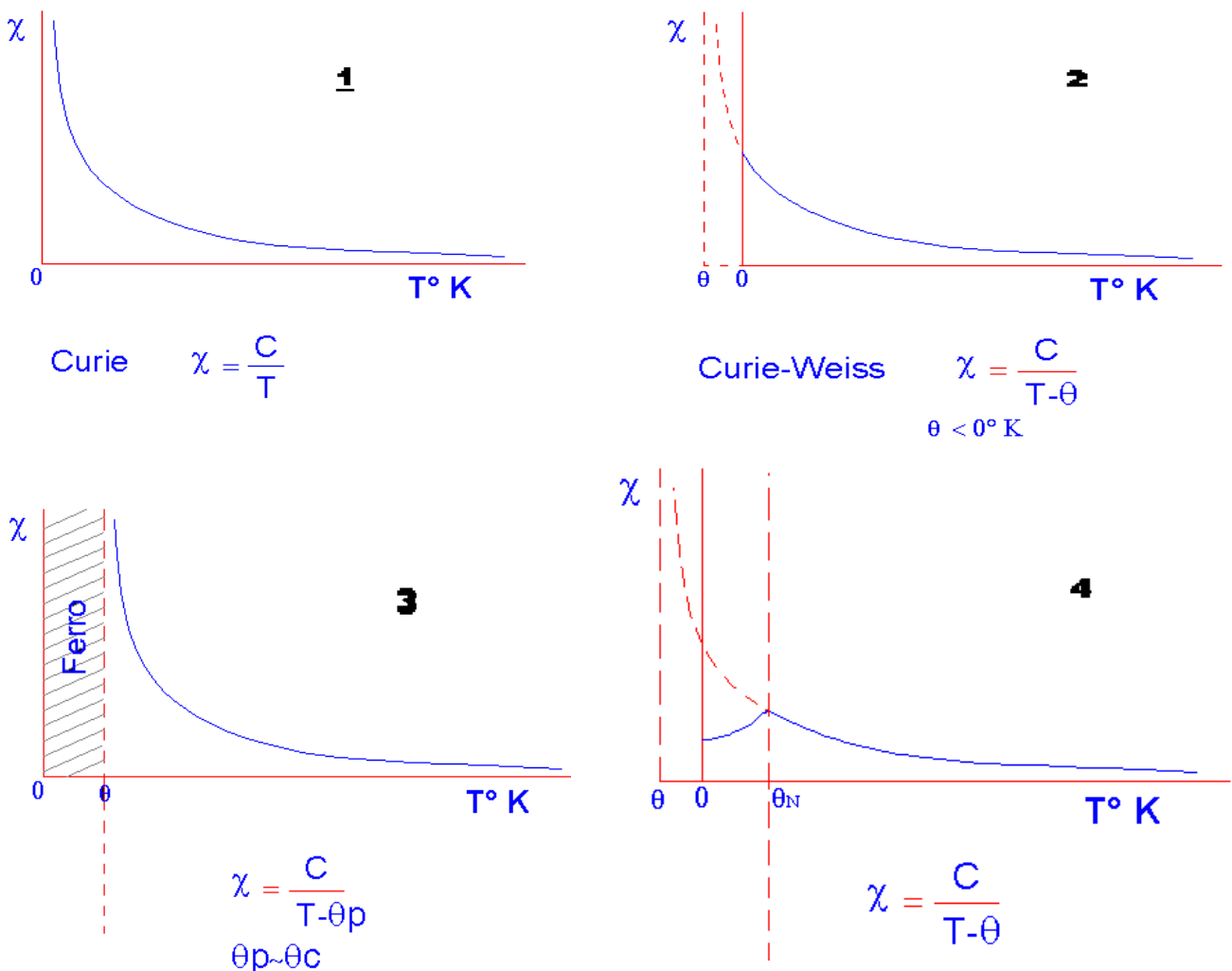


Figure 8 : Schéma comparatif des courbes $c = f(T)$ pour les para (1-2) les ferro (3) et les antiferromagnétiques (4).

Références:

- 1- Fardeau J.C., Morel C. Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir (Tunisie), 9-11 mars 2002.
- 2- Cobridge D.E.C. (1971). Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 94,271-278.
- 3- Van Wazer J.R. (1958). "Phosphorus and its Compounds" Interscience, New York.
- 4- Corbridge D.E.C. "The structural Chemistry of Phosphorus" Elsevier, Amsterdam, (1974).
- 5- Averbuch-Pouchot M.T., Durif A. (1994). "Topics in Phosphates Chemistry" World scientific, Singapour.
- 6- Colloque International sur les Phosphates Minéraux Solides, Toulouse 16-20 mai 1967 in Bull. Soc. Chim. (France), pp.1663-1847, (1968).
- 7- European Journal of Inorganic and Solid State Chemistry, (1981).
- 8- Phosphates in solid state chemistry (edit. G. Le Flem), Eur. J.Solid State Inorg.Chem., (1991). 28, 1.
- 9- Ecole Franco-Maghrebine sur les phosphates et les composés du phosphore, Monastir (Tunisie), 9-11 mars 2002.
- 10- Centi G. (1993). Catal. Today 16, 1.
- 11- Ellison I.J., Hutchings G.J., Sananes M.T., Volta J.C. (1994). J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1093-1095.
- 12- Clearfield A. (1988). Chem. Rev. 88, 125-128.
- 13- Suib S.L. (1993). Chem. Rev. 93, 803-807.
- 14- Edurne S. L., José L.M., José L.P., Maria I.A. & Teofilo R. (2007). J. solid State Chem. 180, 1686-1697.
- 15- Haushalter R.C., Mundi L.A. (1992). Chem. Mater. 4, 31-35.
- 16- Abu-Shandi K., Janiak C. & Kersting B. (2001). Acta Crystallogr. C57, 1261-1263.
- 17- Finn R. & Zubieta J.(2000). Chem. Commun. 1321-1322.
- 18- Neeraj S., Natarajan S., Rao C.N.R., (1999). Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 38, 3480-3483.
- 19- Wilson S.T., Loc B.M., Messin C.A., Cannan T.R. & Flanigen E.M. (1982). J. Am. Chem. Soc., 104, 1146-1151.
- 20- Harvey G. & Meier W.M. (1989). Stud. Surf. Sci. Catal., A, 49, 411-414.
- 21- Gier T.E. & Stucky G.D. (1991). Nature (London), 349, 508-510.
- 22- Brittonm E.C., Bietzler A.J. & Noddings C.R. (1951). Ind. And Ing. Chem., 43.2871-2874.
- 23- Riou A.; Cudennec Y. & Gerault Y. (1987). Acta Cryst. C, 43, 821-823
- 24- Michel, A. (1966). Phénomène magnétiques et structures, édition Masson & Cie.

Chapitre II

Techniques expérimentales

1- Synthèse :

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 (figure 1).

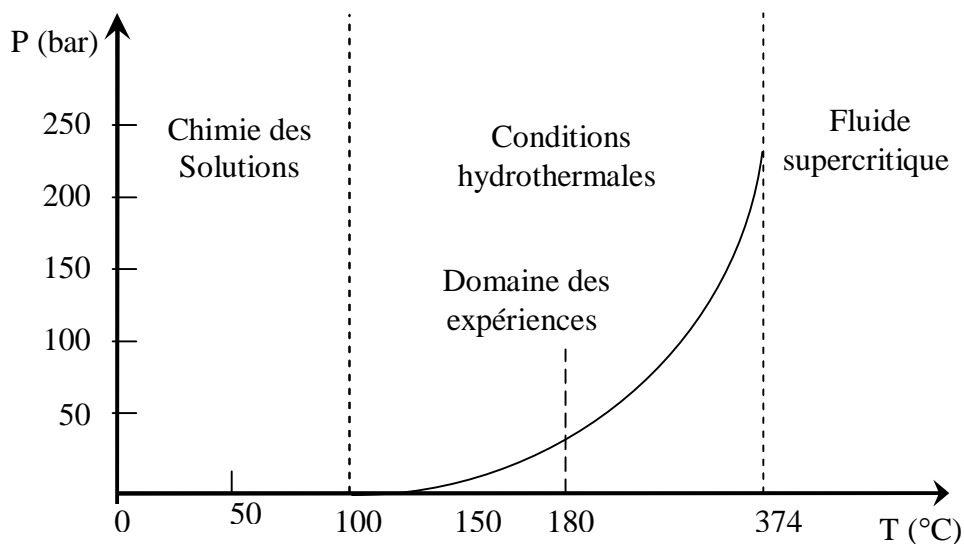


Figure 1: Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale

La synthèse par voie hydrothermale est la méthode la plus adéquate pour la préparation des phosphates métalliques et organométalliques.

Les phosphates que nous avons synthétisés ont été obtenus à une température de maintien de 180°C (sous pression d'environ 45 bars) pendant 3-4 jours suivie d'un refroidissement lent de 1°C/minute. Nous avons utilisé des autoclaves 23 ml Parr (figure 2) [1].

Nos solutions solides ont été synthétisées au laboratoire de Chimie douce et réactivité, Université de Rennes 1.

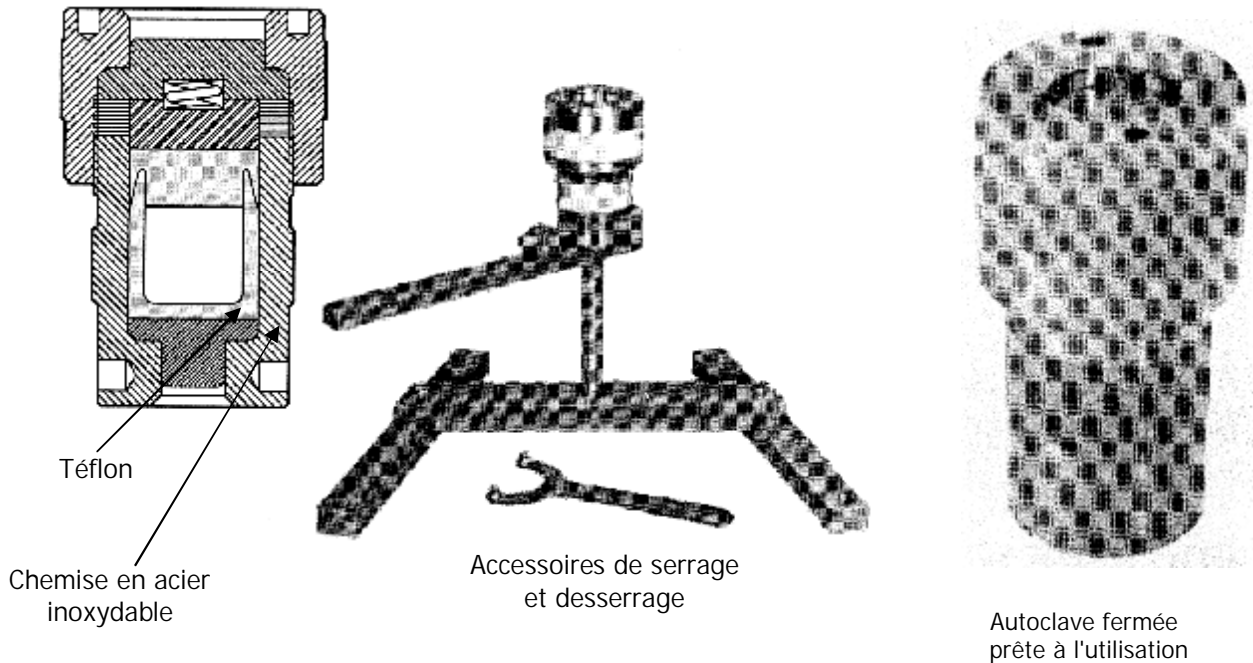


Figure 2: Autoclave Parr 4749 (23 ml) et accessoires

2- Spectrométrie à sélection d'énergie EDS :

Cette technique repose sur l'analyse de castaing qui permet de déterminer la concentration des éléments présents dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par l'échantillon bombardé par un faisceau d'électron focalisé à sa surface. L'émission de photons X résulte de la désexcitation de l'atome (passage d'un électron d'un niveau supérieur à un niveau inférieur) après bombardement par des électrons. Chaque photon émis a une énergie discrète caractéristique d'un atome donné. C'est pourquoi l'exploitation du spectre de raies obtenu à partir d'une cible inconnue permet après identification de chaque raie de caractériser les atomes contenus dans la cible. L'examen des échantillons par EDS a été effectué au moyen d'un microscope électronique JEOL JSM 6400, destiné à l'observation des échantillons et à l'analyse par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link Isis. Cette technique a été utilisée pour la détermination du rapport atomique molaire entre les éléments de transition et l'atome de phosphore dans les composés des phosphates des éléments de transition étudiés.

3- Diffraction des rayons X par monocristal :

Des cristaux propres et secs adéquats de dimensions 0,10 x 0,10 x 0,1-0,15 mm ont été sélectionnés à l'aide d'un microscope optique. La qualité du cristal garantie l'obtention d'une diffraction assez intense et d'atténuer au maximum les effets de l'absorption. Le cristal choisi est monté sur une tête goniométrique et au moindre soupçon de macle, il est rejeté.

L'enregistrement de données par un monocristal a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker APEX2 CCD (CCD : Charge Coupled Device) (figure 3) à détecteur bidimensionnel [2], muni d'un monochromateur en graphite et d'une anticathode en molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) implanté au Centre de Diffractométrie X » (CDIFX) de l'université de Rennes 1, sous la responsabilité de Dr Thierry Roisnel, ingénieur de recherche.

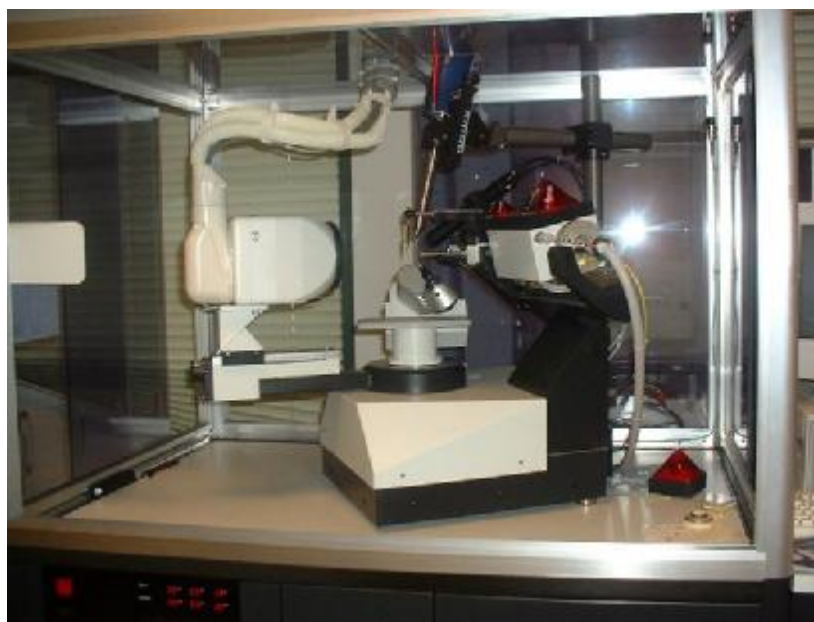


Figure 3: Diffractomètre automatique à quatre cercles Bruker APEX2 CCD

3-1 Enregistrement des données :

L'enregistrement des données se fait à l'aide d'un détecteur bidimensionnel en deux temps. Tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire à l'acquisition de données, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrement des données. Cette étape également permis d'ajuster le temps d'exposition, de telle manière que les réflexions les plus intenses soient à la limite de saturation du détecteur. Ensuite, différentes conditions d'oscillations (φ et/ou Ω) et positions du détecteur ont été appliquées afin de mesurer un ensemble de réflexions, atteignant idéalement 100% de l'espace accessible. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs

pixels successifs du CCD. L'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

3-2 Réduction des données et correction d'absorption :

L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du programme COLLECT [2]. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont ensuite été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK [3]. Le programme DENZO [3] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. Le fichier final contient la liste des intensités de réflexions avec leurs indices de Miller (hkl), les écart-types et les cosinus directeurs des faisceaux incident et diffracté par rapport au repère cristallographique. Lors de l'intégration des réflexions, une correction de Lorentz-polarisation a été appliquée. La majorité des corrections d'absorption, en se basant sur les dimensions du cristal, ont été réalisées à l'aide du programme ANALYTICAL [4]. Dans le cas où les faces du cristal n'étaient pas bien définies ou lorsque le cristal était trop petit, une correction d'absorption semi-empirique, MULTISCAN [4], a été appliquée.

3-3 Résolution structurale :

Les structures cristallines des composés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide des programmes SIR97 [6] et SHELXS-97 [7]. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques x,y,z , paramètres de déplacement isotropes (U_{iso}) ou anisotropes (U_{aniso}) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure $|F^2|$, à l'aide du programme SHELXL-97 [8]. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH [9] ou XHYDEX [10]. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX [11]. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide du programme Diamond 2.1b [12].

Les modèles structuraux obtenus ont été validés suivant les deux principaux facteurs d'accord suivants :

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

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

où $w = \frac{4 F_{obs}^2}{S^2(I) (p |F_{obs}|^2)^2}$ et $0,02 < P < 0,08$, $\sigma(I)$ est l'écart-type sur l'intensité observée.

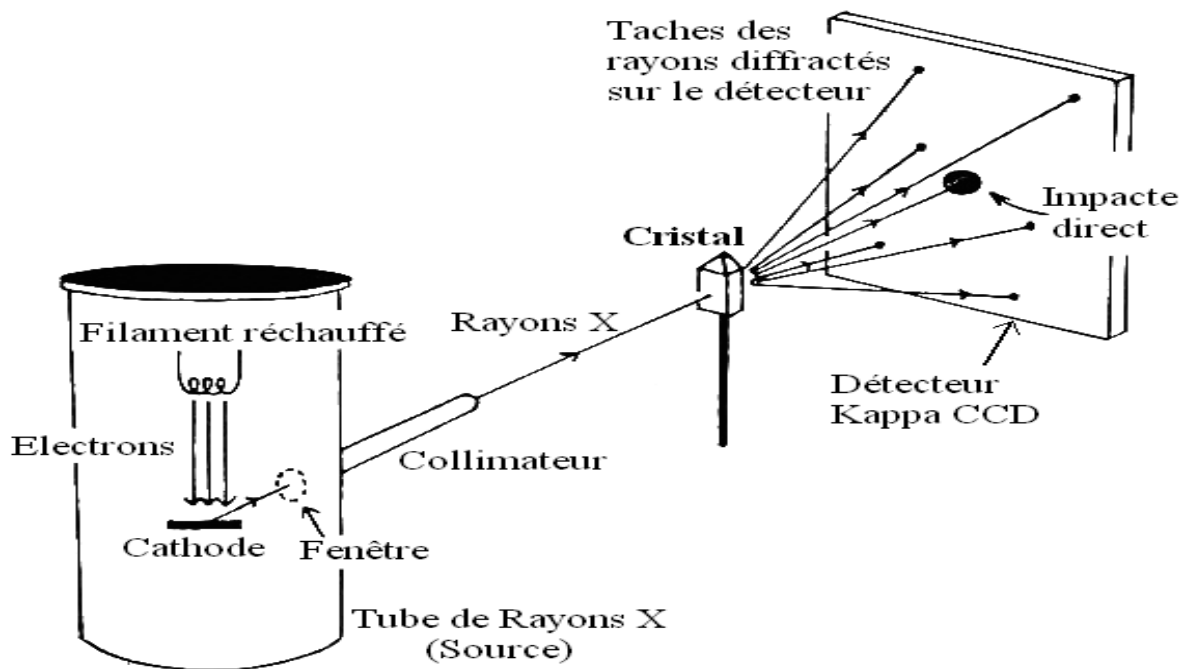


Figure 4: Schéma de diffraction des rayons X sur monocristal.

4- Diffraction des rayons X par la poudre :

Les techniques de la diffraction des rayons X ont été utilisées à des fins d'identification de phase ou d'indexation des diagrammes de poudre des phases pures.

La préparation des échantillons doit être soignée. Ainsi la poudre doit être finement broyée afin de minimiser les effets d'orientation préférentielle des cristallites.

En raison du nombre limité de données fournies par le diagramme de poudre, l'utilisation d'une radiation strictement monochromatique est une des conditions pour obtenir des données d'une haute précision et de haute résolution et réduire, ainsi, l'indétermination des composantes de Bragg recueillies. La haute résolution diminue l'importance de la fonction d'appareillage $g(x)$ mais reste, évidemment, sans effet sur le profil des raies $f(x)$ intrinsèque à l'échantillon. L'enregistrement des données doit être optimisé (pas et temps de comptage) pour une bonne statistique de comptage.

Consultation de la base de données PDF :

La consultation de la base de données PDF du JCPDS-ICDD (2005), permet de vérifier l'originalité de la structure. Ainsi, elle permet de rechercher l'existence d'un matériau possédant un diagramme de poudre similaire, pouvant suggérer un solide isotype et donc proposer un modèle structural.

L'analyse radiocristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre SIEMENS D500 opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano schématisée sur la figure 5. Les caractéristiques techniques de l'appareillage sont les suivants :

- § Un générateur alimente sous 1800 W (45 kV, 40 mA) un tube à rayons X à anticathode de cuivre. L'angle d'émergence du faisceau à la sortie du tube est de 6° .
- § La radiation $K\alpha_1$ du cuivre strictement monochromatique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) est sélectionnée au moyen d'un monochromateur courbe à cristal de germanium situé avant l'échantillon, à focalisation asymétrique (courte distance focale $a = 124 \text{ mm}$, longue distance focale $b = 216 \text{ mm}$).
- § L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de diamètre 401 mm.
- § Le détecteur est un compteur à scintillations muni d'un discriminateur d'impulsions. La fente d'analyse, d'ouverture généralement choisie égale à $0,05^\circ$, est placée à l'intersection du cercle goniométrique et du cercle de focalisation, point de convergence de tous les rayons diffractés. Le compteur tourne d'un angle 2θ lorsque l'échantillon exécute une rotation de θ .
- § Le diffractomètre est piloté à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT développé par la société SOCABIM [13].

Ce diffractomètre a permis l'acquisition des données de diffraction dans les conditions normales de pression et de température.

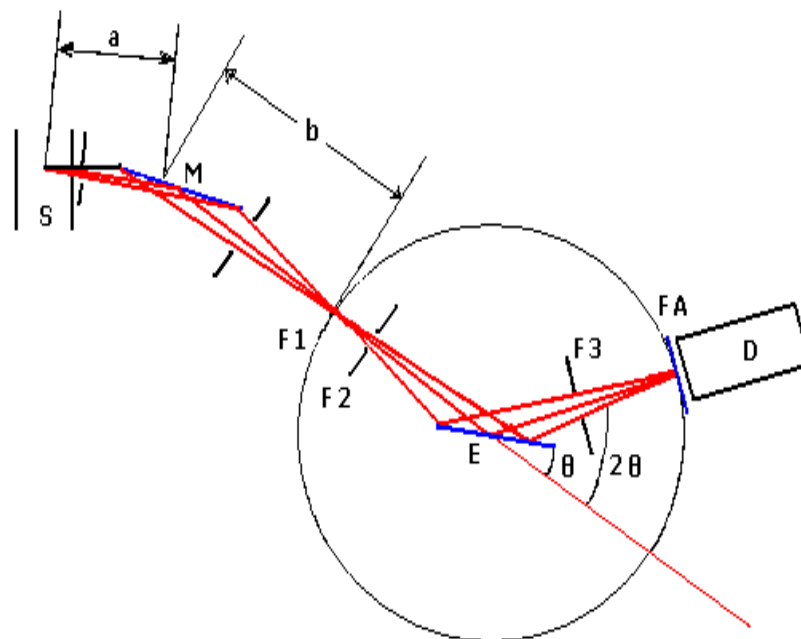


Figure 5: diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano en rayonnement monochromatique.

La fonction de résolution instrumentale représente la variation de la largeur à mi-hauteur (ou la largeur intégrale) de la fonction instrumentale $g(x)$, précédemment citée, en fonction de l'angle θ de Bragg. La variation de la largeur à mi-hauteur obtenue pour le diffractomètre ont été : $0,065^\circ$ (2θ) à $\sim 40^\circ$ (2θ) et le double à $\sim 130^\circ$ (2θ). Ces paramètres ont permis de qualifier l'appareil de haute résolution. De plus, l'erreur sur la position angulaire a été inférieur à $0,01^\circ$ (2θ) [14]. Enfin, il faut noter que la forme du profil de raie instrumental varie avec l'angle de diffraction. Les profils tendent vers une fonction Gaussienne aux faibles angles et vers une Lorentzienne aux grands angles, lorsque la dispersion du domaine spectral devient dominante [15].

5- Analyse thermique :

L'analyse thermique constitue un terme général pour désigner un ensemble de techniques ayant en commun le fait de permettre en fonction de la température d'évaluer des grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon.

L'étude de la décomposition thermique des phosphates mixte des éléments de transition représente une part importante de ce travail. En plus de l'analyse thermo diffractométrique, les deux techniques couplées ATG/ATD ont été utilisées.

Les mesures thermo gravimétriques ATG associées aux analyses thermiques différentielles ATS ont été réalisées au moyen d'une thermobalance (Mettler) sous atmosphère d'air. La vitesse de chauffage du four étant de $10^\circ/\text{min}$ avec une température maximale de chauffage limitée à 1000°C . Pour chaque échantillon analysé, une masse de 500 mg a été utilisée.

6- Spectroscopie IR :

Les spectres Infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre IR Perkin Elmer 577 dont la gamme de fréquence est comprise entre 4000 et 200 cm^{-1} et les enregistrements ont été effectués à température ambiante avec KBr comme référence. Des pastilles de 0,1g de masse, formées d'un mélange solide homogène de la substance à analyser (0,3%) et de KBr, ont été utilisées.

7- Magnétisme :

Les mesures de susceptibilité magnétiques ont été effectuées dans le domaine de température $5\text{-}300^\circ\text{K}$ en utilisant un magnétomètre de type SQUID MPMS-7 dans des champs magnétiques entre 2000 et 5000G. La famille de composé phosphate a été l'objet de mesures de la susceptibilité magnétique.

Références:

- 1- Sample Preparation Bombs, Parr Instrument Company, www.parrinst.com
- 2- Nonius, Kappa CCD Program Software, Nonius BV, Delft, The Netherlands (1998)
- 3- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods Enzymol.*, 276, 307
- 4- Alcock, N.W. (1970). *Cryst. Computing*, 271
- 5- Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.*, A51, 33
- 6- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M.C., Polidori G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.*, 27, 435
- 7- Sheldrick, G.M. SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Göttingen (1997)
- 8- Nardelli, M. (1999). *J. Appl. Cryst.*, 32, 563
- 9- Orpen, A. G. XHYDEX: A Program for Locating Hydride in Metal Complexes. School of Chemistry, University of Bristol, England. (1997)
- 10- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.*, 32, 837
- 11- Bergerhoff, G., Berndt M. & Brandenburg, K. (1996). *J. Res. Natl Inst. Stand. Technol.*, 101, 221
- 12- Bruker (2003), APEX2 (Version 1.0-5) et SAINT (Version 6.25). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 13- Louë, D. (1991). *Mater. Sci. Forum*, 17, 79
- 14- Louër, D. & Langford, J.I. (1988). *Appl. Cryst.*, 21, 430

Chapitre III

Etude structurale et magnétique de



Etude structurale et magnétique de



1- Synthèse:

Les solutions solides $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ (avec $x = 2.68, 4.37$ et 5.22) ont été synthétisées par voie hydrothermale à partir des chlorures de cobalt et de manganèse en milieu acide phosphorique (tableau.1). 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 une autoclave en acier inoxydable. Cette autoclave est chauffée dans une étuve à 180°C pendant 3 jours puis refroidie lentement ($1^\circ/\text{min}$) jusqu'à température ambiante. Ils se forment alors des cristaux violets claires transparents et une poudre violette dans une solution rose transparente. Après un pic up, nettoyage avec de l'eau bi-distillée et d'éthanol, les cristaux sont prêts à être analysés (figure 1).

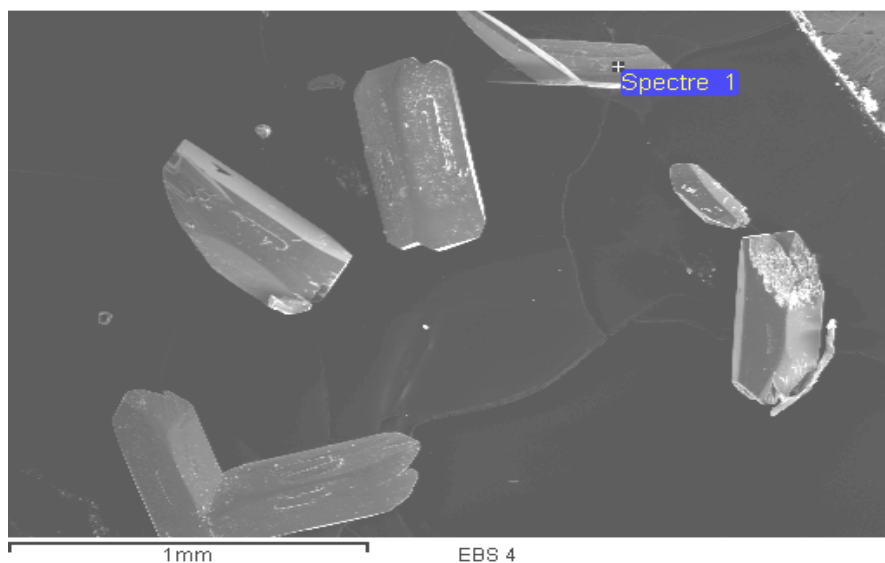


Figure 1: Image au Microscope optique des cristaux de la solution Solide $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ ($x = 2.68$)

| Type de solution solide | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | MnCl_2 | H_3PO_4 75% | H_2O |
|---|---|-----------------|-----------------------------|----------------------|
| Solution Solide (I) notée SS(I) ($x=2.68$) | 0.90g | 0.10g | 0.5ml | 7.0ml |
| Solution Solide (II) notée SS(II) ($x=4.37$) | 0.70g | 0.30g | 0.5ml | 7.0ml |
| Solution Solide (III) notée SS(III) ($x= 5.22$) | 0.50g | 0.50g | 0.5ml | 7.0ml |

Tableau 1: Composition du réactif réactionnel de la solution solide $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ (avec $x = 2.68, 4.37$ et 5.22)

Il faut noter que nous n'avons pas pu obtenir ni le composé $Mn_7(HPO_4)_4(PO_4)_2$ ni des composés $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$ très riches en Co ou en Mn en jouant sur le rapport Co/Mn des réactifs de départ.

2- Analyse élémentaire:

L'analyse élémentaires des solutions solides $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$ (avec $x = 2.68, 4.37$ et 5.22) montre l'existence des deux éléments de transition cobalt et manganèse en présence du phosphore et d'oxygène. Elle montre aussi une légère différence de composition des cristaux dans le même batch (tableau 2) (figure 2):

| | Solution solide (I) X = 2.68 | Solution solide (II) X = 4.37 | Solution solide (III) X = 5.22 |
|---------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Elément | % massique | % massique | % massique |
| O | 39.4 | 40.3 | 39.9 |
| P | 19.2 | 18.5 | 19.3 |
| Mn | 14.5 | 24.6 | 29.7 |
| Co | 26.9 | 16.6 | 11.1 |

Tableau 2: Résultat de l'analyse élémentaire des solutions solides $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$ étudiées.

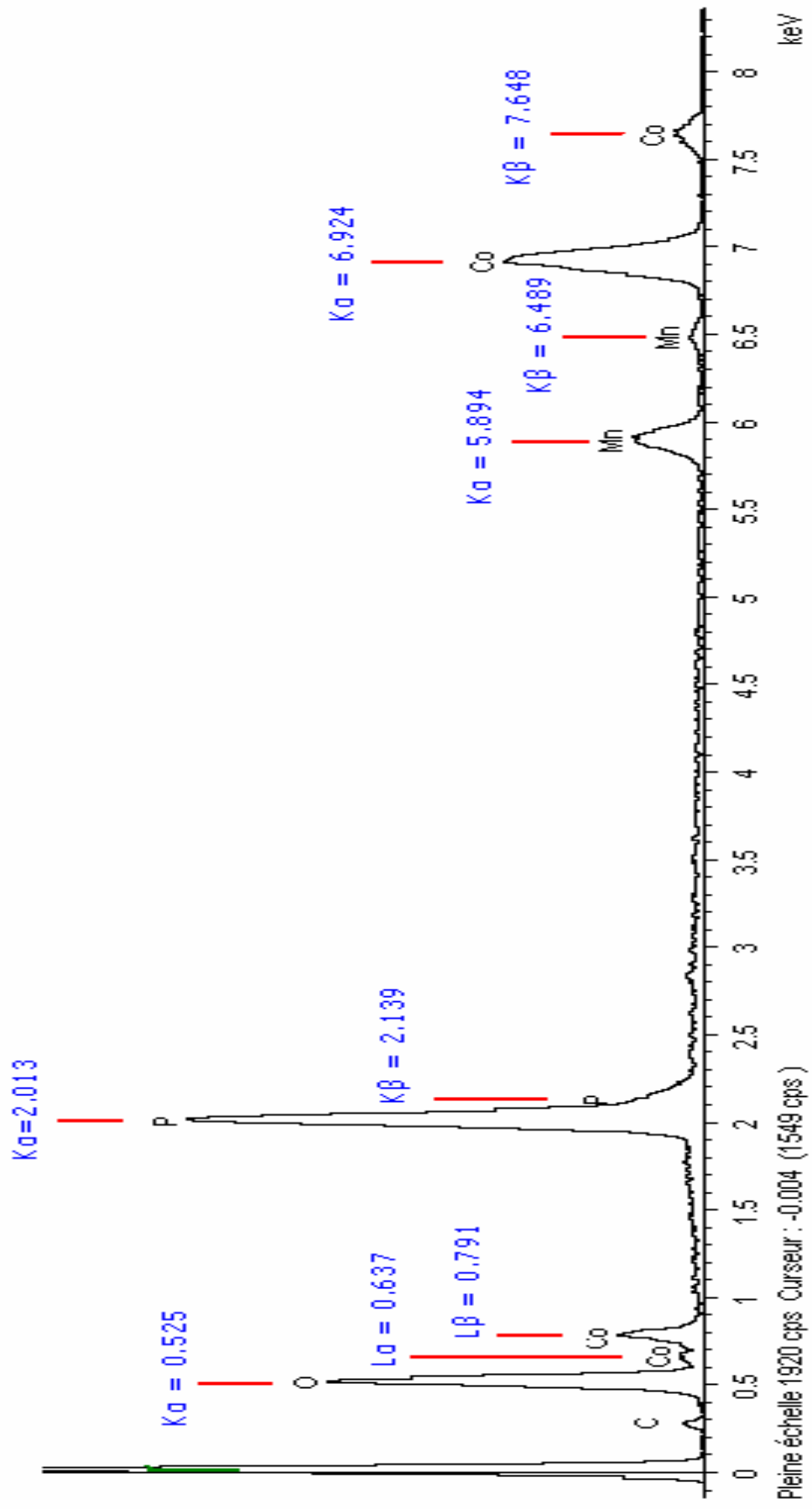


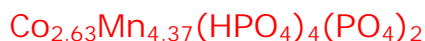
Figure 2: Diagramme de fluorescence X de la solution solide SS(I).

3- Etude structurale :

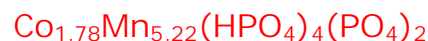
Les trois composés ont été étudiés par diffraction des rayons X :



Collection de données:
 Bruker APEXII CCD
 diffractomètre à détecteur plan
 Monochromateur: graphite
 Correction d'absorption: aucune
 Angle de balayage (°): 2.4 - 40.1
 Réflexions mesurées = 10685
 Réflexions indépendantes 5484
 Réflexions utilisées 4111/ $l > 2\sigma(l)$
 Mode de balayage : ω/ϕ
 $R_{\text{int}} = 0.022$
 $h = -11 \text{ " } 9$
 $k = -13 \text{ " } 14$
 $l = -16 \text{ " } 17$
 Affinement:
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$
 $wR(F^2) = 0.064$
 $S = 1.05$
 5484 réflexions
 Nombre de paramètre 171
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0676 P)^2 + 0.8077 P]$
 avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.06 \text{ e. } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.82 \text{ e. } \text{Å}^{-3}$
 Données cristallographiques
 Masse molaire 974.07
 Système cristallin Triclinique
 Groupe d'espace P-1
 $a (\text{Å}) = 6.5119(12)$
 $b (\text{Å}) = 7.9623(12)$
 $c (\text{Å}) = 9.5799(10)$
 $\alpha (\text{°}) = 104.428(3)$
 $\beta (\text{°}) = 109.180(1)$
 $\gamma (\text{°}) = 101.389(3)$
 $V (\text{Å}^3) = 432.64(11)$
 $Z = 2$
 $F_{000} = 469.6$
 $D_{\text{calc}} (\text{g/cm}^3) = 3,739$
 Radiation, $\lambda(\text{Å})$ Mo $K\alpha$, 0.71073
 Paramètres de maille 9895
 Dimensions du cristal
 0,10 x 0,1 x 0,1 mm
 Facteur d'absorption (mm^{-1}) 6.65
 Température (K) 293(2)



Collection de données:
 Bruker APEXII CCD diffractomètre
 à détecteur plan
 Monochromateur: graphite
 Correction d'absorption: aucune
 Angle de balayage (°): 2.2 - 40.0
 Réflexions mesurées = 10462
 Réflexions indépendantes 5532
 Réflexions utilisées 4587/ $l > 2\sigma(l)$
 Mode de balayage : ω/ϕ
 $R_{\text{int}} = 0.019$
 $h = -10 \text{ " } 13$
 $k = -12 \text{ " } 12$
 $l = -12 \text{ " } 15$
 Affinement:
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.023$
 $wR(F^2) = 0.052$
 $S = 1.10$
 5348 réflexions
 Nombre de paramètre 182
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0676 P)^2 + 0.8077 P]$
 avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.003$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.09 \text{ e. } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.80 \text{ e. } \text{Å}^{-3}$
 Données cristallographiques
 Masse molaire 969.10
 Système cristallin Triclinique
 Groupe d'espace P-1
 $a (\text{Å}) = 6.4993(11)$
 $b (\text{Å}) = 7.9511(12)$
 $c (\text{Å}) = 9.5587(12)$
 $\alpha (\text{°}) = 104.236(3)$
 $\beta (\text{°}) = 109.232(2)$
 $\gamma (\text{°}) = 101.377(3)$
 $V (\text{Å}^3) = 441.62(12)$
 $Z = 2$
 $F_{000} = 519.5$
 $D_{\text{calc}} (\text{g/cm}^3) = 3,64$
 Radiation, $\lambda(\text{Å})$ Mo $K\alpha$, 0.71073
 Paramètres de maille 9991
 Dimensions du cristal
 0,2 x 0,1 x 0,15 mm
 Facteur d'absorption (mm^{-1}) 6.63
 Température (K) 293(2)



Collection de données:
 Bruker APEXII CCD
 diffractomètre à détecteur plan
 Monochromateur: graphite
 Correction d'absorption: aucune
 Angle de balayage (°): 2.1– 42.3
 Réflexions mesurées = 11325
 Réflexions indépendantes 5597
 Réflexions utilisées 4987/ $l > 2\sigma(l)$
 Mode de balayage : ω/ϕ
 $R_{\text{int}} = 0.024$
 $h = -10 \text{ " } 11$
 $k = -14 \text{ " } 14$
 $l = -15 \text{ " } 16$
 Affinement:
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.024$
 $wR(F^2) = 0.059$
 $S = 1.06$
 5826 réflexions
 Nombre de paramètre 179
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0676 P)^2 + 0.8077 P]$
 avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.003$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.11 \text{ e. } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.84 \text{ e. } \text{Å}^{-3}$
 Données cristallographiques
 Masse molaire 965.70
 Système cristallin Triclinique
 Groupe d'espace P-1
 $a (\text{Å}) = 6.4871(12)$
 $b (\text{Å}) = 7.9504(12)$
 $c (\text{Å}) = 9.5446(12)$
 $\alpha (\text{°}) = 104.337(3)$
 $\beta (\text{°}) = 109.312(1)$
 $\gamma (\text{°}) = 101.299(2)$
 $V (\text{Å}^3) = 449.34(12)$
 $Z = 2$
 $F_{000} = 526.1$
 $D_{\text{calc}} (\text{g/cm}^3) = 3,57$
 Radiation, $\lambda(\text{Å})$ Mo $K\alpha$, 0.71073
 Paramètres de maille 9819
 Dimensions du cristal
 0,10 x 0,1 x 0,1 mm
 Facteur d'absorption (mm^{-1}) 6.62
 Température (K) 293(2)

$\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$

Positions atomiques:

| Atomes | x | y | z | Occupation |
|--------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Co3 | 0.38449(3) | 0.45668(3) | 0.109265(2) | 0.7965(12) |
| Mn3 | 0.38449(3) | 0.45668(3) | 0.109265(2) | 0.204(12) |
| Co1 | 0.05082(4) | 0.71421(3) | 0.51524(2) | 0.729(12) |
| Mn1 | 0.05082(4) | 0.71421(3) | 0.51524(2) | 0.271(12) |
| Co2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.418(16) |
| Mn2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.582(16) |
| Co4 | 0.28343(4) | 0.81332(3) | 0.28480(3) | 0.424(12) |
| Mn4 | 0.28343(4) | 0.81332(3) | 0.28480(3) | 0.576(12) |
| P1 | 0.22577(6) | 0.14388(5) | -0.22339(4) | |
| P2 | 0.41114(6) | 1.23356(5) | 0.37360(5) | |
| O4 | 0.22221(19) | 0.18779(14) | -0.05752(13) | |
| O2 | 0.44797(18) | 0.24541(14) | -0.22778(13) | |
| O6 | 0.48017(2) | 1.38550(15) | 0.31163(14) | |
| O7 | 0.27261(19) | 1.29718(16) | 0.47367(14) | |
| O5 | 0.61929(19) | 1.20780(16) | 0.48908(14) | |
| O3 | 0.20642(2) | -0.06486(14) | -0.27465(13) | |
| O8 | 0.26319(19) | 1.05504(14) | 0.24010(13) | |
| O10 | 0.12308(18) | 0.53885(14) | 0.16495(13) | |
| O9 | -0.30343(17) | 0.46328(14) | 0.08719(13) | |
| O11 | -0.05564(19) | 0.45695(14) | 0.34663(12) | |
| O12 | -0.1130(2) | 0.21731(14) | 0.09879(14) | |
| O1 | 0.01773(19) | 0.16985(14) | -0.33822(13) | |
| H1P | 0.184(5) | -0.105(4) | -0.205(3) | |
| H2P | 0.341(5) | 1.401(2) | 0.545(3) | |

Distances interatomiques (Å):

| | | | |
|-----------------------|-------------|---------------------|-------------|
| M1—O11 | 2.0833 (11) | M4—O10 | 2.0604 (11) |
| M1—O3 ⁱ | 2.0890 (11) | M4—O8 | 2.0926 (12) |
| M1—O1 ⁱⁱ | 2.0911 (11) | M4—O2 ^{ix} | 2.0976 (11) |
| M1—O11 ⁱⁱⁱ | 2.1208 (11) | M4—O5 ^v | 2.1081 (12) |
| M1—O7 ^{iv} | 2.1288 (12) | M4—O1 ⁱⁱ | 2.2034 (12) |
| M1—O5 ^v | 2.1322 (12) | P1—O1 | 1.5274 (12) |
| M2—O12 | 2.1390 (11) | P1—O2 | 1.5310 (11) |
| M2—O12 ^{vi} | 2.1390 (11) | P1—O4 | 1.5486 (11) |
| M2—O4 ^{vi} | 2.1710 (11) | P1—O3 | 1.5777 (11) |
| M2—O4 | 2.1710 (11) | P2—O8 | 1.5257 (12) |
| M2—O8 ^{vii} | 2.2430 (12) | P2—O6 | 1.5285 (12) |
| M2—O8 ⁱⁱ | 2.2430 (12) | P2—O5 | 1.5300 (12) |
| M3—O9 ⁱⁱ | 2.0748 (11) | P2—O7 | 1.5799 (12) |
| M3—O6 ^{vii} | 2.0882 (12) | P3—O9 | 1.5298 (11) |
| M3—O9 ^{viii} | 2.1032 (11) | P3—O11 | 1.5400 (11) |
| M3—O10 | 2.1149 (11) | P3—O10 | 1.5445 (11) |
| M3—O4 | 2.1320 (11) | P3—O12 | 1.5512 (11) |
| M3—O2 ^{ix} | 2.2199 (11) | | |

Liaisons Hydrogène:

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|---------------------------|---------|-----------|------------|-------------|
| O3-H1P...O12 ^x | 0.85(3) | 1.63(3) | 2.4663(18) | 169(3) |
| O7-H2P...O6 ^{xi} | 0.85(2) | 1.77(2) | 2.6143(18) | 172(3) |

$\text{Co}_{2.63}\text{Mn}_{4.37}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$

Positions atomiques:

| Atomes | x | y | z | Occupation |
|--------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Co3 | 0.38315(4) | 0.45721(3) | 0.11003(2) | 0.438(14) |
| Mn3 | 0.38315(4) | 0.45721(3) | 0.11003(2) | 0.562(14) |
| Co1 | 0.05113(4) | 0.70762(5) | 0.51323(2) | 0.401(14) |
| Mn1 | 0.05113(4) | 0.70762(5) | 0.51323(2) | 0.599(14) |
| Co2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.436(16) |
| Mn2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.564(16) |
| Co4 | 0.29132(3) | 0.80351(3) | 0.29054(4) | 0.258(14) |
| Mn4 | 0.29132(3) | 0.80351(3) | 0.29054(4) | 0.742(14) |
| P1 | 0.22564(6) | 0.14224(5) | -0.23124(4) | |
| P2 | 0.40995(6) | 1.23084(5) | 0.38062(5) | |
| O4 | 0.23002(18) | 0.19011(14) | -0.05712(11) | |
| O2 | 0.44521(16) | 0.24538(14) | -0.22512(11) | |
| O6 | 0.48132(16) | 1.38462(15) | 0.32425(14) | |
| O7 | 0.26922(15) | 1.30124(17) | 0.47297(14) | |
| O5 | 0.62012(16) | 1.21056(17) | 0.49012(15) | |
| O3 | 0.21221(12) | -0.07121(14) | -0.28012(13) | |
| O8 | 0.26219(19) | 1.06072(14) | 0.24125(12) | |
| O10 | 0.12104(18) | 0.53284(14) | 0.16385(12) | |
| O9 | -0.31005(17) | 0.46158(14) | 0.09115(13) | |
| O11 | -0.05486(17) | 0.45723(14) | 0.34729(15) | |
| O12 | -0.12541(12) | 0.21816(14) | 0.09912(14) | |
| O1 | 0.01924(17) | 0.17235(14) | -0.33246(17) | |
| H1P | 0.179(5) | -0.110(4) | -0.212(3) | |
| H2P | 0.352(5) | 1.412(2) | 0.552(3) | |

Distances interatomiques (Å):

| | | | |
|-----------------------|-------------|---------------------|-------------|
| M1—O11 | 2.0912 (12) | M4—O10 | 2.0724 (11) |
| M1—O3 ⁱ | 2.1021 (12) | M4—O8 | 2.1045 (12) |
| M1—O1 ⁱⁱ | 2.0954 (11) | M4—O2 ^{ix} | 2.1046 (11) |
| M1—O11 ⁱⁱⁱ | 2.1342 (11) | M4—O5 ^v | 2.1121 (12) |
| M1—O7 ^{iv} | 2.1183 (12) | M4—O1 ⁱⁱ | 2.2156 (12) |
| M1—O5 ^v | 2.1421 (12) | P1—O1 | 1.5421 (12) |
| M2—O12 | 2.1460 (12) | P1—O2 | 1.5723 (12) |
| M2—O12 ^{vi} | 2.1460 (11) | P1—O4 | 1.5245 (11) |
| M2—O4 ^{vi} | 2.1890 (12) | P1—O3 | 1.5811 (11) |
| M2—O4 | 2.1890 (12) | P2—O8 | 1.5242 (12) |
| M2—O8 ^{vii} | 2.2670 (12) | P2—O6 | 1.5352 (14) |
| M2—O8 ⁱⁱ | 2.2670 (12) | P2—O5 | 1.5421 (14) |
| M3—O9 ⁱⁱ | 2.0857 (11) | P2—O7 | 1.5887 (12) |
| M3—O6 ^{vii} | 2.0842 (12) | P3—O9 | 1.5692 (12) |
| M3—O9 ^{viii} | 2.1090 (11) | P3—O11 | 1.5415 (12) |
| M3—O10 | 2.1098 (12) | P3—O10 | 1.5325 (12) |
| M3—O4 | 2.1420 (12) | P3—O12 | 1.5518 (12) |
| M3—O2 ^{ix} | 2.2221 (12) | | |

Liaisons Hydrogène:

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|---------------------------|---------|-----------|------------|-------------|
| O3-H1P...O12 ^x | 0.86(3) | 1.62(3) | 2.4714(18) | 170(3) |
| O7-H2P...O6 ^{xi} | 0.85(2) | 1.75(2) | 2.5957(18) | 173(3) |

$\text{Co}_{1.78}\text{Mn}_{5.22}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$

Positions atomiques:

| Atomes | x | y | z | Occupation |
|--------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Co3 | 0.39116(4) | 0.45671(3) | 0.10746(4) | 0.236(14) |
| Mn3 | 0.39116(4) | 0.45671(3) | 0.10746(4) | 0.764(14) |
| Co1 | 0.05124(2) | 0.71421(3) | 0.52021(3) | 0.288(14) |
| Mn1 | 0.05124(2) | 0.71421(3) | 0.52021(3) | 0.712(14) |
| Co2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.336(16) |
| Mn2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.664(16) |
| Co4 | 0.28128(2) | 0.82158(3) | 0.28135(4) | 0.198(14) |
| Mn4 | 0.28128(2) | 0.82158(3) | 0.28135(4) | 0.802(14) |
| P1 | 0.21935(6) | 0.14222(5) | -0.21986(4) | |
| P2 | 0.41071(6) | 1.24124(5) | 0.38012(5) | |
| O4 | 0.23275(19) | 0.19116(14) | -0.05354(13) | |
| O2 | 0.45034(18) | 0.25112(14) | -0.27278(13) | |
| O6 | 0.47478(2) | 1.38498(15) | 0.32135(14) | |
| O7 | 0.27051(19) | 1.28247(16) | 0.48004(14) | |
| O5 | 0.61988(19) | 1.21245(16) | 0.49054(14) | |
| O3 | 0.21100(2) | -0.07015(14) | -0.27421(13) | |
| O8 | 0.26121(19) | 1.06115(14) | 0.24162(13) | |
| O10 | 0.13128(18) | 0.52997(14) | 0.16735(13) | |
| O9 | -0.30754(17) | 0.47065(14) | 0.08754(13) | |
| O11 | -0.05556(19) | 0.45265(14) | 0.35323(12) | |
| O12 | -0.10879(2) | 0.21824(14) | 0.09924(14) | |
| O1 | 0.01915(19) | 0.17031(14) | -0.34184(13) | |
| H1P | 0.198(5) | -0.110(4) | -0.215(3) | |
| H2P | 0.357(5) | 1.418(2) | 0.537(3) | |

Distances interatomiques (Å):

| | | | |
|-----------------------|-------------|---------------------|-------------|
| M1—O11 | 2.0914 (12) | M4—O10 | 2.1087 (12) |
| M1—O3 ⁱ | 2.1412 (12) | M4—O8 | 2.0936 (13) |
| M1—O1 ⁱⁱ | 2.1021 (12) | M4—O2 ^{ix} | 2.1142 (11) |
| M1—O11 ⁱⁱⁱ | 2.1126 (12) | M4—O5 ^v | 2.0988 (14) |
| M1—O7 ^{iv} | 2.0188 (12) | M4—O1 ⁱⁱ | 2.2154 (14) |
| M1—O5 ^v | 2.1222 (12) | P1—O1 | 1.5725 (12) |
| M2—O12 | 2.1312 (13) | P1—O2 | 1.5451 (11) |
| M2—O12 ^{vi} | 2.1312 (13) | P1—O4 | 1.5258 (11) |
| M2—O4 ^{vi} | 2.1789 (13) | P1—O3 | 1.5823 (11) |
| M2—O4 | 2.1789 (12) | P2—O8 | 1.5223 (12) |
| M2—O8 ^{vii} | 2.2531 (12) | P2—O6 | 1.5546 (12) |
| M2—O8 ⁱⁱ | 2.2531 (12) | P2—O5 | 1.5584 (11) |
| M3—O9 ⁱⁱ | 2.0821 (11) | P2—O7 | 1.5788 (12) |
| M3—O6 ^{vii} | 2.1142 (12) | P3—O9 | 1.5232 (11) |
| M3—O9 ^{viii} | 2.1421 (11) | P3—O11 | 1.5454 (13) |
| M3—O10 | 2.1358 (12) | P3—O10 | 1.5345 (11) |
| M3—O4 | 2.1294 (11) | P3—O12 | 1.5575 (11) |
| M3—O2 ^{ix} | 2.2284 (11) | | |

Liaisons Hydrogène:

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | D-H...A (°) |
|---------------------------|---------|-----------|------------|-------------|
| O3-H1P...O12 ^x | 0.83(2) | 1.64(3) | 2.4616(16) | 170(4) |
| O7-H2P...O6 ^{xi} | 0.84(2) | 1.76(3) | 2.5968(16) | 174(4) |

Codes de symétrie :

(i) $x; y+1; z+1$

(iii) $-x; -y+1; -z + 1$

(v) $-x+1; -y+2; -z+1$

(vii) $x; y-1; z$

(ix) $-x+1; -y+1; -z$

(xi) $x, y-1, z-1$

(xiii) $-x, -y, -z$

(ii) $-x; -y+1; -z$

(iv) $-x; -y+2; -z+1$

(vi) $-x; -y; -z$

(viii) $x+1; y; z$

(x) $x, y+1, z$

(xii) $x-1, y, z$

(xiv) $-x+1, -y+3, -z+1$

Les solutions solides $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ (avec $x = 2.68, 4.37$ et 5.22) présentent une structure tridimensionnelle constituée de polyèdres PO_4 , MO_5 et MO_6 liés entre eux par les arêtes et les sommets dans les trois directions de l'espace (figures 3 et 4). Elles cristallisent dans la structure type $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ [1] et sont isotypes à $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ [2-4] et appartiennent au système triclinique de symétrie P-1. L'unité asymétrique est représentée dans les figures 5 et 6.

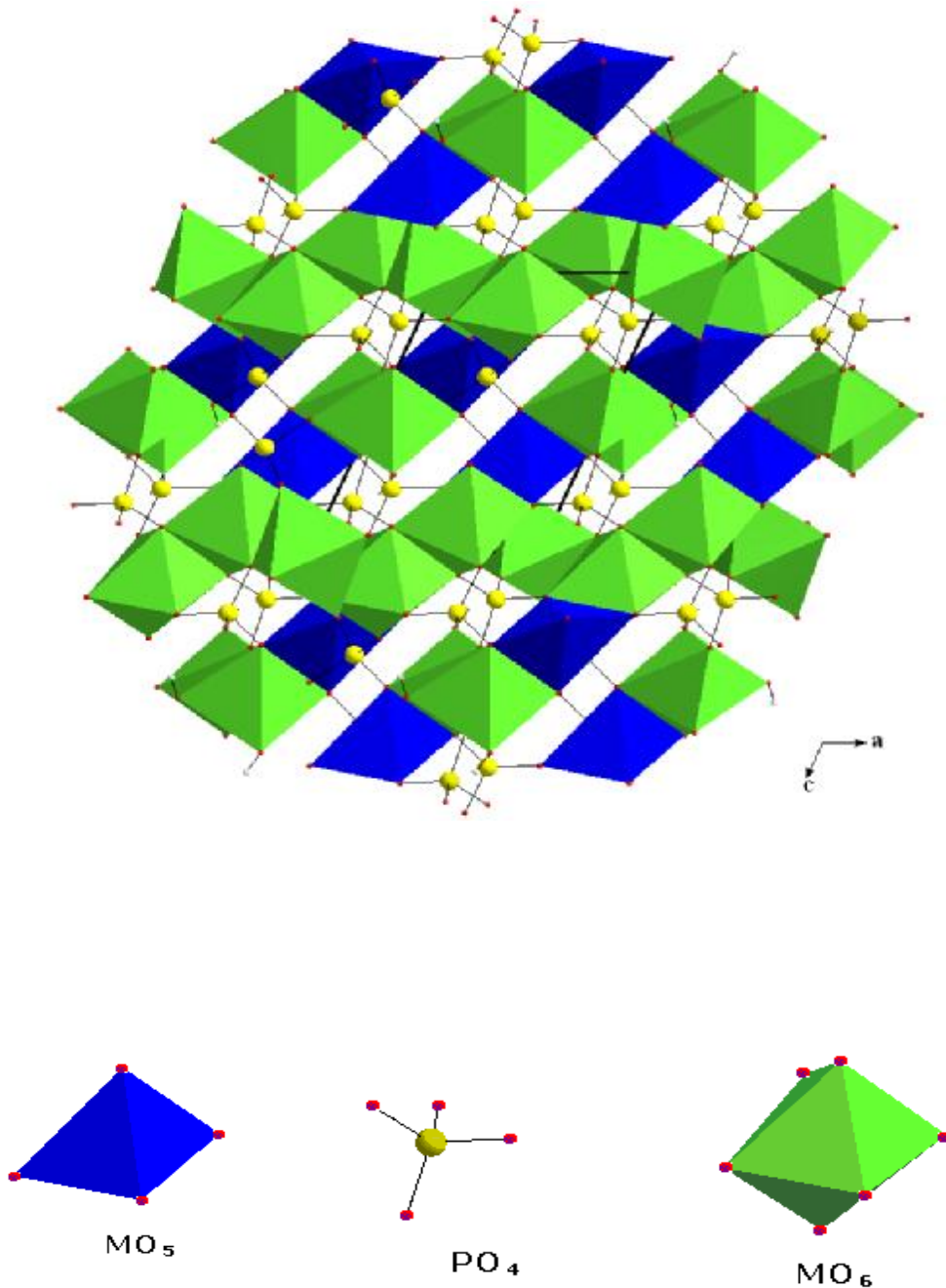


Figure 3: Architecture en 3D de la solution solide $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. (vue selon l'axe b)

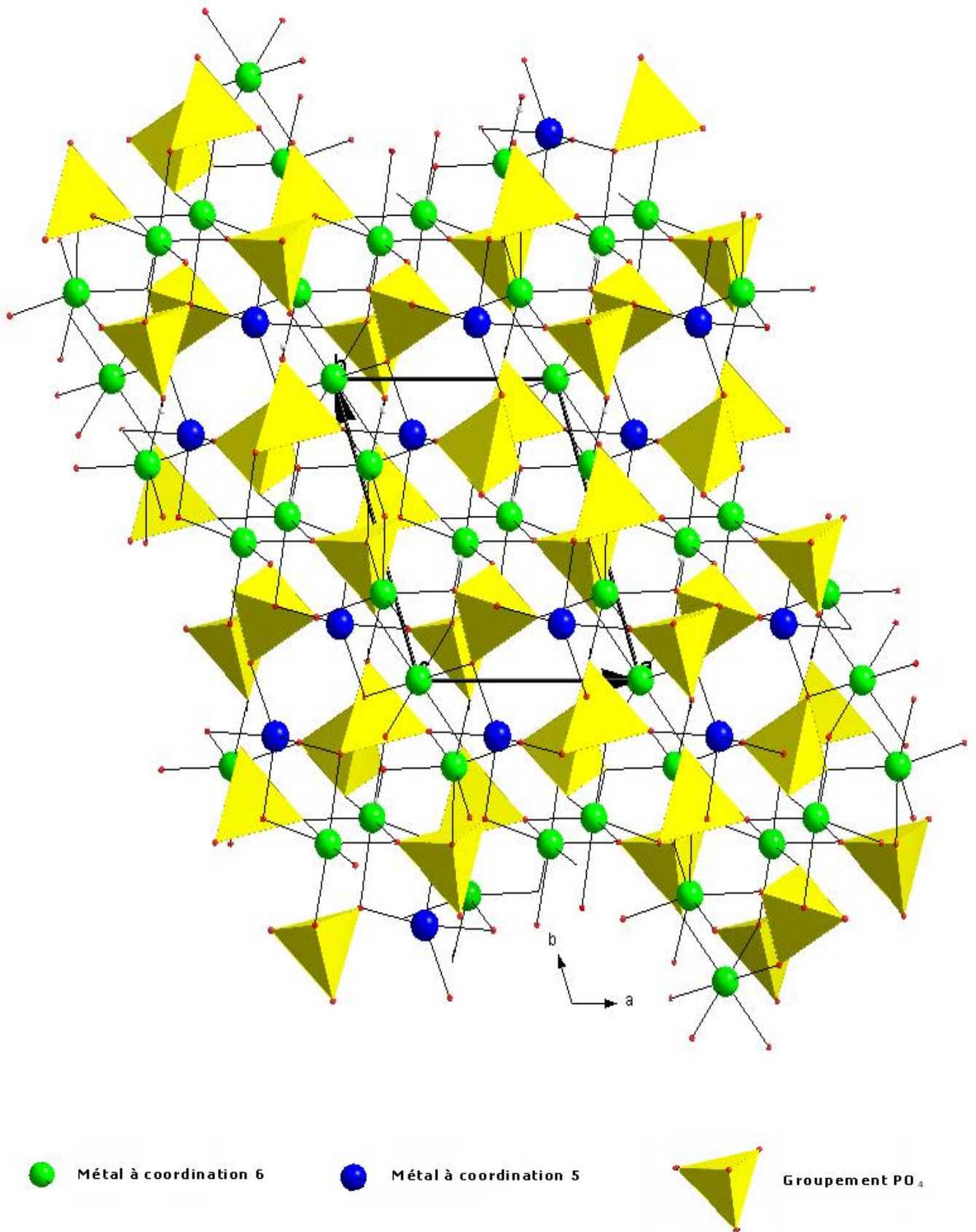


Figure 4: Architecture en 3D de la solution solide $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$ (vue selon l'axe c)

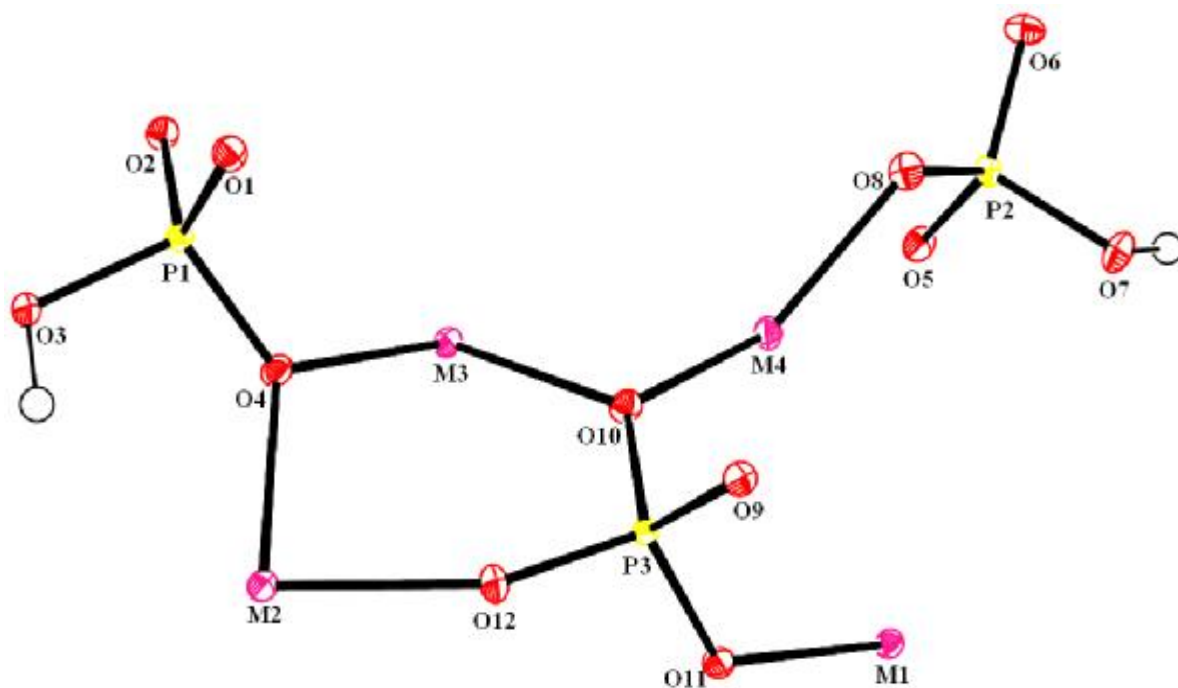


Figure 5: L'unité asymétrique de la solution solide $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$

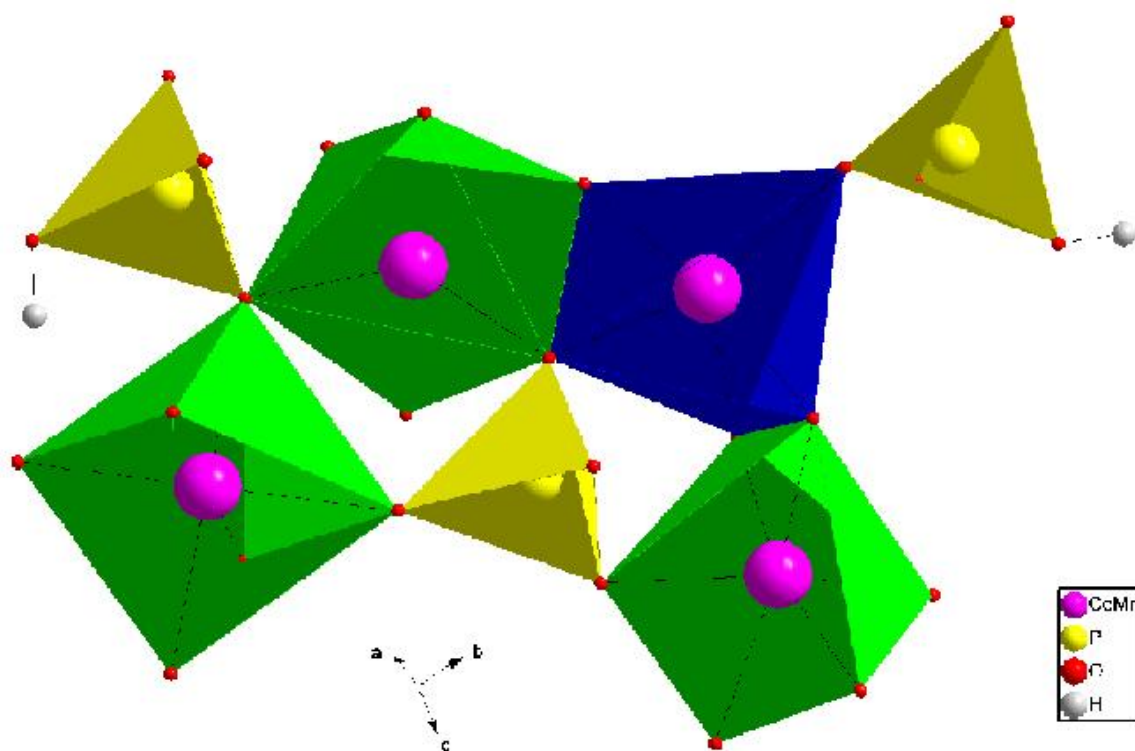


Figure 6: L'unité asymétrique de la solution solide $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$: enchainement des polyèdres MO_6 , MO_5 et PO_4

La maille élémentaire contient deux unités asymétriques avec quatre positions métalliques chacune. La position métallique M2 est localisée au centre d'inversion et possède un environnement octaédrique légèrement distordu, alors que M1 et M3 sont en positions générales et présentent des environnements octaédriques plus distordus (figure 7). Le site métallique M4 est entouré par cinq atomes d'oxygène et présente un environnement bipyramidal trigonal irrégulier (figure 8).

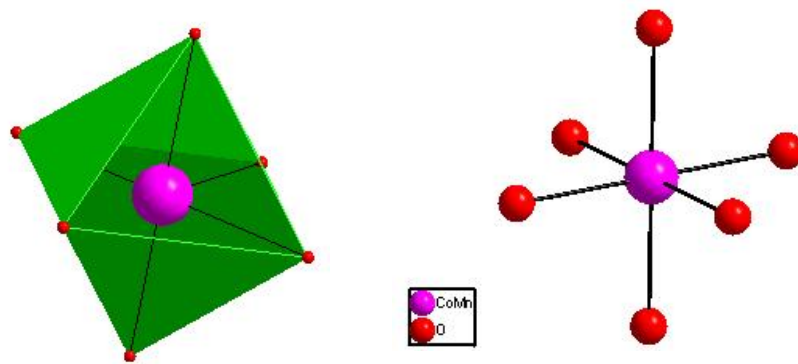


Figure 7: Environnement octaédrique des sites M1, M2 et M3 dans le composé $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$.

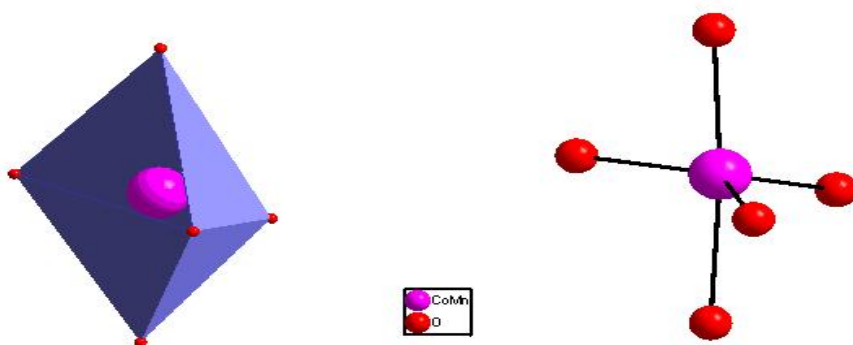


Figure 8: Environnement bipyramidal trigonal irrégulier du site M4 dans le composé $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$.

Le tableau 3 donne les longueurs de liaisons M-O en (Å) pour les quatre sites dans les trois solutions solides :

| Site | M1 | | M2 | | M3 | | M4 | |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | M-O min | M-O max | M-O min | M-O max | M-O min | M-O max | M-O min | M-O max |
| SS(I) (X=2.68) | 2.0833 | 2.1322 | 2.1390 | 2.2430 | 2.0748 | 2.2199 | 2.0604 | 2.2034 |
| SS(II) (X=4.37) | 2.0912 | 2.1421 | 2.1460 | 2.2670 | 2.0857 | 2.2211 | 2.0724 | 2.2156 |
| SS(III) (X=5.22) | 2.0188 | 2.1412 | 2.1312 | 2.2531 | 2.1142 | 2.2284 | 2.0936 | 2.2154 |

Tableau 3 : Limites des longueurs des liaisons M-O dans les solutions solides $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$ (avec $x = 2.68, 4.37$ et 5.22).

Chacune de ces quatre positions est occupée par les deux éléments Co et Mn (tableau 4).

| | Site1 | | Site2 | | Site3 | | Site4 | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Co | Mn | Co | Mn | Co | Mn | Co | Mn |
| SS(I) (X=2.68) | 0.729 | 0.271 | 0.418 | 0.582 | 0.796 | 0.204 | 0.424 | 0.576 |
| SS(II) (X=4.37) | 0.401 | 0.599 | 0.436 | 0.564 | 0.438 | 0.562 | 0.258 | 0.742 |
| SS(III) (X=5.22) | 0.288 | 0.712 | 0.336 | 0.664 | 0.236 | 0.764 | 0.198 | 0.802 |

Tableau 4: Taux d'occupation des sites métalliques par Co et Mn dans les trois solutions solides.

Les groupements PO_4 sont légèrement déformés par rapport à la géométrie tétraédrique idéale (figure 9) et les liaisons P-O sont entre 1.5298(11) Å et 1.5512(11) Å pour la SS(I), 1.5242(12) Å et 1.5723(12) Å pour la SS(II), et 1.5223(12) Å et 1.5727(11) Å pour la SS(III) sont aussi en bon accord avec ceux des composés des phosphates des métaux divalents [5,9].

Les deux groupements HPO_4 montrent une élongation de la liaison P-O (figure 10). Elle est de 1.5777(11) Å pour P1-O3 et 1.5799(12) Å pour P2-O7 dans la SS(I), de 1.5811(11) Å pour P1-O3 et 1.5887(12) Å pour P2-O7 dans la SS(II) et enfin de 1.5823(11) Å pour P1-O3 et 1.5788(12) Å

pour P2-O7 dans la SS(III). Ces distances sont caractéristiques des groupements phosphates acides P-OH et confirme la localisation des atomes d'hydrogène.

Les longueurs des liaisons hydrogènes P-O...H sont comprises entre 1.62(3) Å et Å 1.77(2). Elles consolident le réseau cristallin.

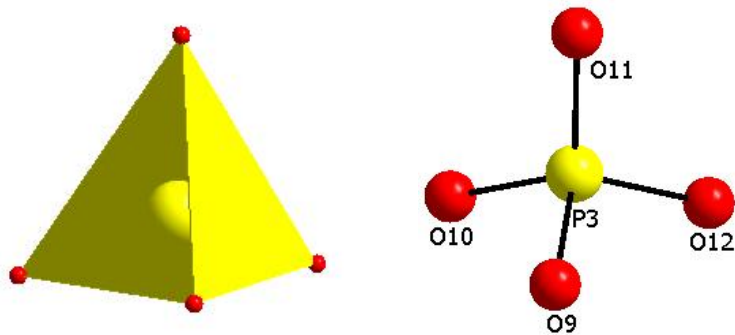


Figure 9: Environnement tétraédrique de P3 dans le groupement PO4 de la solution solide $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$.

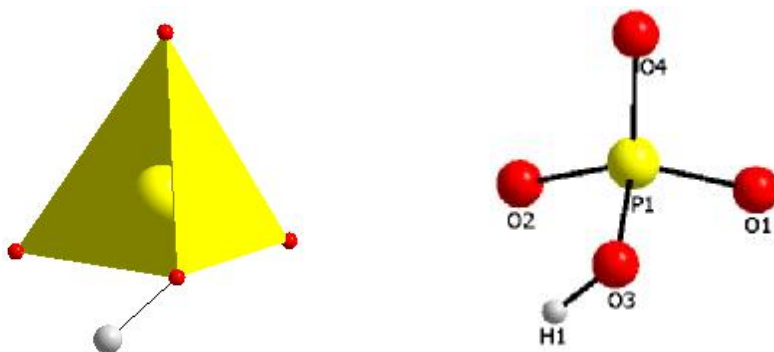


Figure 10: Environnement tétraédrique de P1 dans le groupement acide HPO4 de la solution solide $Co_{7-x}Mn_x(HPO_4)_4(PO_4)_2$.

Les données cristallographiques des trois solutions sont regroupées dans le tableau suivant :

| | $\text{Co}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ [4] | $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}$ $(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ | $\text{Co}_{2.63}\text{Mn}_{4.37}$ $(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ | $\text{Co}_{1.78}\text{Mn}_{5.22}$ $(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ | $\text{Mn}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ [2] |
|--------------------|---|---|---|---|---|
| $V (\text{\AA}^3)$ | 421 | 432.64(11) | 441.62 | 449.34(12) | 453.0 |
| $c (\text{\AA})$ | 9.480 | 9.5799 | 9.6387 | 9.686 | 9.792 |
| $b (\text{\AA})$ | 7.871 | 7.9623 | 7.9511 | 7.984 | 8.078 |
| $a (\text{\AA})$ | 6.466 | 6.5119 | 6.566 | 6.587 | 6.608 |
| densité | 3.884 | 3.739 | 3.64 | 3,568 | 3.50 |
| $\alpha (^\circ)$ | 104.29(2) | 104.428(3) | 104.236(3) | 104.337(3) | 67.76(12) |
| $\beta (^\circ)$ | 101.35(3) | 109.180(1) | 109.232(2) | 109.312(1) | 69.80(11) |
| $\gamma (^\circ)$ | 109.10(3) | 101.389(3) | 101.377(3) | 101.299(2) | 78.59(10) |

Tableau 5: Données cristallographiques des trois solutions solides $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ étudiées.

Le tableau 5 montre que les paramètres linéaires a, b ainsi que le volume de la maille augmente lorsque on substitue le cobalt par le manganèse, et sont inférieurs à ceux du composé $\text{Mn}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ [2] et supérieurs à ceux du composé $\text{Co}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ [4]. Par contre pour les densités c'est l'inverse qui est constaté (figure 11).

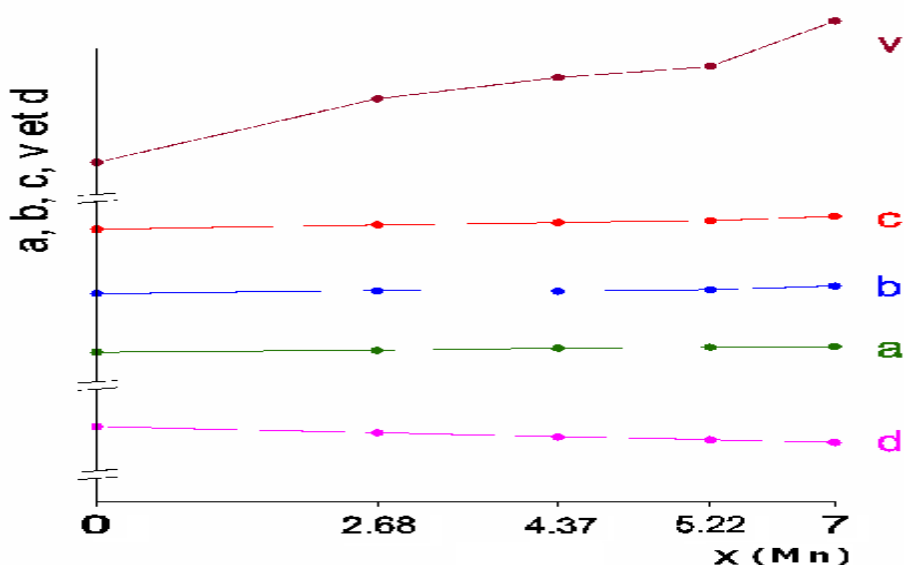


Figure 11: Variation des paramètres de maille en fonction de la teneur x en Mn dans la solution solide $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Les données complètes de la diffraction des rayons X sur monocristal des trois solutions solides sont données en annexe.

Dans tout ce qui suit, on parle du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

4- Analyse thermique.

L'analyse thermogravimétrique du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ montre qu'il est stable jusqu'à 470°C (figure 12). Entre 470 et 500°C, il se décompose et perd environ 5% de son poids initial, cette décomposition est endothermique. Deux pics exothermiques sans changement de masse sont observés à environ 610 et 690°C.

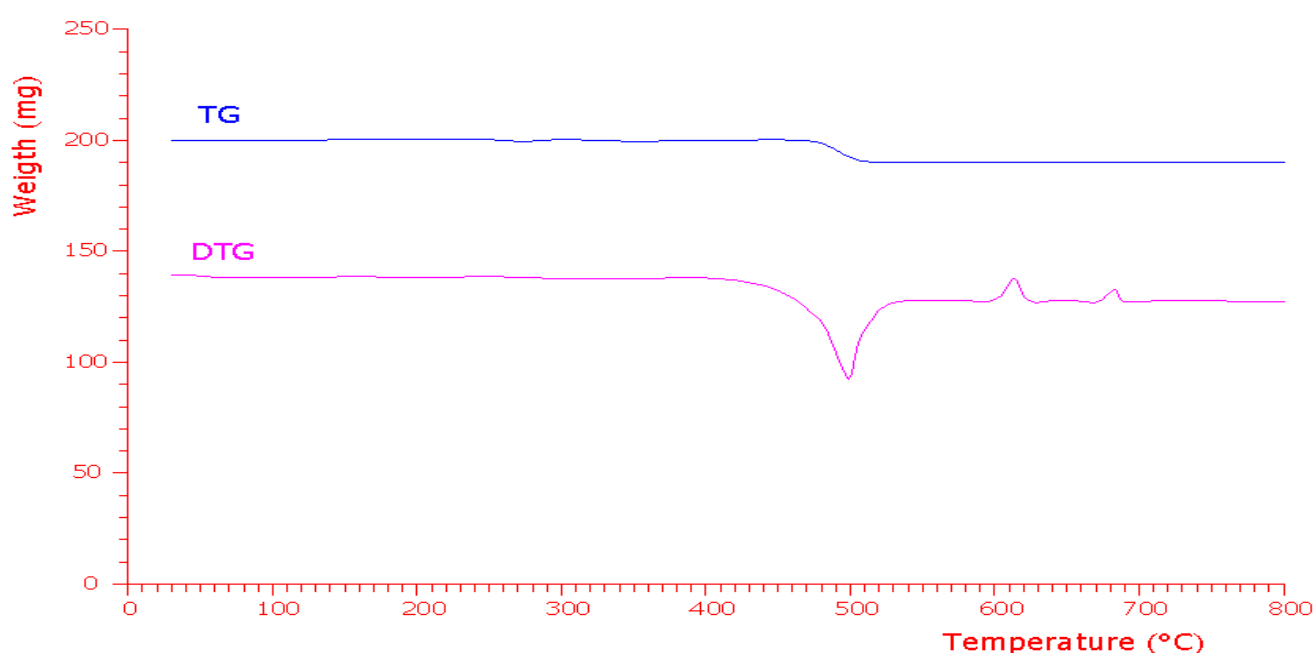


Figure 12: Courbes thermogravimétriques du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$

5- Spectroscopie IR:

Le spectre Infra rouge de la solution solide étudiée montre des bandes de vibration des groupements phosphate PO_4 et hydrogénophosphate HPO_4 présents dans le composé (figure 13). Ces deux groupements sont caractérisés par la bande d'absorption à environ 3400 cm^{-1} . Les bandes observées vers $2925\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques de HO-PO_3 et correspondent aux modes de vibration $\delta(\text{H-O-H})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ [10]. La bande à 1495 cm^{-1} peut être attribuée au mode bending de H-O-P [11]. De plus, quatre groupes de bandes différentes attribuées au mode vibrationnel de HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} ont été observés [12]. Le mode asymétrique d'élongation $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ apparaît vers $1070, 1040, 1000$ et 960 cm^{-1} alors que le mode symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$ est détecté vers 750 cm^{-1} [13]. Les vibrations de déformation asymétrique [$\delta_{\text{as}}(\text{O-P-O})$] sont observées à $630, 600,$

475 et 550 cm^{-1} . Le dédoublement de ces bandes est dû à la distorsion des groupements tétraédriques PO_4 et HPO_4 [14].

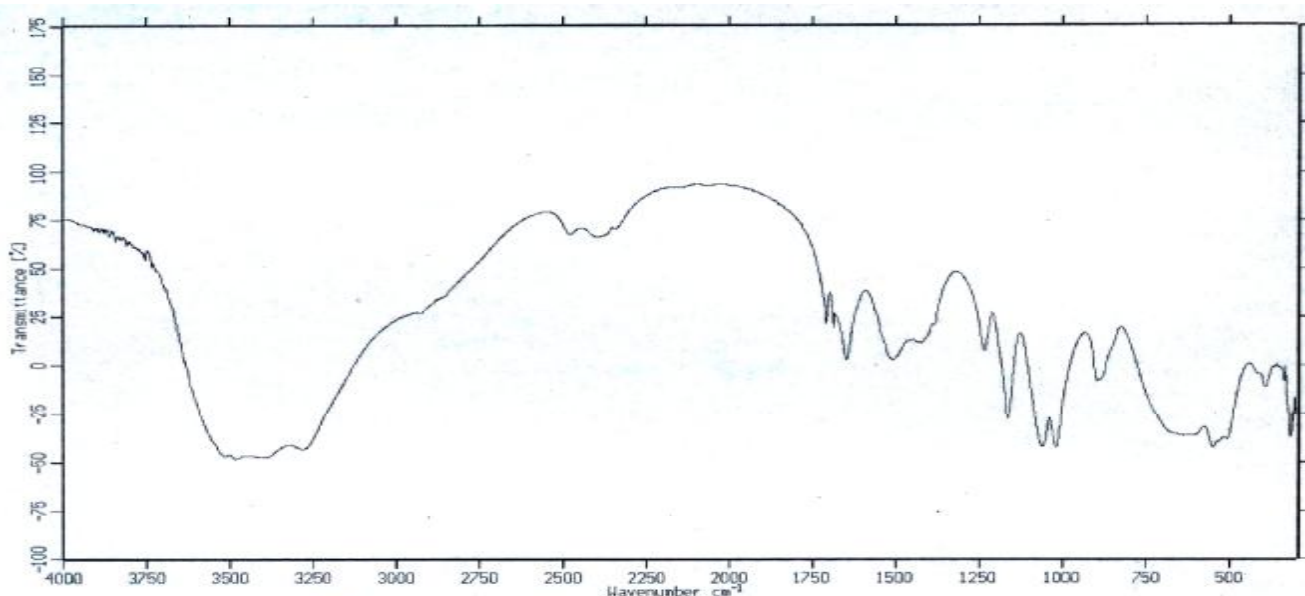


Figure 13: Spectre d'absorption IR du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

6- Propriétés magnétiques:

Les mesures magnétiques du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ ont été mesurées sur poudre entre 5 et 300°K. La susceptibilité molaire χ_m augmente avec la température et atteint une valeur maximale de 0.64 cm^3/mol à 13°K puis diminue rapidement pour atteindre une valeur minimale de 0.06 cm^3/mol à 300°C et indiquant que le composé étudié est antiferromagnétique (figure 14). Pour des températures supérieures à 50°K, la variation de χ_m en fonction de la température suit la loi de Curie – Weiss : $\chi_m = C_m/(T - \Theta)$ avec $C_m = 18,7 \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ et $\Theta = -17,8^\circ \text{ K}$.

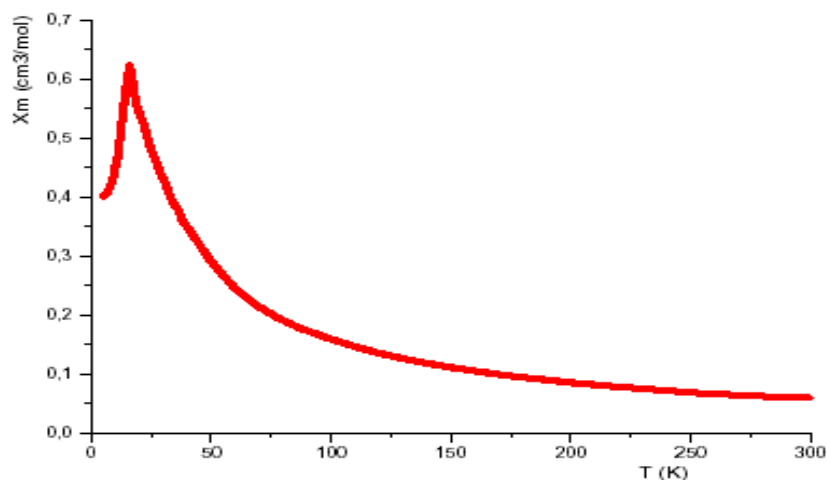


Figure 14: Variation de la susceptibilité magnétique molaire C_m en fonction de la température du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

7- Diffraction des rayons X sur poudre:

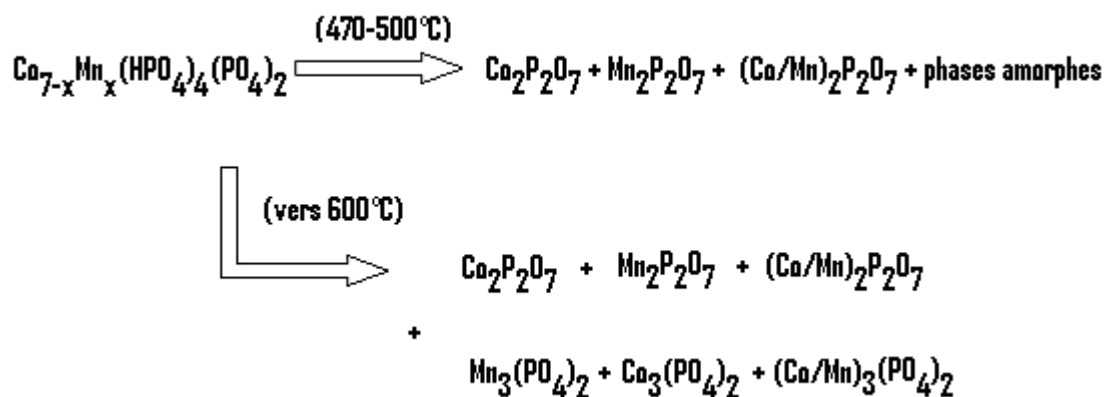
Se basant sur les courbes thermogravimétriques, on a constaté l'existence de cinq domaines différents de température: de l'ambiante à 450°C, de 450 à 520°C, de 520 à 590°C, de 620 à 670°C et de 700 à 800°C. De ce fait, le composé a été calciné à 470, 550, 650 et à 750°C pendant 2 heures. L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé étudié a été fait pour les quatre températures de calcination et l'ambiante.

Le diagramme du composé non calciné présente une phase amorphe (figure 15) alors que le composé est cristallin. Il présente un bruit de fond important qui masque les pics de diffraction. Ceci est dû aux molécules d'eau absorbées. Pour chasser ces molécules d'eau, le composé a été chauffé à 80°C pendant 3 heures. Le Diagramme RX ainsi obtenu est caractéristique de $\text{Mn}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ (ASTM: 38-0224) (figure 16).

Le diagramme du composé calciné à 470°C montre que le composé est amorphe à cette température (figure 17) mais cristallin à 550, 650 et 750 °C. En effet à 550°C deux phases cristallines sont identifiées, ce sont les pyrophosphates : $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et probablement $(\text{Co/Mn})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (figure 18).

Les diagrammes du composé calciné à 650°C et 750 °C sont identiques, ils montrent la présence des phosphates anhydres $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ et probablement $(\text{Co/Mn})_3(\text{PO}_4)_2$ en plus des phases apparues antérieurement (figure 19).

Se basant sur le comportement thermique et sur les résultats des rayons X on peut proposer une réaction de décomposition du composé:



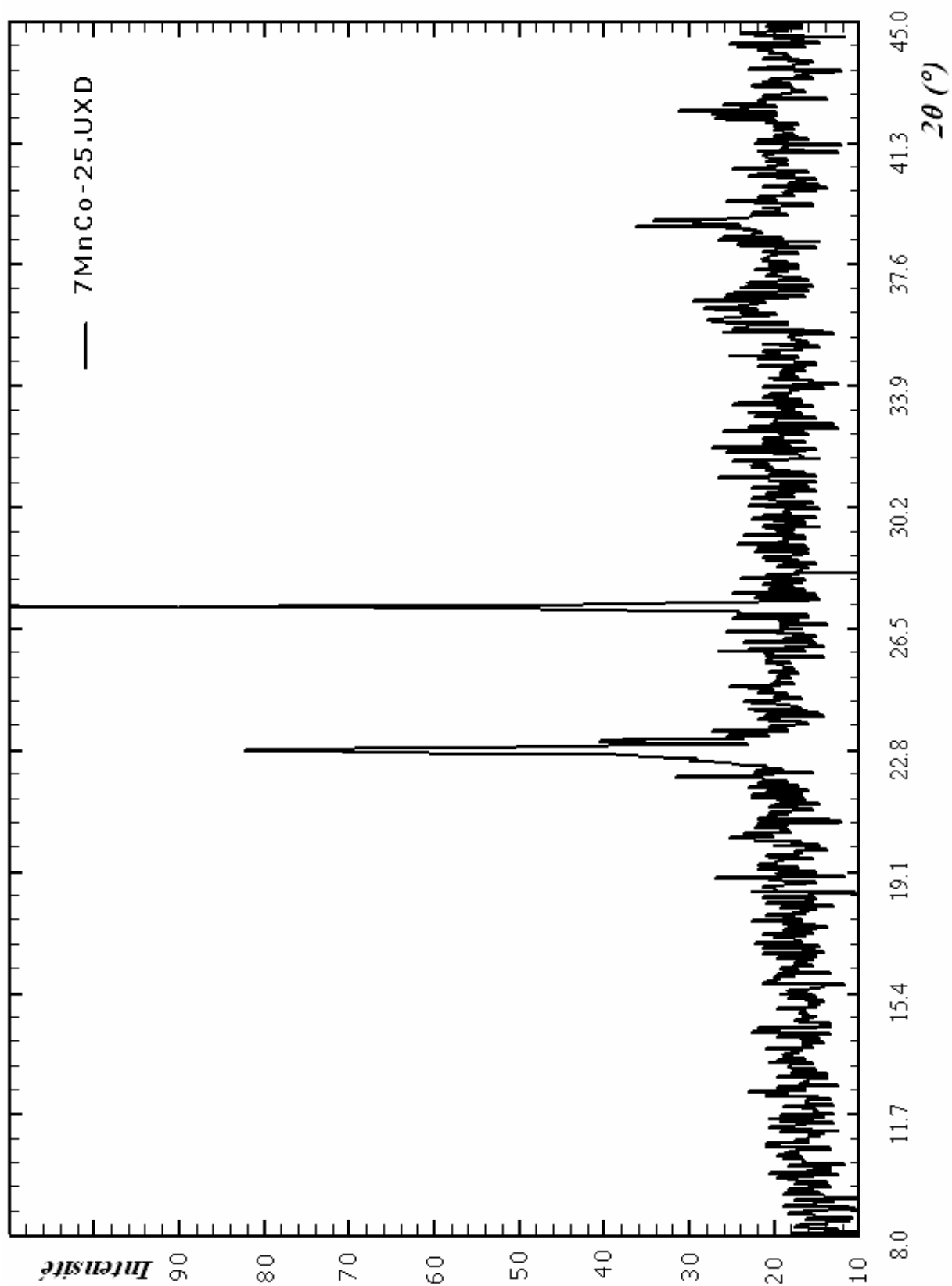


Figure 15: Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

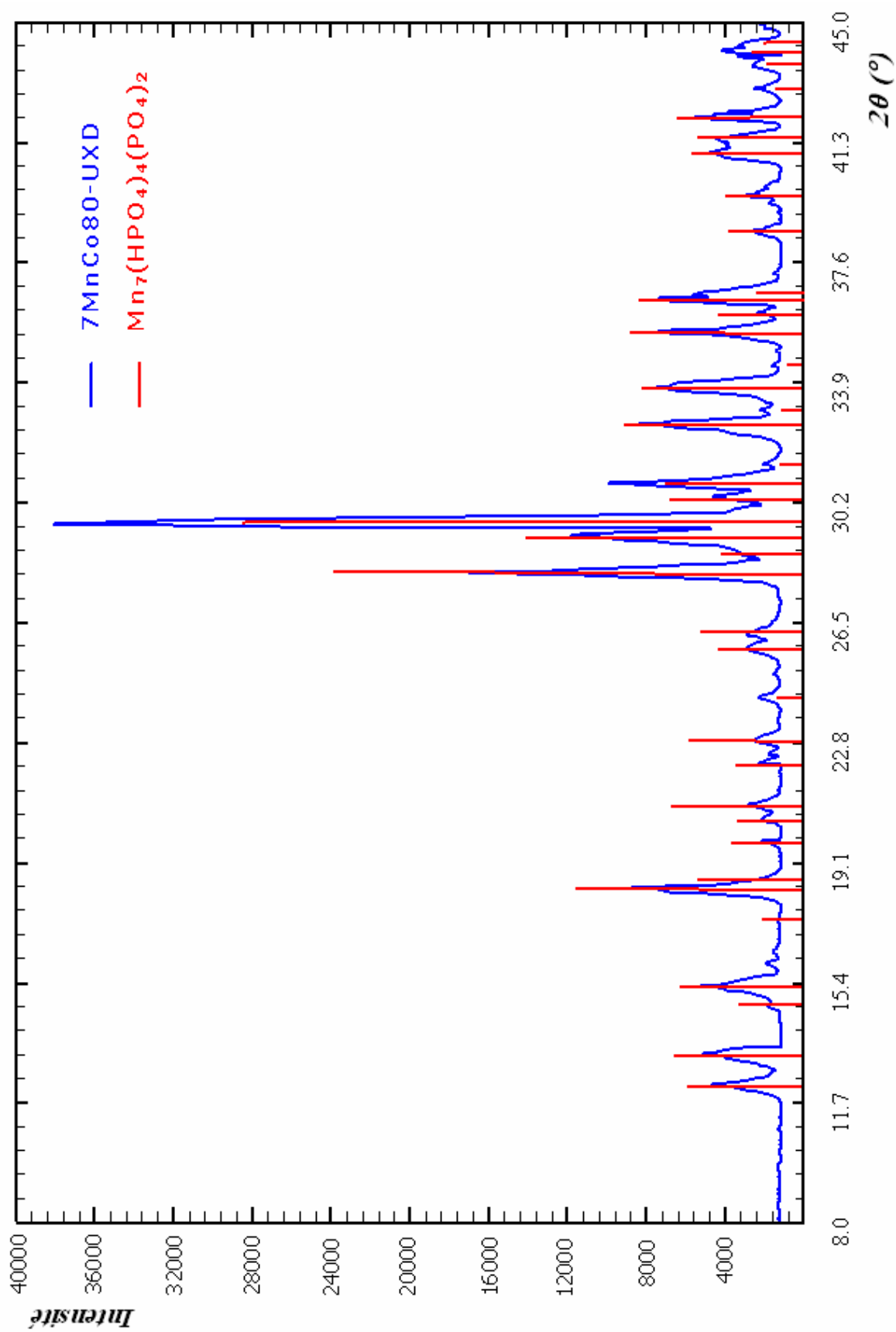


Figure 16: Diagramme de diffraction des rayons X du composé $Co_{4.32}Mn_{2.68}(HPO_4)_4(PO_4)_2$ chauffé à $80^\circ C$ et pics caractéristique de $Mn_7(HPO_4)_4(PO_4)_2$.

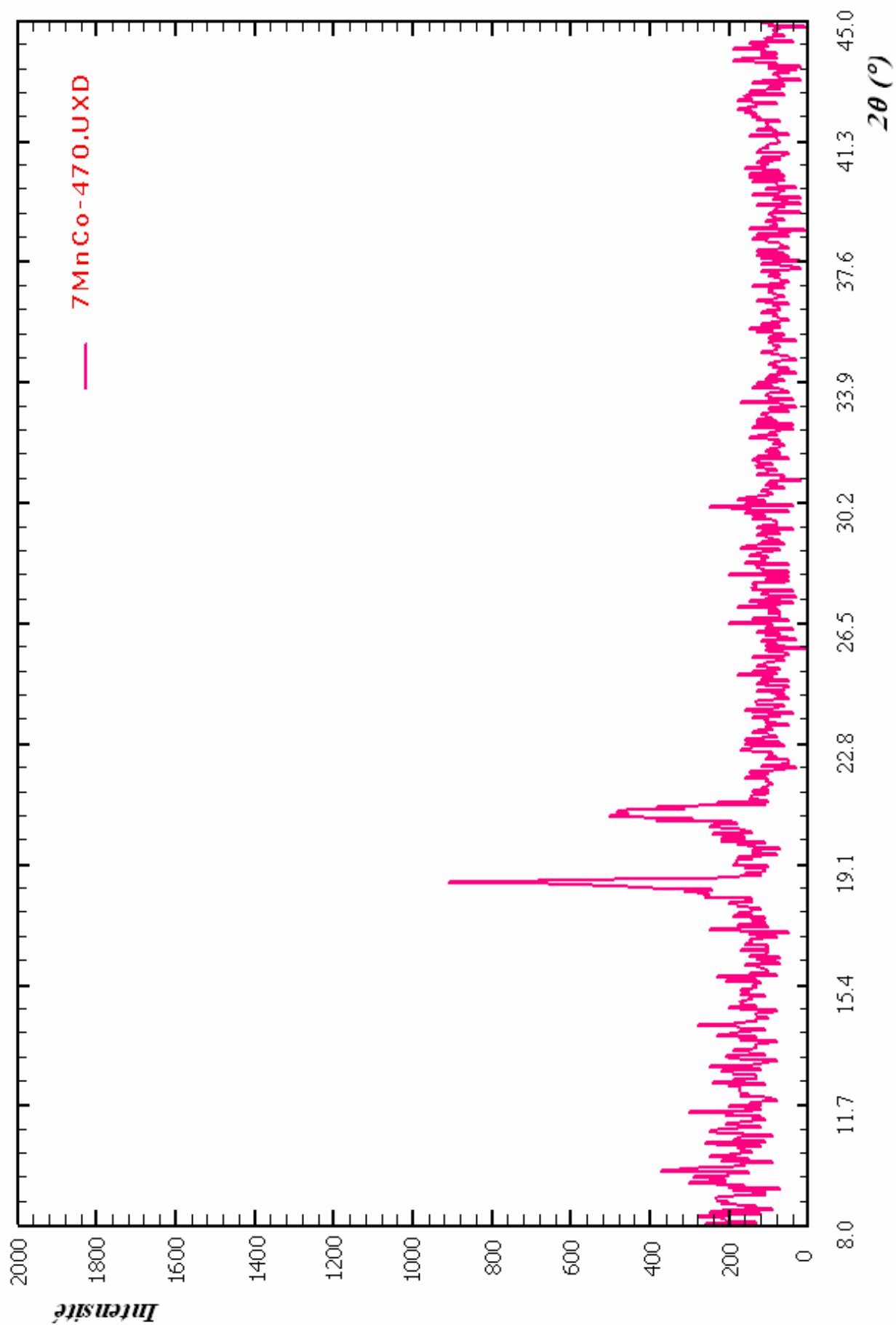


Figure 17: Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ calciné à 470°C.

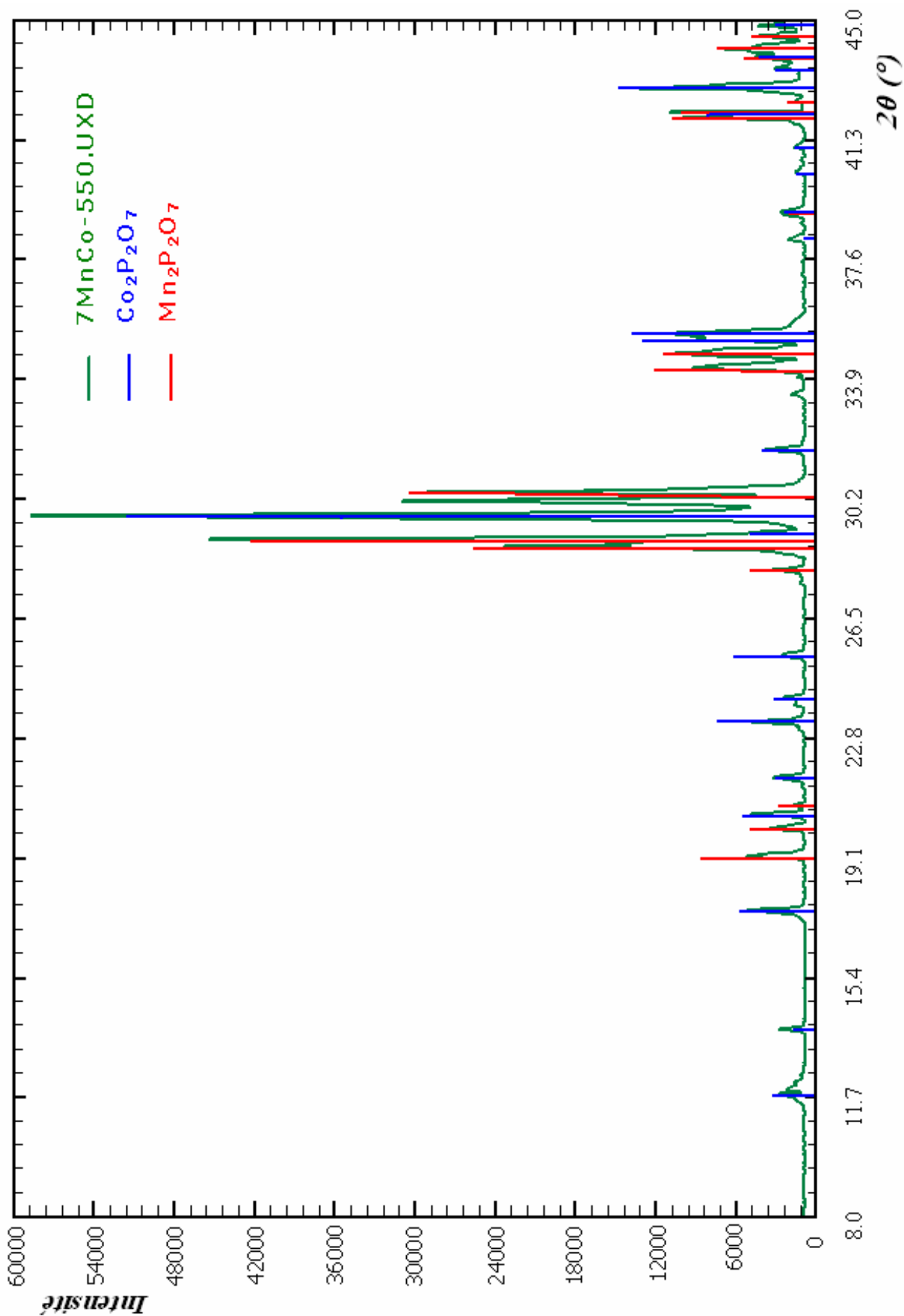


Figure 18: Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ calciné à 550°C et pics caractéristiques de $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

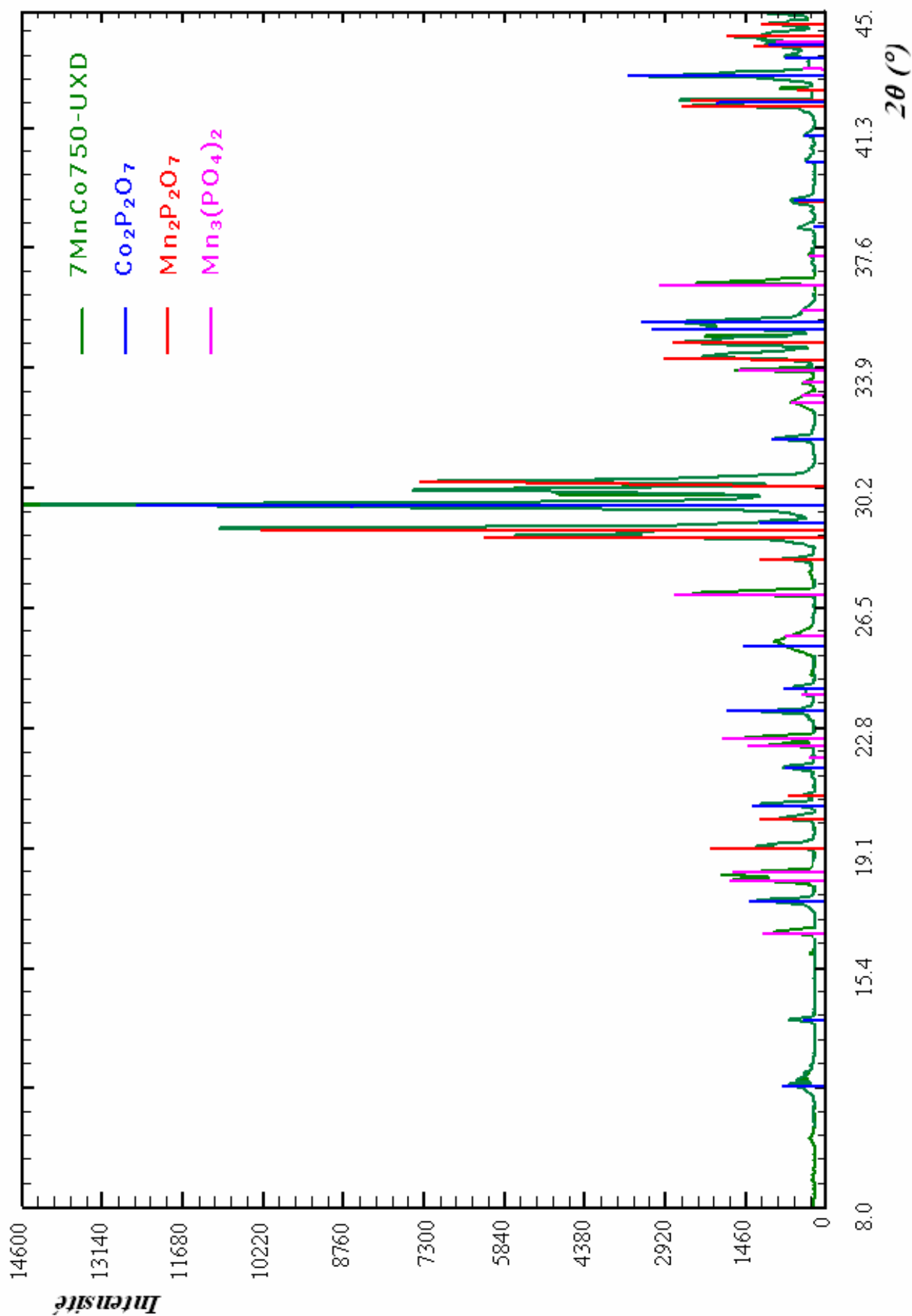


Figure 19: Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ calciné à 750°C et pics caractéristiques de $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

8- Conclusion:

Nous avons synthétisé et étudié la structure cristalline d'un phosphate mixte de métaux de transition, manganèse et cobalt, de la famille $M_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. Ce phosphate présente des propriétés magnétiques : antiferromagnétique comme $\text{Co}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature des études de magnétisme sur le composé $\text{Mn}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. Par calcination, la solution solide étudiée se transforme en pyrophosphate et phosphate anhydre de cobalt et de manganèse. Il est possible qu'un pyrophosphate mixte $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ et un phosphate anhydre $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2$ se forment. Dans la littérature ce genre de composés n'est pas mentionné et il serait donc très intéressant de les obtenir et les étudier.

Références:

- 1- Boudjada A. & Durif A. (1979). *J. Appl. Cryst.* 12, 609–610.
- 2- Riou A., Cudennec Y. & Gerault Y. (1987). *Acta Cryst.* C43, 821–823.
- 3- José L. M., Mesa J.L., Lezama L., Rodriguez F.J., Pizzaro J.L., Arriortua M.I. and Teofilo R. (2001). *International J. Inorg. Materials* 3, 67-74.
- 4- Lightfoot P. & Cheetham A. K. (1988). *Acta Cryst.* C44, 1331–1334.
- 5- Eburne S. L., Mesa J.L., José L. M., José L. P., Maria I. A. & Teofilo R. (2007). *J. Solid State Chem.* 180, 1686–1697.
- 6- Han Z., Tian A., Peng J. & Zhai X. (2006). *J. Solid State Chem.* 179, 3209–3213.
- 7- Menchetti S. & Sabelli C. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2541–2548.
- 8- Gerault Y., Riou A. & Cudennec Y. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1829–1830.
- 9- Escobal J., Larranagan A., Mesa J.L., Pizarro J.L., Pena A., Arriortua M.I. & Olazcuaga R. (2004). *Annales de Chimie (France)*.
- 10- Amorium H.S., Amaral M.R.Do.Jr., Moreira L.F. & Mattievich E. (1996). *J. Materials Science Letters.* 15(21), 1895-1897.
- 11- Berry E. & Baddiel. C.B. (1967). *Spectrochim Acta.* 23, 2087.
- 12- Nakamoto K. (1997). *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: John Wiley & Sons.
- 13- Escobal J., Masa, J.L., Pizzaro, J.L., Lezama, L., Olazcuaga, R. & Rojo, T.J. (1999). *Mater Chem.* 9, 2691.
- 14- Escobal J., Pizzaro J.L., Mesa J.L., Lezama L., Olazcuaga R., Arriortua M.I. & Rojo T.J. (2000). *Chem. Mater.* 12, 376.
- 15- Brandenburg K. & Berndt M. (2001). *DIAMOND. Version 3.1e.* Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

Chapitre IV

Etude structurale et magnétique de $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Etude structurale et magnétique de $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1- Synthèse:

La solution solide $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisée de la même manière que $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. Elle a été synthétisée par voie hydrothermale mais à partir des hydroxydes de cobalt et de manganèse en milieu acide phosphorique. Ils se forment des cristaux violet foncés (figure 1). Les hydroxydes ont été synthétisés au laboratoire.

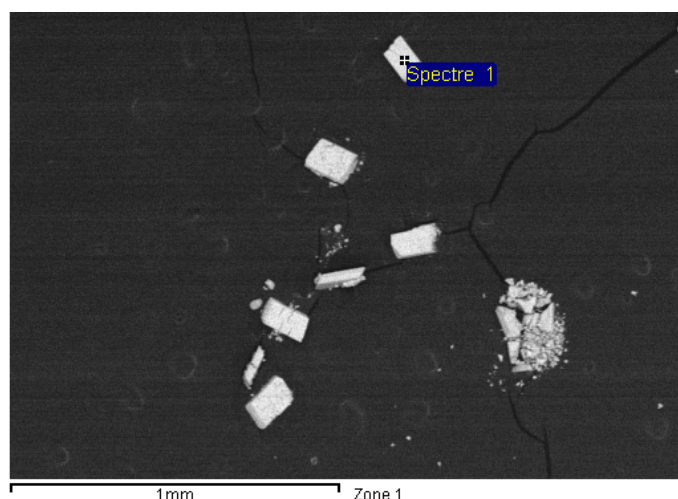


Figure 1: Images au MEB de la solution solide $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2- Analyse élémentaire:

L'analyse élémentaire de la solution solide $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ montre l'existence des deux éléments de transition cobalt et manganèse en présence du phosphore et d'oxygène. Elle montre aussi une légère différence de composition des cristaux dans la même solution solide (tableau 1) (figure 2):

| Standard | Elément | % massique | % atomique |
|----------|---------|------------|------------|
| O SiO2 | O | 28.78 | 52.82 |
| P GaP | P | 25.35 | 24.03 |
| Mn Mn | Mn | 7.74 | 4.14 |
| Co Co | Co | 38.13 | 19.00 |
| | Total % | 100 | 100 |

Tableau 1: résultat de l'analyse élémentaire de la solution solide $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

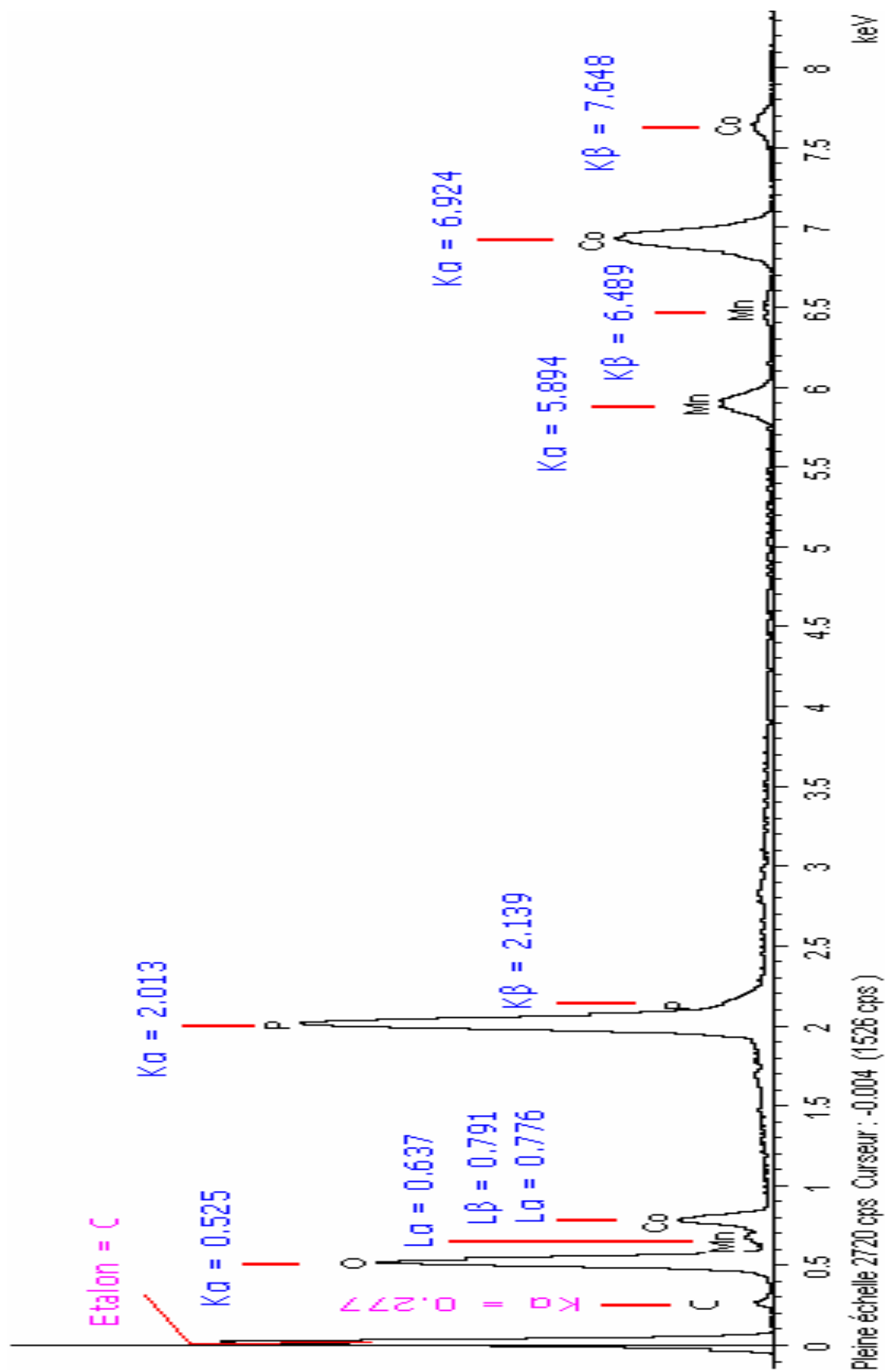


Figure 2: Diagramme de fluorescence X de la solution solide $Co_{1.08}Mn_{3.92}(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

3- Etude structurale:

La solution solide $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ présente une structure tridimensionnelle construite à partir d'unité pentamérique $\text{M}_5\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_6$ formée par cinq octaèdres (figure 3). Ces octaèdres sont liés entre eux par les arêtes. Le premier octaèdre $[\text{M}2\text{O}_6]$ est lié à $[\text{M}3\text{O}_6]$ par les deux oxygène O6 et O7, l'entité octaédrique $[\text{M}3\text{O}_6]$ est liée à $[\text{M}1\text{O}_6]$ par O2 et O4. Cinq octaèdres forment l'unité pentamérique, elle-même formée par deux unités asymétriques. Les unités pentamériques sont liées l'une à l'autre par les sommets (figures 4 et 5).

Les trois sites métalliques sont cristallographiquement indépendants et ont un environnement octaédrique assez régulier, et sont liés à six atomes d'oxygène. Les longueurs de liaisons M-O sont en effet comprises entre 2.036(6) Å et 2.211(4) Å, et les angles O-M-O s'écartent en moyenne assez peu de 90° (figure 6).

Le site M1 est en position spéciale et les deux autres sites M2 et M3 sont en positions équivalentes. Le métal M2 est lié à deux molécules d'eau tandis que M3 est lié à une seule molécule, alors que M1 est entouré par 6 oxygènes dont 4 liés à deux atomes M3, les deux autres oxygènes sont liés à deux groupements PO_4 .

Dans les polyèdres MO_6 les distances métal – oxygène sont différentes et sont comprises entre 2.036(6) et 2.211(4) Å et sont en bon accord avec le même type de liaisons dans les phosphates des métaux binaires [1-3].

Les deux groupements PO_4 et HPO_4 sont cristallographiquement indépendants. Le groupement tétraédrique PO_4 est un ligand quadridentate et coordonné à quatre métaux différents alors que le groupement HPO_4 est tridentate et lié à trois métaux, et l'oxygène restant est un groupe hydroxyle (figure 7).

Les groupements PO_4 sont légèrement déformés par rapport à la géométrie tétraédrique idéale et les longueurs de liaisons P - O sont comprises entre P2-O6 = 1.5200(16) Å et P2-O8 = 1.5341(16) Å [4-5].

Les groupements HPO_4 montrent que les liaisons P-O sont comprises entre 1.5328(16) Å pour P1-O2 et 1.5450(15) Å pour P1-O3 et une élongation de la liaison P1-O1 qui est de 1.5552(15) Å caractéristique du groupement hydroxyle [6-7].

Les liaisons hydrogène P-O...H sont comprises entre 1.723 Å et 2.029 Å.

Toutes ces valeurs sont en parfait accord avec les longueurs de liaisons habituellement observées dans des hydrogénophosphates de structures connues; $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8], $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9].

La structure est ouverte et présente des tunnels le long de l'axe c, ces tunnels sont occupés par des molécules d'eau (figure 8). Le composé $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans la structure type $(\text{Mn,Fe})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [10-11], isotype à $\text{M}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ avec

M = Mn, Co [12-13] et $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [14]. Il cristallise dans le système monoclinique de symétrie C2/c et les données cristallographiques sont données en dessous :

Collection de données:

Bruker APEXII CCD diffractomètre à détecteur plan

Monochromateur: graphite

Angle de balayage (°): 2.91 – 42.10

Réflexions mesurées = 6815

Réflexions indépendantes 5194

Réflexions utilisées 5194 avec $I > 2\sigma(I)$

Mode de balayage : ω/ϕ

$R_{\text{int}} = 0.022$

$h = -10 \text{ " } 11$

$k = -12 \text{ " } 14$

$l = -14 \text{ " } 18$

Affinement:

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$

$wR(F^2) = 0.064$

$S = 1.05$

5484 réflexions

Nombre de paramètre 182

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0676 P)^2 + 0.8077 P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.05 \text{ e. } \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.80 \text{ e. } \text{\AA}^{-3}$

Données cristallographiques:

| | |
|---|---|
| Formule | $\text{Co}_{1.18}\text{Mn}_{3.82}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ |
| Masse molaire | 733.42 |
| Système cristallin | monoclinique |
| Groupe d'espace | C2/c |
| a (Å) | 17.5433(3) |
| b (Å) | 9.0479(12) |
| c (Å) | 9.4568(8) |
| α (°) | 90.00(2) |
| β (°) | 96.6880(3) |
| γ (°) | 90.00 |
| V (Å ³) | 1490.86(11) |
| Z | 4 |
| F_{000} | 486.7 |
| Dcalc (g/cm ³) | 3.65 |
| Radiation, λ (Å) | Mo K α , 0.71073 |
| Réflexions pour les paramètres de maille | 5194 |
| Dimensions du cristal | 0,10 x 0,1 x 0,1 mm |
| Facteur d'absorption, (mm ⁻¹) | 5.79 |
| Température d'enregistrement K | 293(2) |

Positions atomiques:

| Atome | x | y | z | Occupation |
|-------|-------------|------------|------------|------------|
| Co2 | 0.1825(3) | 0.4256(3) | 0.3087(2) | 0.23 |
| Mn2 | 0.18.25(3) | 0.4256(3) | 0.3087(2) | 0.77 |
| Co3 | 0.1727(4) | 0.0321(3) | 0.3726(2) | 0.20 |
| Mn3 | 0.1727(4) | 0.0321(3) | 0.3726(2) | 0.80 |
| Co1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.16 |
| Mn1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.34 |
| P1 | 0.0915(6) | 0.1712(5) | 0.1031(4) | |
| P2 | 0.3411(6) | 0.2187(5) | 0.3736(5) | |
| O1 | 0.01121(14) | 0.2991(14) | 0.0903(13) | |
| O2 | 0.07716(12) | 0.0725(14) | 0.2277(14) | |
| O3 | 0.1549(2) | 0.2714(16) | 0.1395(14) | |
| O4 | 0.4124(12) | 0.4011(16) | 0.4621(14) | |
| O5 | 0.1642(12) | 0.2314(16) | 0.4651(14) | |
| O6 | 0.2971(12) | 0.0878(16) | 0.3311(14) | |
| O7 | 0.2975(12) | 0.3678(16) | 0.3007(14) | |
| O8 | 0.4242(12) | 0.2418(16) | 0.3423(14) | |
| O9w | 0.2607(12) | 0.0812(16) | 0.0331(14) | |
| O10w | 0.4119(12) | 0.0052(14) | 0.1544(14) | |
| H1 | 0.512 | 0.332 | 0.492 | |
| H2 | 0.312 | 0.182 | 0.072 | |
| H3 | 0.293 | 0.402 | 0.032 | |
| H4 | 0.392 | 0.112 | 0.321 | |
| H5 | 0.012 | 0.432 | 0.251 | |

Distances interatomiques (Å):

| Atome1 | Atome2 | Distance(Å) |
|-----------------|-------------------|-------------|
| M1 | O2 | 2.236(6) |
| M1 | O4 ⁱ | 2.122(6) |
| M1 | O8 ⁱ | 2.184(6) |
| M2 | O3 | 2.156(6) |
| M2 | O5 | 2.175(4) |
| M2 | O6 ^v | 2.132(4) |
| M2 | O7 | 2.211(4) |
| M2 | O9w ^{vi} | 2.184(4) |
| M2 | O10w ^v | 2.254(6) |
| M3 | O9w ^{vi} | 2.249(4) |
| M3 | O6 | 2.225(4) |
| M3 | O7 ^v | 2.172(4) |
| M3 | O2 | 2.122(6) |
| M3 | O4 ^v | 2.211(4) |
| M3 | O5 | 2.159(4) |
| P1 | O1 | 1.5552(15) |
| P1 | O2 | 1.5328(16) |
| P1 | O3 | 1.5450(15) |
| P1 | O4 ⁱⁱⁱ | 1.5404(16) |
| P2 | O5 ⁱⁱⁱ | 1.5312(17) |
| P2 | O6 | 1.5200(16) |
| P2 | O7 | 1.5310(15) |
| P2 | O8 | 1.5341(16) |
| O4 ⁱ | O8 ^v | 3.2500(13) |
| O4 ⁱ | O8 ⁱ | 3.1142(13) |
| O4 ⁱ | O2 | 3.0578(12) |

| | | |
|-------------------|-------------------|------------|
| O4 ^v | O2 | 2.9924(11) |
| O8 ⁱ | O8 ^v | 3.3281(14) |
| O8 ^v | O2 | 3.0576(12) |
| O2 | O6 | 3.3251(14) |
| O2 | O2 ^{iv} | 2.9824(12) |
| O5 | O3 | 3.2012(13) |
| O5 | O7 | 3.2942(13) |
| O5 | O9w ^{vi} | 3.0578(12) |
| O5 | O10w ^v | 2.9924(11) |
| O5 | O9w ^{vi} | 3.2500(13) |
| O5 | O6 | 3.1142(13) |
| O5 | O4 ^v | 3.0578(12) |
| O5 | O2 | 2.9924(11) |
| O6 | O9w ^{vi} | 3.0721(12) |
| O6 ^v | O3 | 3.3281(14) |
| O6 ^v | O7 | 3.0576(12) |
| O6 ^v | O9w ^v | 2.9824(12) |
| O6 ^v | O10w ^v | 3.0735(11) |
| O7 ^v | O6 | 3.3151(14) |
| O6 ^v | O2 | 3.0762(12) |
| O6 ^v | O9w ^{vi} | 2.9967(12) |
| O6 ^v | O4 ^v | 3.0523(11) |
| H3 ⁱⁱⁱ | O9w | 0.972 |
| H5 ^v | O10w | 0.841 |
| H2 | O9w | 0.892 |
| H4 | O10w | 0.982 |
| H1 ^{vii} | O1 | 1.210 |

Angles entre liaisons atomiques:

| Atome 1 | Atome2 | Atome 3 | Angles de liaisons(°) |
|------------------|--------|-------------------|-----------------------|
| O4 ⁱ | M1 | O8 ^v | 87.78(6) |
| O4 ⁱ | M1 | O8 ⁱ | 98.64(6) |
| O4 ⁱ | M1 | O2 | 102.15(6) |
| O4 ^v | M1 | O2 | 98.37(6) |
| O4 ⁱ | M1 | O4 ^v | 176.84(6) |
| O8 ⁱ | M1 | O8 ^v | 88.32(6) |
| O8 ^v | M1 | O2 | 98.66(6) |
| O2 | M1 | O2 ^{iv} | 91.42(6) |
| O2 | M1 | O8 ⁱ | 178.57(6) |
| O5 | M2 | O3 | 92.74(6) |
| O5 | M2 | O7 | 177.28(6) |
| O5 | M2 | O9w ^v | 92.74(6) |
| O5 | M2 | O6 ^v | 178.21(6) |
| O5 | M2 | O10w ^v | 177.28(6) |
| O6 ^v | M2 | O3 | 98.41(6) |
| O6 ^v | M2 | O7 | 89.91(6) |
| O6 ^v | M2 | O9w ^v | 86.39(6) |
| O6 ^v | M2 | O10w ^v | 82.38(6) |
| O3 | M2 | O7 | 93.42(6) |
| O3 | M2 | O10w ^v | 103.87(6) |
| O7 | M2 | O10w ^v | 171.02(6) |
| O9w ^v | M2 | O10w ^v | 82.38(6) |
| O9w ^v | M2 | O7 | 93.42(6) |

| | | | |
|-------------------|----|-------------------|-----------|
| O9w ^v | M2 | O3 | 158.87(6) |
| O2 | M3 | O6 | 125.08(6) |
| O4 ^v | M3 | O2 | 77.66(6) |
| O4 ^v | M3 | O6 | 153.65(6) |
| O5 | M3 | O6 | 92.74(6) |
| O5 | M3 | O4 ^v | 105.22(6) |
| O5 | M3 | O9w ^{vi} | 97.44(6) |
| O5 | M3 | O2 | 88.84(6) |
| O5 | M3 | O10w ^v | 177.48(6) |
| O6 | M3 | O9w ^{vi} | 82.32(6) |
| O7 ^v | M3 | O4 ^v | 98.41(6) |
| O7 ^v | M3 | O2 | 89.91(6) |
| O7 ^v | M3 | O9w ^{vi} | 86.39(6) |
| O7 ^v | M3 | O6 | 82.38(6) |
| O9w ^{vi} | M3 | O4 ^v | 88.56(6) |
| O9w ^{vi} | M3 | O7 | 158.55(6) |

Les liaisons Hydrogène:

| | | |
|-------------------|-------------------|-------|
| H3 ⁱⁱⁱ | O3 ⁱⁱⁱ | 1.952 |
| H5 ^v | O1 ⁱ | 1.993 |
| H2 | O3 | 2.029 |
| H4 | O8 | 1.822 |
| H1 ^{vii} | O8 ^{vii} | 1.723 |

Codes de symétrie:

| | | | |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|
| i: | $\frac{1}{2}+x$ | $\frac{1}{2}+y$ | z |
| iii: | $\frac{1}{2}-x$ | $1-y$ | $1-z$ |
| iii: | $\frac{1}{2}-x$ | $\frac{1}{2}-y$ | $1-z$ |
| iv: | $1-x$ | y | $\frac{1}{2}-z$ |
| v: | $\frac{1}{2}-x$ | $\frac{1}{2}+y$ | $\frac{1}{2}-z$ |
| vi: | x | $1-y$ | $\frac{1}{2}+z$ |
| vii: | $\frac{1}{2}+x$ | $\frac{1}{2}-y$ | $\frac{1}{2}+z$ |

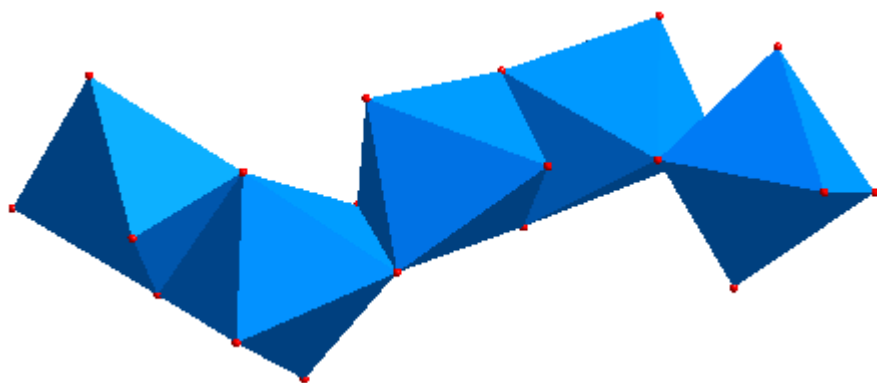
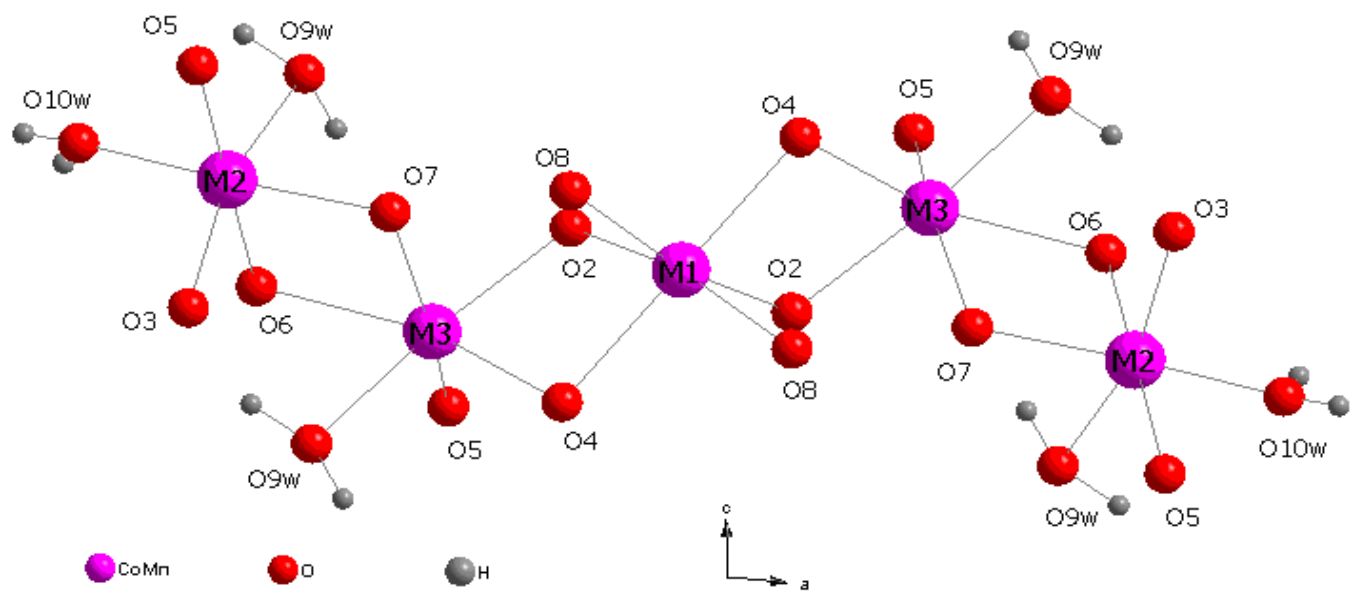


Figure 3 : Vue de l'unité pentamérique $M_5O_{16}(H_2O)_6$ selon l'axe b

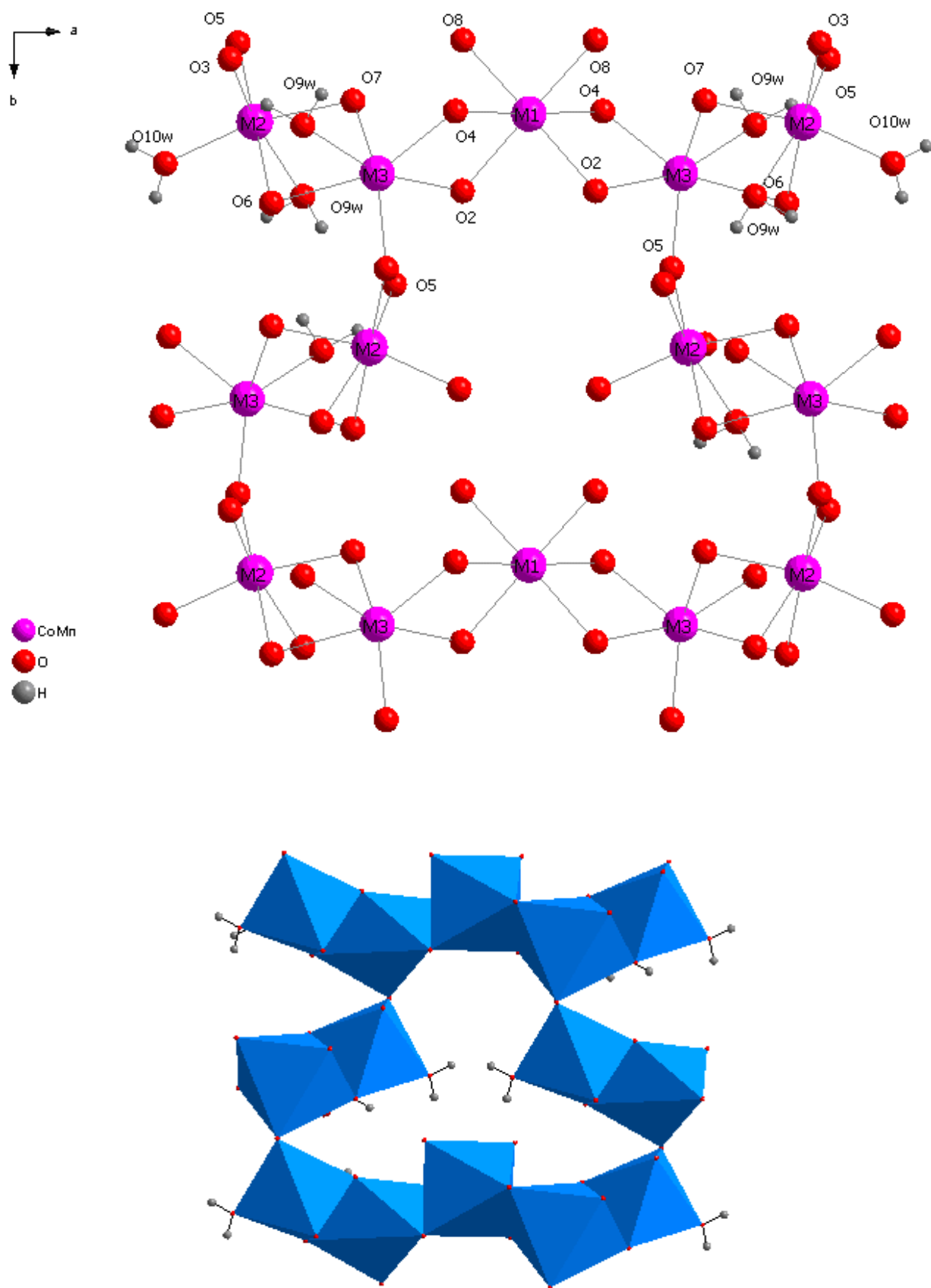


Figure 4 : Vue selon l'axe c montrant l'enchaînement des unités pentamériques $M_5O_{16}(H_2O)_6$.

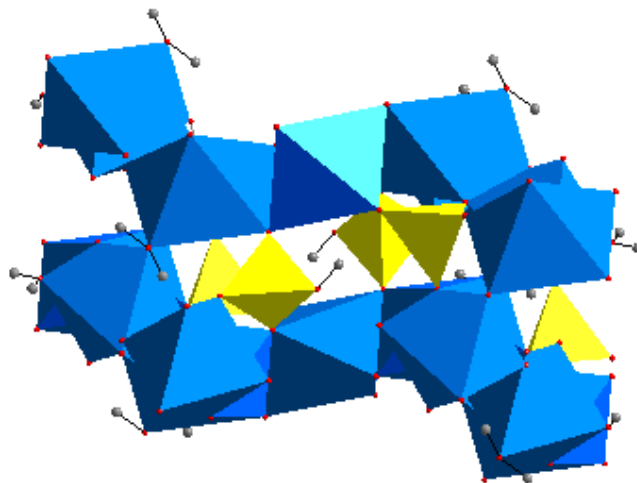
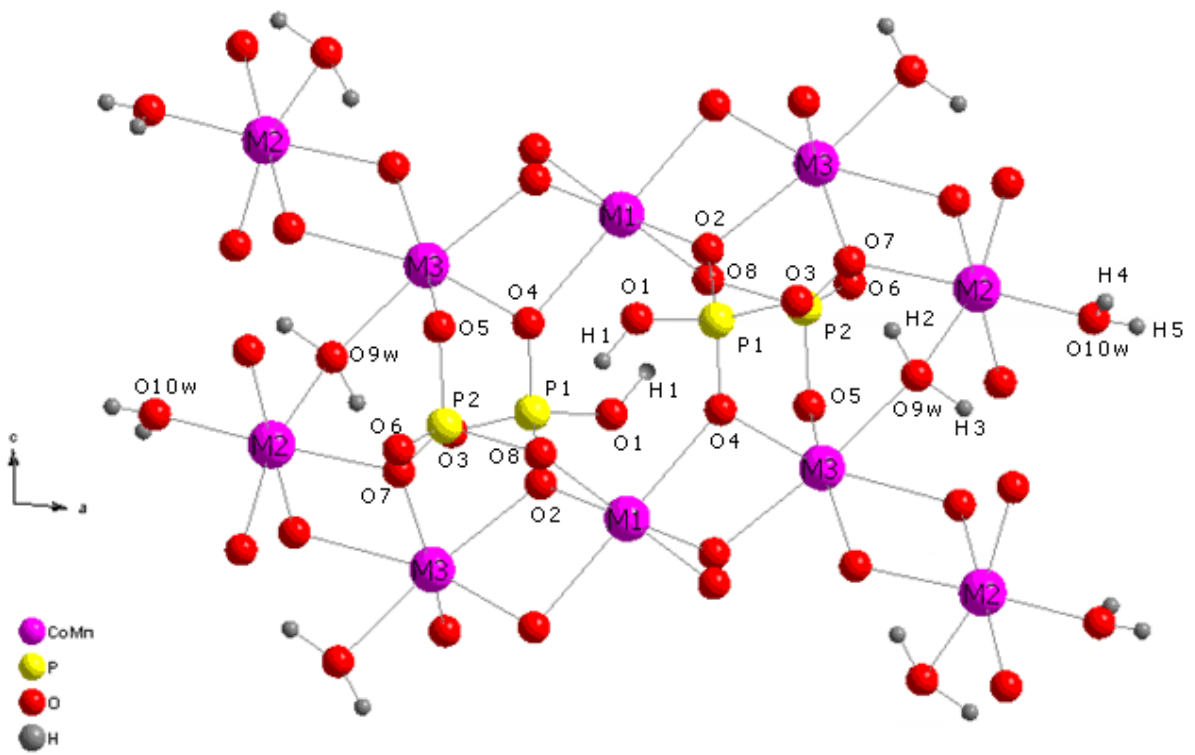


Figure 5 : Vue selon l'axe *b* montrant l'enchaînement des unités pentamériques $M_5O_{16}(H_2O)_6$.

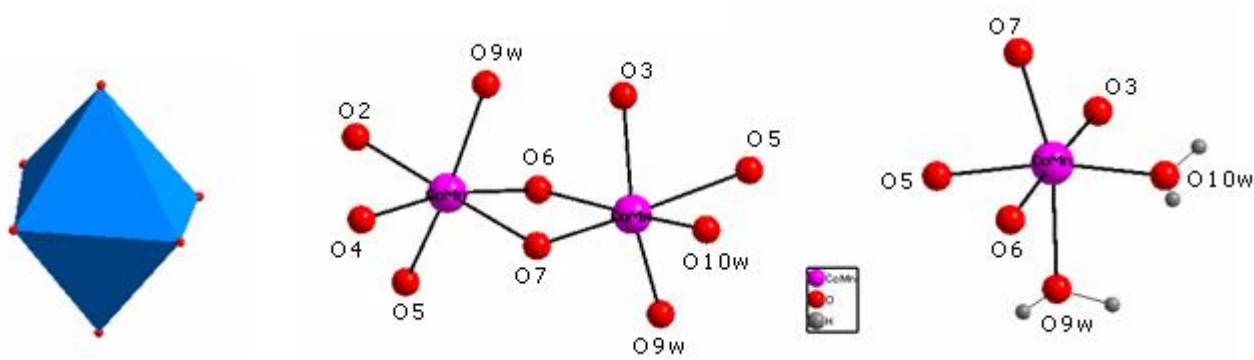


Figure 6: environnement octaédrique du site métallique dans le composé $Co_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2PO_4)_2(H_2O)_4$

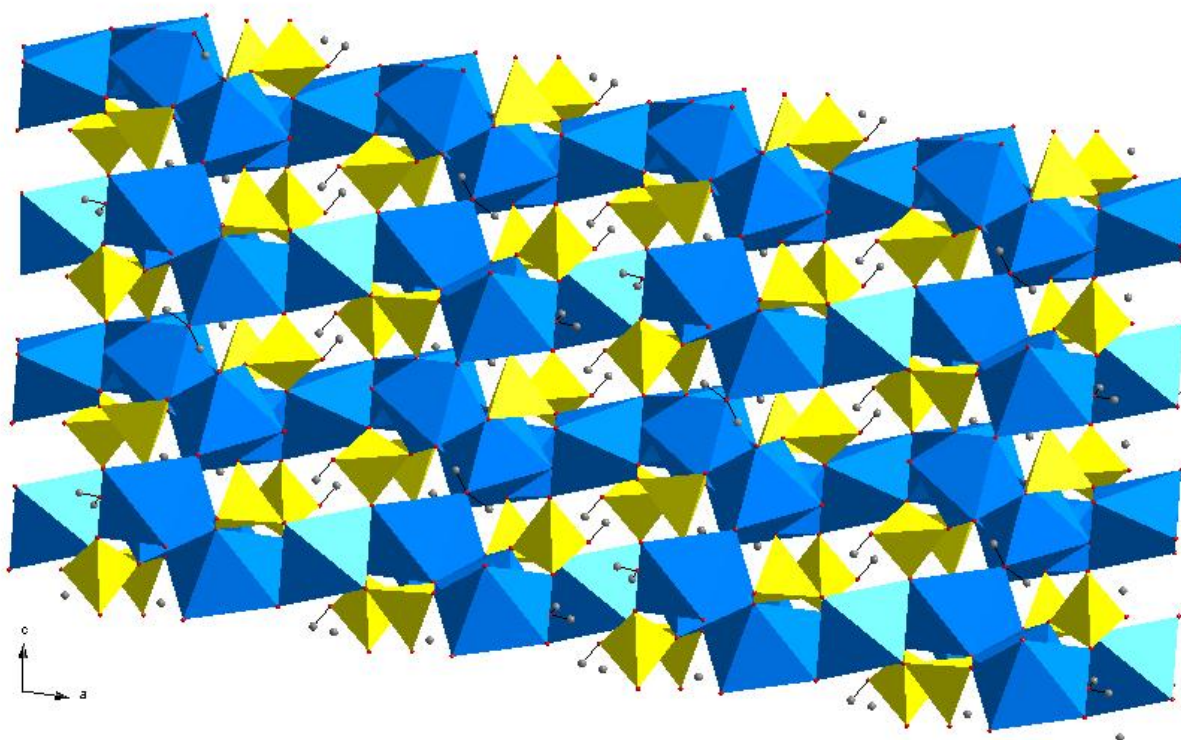


Figure 7: Architecture en 3D du composé $Co_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2PO_4)_2(H_2O)_4$ (vue selon l'axe b) montrant la jonction des entités (PO4) avec les octaèdres (MO6).

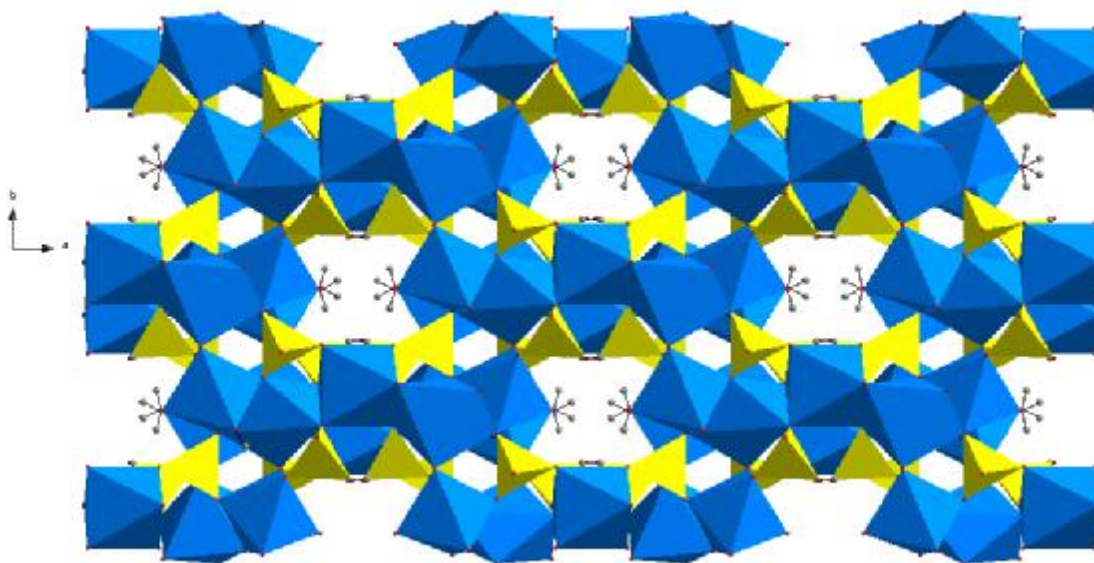


Figure 8: Architecture en 3D du composé $Co_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (vue selon l'axe c) montrant les tunnels occupés par des molécules d'eau.

4- Analyse thermique :

L'analyse thermogravimétrique du composé étudié montre qu'il est stable jusqu'à 200°C (figure 9). Entre 200 et 420°C, il se décompose et perd environ 8% de son poids initial, suivie d'une deuxième décomposition qui se termine vers 520°C avec une perte de masse d'environ 4%. Ces deux décompositions sont endothermiques. Un pic exothermique sans perte de masse est observé vers 620°C.

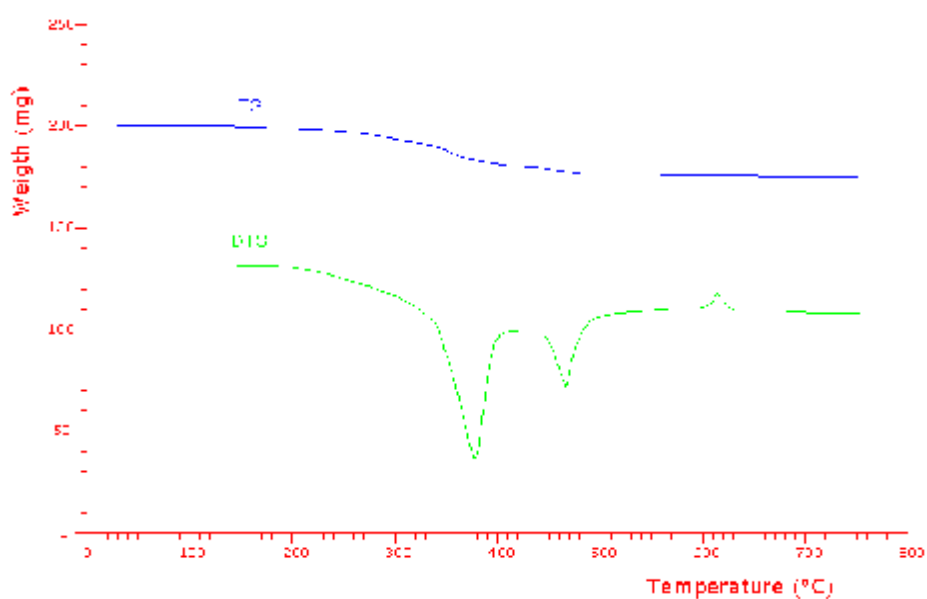


Figure 9: Courbes thermogravimétriques de la solution solide $Co_{1.08}Mn_{3.92}(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

5- Spectroscopie IR:

Le spectre Infra rouge de la solution solide étudiée est caractérisé par une large bande entre 3400 et 3600 cm^{-1} des vibrations des groupements OH des molécules d'eau et du groupement HPO_4 . Une bande vers 1650 cm^{-1} caractéristique du groupement hydroxyde OH (figure 10).

La bande à 1495 cm^{-1} peut être attribuée au mode bending de H-O-P. De plus, quatre groupes de bandes différentes attribuées au mode vibrationnel de HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} ont été observés [15,16]. Le mode asymétrique d'élongation $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ apparaît vers 1070, 1040, 1000 et 960 cm^{-1} alors que le mode symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$ est détecté vers 750 cm^{-1} . Les vibrations de déformation asymétrique [$\delta_{\text{as}}(\text{O-P-O})$] sont observées à 630, 600, 550 et 475 cm^{-1} . Le dédoublement de ces bandes est dû à la distorsion des groupements tétraédriques PO_4 et HPO_4 [17,18].

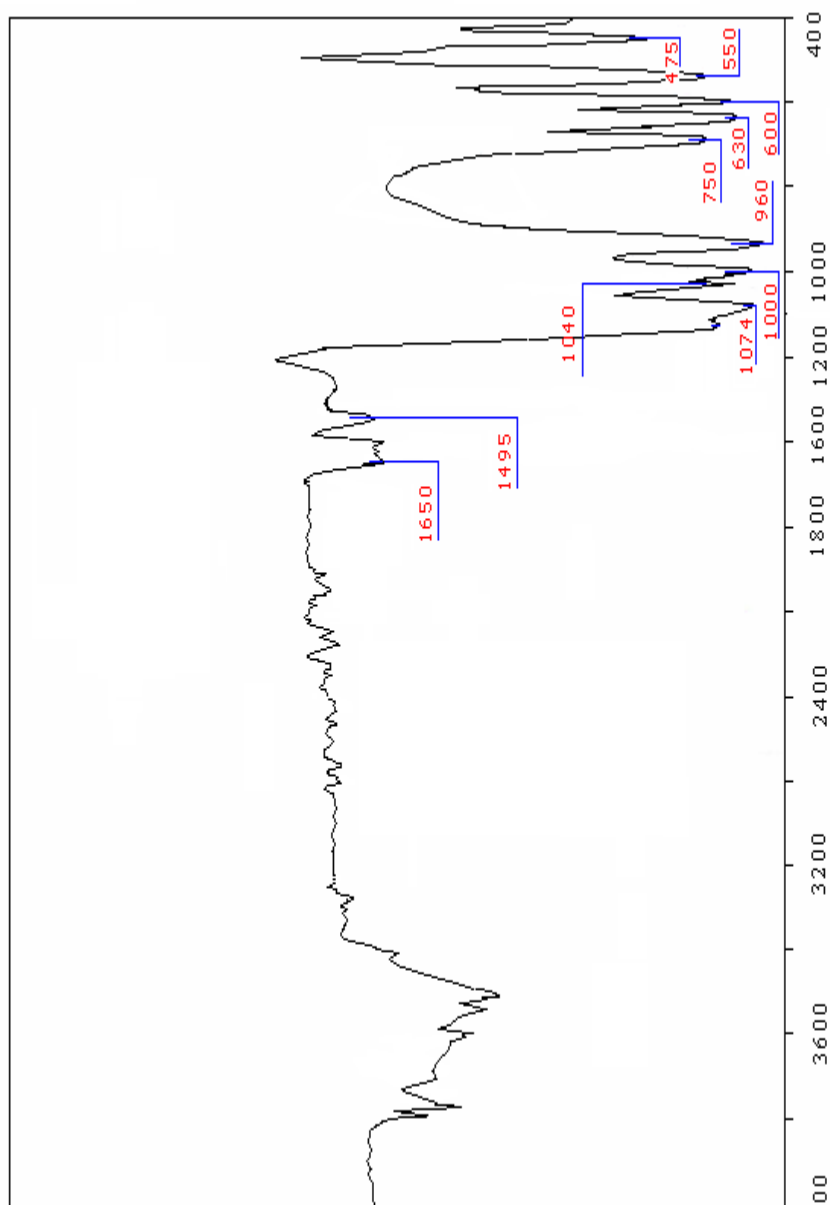


Figure 10: Spectre d'absorption IR du composé $\text{Co}_{1,08}\text{Mn}_{3,92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

6- Propriétés magnétiques:

Les mesures magnétiques du composé $Co_{1.08}Mn_{3.92}(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ont été réalisées sur poudre entre 5 et 300°K. La susceptibilité molaire χ_m augmente avec la température et atteint une valeur maximale de $0.54 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à 16°K puis diminue rapidement pour atteindre une valeur minimale de $0.065 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à 300°C et indiquant que le composé étudié est antiferromagnétique (figure 11). Pour des températures supérieurs à 50°K, la variation de χ_m en fonction de la température suit la loi de Curie – Weiss : $\chi_m = C_m/(T - \Theta)$ avec $C_m = 25.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Theta = -21.8^\circ \text{ K}$.

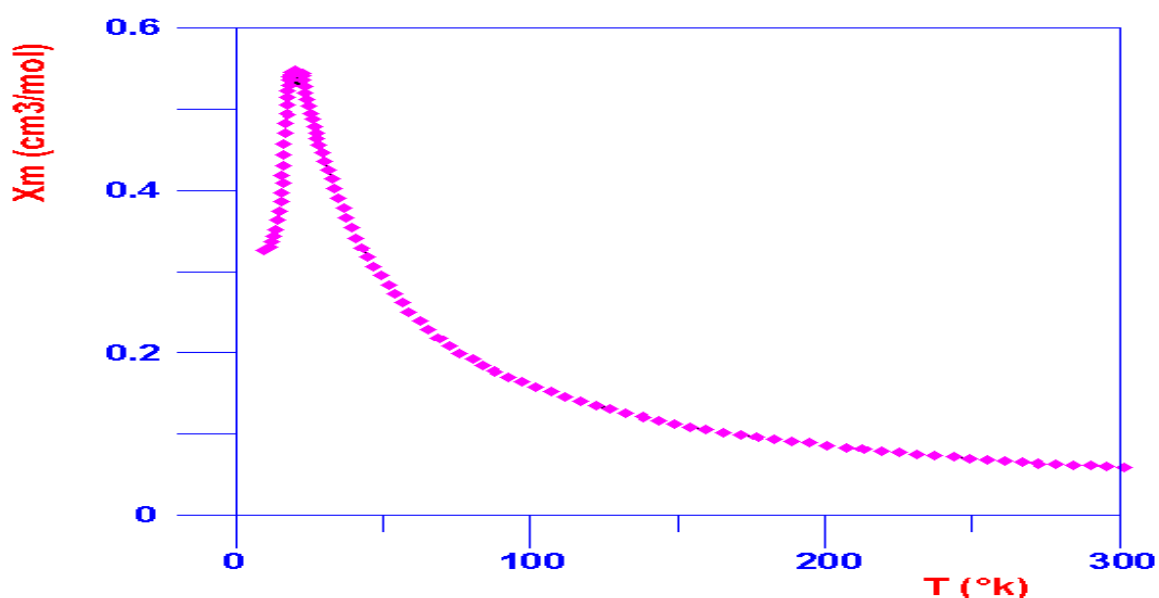


Figure 11: Variation de la susceptibilité magnétique molaire χ_m en fonction de la température

7- Diffraction des rayons X sur poudre:

Se basant sur les données des courbes thermogravimétriques, on a constaté l'existence de cinq domaines de température différents: de l'ambiante à 200°C, de 200 à 400°C, de 400 à 520°C, de 520 à 590°C et de 620 à 800°C. De ce fait, le composé a été calciné à 300, 450 et à 720°C pendant 2 heures. L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé étudié a été fait pour les quatre températures de calcination et l'ambiante.

Les diagramme du composé non calciné présente et chauffé à 80°C pendant une nuit présente une phase mal cristallisée alors que le composé est cristallin (figure 12).

Aussi les diagrammes X du composé calciné à 100 et à 300°C présentent un état amorphe. Le composé calciné à 550°C est cristallin, et son diagramme est en majorité identique à celui obtenu par une calcination à 720°C et ne correspondent pas aux phases connues comme phosphates et pyrophosphates de manganèse et de cobalt (figure 13).

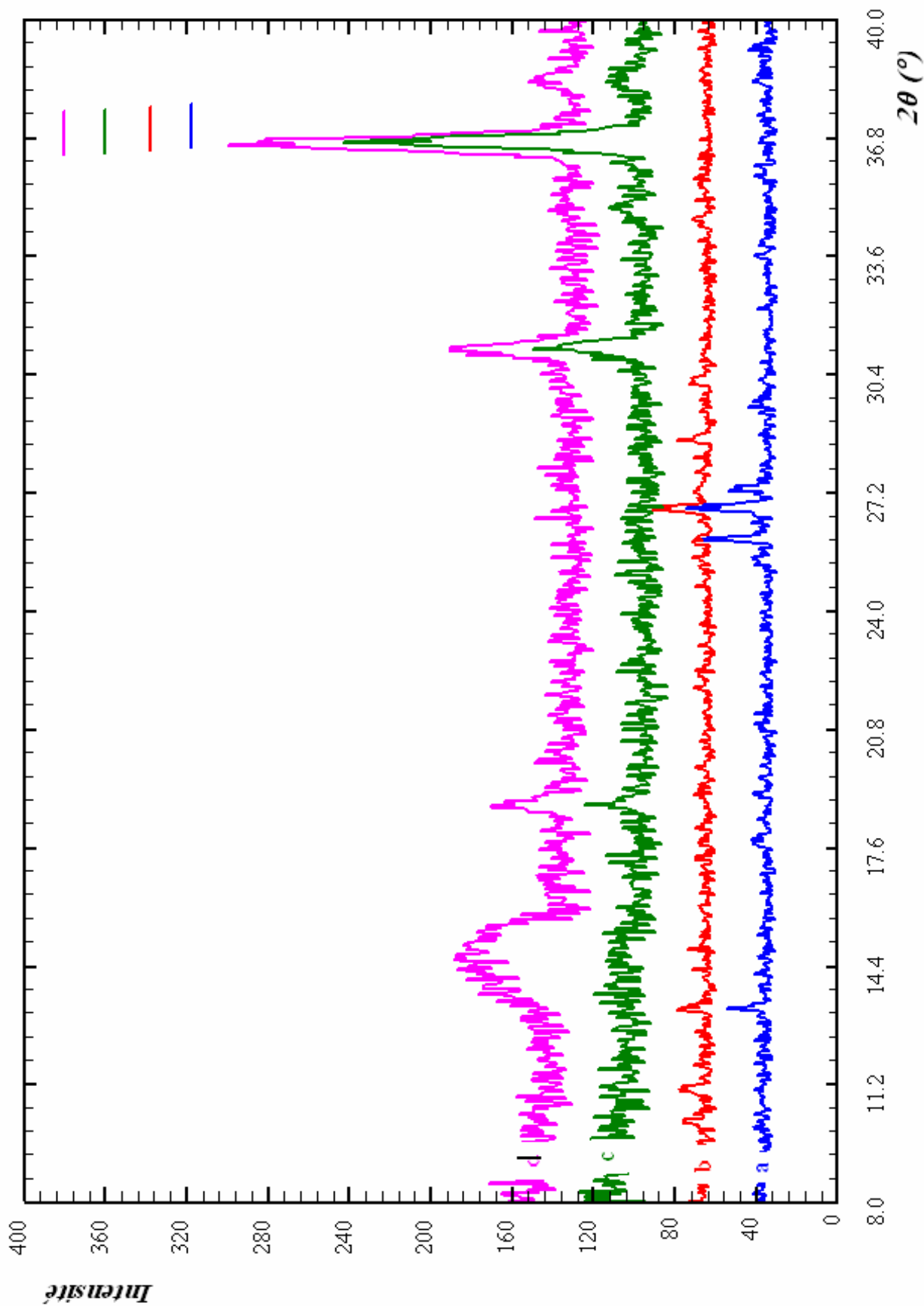


Figure 12: Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ non calciné (a), chauffé à : 80°C (b), 100°C (c) et calciné à 300°C .

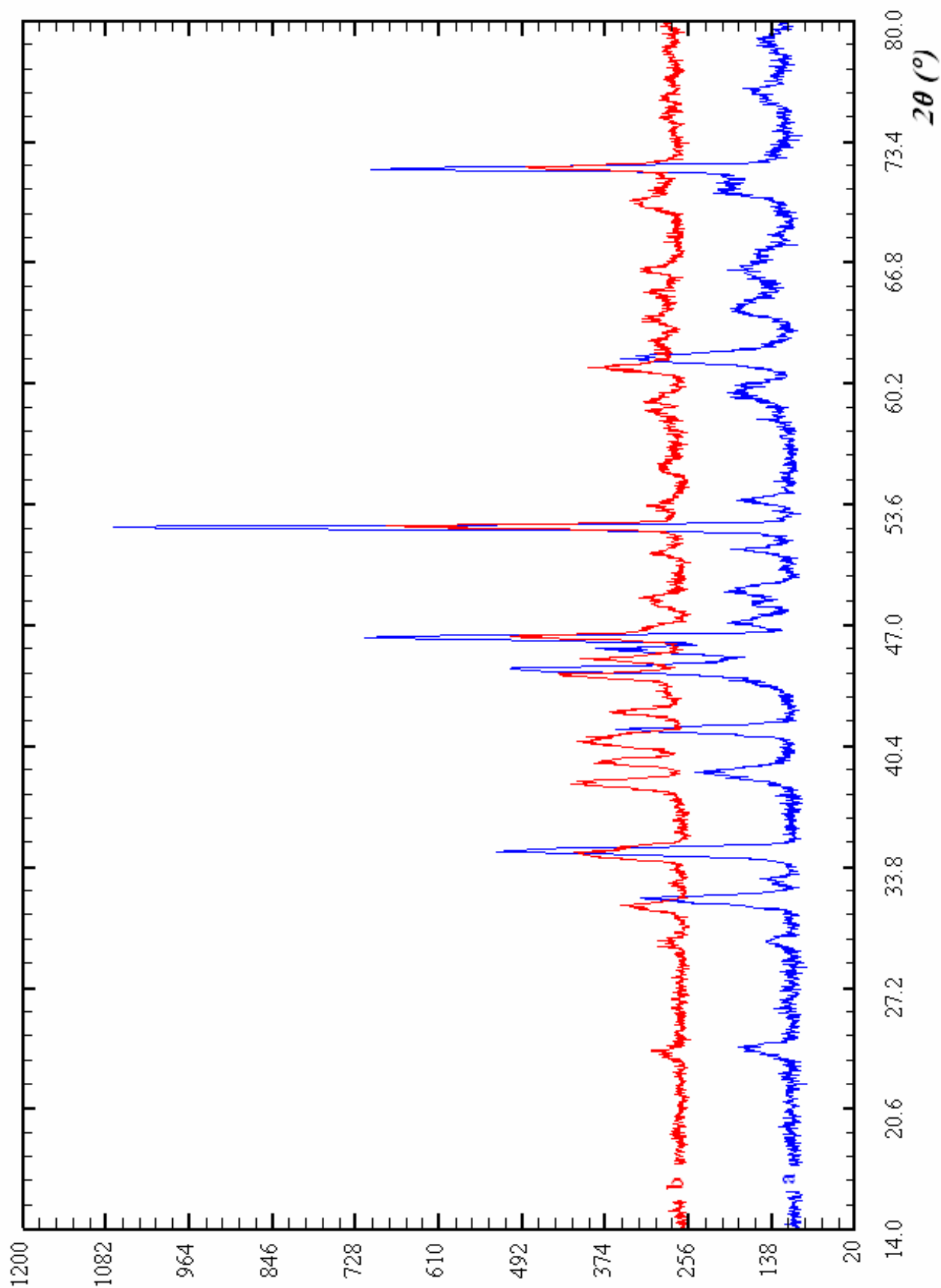


Figure 13: Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calciné à : 550°C (a), 720°C (b).

8- Conclusion:

Le composé minéral $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé par voie hydrothermale, c'est un phosphate mixte de deux éléments de transition : manganèse et cobalt. Sa structure est tridimensionnelle ouverte construite à partir d'unité pentamère $\text{M}_5\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_6$ formée par cinq octaèdres. Ces octaèdres sont liés entre eux par les arêtes et forment une chaîne de cinq octaèdres. Le composé est isotype à $\text{M}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ et appartient au système monoclinique de symétrie $\text{C}2/c$.

Il se décompose par calcination et perd ses molécules d'eau qui présentent environ 12% de sa masse totale. Les produits de cette décomposition ne seront que des phosphates anhydres qui n'ont pas pu être identifiées.

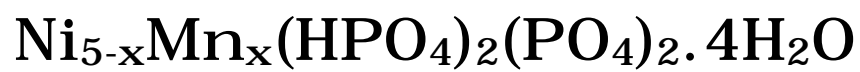
Le composé $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est antiferromagnétique.

Références :

- 1- Gerault Y., Riou A. & Cudennec Y. (1987). *Acta Cryst.*C43, 1829-1830.
- 2- Menchetti S. & Sabelli C. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2541-2548.
- 3- Corbridge D.E.C. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 94, 271-299.
- 4- Han Z., Tian A., Peng J. & Zhai X. (2006). *J. Solid State Cem.* 179,3209-3213.
- 5- Larrea E.S., Mesa J.L., Pizarro J.L. Arriortua M.I. & Rojo T. (2007). *J.Solid State Chem.* 180, 1686-1697.
- 6- Lightfoot P. & Cheetham A. K. (1988). *Acta Cryst.* C44, 1331–1334.
- 7- Boudjada A. (1980). *Mater. Res. Bull.* 15, 1083-1090.
- 8- Riou A., Cudennec Y. & Gerault Y. (1987). *Acta Cryst.* C43, 194-197.
- 9- Moore P.B. & Araki T. (1973). *Am. Mineral.* 58, 302-307.
- 10- Corbin D.R., Whitney J.F., Fultz W.C., Strucky G.D., Eddy M.M. & Cheetham A.K. (1986). *Inorg. Chem.* 25, 2279-2280.
- 11- Ferraris G. & Abbona F. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 95, 33-41.
- 12- Rojo J.M., Mesa J.L., Lezama L., Rodriguez Fernandez J., Pizarro J.L., Arriortua M.I. and Rojo T. (2001). *International J. Inorg. Materials* 3, 67-74.
- 13- Escobal J., Mesa J.L., Pizarro J.L., Lezama L., Olazcuaga R. & Rojo T.J. (1999). *Mater Chem.*9, 2691.
- 14- Escobal J., Pizarro J.L., Mesa J.L., Lezama L., Olazcuaga R., Arriortua M.I. & Rojo T.J. (2000). *Chem. Mater.* 12, 376.
- 15- Berry E. & Baddiel C.B. (1967). *Spectrochim Acta.* 23, 2087.
- 16- Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: John Wiley & Sons, 1997.
- 17- Escobal J., Larranagan A., Mesa J.L., Pizarro J.L., Pena A., Arriortua M.I., Olazcuaga R. (2004). *Annales de Chimie (France)*.
- 18- Amorium H.S., Amaral M.R.Do.Jr., Moreira L.F. & Mattievich E. (1996). *J. Materials.* 23, 1245-1251

Chapitre V

Etude structurale et magnétique
de



Etude structurale et magnétique de $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

1- Synthèse:

La solution solide $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($x=1,78$) a été synthétisée par voie hydrothermale à partir des chlorures de nickel et de manganèse en milieu acide phosphorique. Ils se forment des cristaux de couleur jaune verdâtre (figure 1)

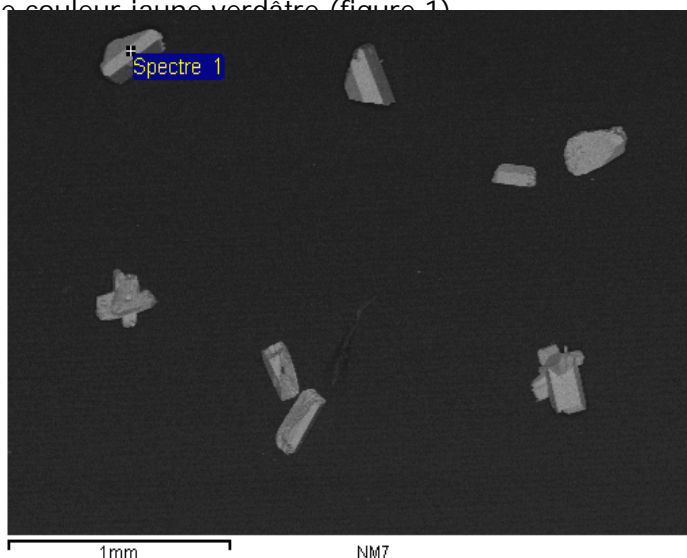


Figure 1: Image au MEB des cristaux de la solution solide $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (avec $x = 1.78$).

2- Analyse élémentaire:

L'analyse élémentaire de la solution solide $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (avec $x = 1.78$) montre l'existence des deux éléments de transition cobalt et manganèse en présence du phosphore et d'oxygène. Elle montre aussi une légère différence de composition des cristaux dans la même solution solide (tableau 1) (figure 2):

| Standard | Elément | % massique |
|----------|---------|------------|
| O SiO2 | O | 40.5 |
| P GaP | P | 18.2 |
| Mn Mn | Mn | 14.0 |
| Ni Ni | Ni | 27.3 |
| | Total % | 100 |

Tableau 1: Résultat de l'analyse élémentaire de la solution solide $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

(avec $x = 1.78$).

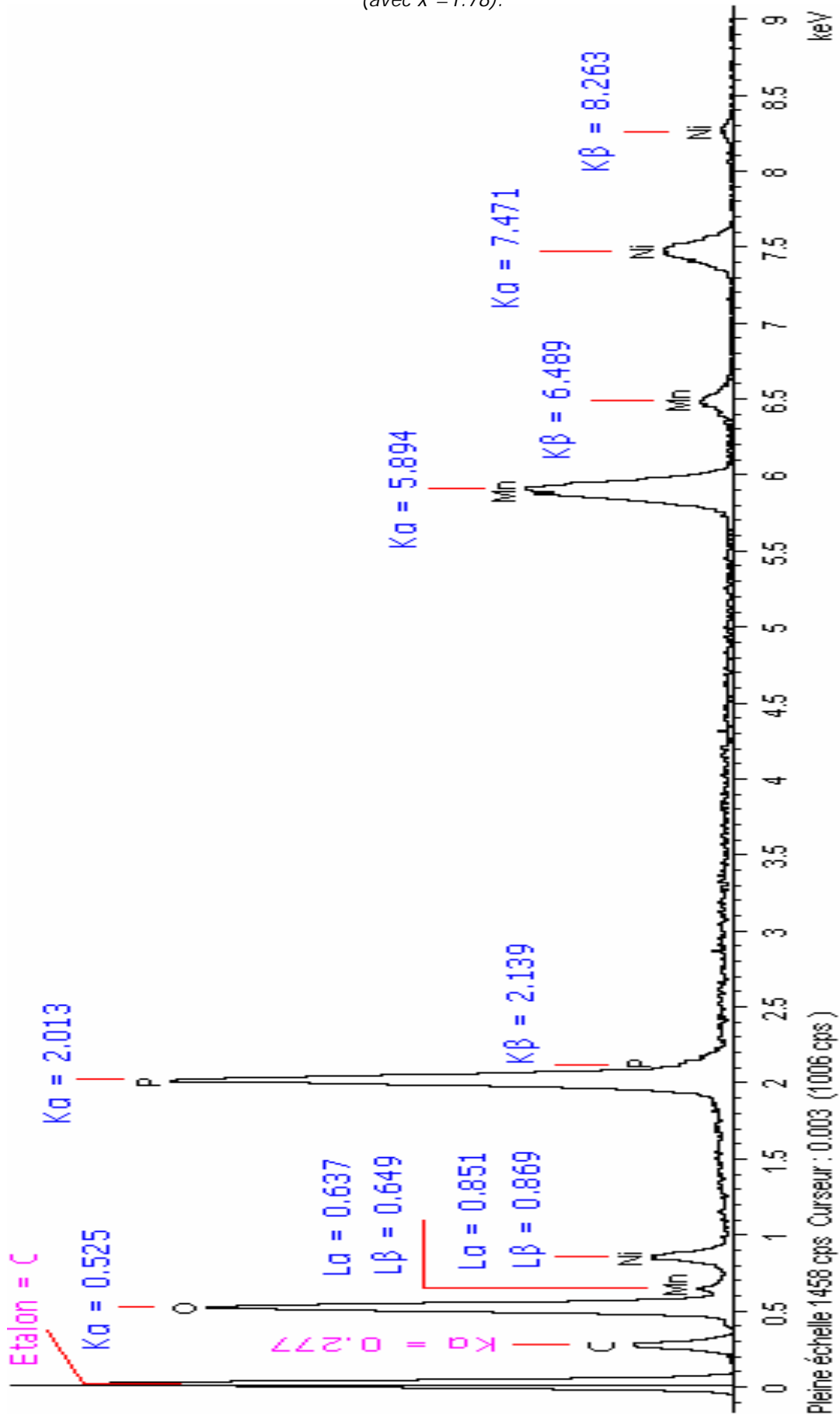


Figure 2: Diagramme de fluorescence X de la solution solide $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (pour $x = 1.78$).

3- Etude structurale:

Le composé étudié est une solution solide dans la série $\text{Ni}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (avec $x = 1,78$) et cristallise dans la structure de type $\text{M}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [1-5]. Le composé est iso structural avec l'hureaulite minérale $(\text{Mn,Fe})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [6-7]. L'unité asymétrique est représentée dans la figure 3. La structure est tridimensionnelle construite à partir d'unités pentamères $\text{M}_5\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_6$ formées par cinq octaèdres liés l'un à l'autre par les cotés (figures 4, 5). Les unités pentamères sont liées l'une à l'autre par des sommets (figures 6).

La structure contient des octaèdres MO_6 et des tétraèdres PO_4 et HPO_4 liés entre eux par les sommets et les côtés dans les trois directions de l'espace (figures 7, 8).

Les trois positions métalliques possèdent des environnements octaédrique et sont pratiquement toutes occupées par Ni et Mn et dont le taux d'occupation varie d'un site à un autre et d'une composition à une autre. Le site M1 est en position spéciale, les deux autres M2 et M3 sont en positions équivalentes.

Dans les octaèdres MO_6 les distances métal – oxygène sont différentes et sont comprises entre 2.060 (2) et 2.3059(18) Å.

Les atomes de phosphores possèdent un environnement tétraédrique d'oxygènes. Les groupements PO_4 sont légèrement déformés par rapport à la géométrie tétraédrique idéale et les liaisons P-O varient entre 1.5291(19) Å et 1.5783(2) Å et sont en bon accord avec ceux des composés de phosphate des métaux divalents [8-9].

La structure est ouverte et présente des tunnels le long de l'axe c, ces tunnels sont occupés par des molécules d'eau (figure 8).

Le composé $\text{Ni}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (avec $x = 1,78$) cristallise dans la structure type $(\text{Mn,Fe})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [10-11], isotype de $\text{M}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ avec $\text{M} = \text{Mn, Co}$ [12-13] et $\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [14]. Il cristallise dans le système monoclinique de symétrie $\text{C}2/c$ et les paramètres de la maille sont donnés comme suit :

Collection de données:

Bruker APEXII CCD diffractomètre à détecteur plan

Monochromateur: graphite

Correction d'absorption: aucune

Angle de balayage (°): 2.91 – 42.10

Réflexions mesurées = 6815

Réflexions indépendantes 5194

Réflexions utilisées 5194 avec $I > 2\sigma(I)$

Mode de balayage : ω/ϕ

$R_{int} = 0.022$

$h = -19 \text{ " } 18$

$k = -13 \text{ " } 14$

$l = -12 \text{ " } 12$

Affinement:

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$

$wR(F^2) = 0.064$

$S = 1.037$

5484 réflexions

Nombre de paramètre 153

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0676 P)^2 + 0.8077 P]$ avec

$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$

$\Delta\rho_{max} = 0.89 \text{ e. } \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{min} = -0.67 \text{ e. } \text{\AA}^{-3}$

Données cristallographiques:

Formule $(Ni/Mn)_5(HPO_4)_2(PO_4)_2(H_2O)_4$

Masse molaire 746.31

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : C2/c

$a (\text{\AA}) = 17.523(3)$

$b (\text{\AA}) = 9.0379(12)$

$c (\text{\AA}) = 9.4668(8)$

$\alpha (^\circ) = 90.00$

$\beta (^\circ) = 96.6880(3)$

$\gamma (^\circ) = 90.00$

$V (\text{\AA}^3) = 465.62(11)$

$Z = 4$

$F_{000} = 984$

$D_{calc} (\text{g/cm}^3) = 3,739$

Radiation, $\lambda(\text{\AA})$ Mo $K\alpha$, 0.71073

Réflexions pour les paramètres de maille

5242

Dimensions du cristal

0,10 x 0,1 x 0,15 mm

Facteur d'absorption, $(\text{mm}^{-1}) = 6.49$

Température d'enregistrement $K = 293(2)$

Positions atomiques:

(Les atomes Ni(i) et Mn(i) sont en site M(i))

| Atome | x | y | z | Occupation |
|-------|-----------|-----------|------------|------------|
| Ni2 | 0.1732(5) | 0.4375(5) | 0.3087(2) | 0.81 |
| Mn2 | 0.1732(5) | 0.4375(5) | 0.3087(2) | 0.19 |
| Ni3 | 0.1851(2) | 0.0331(2) | 0.3726(2) | 0.59 |
| Mn3 | 0.1851(2) | 0.0331(2) | 0.3726(2) | 0.41 |
| Ni1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.21 |
| Mn1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.29 |
| P1 | 0.0822(6) | 0.1814(6) | 0.1031(4) | |
| P2 | 0.3212(6) | 0.2201(5) | 0.3736(5) | |
| O1 | 0.0152(7) | 0.3101(8) | 0.0903(13) | |
| O2 | 0.0812(7) | 0.0735(8) | 0.2277(14) | |
| O3 | 0.1532(7) | 0.2812(8) | 0.1395(14) | |
| O4 | 0.4245(7) | 0.4142(8) | 0.4621(14) | |
| O5 | 0.1824(7) | 0.2421(8) | 0.4651(14) | |
| O6 | 0.3102(7) | 0.0798(8) | 0.3311(14) | |
| O7 | 0.3042(7) | 0.4021(8) | 0.3007(14) | |
| O8 | 0.4187(7) | 0.2512(8) | 0.3423(14) | |
| O9w | 0.2568(7) | 0.0768(8) | 0.0331(14) | |
| O10w | 0.4201(7) | 0.0125(8) | 0.1544(14) | |
| H1 | 0.533 | 0.325 | 0.482 | |
| H2 | 0.332 | 0.191 | 0.083 | |
| H3 | 0.301 | 0.384 | 0.049 | |
| H4 | 0.382 | 0.095 | 0.331 | |
| H5 | 0.014 | 0.415 | 0.221 | |

Distances interatomiques (Å):

| Atome1 | Atome2 | Distance(Å) |
|-----------------|-------------------|-------------|
| M1 | O2 | 2.0603(2) |
| M1 | O4 ⁱ | 2.2159(19) |
| M1 | O8 ⁱ | 2.0787(18) |
| M2 | O3 | 2.1288(19) |
| M2 | O5 | 2.2374(18) |
| M2 | O6 ^v | 2.2548(18) |
| M2 | O7 | 2.1667(18) |
| M2 | O9w ^{vi} | 2.1456(18) |
| M2 | O10w ^v | 2.1259(18) |
| M3 | O9w ^{vi} | 2.1606(18) |
| M3 | O6 | 2.1773(19) |
| M3 | O7 ^v | 2.2158(19) |
| M3 | O2 | 2.1790(18) |
| M3 | O4 ^v | 2.3059(18) |
| M3 | O5 | 2.2786(19) |
| P1 | O1 | 1.5291(19) |
| P1 | O2 | 1.5401(2) |
| P1 | O3 | 1.5783(2) |
| P1 | O4 ⁱⁱⁱ | 1.5361(19) |
| P2 | O5 ⁱⁱⁱ | 1.5440(19) |
| P2 | O6 | 1.5594(19) |
| P2 | O7 | 1.5409(18) |
| P2 | O8 | 1.5574(18) |
| O4 ⁱ | O8 ^v | 3.2014(12) |

| | | |
|-------------------|-------------------|------------|
| O4 ⁱ | O8 ⁱ | 3.2072(12) |
| O4 ⁱ | O2 | 3.1247(12) |
| O4 ^v | O2 | 3.1174(12) |
| O8 ⁱ | O8 ^v | 3.2874(12) |
| O8 ^v | O2 | 3.2687(12) |
| O2 | O6 | 3.1283(12) |
| O2 | O2 ^{iv} | 3.3487(14) |
| O5 | O3 | 3.1587(14) |
| O5 | O7 | 3.3457(14) |
| O5 | O9w ^{vi} | 3.1698(12) |
| O5 | O10w ^v | 2.8964(12) |
| O5 | O9w ^{vi} | 3.3212(13) |
| O5 | O6 | 3.1054(12) |
| O5 | O4 ^v | 3.0715(14) |
| O5 | O2 | 2.8325(12) |
| O6 | O9w ^{vi} | 3.2784(12) |
| O6 ^v | O3 | 3.3368(13) |
| O6 ^v | O7 | 3.1547(12) |
| O6 ^v | O9w ^v | 2.9945(11) |
| O6 ^v | O10w ^v | 3.0847(12) |
| O7 ^v | O6 | 3.1654(14) |
| O6 ^v | O2 | 3.0812(14) |
| O6 ^v | O9w ^{vi} | 3.2451(14) |
| O6 ^v | O4 ^v | 2.9847(12) |
| H3 ⁱⁱⁱ | O9w | 0.991 |
| H5 ^v | O10w | 1.092 |
| H2 | O9w | 0.899 |
| H4 | O10w | 0.956 |
| H1 ^{vii} | O1 | 0.968 |
| H3 ⁱⁱⁱ | O3 ⁱⁱⁱ | 2.015 |
| H5 ^v | O1 ⁱ | 1.926 |
| H2 | O3 | 1.865 |
| H4 | O8 | 1.921 |
| H1 ^{vii} | O8 ^{vii} | 1.862 |

Angles entre liaisons atomiques:

| Atome 1 | Atome2 | Atome 3 | Angles de liaisons(°) |
|-----------------|--------|-------------------|-----------------------|
| O4 ⁱ | M1 | O8 ^v | 87.82(9) |
| O4 ⁱ | M1 | O8 ⁱ | 98.64(6) |
| O4 ⁱ | M1 | O2 | 89.78(9) |
| O4 ^v | M1 | O2 | 89.12(9) |
| O4 ⁱ | M1 | O4 ^v | 102.79(9) |
| O8 ⁱ | M1 | O8 ^v | 81.90(7) |
| O8 ^v | M1 | O2 | 98.82(7) |
| O2 | M1 | O2 ^{iv} | 79.16(7) |
| O2 | M1 | O8 ⁱ | 164.46(7) |
| O5 | M2 | O3 | 98.27(7) |
| O5 | M2 | O7 | 183.21(7) |
| O5 | M2 | O9w ^v | 86.09(7) |
| O5 | M2 | O6 ^v | 177.74(7) |
| O5 | M2 | O10w ^v | 92.62(7) |
| O6 ^v | M2 | O3 | 89.55(7) |
| O6 ^v | M2 | O7 | 86.61(7) |
| O6 ^v | M2 | O9w ^v | 104.03(7) |

| | | | |
|-------------------|----|-------------------|-----------|
| O6 ^v | M2 | O10w ^v | 78.21(7) |
| O3 | M2 | O7 | 95.32(7) |
| O3 | M2 | O10w ^v | 88.78(7) |
| O7 | M2 | O10w ^v | 167.66(7) |
| O9w ^v | M2 | O10w ^v | 85.32(7) |
| O9w ^v | M2 | O7 | 88.78(7) |
| O9w ^v | M2 | O3 | 162.33(7) |
| O2 | M3 | O6 | 117.41(7) |
| O4 ^v | M3 | O2 | 84.36(7) |
| O4 ^v | M3 | O6 | 160.41(7) |
| O5 | M3 | O6 | 85.74(7) |
| O5 | M3 | O4 ^v | 102.31(7) |
| O5 | M3 | O9w ^{vi} | 90.91(7) |
| O5 | M3 | O2 | 89.20(7) |
| O5 | M3 | O10w ^v | 172.74(7) |
| O6 | M3 | O9w ^{vi} | 84.31(7) |
| O7 ^v | M3 | O4 ^v | 98.41(7) |
| O7 ^v | M3 | O2 | 88.21(7) |
| O7 ^v | M3 | O9w ^{vi} | 86.84(7) |
| O7 ^v | M3 | O6 | 85.72(7) |
| O9w ^{vi} | M3 | O4 ^v | 91.42(7) |
| O9w ^{vi} | M3 | O7 | 160.35(7) |

Codes de symétrie:

| | | | |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|
| i: | $\frac{1}{2}+x$ | $\frac{1}{2}+y$ | z |
| iii: | $\frac{1}{2}-x$ | $1-y$ | $1-z$ |
| iii: | $\frac{1}{2}-x$ | $\frac{1}{2}-y$ | $1-z$ |
| iv: | $1-x$ | y | $\frac{1}{2}-z$ |
| v: | $\frac{1}{2}-x$ | $\frac{1}{2}+y$ | $\frac{1}{2}-z$ |
| vi: | x | $1-y$ | $\frac{1}{2}+z$ |
| vii: | $\frac{1}{2}+x$ | $\frac{1}{2}-y$ | $\frac{1}{2}+z$ |

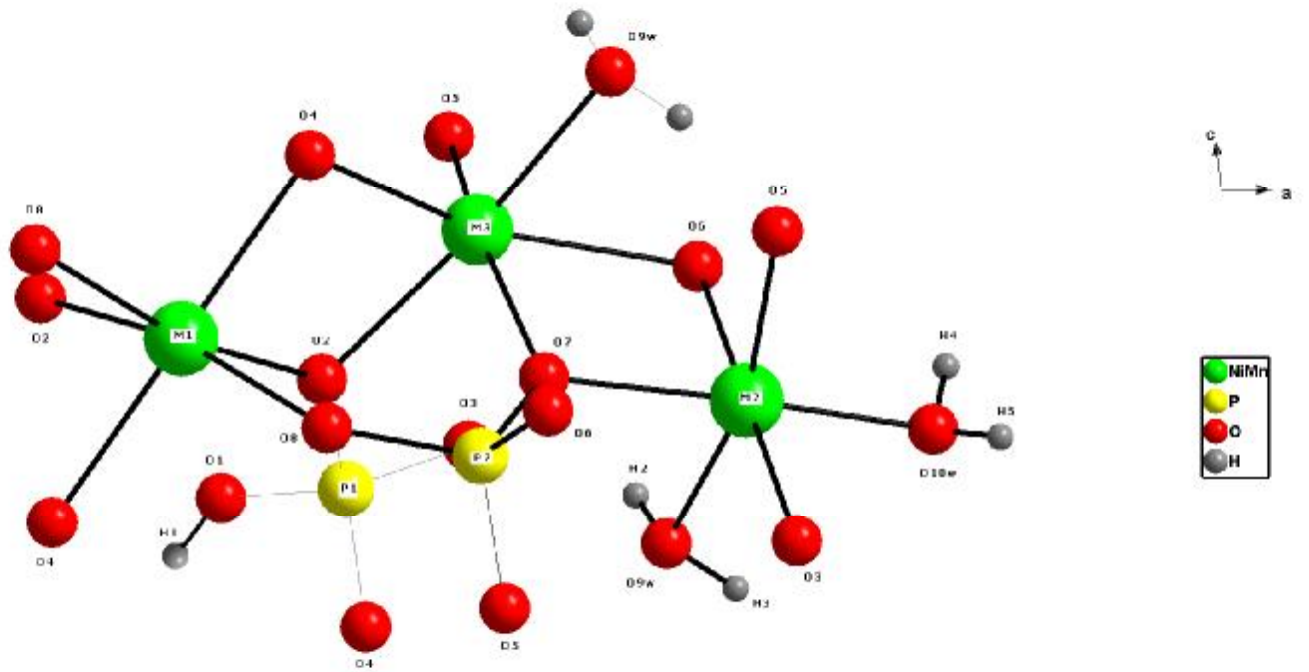


Figure 3: L'unité asymétrique du composé $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2PO_4)_2(H_2O)_4$

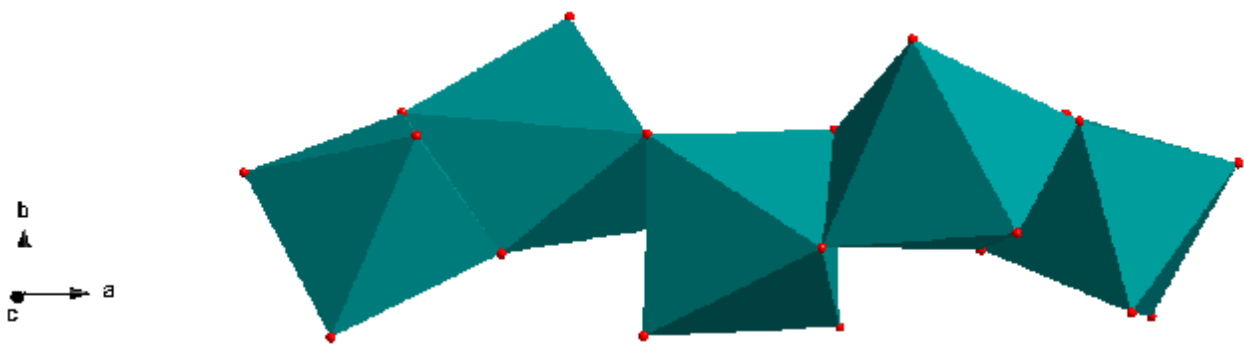


Figure 4: Unité pentamérique du composé $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2PO_4)_2(H_2O)_4$

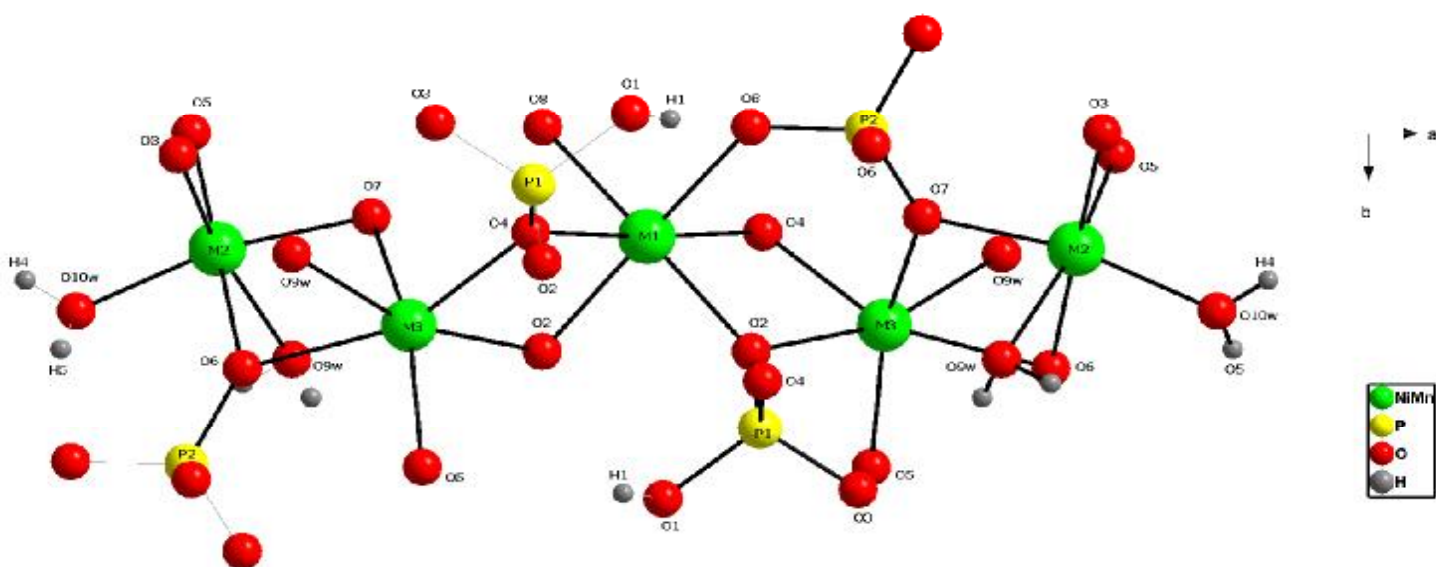


Figure 5: Jonctions des unités MO6 dans le composé $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2PO_4)_2(H_2O)_4$ (vue selon l'axe c)

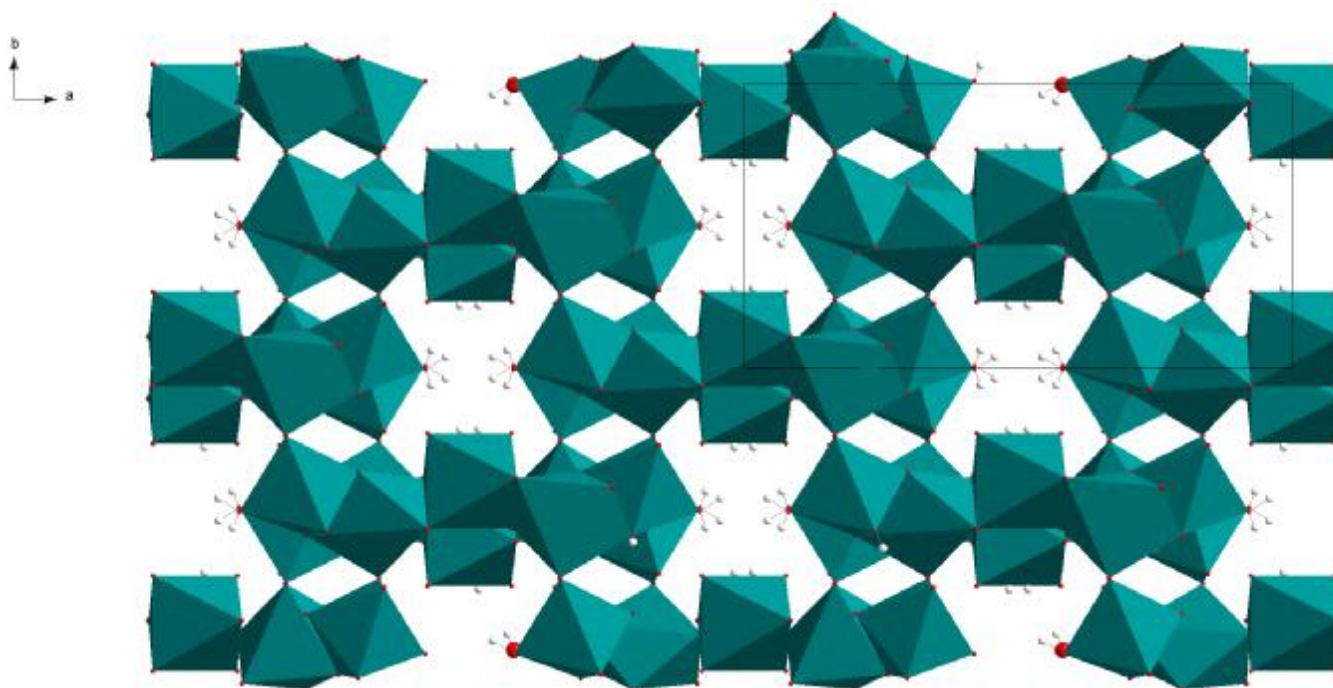


Figure 6: Jonction des unités MO6 dans le composé $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2PO_4)_2(H_2O)_4$ (vue selon l'axe a)

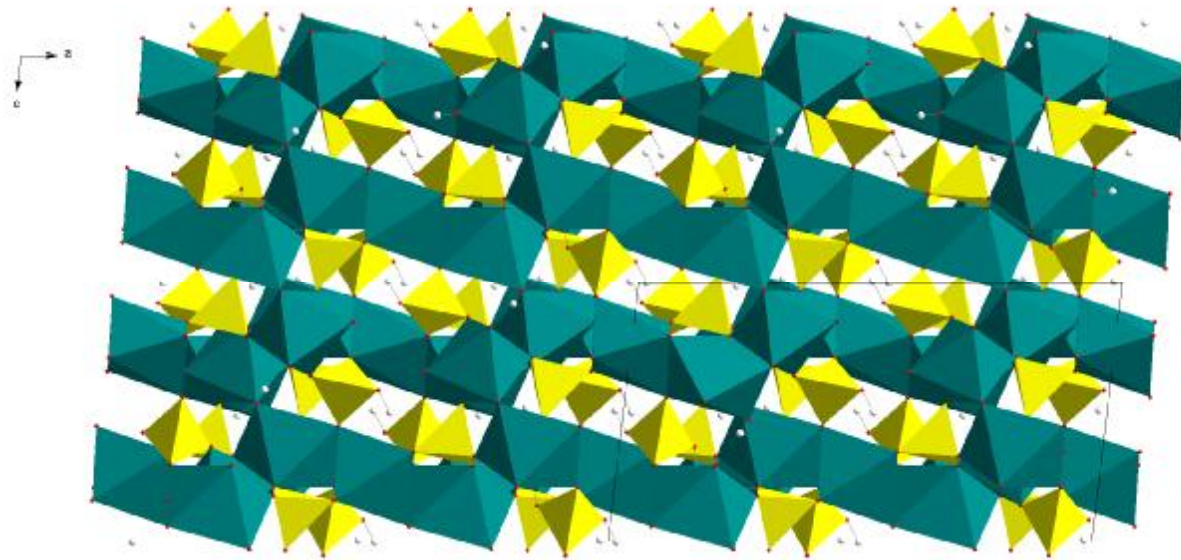


Figure 7: architecture en 3D du composé $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2(H_2O)_4$ (vue selon l'axe b) montrant les dispositions des tétraèdres PO_4 .

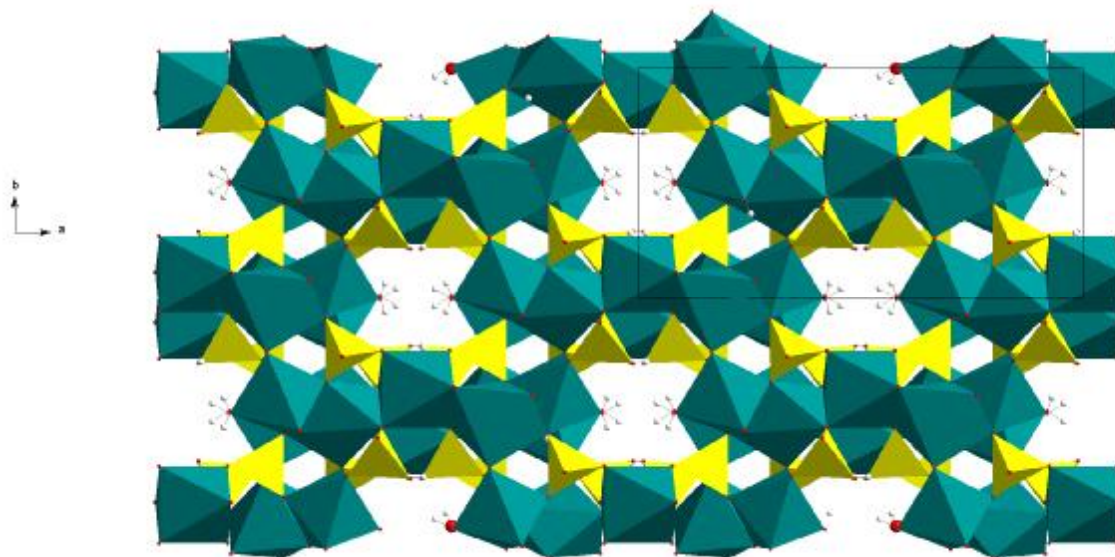


Figure 8: architecture en 3D du composé $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2(H_2O)_4$ (vue selon l'axe c) montrant des tunnels le long de l'axe c, occupés par des molécules d'eau.

4- Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique du composé étudié montre qu'il est stable jusqu'à 200°C (figure 9). Entre 200 et 430°C, il se décompose et perd environ 8% de son poids initial, suivie d'une deuxième décomposition qui se termine vers 520°C avec une perte de masse d'environ 4%. Ces deux décompositions sont endothermiques. Un pic exothermique sans perte de masse est observé vers 660°C.

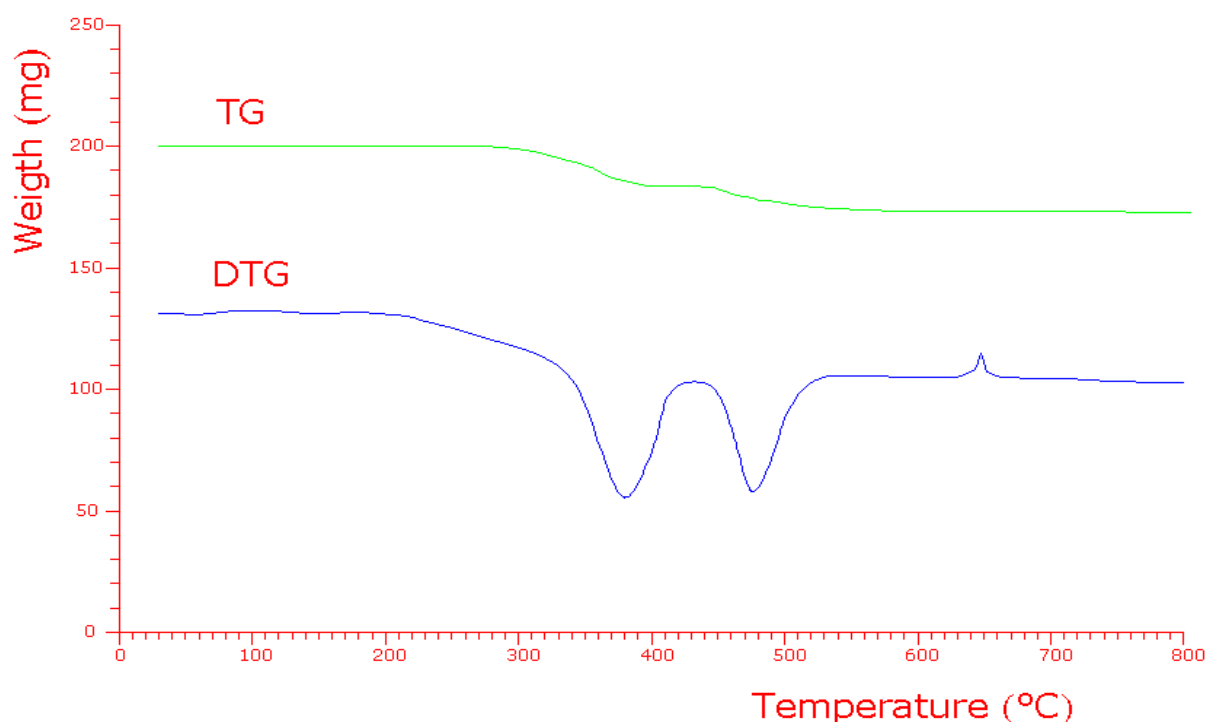


Figure 9 : Courbes thermogravimétriques de la solution solide $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

5- Propriétés magnétiques:

Les mesures magnétiques du composé $Co_{1.18}Mn_{3.82}(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ont été mesurées sur poudre entre 5 et 300°K. La susceptibilité molaire χ_m augmente avec la température et atteint une valeur maximale de $0.92 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à 18°K puis diminue rapidement pour atteindre une valeur minimale de $0.09 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à 300°C et indiquant que le composé étudié est antiferromagnétique (figure10). Pour des températures supérieures à 50°K, la variation de χ_m en fonction de la température suit la loi de Curie – Weiss : $\chi_m = C_m/(T - \Theta)$ avec $C_m = 21.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Theta = -19.2^\circ \text{ K}$.

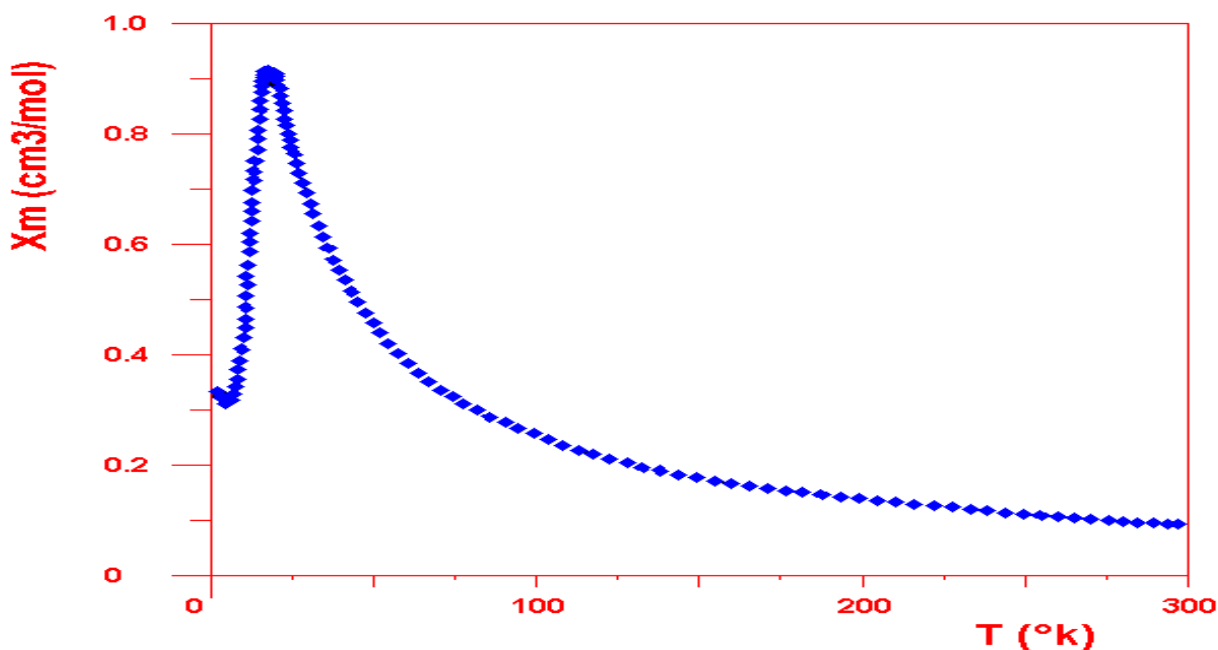


Figure 10: Variation de la susceptibilité magnétique molaire χ_m en fonction de la température

6- Diffraction des rayons X sur poudre:

Se basant sur les données des courbes thermogravimétriques, on a constaté l'existence de cinq domaines différents de température: de l'ambiante à 200°C, de 200 à 430°C, de 430 à 520°C, de 520 à 590°C et de 660 à 800°C. De ce fait, le composé a été calciné à 300, 450, 600, 720 et 1000°C pendant 3 heures. L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé étudié a été réalisé à température ambiante.

Les diagramme du composé non calciné présente et chauffé à 80°C pendant une nuit présente phase male cristallisée alors que le composé est cristallin.

Aussi les diagrammes X du composé calciné à 100 et à 300°C présentent un état amorphe (fig.11).

Le composé calciné à 450°C et plus devient cristallin, les diagrammes du composé calciné à 450, 600, 720 et 1000°C sont différents, et ne correspondent pas aux phases connues telles que phosphates et pyrophosphates de manganèse et de nickel (fig.12).

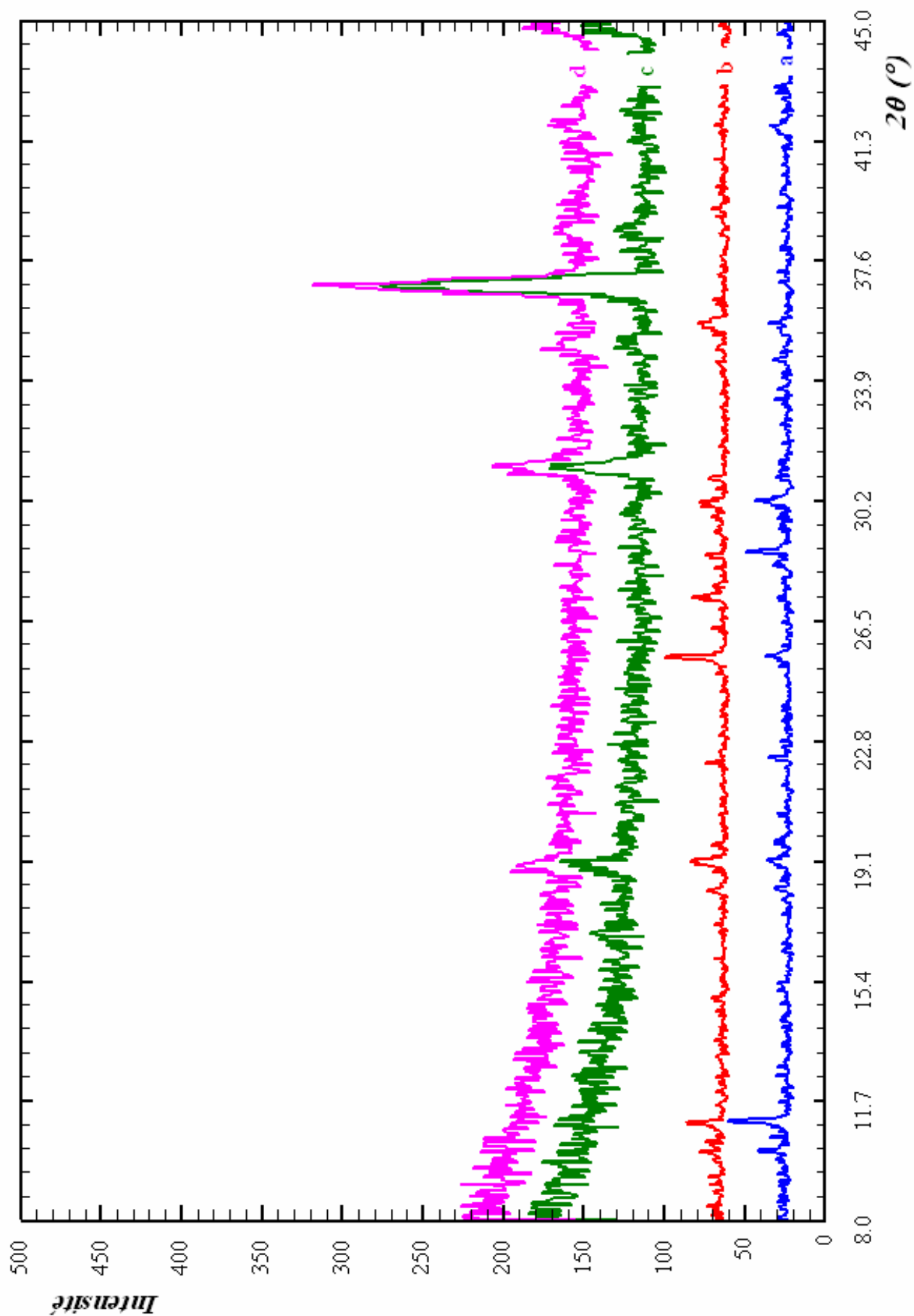


Figure 11: Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ non calciné (a), chauffé à : 80°C (b), 100°C (c) et calciné à 300°C.

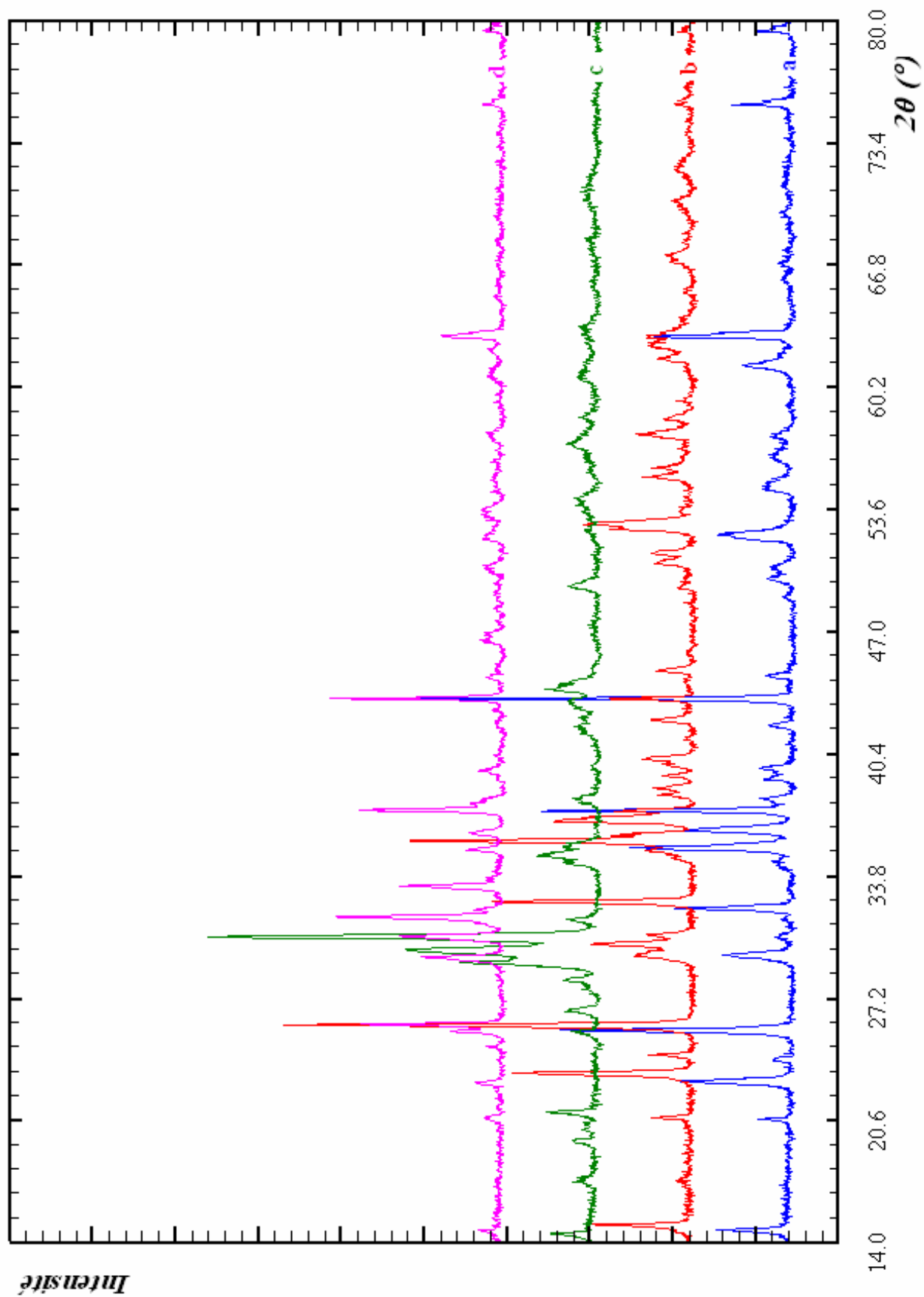


Figure 12: Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $Ni_{5-x}Mn_x(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ calciné à : 450°C (a), 600°C (b), 720°C (c), 1000°C (d)

8- Conclusion:

Nous avons pu synthétiser un phosphate mixte d'éléments de transition, manganèse et nickel, de la famille $M_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Ce phosphate présente des propriétés magnétiques, il est antiferromagnétique. Par calcination en dessous de $400^\circ C$, il ne présente aucune phase cristalline. Par contre, calciné à des températures supérieures à $450^\circ C$, plusieurs phases cristallines se forment et disparaissent quand la température de calcination change. Ces phases ne sont pas encore identifiées.

Références :

- 1- Gerault Y., Riou A. & Cudennec Y. (1987). *Acta Cryst.*C43, 1829-1830.
- 2- Han Z., Tian A., Peng, J. & Zhai, X. (2006). *J. Solid State Cem.* 179,3209-3213.
- 3- Larrea E.S., Mesa J.L., Pizarro J.L., Arriortua M.I. & Rojo T. (2007). *J.Solid State Chem.* 180, 1686-1697.
- 4- Lightfoot P. & Cheetham A. K. (1988). *Acta Cryst.* C44, 1331–1334.
- 5- Moore P.B. & Araki T. (1973). *Am. Mineral.* 58, 302-307.
- 6- Menchetti S. & Sabelli C. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2541-2548.
- 7- Rojo J.M., Mesa J.L., Lezama L., Rodriguez Fernandez J., Pizzaro J.L., Arriotua M.I. and Rojo T. (2001). *International J. Inorg. Materials* 3, 67-74.
- 8- Escobal J., Mesa J.L., Pizzaro J.L., Lezama L., Olazcuaga R. & Rojo T.J. (1999). *Mater Chem.*9, 2691.
- 9- Escobal J., Pizzaro J.L., Mesa J.L., Lezama L., Olazcuaga R., Arriotua M.I. & Rojo T.J. (2000). *Chem. Mater.* 12, 376.
- 10- Corbin D.R., Whitney J.F., Fultz W.C., Strucky G.D., Eddy M.M. & Cheetham A.K. (1986). *Inorg. Chem.* 25, 2279-2280.
- 11- Ferraris G. & Abbona F. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 95, 33-41.
- 12- Rojo J.M., Mesa J.L., Lezama L., Rodriguez Fernandez J., Pizzaro J.L., Arriotua M.I. and Rojo T. (2001). *International J. Inorg. Materials* 3, 67-74.
- 13- Escobal J., Masa J.L., Pizzaro J.L., Lezama L., Olazcuaga R. & Rojo T.J. (1999). *Mater Chem.*9, 2691.
- 14- Escobal J., Pizzaro J.L., Mesa J.L., Lezama L., Olazcuaga R., Arriotua M.I. & Rojo, T.J. (2000). *Chem. Mater.* 12, 376.
- 15- Berry E. & Baddiel. C.B. (1967). *Spectrochim Acta.* 23, 2087.
- 16- Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: John Wiley & Sons, 1997.
- 17- Escobal J., Larranagan A., Mesa J.L., Pizarro J.L., Pena A., Arriortua M.I., Olazcuaga R. (2004). *Annales de Chimie (France)*.
- 18- Amorium H.S., Amaral M.R.Do.Jr., Moreira L.F. & Mattievich E. (1996). *J. Materials.* 23, 1245-1251.

Partie II :

Etude Physicochimique de $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et leurs mélanges

Introduction:

Sous le terme médical d'antiacide sont regroupés toutes les substances capables de neutraliser les ions H_3O^+ secrétés par le tube digestif sans interférer directement avec les processus sécrétoires. Leur mode d'action repose principalement sur la réduction de l'acidité du liquide gastrique. Bien que l'utilisation de ces substances soit très ancienne, leur justification a longtemps reposé sur des bases exclusivement empiriques [1], leurs propriétés pharmaceutiques restant mal définies comme en témoigne le terme de pansement souvent utilisé pour les caractériser.

Notion du pH et acidité gastrique:

Le pH est défini comme l'inverse du logarithme de la concentration en ion H_3O^+ d'une solution: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$. Une solution normale d'acide fort contient 1 mol/litre et a une valeur de $\text{pH} = 0$. Du fait de l'expression logarithmique, $\text{pH} = 1$ correspond à une solution déci normale soit 100 mmol/l, il est aisé de comprendre sur cette base que, par le jeu des antiacides, l'élévation du pH intra gastrique de 1 à 2 ou à 3 entraîne une réduction de 90% ou de 99% de la concentration des ions H_3O^+ .

Chez l'homme normal, les cellules pariétales stimulées sécrètent une solution d'acide chlorhydrique à environ 140 mmol/l soit à un pH inférieur à 1, diluée par les autres composants sécrétoires, les valeurs de débit acide oscillent autour de 3 mmol/h [2]. D'autre part, le niveau d'acidité doué d'un pouvoir pathogène est variable d'un individu à un autre. Ces notions de pH et d'acidité gastrique permettent de mieux appréhender le moyen thérapeutique que constituent les antiacides, à savoir de modifier le pH intra gastrique d'un niveau acide vers un niveau moins acide.

Mécanisme de l'action antiacide:

A priori, les antiacides devraient agir comme une base vis à vis de l'acide avec formation d'eau et de sels. En réalité, deux mécanismes de neutralisation sont possibles:

- l'addition d'acide entraîne une variation concomitante du pH, correspondant à l'effet de neutralisation acide-base.
- l'addition d'acide n'entraîne pas de variation de pH dans certaines limites, il y'a pouvoir tampon, par définition, cet effet s'oppose à toute variation du pH du fait de la dilution ou de l'apport d'acide ou de base.

Les antiacides sont des bases particulières, car peu solubles et libèrent progressivement des sites de fixation des ions H_3O^+ [3]. Leur capacité est mesurée de la façon suivante: une solution acide de titre connu est versée sur une prise d'essai d'antiacide jusqu'à l'obtention d'un pH choisi [4]. Le dosage doit mesurer toute l'activité antiacide et doit donc être réalisée sur une durée assez longue (120 minutes). L'activité antiacide correspond à la quantité cumulée d'acide utilisée.

Certains antiacides n'agissent que par neutralisation, il s'agit des antiacides anioniques (la partie anionique de la molécule supporte l'effet antiacide), comme le carbonate mono sodique NaHCO_3 ou le carbonate de calcium CaCO_3 . Leur capacité de neutralisation est importante avec effet rapide et irréversible. Quant aux antiacides cationiques (sels d'aluminium ou de magnésium) ils subissent en milieu acide des modifications de leur structure avec formation de composés doués de pouvoir tampon dans des zones de pH variables ($\text{pH} = 1$ à $\text{pH} = 4$). Leur capacité antiacide varie selon la nature de l'antiacide et le pH choisi comme point final de la titration.

Principaux antiacides:

La réactivité des antiacides vis à vis de l'acide chlorhydrique dépend de leurs structures et de leurs propriétés physicochimiques. Les antiacides sont classés en deux groupes selon que leur réactivité dépend de la partie anionique de la molécule (carbonate mono sodique, carbonate de calcium) ou de la partie cationique (sels d'aluminium et de magnésium). Il existe d'autres antiacides dont l'action est supportée par des effets plus complexes comme certains argiles [5].

Les antiacides anioniques agissent uniquement par neutralisation, de façon irréversible, ils peuvent de ce fait exercer des effets métaboliques par suite de la réabsorption des bicarbonates pancréatiques non neutralisés [3]. Le carbonate de sodium et le carbonate de calcium sont couramment utilisés:

Le premier est présent dans de nombreux médicaments et est un antiacide puissant, mais son usage est déconseillé pour plusieurs raisons: effet très fugace entraînant un rebond de sécrétion acide avec production de gaz carbonique responsable d'une distension pariétale pouvant favoriser le saignement d'un ulcère. De plus l'apport sodé est généralement inopportun (1 g de NaHCO_3 apporte 0,273 g de Na).

L'utilisation du second repose sur son efficacité (1 g de CaCO_3 neutralise plus de 20 mEq d'ions H_3O^+), sa longue durée d'action et son bas prix. Son seul inconvénient est d'être très plutôt constipant.

Les antiacides cationiques agissent par un processus plus complexe car à côté d'une réaction de neutralisation irréversible avec formation de chlorures, des réactions d'hydrolyse apparaissent pour des niveaux de pH variables selon les antiacides. Les sels de magnésium souvent utilisés sont MgCO_3 , MgO et $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ils sont efficaces (1 g de MgO neutralise 50 mEq d'ions H_3O^+ , 1 g de MgCO_3 neutralise 20 mEq d'ions H_3O^+). Ils ont une longue durée d'action et un bas prix. Ils retiennent l'eau, d'où l'intérêt de les combiner avec les sels anioniques. C'est ainsi qu'on rencontre le carbonate de magnésium dans de nombreux médicaments. Cependant, leurs hydrolyses se produisent à des niveaux de pH assez éloignés des conditions physiologiques.

Par contre, les sels d'aluminium subissent des hydrolyses dans des zones de pH comparables avec celles du milieu gastrique. Leurs interactions avec les composantes du suc

gastrique (chlorures, hydroxychlorures, hydroxydes complexes...) assurent le caractère tampon et supportent les zones de pouvoir tampon. L'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ est généralement utilisé. C'est un colloïde minéral qui de ce fait est un adsorbant adhésif [6]. Parmi les sels les plus utilisés, on cite l'acétate d'aminoglycine (glucollat ou glycinate), le phosphate AlPO_4 et le salicylate basique. Tous sont plutôt constipants avec faible activité antiacide évitant une hypersécrétion réflexe d'ions H_3O^+ . Avec l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ on assiste à la formation dans l'intestin de sels basiques et en particulier de AlPO_4 insoluble et non réabsorbé, ce qui entraîne une déplétion en phosphate. Cet inconvénient est évité par l'utilisation du phosphate (Phosphalugel). C'est ainsi que l'association de l'hydroxyde et du phosphate d'aluminium est très utilisée [6,7].

Dans la pratique, la combinaison des sels d'aluminium et de magnésium est souvent utilisée afin d'éviter les effets néfastes sur le transit intestinal et de conjuguer leur action antiacide (Maalox, Actapulgite...) en effet, les sels d'aluminium ont une tendance constipante alors que ceux du magnésium sont diarrhéiques.

Mesure de la capacité anti-acide:

La capacité de neutralisation d'un antiacide vis à vis de HCl est la quantité d'acide que peut cumuler une dose de l'antiacide considéré à une température donnée pour obtenir une valeur de pH choisie. Pour une même dose, un antiacide fort est donc celui qui consomme plus d'acide. Ceci signifie aussi que pour la même dose d'antiacide et pour la même quantité d'acide, l'antiacide le plus fort est celui qui donne un pH plus élevé. Il est aisé d'étudier la capacité antiacide d'un échantillon en étudiant la variation du pH en fonction du temps de la solution obtenue en mélangeant l'acide et l'antiacide. Cette étude se fait comme suit: à 50 cm³ d'une solution de HCl 0,1N on ajoute d'un seul coup la dose de l'antiacide. Le temps zéro est le moment où la substance antiacide touche la solution acide. Le milieu réactionnel est soumis à une agitation constante (120 tours/minute). L'acidité du milieu est contrôlée à l'aide d'un pH mètre. Toute la manipulation se déroule à 37°C. Le pH de la solution atteint sa valeur maximale en fin de réaction. Ce pH final noté pH_f caractérise la capacité de neutralisation de l'antiacide. Celle-ci est donc proportionnelle à la valeur du pH_f.

Afin de comparer les capacités des antiacides et d'étudier leurs comportements instantanés, on étudie leur pH de neutralisation en fonction du temps. La réaction de neutralisation est du premier ordre [8]. La constante de vitesse K est calculée à l'aide de la relation de Mitscherlich [9]:

$$K = \frac{\sum t \cdot \ln \frac{\text{pH}_f - 1}{\text{pH}_f - \text{pH}}}{\sum t^2}$$

pH_f : pH de la solution en fin de réaction

pH : pH de la solution à l'instant t

t : temps de réaction en minutes

Préparation des échantillons:

Compte tenu de la réactivité de l'hydroxyde d'aluminium en fonction de temps [10], les échantillons ont été fraîchement préparés et systématiquement étudiés.

1- Préparation de $\text{Al}(\text{OH})_3$:

L'hydroxyde d'aluminium peut être préparé à partir des chlorures, nitrates et sulfates et selon diverses méthodes. Les propriétés de cet hydroxyde sont différentes et dépendent des méthodes de préparation. L'hydroxyde d'aluminium utilisé dans ce travail a été synthétisé à partir du chlorure d'aluminium avec des carbonates de sodium en milieu acide.

Dans un bêcher de capacité 400 ml, on introduit 100 ml d'une solution de AlCl_3 1M (pH=1,9) sous agitation mécanique constante et continue jusqu'à la fin de la réaction, on y ajoute en petites quantités un mélange sec et homogène de NaHCO_3 et Na_2CO_3 avec des proportions molaires de 2/1 respectivement. Lorsque le pH atteint la valeur de 5,2 l'hydroxyde d'aluminium commence à précipiter sous forme de gel blanc. L'addition des carbonates se fait lentement jusqu'à un pH de 6,0. A ce niveau de pH tous les ions Al^{3+} sont précipités sous forme d'hydroxyde insoluble. Afin de s'assurer que la précipitation est complète, l'agitation est maintenue pendant 2 heures. Toute la manipulation est conduite à l'air libre et à température ambiante.

Le gel obtenu est laissé pendant 48 heures pour immaturation puis plusieurs lavage- filtrations ont été faits jusqu'à ce que la conductivité électrique atteint 2 ms. Après filtration, le filtrat obtenu est séché à température ambiante puis broyé en poudre et tamisé à $0,25 \text{ mm}^2$. Le produit ainsi obtenu est blanc et de faible densité.

2- Phosphate de magnésium:

Nous avons utilisé $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ commercial et sans purification.

3- Mélanges $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

A partir des deux composés $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nous avons préparé différents échantillons. Après un bon broyage, on mélange les deux composés avec des proportions massiques différentes allant de 0 à 100% par pas de 10%. On obtient ainsi 11 échantillons de compositions différentes. Les échantillons frittés sont préparés de la même façon puis calcinés dans un four électrique à la température voulue (100, 200, 300, ... 1100°C), la température de maintien est de trois heures. Le refroidissement est lent 1°C/min. On obtient ainsi au total 132 échantillons différents.

I- Hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$:

I-1 Analyse thermique:

La courbe thermogravimétrique (TG) montre que le composé se décompose rapidement par chauffage. En effet dès $T=100^\circ\text{C}$, le composé se décompose et perd la moitié de son poids vers 300°C . Cette décomposition est accompagnée par une grande bande endothermique sur les courbes DTG et ATD. En dessus de cette température aucune perte de masse n'est observée sur la courbe TG, mais une large bande exothermique est observée sur la courbe ATD entre 300 et 500°C et un pic exothermique vers 990°C (figure 1).

Afin de suivre l'évolution de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et se basant sur cette analyse thermique, l'hydroxyde d'aluminium a été calciné à 100, 400, 800 et à 1100°C .

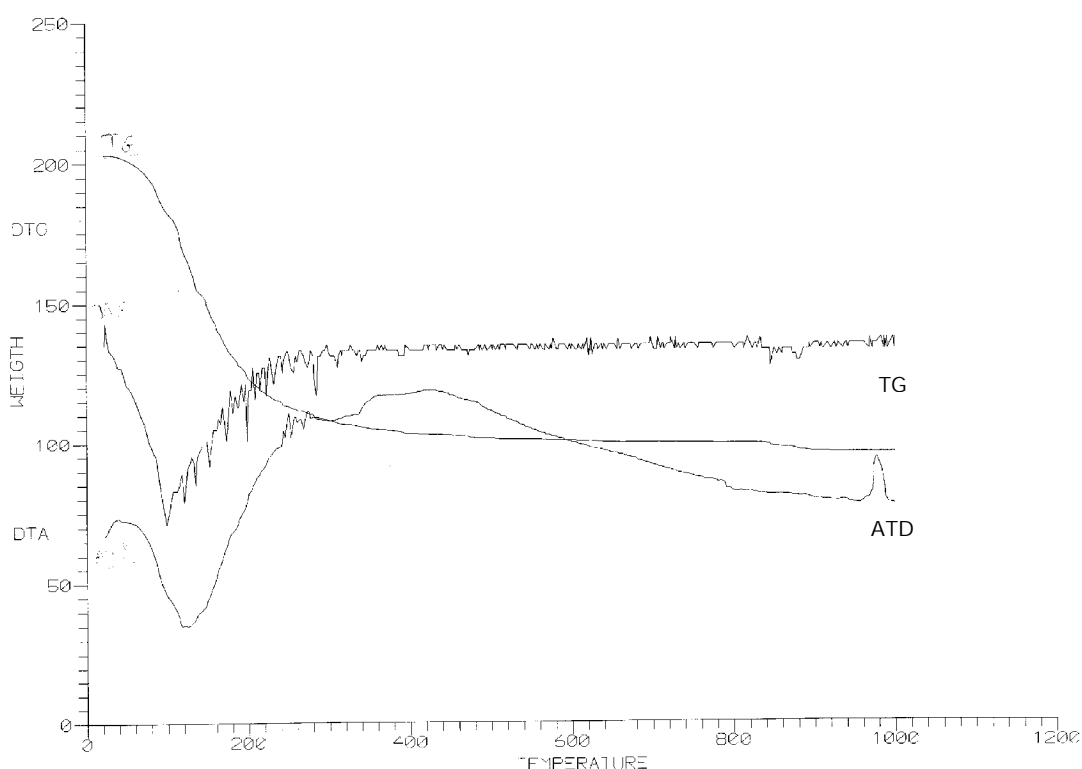


Figure 1: Courbes thermogravimétriques de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

I-2 Spectroscopie Infra rouge:

Le spectre IR de $\text{Al}(\text{OH})_3$ montre deux grandes bandes, la première entre 4000 et 2500 cm^{-1} et la deuxième entre 2000 et 1300 cm^{-1} attribuées aux vibrations des groupements OH. La bande en dessous de 1300 cm^{-1} est associée à la vibration de déformation du groupement hydroxyde dans la molécule $\text{Al}(\text{OH})_3$ (figure 2-a).

Le spectre IR de $\text{Al}(\text{OH})_3$ calciné à 1100° est différent de celui non calciné (figure 2-b). Il présente une bande vers 3500 cm^{-1} et un dédoublement de bande entre 1750 et 1350 cm^{-1} des vibrations de OH et une large bande entre 1000 et 400 cm^{-1} caractéristique de la double liaison

Al=O. La présence des vibrations à 3500 et à 1750 cm^{-1} des groupements OH montre que le composé est hydraté, il est hygroscopique.

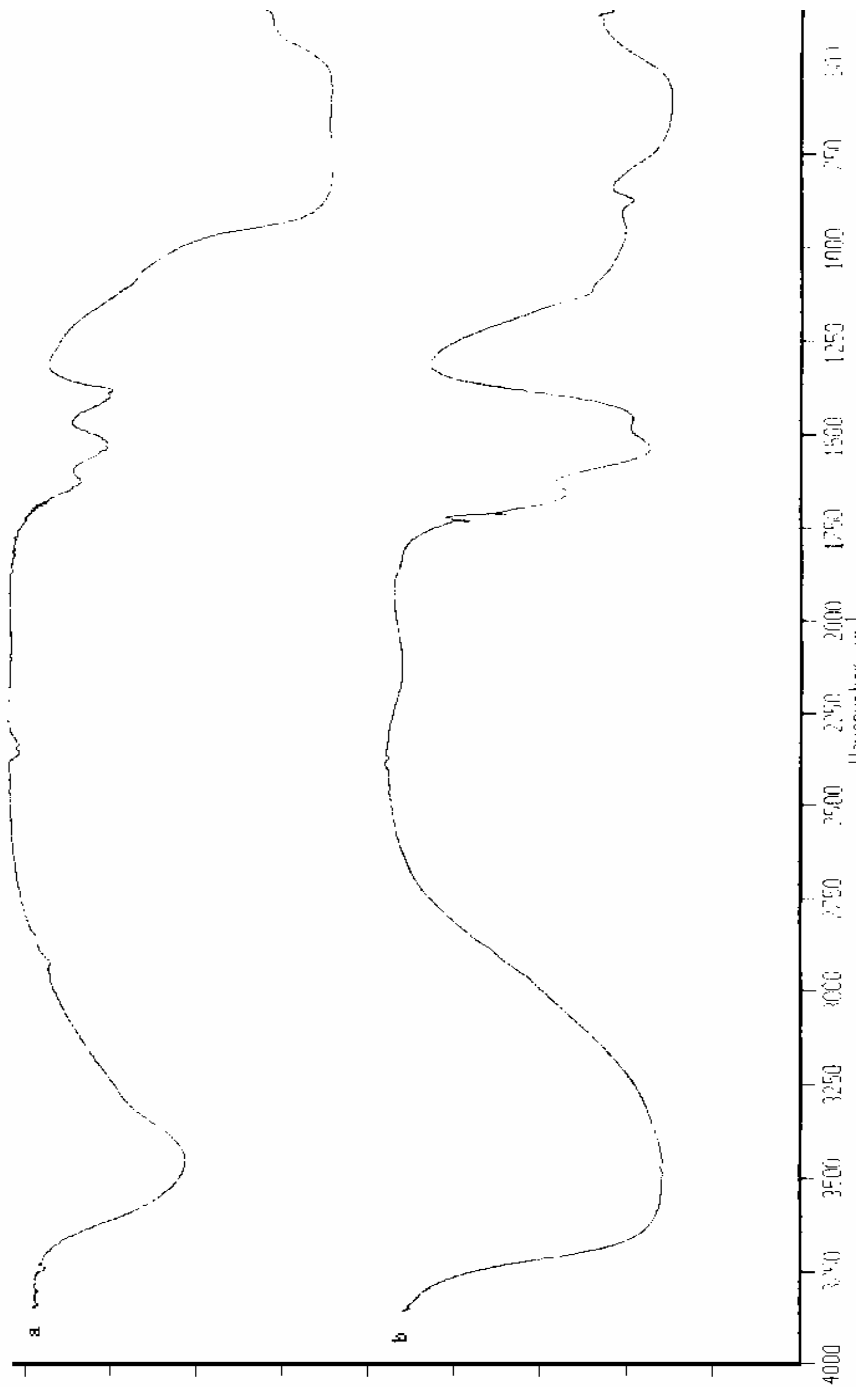


Figure 2: Spectres d'absorption IR de $\text{Al}(\text{OH})_3$: a- non calciné, b- calciné à 1100°C

I-3 Diffraction des rayons X:

Le diagramme de diffraction des rayons X, obtenus à température ambiante, de Al(OH)_3 non calciné et calciné à 100 et à 400°C montre que le composé est amorphe (figure 3). Le diagramme X de Al(OH)_3 calciné à 800 et à 1100°C montre l'existence de la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure 4).

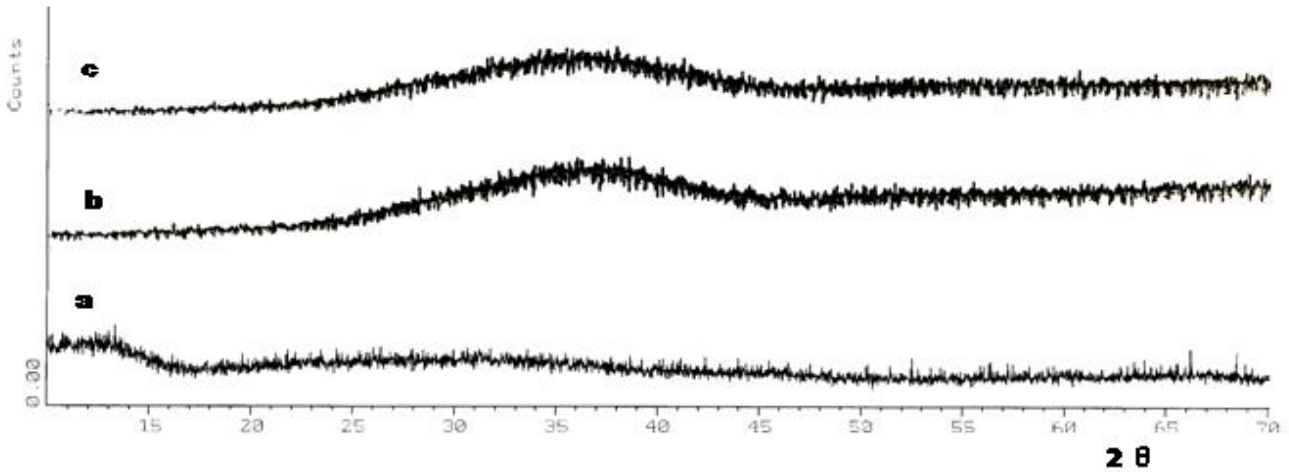


Figure 3: Diagramme de diffraction des rayons X de Al(OH)_3 : a- non calciné; b- calciné à 100°C, c- calciné à 400°C.

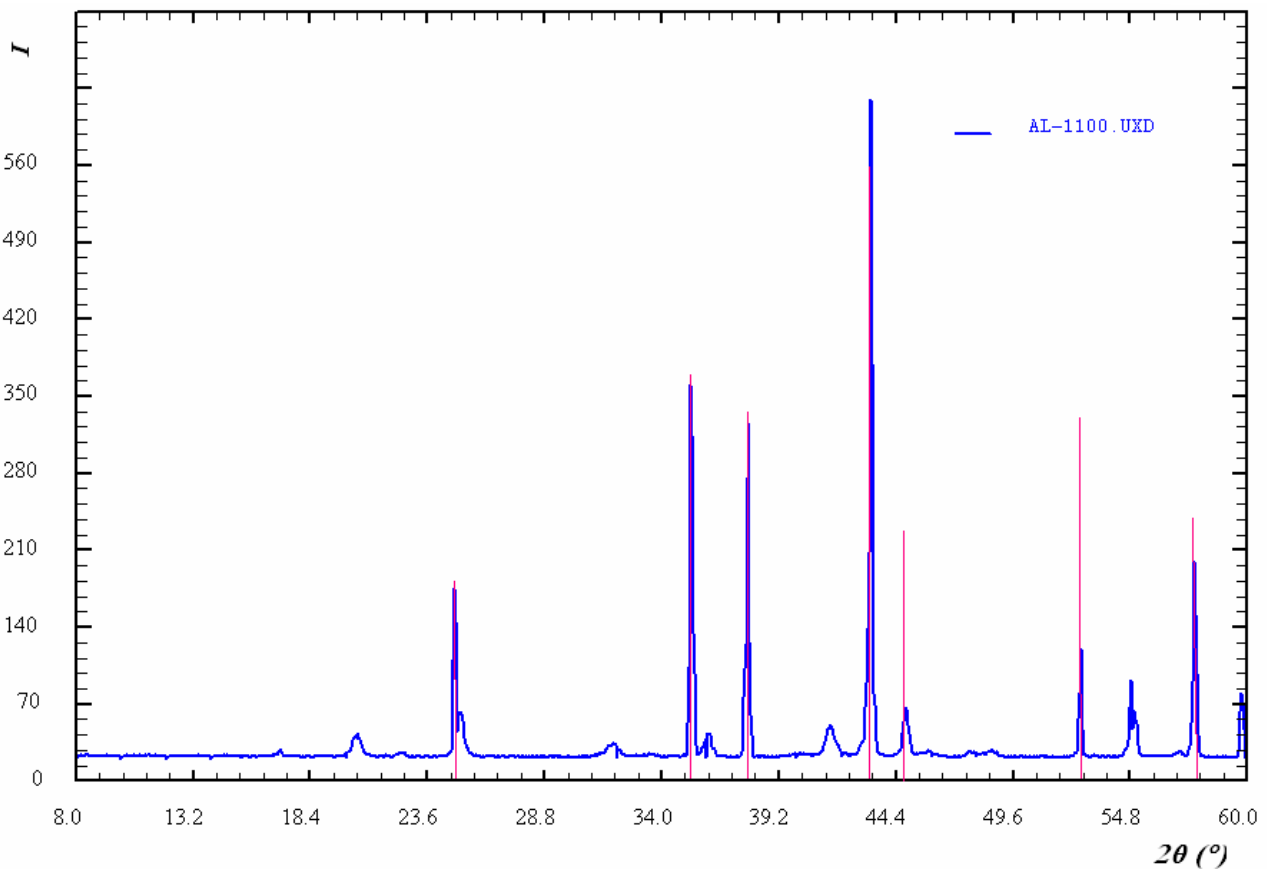


Figure 4: Diagramme de diffraction des rayons X de Al(OH)_3 calciné à 1100°C et pics caractéristiques de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

I-4 Capacité antiacide:

La neutralisation de l'acide chlorhydrique par $\text{Al}(\text{OH})_3$ montre que le pH final de neutralisation de la solution dépend de la quantité utilisée (tableau 1). Il atteint la valeur maximale de 3.5 lorsque on utilise 1,00g ou plus de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il suffit donc d'utiliser 1,00g pour avoir une neutralisation maximale.

| Quantités de $\text{Al}(\text{OH})_3$ utilisées en g | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 1.25 | 1.50 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| pH final | 1.0 | 1.4 | 2.1 | 2.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |

Tableau 1: pH final de neutralisation de 50 cm³ de HCl 0,1N par $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La neutralisation de 50 cm³ de HCl 0.1N à 37°C par $\text{Al}(\text{OH})_3$ calciné aux différentes températures montre que le pH de la solution augmente et atteint sa valeur limite au bout de 6 minutes et qu'il ne dépasse pas une valeur maximale de 4.0 et ce quelque soit la température de calcination. L'hydroxyde d'aluminium calciné à 200°C présente un pouvoir antiacide meilleur. Les hydroxydes calcinés à des températures supérieures à 400°C sont insolubles et n'ont aucun pouvoir neutralisant. A ces températures de calcination l'oxyde Al_2O_3 se cristallise (figure 5).

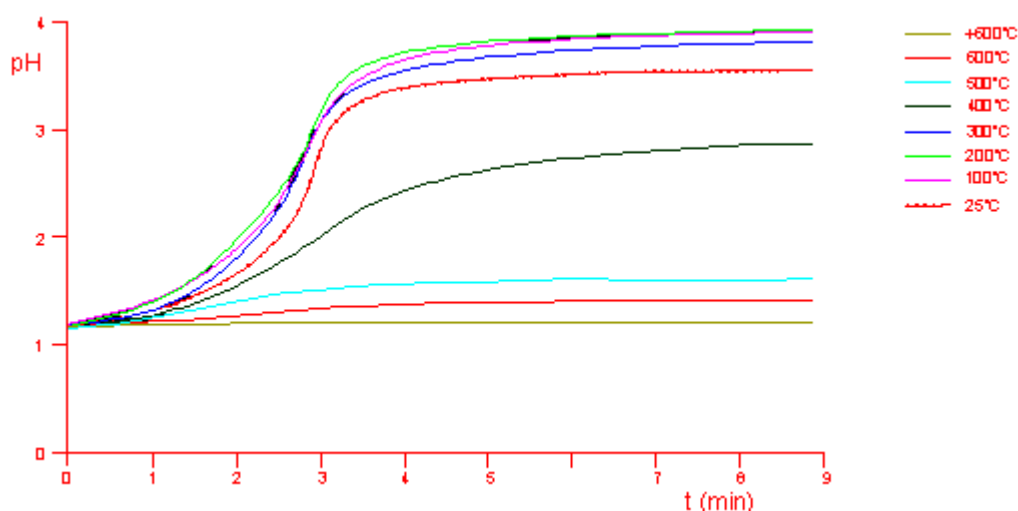
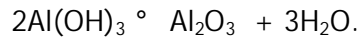


Figure 5: Neutralisation de HCl par un gramme de $\text{Al}(\text{OH})_3$ calciné à différentes températures.

I-5 Conclusion:

D'après les analyses précédentes, il ressort que l'hydroxyde d'aluminium amorphe est soluble dans l'acide chlorhydrique et plus soluble quand il est calciné à 200°C. Il devient insoluble quand il est calciné à plus de 400°C, à cette température l'hydroxyde se transforme en oxyde selon la réaction suivante:



Mais les calculs montrent que la masse d'eau libérée par cette réaction est égale à environ 1/3 la masse initiale alors que sur la courbe TG la perte de masse liée aux molécules d'eau est égale à la moitié de la masse initiale, ceci dit que l'hydroxyde utilisé est hydraté et on peut l'écrire sous la forme: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

II - Hydrogénophosphate de magnésium $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

II-1 Analyse thermique:

L'influence de la température sur $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est suivie par analyse thermogravimétrique. Le composé est stable aux températures inférieures à 130°C et subit des transformations aux températures plus élevées (figure 6). Entre 130 et 330°C, on observe simultanément une grande bande sur la courbe ATD et une chute de la courbe TG. Cette bande est associée à une transformation endothermique avec perte de masse d'environ 32%. Entre 330 et 508°C, une faible variation de la courbe TG est observée montrant une faible perte de masse (0.35%) due à la quantité d'eau retenue par absorption superficielle. L'observation de deux bandes faibles à 700 et à environ 970°C sur la courbe ATD et la stabilité de la courbe TG à ces températures sont caractéristiques de deux faibles réactions exothermiques sans perte de masse.

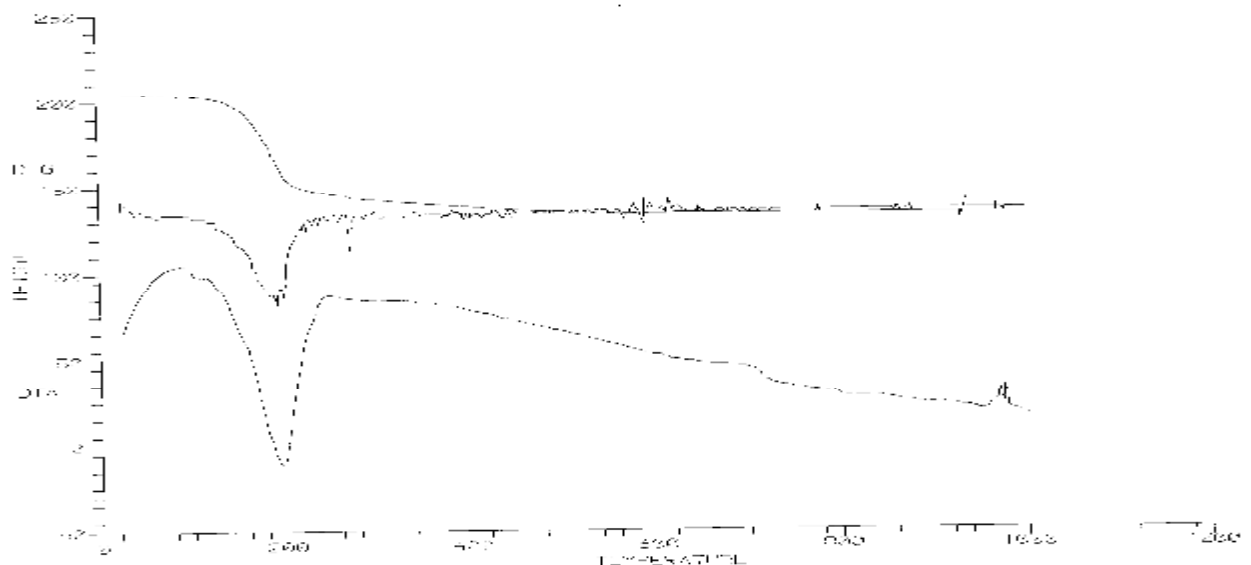


Figure 6: Courbes thermogravimétriques de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

II-2 Spectroscopie Infra rouge:

Le spectre IR du composé est représenté sur la figure 7a. Il présente une large bande entre 3600 et 3000 cm^{-1} et des pics d'absorptions relativement nets et intenses répartis principalement sur le domaine 1800 - 200 cm^{-1} . la bande entre 3600 et 3100 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des groupes OH. Celle entre 2400 et 2000 cm^{-1} aux groupements HPO_4^{2-} . Les vibrations du groupement PO_4^{3-} sont situées dans l'intervalle 1250-930 cm^{-1} . Le pic à 1240 cm^{-1} est relatif au mode de vibration ν_3 ; la bande entre 1170 et 1065 cm^{-1} est associée à la vibration de la liaison P-OH et le doublet entre 1100 et 930 cm^{-1} est dû aux modes ν_s et ν_2 de PO_4^{3-} [11]. La vibration P-O-P telle qu'observée dans des travaux antérieurs [12] est retrouvée entre 915 et 870 cm^{-1} . Enfin les vibrations dues à la présence de Mg^{2+} sont situées aux faibles fréquences. Les pics à 506, 400 et à 210 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations Mg-OH_2 , νMgO et Mg=O respectivement [13]. L'examen du spectre IR du composé calciné à 1100°C (figure 7b) montre la disparition des bandes entre 1750 et 1600 cm^{-1} et entre 2400 et 2200 cm^{-1} les quelles masquaient le doublet de la vibration P-O et du pic de vibration HPO_4^{2-} respectivement. Quant à la bande comprise entre 3600 et 3000 cm^{-1} relative aux vibrations des molécules d'eau, son intensité est respectivement faible par rapport à celles observées sur le spectre des basses températures et est presque nulle aux températures plus élevées.

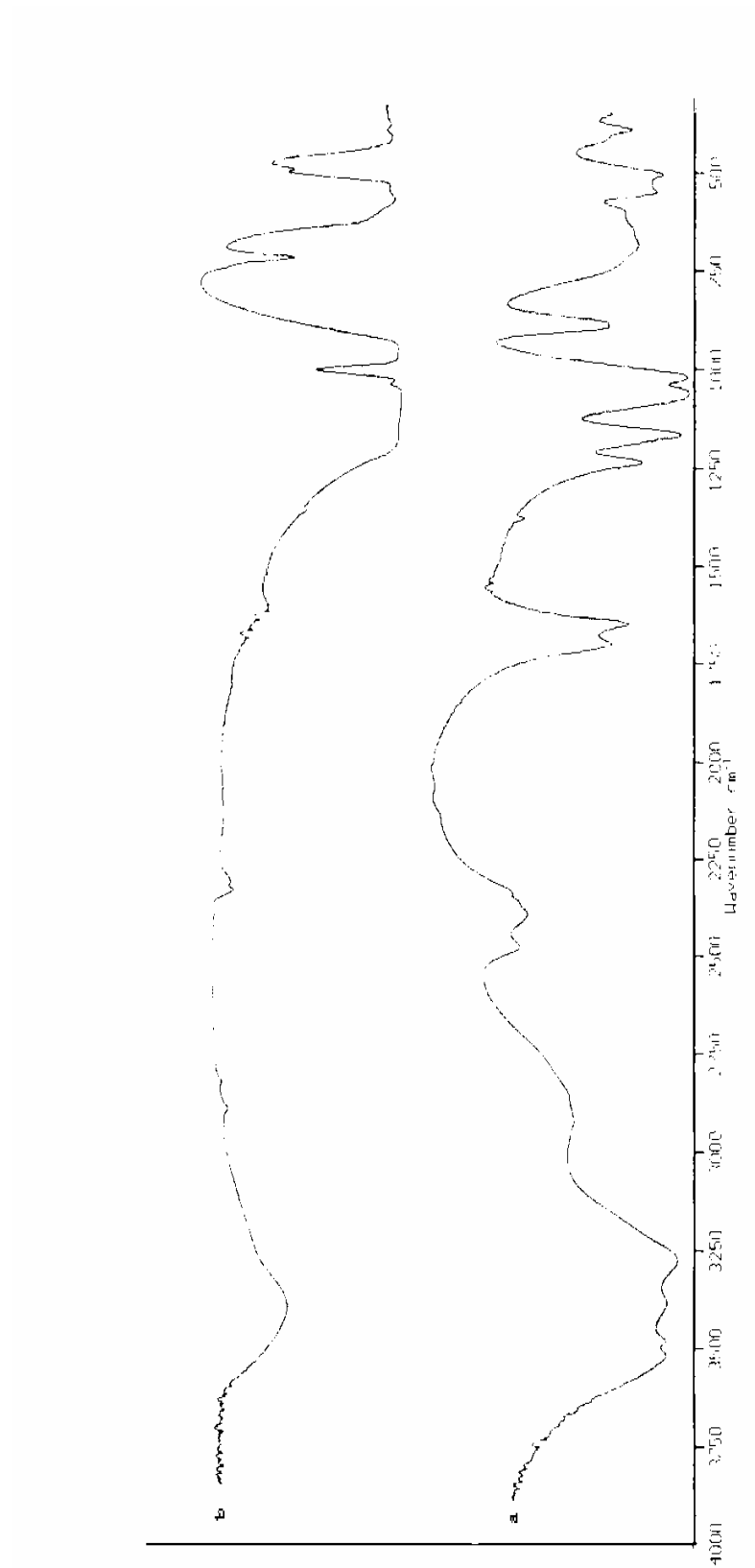


Figure 7: Spectres d'absorption IR de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a- non calciné, b- calciné à 1100°C

II-3 Diffraction des rayons X:

Le diagramme de diffraction des RX de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est représenté sur la figure 8. Il est identique à la newberyite. Calciné à entre 200 et 400°C, son diagramme présente un état amorphe. Le composé calciné à plus de 400°C, donne naissance au pyrophosphate cristallin (figure 9).

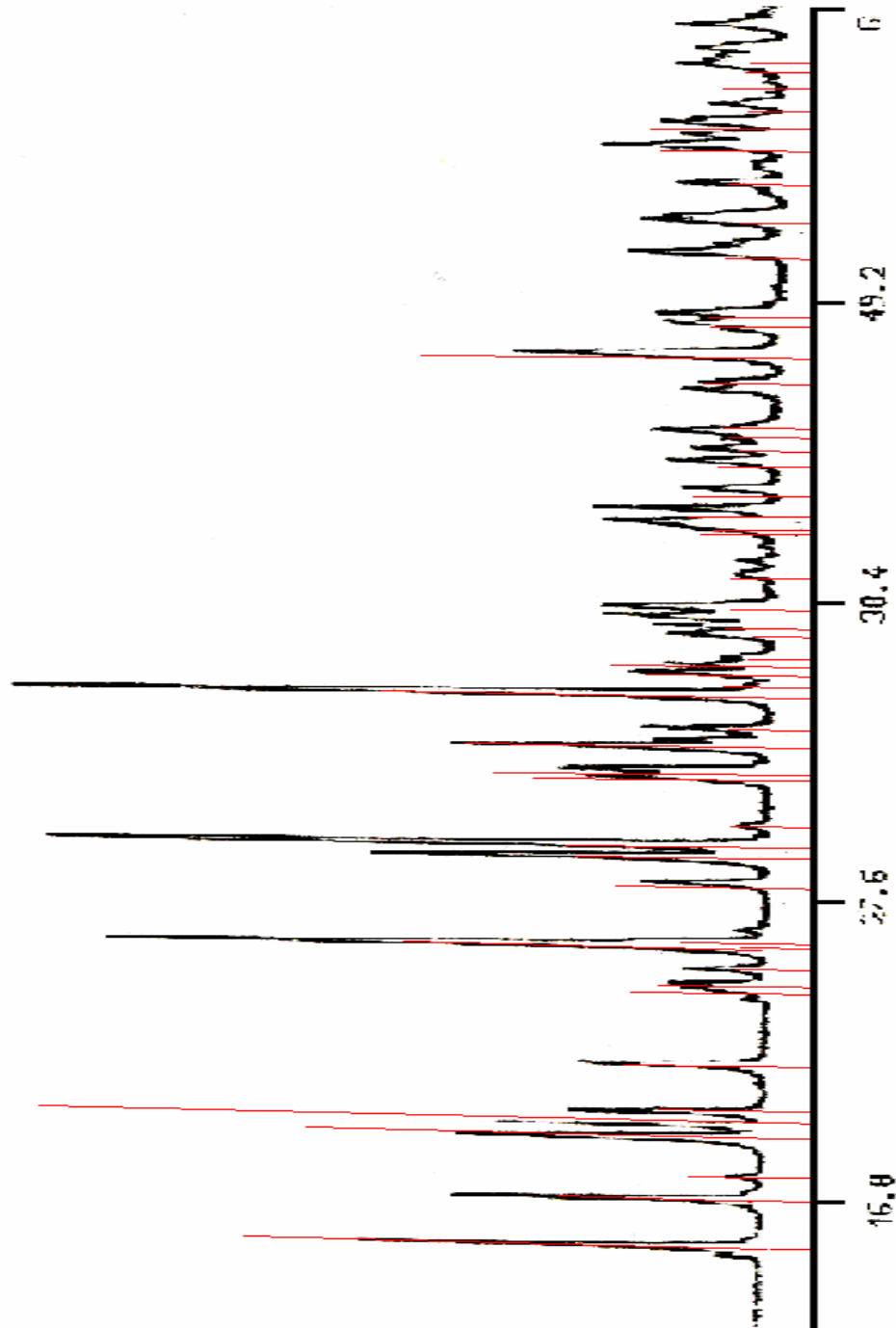


Figure 8.: Diagramme de diffraction des RX de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et pics de diffraction de la newberyite ASTM 19-762. .

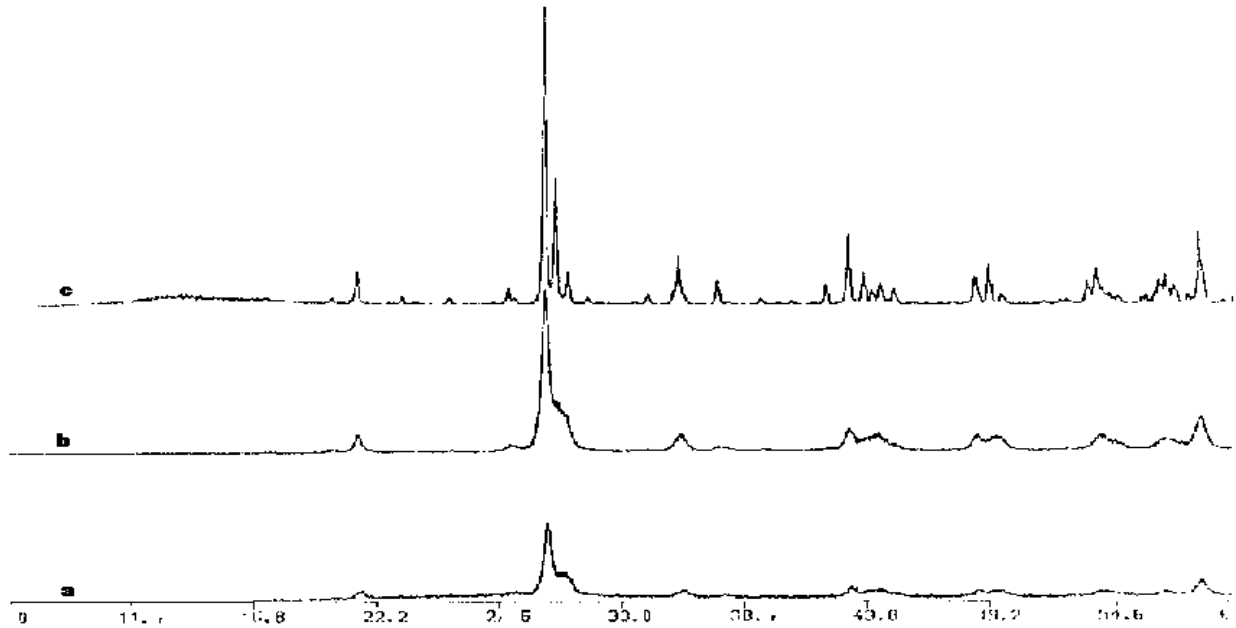


Figure 9: Diagrammes de diffraction des RX de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ calciné à : 700°C (a), 900°C (b) et 1100°C (c) .

II-4 Capacité antiacide

La neutralisation de HCl par $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ dépend de la dose utilisée (Tableau 2), elle est d'autant plus importante que la dose est grande. Le pouvoir antiacide est maximum quand il est amorphe (calciné vers 200°C) le $Mg_2P_2O_7$ ne présente pas de pouvoir antiacide (figure 10).

| | | | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| masse | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 1.25 | 1.50 |
| pH final | 1.22 | 1.77 | 2.75 | 3.90 | 4.00 | 4.00 |
| K (Constante de vitesse) | 2.20 | 1.43 | 0.78 | 0.43 | 0.95 | 1.20 |

Tableau 2: pH final de neutralisation de 50 cm³ de HCl 0,1N par $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

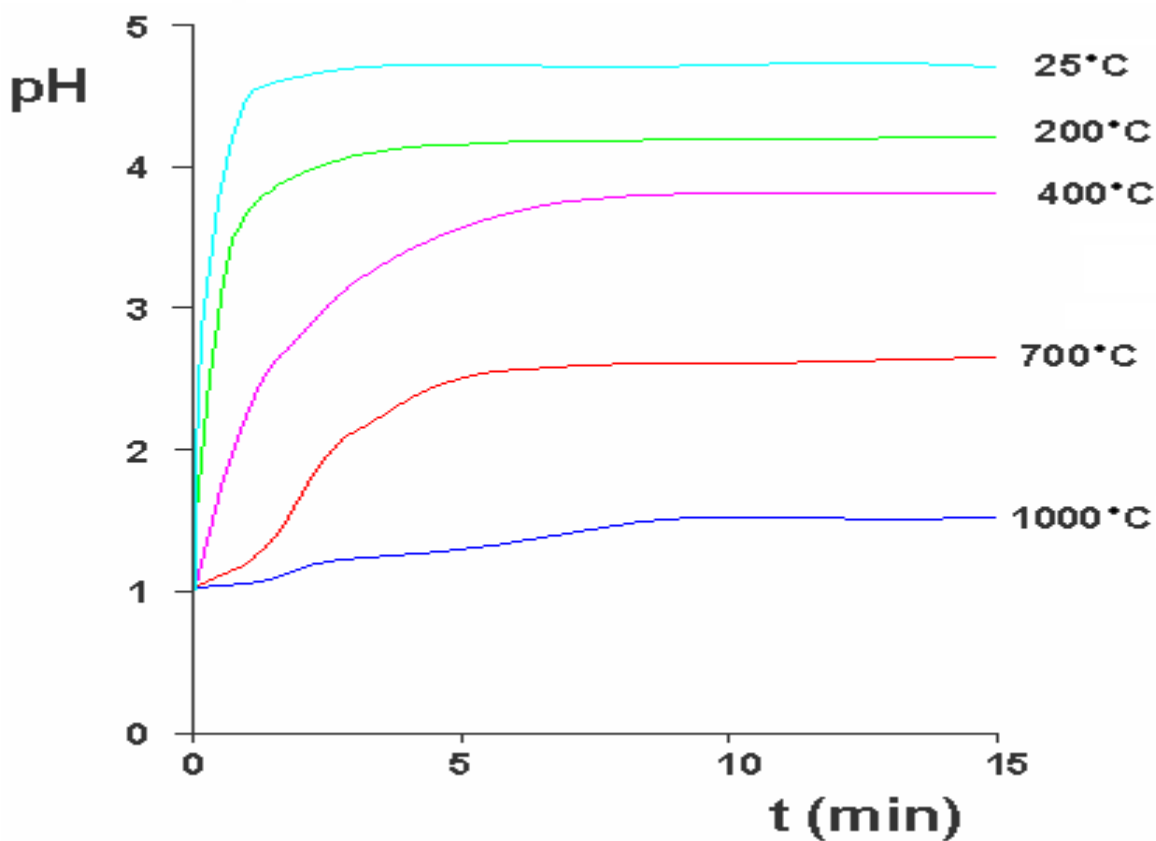
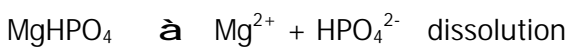
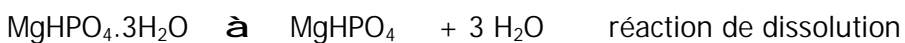


Figure 10: Neutralisation de HCl par $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ non calciné et calciné à différentes températures

II-5 Conclusion:

La figure 10 montre que pour toutes les températures de calcination, les réactions sont rapides et que c'est le $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ calciné à $200^\circ C$ qui présente la plus grande capacité de neutralisation avec un pH final de 4,7. Comparativement à $Al(OH)_3$, le $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ donne des solutions tampons avec HCl mais plus basiques.

Les réactions de décomposition de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ en milieu réactionnel sont les suivantes :



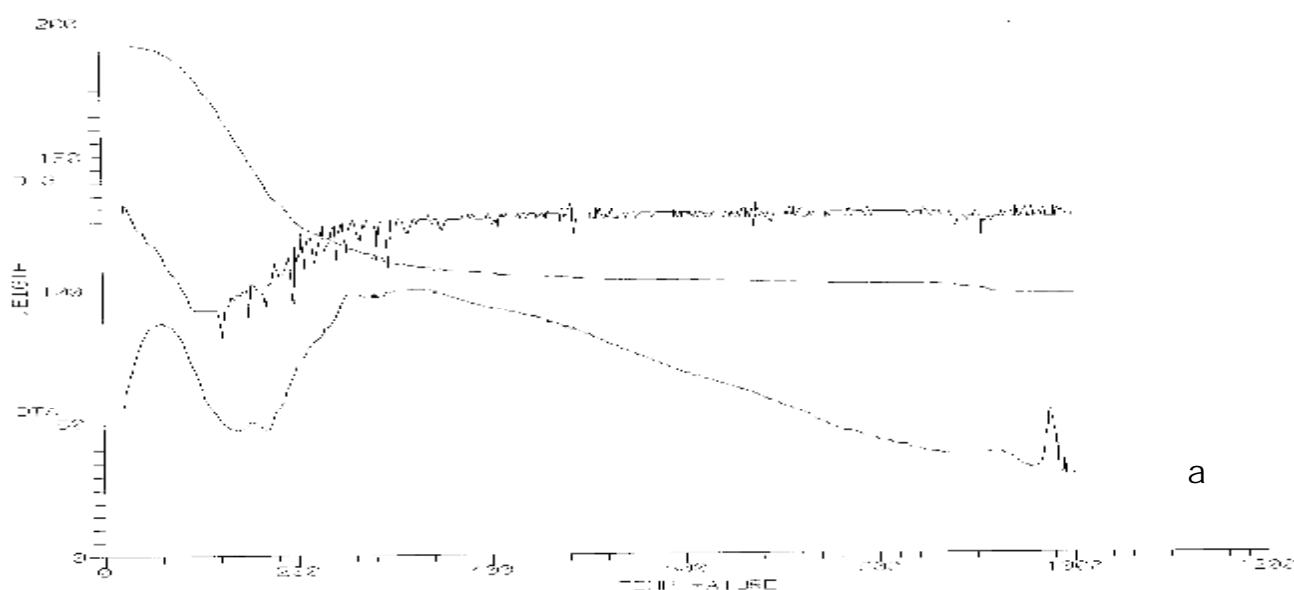
L'ion HPO_4^{2-} est amphotère, mais en milieu acide il joue le rôle d'une base et réagit avec HCl comme en deux étapes et donne une solution tampon comme suit :



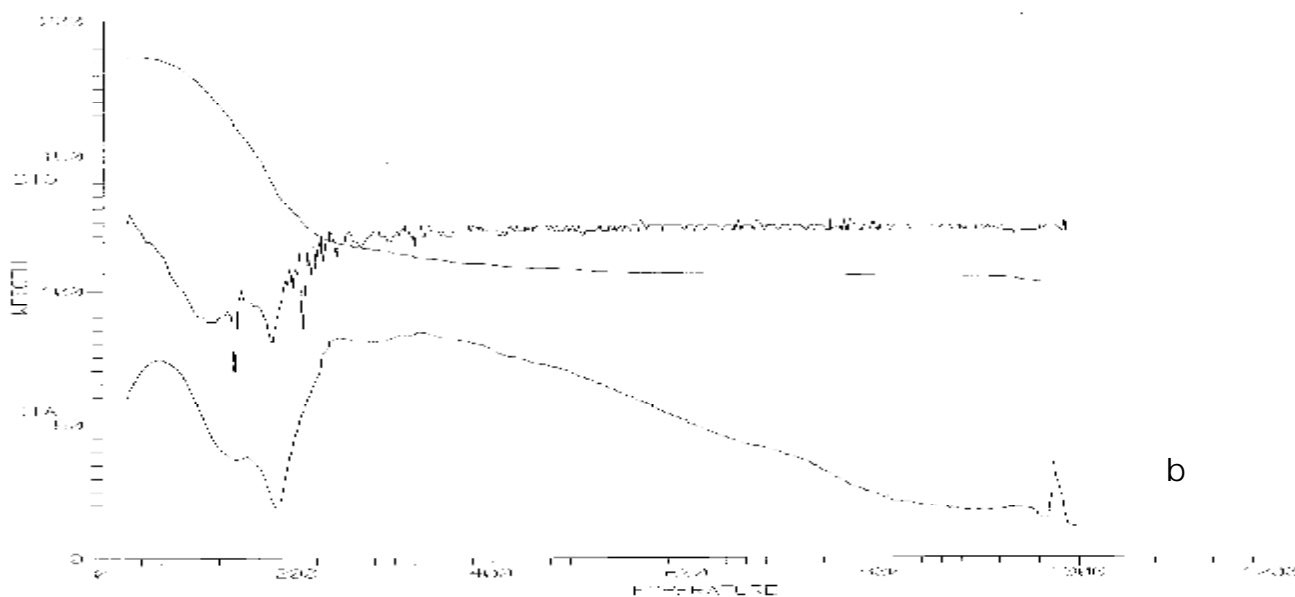
III- Mélanges $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

III-1 Analyse thermique:

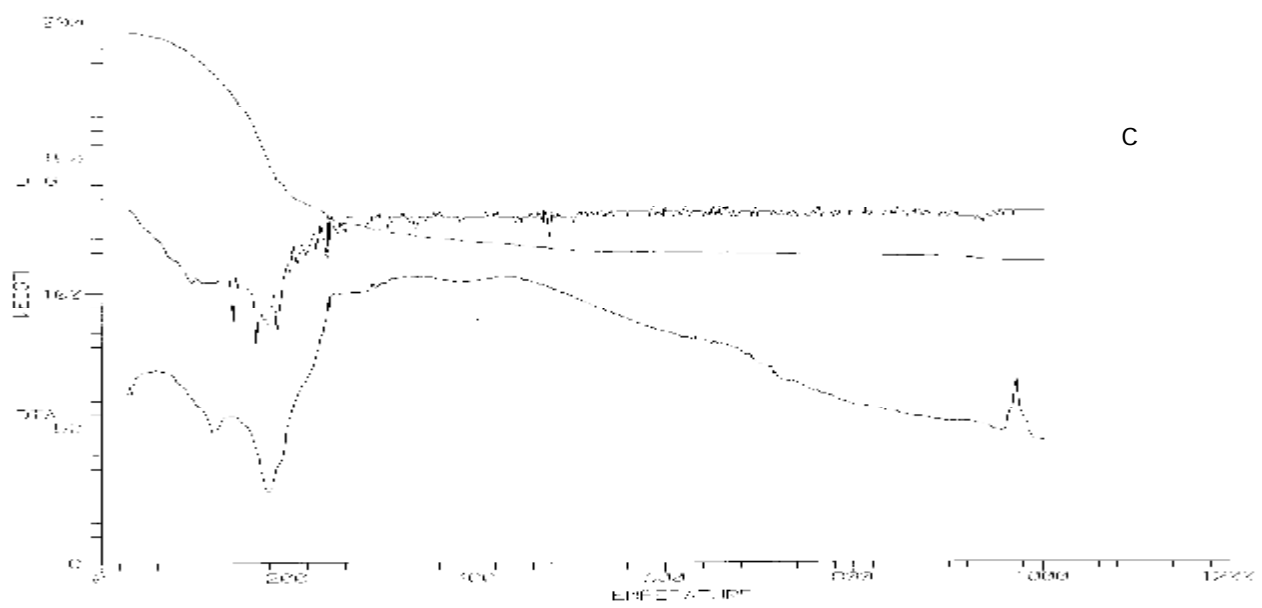
Les courbes thermo gravimétriques des mélanges $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ montrent des pertes de masse importantes, entre 100 et 200°C, proportionnelles aux pourcentages de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (figure 11). Ces pertes sont accompagnées de deux effets endothermiques importants sur la courbe ATD. Le premier à 120°C est dû à la décomposition de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et est proportionnel au pourcentage de l'hydroxyde dans le mélange. Le deuxième à 180°C est lié à la décomposition de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. On observe aussi la présence d'un pic exothermique vers 980°C sans perte de masse sur les courbes ATD de tous les mélanges.



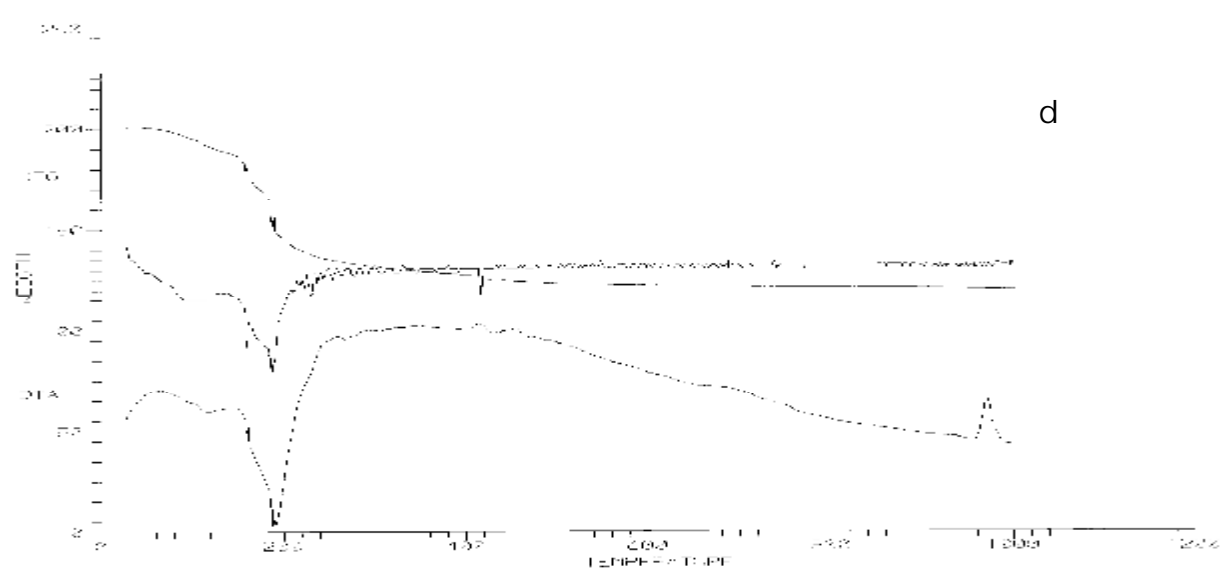
a



b



c



d

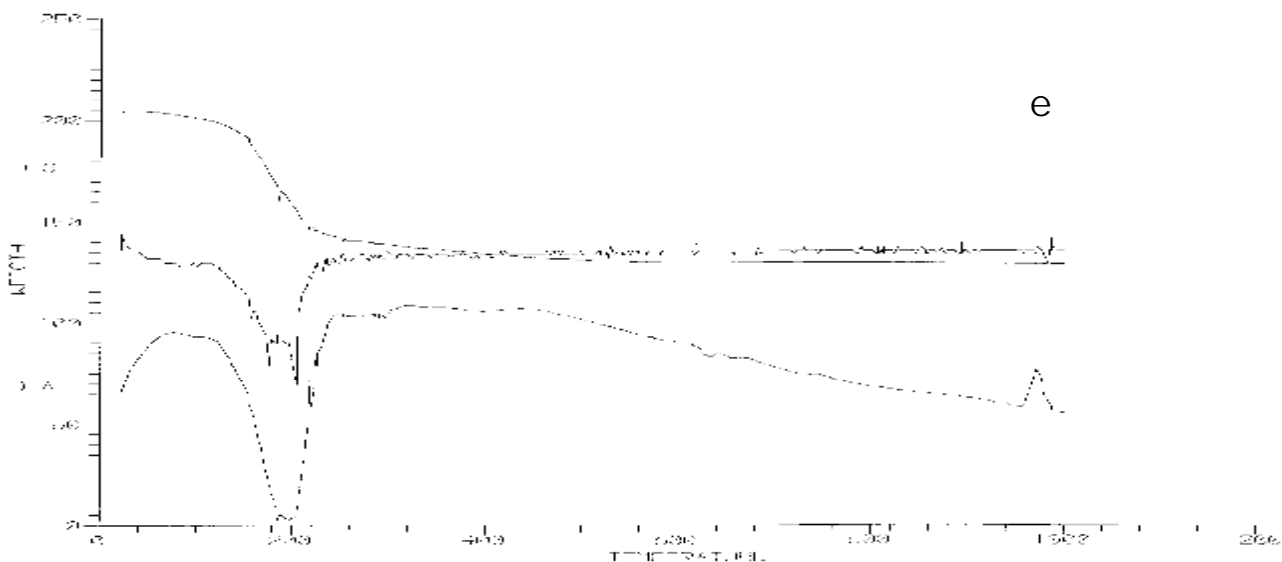


Figure 11: Courbes thermogravimétriques du mélange $Al(OH)_3$ - $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ à contenant en $Al(OH)_3$: a - 90% , b- 70%, c- 50%, d- 30%, e- 10%.

III-2 Spectroscopie Infra rouge:

Le spectre IR de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ est plus développé que celui de $Al(OH)_3$ (figure 12). Les spectres de leurs mélanges indiquent que l'apparition des bandes caractéristiques de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ dépend de la composition des mélanges.

Entre 4000 et 3000 cm^{-1} les bandes des groupements OH des molécules d'eau sont identiques à celles dans le spectre de $Al(OH)_3$, mais dans les mélanges contenant plus de 80% $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, cette bande développe 4 maxima: à 3537 cm^{-1} attribuée aux molécules d'eau ν_3 , à 3485 cm^{-1} de $\nu\text{ HO}\dots\text{H}_2\text{O}$, à 3375 cm^{-1} de l'élongation élastique $\nu\text{ HO}$ et à 3270 cm^{-1} des vibrations $\nu\text{OH}\dots\text{OP}$. Deux maxima à 2940 et 2860 cm^{-1} sont observés uniquement dans le spectre de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ pur, et sont affectés à la bande type A [14].

Les spectres des mélanges calcinés à 1100°C sont très différents (figure 13). Ils montrent la présence de la grande bande entre 3600 et 3300 cm^{-1} des molécules d'eau. La bande entre 2300 et 2375 cm^{-1} est présente dans tous les spectres sauf dans celui à 70% $Al(OH)_3$.

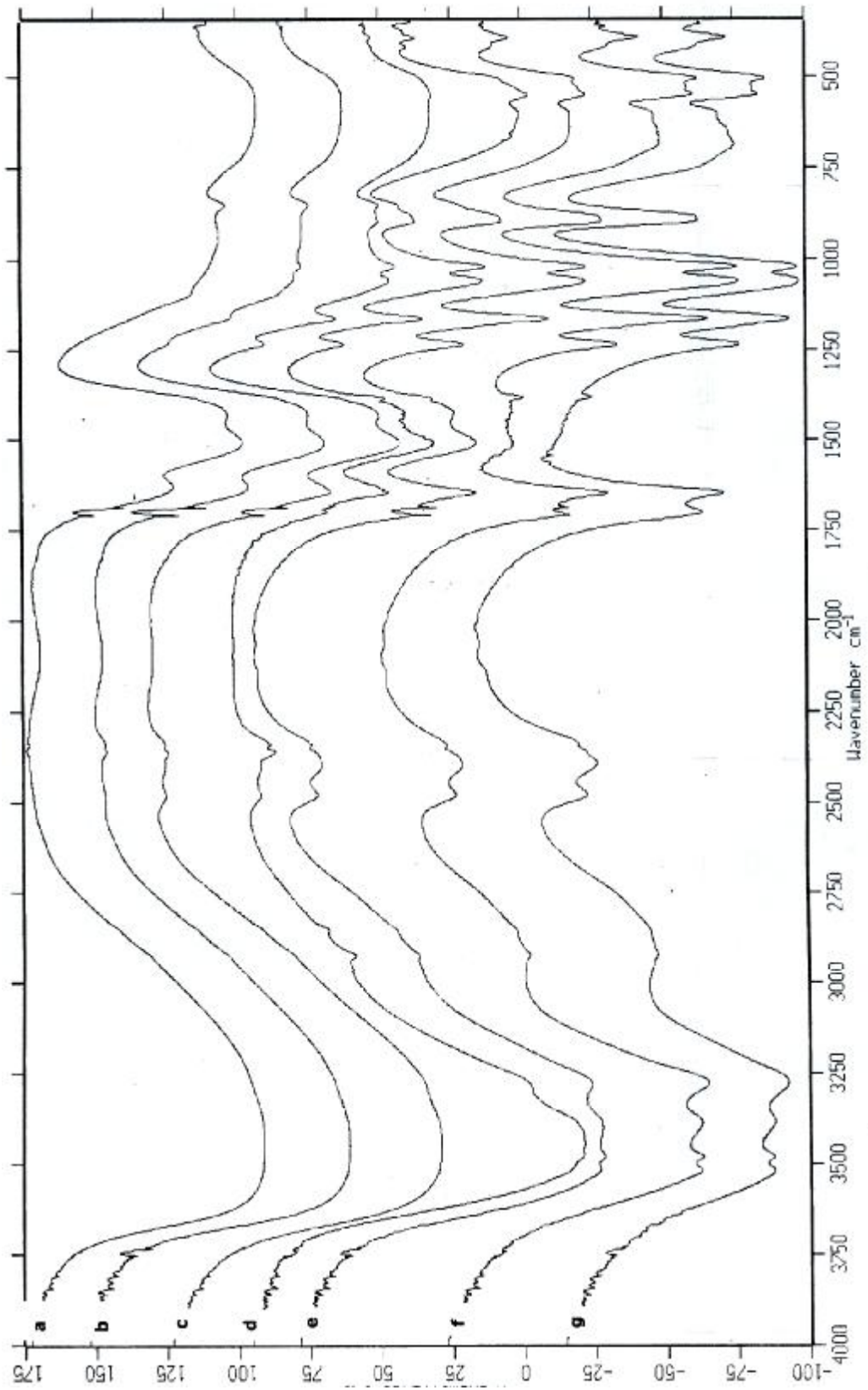


Figure 12: Spectres d'absorption IR de : a) $\text{Al}(\text{OH})_3$, g) $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et leurs mélanges contenant en $\text{Al}(\text{OH})_3$: b) 90%, c) 70%, d) 50%, e) 30% , f) 10%.

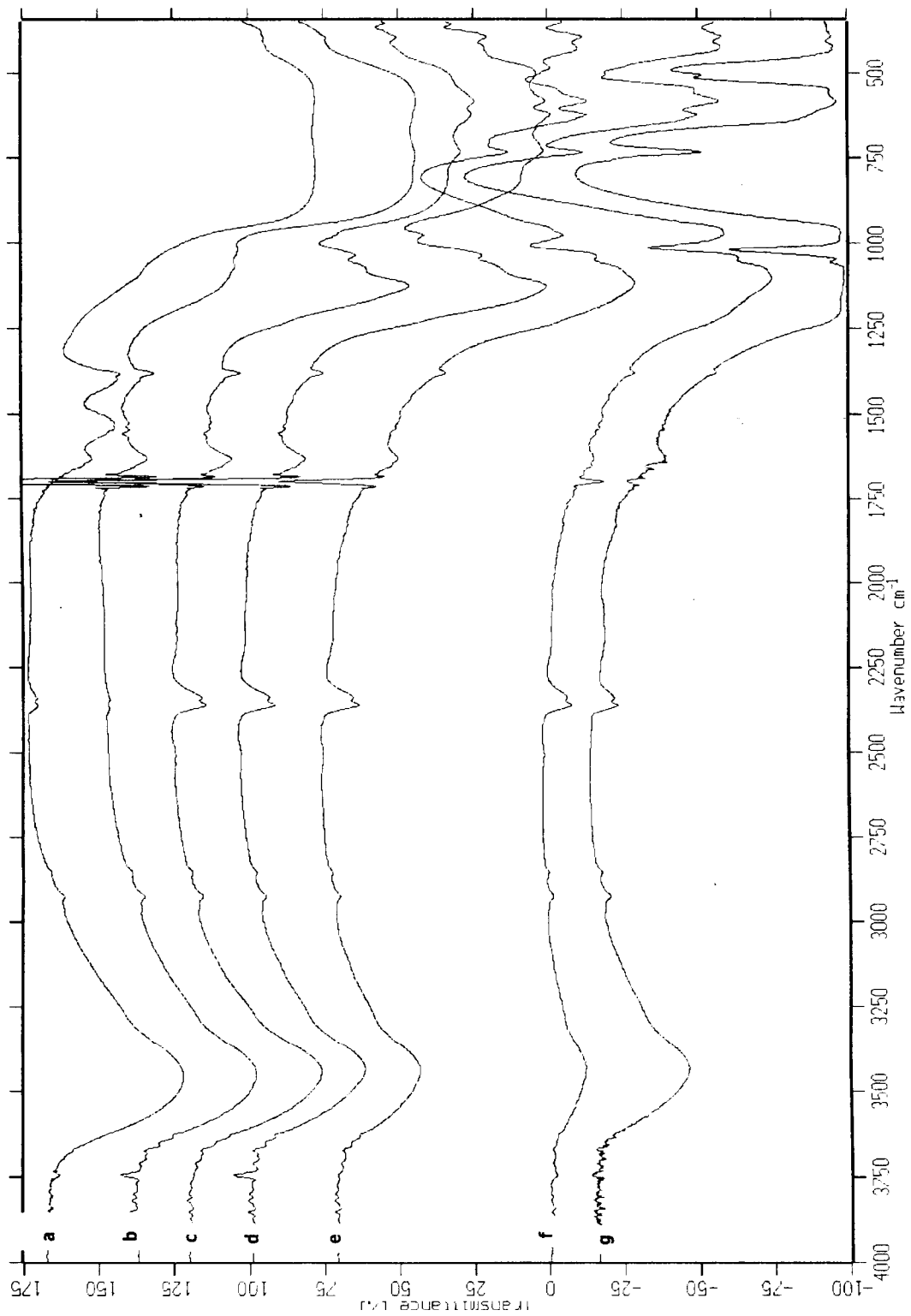


Figure 13: Spectres d'absorption IR de : a) $\text{Al}(\text{OH})_3$, g) $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et leurs mélanges contenant en $\text{Al}(\text{OH})_3$: b) 90%, c) 70%, d) 50%, e) 30% , f) 10%. Tous calcinés à 1100°C.

III-3 Diffraction des rayons X:

Une étude préliminaire portée sur les diagrammes de diffraction des rayons X des mélanges montre qu'il y'a une grande différence entre leurs spectres. Bien que l'hydroxyde d'aluminium synthétisé est amorphe et que l'hydrogénophosphate de magnésium est cristallin, les spectres de diffraction de leurs mélanges montrent que l'on ne peut distinguer la phase cristalline qu'à un seuil minimal de 20%. De plus, les diffractogrammes des mélanges calcinés aux différentes températures sont différents. Aussi, les pics de diffraction de différentes phases produites ne sont développés qu'aux calcinations au dessus de 900°C. Nous présentons l'analyse des diagrammes de diffraction des mélanges calcinés à 1100°C.

Tous les diagrammes des mélanges ont été soigneusement étudiés. Cette étude est basée sur le dépouillement de tous ces diagrammes par isolation de tous les pics caractéristiques de chaque phase connue en se basant sur les données de la fiche ASTM correspondante. L'isolation des pics de chaque phase se fait en déterminant en premier lieu ceux qui caractérisent des phases déjà connues telles que Al_2O_3 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ensuite on identifie les pics des phases qui peuvent se former et qui sont données par le même programme. Les pics qui restent à la fin de ce processus et qui sont nouveaux, caractérisent une ou plusieurs phases nouvelles.

L'analyse des diagrammes X des mélanges $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont montré l'existence de trois phases: AlPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ en plus de Al_2O_3 et $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui sont formés par calcination de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ respectivement. On n'a pas obtenu des phosphates mixtes d'aluminium et de magnésium. Une autre préparation a été faite, elle consiste à faire dissoudre le mélange réactionnel solide $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau distillée et faire porter à ébullition jusqu'à évaporation puis calciner à 1100°C. Outre les phases mentionnées si dessus, une phase de phosphate mixte d'aluminium et de magnésium $\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ est apparue. Les domaines d'existence de ces phases est donné en détaille dans le tableau 3.

On a constaté que pour Al_2O_3 il n'est observé que dans les mélanges riches en $\text{Al}(\text{OH})_3$ et contenant initialement plus de 60%, de même $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ n'est observé que dans les mélanges riches en $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figure 14).

Le phosphate d'aluminium AlPO_4 est observé dans les mélanges portant plus de 40% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (figure 15). Quant au phosphate de magnésium anhydre il n'est observé qu'en présence de Al_2O_3 . La solution solide $\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ est observée dans les mélanges contenant plus de 30% $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figure 16).

| | | Proportions de Al(OH)_3 et $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans les mélanges | | | | | | | | | | |
|--|---|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| Al(OH)_3 | | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| Phases observées | Al_2O_3 | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | AlPO_4 | + | + | + | + | + | + | + | - | - | - | - |
| | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | - | - | - | - | - | - | - | + | + | + | + |
| | $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | - | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | $\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ | - | - | - | + | + | + | + | + | + | + | - |

Tableau 3: Domaines d'existence des phases naissantes par calcination des mélanges $\text{Al(OH)}_3 - \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 1100°C

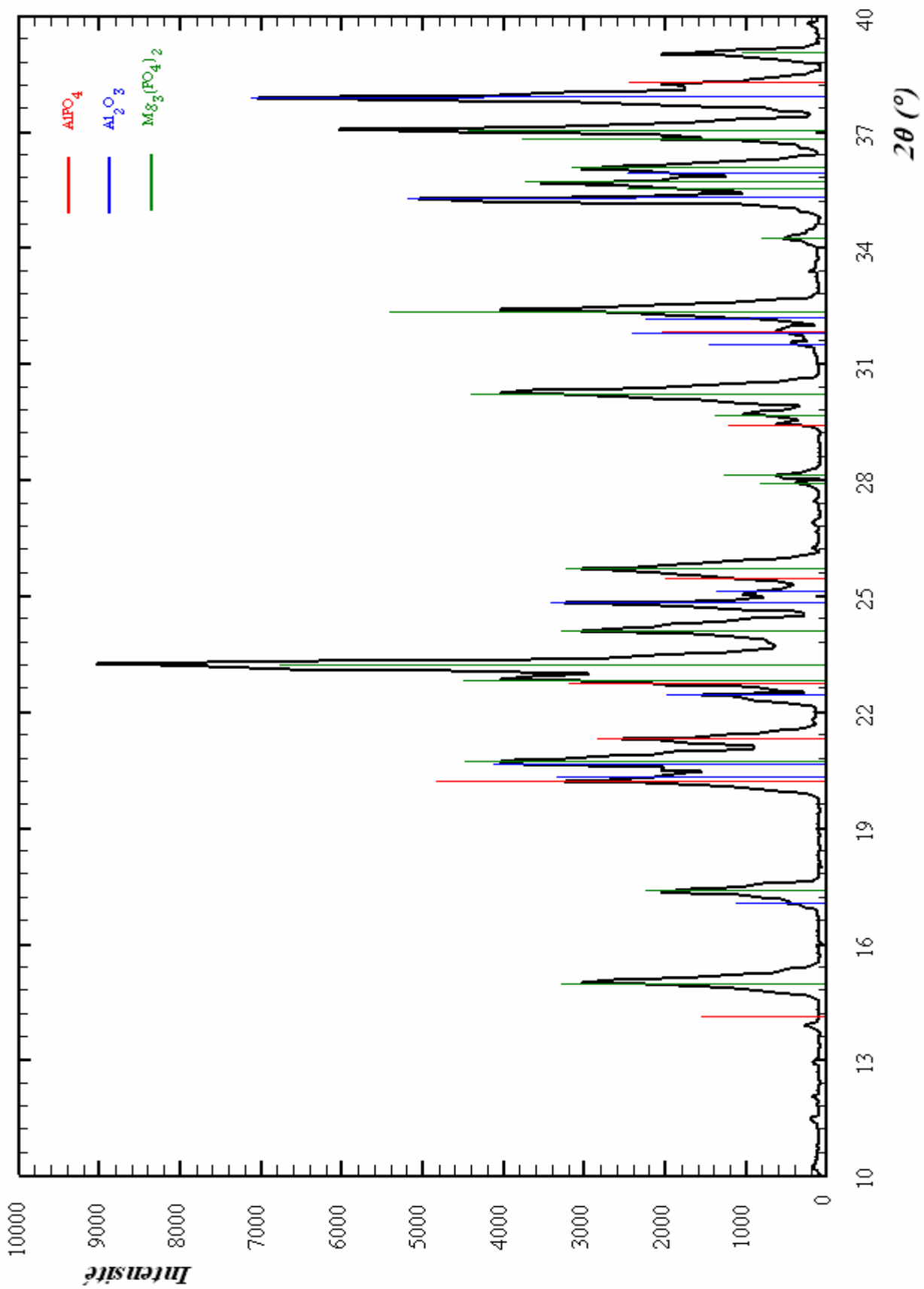


Figure 14: Diagrammes de diffraction des RX du mélange $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contenant 80% $\text{Al}(\text{OH})_3$ et calciné à 1100°C .

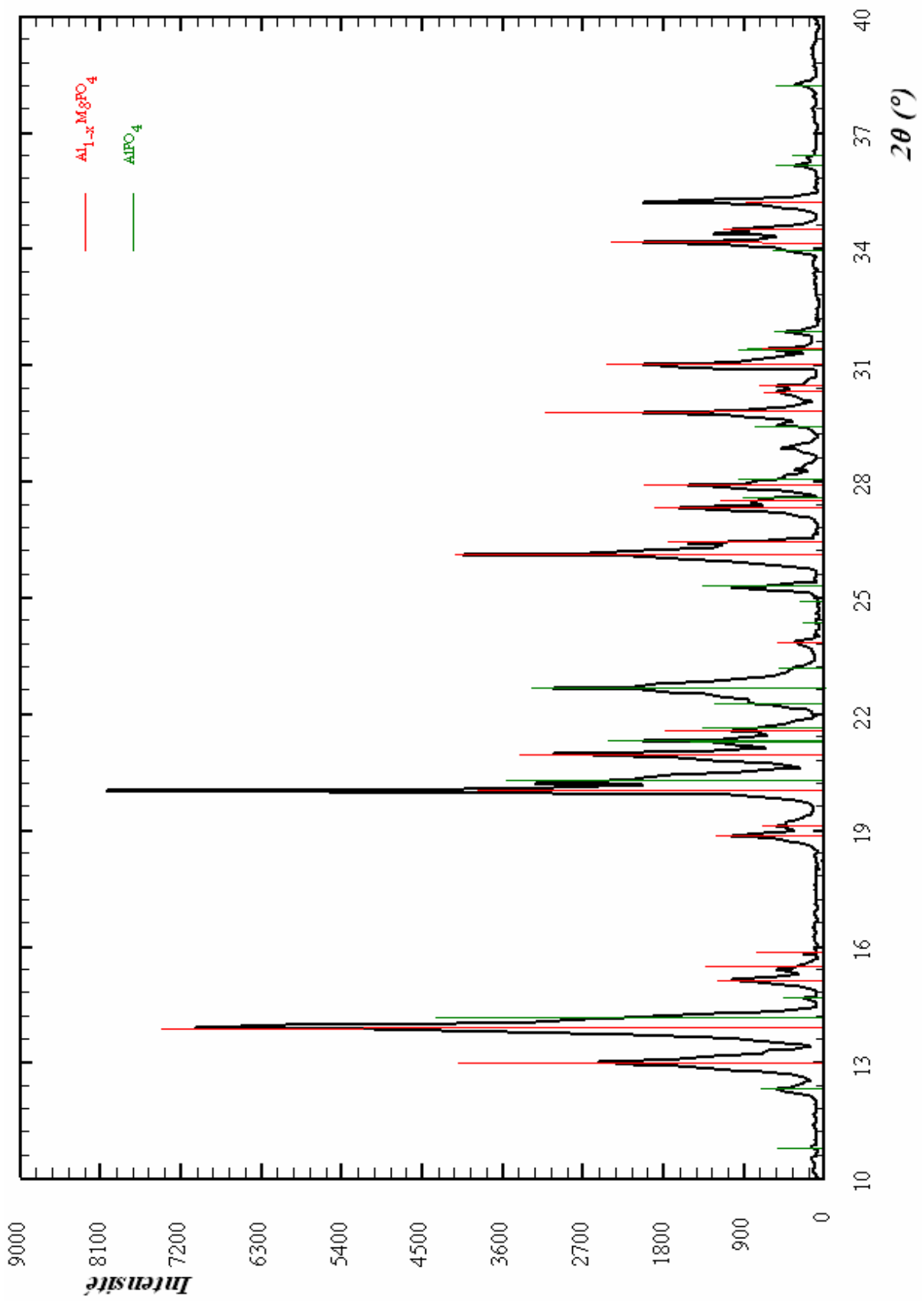


Figure 15: Diagrammes de diffraction des RX du mélange $Al(OH)_3$ - $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ contenant 50% $Al(OH)_3$ et calciné à 1100°C.

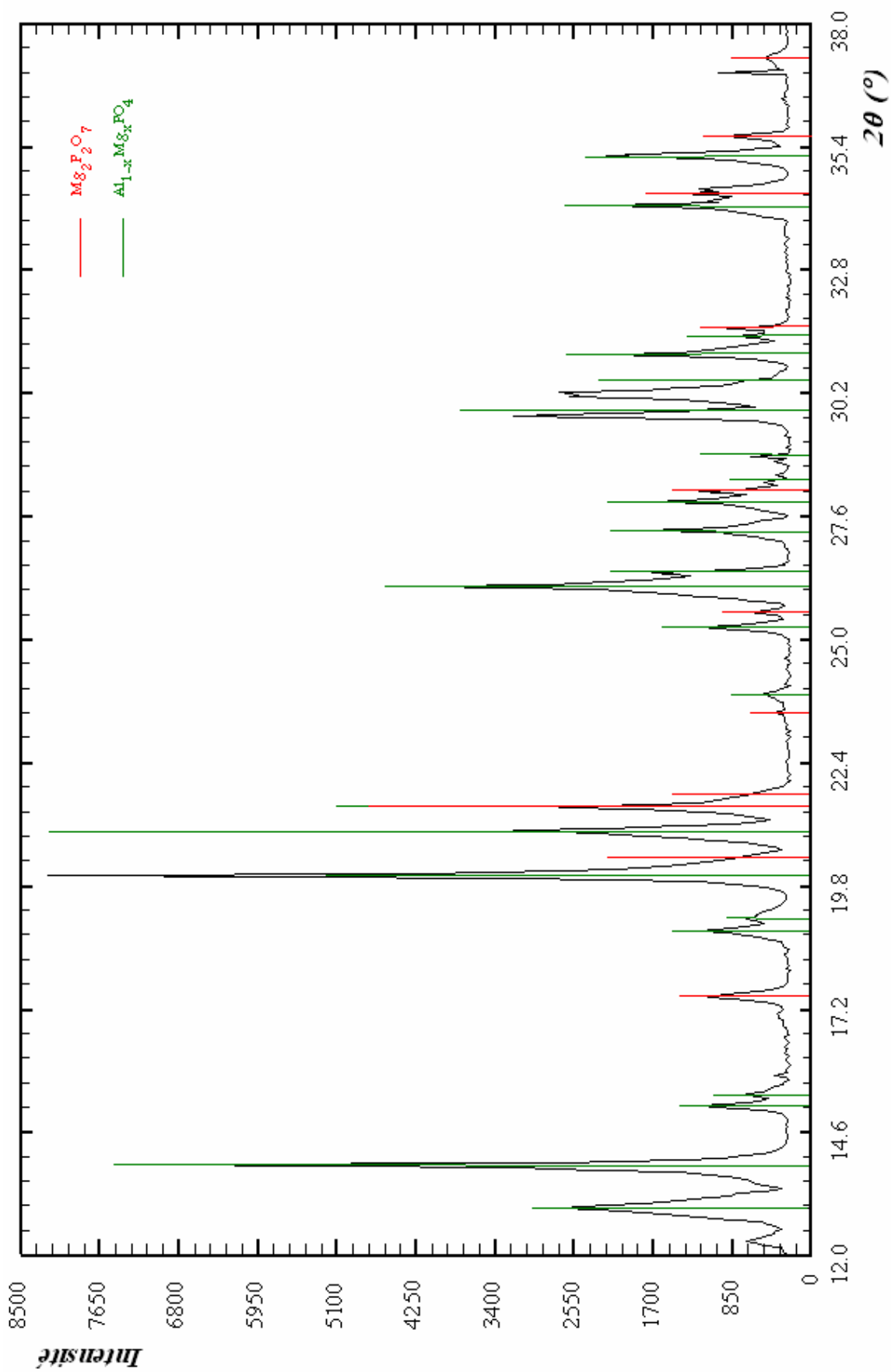


Figure 16: Diagrammes de diffraction des RX du mélange $Al(OH)_3$ - $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ contenant 20% $Al(OH)_3$ et calciné à 1100°C.

III-4 Capacité antiacide:

Les mélanges $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ donnent des neutralisations différentes de celles de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La figure représente la neutralisation à 37°C de 50 cm^3 de solution HCl 0.1N par 1g du mélange solide $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les mélanges riches en $\text{Al}(\text{OH})_3$ neutralisent mieux l'acide que $\text{Al}(\text{OH})_3$ pur et moins que $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ceux qui sont riches en $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ neutralisent moins que les substances mères pures (figure 17).

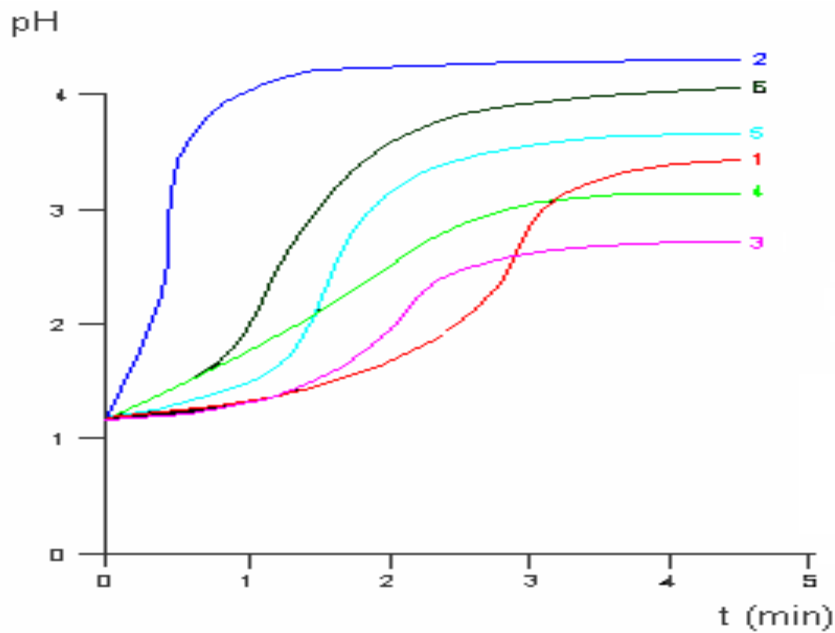


Figure 17: Neutralisation de HCl par $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1), $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) et les mélanges $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contenant en $\text{Al}(\text{OH})_3$ (%): (3) 80%, (4) 60%, (5) 40%, (6) 20%

Celles-ci résultent probablement de l'adhésion des molécules de $\text{Al}(\text{OH})_3$ avec $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lors du broyage des mélanges.

La figure 18 montre l'activité des mélanges $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ avec HCl. Elle montre que le pH de la solution dosée par le mélange à 80% $\text{Al}(\text{OH})_3$ décroît linéairement en fonction du temps après la cinquième minute et devient inférieur à 2, alors que les autres mélanges gardent un pH supérieur.

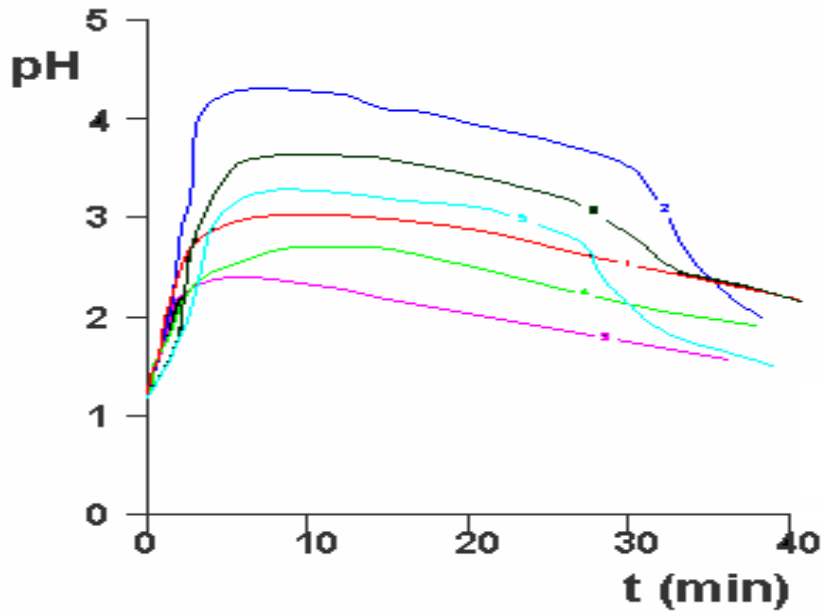


Figure 18: Temps total d'activité de Al(OH)_3 (1), $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) et les mélanges Al(OH)_3 - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contenant en Al(OH)_3 (%): (3) 80%, (4) 60%, (5) 40%, (6) 20%

La calcination aux différentes températures influe énormément sur leurs comportements antiacides. L'hydroxyde d'aluminium et le phosphate de magnésium hydraté calcinés à 1100°C sont insolubles dans HCl, ils perdent complètement leur pouvoir antiacide. Quant à leur mélanges dissous dans l'eau, portés à ébullition puis calciné à 1100°C , on constate que le mélange à 50% Al(OH)_3 possède le pouvoir neutralisant le plus fort, il donne un pH de neutralisation au voisinage de 4. Les mélanges riches en $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont moins solubles dans HCl alors que ceux riches en Al(OH)_3 ne le sont plus (figure 19).

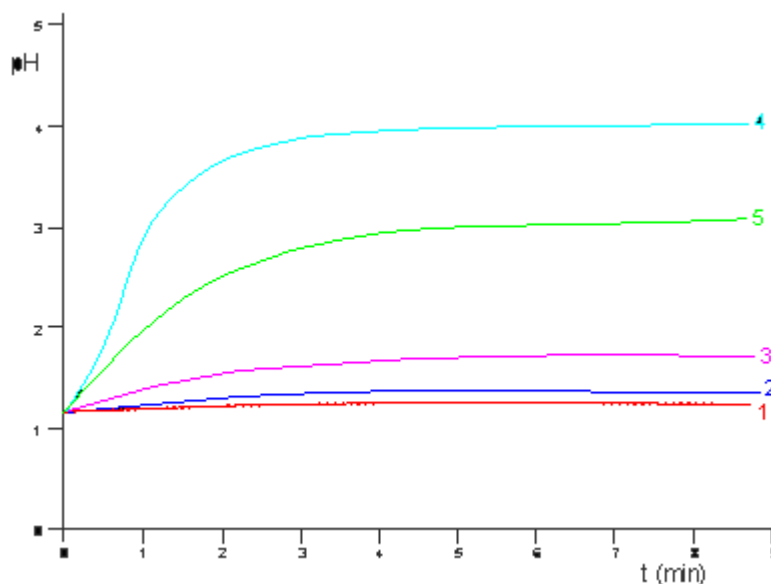


Figure 19: Neutralisation de HCl par Al(OH)_3 (1), $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) et les mélanges Al(OH)_3 - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contenant en Al(OH)_3 (%): (3) 80%, (4) 50%, (5) 20% tous calcinés à 1100°C

III-5 Etudes microscopiques :

L'hydroxyde d'aluminium, le phosphate de magnésium et leurs mélanges calcinés à 1100°C ont une couleur blanche et présentent une masse compacte et dense. Les images au MEB du mélanges $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 90% et 10% $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont représentés sur les figures 21 et 22 respectivement. Elles montrent une structure granulaire. L'image du mélange 50% $\text{Al}(\text{OH})_3$ montre une structure poreuse (figure 23).

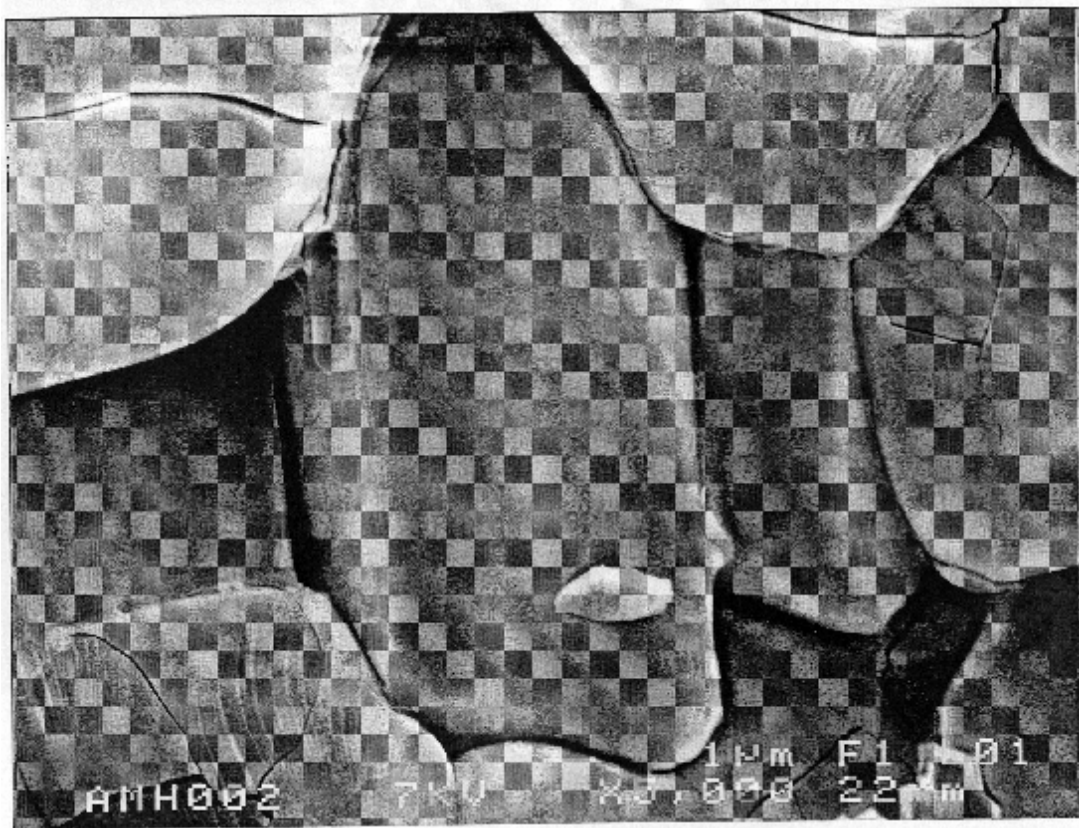


Figure 21: Image au MEB du mélange $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contenant 90% en hydroxyde, calciné à 1100°C

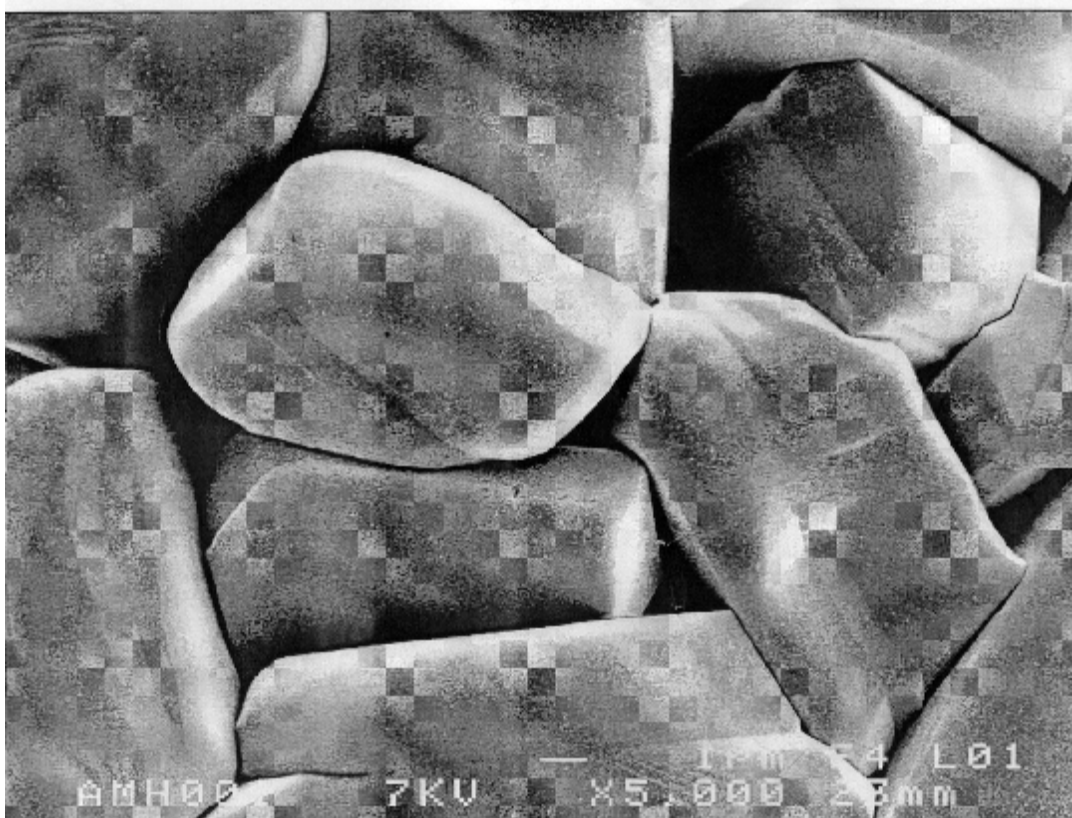


Figure 22: Image au MEB du mélange $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contenant 10% en hydroxyde, calciné à 1100°C

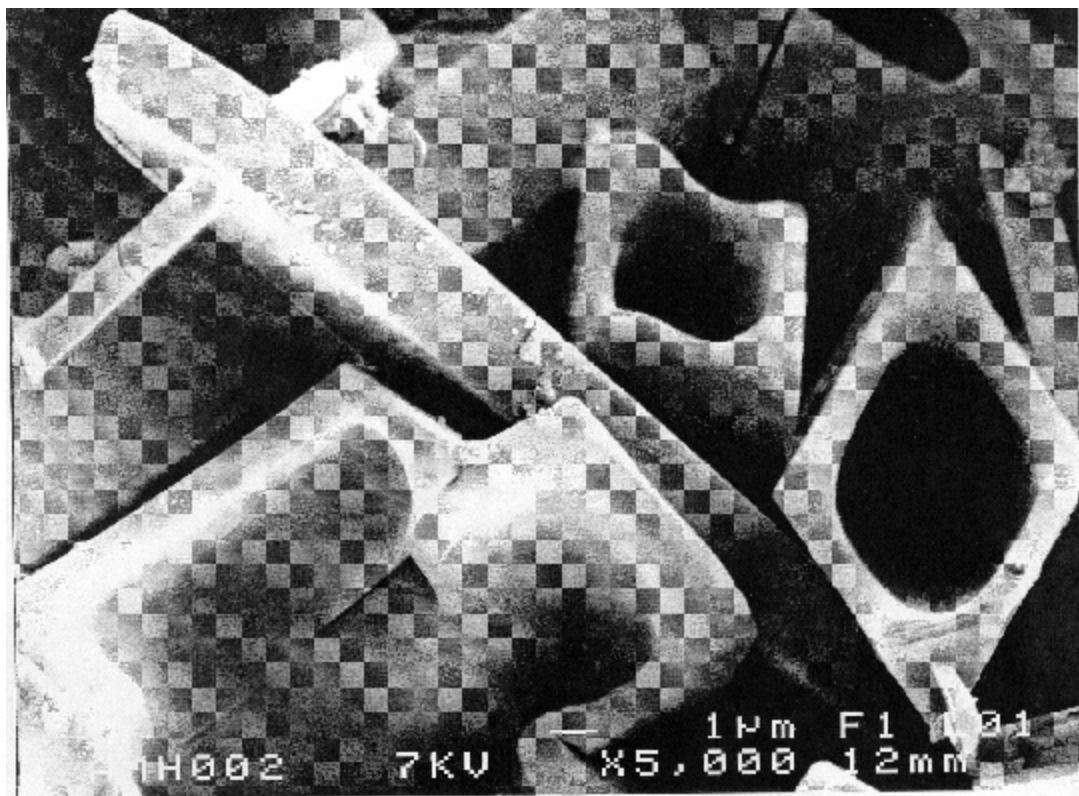


Figure 23: Image au MEB du mélange $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contenant 50% en hydroxyde, calciné à 1100°C

III-6 Conclusion:

Les mélanges Al(OH)_3 - $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ non calcinés sont moins efficaces comparés à $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mais lorsqu'ils sont calcinés à 200°C ils présentent des capacités antiacides plus importantes. Calcinés à 1100°C , l'échantillon contenant entre 40 et 60% Al(OH)_3 présente un pouvoir antiacide important. Dans cet intervalle de concentration et à cette température de calcination se forme la solution solide $\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ qui est à notre avis insoluble dans HCl comme AlPO_4 , Mg_3PO_4 et aussi le $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (phosphate anhydres) et que l'augmentation du pH de la solution est lié à la présence d'autre phase qu'on n'a pas identifiée. Cette phase est poreuse et cristalline comme montré par le MEB.

Références:

- 1- Vatier J., Vallot T.: Pharmacologie, Michel Schorderet et all, Masson, 1967.
- 2- Lechat P.: Pharmacologie Médicale, Masson, 1966.
- 3- Cours de Pharmacologie, Association des enseignants de Pharmacologie.
- 4- Kokot Z.(1988). Pahrmazie, 43, 249.
- 5- Martin G. (1988). J. Chem. Educ. 65, 214.
- 6- Nail S., White J.L. & Hem S.L.(1976). J. Pharm. Sci. 65, 1188.
- 7- Popovici I, Gafitanu E., Matei I., Voitcu M., Mihaescu A. & Tasca M. (1987). Rev. Chim. (Bucharest) 38, 834.
- 8- Morlais: Cinétique chimique, Vuibert.
- 9- Umbreit M.H. (1981). Farm. Pol. 37, 79.
- 10- Umbreit M.H. (1981). Acta Polon. Pharm. 36,337.
- 11- Ferraro J.R.: Low frequency vibration of inorganic and coordination compounds, Wiley and Sons, New York, 1963.
- 12- Umbreit M.H. (1980). Acta Polon. Pharm. 37,949.
- 13- Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 3rd Ed. Wiley and Sons, New York, 1977.
- 14- Umbreit M.H. (1979). Acta Polon. Pharm. 30,457.
- 15- Mioc U.B. & Minic D.M. (1979). J.Serb.Chem.Soc. 52,317.
- 16- Gafitanu E., Stanciu C., Popovici I., Marei I., Dorneanu V. & Lazar M. (1984). Rev. Med.Chirurg. 88, 135.
- 17- Umbreit M.H. (1979). Acta Polon. Pharm. 30,457.
- 18- Boudraa M., Mousser A. & Umbreit M.H. (1991). Acta Polon. Pharm. 48,63.
- 19- Boudraa M., Mousser A. & Umbreit M.H.: XIV-th Conference on Inorganic Phosphorus Compounds, Wroclaw, Poland, 23-24 sept. 1992.
- 20- Nakamoto K.(1977). Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 3rd Ed. Wiley and Sons, New York.

Conclusion générale

La première partie de ce travail a été consacré à la recherche de nouvelles phases phosphatées mixtes de métaux de transition à base de Cobalt, de Manganèse et de Nickel. Des études des mélanges d'hydroxyde d'aluminium et de phosphate de magnésium ont fait l'objet de la deuxième partie.

De nouvelles phases de phosphates mixtes de cobalt et de manganèse ont été obtenues ; il s'agit de :

- $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans le système $\text{Co}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et
- Trois phases dans le système $(\text{Mn}/\text{Co})_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$: $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_{2.63}\text{Mn}_{4.37}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Co}_{1.78}\text{Mn}_{5.22}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$

Les solutions solides $\text{Co}_{7-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ (avec $x = 2.68, 4.37$ et 5.22) présentent une structure tridimensionnelle constituée d'enchaînements de polyèdres PO_4 , MO_5 et MO_6 liés entre eux par les arêtes et les sommets. Ces composés possèdent un type de structure fermée. Elles cristallisent dans la structure type $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ et sont isotypes de $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$. Cette dernière structure n'existe que pour $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$. Des études de propriétés physiques ont été menées sur une structure représentative de cette série. Ces phases se sont avérées antiferromagnétiques.

Dans les chapitres IV et V nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de deux solutions solides originales :

- $\text{Co}_{1.08}\text{Mn}_{3.92}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans le système $(\text{Mn}/\text{Co})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et
- $\text{Ni}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1.78$) dans la série $(\text{Mn}/\text{Ni})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ces deux solutions solides sont isotypes de l'hureaulite $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les deux composés $\text{Co}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 3.92$) et $\text{Ni}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1.78$) ne donnent pas des phases similaires quand ils sont calcinés à hautes température. Ces deux composés sont antiferromagnétiques. Les structures de $(\text{Mn}/\text{Co})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Mn}/\text{Ni})_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont constituées d'octaèdres MO_6 rassemblés par groupes de cinq. Ces assemblages d'octaèdres se développent et forment des plans qui sont perpendiculaires à l'axe b . Ces tunnels montrent que la structure en $\text{M}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est microporeuse.

La deuxième partie concerne l'étude du comportement antiacide de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et ses mélanges avec le phosphate de magnésium. L'hydroxyde d'aluminium est un antiacide connu et utilisé comme pansement gastrique. L'apparition de la phase phosphatée mixte d'aluminium et de magnésium en présence d'autres phases montre qu'il est possible de synthétiser un phosphate mixte de métaux à valences différentes d'aluminium trivalent et de magnésium divalent et qui va certainement avoir des propriétés intéressantes.

Résumé

Les structures microporeuses des éléments de transition ont fait l'objet d'un grand nombre de recherche à travers le monde entier grâce à leur propriétés physiques et chimiques: catalyse, échangeur d'ion, conduction ionique et magnétisme.

Dans ce contexte, les phosphates des éléments de transitions ont été les plus étudiés. En effet l'activation des solides est fréquemment induite en substituant certains cations par des éléments de transitions: on leur confère de cette manière des propriétés physiques telle que la luminescence ou chimiques telle que l'activité catalytique. C'est ainsi que l'introduction d'ions comme Ni^{2+} , Mn^{2+} ou Co^{2+} dans un réseau de phosphate métallique est utilisée pour l'élaboration de phosphates catalyseurs. Dans cette logique, nous nous sommes intéressés à cet axe de recherche et nous avons présenté dans ce document les résultats d'un travail que nous avons réalisé dans le cadre de préparation de thèse de doctorat d'état intitulée:

Synthèse et étude des propriétés physicochimiques de phosphates mixtes d'éléments de transitions.

Le présent travail contient deux parties.

La première partie concerne des phosphates mixtes d'éléments de transition: synthèse, détermination structurale et propriétés physiques (magnétisme et conduction ionique).

En effet on a présenté la synthèse de deux solutions solides $\text{Co}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ appartenant à la famille de phosphates: $\text{M}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; et $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ appartenant à la famille $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

La deuxième partie aussi importante, concerne l'étude du comportement antiacide de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de ces mélanges avec le phosphate de magnésium. L'hydroxyde d'aluminium est un antiacide connu et utilisé comme pansement gastrique.

Abstract

Microporous framework structures containing high level of transition metal centers are currently of great interest because of their catalytic, ion exchange, ionic conduction and magnetic properties. In this context, transition metal phosphates are widely studied.

Solids activation is usually inducted by substituting certain cations by transition elements, to give physical properties such as luminescence or chemical properties as catalytic activation, Incorporation of divalent ions as Ni^{2+} , Mn^{2+} and Co^{2+} into metal phosphate lattice is used to elaborate phosphates catalysts.

In this sense we are interested to this way of research and have presented in this document the results of a work untitled:

Synthesis and physicochemical properties studies of a mixture phosphates of transition elements.

The present work contains two parts:

The first part concerns mixture phosphates of transition elements: synthesis, structural determination and physical properties (magnetic and ionic conduction) and we have presented the synthesis of two solid solutions $\text{Co}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ of $\text{M}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ family, and $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ of $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ family.

The second part is also important and concerns the antacid behavior studies of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and its mixtures with magnesium phosphate. Aluminum hydroxide is know as an gastric dressing.

ملخص

بنيات العناصر الانتقالية المجوفة تثير اهتمام العديد من الباحثين نظرا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية العديدة مثل التنشيط، النقل الايوني، التبادل الايوني والمغنطيس. وفي هذا السياق فان المركبات الفوسفاتية للعناصر الانتقالية واسعة الدراسة. وبالفعل فان تنشيط المواد الصلبة عادة ما يحث باستبدال بعض العناصر بمعادن انتقالية وتمنح بذلك خواص فيزيائية مثل luminescence أو كيميائية مثل activité catalytique . ولهذا فان ادخال ايونات مثل Ni^{2+} , Mn^{2+} و Co^{2+} في شبكة فوسفات معدنية تستعمل لتحضير وتطوير مركبات فوسفاتية منشطة. في هذا المنظور كان اهتمامنا كبيرا بهذا المحور من الابحاث الذي يدخل في اطار تحضير رسالة دكتوراء بعنوان: تحضير ودراسة فيزيائية وكيميائية لفوسفاتات عناصر انتقالية مختلطة.

يحتوي هذا البحث على شقين :

الشق الاول يخص تحضير و تعيين البنية البلورية ودراسة خصائص فيزيائية مثل النقل الايوني والخاصية المغناطيسية لفوسفاتات عناصر انتقالية مختلطة. فتم تحضير ودراسة محلولين صليبين :

$\text{Ni}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Co}_{5-x}\text{Mn}_x(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ينتميان الى العائلة

$\text{M}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و محلول صلب $\text{Co}_{4.32}\text{Mn}_{2.68}(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ ينتمي الى العائلة $\text{M}_7(\text{HPO}_4)_4(\text{PO}_4)_2$.

الشق الثاني لا يقل أهمية ويخص دراسة الخاصية القاعدية لهيدروكسيد الالمنيوم وخلائطه مع فوسفات المغنيزيوم. حيث ان هيدروكسيد الالمنيوم معروف باستعماله ككمادات معدية.