

N° d'ordre : 518

50376
1981
222

50376
1981
222

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

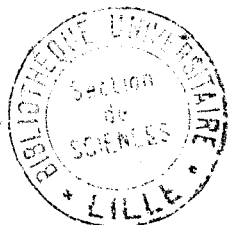
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques TREHOUX

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à l'ENSCL



**PYROCHLORES DE BISMUTH A VALENCE MIXTE :
MISE EN EVIDENCE ET
ETUDE DES DEGRES III ET V
DANS LES SYSTEMES ALCALIN-BISMUTH-OXYGENE.**

Soutenu le 22 Juin 1981 devant la Commission d'Examen

| | | |
|-----|-----------------------|-------------|
| MM. | J. HEUBEL | Président |
| | B. RAVEAU | |
| Mme | H. ESTRADÉ-SZWARCKOPF | Rapporteurs |
| MM. | D. THOMAS | |
| | M. DELHAYE | Examineurs |
| | J.M. LEROY | |

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| M. DURCHON Maurice | Biologie Expérimentale |
| M. GABILLARD Robert | Electronique |
| M. HEUBEL Joseph | Chimie Minérale |
| M. MONTREUIL Jean | Biochimie |
| M. PARREAU Michel | Analyse |
| Mme SCHWARTZ Marie-Hélène | Géométrie |
| M. TRIDOT Gabriel | Chimie Appliquée |
| M. VIVIER Emile | Biologie Cellulaire |
| M. WERTHEIMER Raymond | Physique Atomique et Moléculaire |

PROFESSEURS - 1ère Classe

| | |
|-------------------------|----------------------------------|
| M. BACCHUS Pierre | Astronomie |
| M. BEAUFILS Jean-Pierre | Chimie Physique |
| M. BECART Maurice | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. BIAYS Pierre | Géographie |
| M. BILLARD Jean | Physique du Solide |
| M. BONNOT Ernest | Biologie Végétale |

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| M. BOUGHON Pierre | Algèbre |
| M. BOURIQUET Robert | Biologie Végétale |
| M. CELET Paul | Géologie Générale |
| M. COEURE Gérard | Analyse |
| M. CONSTANT Eugène | Electronique |
| M. CORDONNIER Vincent | Informatique |
| M. DEBOURSE Jean-Pierre | Gestion des Entreprises |
| M. DELATTRE Charles | Géologie Générale |
| M. ESCAIG Bertrand | Physique du Solide |
| M. FAURE Robert | Mécanique |
| M. FOCT Jacques | Génie Mécanique |
| M. FOURET René | Physique du Solide |
| M. GRANELLE Jean-Jacques | Sciences Economiques |
| M. GRUSON Laurent | Algèbre |
| M. GUILLAUME Jean | Microbiologie |
| M. HECTOR Joseph | Géométrie |
| M. LABLACHE-COMBIER Alain | Chimie Organique |
| M. LACOSTE Louis | Biologie Végétale |
| M. LANSRAUX Guy | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. LAVEINE Jean-Pierre | Paléontologie |
| M. LEHMANN Daniel | Géométrie |
| Mme LENOBLE Jacqueline | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. LHOMME Jean | Chimie Organique Biologique |
| M. LOMBARD Jacques | Sociologie |
| M. LOUCHEUX Claude | Chimie Physique |
| M. LUCQUIN Michel | Chimie Physique |
| M. MAILLET Pierre | Sciences Economiques |
| M. PAQUET Jacques | Géologie Générale |
| M. POUZET Pierre | Analyse Numérique |
| M. PROUVOST Jean | Minéralogie |
| M. SALMER Georges | Electronique |
| M. SEGUIER Guy | Electrotechnique |
| M. STANKIEWICZ François | Sciences Economiques |
| M. TILLIEU Jacques | Physique Théorique |
| M. VIDAL Pierre | Automatique |
| M. ZEYTOUNIAN Radyadour | Mécanique |

PROFESSEURS - 2ème Classe

| | |
|-------------------------|----------------------------------|
| M. AL FAKIR Sabah | Algèbre |
| M. ANTOINE Philippe | Analyse |
| M. BART André | Biologie Animale |
| Mme BATTIAU Yvonne | Géographie |
| M. BEGUIN Paul | Mécanique |
| M. BELLET Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. BKOUCHE Rudolphe | Algèbre |
| M. BOBE Bernard | Sciences Economiques |
| M. BODARD Marcel | Biologie Végétale |
| M. BOILLY Bénoni | Biologie Animale |
| M. BOIVIN Jean-Claude | Chimie Minérale |
| M. BONNELLE Jean-Pierre | Catalyse |
| M. BOSCOQ Denis | Probabilités |
| M. BREZINSKI Claude | Analyse Numérique |
| M. BRIDOUX Michel | Chimie Physique |
| M. BRUYELLE Pierre | Géographie |
| M. CAPURON Alfred | Biologie Animale |
| M. CARREZ Christian | Informatique |
| M. CHAMLEY Hervé | Géotechnique |
| M. CHAPOTON Alain | Electronique |

| | |
|-------------------------|---|
| M. COQUERY Jean-Marie | Psychophysiologie |
| Mme CORSIN Paule | Paléontologie |
| M. CORTOIS Jean | Physique Nucléaire et Corpusculaire |
| M. COUTURIER Daniel | Chimie Organique |
| M. CRAMPON Norbert | Hydrogéologie et Environnement |
| M. CROSNIER Yves | Electronique |
| Mle DACHARRY Monique | Géographie |
| M. DEBRABANT Pierre | Géologie Appliquée |
| M. DEGAUQUE Pierre | Electronique |
| M. DELORME Pierre | Physiologie Animale |
| M. DEMUNTER Paul | Sociologie |
| M. DE PARIS Jean-Claude | Analyse |
| M. DEPREZ Gilbert | Physique du Solide et Cristallographie |
| M. DERIEUX Jean-Claude | Microbiologie |
| Mle DESSAUX Ocile | Spectroscopie de la Réactivité Chimique |
| M. DEVRAINNE Pierre | Chimie Minérale |
| M. DHAINAUT André | Biologie Animale |
| Mme DHAINAUT Nicole | Biologie Animale |
| M. DORMARD Serge | Sciences Economiques |
| M. DOUKHAN Jean-Claude | Physique du Solide |
| M. DUBOIS Henri | Spectroscopie Hertziennne |
| M. DUBRULLE Alain | Spectroscopie Hertziennne |
| M. DUEE Gérard | Géologie |
| M. DYMENT Arthur | Mécanique |
| Mme EVRARD Micheline | Chimie Appliquée |
| M. FLAMME Jean-Marie | Technologie de Construction |
| M. FONTAINE Hubert | Dynamique des Cristaux |
| M. FONTAINE Jacques | Electronique, Electrotechnique, Automatique |
| M. FOURNET Bernard | Biochimie Structurale |
| M. GERVAIS Michel | Gestion |
| M. GLORIEUX Pierre | Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques |
| M. GOSLOT Rémi | Algèbre |
| M. GOSSELIN Gabriel | Sociologie |
| M. GOUDMAND Pierre | Chimie Physique |
| M. GREVET Patrick | Sciences Economiques |
| M. GUILBAULT Pierre | Physiologie Animale |
| M. HENRY Jean-Pierre | Géométrie Mécanique |
| M. HERMAN Maurice | Physique Spatiale |
| M. HOUDART René | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. JACOB Gérard | Informatique |
| M. JACOB Pierre | Probabilités et Statistiques |
| M. JACQUILLAT Bertrand | Gestion |
| M. JOURNEL Gérard | Spectroscopie Hertziennne |
| M. KREMBEL Jean | Biochimie |
| M. LAURENT François | Automatique |
| Mme LECLERCQ Ginette | Catalyse |
| Mle LEGRAND Denise | Algèbre |
| Mle LEGRAND Solange | Algèbre |
| Mme LEHMANN Josiane | Analyse |
| M. LEMAIRE Jean | Spectroscopie Hertziennne |
| M. LENTACKER Firmin | Géographie |
| M. LEROY Jean-Marie | Méthodologie |
| M. LEROY Yves | Electronique, Electrotechnique, Automatique |
| M. LEVASSEUR Michel | Sciences Economiques |
| M. LHENAFF René | Géographie |
| M. LOCQUENEUX Robert | Physique Théorique |
| M. LOSFELD Joseph | Informatique |
| M. LOUAGE Francis | Electronique |
| M. MACKÉ Bruno | Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques |

| | |
|--|---|
| M. MAHIEU Jean-Marie | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. MAIZIERES Christian | Automatique |
| M ^{lle} MARQUET Simone | Probabilités |
| M. MESSELYN Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. MIGEON Michel | Chimie Physique |
| M. MIGNOT Fu bert | Analyse Numérique |
| M. MONTEL Marc | Physique du Solide |
| M. MONTUELLE Bernard | Biologie et Biochimie Appliquées |
| M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine | Géographie |
| M. NICOLE Jacques | Chimie Analytique |
| M. NOTELET Francis | Electronique, Electrotechnique, Automatique |
| M. PARSY Fernand | Mécanique |
| M ^{lle} PAUPARDIN Colette | Biologie Physiologie Végétales |
| M. PECQUE Marcel | Chimie Organique |
| M. PERROT Pierre | Chimie Appliquée |
| M. PERTUZON Emile | Physiologie Animale |
| M. PETIT Francis | Chimie Organique, Minérale et Analytique |
| M. PONSOLLE Louis | Chimie Physique |
| M. PORCHET Maurice | Biologie Animale |
| M. POVY Lucien | Automatique |
| M. RACZY Ladislav | Electronique |
| M. RAOULT Jean-François | Géologie Structurale |
| M. RICHARD Alain | Biologie Animale |
| M. RIETSCH François | Physique des Polymères |
| M. ROGALSKI Marc | Analyse |
| M. ROUSSEAU Jean-Paul | Physiologie Animale |
| M. ROY Jean-Claude | Psychophysiologie |
| M. SALAMA Pierre | Sciences Economiques |
| M ^{me} SCHWARZBACH Yvette | Géométrie |
| M. SCHAMPS Joël | Spectroscopie Moléculaire |
| M. SIMON Michel | Sociologie |
| M. SLIWA Henri | Chimie Organique |
| M. SOMME Jean | Géographie |
| M ^{lle} SPIY Geneviève | Biochimie |
| M. STERB JUL François | Informatique |
| M. TAILLIEZ Roger | Génie Alimentaire |
| M. THERY Pierre | Electronique, Electrotechnique, Automatique |
| M. TOULOTTE Jean-Marc | Automatique |
| M. VANDORPE Bernard | Chimie Minérale |
| M. VERBERT André | Biochimie |
| M. VILETTE Michel | Résistance des Matériaux |
| M. WALLART Francis | Spectrochimie Infrarouge et Raman |
| M. WATERLOT Michel | Géologie Générale |
| M. WERNER Georges | Informatique Fondamentale Appliquée |
| M ^{me} ZINN-JUSTIN Nicole | Algèbre |

A la mémoire de mes parents

A mon fils Eric pour les nombreuses heures que ce travail lui a prises

A Alain et Nicolas

A mon épouse

en témoignage d'affection

Les travaux rapportés dans ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Cristallochimie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur THOMAS.

Qu'il nous soit permis ici de lui exprimer notre gratitude pour les précieux conseils et les constants encouragements qu'il nous a prodigués, notre admiration pour la qualité des rapports qu'il a su développer au sein de notre équipe de recherches ainsi que notre reconnaissance pour l'indéfectible amitié qu'il a toujours manifestée à notre égard.

Monsieur le Professeur HEUBEL, Professeur à l'Université de Lille I, nous a fait l'honneur de présider ce jury. Ce travail a pu être réalisé en majeure partie grâce à la quiétude matérielle et morale qu'il a su nous apporter en tant que Directeur de l'E.N.S.C.L. Nous le prions de croire à l'expression de notre profonde gratitude.

Nous exprimons nos plus vifs remerciements à Monsieur RAVEAU, Professeur à l'Université de Caen pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et aussi pour avoir bien voulu le juger.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Madame ESTRADE, Chargée de Recherches au C.N.R.S., qui a accepté de juger ce travail, pour son soutien efficace lors de notre stage au Centre de Recherches sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaites d'Orléans.

Nous remercions vivement Messieurs DELHAYE, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie Infra Rouge du C.N.R.S. à Thiais, et LEROY, Professeur à l'E.N.S.C.L., d'avoir accepté de juger notre travail, ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont toujours manifesté aux travaux de notre laboratoire.

Nous remercions aussi Monsieur NOWOGROCKI, Professeur à l'Université d'Amiens, pour l'aide et l'intérêt qu'il nous a accordés au niveau de la réalisation des programmes de calcul.

Nous avons apprécié la collaboration de Madame RATAJCZAK. Nous la remercions pour la réalisation des travaux bien souvent ingrats que nous lui avons confiés.

Il nous reste ensuite à remercier toutes les personnes qui nous ont aidé dans la réalisation de ce travail, ainsi que nos camarades de laboratoire qui trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Enfin, nous remercions très sincèrement Madame COLLESSON et Monsieur GASPARD qui ont assuré avec beaucoup de soin et d'efficacité la préparation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|--------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Etablissement des diagrammes K-BiO et Na-Bi-O | 3 |
| I.1 Travaux de Scholder et Stobbe | 6 |
| I.2 Méthodes expérimentales .. | 8 |
| I.3 Premières préparations ... | 16 |
| I.4 Préparations exemptes de sodium | 18 |
| I.5 Lavage et séchage des phases | 19 |
| I.6 Influence des paramètres expérimentaux sur les phases obtenues | 22 |
| I.7 Diagramme K-Bi-O | 26 |
| I.8 Diagramme Na-Bi-O | 30 |
| I.9 Préparations mixtes K-Na-Bi-O | 32 |
| Chapitre II : Etude structurale de la phase pyrochlore de potassium | 33 |
| II.1 Méthodes expérimentales | 35 |
| II.2 Caractéristiques générales des pyrochlores | 43 |
| II.3 Etude par diffraction X | 53 |
| II.4 Etude par R.M.N. de ^1H | 62 |
| II.5 Conclusion | 73 |
| Chapitre III : Décomposition thermique de la phase pyrochlore de potassium. 75 | 75 |
| III.1 Stabilité des bismuthates (V) | 77 |
| III.2 Méthodes expérimentales | 78 |
| III.3 Résultats | 80 |
| III.4 Discussion | 85 |
| III.5 Evolution structurale de la phase pyrochlore | 89 |

| | |
|--|-----|
| Chapitre IV : Etude comparative de la phase pyrochlore de sodium | 99 |
| IV.1 Etude structurale par diffraction X | 101 |
| IV.2 Etude par R.M.N. de ^1H | 104 |
| IV.3 Décomposition thermique | 106 |
| | |
| Chapitre V : Substitution dans la phase pyrochlore | 109 |
| V.1 Substitution par le proton | 112 |
| V.2 Substitution par l'argent | 132 |
| V.3 Conclusion | 137 |
| | |
| Chapitre VI : Etude des propriétés physiques des phases pyrochlore | 139 |
| VI.1 Méthodes expérimentales | 141 |
| VI.2 Résultats expérimentaux | 144 |
| VI.3 Interprétation | 150 |
| | |
| Bibliographie | 155 |
| | |
| Conclusions générales | 161 |
| | |
| Annexe I : Analyse des phases pyrochlore | |
| Annex II : Diffractogrammes | |

Dans le domaine de la recherche de conducteurs par ions oxydes susceptibles d'applications industrielles (jauges et pompes à oxygène, membranes d'électrolyse ...), les oxydes contenant du bismuth trivalent ont été particulièrement étudiés durant les dix dernières années. On peut effectivement espérer un accroissement de la mobilité de l'ion O^{2-} se déplaçant dans un réseau-hôte où les cations sont fortement polarisables. C'est le cas de Bi^{3+} (I) dont la forte polarisabilité est due à la structure électronique de sa couche de valence dont le doublet $6s^2$ est souvent doué d'activité stéréochimique. Ces espoirs n'ont pas été déçus : les recherches effectuées au laboratoire ont montré que l'addition de cations divalents (Ca, Sr, Ba, Pb) (II à V) à l'oxyde de bismuth entraînait l'apparition de propriétés de conduction ionique intéressantes (VI à VIII).

Il était alors tentant d'examiner le cas des oxydes mixtes bismuth-métal alcalin afin d'étudier l'influence du taux de lacune et de la charge de l'ion étranger sur la conductivité ionique. Les expériences entreprises ont montré que les oxydes alcalins se combinaient bien à l'oxyde de bismuth mais que les phases obtenues étaient détruites en présence d'humidité, ce qui diminuait largement leur intérêt. Des recherches bibliographiques (IX) nous ont alors appris qu'il était possible de stabiliser des composés contenant à la fois du bismuth trivalent et un alcalin, mais au prix de la présence simultanée de bismuth pentavalent. La méthode utilisée étant une synthèse oxydante menée par voie humide, il était raisonnable d'espérer l'obtention de composés stables en présence d'oxygène et d'eau.

Les premiers résultats ne manquèrent pas d'intérêt : alors que l'analyse radiocristallographique révélait la présence d'un type structural simple, où un seul paramètre est variable, les analyses chimiques montraient qu'aucun des coefficients affectant les symboles des éléments constituants n'était un nombre entier. La phase ainsi préparée était donc fortement non stoechiométrique mais la non stoechiométrie s'inscrivait dans le cadre d'un modèle relativement rigide. Ce fait, joint au manque d'informations concernant le degré d'oxydation supérieur du bismuth, nous a incité à pousser plus loin nos investigations. Elles ont révélé d'autres phénomènes intéressants : la stabilité exceptionnelle de la structure

au cours de la pyrolyse, les possibilités d'échange de l'ion alcalin par d'autres ions monovalents, y compris le proton, des propriétés de conduction qui nous ont apporté de précieux renseignements sur la nature des ions bismuth présents.

La diversité des espèces présentes nous a amené à étudier les phases préparées au moyen de diverses techniques : diffraction X à température ambiante et à haute température, résonance magnétique nucléaire du proton, chromatographie, mesures de conductivité, d'effet Seebeck ... L'analyse des résultats nous a conduit à modifier certaines hypothèses que nous avons formulées au début de ce travail, dont nous espérons qu'il sera considéré comme une contribution à une meilleure connaissance des dérivés du bismuth.

BIBLIOGRAPHIE

- I.- C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J. REAU et P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.*, 11, 167, (1976)
- II.- P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, *J. Sol. State Chem.*, 18, 133, (1976)
- III.- R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, *Rev Chim. Minér.*, 15, 153, (1978)
- IV.- P. CONFLANT et J.C. BOIVIN, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 288 c, 161, (1979)
- V.- J.C. BOIVIN, *Thèse Doctorat d'Etat, Lille*, (1975)
- VI.- P. DEMONCHY, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 289 C, 317, (1979)
- VII.- P. DEMONCHY, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 290 C, 279, (1980)
- VIII.- P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, *J. Sol. Stat. Chem.*, 35(2), 192, (1980)
- IX.- R.SCHOLDER et H. STOBBE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 247, 392, (1941)

Chapitre I

ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES

K-Bi-O et Na-Bi-O

Dès le XIXe siècle, différents auteurs (1-6) se sont intéressés à l'existence d'un degré d'oxydation du bismuth supérieur à III, et ont déterminé deux types de préparation, l'une par voie sèche, l'autre par voie humide.

ZINTL (7) est vraisemblablement le premier à avoir synthétisé un composé contenant du bismuth exclusivement pentavalent : l'orthobismuthate de sodium Na_3BiO_4 est obtenu par réaction à 600°C sous oxygène d'un mélange de Bi_2O_3 et Na_2O_2 .

Depuis, SCHOLDER (8) a préparé par réaction des oxydes alcalins ou alcalinoterreux correspondants et de Bi_2O_3 , sous courant d'oxygène, les phases Li_3BiO_4 , Li_5BiO_5 , Li_7BiO_6 , Na_5BiO_5 , Na_7BiO_6 , $\text{Ba}_7(\text{BiO}_6)_2$ et BaBiO_3 . CONFLANT(*) prépare de la même façon $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$. Enfin, l'évolution des techniques de synthèse sous pression d'oxygène (1000 à 2000 atm.) permet à JANSEN (9) d'obtenir, entre 500 et 600°C un metabismuthate de potassium anhydre (KBiO_3) et à DEMAZEAU (*) de préparer un pyrochlore de bismuth et de strontium.

Par voie humide, les auteurs les plus anciens (JOLY, (5)) oxydent, toujours en milieu alcalin, une suspension de Bi_2O_3 . Quel que soit l'oxydant utilisé, les produits contiennent toujours une quantité variable de bismuth trivalent. Une étude systématique entreprise par SCHOLDER et STOBBE (10) leur permet de déterminer les conditions optimales de préparation de NaBiO_3 et KBiO_3 en milieu alcalin concentré, l'oxydant le mieux adapté étant l'hypochlorite. Cette étude a constitué le point de départ de nos travaux.

(*) Communication privée

I.1. TRAVAUX DE SCHOLDER ET STOBBE

Les premiers travaux de SCHOLDER et STOBBE (10) consistent à préparer le bismuthate de sodium NaBiO_3 par réaction d'une solution de bismuthite NaBiO_2 avec l'hypochlorite de sodium. La variation de différents paramètres expérimentaux leur permet d'établir les conclusions suivantes :

1. l'utilisation d'une solution de bismuthite donne les mêmes résultats qu'une suspension de Bi_2O_3 en milieu alcalin
2. la teneur en Bi^{5+} , dosé par iodométrie, des produits obtenus croît avec la concentration alcaline du milieu réactionnel
3. un excès important d'oxydant est nécessaire
4. la teneur en Bi^{5+} est maximum lorsque la réaction se fait à l'ébullition (110°C)

Le brome, le chlore et l'ozone donnent des résultats identiques à ceux obtenus avec l'hypochlorite. Le lavage des produits bruts à la soude à 40 % puis agitation avec de l'eau permet d'obtenir des produits où le rapport $\text{Na}^+/\text{Bi}^{5+}$ est proche de l'unité. Par contre, le nombre de moles d'eau liées ne semble pas défini.

Les analyses radiocristallographiques effectuées sont sommaires. Elles permettent cependant de distinguer deux phases, l'une identifiée comme NaBiO_3 , obtenue pour des rapports $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T > 0,9$ et l'autre, non identifiée, pour des rapports $0,25 < \text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T < 0,9$, Bi_T représentant le bismuth sous toutes ses formes.

Le bismuthate de potassium KBiO_3 , préparé de la même façon que le bismuthate de sodium, mais en milieu potassique, semble être plus pur. L'analyse des différents éléments montre que sa formule est du type $\text{KBiO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ avec x variant de 0,3 à 0,6. Son diffractogramme est différent de celui de NaBiO_3 .

Le produit est très sensible à l'hydrolyse ; réalisée à chaud, elle fait diminuer le rapport $\text{K}^+/\text{Bi}^{5+}$ jusqu'à 0,73 ainsi que le rapport $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T$.

Le potassium peut être soustrait par traitement à l'acide nitrique plus ou moins concentré. Cette élimination s'accompagne d'une réduction notable du produit. La gamme de produits obtenus, ayant des rapports $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T$ variant

de 1 à 0,5, suggère aux auteurs l'existence d'une série d'oxydes du type $x \text{Bi}_2\text{O}_4$, $y \text{Bi}_2\text{O}_5$.

Une série homologue est obtenue à partir du sel de sodium, cependant, les diffractogrammes de ces deux séries sont différents. La gamme des produits possédant des teneurs inférieures à 90 % de Bi^{5+} a été peu étudiée. L'attention des auteurs a été retenue par l'obtention de composés contenant exclusivement Bi^{5+} . La possibilité d'obtenir des produits contenant à la fois du Bi^{3+} et du Bi^{5+} nous a incités à en préciser les conditions de préparation ainsi que leurs propriétés.

I.2. METHODES EXPERIMENTALES

Les composés préparés présentant divers écarts à la stoechiométrie, il était important que les méthodes d'analyse utilisées soient fiables et faciles à mettre en oeuvre compte tenu du nombre d'analyses à effectuer. Une fois mises au point, elles ont été éprouvées sur des mélanges synthétiques tenant compte des différents éléments présents dans l'échantillon et donc des éventuelles interférences mutuelles.

I.2.1. DOSAGE DU BISMUTH TRIVALENT

Les teneurs en bismuth des différents composés étudiés étant de l'ordre de 75 %, des méthodes très sensibles telles que les différentes spectrophotométries (11) ne sont pas adéquates. Les méthodes gravimétriques sont écartées en raison de leur complexité.

Notre choix s'est fixé sur un dosage volumétrique à l'aide de l'E.D.T.A. à pH 1, en présence d'orangé de xylénol virant du rouge au jaune citron : l'étalonnage de l'E.D.T.A. s'effectue sur des solutions de Zn^{2+} réalisées à partir de Zn métal de haute pureté (99,999 %) ou sur des liqueurs contenant Bi^{3+} provenant de l'attaque nitrique de quantités connues de Bi_2O_3 (qualité Specpure JOHNSON MATTHEY Ltd).

Après avoir vérifié que de l'eau oxygénée en excès ne gênait pas le dosage, l'attaque des échantillons a été réalisée de la façon suivante : 100 mg de produit contenant Bi^{5+} et Bi^{3+} sont réduits par le minimum d'eau oxygénée à 110 volumes (inférieur à 2 ml) et 2 ml d'acide nitrique 14 N (l'utilisation d'acide chlorhydrique est à éviter car une grande quantité d'ions halogénures perturbe le dosage). Après cette réduction rapide, la solution à doser est réalisée par addition de 200 ml d'eau qui amènent le pH à 1 et de 50 mg de trituration d'orangé de xylénol (1 %) avec KCl.

I.2.2. DOSAGE DU BISMUTH PENTAVALENT

Afin de choisir le réducteur le mieux adapté au dosage du bismuth pentavalent, plusieurs méthodes ont été essayées :

- oxydation en milieu sulfurique d'ions Fe^{2+} en excès, puis dosage en retour par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum
- oxydation en milieu sulfurique d'ions Mn^{2+} , le permanganate formé étant dosé par des ions Fe^{2+}

Bien que conduisant à des résultats satisfaisants, ces méthodes ont été abandonnées en raison de la lenteur de la réaction, la disparition de la phase solide nécessitant au moins 1/4 d'heure de réaction.

La technique qui a retenu notre attention est dérivée de celle décrite par ZEMAN (12). Le composé (environ 100 mg) est attaqué par 50 ml d'iodure de potassium (80 g/l) et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. L'attaque est réalisée, en moins de deux minutes si la phase solide est dispersée aux ultra-sons dans la solution pendant l'attaque. Après dilution par 200 ml d'eau distillée, l'iode formé est titré par du thiosulfate (étalonné par de l'iodate) en présence de thiodène. Malgré la forte coloration due à la formation du complexe BiI_4^- , le virage peut être apprécié à $\pm 0,01$ ml. Un témoin est réalisé et dosé simultanément afin de tenir compte des impuretés oxydantes éventuellement présentes dans les réactifs, de l'oxydation par l'air pendant le temps d'analyse et des effets éventuels des ultra-sons sur la solution (13).

I.2.3. DOSAGE DU POTASSIUM

Les dosages de potassium sont réalisés par spectrophotométrie de flamme à l'aide d'un spectrophotomètre SP 1900 PYE UNICAM.

L'intensité d'émission dans le panache de la flamme acétylène-air non éclairante est mesurée à 7665 Å. Le doublet de résonance rouge a été choisi car il se trouve dans une région relativement pauvre en raies perturbatrices (14).

Afin d'étudier les interférences possibles des éléments, autres que le potassium, présents dans la solution d'attaque à l'acide chlorhydrique concentré, plusieurs courbes ont été tracées (fig. 1).

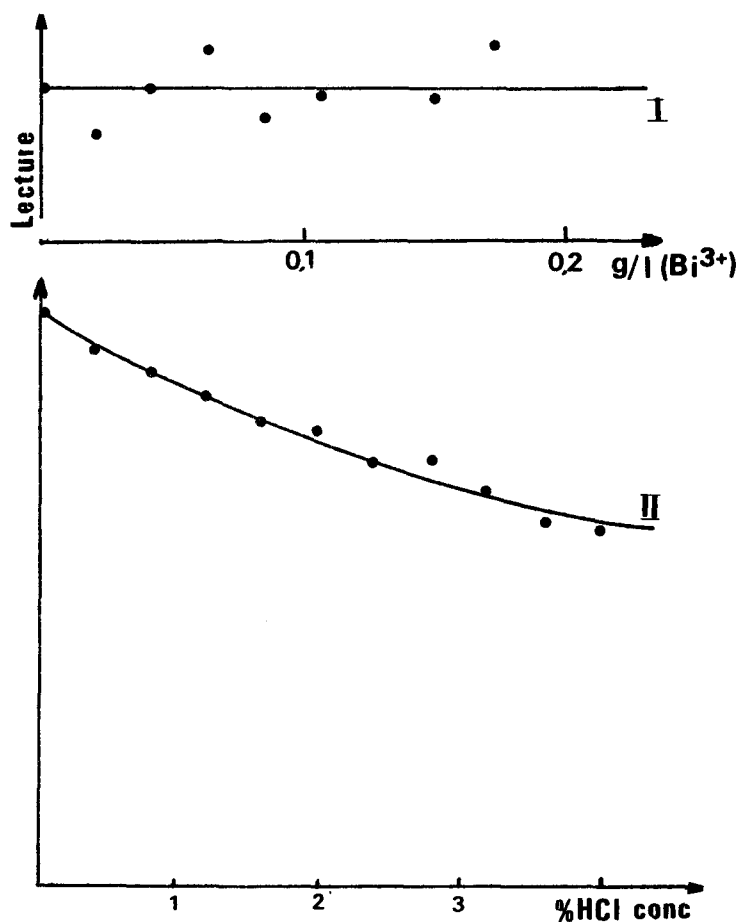


Figure 1 : Interférence de HCl et Bi^{3+}
sur les dosages de K^+

La courbe I montre qu'à teneur constante en potassium et HCl, les quantités de bismuth introduites ne perturbent pas l'émission du potassium. La courbe (II) montre par contre l'effet dépressif de l'acide chlorhydrique sur cette émission. En conséquence, les échantillons sont attaqués avec une quantité constante d'acide chlorhydrique en excès. Quoique le bismuth n'interfère pas, les masses d'échantillons sont choisies de telle façon que la teneur en Bi_T soit égale à celle ajoutée dans les solutions étalons employées pour le dosage. Après analyse rapide à l'aide d'une courbe d'étalonnage, la détermination précise se fait par encadrement de la valeur recherchée. Sur un intervalle étroit de concentration (2 p.p.m.), la concavité de la courbe d'étalonnage devient négligeable et il est alors possible de déterminer la concentration inconnue par interpolation linéaire. L'intervalle de confiance des mesures a été évalué à $\pm 0,5 \%$. La comparaison de dosages réalisés de la façon décrite précédemment avec les résultats de ceux effectués par le service de microanalyse du C.N.R.S.

montre un écart de 0,5 % par excès sur la teneur en potassium, soit une erreur relative de 10 %.

| | | | |
|-------------------|------|------|------|
| exp % | 5,44 | 4,87 | 5,21 |
| Dosage C.N.R.S. % | 5,90 | 5,10 | 5,72 |

Tableau I.1

I.2.4. DOSAGE DU SODIUM

Si la concavité de la courbe d'étalonnage du potassium est peu importante, par contre celle relative au sodium est très marquée. Les dosages par émission de flamme se révèlent délicats, il est alors nécessaire d'encadrer étroitement (moins de 1 p.p.m.) la solution à doser.

Le problème a été résolu en travaillant en absorption atomique avec une lampe à cathode creuse de sodium et en employant une des raies du doublet de résonance à 5895 Å .

Afin de s'affranchir des interférences mutuelles entre divers composants des solutions à doser, le processus utilisé est identique à celui décrit pour le potassium.

I.2.5. DOSAGE DE L'OXYGENE ET DE L'EAU

Les gaz de pyrolyse de nos composés comprennent, outre le gaz balayant la cellule d'analyse (azote, hélium ou argon), de l'eau et de l'oxygène.

Ceux-ci peuvent être déterminés indirectement en effectuant une pyrolyse, qui est totale à 450°C, (température qui sera justifiée lors de l'étude thermique, chap.III), en nacelles d'or, sous courant d'azote (qualité "U"). Le solide résiduel est refroidi sous courant d'azote, puis pesé. L'oxygène et l'eau peuvent alors être calculés à partir de la perte de masse enregistrée et de la perte de pouvoir oxydant, les composés se détruisant par oxydo réduction interne avec dégagement d'oxygène et réduction du Bi^{5+} en Bi^{3+} .

Néanmoins, nous avons voulu nous assurer de l'exactitude de cette façon de procéder et avons cherché à déterminer l'oxygène et l'eau séparément.

Le dosage chimique de l'oxygène s'est révélé difficile. L'utilisation de la méthode de LECUIRE (15) ne nous a pas permis d'obtenir les résultats quantitatifs souhaités, compte tenu de l'appareillage dont nous disposions. De plus, cette méthode nécessitant de longs délais de purge avant et après réaction, et ne permettant donc pas de suivre l'évolution de la composition des gaz au cours de la pyrolyse a été abandonnée. Il est à signaler cependant qu'un échantillon dosé par le laboratoire de Chimie Minérale de Nancy a fourni le résultat attendu (pour l'échantillon KP 36 ^(*) : 4,42 % (th:4,51 %)).

L'eau a été évaluée par condensation dans une éprouvette plongeant dans l'azote liquide. Scellée à l'issue de la pyrolyse, elle est ensuite ouverte et pesée à température ambiante, puis vide après être passée à l'étuve à 110°C. Les quantités dosées étant faibles (10 mg maximum), cette méthode s'est révélée d'une précision médiocre. Elle a cependant permis de vérifier la détermination indirecte de l'eau (tableau I.2).

| Produit | % H ₂ O _{calc.} | % H ₂ O _{exp} |
|---------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| KP 17 | 3,19 | 2,85 |
| KP 18 | 2,48 | 2,32 |
| KP 19 | 2,91 | 2,96 |
| KP 24 | 2,59 | 2,42 |

Tableau I.2

Comme on le verra lors de la décomposition thermique, l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse permet également d'effectuer des analyses d'eau et d'oxygène dans des conditions de décomposition diverses.

(*) Les analyses d'échantillons sont répertoriées dans l'Annexe n° I

I.2.6. ETABLISSEMENT DU BILAN ANALYTIQUE - INCERTITUDES

L'établissement du bilan analytique permet, pour chaque composé préparé, de vérifier l'exactitude de son analyse.

Ramenées à 100 mg de produit, les analyses permettent de déterminer les constituants suivants :

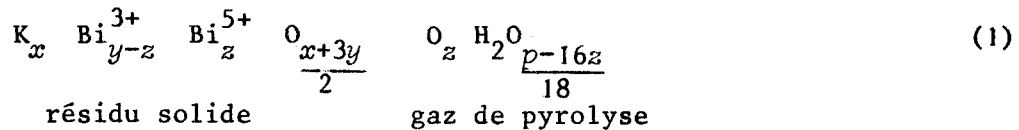
- x moles de K
- y moles de Bi total dont z moles de Bi^{5+}
- p mg de perte de masse lors de la pyrolyse

Le bilan analytique peut, dans ces conditions, s'écrire :

$$B = \left(\frac{x}{2} * m_{\text{K}_2\text{O}} + \frac{y}{2} * m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \right) + p (\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2)$$

$m_{\text{K}_2\text{O}}$ et $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ représentant les masses molaires de K_2O et Bi_2O_3 .

La formule brute correspondante peut alors s'écrire :



Les bilans analytiques sont vérifiés en général à 1 % près, il est cependant intéressant de calculer l'incidence des erreurs d'analyse sur le bilan et la formule brute écrite sous la forme :



avec $u = \frac{x + 3y}{2} + z$

et $v = \frac{p - 16z}{18}$ d'après (1)

En supposant une erreur maximale de 1 % pour chaque détermination, la répercussion sur le bilan analytique est donnée dans le tableau I.3 :

| | valeur | $\pm \Delta$ Bilan (%) |
|-----|--------|------------------------|
| x | 1,64 | 0,1 % |
| y | 3,65 | 0,7 % |
| p | 6,93 | 0,07 % |

Tableau I.3

La majeure partie de l'incertitude sur le bilan proviendra donc de la détermination du bismuth total. Ceci entraînera sur les coefficients de la formule brute les incertitudes données dans le tableau (I.4) :

| Coef. | valeur | $\pm \Delta$ (coeff) |
|---------|--------|----------------------|
| x | 1,64 | 0,02 |
| $y - z$ | 0,97 | 0,04 |
| z | 2,68 | 0,03 |
| u | 8,97 | 0,10 |
| v | 1,47 | 0,07 |

Tableau I.4

Le coefficient v attribué à H_2O , déterminé indirectement, sera donc sujet à caution, la précision escomptée étant d'environ 5%.



I.2.7. - DIFFRACTION DES RAYONS X - MATERIEL ET METHODES UTILISES

Les divers modes de préparation de ce travail n'ayant pas conduit à l'obtention de monocristaux, l'identification et la recherche de structure ont été faits uniquement à l'aide de données recueillies à partir d'échantillons pulvérulents.

L'identification des phases est réalisée sur chambre à focalisation Nonius, type GUINIER-DE WOLFF. Le faisceau de rayon X est issu d'un tube à foyer fin à anticathode de cuivre, sa monochromatisation est assurée par une lame de quartz.

L'étalonnage des clichés se fait par mélange intime, à la poudre à analyser, de chlorure de potassium de haute pureté. Nous avons estimé que les facteurs de correction majeurs étaient les suivants pour cette méthode :

- un décalage de zéro dû au positionnement du zéro du comparateur avec la trace du faisceau direct sur le cliché, celle ci ayant une largeur finie
- l'imprécision de la connaissance du rayon de la chambre, en particulier du fait de la nécessité d'employer un cache-film en papier
- une modification possible du support photographique (retrait ou élongation) pendant le développement et le séchage

Ces différents effets peuvent s'exprimer au moyen d'une droite calculée à partir des corrections à effectuer sur l'étalon.

L'affinement par moindres carrés des paramètres de maille des composés est réalisé à l'aide d'un programme BASIC sur calculateur HEWLETT PACKARD HP 9825, ou TRS 80 RADIO SHACK.

I.3. PREMIERES PREPARATIONS

Les conditions expérimentales de ces premières préparations sont celles de SCHOLDER et STOBBE (10).

A 100 ml d'une solution de potasse (PROLABO R.P.) sont ajoutés 200 ml d'une solution commerciale d'hypochlorite (PROLABO). A l'ébullition sous réfrigérant à reflux sont alors ajoutés 100 ml d'une solution à 10 % de nitrate de bismuth (PROLABO R.P.) en milieu nitrique. Après réaction pendant trois heures, le produit brun obtenu est lavé à l'eau distillée à température ambiante sur verre fritté de porosité n° 4. A la fin du lavage, de filtrat incolore devient rouge. Il est impossible d'y distinguer des particules solides, et la centrifugation est inefficace. L'addition de nitrate de potassium provoque la précipitation lente d'un produit brun clair qui se révèle identique aux Rayons X au produit préparé (Annexe n° II - tab. 1).

La maille est cubique à faces centrées avec un paramètre de 10,94 Å. L'examen des extinctions montre que le composé préparé est isotype des pyrochlores décrits par JONA et coll. (16), entre autres auteurs.

La lecture du tableau (tab. I.5) des analyses effectuées sur plusieurs produits permet de tirer quelques conclusions intéressantes sur cette première série.

Les produits ainsi préparés contiennent du potassium. Le pouvoir oxydant mesuré et attribué à du bismuth pentavalent montre que tout le bismuth n'est pas pentavalent.

Si la teneur en bismuth totale est raisonnablement constante au cours des analyses, la variation de celle en Bi^{5+} , en potassium ainsi que la perte de masse par pyrolyse à 450°C ne peuvent être imputées à des erreurs expérimentales. Les clichés de diffraction X ne présentent en dehors des raies répertoriées dans le tableau, aucune réflexion manifestant la présence d'impureté. Il faut donc admettre que ces produits forment en réalité une famille à teneur variable en $\text{Bi}(\text{Bi}^{5+}, \text{Bi}^{3+} \text{ ou } \text{Bi}^{4+}), \text{K}^+$ et éléments pyrolysables.

Pour chaque composé, la perte de poids est supérieure à la perte théorique calculée en associant la perte d'un atome d'oxygène à la réduction

d'un bismuth (5+, (par exemple, pour le produit KP17, la perte devrait être égale, selon cette hypothèse, à 4,1 %). La présence d'eau, dans les gaz de pyrolyse, permet d'expliquer cette différence.

| Réf. produit | K^+ 10^{-3} M/g | Bi_T 10^{-3} M/g | Bi^{5+} 10^{-3} M/g | Perte à 450°C(%) | Bilan(%) | Bi^{5+}/Bi_T | K/Bi_T | a(Å) |
|--------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------|----------|----------------|----------|--------|
| KP 2 | 1,24 | 3,72 | 2,35 | 5,62 | 98,1 | 0,631 | 0,368 | 10,932 |
| KP 3 | 1,39 | 3,64 | 2,66 | 6,69 | 98,0 | 0,730 | 0,382 | 10,926 |
| KP 4 | 1,36 | 3,65 | 2,65 | 6,58 | 98,3 | 0,724 | 0,372 | 10,943 |
| KP 8 | 1,29 | 3,63 | 2,58 | 7,60 | 98,2 | 0,710 | 0,355 | 10,932 |
| KP 17 | 1,41 | 3,61 | 2,57 | 7,30 | 97,8 | 0,713 | 0,391 | 10,941 |
| KP 18 | 1,41 | 3,67 | 2,59 | 6,62 | 98,7 | 0,705 | 0,380 | 10,937 |
| KP 19 | 1,50 | 3,62 | 2,68 | 7,20 | 98,6 | 0,740 | 0,415 | 10,932 |
| Ecart moyen (%) | 6 | 1 | 4 | 10 | 0,3 | 5 | 5 | 0,05 |

Tableau I.5

Les bilans analytiques sont tous nettement inférieurs à 100 %. L'écart moyen de la série de déterminations montre que le bilan est effectivement déficitaire et que ceci doit être imputé à une erreur systématique.

L'analyse plus poussée montre, dans ces premières préparations, la présence de sodium en quantités non négligeables, les rapports (moles Na/moles K) pouvant atteindre 0,3, ce qui se traduit par une augmentation moyenne du bilan de 1,2 %, le ramenant ainsi à une valeur acceptable (99,4 %).

I.4. PREPARATIONS EXEMPTES DE SODIUM

Comme dans bien des pyrochlores et comme ce sera démontré plus tard (chap. II), le sodium peut se substituer plus au moins au potassium devenant ainsi un hôte du réseau.

Le sodium mis en évidence dans les premières préparations pouvait avoir deux origines : les réactifs ou le réacteur.

Le réacteur utilisé a été réalisé en verre borosilicaté (PYREX). Celui-ci contient en quantités non négligeables du sodium (3,5 % exprimés en soude) et du potassium (1 % exprimé en potasse). L'attaque alcaline réalisée selon la norme NF B 35602 DIN 52322 montre, selon le fabricant, une perte de 140 mg/dm^2 . Cette perte, bien que minime, peut être à l'origine d'une "pollution" de nos composés, en sodium et en silice. La présence de silice n'a jamais pu être mise en évidence dans les composés même lorsque le temps de préparation était long. Afin d'éviter au maximum ces interventions, les manipulations ultérieures seront faites en réacteur de Téflon.

Certains produits de départ sont de bonne qualité : $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (RP NORMAPUR PROLABO), HNO_3 (RP NORMAPUR PROLABO), et KOH (RP NORMAPUR PROLABO, max. 0,5 % de Na). Par contre, l'hypochlorite de potassium (PROLABO) est de moins grande pureté : un dosage rapide par spectrophotométrie de flamme indique un rapport pondéral Na/K = 0,02. De plus, les ions sodium, de plus petite taille, ont tendance à se concentrer dans le produit préparé et les rapports Na/K, mesurés sur des préparations avec l'hypochlorite précitée, valent en moyenne 0,12 (KP 32 : 0,127 ; KP 33 : 0,121 ; KP 34 : 0,122).

Le processus de synthèse a donc été modifié de la façon suivante : l'hypochlorite de potassium est préparée "in situ" par barbotage de chlore dans la solution de potasse (MERCK 0,002 % Na max.) de concentration choisie. La réaction se fait pendant trois heures en réacteur de Téflon chauffé à 100°C dans un bain d'huile.

L'analyse, après lavage et séchage d'un produit préparé de cette façon, montre que le sodium ne représente alors plus qu'au maximum 0,4 % des cations alcalins.

I.5. LAVAGE ET SECHAGE DES PHASES

I.5.1. DETERMINATION DES CONDITIONS DE LAVAGE

Les produits préparés sont tous issus de milieux réactionnels concentrés. L'analyse des phases apparaissant pures par diffraction X montre qu'elles contiennent des teneurs variables en différents éléments : il est donc important de vérifier que le processus de lavage n'est pas responsable des écarts à la stoechiométrie. Mis au point lors de l'élaboration de la phase pyrochlore, ce processus a été vérifié, puis appliqué aux autres phases préparées.

Les lavages successifs sont effectués avec environ 5 g de produit. Après agitation pendant dix minutes dans l'eau distillée, la phase solide est séparée par décantation. A chaque étape, les eaux de lavage ainsi qu'un échantillon de la phase solide sont recueillis en vue de leur analyse. Essoré sur verre fritté, le solide est ensuite soumis à un nouveau lavage. Les observations ainsi que les analyses sont rassemblées dans le tableau (I.6).

Cinq lavages semblent stabiliser la composition de la phase solide. Au delà, les rapports K/Bi_T et Bi^{5+}/Bi_T diminuent et conjointement, l'évolution de la phase se manifeste par une diminution du paramètre de la maille.

Dès le troisième lavage, la solution limpide est colorée en rouge brun. Abandonnée 24 h, elle devient incolore alors qu'un solide brun se dépose ; son spectre de diffraction X montre qu'il s'agit d'une phase identique à la phase lavée, mais avec un paramètre plus petit. Par addition de KNO_3 M, un solide précipite instantanément, sous forme flocculeuse, la solution devenant limpide. Ceci a été interprété comme étant le passage de la phase solide préparée sous forme colloïdale, la floculation étant induite par augmentation de la force ionique.

En conséquence, le processus de lavage suivant a été adopté : après séparation de son milieu préparatif par centrifugation, le produit est lavé avec 100 ml d'eau, les trois lavages suivants sont effectués avec des teneurs décroissantes en KNO_3 (M/10, M/100, M/1000). Après chaque lavage, activé par dispersion aux ultra-sons, le solide est séparé à l'aide de centrifugations. A l'issue de la dernière, le solide est encore imprégné de 30 % en poids de solution de

| Phases solides | S 1 | S 2 | S 3 | S 4 | S 5 | S 6 | S 7 |
|---|---|----------|------------|------------|--------------------|----------|----------|
| Bi ⁵⁺ 10 ⁻³ M/g | 2,179 | | 2,483 | 2,564 | 2,569 | 2,73(1) | |
| Bi ³⁺ 10 ⁻³ M/g | 3,19 | | 3,68 | 3,67 | 3,67 | 4,1 (1) | |
| K 10 ⁻³ M/g | 2,27 | | 1,24 | 1,26 | 1,24 | 1,18 | 0,72(1) |
| Bi ⁵⁺ /Bi _T | 0,68 | | 0,67 | 0,70 | 0,70 | 0,66 | |
| K/Bi _T | 0,33 | | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,29 | |
| R.X. | pas de changement notable pour la phase | | | | | | |
| eaux de lavage | F 1 (3) | E 2 | E 3 | E 4 | E 5 | E 6 | E 7 |
| Couleur de la solution après dosage du Bi(V) | incolore | incolore | Rouge Brun | Rouge Brun | Rouge Brun + clair | incolore | incolore |
| pH | 12,4 | 12,2 | 10,7 | 10,2 | 8,6 | 8,2 | 7,6 |
| mg K/10 ml | (2) | (2) | (2) | 0,015 | 0,007 | 0,006 | 0,004 |
| mg Bi ³⁺ /10 ml | 0 | 0 | 0,20 | 0,13 | 0,04 | 0,03 | 0 |
| Pouvoir oxydant : ml (S ₂ O ₃ ²⁻ N/10)/ 1 ml | 7 | 0,7 | 1,0 | 0,6 | 0,1 | 0 | 0 |

- (1) Analyses effectuées sur peu de produit
 (2) Concentrations importantes
 (3) Milieu réactionnel

Tableau I.6



lavage (KNO_3 M/1000), entraînant une erreur sur la détermination du potassium inférieure à 0,3 %. L'élimination des ions Cl^- est vérifiée lors de l'analyse du produit sec par addition de NO_3Ag à une solution provenant de sa décomposition dans un milieu (H_2O_2 , HNO_3).

I.5.2. CONDITIONS DE SECHAGE ET STOCKAGE DES PRODUITS

A l'issue du lavage, la majeure partie de l'humidité du produit est éliminée par pompage sous vide primaire à température ambiante. Le produit est alors broyé puis séché sous vide dynamique jusqu'à poids constant, soit environ 24 h

Laissé à l'air, il gagne du poids par absorption d'humidité atmosphérique. Ce gain très lent n'entraîne pas de contraintes lors de la manipulation du produit. Par contre, soumis à un vide primaire à 50°C , il commence à se décomposer et a déjà perdu 0,8 % en masse après 30 heures.

Les produits sont donc gardés sous vide dans un endroit où la température reste inférieure à 25°C .

I.6. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES PHASES OBTENUES

I.6.1. INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION

L'addition de nitrate de bismuth en solution nitrique à une solution de potasse concentrée s'accompagne d'une précipitation de Bi_2O_3 . L'oxydation est donc vraisemblablement une réaction du type liquide-solide, et il nous a semblé intéressant de suivre son évolution en fonction du temps, grâce à l'analyse des prélèvements effectués dans la phase solide au cours d'une préparation menée à 100°C : les résultats montrent que l'oxydation est rapide, puisqu'elle est réalisée à 80 % au bout de 5 mn et peut être considérée comme achevée au terme d'une heure de réaction (tab I.7).

| temps mn | 30 | 60 | 90 | 170 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T$ | 0,683 | 0,710 | 0,711 | 0,712 |
| K/Bi_T | 0,341 | 0,361 | 0,375 | 0,371 |

Tableau I.7

Au delà d'une heure, la phase fixe encore du potassium comme le montre l'évolution du rapport K/Bi_T . Les deux rapports sont stabilisés à partir de trois heures : c'est le temps de réaction qui a été retenu dans la suite de cette étude.

I.6.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'analyse des préparations effectuées à des températures échelonnées entre 20°C et 110°C montre que le solide formé contient du bismuth pentavalent

dès la température ambiante, mais les produits obtenus ne sont pas purs ; l'analyse radiocristallographique révèle, outre une cristallisation imparfaite, la présence de $\text{Bi}_2\text{O}_3 \alpha$. Les deux phénomènes s'atténuent lorsque la température croît : la réaction a donc été conduite à la température d'ébullition de la solution alcaline oxydante qui est de l'ordre de 110°C .

I.6.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES REACTIFS

Le diagramme de préparation (fig. 2) a été conçu de façon à représenter les conditions expérimentales de synthèse à l'aide de deux variables : les concentrations, en potasse et en hypochlorite, du milieu réactionnel.

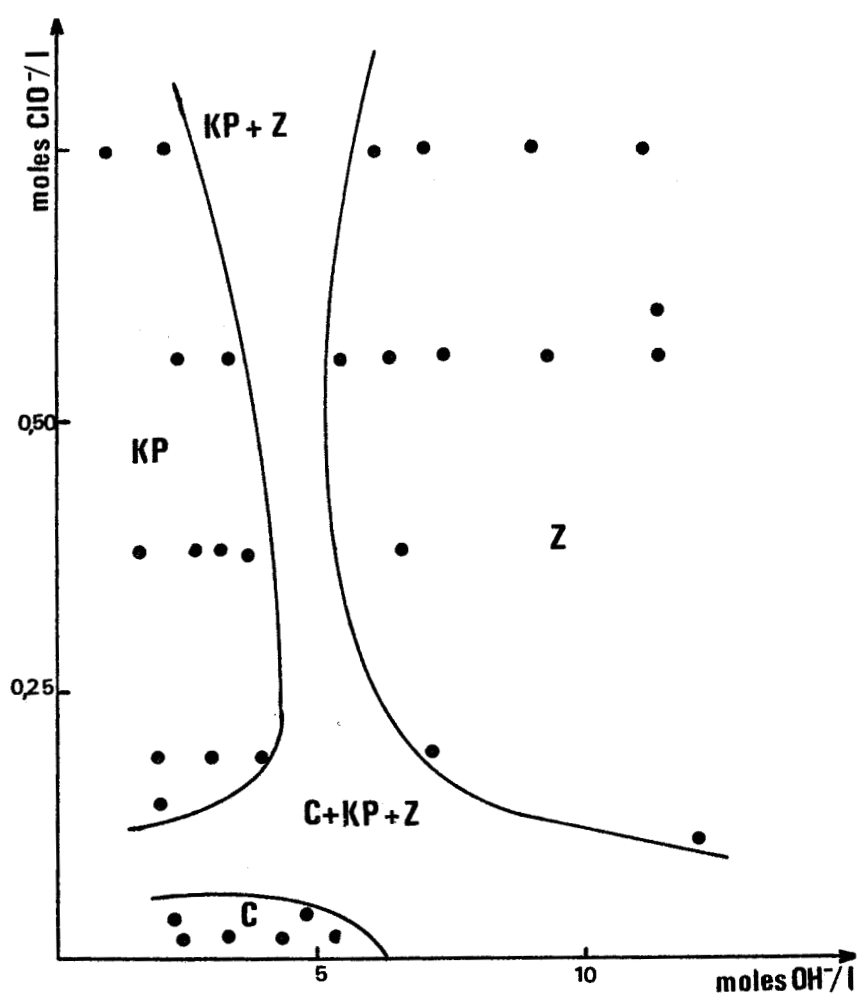


Figure 2 : Diagramme de préparation en solution potassique

Les préparations sont réalisées de la façon suivante : une solution d'hypochlorite est obtenue par barbotage, dans 100 ml d'une solution de potasse à 25 %, du chlore provenant de l'attaque de permanganate de potassium par une quantité variable d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,18$). La variation de concentration en potasse est effectuée par addition de potasse en pastilles, à la solution précédente. Portée à l'ébullition, elle est additionnée de bismuth (3+) sous forme de nitrate (50 ml d'une solution à 50 g/l de Bi_2O_3 dans de l'acide nitrique à 10 %).

L'identification des phases aux rayons X permet de délimiter trois domaines de concentrations conduisant à des phases différentes :

- $|\text{ClO}^-| < 0,05 \text{ M}$ et $|\text{OH}^-| < 5 \text{ M}$; il se forme une phase C, cubique à faces centrées de paramètre $a \approx 5,5 \text{ \AA}$ (annexe II, tab. 2), de couleur marron, non décrite jusqu'à présent
- $0,20 < |\text{ClO}^-| < 0,75 \text{ M}$ et $|\text{OH}^-| < 5 \text{ M}$; la phase KP formée, marron, cubique à faces centrées de paramètre $a \approx 10,95 \text{ \AA}$, correspond sans doute à celles signalées par SCHOLDER et STOBBE (10) en milieu faiblement alcalin
- $|\text{ClO}^-| > 0,1 \text{ M}$ et $|\text{OH}^-| > 5 \text{ M}$; la phase Z obtenue, cubique de paramètre $a \approx 10 \text{ \AA}$ (annexe II, tab. 3), de couleur orange, a déjà été décrite par SCHOLDER et STOBBE (10) et ZEMAN (12).

Les domaines de phases pures sont séparés par des domaines étroits de mélanges di ou triphasés. Celui de C est particulièrement restreint, ce qui peut expliquer, qu'en l'absence d'analyse radiocristallographique, elle soit jusqu'ici passée inaperçue.

Ces trois phases ont retenu particulièrement notre attention car elles possèdent, à des degrés divers, un pouvoir oxydant, et donc contiennent vraisemblablement du bismuth à un degré d'oxydation supérieur à trois.

A côté de ces composés, existe aux limites de notre diagramme, l'oxychlorure de bismuth BiOCl . En effet, l'hypochlorite se formant aux dépens de la basicité du milieu réactionnel de départ, les essais de préparation en milieu fortement oxydant et peu basique conduisent à la formation de l'oxychlorure blanc, identifié par son diffractogramme (annexe II, tab. 4).

Aux faibles teneurs en potassium et sans hypochlorite sont préparées deux formes de Bi_2O_3 , la variété α et une phase de type γ (annexe II, tab. 5).

cubique centrée de paramètre $a = 10,124(1) \text{ \AA}$ (*). Si la phase γ peut être considérée comme pure, on admet maintenant qu'elle ne se forme qu'en présence d'ions étrangers (17-18), le potassium dans notre cas. Les dosages de potassium que nous avons effectués sur cette phase montrent que les rapports molaires K/Bi_T sont inférieurs à 10^{-4} et qu'elle ne contient pas d'eau aux erreurs expérimentales près ($< 0,2 \%$). L'étude de cette phase à la chambre haute température montre qu'elle n'évolue pas jusqu'à 676°C .

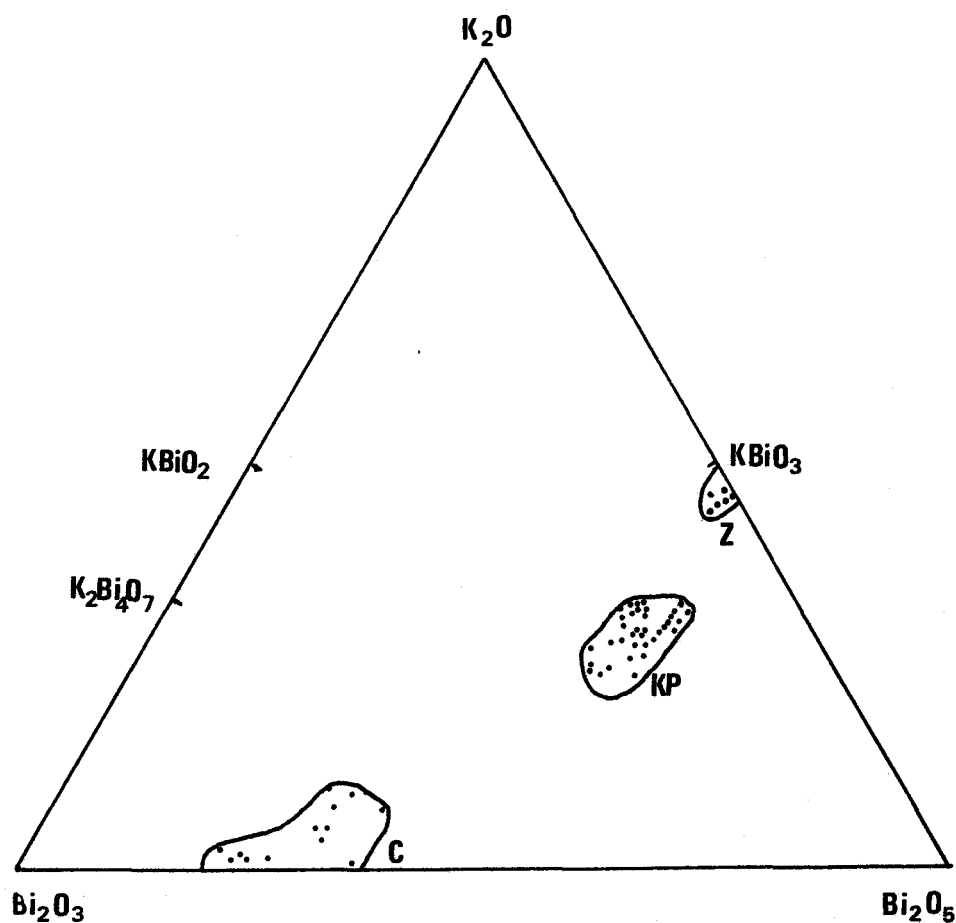


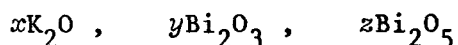
Figure 3 : Diagramme ternaire K-Bi-O

(*) Les valeurs indiquées entre parenthèses indiquent la déviation standard sur le dernier chiffre significatif.

I.7. DIAGRAMME K-Bi-O

I.7.1. ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME

L'analyse chimique des phases préparées de la façon décrite précédemment montre qu'aucune d'elles n'est stoechiométrique. En faisant abstraction de l'hydrogène présent sous forme d'ions OH^- ou de molécules d'eau, les composés peuvent s'écrire sous la forme :



en supposant que l'oxyde Bi_2O_5 puisse exister. Les points représentatifs des différentes préparations peuvent alors se placer dans un diagramme ternaire (fig. 3) les trois sommets représentant les oxydes purs : K_2O , Bi_2O_3 , Bi_2O_5 . Pour chaque point, a , b et c représentent la fraction molaire correspondant à chaque oxyde :

$$a = \frac{x}{x+y+z} , \quad b = \frac{y}{x+y+z} , \quad c = \frac{z}{x+y+z}$$

I.7.2. PHASES CONNUES

Les seules phases connues, outre les oxydes, se placent sur les côtés du triangle et sont donc des composés binaires.

I.7.2.1. Binaire Bi_2O_3 - K_2O

Le bismuthite de potassium KBiO_2 a été préparé à l'état solide par réaction du mélange stoechiométrique des oxydes Bi_2O_3 et $\text{K}_2\text{O}_{0,64}$ à 600°C sous argon en nacelles d'alumine frittée. SCHWEDES et HOPPE (19) en ont réalisé le spectre de poudre et déterminé la structure (Annexe II, 6)

I.7.2.2. Binaire " Bi_2O_5 "- K_2O

Seule est connue la phase KBiO_3 qui existe hydratée (10) et anhydre (9)

I.7.2.3. Binaire " Bi_2O_5 "- Bi_2O_3

ZEMAN (12) obtient, par lavage de $\text{KBiO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ à l'acide nitrique, une élimination complète et rapide du potassium ainsi qu'une réduction partielle du bismuth pentavalent. Sans en donner la preuve formelle, il suggère l'existence de $\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}_3\text{O}_9$. Comme le montreront les substitutions effectuées sur nos phases pyrochlore, il semblerait qu'en réalité, la formulation de ce composé soit beaucoup plus complexe et qu'elle devrait rendre compte d'un remplacement des ions K^+ par des ions H^+ ou H_3O^+ , de l'existence possible de groupement OH^- parmi les anions et d'une non stoechiométrie en bismuth pentavalent.

I.7.3. PHASES ORIGINALES

I.7.3.1. Etude du diagramme Bi_2O_3 - K_2O par voie sèche

Les synthèses sont effectuées par réaction de carbonate de potassium et de Bi_2O_3 à 550°C sous atmosphère d'azote et en nacelle d'alumine. L'étude conjointe à la chambre de diffraction X à haute température montre que, pour toutes les compositions, se forme une phase pure dont la formule serait proche de $\text{K}_2\text{Bi}_4\text{O}_7$. Ses raies de diffraction sont répertoriées dans le tableau 7 (annexe II). De couleur jaune citron, stable à température ambiante en atmosphère sèche, elle apparaît lors de la décomposition des phases KP (cf. chap. III).

I.7.3.2. Phase C

Elle présente d'importantes variations de stoechiométrie puisqu'elle existe pour des rapports $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T$ variables de 0,20 à 0,40 et K/Bi_T inférieurs à 0,10. Le potassium ne semble pas nécessaire à son existence, en effet, certains composés en sont pratiquement exempts (Tab. I.8).

| Réf. | K 10^{-3} M/g | Bi_T 10^{-3} M/g | Bi^{5+} 10^{-3} M/g | Perte 450°C % | Bilan % |
|------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------|
| C 2 | 0,2 | 4,08 | 1,27 | 2,70 | 98,8 |
| C 7 | 0,04 | 4,12 | 1,18 | 2,42 | 99,04 |

Tableau I.8

L'existence d'une maille cubique à faces centrées de paramètre a voisin de $5,5 \text{ \AA}$ indique la possibilité d'une structure fluorine.

L'analyse, ainsi que les mesures du paramètre et de la masse volumique, permettent de proposer une formule cristallographique $(K_{0,17}Bi_{2,39}^{3+}Bi_{1,08}^{5+}O_{6,38}H_2O_{0,32})$ montrant un déficit à la fois en anions (6 à 7) et en cations (3,6 à 3,7), ce dernier caractère la distinguant des solutions solides du même type mises en évidence à haute température dans les systèmes Bi_2O_3 -CaO (17), Bi_2O_3 -SrO (18) et Bi_2O_3 -PbO (20).

Une étude sommaire de cette phase a été entreprise.

Le déficit en cations et en anions ainsi que la valeur du paramètre de la maille permettent de considérer que la structure peut dériver d'une fluorine ou d'une pyrochlore déficitaires. Bien que conduisant à des résultats satisfaisants dans les deux cas ($R = 0,04$ et $R = 0,042$ respectivement), la détermination structurale ne permet pas de trancher entre les deux modèles. Il est vrai qu'entre ces deux types, il peut exister une variété de types intermédiaires allant de la fluorine à cations partiellement ordonnés à la pyrochlore à cations désordonnés. Cependant, si la phase C était pyrochlore, la valeur de son paramètre ($a = 11,09 \text{ \AA}$) proche de celui des phases KP décrites plus loin ($a \approx 10,97 \text{ \AA}$) devrait conduire vraisemblablement à l'existence de composés intermédiaires. Nous n'avons jamais obtenu de telles phases, les produits de composition comprise entre les domaines C et KP apparaissent toujours diphasés.

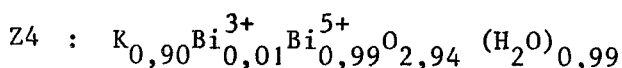
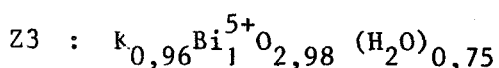
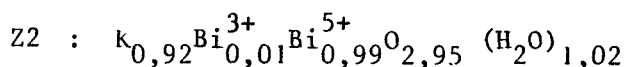
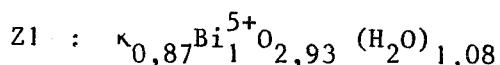
Ces phases sont thermiquement peu stables. Elles perdent de l'eau à partir de 50°C et de l'oxygène à partir de 100°C . L'émission d'eau se termine vers 280°C avant une brutale accélération de l'émission d'oxygène. Jusqu'à 300°C , la structure reste de type fluorine. A cette température, elle se transforme en une forme quadratique de type βBi_2O_3 qui évolue à 360°C en mélange de αBi_2O_3 et de K_2O

I.7.3.3. Phase pyrochlore KP

L'analyse chimique systématique des produits purs obtenus dans les conditions du paragraphe (I.7) montre que cette phase n'est pas un composé défini. Son large domaine d'existence peut être caractérisé par les rapports limites $0,28 < K/Bi_T < 0,47$ et $0,64 < Bi^{5+}/Bi_T < 0,83$. L'examen de son cliché de diffraction X révèle qu'elle est de type pyrochlore. Comme nous le verrons plus loin, l'appartenance à ce type structural peut expliquer l'existence pour cette phase d'un large domaine de non stoechiométrie.

I.7.3.4. Phase cubique primitive de type KSbO_3 Z

Notre étude a permis de préciser les résultats antérieurs. La composition stoechiométrique est difficilement atteinte : le déficit en potassium peut être assez important (25 %) et une partie du bismuth peut s'y trouver à l'état (3) (7 %) sans que l'on remarque une évolution du spectre X. L'analyse complète de quatre phases permet de préciser leur formule, ramenée à une mole de bismuth :



L'examen de ces formules montre sans ambiguïté que le composé stoechiométrique doit se formuler $\text{KBiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

N'ayant pas obtenu de monocristaux de cette phase, nous n'avons pu en effectuer une analyse structurale complète.

L'examen du cliché suggère que le groupe d'espace est $\text{Im } 3$. ZEMAN (12) s'appuyant sur les travaux de SPIEGELBERG (106) a suggéré que $\text{KBiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ possède le même groupe d'espace $\text{Pn}3$ que KSbO_3 . L'affinement sur poudre des deux structures, bien que conduisant à des résultats meilleurs ($R \approx 8\%$) que ceux donnés par les auteurs antérieurs (ZEMAN : $R = 27\%$ et JANSEN (9) : $R = 18\%$) n'est pas convaincant, il conduit, dans les deux cas, à des distances $\text{K} - \text{H}_2\text{O}$ fort improbables ($1,62 \text{ \AA}$).

Une étude par diffraction de neutrons est envisagée pour lever l'ambiguïté sur le groupe spatial. D'autre part, seule, l'obtention de monocristaux permettrait d'entreprendre une détermination structurale plus sûre.

L'étude par RMN de ^1H montre l'existence de deux types de protons de mobilités très différentes, une partie étant assimilable à une molécule d'eau fixe dans la structure (type hydrate). La mobilité de l'autre partie ne se traduit pas par une conductivité ionique, la mobilité est donc vraisemblablement locale.

Cette phase est thermiquement peu stable et perd de l'eau en trois étapes avec des maximums d'émission à 140°C , 260°C et 320°C . A cette dernière température, l'émission d'oxygène, qui a débuté à 100°C , présente un maximum très aigu.

I.8. DIAGRAMME Na-Bi-O

Outre les composés analogues à ceux rencontrés dans le diagramme K-Bi-O : NaBiO_2 (19) et NaBiO_3 (10), sont connus Na_3BiO_4 (7), Na_5BiO_5 (8) et Na_7BiO_6 (21). Hormis NaBiO_3 qui est préparé comme KBiO_3 par voie humide, les autres composés sont préparés à l'état solide par réaction de Bi_2O_3 avec Na_2O ou Na_2O_2 .

La mise en réaction de Bi_2O_3 et de carbonate de sodium à 600°C sous atmosphère d'azote nous a permis de mettre en évidence un composé de formule $\text{Na}_2\text{Bi}_8\text{O}_{13}$ dont le diffractogramme est donné dans le tableau 8 (annexe II).

Nous avons repris l'étude du diagramme Na-Bi-O, par voie humide, de la même façon, mais plus sommairement que le diagramme K-Bi-O décrit précédemment.

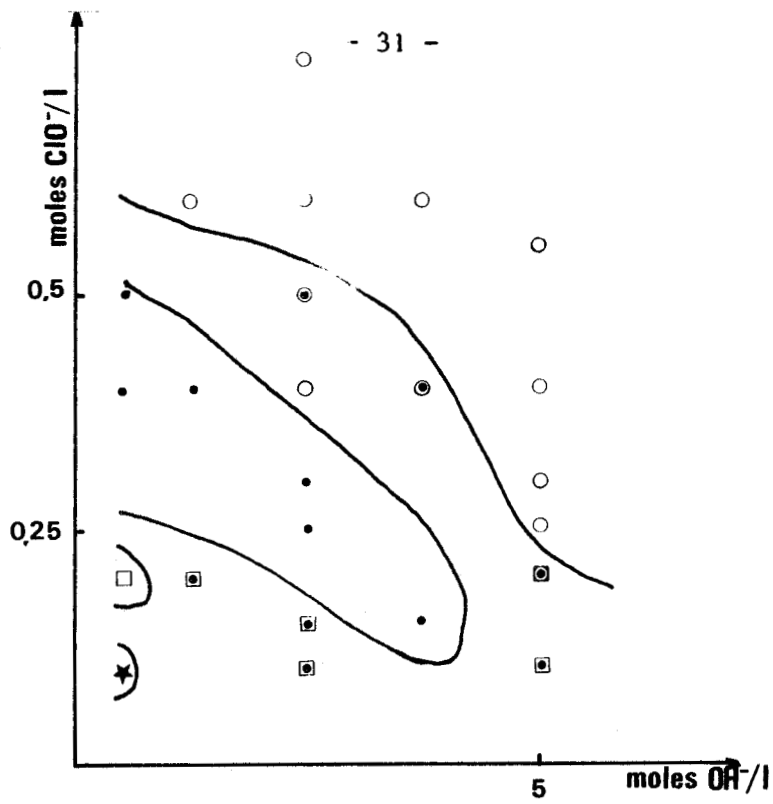
Les composés sont préparés par réaction à 110°C pendant trois heures en réacteur téflon, d'un mélange d'hypochlorite de sodium et de soude, en concentrations variables, et de nitrate de bismuth. La soude utilisée (R.P. PROLABO) contient peu de potassium (0,02 %). L'hypochlorite est préparée par barbotage de chlore dans cette soude. Le diagramme de la figure 4 représente la nature des phases obtenues en fonction des concentrations en soude et en hypochlorite. Ce diagramme est similaire à celui obtenu pour K-Bi-O. La seule différence est l'apparition d'une phase X dont le diffractogramme est donné dans le tableau 9 (annexe II).

L'analyse du bismuth dans ses deux états d'oxydation et du sodium permet de tracer les domaines d'existence de la phase pyrochlore et de la phase C.F.C. dans le diagramme Na-Bi-O (fig. 5).

La phase pyrochlore (NaP) a un paramètre plus petit ($a \approx 10,813 \text{ \AA}$) et un domaine d'existence plus restreint en ce qui concerne les teneurs en sodium que la phase KP correspondante ($0,37 < \text{Na}/\text{Bi}_T < 0,48$) alors que le rapport $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T$ évolue entre des limites voisines ($0,66 < \text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T < 0,83$).

La phase C a un paramètre ($a \approx 5,56 \text{ \AA}$) voisin de celui de la phase correspondante de potassium ($5,53 \text{ \AA}$) et son domaine semble également plus restreint : $0,30 < \text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T < 0,44$, $\text{Na}/\text{Bi}_T < 0,135$.

Lorsque les rapports $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T$ et Na/Bi_T sont voisins de 1, la phase obtenue est NaBiO_3 .



- NaP
- ★ phase X
- NaBiO₃
- phase CFC

Figure 4 : Diagramme de préparation en milieu soude.

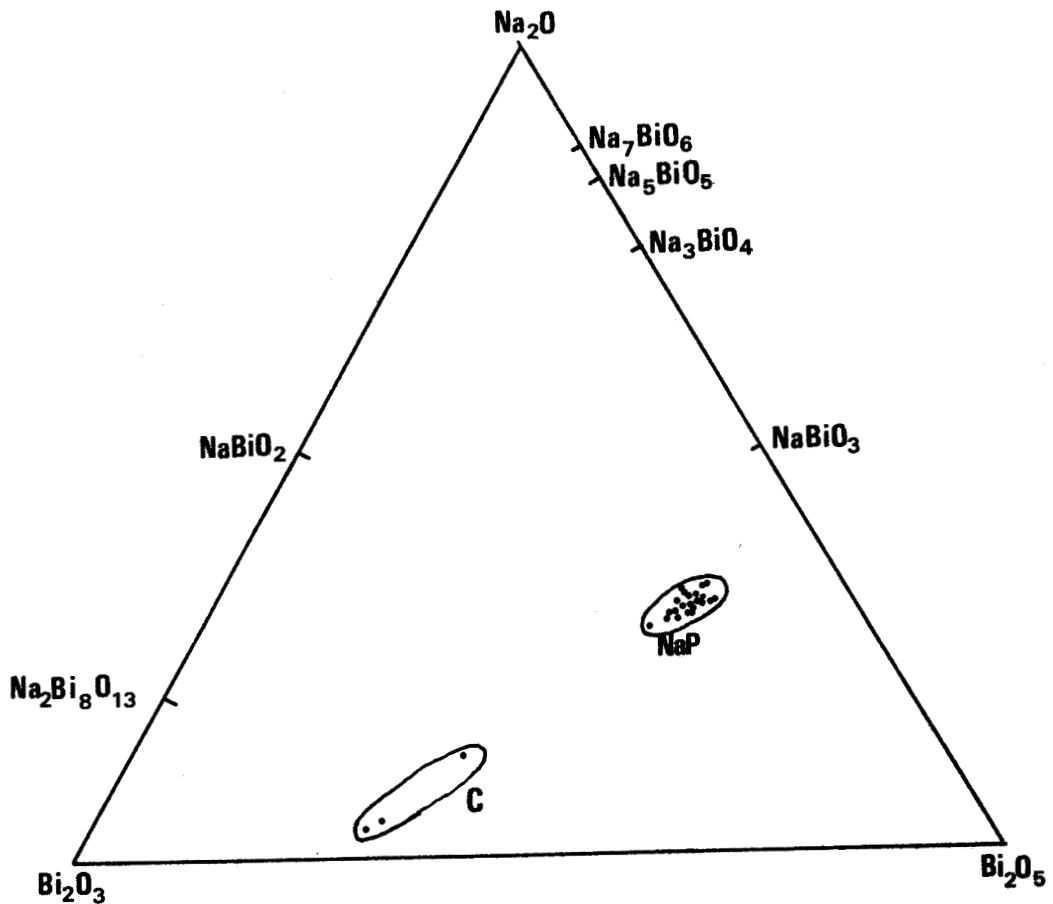


Figure 5 : Diagramme ternaire Na-Bi-O



I.9. PREPARATIONS MIXTES K-Na-Bi-O

Comme nous l'avons déjà signalé, le sodium présent en faible quantité dans les réactifs se trouve fixé de manière sélective dans les phases pyrochlore : ce phénomène se manifeste par une diminution importante du paramètre de la maille (cf. chap. I.3). Il est confirmé par une série de synthèses effectuées à partir de mélanges KOH-NaOH dans des conditions répertoriées dans le tableau (I. 9). L'hypochlorite est réalisé par barbotage de chlore dans de la potasse diluée.

| KOH % | NaOH % | K/(K + Na) dans pyrochlore. | a (Å) |
|-------|--------|--------------------------------|--------|
| 0 | 100 | 0,003 | 10,822 |
| 30 | 70 | 0,006 | 10,830 |
| 70 | 30 | 0,031 | 10,840 |

tableau I.9

La comparaison des rapports moles(K) /moles(K+Na) dans la phase obtenue et dans la solution de départ montre bien la fixation préférentielle du sodium. Il est donc possible de préparer une série de composés à teneurs relatives variables en sodium et potassium, à condition d'utiliser des solutions contenant peu de sodium.

Chapitre II

ETUDE STRUCTURALE
DE LA PHASE PYROCHLORE DE POTASSIUM

II.1. METHODES EXPERIMENTALES

II.1.1. MESURES D'INTENSITE

En l'absence de monocristaux, les intensités sont mesurées sur poudre à l'aide d'un diffractomètre manuel SIEMENS équipé d'un monochromateur en graphite permettant d'isoler la radiation $K\alpha$ du cuivre. L'épaisseur de l'échantillon (1 mm à 0,5 mm) est choisie pour s'affranchir des effets de l'absorption. En effet, un calcul approximatif, réalisé pour un échantillon de pyrochlore de potassium, montre qu'une épaisseur de 0,04 mm est suffisante pour absorber 99,9 % de l'intensité incidente. Après tamisage du produit à 400 mesh, l'absence d'orientation préférentielles est vérifiée par mesure de trois réflexions (400, 440, 444) pour différentes orientations de l'échantillon dans son plan. La préparation est, néanmoins, animée d'un mouvement de rotation uniforme dans son plan et d'oscillation autour de l'axe du goniomètre pendant toute la durée des mesures.

La zone angulaire ($25^\circ < 2\theta < 145^\circ$) est explorée par pas de $0,02^\circ$ et le temps de comptage pour chaque pas est de 0,2 minute. Le fond continu est mesuré aux endroits où n'apparaît, sans ambiguïté, que sa seule contribution ; il est ensuite estimé de part et d'autre des raies par interpolation linéaire. Une réflexion de référence choisie vers $2\theta = 70^\circ$ est mesurée au début et à la fin du processus, afin de rendre compte d'une éventuelle évolution du produit. La comparaison de ces réflexions, ainsi que le dosage du produit avant et après mesure d'intensité permettent de vérifier la bonne tenue de la préparation.

II.1.2. MESURE DE MASSES VOLUMIQUES

Pour notre travail, et en particulier pour l'établissement des formules des composés non stoechiométriques, il importait de déterminer précisément les masses volumiques. A la méthode pycnométrique, peu précise, a été préférée la méthode décrite par BARKER (22).

L'échantillon, pesé dans un creuset en verre préalablement étalonné à vide, est dégazé dans la partie B (fig. 6) de l'appareillage, du tétrachlorure de carbone de grande pureté étant solidifié dans la partie A par immersion dans l'azote liquide. Après la fin du dégazage, le tétrachlorure est distillé sous vide

statique dans B. Lorsque le creuset est complètement immergé, il est transféré

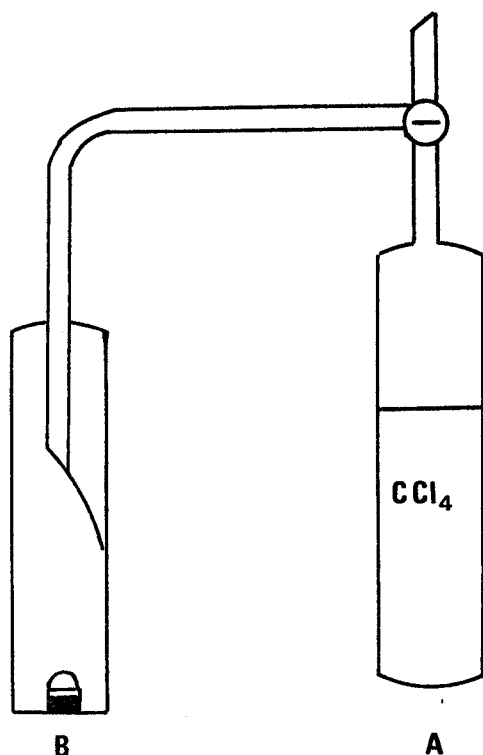


Figure 5 : Montage pour mesure de densité

dans un récipient où, après équilibre thermique, est déterminée la poussée d'Archimède qu'il subit dans le tétrachlorure de carbone. La connaissance du poids d'échantillon, de la poussée d'Archimède et de la densité du tétrachlorure à la température de la pesée permet de calculer la masse volumique du composé. La reproductibilité des mesures, vérifiée sur 4 déterminations des échantillons KP 18 et KP 19 permet de calculer une déviation standard de l'ordre de $0,02 \text{ g, cm}^{-3}$. Il a été vérifié que les produits n'évoluaient pas pendant la mesure.

II.1.3. VERIFICATION DE L'ABSENCE DE CENTRE DE SYMETRIE

Cette méthode n'est citée que pour mémoire car elle n'a été utilisée qu'une seule fois et a été réalisée dans les laboratoires du C.N.E.T. à BAGNEUX. Elle est basée sur la génération de second harmonique (23) obtenue par irradiation de l'échantillon à analyser avec la lumière d'un laser pulsé et détection de la lumière émise par l'échantillon à deux fois la fréquence de la lumière incidente.

Lorsqu'il n'existe pas de centre de symétrie, un signal peut alors être enregistré ; son intensité est comparée à celle du signal du quartz. Comme pour l'effet piézoélectrique, l'absence de signal ne doit pas être interprétée comme l'indice de la présence d'un centre de symétrie.

II.1.4. TECHNIQUES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Si la mise en évidence de protons lors d'une étude structurale par diffraction X d'un produit contenant des éléments légers est parfois possible, il n'en est pas ainsi dans notre cas où l'échantillon est sous forme de poudre et contient un élément très lourd, le bismuth. Les techniques d'étude par R.M.N., soit par large bande, soit impulsionsnelles, sont dans ce cas fort utiles, car spécifiques du noyau étudié, en l'occurrence ^1H .

I.1.4.1. Rappels de R.M.N.

Nous n'insisterons pas sur la théorie de la R.M.N. et rappellerons simplement que l'application d'un champ magnétique H_0 à un noyau possédant un spin I provoque l'apparition de $(2I + 1)$ états d'énergie séparés par $\Delta E = \mu H_0 / I$; μ représente le moment magnétique nucléaire : $\mu = \gamma h I / 2\pi$. Dans cette formulation, γ représente le rapport gyromagnétique qui est caractéristique d'un noyau. Lorsque le champ est appliqué, les noyaux précessionnent autour de la direction du champ, à la fréquence dite de LARMOR : $\omega_0 = \gamma H_0$.

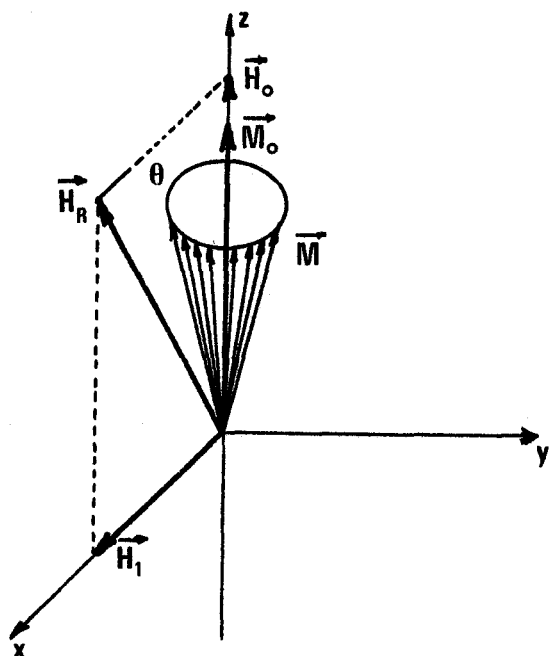


Figure 7 : R.M.N. Champ magnétique et moment magnétique

Il en résulte un moment magnétique global \vec{M}_0 dirigé selon \vec{H}_0 (fig. 7). L'application d'un champ magnétique \vec{H}_1 tournant à la vitesse ω perpendiculairement à \vec{H}_0 provoque l'inclinaison de \vec{M}_0 d'un angle θ , et le moment résultant précesse autour de :

$$\vec{H}_R \equiv (H_0 - \frac{\omega}{\gamma}) + \vec{H}_1$$

et il y aura absorption d'énergie lorsque :

$$\omega_0 = \gamma H_0, \vec{H}_R = \vec{H}_1, \theta = \pi/2.$$

La variation de ω_0 ou de H_0 permet

donc l'analyse des noyaux présents dans l'échantillon qui résonneront à des fréquences différentes. Le signal d'absorption obtenu est proportionnel à la susceptibilité $\chi''(\omega_c)$ ou $\chi''(H)$ de l'échantillon.

II.1.4.2. Les équations de BLOCH

BLOCH (24), dans sa théorie sur l'induction nucléaire, décrit le retour à l'équilibre du moment magnétique global après une perturbation par deux processus du premier ordre, caractérisés par deux temps de relaxation agissant chacun sur une des composantes du moment M , // ou \perp au champ H_0 appliqué :

- T_1 temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau traduisant les interactions entre le dipôle et le réseau auquel il appartient, agissant sur $M_{//} = M_z$
- T_2 temps de relaxation transversal ou spin-spin caractérisant les échanges entre dipôles, agissant sur M_{\perp}

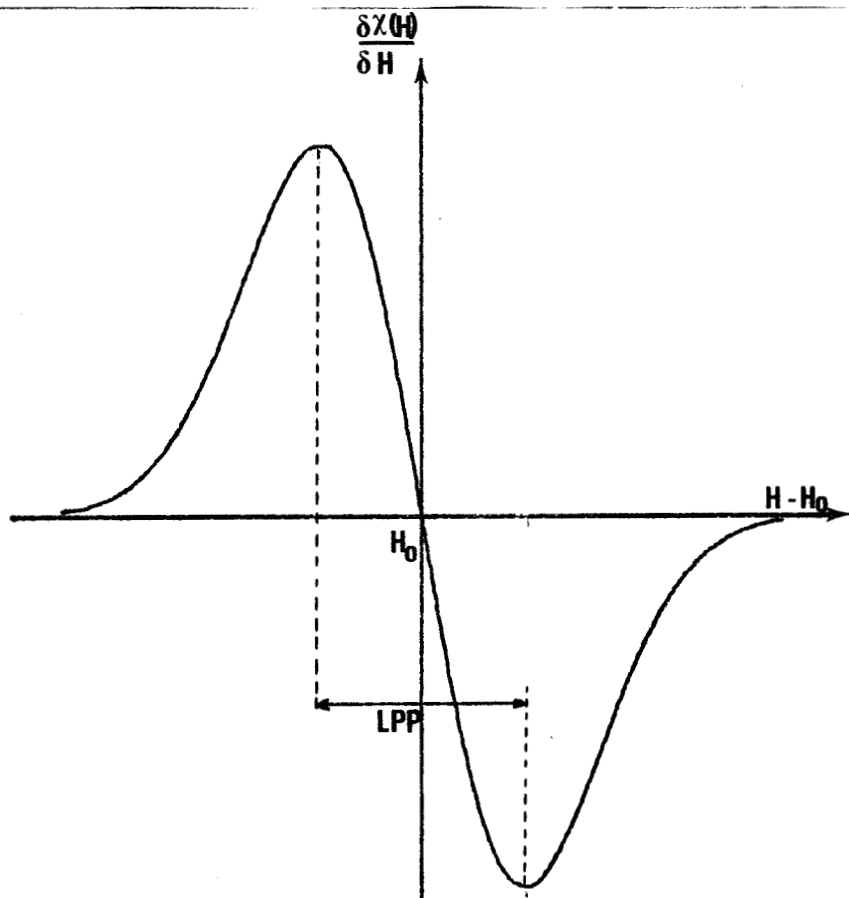
Avec cette hypothèse, il a pu calculer la réponse $\chi(H)$ ou $\chi(\omega)$ du système de spins aux champs appliqués $\vec{H}_0 + \vec{H}_1 \sin \omega t$. Les équations correspondantes rendant compte du phénomène de saturation et de la forme lorentzienne de largeur $\Delta\omega \propto \frac{1}{T_2}$ observée dans les liquides. Ces équations ont été étendues au cas des solides pour lesquels on observe des raies de forme gaussienne.

II.1.4.3. Résonance des solides

Si, dans le cas d'un liquide, la raie de résonance est fine, il n'en est pas de même dans un solide. Quel que soit le cas, chaque dipôle interagit avec les dipôles voisins. Cette interaction peut se représenter sous la forme d'une distribution de champs locaux se superposant au champ H_0 appliqué. Dans le cas des liquides, cette interaction est moyennée à zéro par le mouvement : les raies sont très fines et de forme lorentzienne. Dans les solides, elle se traduit par une distribution gaussienne des champs locaux, donc des fréquences de résonance : c'est l'élargissement dipolaire.

II.1.4.4. Spectrométrie "large bande"

Les techniques de R.M.N. "large bande" observent des systèmes de spin en équilibre avec le champs de radiofréquence et le champ directeur H_0 appliqués. Elles permettent d'obtenir les courbes d'absorption $\chi(H-H_0)$ ou leurs dérivées par rapport au champ. Les signaux obtenus sont en principe proportionnels à



la dérivée de la raie d'absorption $y' = \frac{\delta\chi(\omega)}{\delta\omega}$ ou $\frac{\delta\chi(H)}{\delta H}$. La forme de ce signal (fig. 8) peut être caractérisée par la largeur pic à pic (LPP) ou plus précisément par son second moment :

$$\overline{H^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} y_0 (H-H_0)^2 . dH}{\int_{-\infty}^{\infty} y . dH}$$

VAN VLECK (25) a relié cette grandeur aux distances inter-nucléaires par la formule

Figure 8 : R.M.N. Dérivée de la raie d'absorption suivante appliquée aux poudres :

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{6}{5} \frac{I(I+1)}{N} \gamma^2 \frac{h^2}{4\pi^2} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} + \frac{4}{15} \frac{1}{N} \frac{h^2}{4\pi^2} \sum_{j>f} I_f$$

où r_{jk} est la distance entre les atomes j et k .

Le premier terme de la formule rend compte des interactions entre spins identiques, et la seconde de celles entre le spin du noyau étudié et les autres.

Cette méthode permet de vérifier certaines hypothèses structurales. Elle devient cependant plus difficile à mettre en oeuvre lorsqu'il existe des réorientations moléculaires ou autres mouvements rapides dans le solide qui moyennent les champs locaux et affinent donc les raies de résonance (26).

La détermination expérimentale des seconds moments doit se faire dans des conditions bien déterminées. Il faut, en particulier, vérifier que le signal observé n'est pas saturé. L'amplitude de celui-ci, lorsqu'il n'est pas saturé, varie linéairement avec l'amplitude du champ H_1 de radio-fréquence (fig. 9).

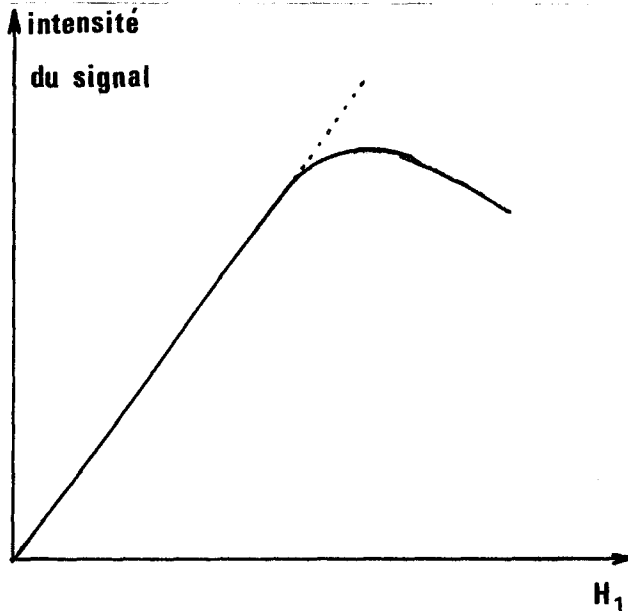


Figure 9 : Saturation du signal

Pour une puissance RF trop élevée, le signal peut même décroître. Il y a saturation et la raie s'élargit. D'autre part, le champ de résonance H_0 est modulé par un champ sinusoïdal $h = h_m \sin \Omega t$ de basse fréquence ($\Omega =$ quelques dizaines Hz). Le signal observé après détection synchrone à la fréquence de modulation est le signal dérivé du signal d'absorption.

Le choix de l'amplitude du champ de modulation est important car il produit une déformation et un élargissement artificiels des raies. Il est donc nécessaire, dans notre cas où les signaux sont assez faibles, de réaliser un compromis entre l'amplitude du signal observé et sa déformation. Quoiqu'il en soit, le second moment a toujours été corrigé selon ANDREW (27) : $\overline{\Delta H_2^2} = \overline{\Delta H_2^2}_{\text{exp}} - 1/4 h_m^2$.

Dans le cas d'un signal composite, l'interprétation des mesures de second moment est assez aléatoire. En effet, dans ce cas, le second moment expérimental est égal à la moyenne pondérée des signaux. Il faut dans ce cas, si nécessaire, passer par l'équation de la forme de la raie.

II.1.4.5. Techniques impulsionnelles

Les techniques impulsionnelles s'intéressent aux phénomènes de précession libre (F.I.D. = free induction decay) apparaissant après l'application d'une impulsion intense mais infiniment étroite de champ HF. On peut montrer qu'en calculant les transformées de FOURIER (dans l'espace des fréquences) de la F.I.D. (dans l'espace des temps), on obtient la courbe d'absorption $\chi'' (\omega - \omega_0)$.

II.1.4.5.1. Référentiel tournant

Afin de simplifier l'étude des techniques impulsionnelles, il est commode de définir un système de référence tournant autour du vecteur champ à la

vitesse angulaire de LARMOR. Le vecteur aimantation a alors, à l'équilibre, une position fixe par rapport à ce système de référence dans lequel les équations de BLOCH restent valables.

II.1.4.5.2. Mesures de T_1

Séquence $\pi-\tau-\pi/2$ (fig. 10)

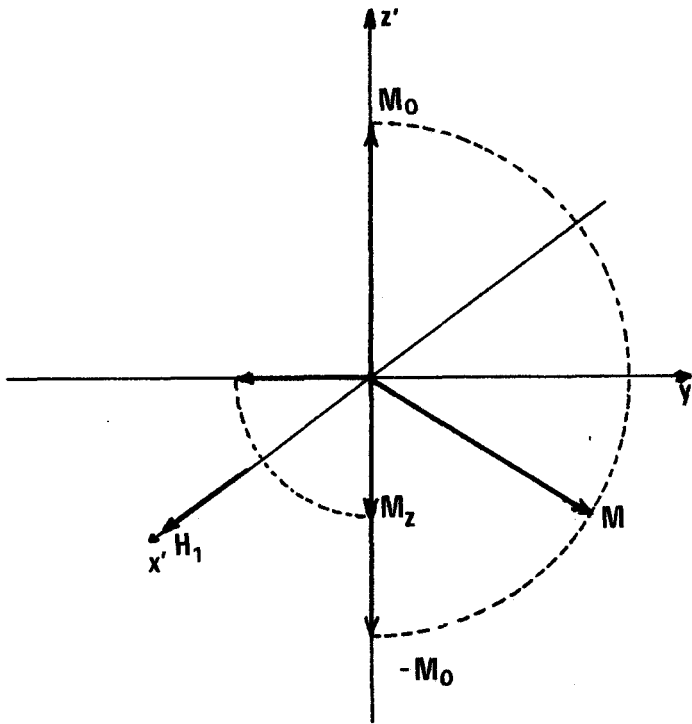


Figure 10 : Mesure de T_1

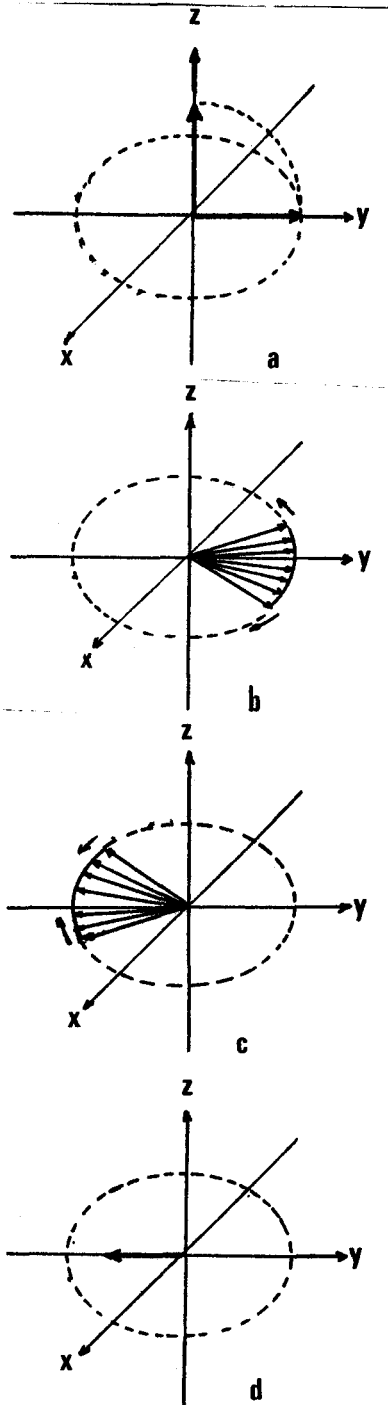
Une impulsion envoyée selon H_1 est réglée de façon à basculer le vecteur \vec{M}_0 en $-\vec{M}_0$. Lorsque le champ est coupé, le vecteur tend à reprendre sa position d'équilibre et au bout d'un temps τ , il est caractérisé par M_z . Une impulsion $\pi/2$ l'amenant dans le plan d'observation permet de mesurer sa valeur au temps τ . Il est alors possible de tracer la courbe $M_z = f(\tau)$ qui est de la forme $M_z = M_0 (1 - 2 e^{-\tau/T_1})$.

Séquence $\pi/2-\tau-\pi/2$

Pour des raies très larges (T_2 courts $\ll T_1$), la puissance HF ne permet pas toujours de retourner complètement l'aimantation. On peut cependant mesurer T_1 en utilisant une séquence $\pi/2-\tau-\pi/2$. Le principe est le même que précédemment, mais après la première impulsion, la composante M_z vaut zéro au lieu de $-M_0$. Dans ce cas, le temps de relaxation peut être évalué en traçant la courbe $M_z = f(\tau)$ qui est de la forme $M_z = M_0 (1 - e^{-\tau/T_1})$

II.1.4.5.3. Mesure de T_2 - méthode des échos de spins (fig. 11)

Bien que n'ayant pas été utilisée dans le courant de ce travail, cette méthode est exposée pour compléter la présentation des techniques impulsives.



Dans le cas des raies très fines, la largeur est due à l'interaction entre noyaux ($\frac{1}{\gamma T_2}$) à laquelle se superpose la dispersion de champs appliqués provenant de l'inhomogénéité des électroaimants. On peut écrire $(T_2)^*_{obs.} = T_2 + (T_2)_{inhom.}$.

La méthode de l'écho de spins permet de s'affranchir de $(T_2)_{inhom.}$.

La séquence utilisée dans ce cas est $\pi/2 - \tau - \pi - 2\pi$. Une première impulsion envoie le vecteur M_0 selon y (fig. 12 a). L'hétérogénéité du champ fait qu'au bout d'un temps τ , les spins perdent leur relation de phase et se dispersent dans le plan x o y. (fig. 12 b)

Une impulsion de π bascule chaque composante de 180° sans changer le sens de précession (fig. 12 c)

Les composantes se retrouvent donc en phase après un temps 2τ (fig. 12 d). L'aimantation globale vaut alors $M(\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_2}$. La courbe de variation de $M(\tau) = f(\tau)$ permet donc de calculer T_2 .

Figure 11 : Mesure de T_2 par la méthode des échos de spins

II.2. CARACTERISTIQUES GENERALES DES PYROCHLORES

Le pyrochlore est un minéral naturel répondant à la formule $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6\text{F}$. Il a été le premier d'une famille de formulation $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$, fort étudiée cette dernière décade. Les raisons qui permettent de regrouper les pyrochlores sont structurales. Cristallisés dans une maille cubique à faces centrées de paramètre a voisin de 10 \AA , leur spectre de diffraction X est facilement identifiable (fig. 12).

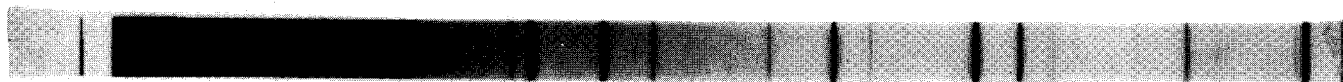


Fig. 12 Diffractogramme de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (104)

$$(a = 10,297 \text{ \AA})$$

Le cation A a généralement un rayon ionique supérieur à 1 \AA et B est un cation de rayon ionique moyen ($\sim 0,6 \text{ \AA}$) et admettant facilement la coordinence octaédrique.

II.2.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Il est possible de décrire la structure pyrochlore à partir de celle de la fluorine CaF_2 . Dans une maille cubique à faces centrées de paramètre $a \approx 5 \text{ \AA}$, les cations sont situés aux sommets de la maille et au centre des faces. Les anions sont situés au quart des diagonales et forment un cube d'arête $a/2$ dont le centre est vide (fig. 13 a). La structure peut alors être décrite comme

un arrangement tridimensionnel cubique d'atomes de fluor, les centres des cubes étant alternativement, dans les trois directions de la maille, vides ou occupés par un atome de calcium (fig. 13 b).

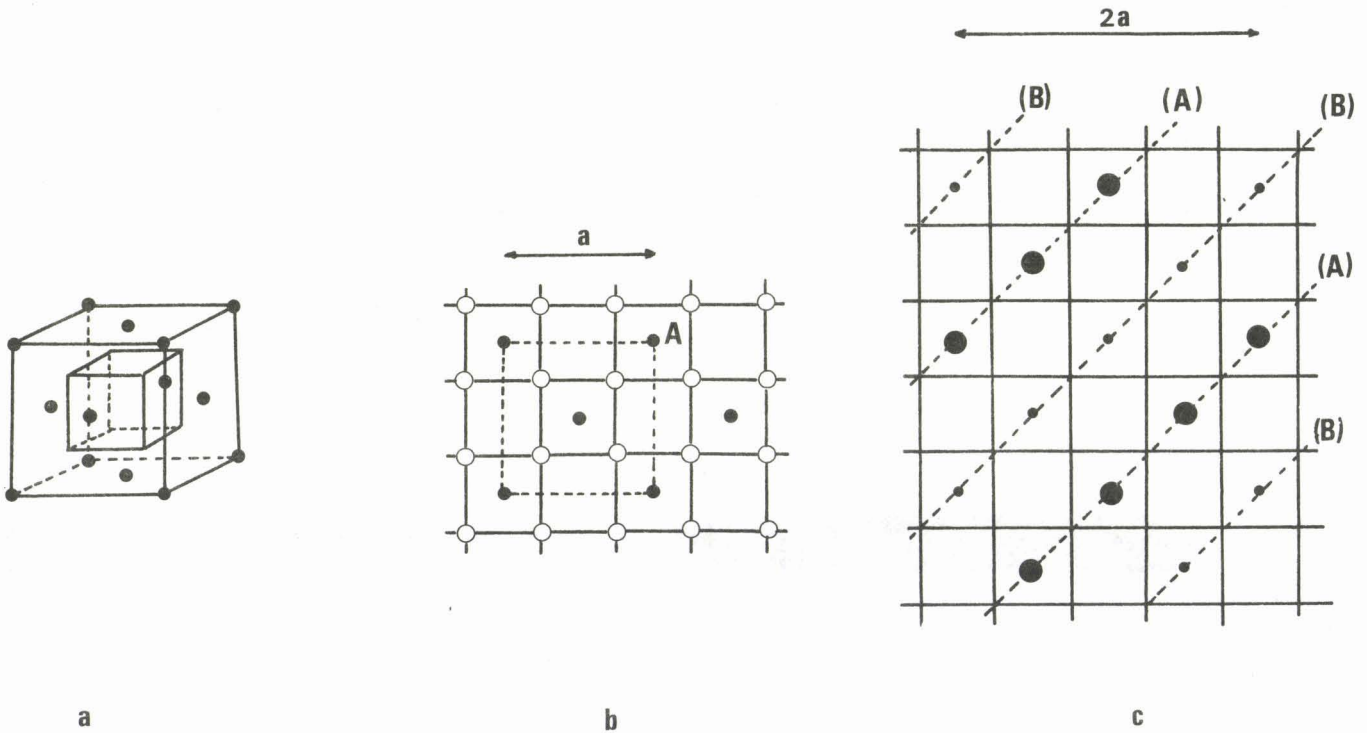


Figure 13 : Relation entre la structure fluorine et pyrochlore (projection)

Le passage fluorine \rightarrow pyrochlore peut s'envisager lorsque les sites cationiques sont occupés par deux cations A et B de natures différentes, présents en égales proportions, lorsqu'il existe des lacunes anioniques (1 pour 8 sites), d'un ordre affectant à la fois ces lacunes et la répartition des cations, et un paramètre variable précisant la position des anions. Dans ces conditions, le paramètre de la maille est double de celui de la fluorine (fig. 13 c). Les lacunes apparaissent préférentiellement dans la sphère de coordination du plus petit ion noté B, par élimination de deux anions diagonalement opposés (fig. 14.b), conduisant à un environnement octaédrique déformé.

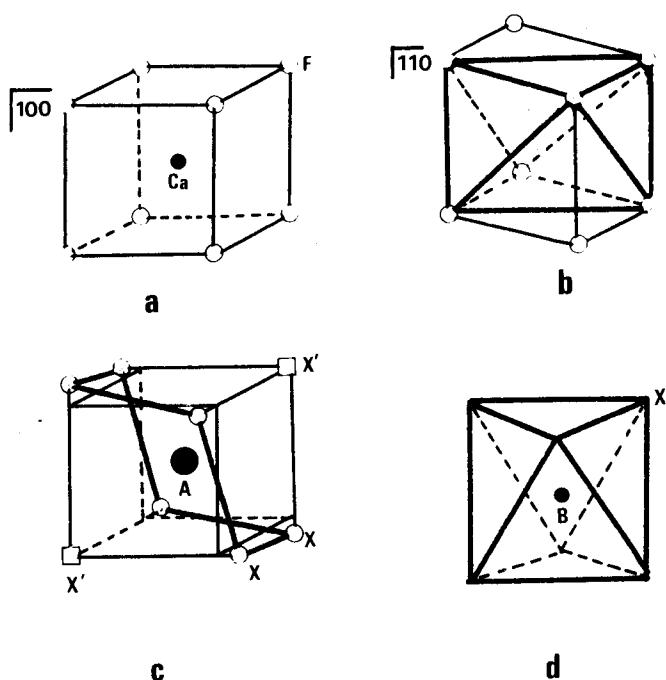


Figure 14 : Relation entre la structure fluorine et pyrochlore : répartition des anions

L'environnement de A demeure, sinon cubique du moins du type (6 + 2). Il arrive fréquemment que la position des anions évolue de manière à rendre plus régulier l'octaèdre BX_6 (fig. 14 d), ce qui entraîne une importante déformation de l'environnement de A (fig. 14 c) que l'on peut alors décrire comme un hexagone gauche "bicappé" par deux anions X' qui peuvent, le cas

échéant, être d'une nature chimique différente de X ($A_2B_2X_6X'$).

Des transitions pyrochlores - fluorine ont pu être mises en évidence dans le système $ZrO_2 - Gd_2O_3$ par COLLONGUES (28), le composé $Gd_2Zr_2O_7$ passant de la forme pyrochlore à la forme fluorine à $1550^\circ C$.

L'enchaînement des octaèdres BX_6 a été décrit par JONA et Coll. (16) et DARRIET et Coll. (29) : ils sont reliés par leurs sommets pour former des couches similaires à celle des bronzes hexagonaux (fig. 15 a), ces couches sont associées par des octaèdres orientés selon leur axe ternaire (fig. 15 b).

D'autre part, PANNETIER (30) remarque que l'arrangement des cations est toujours régulier et que la structure pyrochlore peut se décrire comme l'interpénétration de deux réseaux tétraédriques de type anticristoballite. Cette description, peu utilisée, présente l'avantage de mettre l'accent sur l'arrangement régulier des cations, et l'arrangement déformable des anions.

C'est de cette façon que nous avons modélisé la structure pyrochlore. Le motif de base est réalisé par assemblage de trois octaèdres reliés par

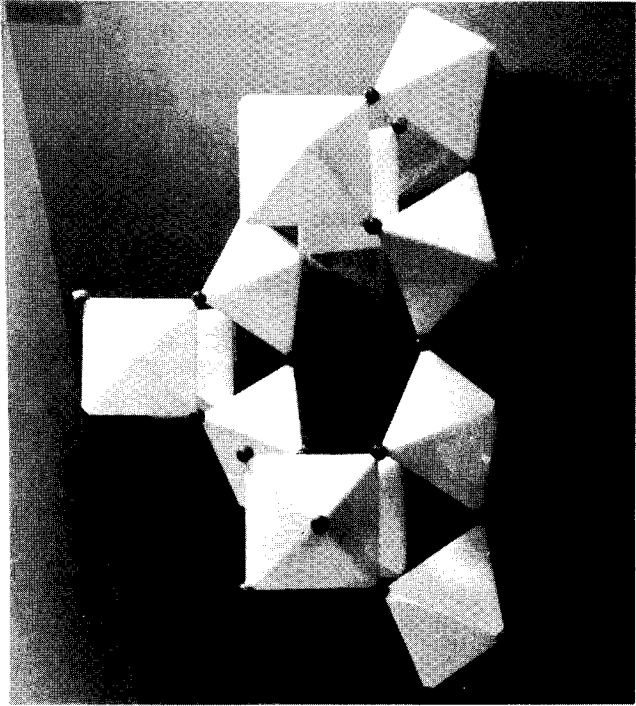


Photo 2

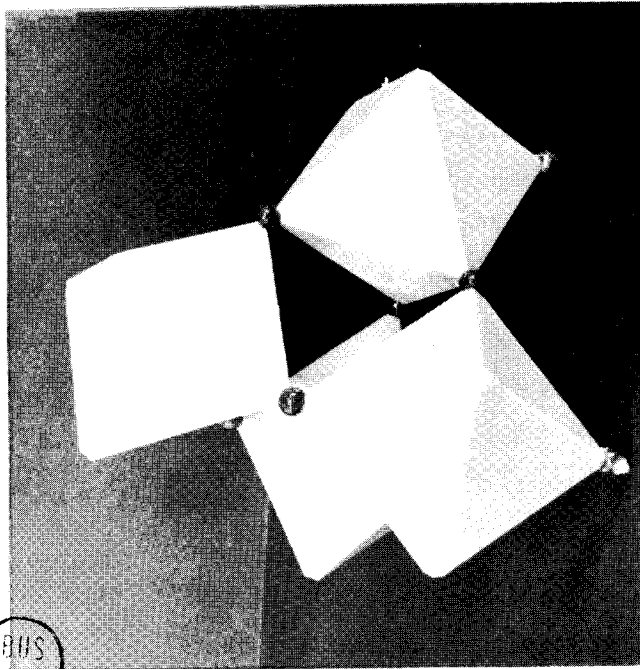
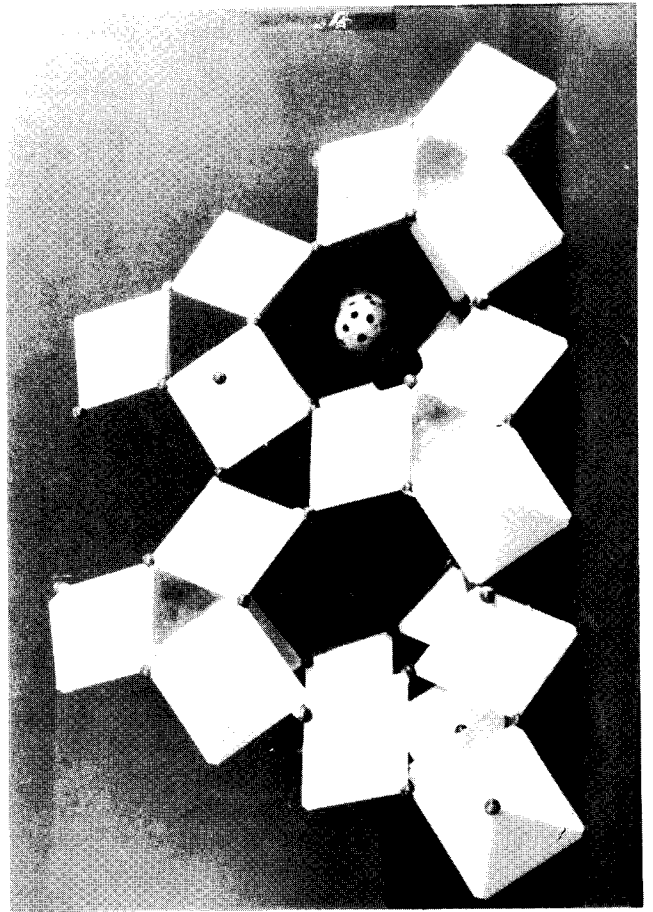
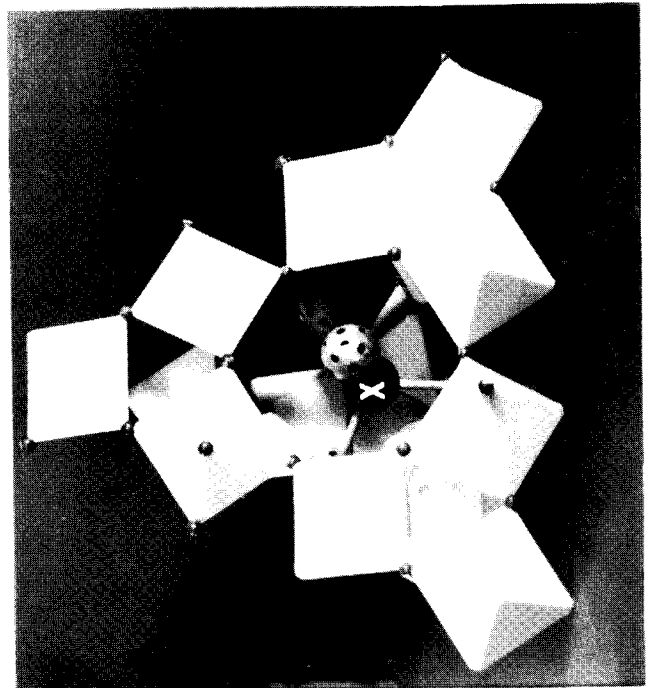
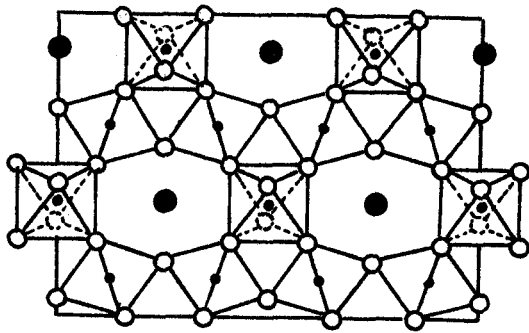


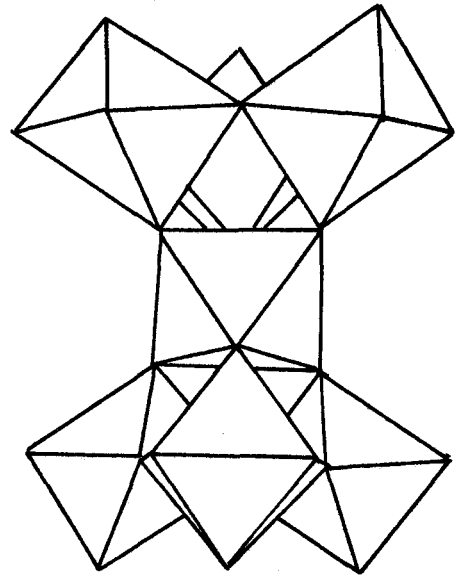
Photo 1



BHS
LIZZE



- oxygène
- cadmium
- niobium



a) d'après JONA et coll (16)

b) d'après RAVEAU (31)

Figure 15

un autre octaèdre (photo 1). Trois motifs sont assemblés dans un plan (photo 2). Ils délimitent ainsi l'hexagone gauche décrit précédemment. Un quatrième motif posé sur la couche précédemment réalisée permet de bâtir un grand tétraèdre pouvant servir à montrer :

- la position des hexagones gauches selon les faces du tétraèdre (photo 3)
- la localisation des ions A, au centre de ces hexagones (photo 3)
- l'existence d'une grande cage au milieu de laquelle se trouve l'anion X' (photo 3), situé donc aussi au centre d'un tétraèdre d'ion A
- l'existence de tunnels hexagonaux passant par le centre des faces des tétraèdres (photo 4).
- l'assemblage de plusieurs tétraèdres permet enfin de rendre compte des couches décrites par DARRIET (29).

La structure peut donc être considérée comme l'imbrication de deux sous réseaux :

B_2X_6 octaédrique

A_2X' tétraédrique

PANNETIER (32) montre d'ailleurs que l'énergie électrostatique des composés pyrochlore peut se mettre sous la forme d'une somme de trois termes :

$$W = W_{B_2X_6} + W_{A_2X'} + W_{inter}$$

$W_{B_2X_6}$ représentant l'énergie du sous réseau B_2X_6

$W_{A_2X'}$ celle de A_2X'

W_{inter} correspondant à l'interaction des deux sous-réseaux.

II.2.2. ECARTS A LA STOECHIOMETRIE - SUBSTITUTION

Hormis MICHEL et coll. (33) dans la description de $Na_2Ta_2O_6$ et BEYS et coll (34), les auteurs des différentes études sur les pyrochlores s'accordent pour considérer que l'existence d'un sous-réseau B_2X_6 complet est nécessaire à la stabilité de la structure. Par contre, le sous-réseau A_2X' peut présenter des écarts à la stœchiométrie importants, les formules pouvant être alors du type $A_2B_2X_6$ (ou ABX_3), AB_2X_6 , AB_2X_6X' et aussi $A_\alpha B_2X_6X'_\beta$.

Compte tenu du fait que les sites A et B peuvent accueillir des cations différents et que X' et X peuvent être les ions O^{2-} , F^- , OH^- ou S^{2-} , il est facile d'imaginer la multitude de composés décrits dans la littérature et dont un aperçu est donné dans le tableau (II.2). La plupart des composés sont synthétisés à l'état solide. RAVEAU, mettant à profit la facilité de substitution des cations A, prépare par échange cationique en solution des pyrochlores contenant des ions NH_4^+ et H_3O^+ .

II.2.3. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Dans la plupart des cas, les pyrochlores cristallisent dans le groupe spatial centrosymétrique $Fd\bar{3}m$. Il existe cependant des formes possédant des distorsions parfois importantes. SLEIGHT et coll. (70) montrent par génération du second harmonique que l'absence de centre de symétrie peut s'accompagner d'une déformation visible aux Rayons X (tab. II.3). Ce n'est cependant pas toujours le cas, les composés doivent alors cristalliser dans les groupes ponctuels $43m$ ou 23 , seuls groupes permettant la génération d'un second harmonique.

Type $A_2B_2X_6X'$

- Hg₂M₂O₇ (35)
- M = (Nb, Sb, Ta)
- Bi₂Ru₂O₇ (36)
- Ln₂Ru₂O₇ (37)
- (LnA)B₂⁵⁺O₇
- A = Li, Na, K
- B = Nb, Ta, V
- Pb₂Nb₂O₇ (38)
- M₂⁺Bi₂(M'₂-x/3M'₃)₂O₇ (39)
- M = Nb, Ta ; M' = Cd, Zn
- Pb₂Rh₂O₇ (40)
- Hg₂M₂F₆S (41)
- Hg₂M₂F₆O (42)
- M = Zn, Cu, Ni, Co, Mg

Type $A_2B_2X_6$

- Tl_{1-x}Ag_xNbO₃ (45)
- Pb(Ti_xSn_{1-x})O₃ (46)
- AgSbO₃ (47)
- TlTaO₃ (48)
- TlNbO₃
- Bi₂M₂O₆ (49)
- M = (Se, Y, Ni, Co)
- Pb₂Re₂O₆ (50)
- Na₂Ta₂O₆ (51)
- Pb₂BiNbO₆ (51)
- Pb₂BiTaO₆
- Pb₂(Bi_{4/3}W_{2/3})₂O₆
- Pb₂(Bi_{4/3}Mo_{2/3})₂O₆

Type AB_2X_2X'

- Ag(TaW)O₆, H₂O (52)
- Ag(NbW)O₆, H₂O
- ASbWO₆, H₂O (53)
- A = Ag, NH₄⁺, H₃O⁺
- K(TaW)O₆, H₂O (29)
- K(NbW)O₆, H₂O
- KNiCrF₆, H₂O (54)
- KCoCrF₆, H₂O
- KNiVF₆, H₂O
- KNbWO₆, H₂O

Type $A B_2 X_6$

- A(B₁B₂)F₆ (54)
- A = K, Rb, Cs ;
- B₁²⁺ = Ni, Cu, Mg, Fe, Co, Mn
- B₂³⁺ = Al, Cr, Fe, Ga, V

- Cs(M, W)O₆
- M = V, Ta, Nb
- Cs(M, Ti)OF₅
- M = Cu, Zn, Co, Mn
- Cs(M, Ta)O₂F₄
- M = Ni, Co
- Cs(M, Nb)O₂F₄
- M = Ni, Zn
- Cs(M, B)O₂F₃
- M = Ni, Zn, Mn
- B = W, Mo

Type AB_2X_6

- AM₂O₅F (55)
- A = Rb, Cs ; M = Ta, Nb
- A(SbW)O₆
- A = K, Rb, Cs, Tl
- NH₄(TaW)O₆ (56)
- M = Ta, Tl, Cr, Zn, Cu, Mg, Co, Li
- Na(TaW)O₆ (33)
- Rb(CoCr)F₆ (57)
- TlNb₂O₅F

Type à stoechiométrie variable

- Mn₂Sb₂O_{7-x} (58)
- Cd₂(Nb_{2-2x}Sn_{2x})O_{7-x}F_{2x} (59)
- Pb_{2-α}(TiTa)O_{7-β} (60)
- Sn_{2-x}²⁺(V_{2-y}⁴⁺Sn_y)O_{7-x-y/2}
- M = Ta, Nb
- Tl_x(W_{1-x}M_x)O₃ (62)
- M = Ta, Nb
- K_x(W_{1-x}M_x)O₃ (63)
- M = Ta, Nb
- H_{1+x}H₂O(Ta_{1+x}W_{1-x})O₆ (64)
- Tl_{1-x}Pb_{x/2}NbO₃ (57)
- Na_{1+x}(Ta_{1+x}W_{1-x})O₆ (33)
- K_{1+x}(Ta_{1+x}W_{1-x})O₆H₂O (65)
- Pb_{1,5}Zn_yNb₂O_{6,5-y} (66)
- BiVO_{3+x} (48)
- K_{0,5}1Sb_{0,6}1Sb₂O_{6,25} (67)
- Pb_{1,5}Nb₂O_{6,5} (68)
- M_x²⁺Fe_x³⁺Fe_{1-x}⁶ (69)
- M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄
- Pb₂M₂O_{7-x} (50)
- M = Cu, Ir, Re



Cubic $m\bar{3}m$

$F4_1/d\bar{3}2/m$

No. 227

$Fd\bar{3}m$
 O_h^7

Origin at centre ($\bar{3}m$), at $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ from $\bar{4}3m$ (compare previous page for alternative origin)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

$(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$

General:

| | | | | | | |
|-----|----------|---|------------------------------|--|--|--|
| 192 | <i>i</i> | 1 | $x, y, z;$ | $x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z;$ | $\frac{1}{4} x, y, \frac{1}{4} - z;$ | $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, z;$ |
| | | | $z, x, y;$ | $z, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y;$ | $\frac{1}{4} z, x, \frac{1}{4} - y;$ | $\frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - x, y;$ |
| | | | $y, z, x;$ | $y, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} y, z, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - z, x;$ |
| | | | $x, z, y;$ | $x, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - y;$ | $\frac{1}{4} - x, z, \frac{1}{4} - y;$ | $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z, y;$ |
| | | | $y, x, z;$ | $y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z;$ | $\frac{1}{4} y, x, \frac{1}{4} - z;$ | $\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x, z;$ |
| | | | $z, y, x;$ | $z, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} z, y, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - y, x;$ |
| | | | $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ | $\bar{x}, \frac{3}{4} + y, \frac{3}{4} + z;$ | $\frac{3}{4} + x, \bar{y}, \frac{3}{4} + z;$ | $\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + y, \bar{z};$ |
| | | | $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y};$ | $\bar{z}, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + y;$ | $\frac{3}{4} + z, \bar{x}, \frac{3}{4} + y;$ | $\frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} + x, \bar{y};$ |
| | | | $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x};$ | $\bar{y}, \frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + y, \bar{z}, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + y, \frac{3}{4} + z, \bar{x};$ |
| | | | $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y};$ | $\bar{x}, \frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} + y;$ | $\frac{3}{4} + x, \bar{z}, \frac{3}{4} + y;$ | $\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + z, \bar{y};$ |
| | | | $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z};$ | $\bar{y}, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + z;$ | $\frac{3}{4} + y, \bar{x}, \frac{3}{4} + z;$ | $\frac{3}{4} + y, \frac{3}{4} + x, \bar{z};$ |
| | | | $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x};$ | $\bar{z}, \frac{3}{4} + y, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + z, \bar{y}, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} + y, \bar{x};$ |

$hkl: h+k, k+l, (l+h)=2n$
 $hhl: (l+h=2n); C$
 $Ok!: (k, l=2n); k+l=4n$
 C

| | | | | | | |
|----|----------|---|------------------|--|--|--|
| 96 | <i>h</i> | 2 | $0, x, \bar{x};$ | $0, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x;$ | $\frac{1}{4}, x, \frac{1}{4} + x;$ | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x, \bar{x};$ |
| | | | $\bar{x}, 0, x;$ | $\frac{1}{4} + x, 0, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, x;$ | $\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x;$ |
| | | | $x, \bar{x}, 0;$ | $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, 0;$ | $x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4};$ | $\frac{1}{4} - x, \bar{x}, \frac{1}{4};$ |
| | | | $0, \bar{x}, x;$ | $0, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - x;$ | $\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{3}{4} - x;$ | $\frac{3}{4}, \frac{3}{4} + x, x;$ |
| | | | $x, 0, \bar{x};$ | $\frac{3}{4} - x, 0, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4}, \bar{x};$ | $x, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} + x;$ |
| | | | $\bar{x}, x, 0;$ | $\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - x, 0;$ | $\bar{x}, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4};$ | $\frac{3}{4} + x, x, \frac{3}{4};$ |

Special: as above, plus

no extra conditions

| | | | | | | |
|----|----------|----------|------------------------------|--|--|--|
| 96 | <i>g</i> | <i>m</i> | $x, x, z;$ | $x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z;$ | $\frac{1}{4} x, x, \frac{1}{4} - z;$ | $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, z;$ |
| | | | $z, x, x;$ | $z, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} z, x, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - x, x;$ |
| | | | $x, z, x;$ | $x, \frac{1}{4} - z, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} x, z, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z, x;$ |
| | | | $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z};$ | $\bar{x}, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + z;$ | $\frac{3}{4} + x, \bar{x}, \frac{3}{4} + z;$ | $\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x, \bar{z};$ |
| | | | $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x};$ | $\bar{z}, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + z, \bar{x}, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} + x, \bar{x};$ |
| | | | $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x};$ | $\bar{x}, \frac{3}{4} + z, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + x, \bar{z}, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + z, \bar{x};$ |

| | | | | | | |
|----|----------|-----------|--------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| 48 | <i>f</i> | <i>mm</i> | $x, \frac{7}{8}, \frac{7}{8};$ | $\bar{x}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8};$ | $\frac{1}{8} - x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8};$ | $\frac{7}{8} + x, \frac{7}{8}, \frac{7}{8};$ |
| | | | $\frac{1}{8}, x, \frac{1}{8};$ | $\frac{7}{8}, \bar{x}, \frac{7}{8};$ | $\frac{1}{8}, \frac{1}{8} - x, \frac{1}{8};$ | $\frac{7}{8}, \frac{7}{8} + x, \frac{7}{8};$ |
| | | | $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, x;$ | $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \bar{x};$ | $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} - x;$ | $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8} + x;$ |

$hkl: h+k+l=2n+1$ or $4n$

| | | | | | | |
|----|----------|------|------------------------------|--|--|--|
| 32 | <i>e</i> | $3m$ | $x, x, x;$ | $x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} x, x, \frac{1}{4} - x;$ | $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, x;$ |
| | | | $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x};$ | $\bar{x}, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + x, \bar{x}, \frac{3}{4} + x;$ | $\frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} + x, \bar{x};$ |

no extra conditions

| | | | | | | |
|----|----------|------------|--|--|--|--|
| 16 | <i>d</i> | $\bar{3}m$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$ | $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4};$ | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2};$ |
|----|----------|------------|--|--|--|--|

$hkl: \left. \begin{matrix} h=2n+1 \\ k=2n+1 \\ l=2n+1 \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} 4n+2 \\ \text{or } 4n+2 \end{matrix} \right\} \left. \begin{matrix} 4n \\ \text{or } 4n \end{matrix} \right\}$

| | | | | | | |
|----|----------|------------|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 16 | <i>c</i> | $\bar{3}m$ | $0,0,0;$ | $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$ | $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4};$ | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0;$ |
|----|----------|------------|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|

| | | | | |
|---|----------|-------------|--|--|
| 8 | <i>b</i> | $\bar{4}3m$ | $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8};$ | $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8};$ |
|---|----------|-------------|--|--|

| | | | | |
|---|----------|-------------|--|--|
| 8 | <i>a</i> | $\bar{4}3m$ | $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8};$ | $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8};$ |
|---|----------|-------------|--|--|

$hkl: h+k+l=2n+1$ or $4n$

Tableau II.4



| Composé | Signal/s. quartz | Remarques |
|---------------------|------------------|--|
| TlNbWO ₆ | 217 | Déformation visible)deviennent centro- aux R.X.)symétriques à |
| RbNbWO ₆ | 16 | a = 10,360 Å, c = 10,379 Å)120°C |
| CsNbWO ₆ | 4 |) |
| TlTaWO ₆ | 2 |) Invisibles aux R.X. |
| RbTaWO ₆ | 2 |) |

Tableau II.3

Ces différences sont parfois si minimes que la structure peut quand même être affinée dans le groupe Fd3 m. C'est ainsi que BIRCHALL et SLEIGHT (61) ont affiné la structure du composé Sn_{1,76}(Ta_{1,56}Sn_{0,44})O_{6,54} jusqu'à un indice de reliabilité $R = 0,015$ bien que ce composé présente un signal égal à 18 fois celui du quartz.

Il existe deux origines possibles dans le groupe Fd3 m, l'une au centre de symétrie $\bar{3}m$ (retenue dans ce travail) et l'autre à (1/8 1/8 1/8) de celui-ci. les positions équivalentes du groupe spatial Fd3 m sont répertoriées dans le tableau II.4. (83).

Suivant les auteurs, la nature de l'atome à l'origine diffère.

SLEIGHT (35) a effectué un classement de la manière suivante :

- A₀ le cation A est à l'origine
- B₀ le cation B est à l'origine
- O₀ l'anion X' est à l'origine
- V₀ aucun atome à l'origine

Dans tout ce travail, nous placerons l'atome B à l'origine, ce qui donne l'occupation suivante des sites (fig. 16) :

A en $16d$; B en $16c$

X en $48f$; X' en $8b$

le paramètre x de l'ion X étant le seul paramètre de position affinable.

Cette répartition est la plus courante mais n'est pas la seule. Dans les pyrochlores de type AB_2X_6 , le cation A peut être situé en $8b$ (54), (64), (71), (73). ORY et coll. (74) et GROULT (53) montrent que les cations A peuvent être situés en $32e$ près de $8b$, et MICHEL et coll. (75) proposent même, dans $Tl(Ta_{1+\alpha}W_{1-\alpha})O_6$ une répartition des ions Tl^+ dans des sites $32e$ proches de $16d$ et $8b$.

PANNETIER (32) a démontré que le site le plus stable pour le cation A est le site $16d$. Cependant, si ce cation est trop gros, l'énergie de répulsion est prépondérante, et il se place alors sur un site $8b$ stabilisé. L'évolution du potentiel électrostatique est continue sur la droite $16d - 8b$, correspondant aux sites $32e$. D'autres auteurs ont aussi utilisé pour A des sites $96h$ ou $96g$ (67), (71).

Les anions X sont placés invariablement en $48f$, et les anions X' sont parfois positionnés dans des sites $32e$ proches de $8b$ (33).

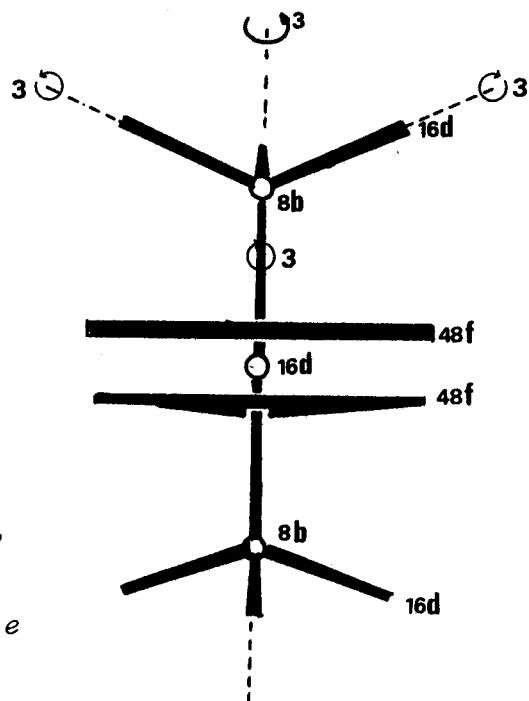


Figure 16 : Localisation des sites cristallographiques

II.3 ETUDE PAR DIFFRACTION X

II.3.1. CARACTERISTIQUES ANALYTIQUES - FORMULE BRUTE

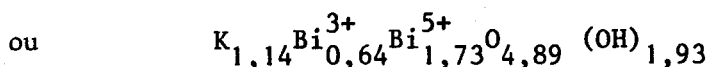
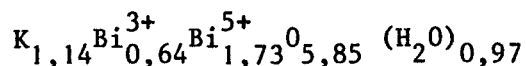
L'étude structurale a été réalisée sur le composé KP 41 dont l'analyse est répertoriée dans le tableau II.5.

| K ⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi ³⁺ total 10 ⁻³ M/g | Bi ⁵⁺ 10 ⁻³ M/g | Perte de masse à 450°C (%) | Bilan (%) |
|--|--|--|-------------------------------|-----------|
| 1,75 | 3,64 | 2,65 | 6,91 | 99,9 |

Tableau II.5

La totalité du pouvoir oxydant a été attribuée à la présence de bismuth pentavalent en l'absence de données établissant clairement l'existence de bismuth tétravalent.

La détermination du contenu de la maille par mesure de son paramètre ($a = 10,965$ (1) Å) et de sa masse volumique ($d = 6,58$ (2) g.cm⁻³), les extinctions relevées sur le spectre de poudre ($h = 4n + 2$, $k = 4n$, $l = 4n$) qui sont caractéristiques de la structure pyrochlore, permettent de proposer les formules brutes suivantes :



selon que les atomes d'hydrogène sont présents dans le composé sous forme de molécules d'eau ou d'ions OH⁻. L'étude par R.M.N. (chap. II.2.3.) apportera des éléments de réponse sur la présence de l'une ou l'autre forme ou encore des deux simultanément : cette indétermination n'est cependant pas un handicap pour l'étude structurale, puisque seul l'oxygène a un pouvoir diffractant suffisant pour avoir une influence perceptible sur les intensités de diffraction X.

S'il est possible, à travers cette formule brute, d'imaginer un squelette oxygéné complet en (O_6, H_2O) ou $(O_5OH OH)$, aux erreurs d'expérience près, les coefficients affectant les cations semblent échapper à toute rationalité, laissant ainsi présager une formule cristallochimique complexe.

II.3.2. - ETABLISSEMENT DE L'HYPOTHESE STRUCTURALE

Dans la plupart des pyrochlores, le réseau oxygéné octaédrique est complet, et les sites des cations B sont occupés en totalité. Seuls BEYS et Coll. (34) proposent, à l'issue d'une étude structurale sommaire, l'existence de lacunes en sites B dans le composé $Tl_{0,94}(Tl_{0,26}Ti_{0,6}W_{0,8}O_{3,34})(O_{2,4}F_{3,6})$. Dans le même site B sont placés trois types de cations Tl^+ , Ti^{4+} et W^{6+} . Si la présence des deux derniers n'est pas étonnante étant donné leur rayon ionique ($Ti_{VI}^{4+} = 0,605 \text{ \AA}$ et $W_{VI}^{6+} = 0,58 \text{ \AA}$) et leur charge, la présence de Tl^+ peu chargé et de rayon important ($Tl_{VI}^+ = 1,50 \text{ \AA}$) est peu vraisemblable, d'autant qu'elle semble sans influence sur le paramètre ($10,25 \text{ \AA}$) qui est proche des valeurs observées couramment sur ce type d'oxydes.

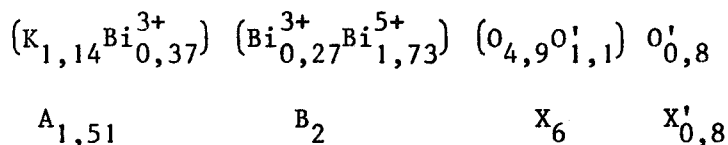
Notre hypothèse de départ est donc un squelette B_2X_6 complet. En règle générale, le centre de l'octaèdre est occupé par un cation de rayon ionique voisin de $0,7 \text{ \AA}$. Le rayon ionique de Bi^{5+} n'est connu que par le biais de déterminations structurales anciennes et peu nombreuses (105). Il est sans doute suffisamment proche de cette valeur pour que la totalité du bismuth présent sous cette forme soit placée dans les sites $16c$; l'occupation totale est réalisée en faisant appel aux autres cations Bi^{3+} ou K^+ . La compétition entre ceux-ci devrait être favorable au premier, en raison de son rayon ionique plus faible ($r_{Bi(VI)}^{3+} = 1,02 \text{ \AA}$) et de sa charge plus importante. Néanmoins, il est exceptionnel que les cations tels que Bi^{3+} occupent même partiellement un site octaédrique. En effet, l'existence du doublet solitaire $6s^2$ de Bi^{3+} , souvent doué d'une activité stéréochimique, est peu compatible avec la symétrie d'un octaèdre même déformé. Cependant, COX et SLEIGHT (76) ont mis en évidence, dans $BaBiO_3$, la présence de Bi^{3+} dans des sites octaédriques, en contradiction avec DE HAIR et BLASSE (77) suggérant à l'issue d'une étude par spectroscopie I.R. la présence de Bi^{4+} . Leur étude structurale par diffraction des neutrons

montre l'existence, dans la structure de deux sites d'accueil différents pour les atomes de bismuth. Les longueurs de liaisons calculées après affinement, permettent de conclure à la présence de Bi^{3+} dans l'un, et de Bi^{5+} dans l'autre, à la suite de l'établissement d'un ordre entre les cations et de proposer la formule $\text{Ba}_2\text{Bi}^{5+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_6$. Les environnements oxygénés octaédriques des cations sont légèrement déformés.

HOROWITZ et Coll. (99) synthétisent aussi des pyrochlores du type $\text{Bi}_2(\text{Ru}_{2-x}\text{Bi}_x)\text{O}_{7-y}$ qui contiennent du bismuth dans les sites octaédriques. Il faut vraisemblablement chercher dans la méthode de préparation (coprécipitation en milieu alcalin), similaire à la nôtre, les raisons de la présence de Bi^{3+} en site octaédrique.

Dans le cas qui nous intéresse, la présence de Bi^{3+} en coordination octaédrique, ainsi que celle de l'ion volumineux K^+ dans les autres sites cationiques, pourraient expliquer le paramètre important de notre phase.

L'excès de Bi^{3+} , non utilisé dans les sites octaédriques, constituerait alors, avec K^+ , l'ensemble des ions A. La formule cristallographique s'écrirait donc :



(O' représentant des atomes d'oxygène éventuellement liés à des protons).

Cette formule met en évidence le caractère lacunaire des sites A qui ne sont occupés qu'à 75 %. Nous verrons (II.3.3.) que c'est une caractéristique de toutes les phases pyrochlore préparées au cours de ce travail et que la présence des lacunes en $16d$ permet de proposer une réponse à la question des distances K-O (II.3.4.).

II.3.3. AFFINEMENT DE CETTE HYPOTHESE

Les essais d'optique non linéaire montrent que le signal du second harmonique est inférieur à 1/10000 de celui du quartz. Il est donc vraisemblable que la structure soit centrosymétrique et son affinement est entrepris dans le groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}m$. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de

CROMER (78), ils sont corrigés de la dispersion anormale selon les données du même auteur (79). Les ions A, B, X et X' occupant les positions définies par SLEIGHT (35), l'affinement porte sur le paramètre de position (x (48 f)) de l'oxygène et les coefficients d'agitation thermique isotrope des ions dans les sites 16 c, 16 d et 48 f. Les tentatives d'affinement de B (8 b) entraînent la divergence du processus, ce coefficient a donc été fixé à 2 Å², valeur qui paraît raisonnable compte tenu des travaux antérieurs et de la taille du site qui permet une vibration relativement importante.

Les résultats de l'affinement (tab. II.6) sont satisfaisants si l'on s'en tient à la valeur de l'indice de reliabilité $R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{obs}}} = 0,047$

| Atome | Site | x | y | z | B (Å) ² |
|-------------------------------------|------|----------|-------|-------|--------------------|
| Bi ³⁺ , Bi ⁵⁺ | 16 c | 0 | 0 | 0 | 0,07(6) |
| Bi ³⁺ , K ⁺ | 16 d | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 2,1(1) |
| O, O' | 48 f | 0,324(4) | 0,125 | 0,125 | 1(1) |
| O' | 8 b | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 2 |

Tableau II.6

et aux coefficients d'agitation thermique. Mais la distance de 2,37 Å entre les sites 16 d et 8 b (le quart de la diagonale du cube) est beaucoup trop faible pour que ces sites soient occupés par K⁺ et O⁼, respectivement. C'est une remarque qu'ont déjà été amenés à formuler GOODENOUGH et Coll. (85) dans une étude sur les propriétés de la structure pyrochlore en matière de transport ionique. La difficulté peut être levée lorsque le pyrochlore est fortement lacunaire, il est alors possible de placer le potassium et l'eau dans le même site 16 d.

Une deuxième solution consiste à écarter les cations A du site 16 d pour les éloigner de la position 8 b : c'est ce que proposent BIRCHALL et SLEIGHT (71) dans Sn_{1,76}²⁺ (Ta_{1,56}Sn_{0,44}⁴⁺)O_{6,54} qui confirment cette hypothèse par l'observation de raies très faibles dues à ce déplacement.

| Atome | Site | x | y | z | B (Å ²) |
|-------------------------------------|------|-----------|-------|-------|---------------------|
| Bi ³⁺ , Bi ⁵⁺ | 16 c | 0 | 0 | 0 | 0,06(3) |
| Bi ³⁺ , K ⁺ | 16 d | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,95(14) |
| O, O' | 48 f | 0,324(2) | 0,125 | 0,125 | 1,5(8) |
| O' | 32 e | 0,410(10) | 0,410 | 0,410 | 2,0 |

Tableau II.7 - Résultats de l'affinement

| h k l | I _{obs.} | I _{cal.} | h k l | I _{obs.} | I _{cal.} |
|-------|-------------------|-------------------|--------|-------------------|-------------------|
| 3 1 1 | 9.08 | 11.1 | 9 3 3 | 17.2 | 17.4 |
| 2 2 2 | 41.9 | 45.1 | 7 7 1 | | |
| 4 0 0 | 21.3 | 22.1 | 7 5 5 | | |
| 3 3 1 | 4.4 | 4.9 | 10 0 0 | - | 0.0 |
| 4 2 0 | - | 0.0 | 8 6 0 | | |
| 4 2 2 | - | 0.5 | 10 2 0 | - | 0.3 |
| 5 1 1 | 9.4 | 10.8 | 8 6 2 | | |
| 3 3 3 | | | 9 5 1 | | |
| 4 4 0 | 64.0 | 62.0 | 7 7 3 | 84.4 | 86.7 |
| 5 3 1 | 17.2 | 18.2 | 10 2 2 | | |
| 6 0 0 | - | 0.0 | 6 6 6 | | |
| 4 4 2 | | | 10 4 0 | | |
| 6 2 0 | - | 0.0 | 8 6 4 | - | 0.0 |
| 5 3 3 | 100.0 | 99.0 | 10 4 2 | - | 0.0 |
| 6 2 2 | | | 11 1 1 | | |
| 4 4 4 | 26.6 | 26.1 | 7 7 5 | 9.9 | 11.0 |
| 7 1 1 | 17.2 | 18.9 | 8 8 0 | 21.3 | 22.0 |
| 5 5 1 | | | 11 3 1 | | |
| 6 4 0 | - | 0.0 | 9 7 1 | 30.2 | 28.6 |
| 6 4 2 | - | 0.0 | 9 5 5 | | |
| 7 3 1 | 22.4 | 24.3 | 10 4 4 | | |
| 5 5 3 | | | 8 8 2 | | |
| 8 0 0 | 19.5 | 20.2 | 10 6 0 | - | 0.0 |
| 7 3 3 | 4.5 | 4.3 | 8 6 6 | - | 0.2 |
| 8 2 0 | - | 0.0 | 11 3 3 | 104.8 | 103.3 |
| 6 4 4 | | | 9 7 3 | | |
| 8 2 2 | - | 0.9 | 10 6 2 | | |
| 6 6 0 | | | 12 0 0 | | |
| 7 5 1 | 83.5 | 80.7 | 8 8 4 | 54.1 | 54.9 |
| 5 5 5 | | | 11 5 1 | | |
| 6 6 2 | | | 7 7 7 | 16.5 | 14.0 |
| 8 4 0 | 62.9 | 62.3 | 12 2 0 | - | 0.0 |
| 9 1 1 | 18.9 | 19.0 | 12 2 2 | - | 0.4 |
| 7 5 3 | | | 10 6 4 | | |
| 8 4 2 | - | 0.0 | 11 5 3 | 18.3 | 18.9 |
| 6 6 4 | - | 0.1 | 9 7 5 | | |
| 9 3 1 | 13.6 | 12.8 | 12 4 0 | 36.2 | 38.8 |
| 8 4 4 | 55.2 | 55.7 | | | |

Tableau II.8 Intensités observées et calculées



Enfin, on peut envisager d'écarter les anions du site $8b$ afin de les éloigner de la position $16d$. Ce déplacement se traduit comme dans le cas précédent par l'apparition de raies nouvelles, mais qui ne pourront cette fois être observées en raison du faible pouvoir diffractant des anions.

Dans notre cas, le site $16d$ étant déjà occupé aux $3/4$, la première solution ne peut être envisagée. La seconde (déplacement des cations du type A) est à exclure car elle devrait se traduire par l'apparition de réflexions ($h = 4n$, $k = 4n$, $l = 4n + 2$) dont le calcul montre qu'elles devraient être plus fortes que les réflexions les plus faibles observées.

Seul peut donc être supposé le déplacement des anions X' autour de $8b$. L'utilisation de sites $96g$ et $48f$ montre une diminution de R assez importante (R vaut respectivement $0,039$ et $0,041$). Cependant, les distances $A - X'$ calculées dans ces cas ne sont pas satisfaisantes. L'utilisation d'une position $32e$ (y, y) permet une diminution significative de R pour $y_1 = 0,35$ ($R = 0,038$) et $y_2 = 0,41$ ($R = 0,037$). Les valeurs du rapport préconisé par HAMILTON (80) ($R_1 = 1,236$; $R_2 = 1,270$) indiquent que ces hypothèses peuvent être retenues de préférence à l'hypothèse $8b$. L'introduction des réflexions dont l'intensité est trop faible pour être mesurée ne modifie pas les résultats de l'affinement ($R = 0,039$), ceux-ci sont reportés dans le tableau II.7. Les intensités observées et calculées sont données dans le tableau II.8.

Les positions $32e$ forment un tétraèdre régulier autour du site $8b$, ce qui entraîne l'existence de deux types de distances $A - X'$ (fig. 17).

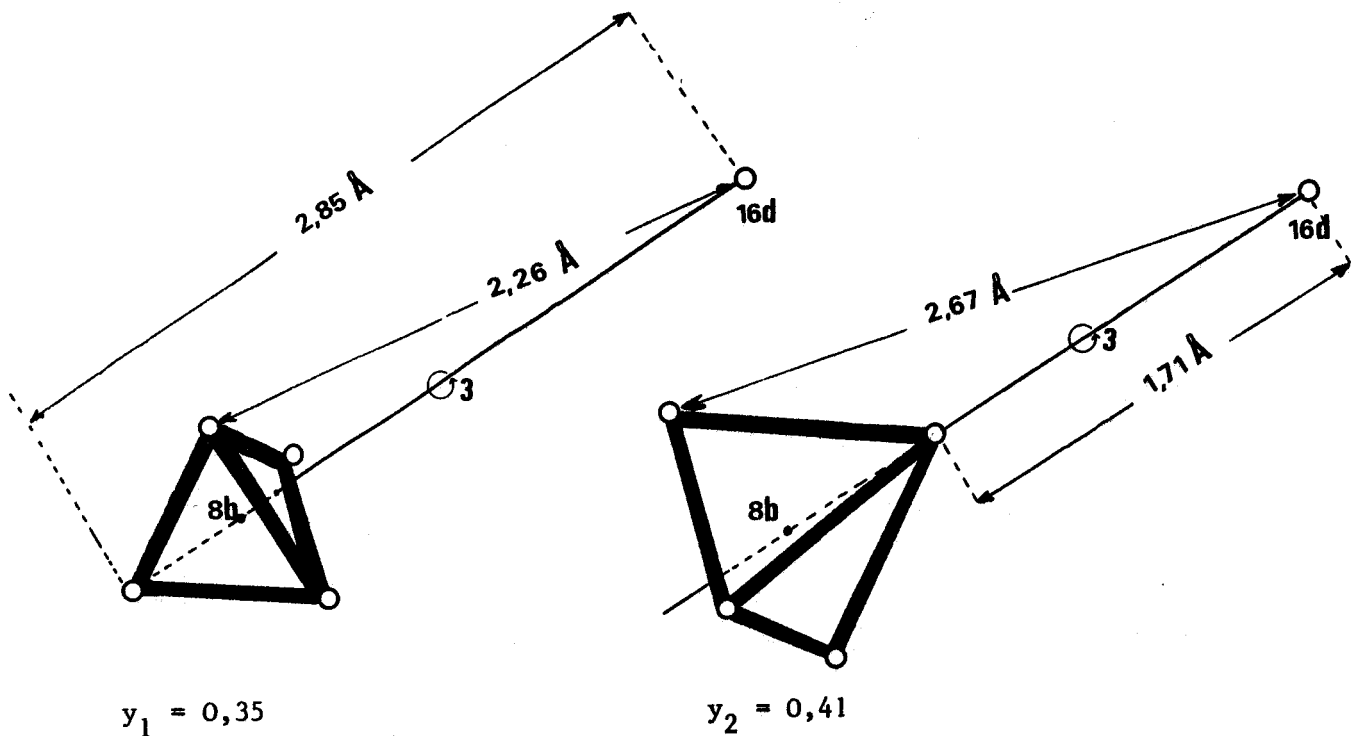


Figure 17 : Déplacement de l'anion en $32e$

Pour $y_1 = 0,35$ (fig. 17 a), une des distances A - X' vaut $2,85(11) \text{ \AA}$, et les trois autres $2,26(11) \text{ \AA}$. Ces valeurs sont compatibles avec des longueurs K - O et $\text{Bi}^{3+} - \text{O}$ respectivement, mais il est difficile de retenir cette solution parce que le potassium occupe plus du quart des sites $16 d$.

Par contre, lorsque $y_2 = 0,41$, trois distances (fig. 17 b) de $2,67(11) \text{ \AA}$ sont susceptibles de représenter la moyenne des liaisons K-O et $\text{Bi}^{3+} - \text{O}$; la dernière, de $1,71(11) \text{ \AA}$ est beaucoup trop courte pour une liaison métal-oxygène, mais peut être associée à une lacune du site $16 d$. Il convient donc que ce site ne soit occupé qu'à 75 %, ce qui est précisément le cas. Les analyses d'un grand nombre de phases dont certaines sont reportées dans le tableau II.9, confirment la vraisemblance de l'hypothèse. Cette dernière avait d'ailleurs été avancée par RAVEAU et coll. (86) dans l'étude des pyrochlores KMWO_6 , H_2O pour optimiser les distances K - H_2O .

Une autre solution a été proposée par DARRIET et coll. (29) : placer le potassium et l'eau dans le même site. Ceci n'est évidemment valable que dans le cas où le nombre d'ions K^+ et de molécules H_2O par formule est inférieur ou égal à 2.

Le cas des phases non stoechiométriques $\text{K}_{1+x}(\text{Ta}_{1+x}\text{W}_{1-x})\text{O}_6$, $n \text{ H}_2\text{O}$ étudiées par RAVEAU et coll. (93) puis par GRINS et coll. (87) est plus complexe. Néanmoins, ces derniers observent, pour $x > 0,5$, des discontinuités dans l'évolution du paramètre de la maille et de l'énergie d'activation de la conductivité ionique en fonction de x , qui peuvent avoir pour origine un phénomène identique à celui que nous proposons.

II.3.4. DISCUSSION

Quelle que soit la position retenue pour les ions X', $8 b$ ou $32 e$, il semble que le modèle proposé sur la base des considérations de rayon, de charge et de stabilité soit correct. L'occupation totale des sites $16 c$, et partielle des sites $16 d$, se trouve confirmée mais la question de la non stoechiométrie affectant les ions O' reste posée. En effet, leur répartition entre les positions $48 f$ et $8 b$ est fortement affectée par une faible variation de la masse molaire, donc de la masse volumique; une sous-estimation de celle-ci de 2 % conduit à une formule du type $(\text{K}_x\text{Bi}_y^{3+})(\text{Bi}^{3+}, \text{Bi}^{5+})_2 (\text{O}_5\text{O}')\text{O}'$. Une telle répartition modifie le taux d'occupation des sites $16 d$ mais, comme nous l'avons vu précédemment, la corrélation entre ce taux et le coefficient B ne permet pas d'apporter une réponse.

| Réf. prod. | A | | B | | O | H ₂ O |
|------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|---------|------------------|
| | K | Bi ³⁺ | Bi ³⁺ | Bi ⁵⁺ | | |
| KP41 | 1,14 | 0,37 | 0,27 | 1,73 | 5,86 | 0,97 |
| KP42 | 1,11 | 0,39 | 0,21 | 1,79 | 5,93 | 0,78 |
| KP43 | 1,03 | 0,50 | 0,21 | 1,79 | 6,05 | 0,73 |
| KP45 | 1,19 | 0,35 | 0,23 | 1,77 | 5,88 | 0,95 |
| KP46 | 1,15 | 0,39 | 0,22 | 1,78 | 5,95 | 0,94 |
| KP48 | 1,15 | 0,34 | 0,18 | 1,82 | 5,91 | 0,90 |
| KP50 | 1,08 | 0,41 | 0,21 | 1,79 | 5,94 | 0,98 |
| KP51 | 1,08 | 0,40 | 0,21 | 1,79 | 5,91 | 0,90 |
| KP52 | 1,11 | 0,38 | 0,27 | 1,73 | 5,85 | 1,13 |
| KP53 | 1,10 | 0,39 | 0,23 | 1,77 | 5,91 | 0,71 |
| KP54 | 1,09 | 0,42 | 0,22 | 1,78 | 5,96 | 0,98 |
| KP56 | 1,12 | 0,32 | 0,24 | 1,76 | 5,80 | 0,96 |
| KP57 | 1,13 | 0,37 | 0,24 | 1,76 | 5,87 | 0,96 |
| KP62 | 1,08 | 0,42 | 0,18 | 1,82 | 6,00 | 0,97 |
| KP60 | 1,03 | 0,45 | 0,19 | 1,81 | 6,01 | 0,96 |
| KP63 | 1,12 | 0,35 | 0,15 | 1,85 | 5,94 | 1,07 |
| Moyenne | 1,50(1) 1,11(1) | 0,39(1) | | 1,78(1) | 5,92(2) | 0,93(3) |

Tableau II.9



A part la distance (K, Bi)-O' dont le cas a été évoqué plus haut, les distances M-(O, O'), calculées à partir de la valeur $x = 0,324$ des atomes situés en 48 f, appellent quelques commentaires. Quand $M = \text{Bi}^{3+}$ ou Bi^{5+} , la distance vaut $2,11(1) \text{ \AA}$: la présence de Bi^{3+} , dans un octaèdre BiO_6 , ne paraît pas produire une augmentation de la distance métal - oxygène puisqu'elle est en accord avec les rayons ioniques de Bi^{5+} (VI) et O^{2-} (IV) et avec la valeur déduite par ZEMAN (12) de l'étude structurale de KBiO_3 . Cela peut être attribué à un caractère covalent marqué des liaisons $\text{Bi}^{3+} - \text{O}$, qui se traduit par des distances très courtes, de $2,10$ à $2,15 \text{ \AA}$ (81) ou à un phénomène de délocalisation des électrons, comme il sera vu dans le chapitre VI. Dans le cas où $M = (\text{K}, \text{Bi})$, la distance calculée ($2,77(1) \text{ \AA}$), acceptable pour K^+ , paraît grande pour le cation Bi^{3+} . Comme le montrera l'étude par RMN, un désordre au niveau des anions O' peut expliquer cette valeur.

L'utilisation des sites 32 e pour l'anion X' entraîne un environnement des cations A pratiquement régulier puisque 6 distances A - X valent $2,77(1) \text{ \AA}$ et 2 distances A - X' $2,67(13) \text{ \AA}$. Le paramètre variable de l'oxygène $x = 0,324$ situe le composé vers le milieu de la zone d'existence des pyrochlores ($0,305 < x < 0,355$), proche de $x = 0,3125$, il se traduit par un environnement octaédrique des ions (Bi^{3+} , Bi^{5+}) pratiquement régulier. Cette dernière caractéristique peut paraître surprenante pour un ion comme Bi^{3+} que l'on rencontre toujours, soit en coordination plus élevée, soit dans des configurations beaucoup moins symétriques, mais est à rapprocher du travail de COX et SLEIGHT (76) sur $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$, les longueurs de liaisons ($\text{Bi}^{3+} - \text{O} = 2,28 \text{ \AA}$ et $\text{Bi}^{5+} - \text{O} = 2,12 \text{ \AA}$) étant plus importantes que la moyenne calculée dans le présent travail. Dans les deux composés, le doublet non liant solitaire $6s^2$ de l'ion Bi^{3+} ne paraît pas doué d'activité stéréochimique, car celle-ci se traduirait par une déformation importante de l'environnement oxygéné de cet ion.

II.4. ETUDE PAR R.M.N. de ^1H

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'étude structurale a pu être menée à bien sans se préoccuper de la forme sous laquelle existent les protons dans le composé. On pouvait raisonnablement espérer mettre en évidence l'eau par spectroscopie I.R. ; mais le produit est trop absorbant et le spectre obtenu ne manifeste aucune bande.

II.4.1. RESULTATS

II.4.1.1. R.M.N. bande large

Après avoir vérifié que la puissance H.F. n'était pas trop importante, afin de travailler en deça de la saturation, les signaux ont été relevés pour plusieurs valeurs de la modulation, à température ambiante.

Le signal obtenu présente deux composantes (fig. 18) :

- une composante large d'allure gaussienne dont la largeur est difficile à déterminer en raison de la modulation importante nécessaire pour l'obtenir
- une composante étroite d'allure lorentzienne dont la largeur (L.P.P. = 0,2 G) a pu être mesurée en utilisant une modulation très faible.

La valeur du second moment global corrigé est $11,8 \text{ G}^2$.

Lorsque la température est abaissée progressivement jusqu'à celle de l'azote liquide, le signal étroit s'élargit et son intensité diminue à partir de 170 K ; le signal large, par contre, ne semble pas évoluer (fig. 19).

La variation de la largeur à mi hauteur du signal étroit est reportée en fonction de la température (fig. 20 et 21) : on peut en déduire (26) une valeur approchée de l'énergie d'activation de la transformation qui a lieu vers 170 K : $E_a = 0,09 \text{ eV}$, soit 2 kcal.mole^{-1} .

Le second moment (corrigé de la modulation) à 93 K vaut 29 G^2 : c'est la valeur en réseau rigide. La forme du signal large est difficile à définir avec précision, il semble cependant qu'il ne s'agisse pas d'une simple gaussienne.

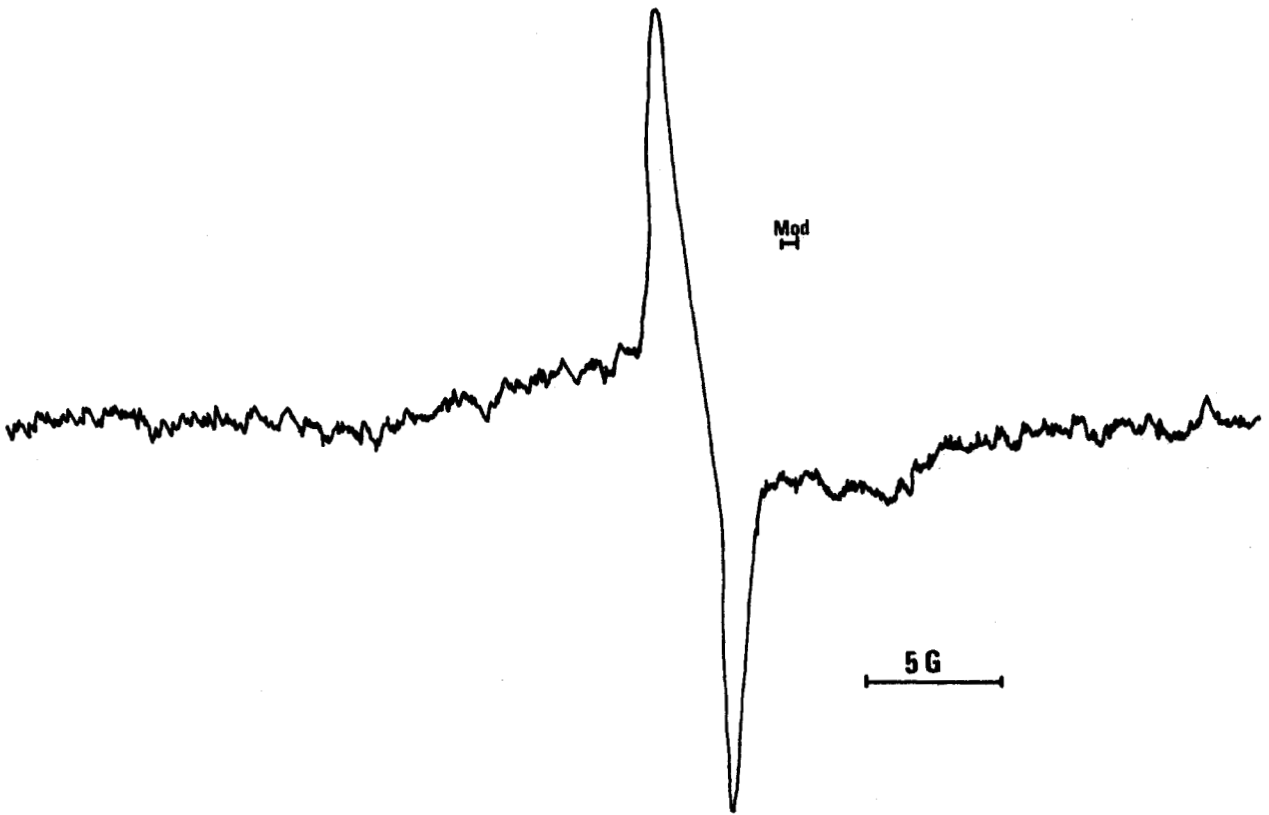


Figure 18 : Signal R.M.N. de la phase KP à 300 K

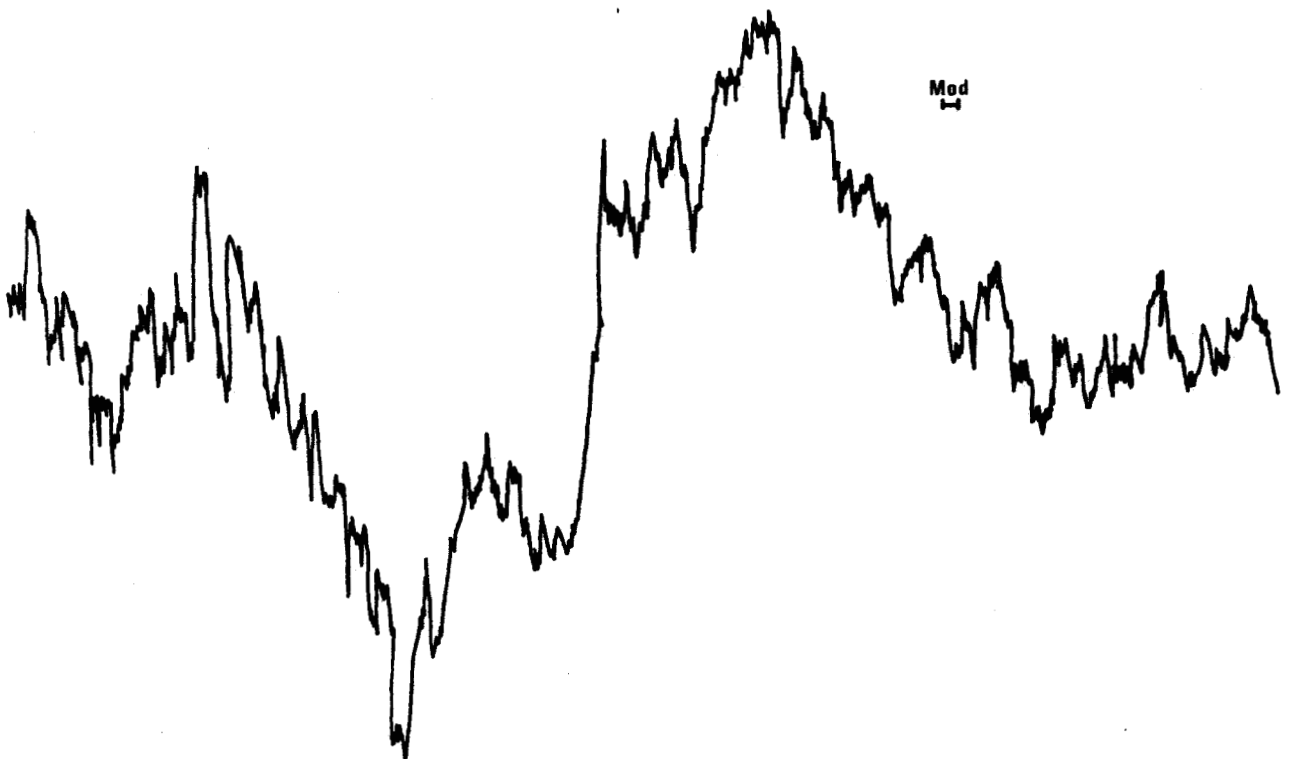


Figure 19 : Signal R.M.N. de la phase KP à 93 K

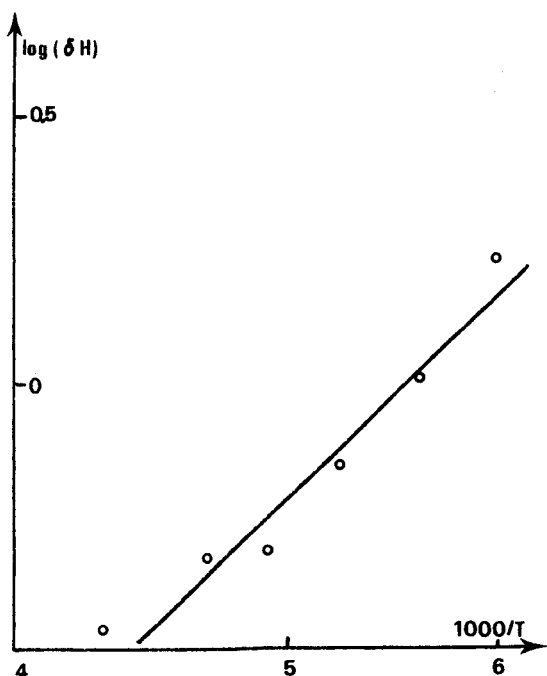


Figure 20 : variation de la largeur de raie fine en fonction de $1/T$

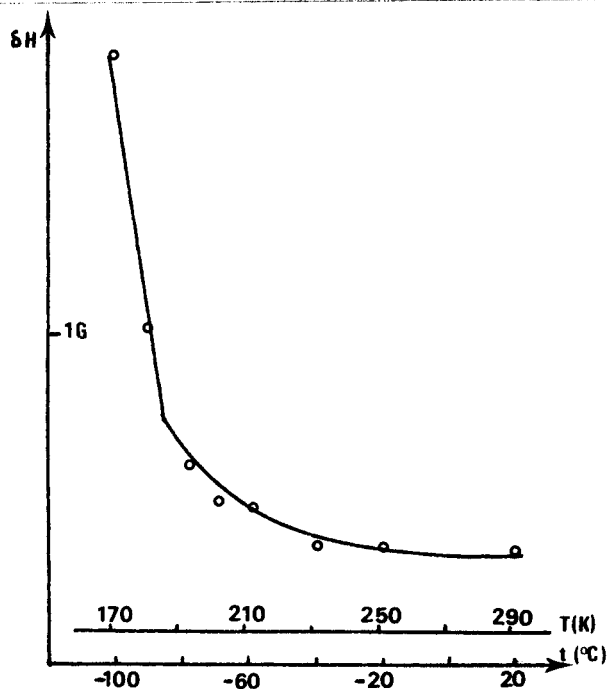


Figure 21 : variation de la largeur de raie en fonction de T

Outre l'inconvénient lié au rapport signal/bruit obtenu avec le spectromètre large bande, la méthode ne permet pas de séparer correctement les deux signaux et donc de déduire du rapport de leurs intensités, les proportions des populations de protons qui leur ont donné naissance : le champ H.F. et la modulation n'ont pas la même influence sur l'une et l'autre du fait des largeurs très différentes (voir ci-dessous).

C'est pourquoi nous avons également utilisé une méthode à impulsions qui conserve le rapport des intensités des différentes raies et qui permet, par ailleurs, de mesurer les temps de relaxation.

II.4.1.2. R.M.N. impulsionnelle

a) Etude des temps de relaxation spin - réseau

L'analyse du retour à l'équilibre de la composante M_z du moment magnétique global montre que la relaxation s'effectue par trois mécanismes caractérisés par trois constantes de temps T_1 , T_2 et T_3 . La détermination de ces constantes peut se faire, en principe, à partir de l'expression de l'aimantation M_t :

$$M_t = A_1(1 - e^{-t/T_{11}}) + A_2(1 - e^{-t/T_{12}}) + A_3(1 - e^{-t/T_{13}})$$

L'étude de la variation de $\log M_t$ en fonction de t permet, par approximations successives, de déduire T_{11} , puis T_{12} et T_{13} . En fait, les imprécisions augmentant dans le même sens, il convient de n'accorder que peu de crédit aux valeurs ainsi déterminées. C'est vraisemblablement cette imprécision qui est à l'origine de la dispersion des points observés sur la figure 22 qui donne les variations de T_{11} , T_{12} et T_{13} en fonction de la température.

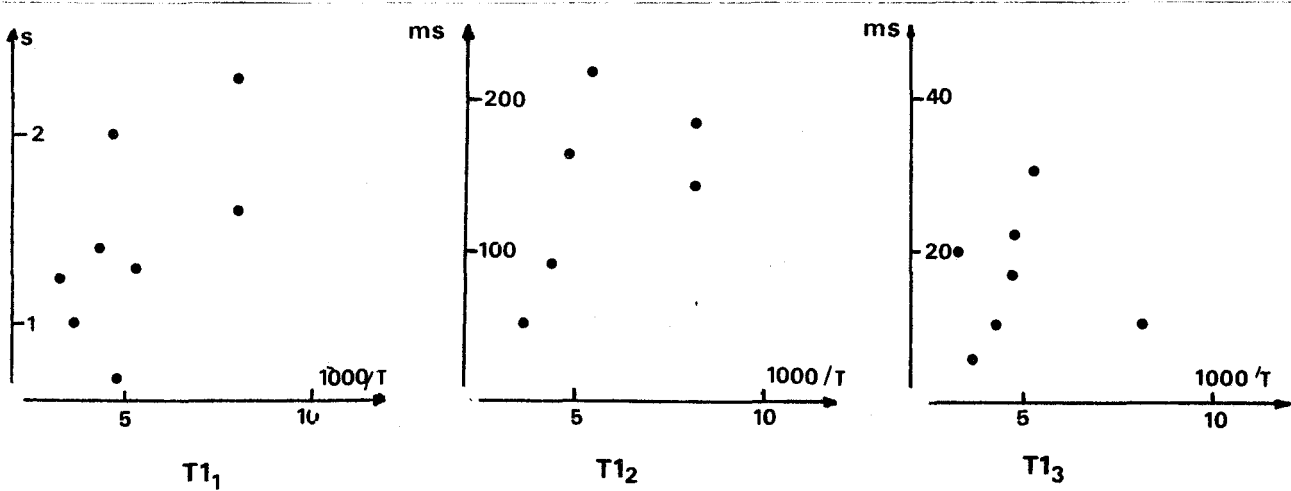


Figure 22 : variation des temps de relaxation en fonction de la température

Il est néanmoins possible de proposer une estimation des temps de relaxation des trois mécanismes :

$$T_{11} \sim 1 \text{ s}$$

$$T_{12} \sim 100 \text{ ms}$$

$$T_{13} \sim 10 \text{ ms}$$

L'ordre de grandeur de T_1 indique qu'il peut être dû à une raie parasite propre à la sonde. D'autre part, il faut remarquer que l'on retrouve aussi les deux autres temps de relaxation dans les composantes latérales du signal.

L'évolution des T_1 en fonction de la température ne permet donc pas de déterminer les causes de ces relaxations qui pourraient se faire :

- par l'intermédiaire d'impuretés paramagnétiques
- par les électrons de conduction, le composé étant semi-conducteur puis adoptant un caractère quasi métallique à des températures inférieures à 200 K (cf. chap. VI)
- par l'intermédiaire des atomes de bismuth porteurs de moments quadrupolaires importants.

b) Analyse du signal

A température ambiante (fig. 23), il existe une raie de largeur à mi-hauteur égale à 1,2 G, encadrée par un doublet dont les maximums sont séparés par 10,7 G. Chaque composante du doublet a une demi-largeur à mi-hauteur égale à 2,6 G. Lorsque la température décroît, la forme du signal large n'est pas affectée, par contre, le signal étroit s'élargit et le rapport signal étroit/signal large diminue. Les proportions sont à 124 K approximativement :

signal large : 70 %

signal étroit : 30 %

II.4.2. INTERPRETATION

La complexité du signal observé et son évolution en fonction de la température (fig. 23) ne permettent pas de dégager une interprétation simple. Il est néanmoins raisonnable d'avancer trois hypothèses pour justifier le spectre observé :

- . ce dernier peut être assimilé à un triplet
- . il peut résulter de la superposition d'un doublet et d'un pic central
- . ou d'un doublet et d'un triplet.

L'existence d'un triplet pourrait traduire la présence d'un ion H_3O^+ avec une distance interprotonique égale à environ 1,7 Å ; la présence d'un tel ion paraît, à priori, peu vraisemblable en raison de la synthèse du composé en milieu fortement alcalin.

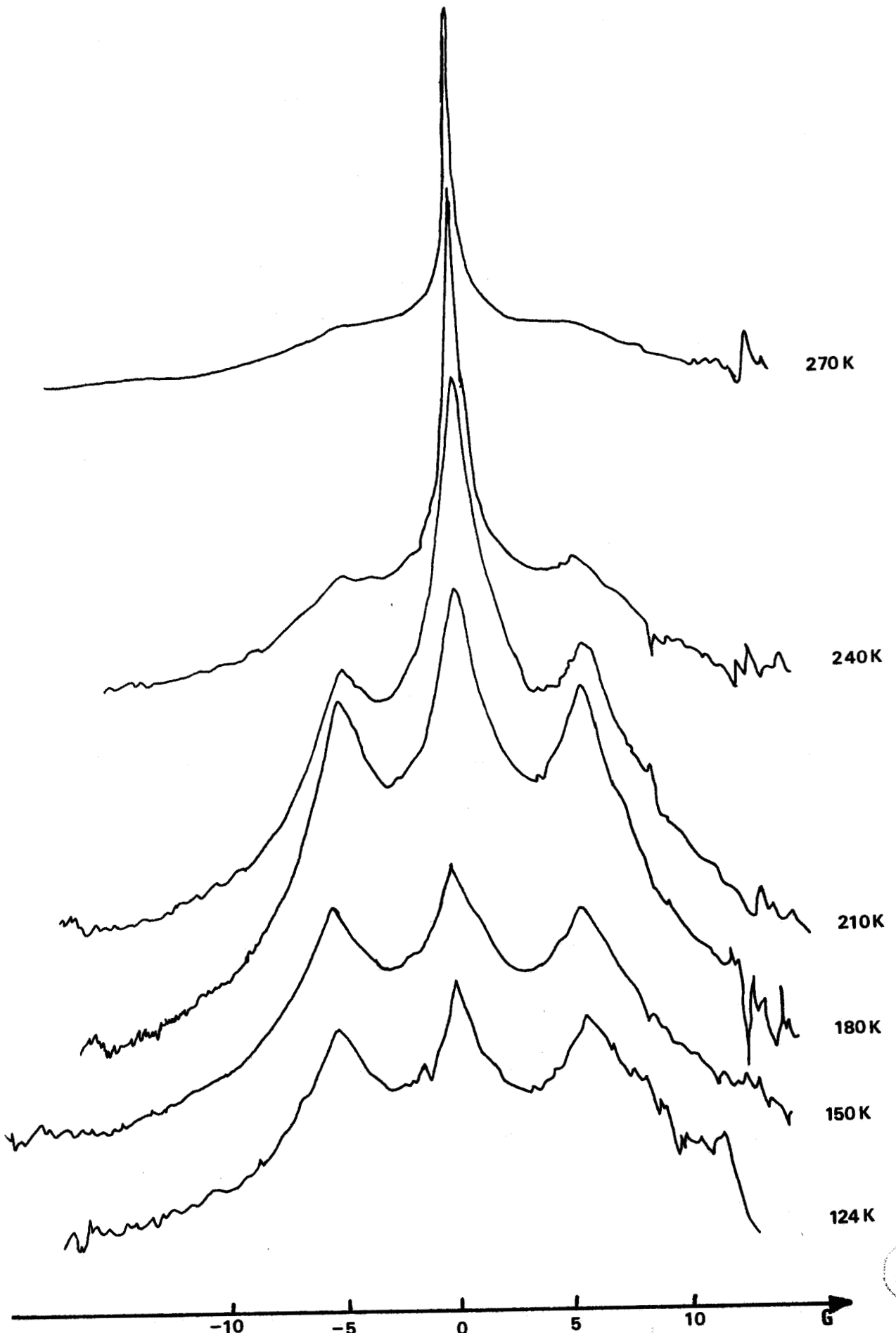


Figure 23 : évolution du signal R.M.N. de la phase KP en fonction de la température

Dans les deux derniers cas, le doublet peut correspondre à deux protons portés par une droite fixe dans le temps, et à distance constante. L'écartement du doublet (10,7 G) permet de calculer une distance $d_{\text{H-H}} = 1,57 \text{ \AA}$ en bon accord avec celles relevées par MAC GRAWTH (82) dans différents hydrates (entre 1,56 et 1,61 \AA). Le signal étroit peut alors être dû à des molécules d'eau en mouvement isotrope rapide sur des sites cristallographiquement équivalents. C'est donc l'hypothèse d'un doublet accompagné d'un pic central qui est la plus vraisemblable, avec, pour corrolaire, l'existence probable de deux types de molécules d'eau de mobilités différentes.

De l'examen de la formulation du composé, il est possible de dégager quelques remarques d'ordre structural. L'analyse chimique montre que cette formulation, pour le site A, est toujours voisine de $(\text{K}_{1,14}\text{Bi}_{0,37}^{3+} \square_{0,5})$, ce qui est proche de $(\text{K}_{1,125}\text{Bi}_{0,375}^{3+} \square_{0,5})$. Les sites anioniques $8 b$ (ou $32 e$) se trouvent donc au centre (ou au voisinage du centre) d'un tétraèdre (fig. 24) dont trois sommets sur quatre sont occupés par des cations ; pour l'ensemble des tétraèdres, il y a toujours au moins deux atomes de potassium et une lacune, le quatrième sommet du tétraèdre étant occupé une fois sur quatre par du potassium et trois fois sur quatre par du bismuth ; autrement dit, la structure peut être décrite comme l'enchaînement de tétraèdres répondant à la formule $(0,25(\text{K}_3 \square) ; 0,75(\text{K}_2\text{Bi} \square))$. Cette différenciation des tétraèdres a des conséquences sur la position d'une molécule d'eau située à l'intérieur. Dans le cas d'un tétraèdre $\text{K}_3 \square$, le champ électrique a une symétrie d'ordre 3 dont l'axe est perpendiculaire au plan des trois atomes de potassium. L'optimisation des longueurs de liaisons K - O évoquée au cours de l'étude structurale peut donc s'effectuer par déplacement de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau le long de cet axe, d'un site $8 b$ vers un site $32 e$ (fig. 24 a).

Dans le cas d'un tétraèdre $\text{K}_2\text{Bi} \square$, le champ électrique a perdu la symétrie ternaire et il faut envisager l'éclatement du site $32 e$ en trois sites $96 g$ dont un seul serait occupé : il en résulte un déplacement de l'atome d'oxygène dans le plan perpendiculaire à $0'1'0'2$ (fig. 24 b), plan qui contient l'atome de bismuth.

Ces remarques permettent de proposer deux modèles justifiant la présence de deux types de molécules d'eau.

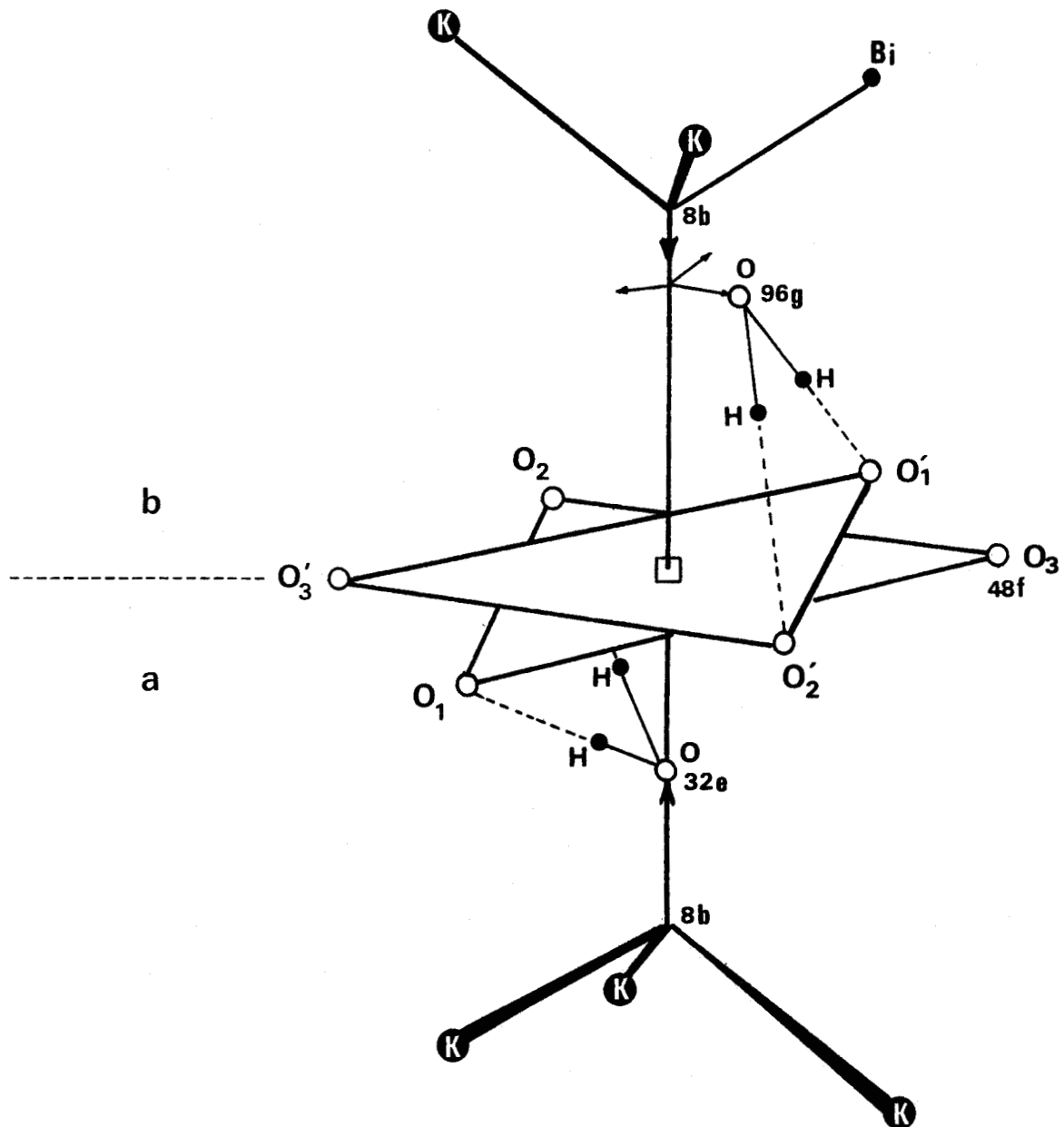


Figure 24 : modèle structural pour la phase KP



Modèle I

Les protons de la molécule d'eau ($32 e$) pointent statistiquement vers O_1 , O_2 et O_3 grâce à un mouvement rapide de rotation. Cette rotation semble permise du fait de la distance $O_1(O_2, O_3) - O_{32 e}$ relativement grande ($2,97 \text{ \AA}$) qui ne permet pas l'établissement d'une liaison hydrogène très forte qui lierait les molécules d'eau $H - O_{32 e} - H$ d'une manière rigide. Ces molécules d'eau donnent le pic central qui, à plus basse température, évolue en doublet, en raison du blocage de la rotation. Les protons de la molécule d'eau $96 g$ pointant vers O'_1 et O'_2 , donnent naissance, à la température ambiante, à un doublet de forme identique à celui observé à basse température pour H_2O $32 e$ car les distances $H - H$ sont identiques, mais une distinction peut apparaître au niveau des temps de relaxation qui peuvent être différents.

D'un point de vue quantitatif, ce modèle paraît bien adapté puisque la proportion de molécules d'eau mobiles à 124 K (signal étroit = 30 %) semble correspondre à la proportion de tétraèdres $K_3 \square$ (25 %). Cependant, l'existence d'un mouvement pour H_2O , non bloqué à 124 K d'une part, et d'autre part la valeur de l'énergie d'activation estimée à partir de la figure 20 (0,09 eV soit environ 2 Kcal/mole), semble faible pour correspondre à celle de la réorientation d'une molécule d'eau déterminée par LOOK et LOWE (101) sur plusieurs hydrates.

Modèle II

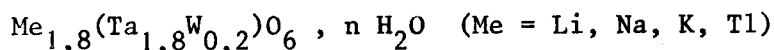
Les protons de la molécule d'eau en $32 e$ pointent vers O_1 et O_2 , ou O_2 et O_3 , ou O_1 et O_3 , et sont fixes : ils donnent alors naissance au doublet. La molécule d'eau $96 g$ est certainement très déformée par la présence de Bi^{3+} et peut être pratiquement dissociée en $(OH^- + H^+)$. H^+ serait délocalisé dans le plan $O'_1 O'_2 O'_3$, d'où le pic central assez fin (qui pourrait comporter deux composantes).

La dissociation résulte d'un équilibre $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$:

- à basse température, il est déplacé vers la gauche et on retrouve alors le doublet décrit précédemment auquel cette deuxième population s'ajoute, d'où la présence de deux phénomènes de relaxation différents remarqués dans les composantes du doublet.
- à haute température, l'équilibre est déplacé vers la droite et il y a renforcement du signal étroit.

Nous avons pu vérifier cela à des températures supérieures à l'ambiante (jusqu'à environ 250°C) sur des produits KP partiellement décomposés : le signal large (correspondant aux molécules d'eau fixes dans la structure à température ambiante) diminue nettement d'importance et disparaît, d'une part, à cause du départ de molécules d'eau de la phase, et, d'autre part, à cause du déplacement de l'équilibre.

Au cours de la rédaction de ce mémoire, nous avons eu connaissance des travaux de GRINS et coll. (100) concernant les composés :



Les spectres R.M.N. de $\text{K}_{1,8}\text{Ta}_{1,8}\text{W}_{0,2}\text{O}_6, 1 \text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température sont similaires à ceux que nous observons (fig. 25). Les hypothèses

qu'ils proposent pour interpréter l'allure du signal sont identiques aux nôtres :

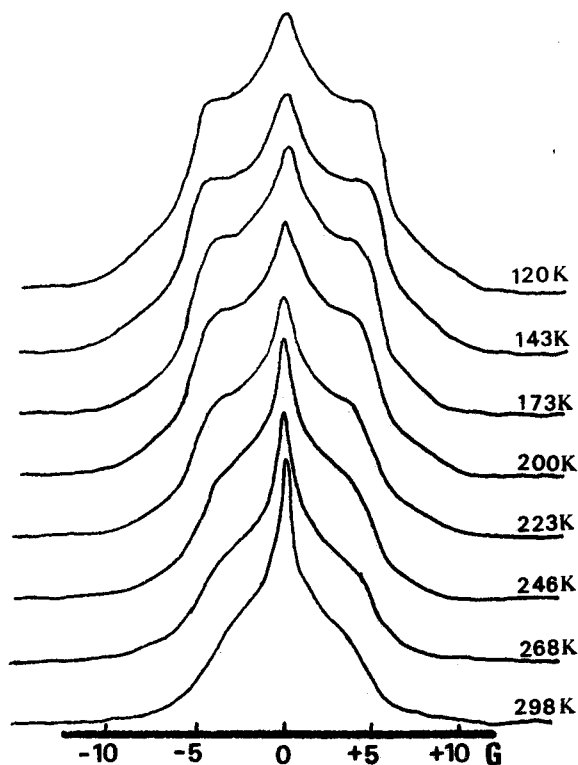


Figure 25 : Evolution du signal R.M.N. de $\text{K}_{1,8}\text{Ta}_{1,8}\text{W}_{0,2}\text{O}_6, 1 \text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température (d'après GRINS et coll. (100))

- présence de molécules d'eau tournant librement dans les tunnels et se bloquant au fur et à mesure que la température décroît.
- présence simultanée de molécules H_2O et de protons non appariés comme suggéré par BUTLER et BIEFELD (96) dans $\text{HTaWO}_6, \text{H}_2\text{O}$
- dissociation partielle de molécules H_2O en ions OH^- et H^+ .

Cependant, demeure posé le problème des distances K - O qui ne peuvent être toutes optimisées puisque l'occupation du site 16 d est supérieure à 75 %.

Dans le cas de KTaWO_6 , H_2O , cette question ne se pose pas et l'étude sommaire que nous en avons réalisée met en évidence qu'à température ambiante (fig. 26) existe un signal de largeur environ 11 G et une très faible proportion

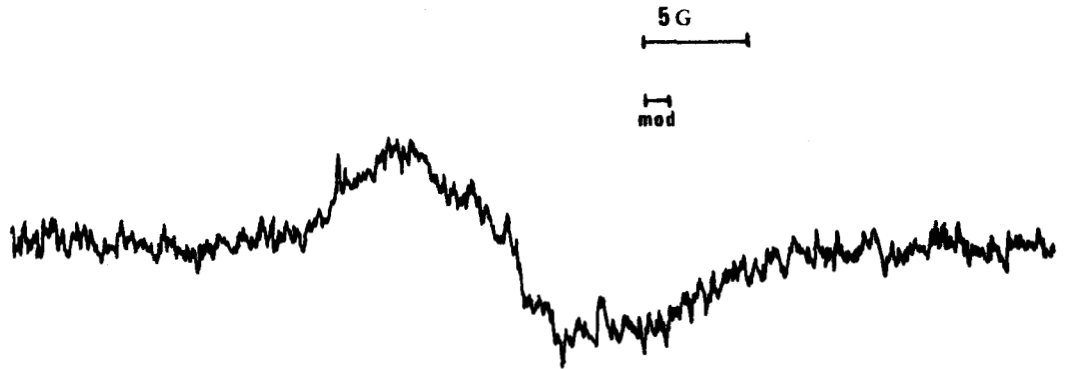


Figure 26 : Signal R.M.N. de KTaWO_6 , H_2O à température ambiante

de signal étroit. A 93 K il n'existe plus que le signal large. Ces éléments nous permettent de proposer dans ce cas une répartition de molécules d'eau et d'atomes de potassium sur les sites $16d$, comme l'ont suggéré DARRIET et coll. (29).

Il est possible que la molécule d'eau soit bloquée sur le site $16d$ par des liaisons H avec les atomes d'oxygène situés en $48f$ ($O_{16d} - O_{48f} = 2,69 \text{ \AA}$) beaucoup plus fortes que dans notre cas ($O_{32e} - O_{48f} \approx 3 \text{ \AA}$) une telle situation justifierait la très faible proportion de signal étroit à température ambiante.

II.5. CONCLUSION

L'étude structurale par diffraction X et R.M.N. montre donc que, si les phases non stoechiométriques isolées adoptent bien la structure pyrochlore, cela ne se fait pas sans quelques traits originaux :

- existence d'une limite supérieure à l'occupation des sites A égale à 75 %
- présence de molécules d'eau sous deux formes, l'une fixe, et l'autre dissociée en OH^- et H^+ .

Chapitre III

DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA PHASE PYROCHLORE DE POTASSIUM

Les données brutes issues de la décomposition thermique de la phase KP ont déjà été mises à profit pour établir sa formule. Une analyse plus fine des points de vue qualitatif et quantitatif a été entreprise pour mettre en évidence les différentes étapes de la pyrolyse et dans l'espoir d'y trouver des informations complémentaires sur les protons. A la différence des pyrochlores hydratés déjà connus, l'élimination des protons s'effectue en même temps qu'une partie du bismuth (V) se réduit ; le chevauchement des réactions n'a pas permis d'interpréter la totalité des phénomènes observés. Cependant, les résultats obtenus apportent certains éléments de réponse qui permettent de mieux cerner la nature de nos bismuthates pentavalents.

III.1. STABILITE THERMIQUE DES BISMUTHATES (V)

Ces derniers sont des composés fortement oxydants, comme nous l'avons rappelé dans l'introduction et, comme dans beaucoup de ces composés, on assiste, au cours de la pyrolyse, à un départ d'oxygène avec passage à un degré d'oxydation moindre. Cependant, les stabilités thermiques sont diverses comme le prouvent les différents modes de préparation des bismuthates connus à ce jour.

C'est ainsi que Na_3BiO_4 (7) et KBiO_3 (9) sont préparés à 600°C , ce dernier sous une pression d'oxygène de 1 à 2 kbar ; que SCHOLDER et coll. (8) préparent les bismuthates de lithium, sodium et baryum par réaction des carbonates ou des nitrates à $800\text{--}900^\circ\text{C}$ sous courant d'oxygène ; que plus récemment, CONFLANT (*) a pu observer des phénomènes d'oxydation au cours de l'étude du système Sr-Bi-O dans la partie riche en SrO. La phase de formule probable $\text{Sr}_3\text{BiO}_{5,5}$ et de structure dérivée de $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, se forme par chauffage à l'air du mélange convenable d'oxyde de bismuth et de carbonate de strontium vers 800°C . Quoiqu'il en soit, il apparaît que les bismuthates (V) préparés par voie sèche sont relativement stables. A l'inverse, le bismuthate commercial $\text{NaBiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, préparé par voie humide se réduit partiellement selon SCHOLDER et STOBBE (10) lors de sa déshydratation.

Nous verrons que la phase KP qui est hydratée a un comportement voisin, qui amène à s'interroger sur le rôle des protons dans le processus de réduction.

(*) communication privée

III.2. METHODES EXPERIMENTALES

Les méthodes d'investigation, en régime dynamique de chauffe, utilisées dans ce travail sont classiques (analyse thermique différentielle, thermogravimétrie, diffraction X à haute température) et ne seront pas décrites.

La chromatographie des gaz de pyrolyse s'est révélée très précieuse pour identifier les gaz émis. Les échantillons sont placés dans des réacteurs en verre pyrex (fig. 27) chauffés par un petit four programmable. Les constituants des gaz sont séparés à 75°C sur une colonne de type Porapak "Q".

Cette installation permet deux modes de travail lors de la montée en température :

- sur un plan qualitatif, le réacteur est balayé toutes les minutes par un courant d'hélium vers le chromatographe. Durant l'analyse, afin de ne pas le laisser sous pression, les gaz sont évacués vers l'atmosphère par un courant d'hélium.
- d'un point de vue quantitatif, et à condition que la masse d'échantillon ne soit pas trop importante (< 300 mg), il est possible de travailler en réacteur fermé. Le contenu du réacteur est alors prélevé périodiquement et soumis à l'analyse.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé dans des conditions identiques à celles utilisées pour l'étude, par décomposition de chlorate de sodium pour l'oxygène, et d'oxalate de calcium monohydraté pour l'eau.

Bien que les incertitudes pesant sur cet étalonnage paraissent importantes les résultats obtenus par cette technique sont en bon accord avec ceux déduits de l'évolution du pouvoir oxydant et de la perte de masse.

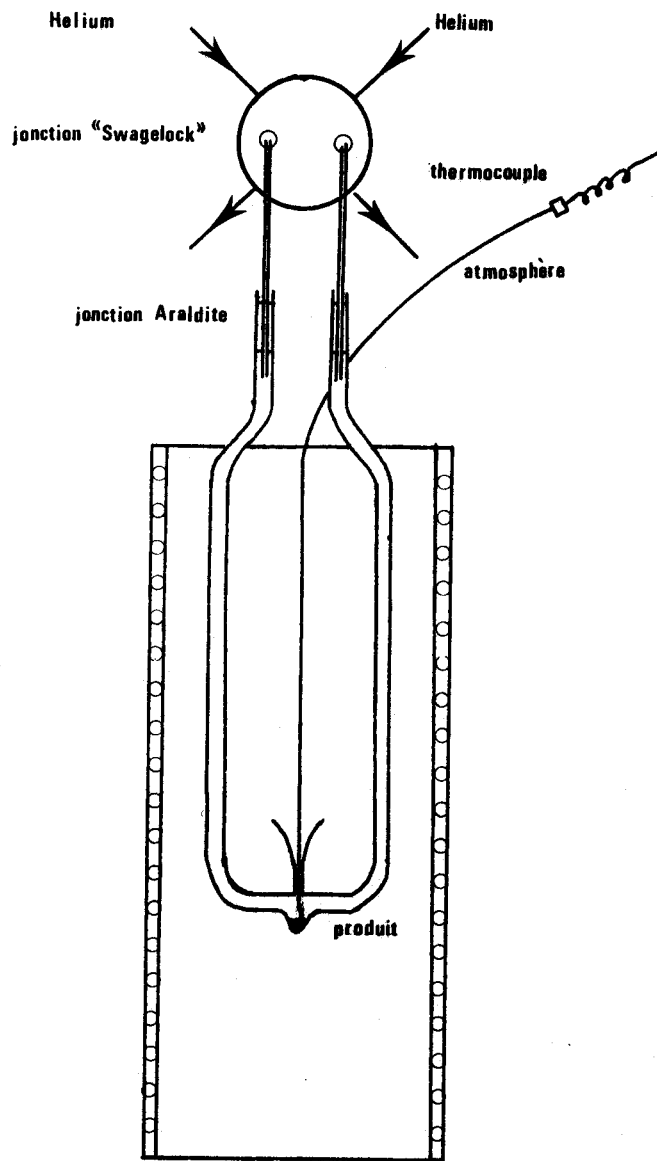


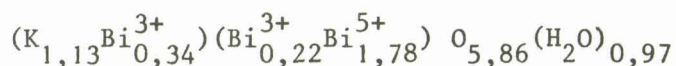
Figure 27 : Cellule d'analyse des gaz par chromatographie



III. RESULTATS

Etant donné la diversité des compositions déjà mentionnée (chap. I) et la complexité des phénomènes enregistrés lors de la pyrolyse des phases KP, plusieurs études ont été effectuées sur différentes phases. Les résultats étant concordants, nous illustrerons ce paragraphe à l'aide de ceux obtenus pour la seule phase KP 56.

Les résultats des analyses permettant de la caractériser sont rassemblés dans le tableau III.1 et conduisent à la formule cristallographique :



| | |
|---|------------|
| Bi ⁵⁺ (10 ⁻³ M/g) | 2,73 |
| Bi ³⁺ (10 ⁻³ M/g) | 0,90 |
| K ⁺ (10 ⁻³ M/g) | 1,73 |
| Perte de masse à 450°C (%) | 7,05 |
| Bilan (%) | 98,9 |
| Masse volumique | 10,971 (1) |
| O chromatographie (%) | 4,7 |
| O calculé (%) | 4,4 |
| H ₂ O chromatographie (%) | 2,7 |
| H ₂ O calculé | 2,70 |

Tableau III.1

Comme nous l'indiquions plus haut, les quantités d'oxygène et d'eau correspondent bien aux quantités calculées à partir du pouvoir oxydant et de la perte de masse. Il est possible d'analyser les résultats en distinguant deux étapes dans la décomposition :

- entre 20°C et 330°C, la décomposition se manifeste par un dégagement d'eau et d'oxygène et corrélativement une perte de masse et de pouvoir oxydant. Malgré cela, la diffraction X indique que la structure demeure de type pyrochlore.
- au delà de 330°C, il n'y a plus évolution de masse et les seuls changements observés sont d'ordre structural et mis en évidence par diffraction X à haute température.

III.3.1. DECOMPOSITION ENTRE 20°C et 330°C

L'analyse chromatographique des gaz émis (fig. 28 a) montre que la présence d'eau est sensible dès 60°C, corroborant ainsi la fragilité du composé déjà remarquée précédemment (chap. I.5.2.). Sa courbe d'évolution présente un épaulement à 160°C et un maximum à 200°C. Elle n'est plus décelée après 260°C. L'oxygène est décelé dès 100°C. Sa courbe d'évolution présente un premier maximum peu important à 160°C puis un épaulement vers 260°C et un maximum très aigu à 320°C, sa présence n'étant plus remarquée à des températures supérieures.

La courbe d'A.T.G. (fig. 28 b) montre qu'il n'y a plus de perte de masse après 340°C. Mis à part le dernier accident qui conduit au terme de la décomposition, les phénomènes sont peu nets en raison des chevauchements observés dans les émissions de gaz.

La même observation peut être faite après examen de la courbe d'A.T.D. (fig. 28 c) : on peut y déceler la présence de deux phénomènes endothermiques dont l'un, très étalé, a un maximum d'intensité vers 200°C et l'autre, de structure plus complexe, se situe dans la zone 300-330°C.

Beaucoup plus simple et plus nette est l'évolution du paramètre de la maille pyrochlore (fig. 28 d) déterminé à partir de mesures faites sur un diagramme de diffraction X en fonction de la température (fig. 29) : jusqu'à 160°C, α augmente légèrement ; à partir de cette température, le phénomène s'accroît brutalement, (entre 160°C et 290°C, le paramètre croît d'environ 0,1 Å). Les deux modes d'évolution sont particulièrement visibles sur le diagramme de la figure 29 où l'on note également que la croissance rapide de α à partir de 160°C s'accompagne d'une diminution de l'intensité de certaines raies, diminution sur laquelle nous reviendrons ultérieurement. Vers 315°C, lorsque ces raies s'estompent, on enregistre un changement radical du spectre X :

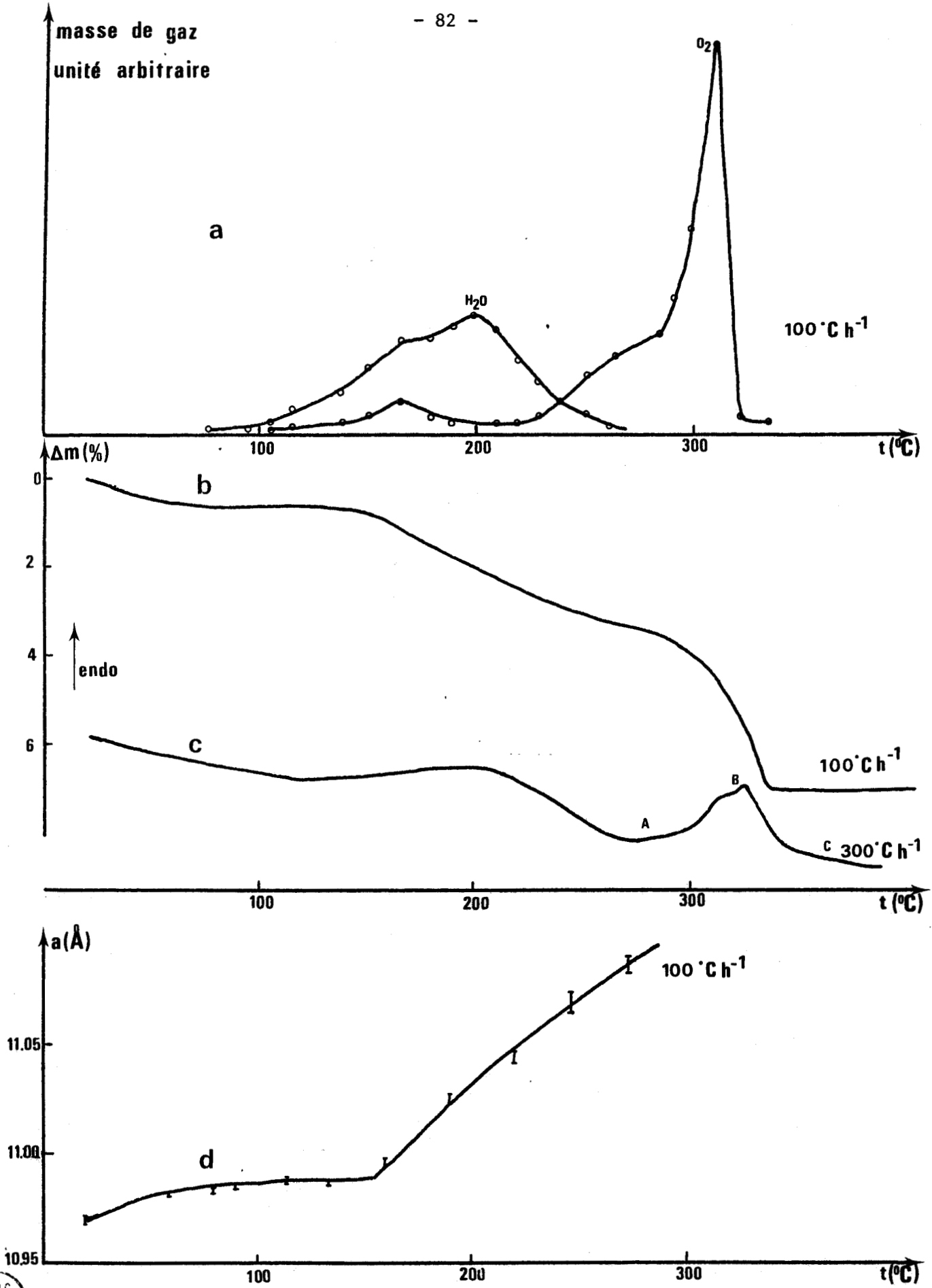


Figure 28 : Décomposition thermique de la phase KP
a) Analyse chromatographique des gaz émis
b) Analyse thermogravimétrique
c) Analyse thermique différentielle
d) Variation du paramètre de la maille pyrochlore



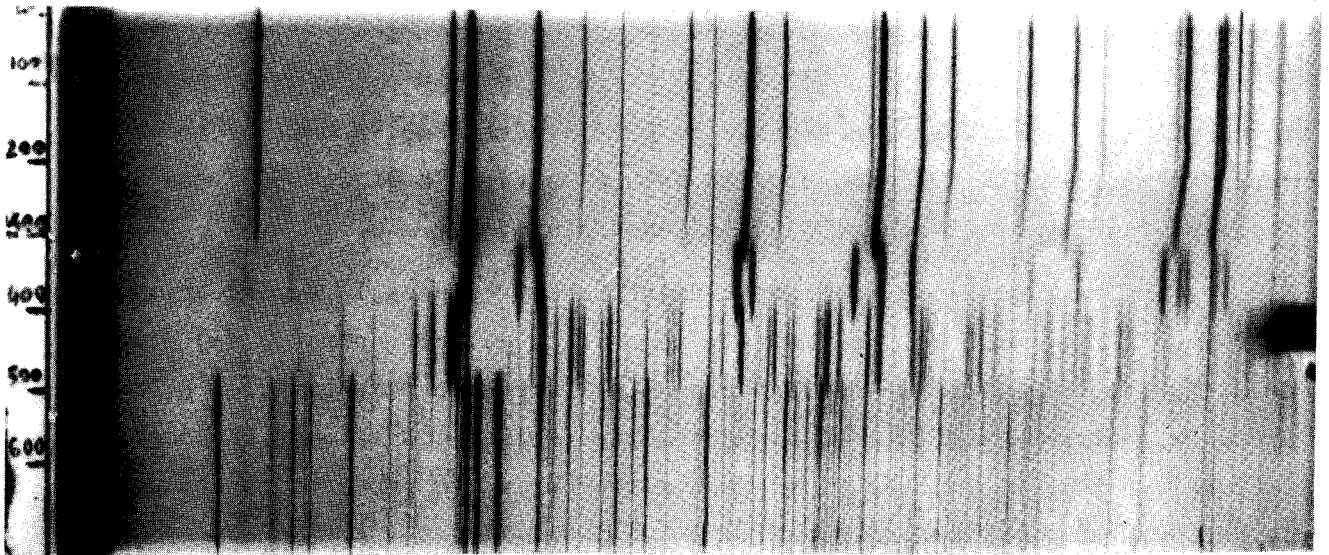


Figure 29 : Diagramme de diffraction X à haute température d'une phase KP pure

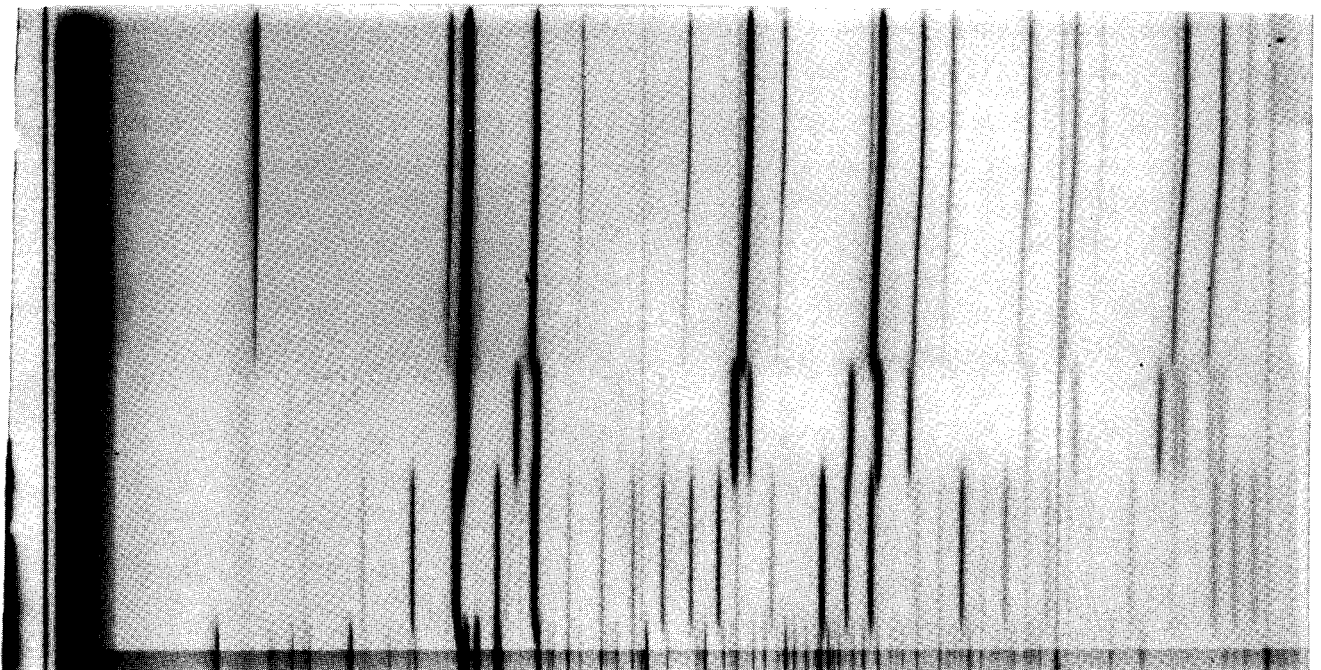


Figure 30 : Diagramme de diffraction X à haute température d'une phase KP contenant du sodium en impureté



l'échantillon est toujours monophasé mais la symétrie de la maille est maintenant quadratique. Il s'agit d'une solution solide de type " β Bi_2O_3 " dont les paramètres évoluent faiblement en fonction de la température.

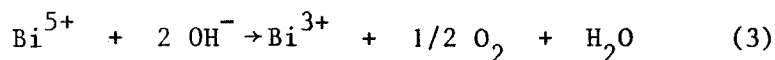
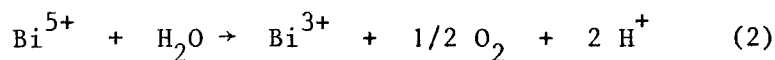
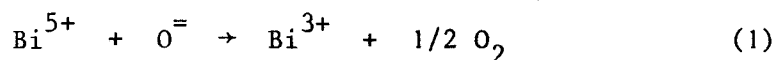
Il est possible que l'épaule B observé dans le second accident endothermique de la courbe 28c soit dû à l'apparition de cette phase : des diagrammes de diffraction X effectués sur des produits trempés en B montrent en effet la présence, outre le pyrochlore, de la solution solide quadratique, accompagné il est vrai, de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{K}_2\text{Bi}_4\text{O}_7$ qui pourraient être des produits de décomposition de cette solution solide.

III.3.2. DECOMPOSITION AU DELA DE 330°C

La phase quadratique ($a = 10,168 (3) \text{ \AA}$, $c = 5,710 (2) \text{ \AA}$ à 340°C) subsiste au delà de la disparition du pouvoir oxydant. Elle se transforme ensuite vers 450°C en un mélange de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ et K_2O difficilement discernable aux Rayons X, ou, lorsque l'échantillon de départ contient des ions Na^+ (voir I.3) en un mélange de K_2O et d'une phase cubique centrée de type $\gamma\text{Bi}_2\text{O}_3$ qui est en réalité une solution solide sillénite $a = 10,317(5) \text{ \AA}$ (fig. 30).

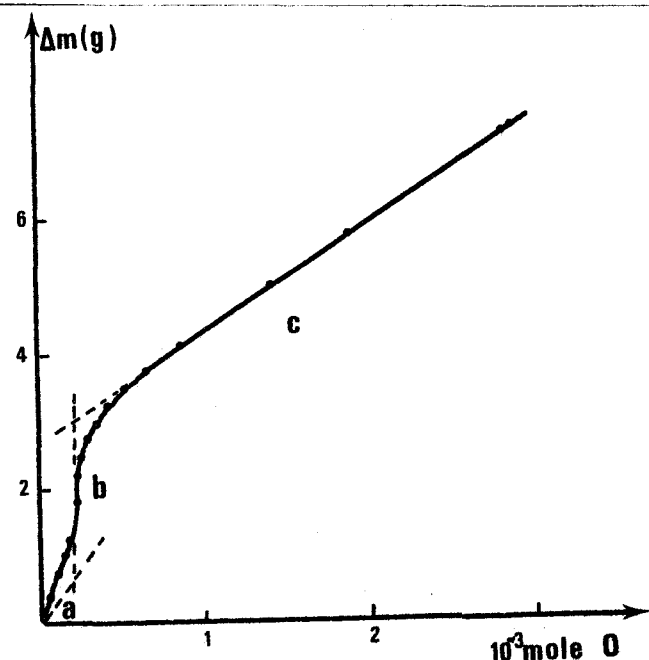
III.4. DISCUSSION

La diminution du pouvoir oxydant sur les phases partiellement décomposées, confirmée par la quantité d'oxygène émise au cours de la pyrolyse, indique que le produit est le siège d'une réaction d'oxydo-réduction interne mettant en jeu, d'une part, les ions Bi^{5+} , d'autre part, des ions oxygène, porteurs ou non de protons, appartenant au sous réseau octaédrique, ou situés dans la position $32 e$. Trois types de réaction peuvent être envisagés :



Enfin, l'eau émise peut provenir d'une simple réaction de déshydratation (4).

Le départ simultané d'eau et d'oxygène, observé dans la première partie des courbes de la figure 28(a) peut être dû, soit à une réaction unique du type (3), soit à une combinaison des quatre réactions. Entre 170 et 240°C, la faiblesse de l'émission de l'oxygène indique que seule une réaction de déshydratation est à envisager.



Enfin, à partir de 250°C, lorsque l'émission d'eau touche à sa fin, c'est une réaction de type (1) qui prévaut. Ceci est exprimé sur la figure 31 où a été portée à partir des résultats des analyses chromatographiques quantitatives, la perte de masse en fonction du nombre de moles d'oxygène dégagé. Les réactions du type (1) et (2) sont figurées en pointillés par une droite de pente 16 g/mole d'oxygène émis, la réaction (3)

Figure 31 : Interprétation des résultats de chromatographie

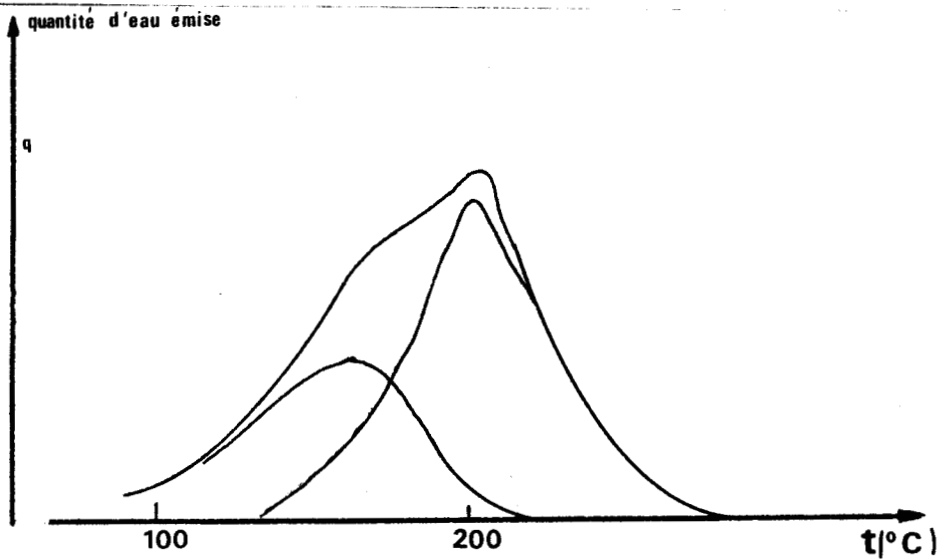


Figure 32 : Essai d'interprétation du départ d'eau

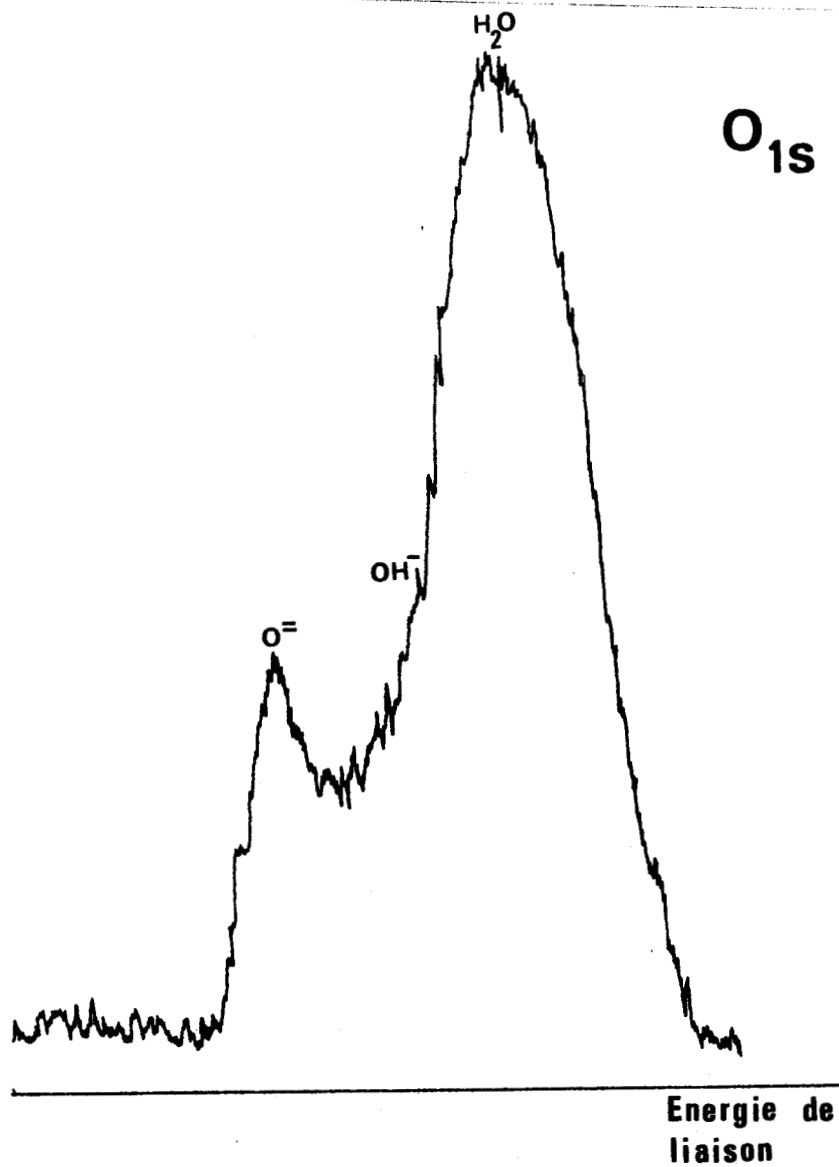


Figure 33 : Spectre E.S.C.A. du pyrochlore KP

par une droite de pente 34 g/mole et la réaction de déshydratation sans perte de pouvoir oxydant par une droite de pente infinie. L'allure de la courbe expérimentale montre que dans la première partie a ($t < 160^{\circ}\text{C}$) aux réactions 1 et 2 et/ou 3 se superpose la réaction de déshydratation ; que cette dernière prévaut effectivement dans la partie b ($170 < t < 240^{\circ}\text{C}$) et qu'enfin, dans la partie c, la pente est bien celle que l'on attend d'une réaction du type (1).

L'étude R.M.N. qui a fait l'objet du chapitre précédent a montré que les résultats étaient compatibles avec un modèle où une partie des molécules d'eau était pratiquement dissociées. L'allure des courbes 28(a) et 31, dans leur première partie, renforce les présomptions en faveur de ce modèle, dans la mesure où elles peuvent traduire la présence de groupement OH par le biais de leur dégradation. De ce point de vue, la présence simultanée d'un maximum d'émission d'oxygène et d'un épaulement sur la courbe d'émission d'eau nous paraît un élément décisif en faveur de cette hypothèse. Il n'est pas possible de comparer la proportion d'eau dissociée mise en évidence par R.M.N. à température ambiante et la quantité d'oxygène dégagé au cours de la première émission : la dissociation est une réaction équilibrée et il est difficile de prévoir l'évolution de cet équilibre en fonction de la température (soit il régresse en raison de la réaction de déshydratation qui l'accompagne, soit il progresse par suite de la consommation de groupements OH).

D'autre part, il paraît peu probable que la totalité d'oxygène provienne uniquement d'une réaction de type (1) : de la même façon que la courbe d'émission d'eau peut être "déconvoluée" en deux courbes suivant le schéma de la figure 32, celle relative à l'oxygène résulte vraisemblablement de la superposition d'une première émission limitée correspondant à l'oxydation des OH et d'une deuxième, beaucoup plus lente, qui commencerait à se manifester vers 160°C , c'est-à-dire, à la température de la transition observée sur l'évolution du paramètre en fonction de la température.

Un dernier élément vient conforter cette opinion : un examen par spectroscopie E.S.C.A. a été pratiqué sur un échantillon non décomposé. Le spectre obtenu (figure 33) à 200 K montre que la raie correspondant à O_{1s} est nettement dédoublée : le premier signal est la réponse des ions O^{\ominus} et le second celle des molécules d'eau. Il apparaît sur le flanc de ce dernier, un épaulement qui pourrait traduire la présence d'ions OH^{\ominus} dans l'échantillon étudié.

Il peut être intéressant de souligner qu'au cours de l'évolution ultérieure de la pyrolyse, la phase quadratique se forme avant la fin du dégagement d'oxygène, sans qu'il soit possible de préciser la température, en raison de la brutalité de ce dernier. Cette remarque est en accord avec les observations de GATTOW et SCHUTZE (84) sur la présence de la variété $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ quadratique dans les phases $\text{BiO}_{1,5+x}$, x variant de 0 à 0,25 sans que pour autant le produit manifeste un pouvoir oxydant. Ces auteurs ne précisent pas le système de compensation électrique qui permet à la structure fluorine lacunaire $\text{Bi}_2\text{O}_3 \square$ d'évoluer vers $\text{Bi}_2\text{O}_{3,5} \square_{0,5}$.

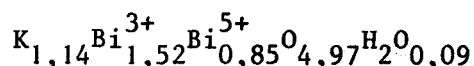
III.5. EVOLUTION STRUCTURALE DE LA PHASE PYROCHLORE

Nous avons signalé précédemment deux faits, intéressants du point de vue structural, observés au cours de la décomposition thermique du pyrochlore: l'augmentation importante du paramètre de la maille à partir de 160°C et la diminution concomitante de l'intensité de certaines raies. L'interprétation de ce dernier phénomène nécessitait une approche quantitative de la structure, qui a été entreprise sur une phase partiellement décomposée.

III.5.1. PREPARATION - FORMULE

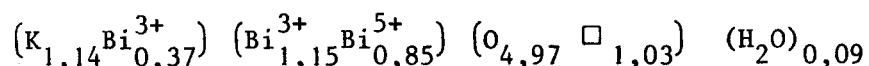
Elle est obtenue par chauffage, à 240°C pendant trois heures, sous courant d'azote désoxygéné et desséché du pyrochlore KP 41 qui a fait l'objet de l'étude structurale décrite au chapitre III.2.2. et de formule brute $K_{1,14}Bi^{3+}_{0,64}Bi^{5+}_{1,73}O_{5,86}(H_2O)_{0,95}$. Le résidu est de couleur brune et homogène, comme en témoigne le spectre de poudre dont les raies sont un peu plus larges que celles du pyrochlore de départ (0,5° au lieu de 0,3° à $2\theta \approx 80^\circ$). Le paramètre déduit de leurs positions s'affine à la valeur $a = 11,001 \text{ \AA}$ nettement supérieure à celle du paramètre de KP 41. La comparaison avec les valeurs utilisées dans la figure 28 d n'est pas possible puisque les mesures n'ont pas été faites, dans ce dernier cas, sur des produits trempés. Néanmoins, une étude par diffraction X en fonction de la température met en évidence l'absence d'accident dans l'évolution du paramètre, indiquant que le produit est représentatif des phases situées au delà de 160°C.

L'analyse et la mesure de la masse volumique ($6,1(1) \text{ g cm}^{-3}$) conduisent à lui attribuer la formule brute :



La somme des anions est voisine de 5 indiquant que le réseau octaédrique est devenu lacunaire à la suite de la réaction d'oxydation.

Si l'on admet que les ions Bi^{3+} résultant de la réduction de Bi^{5+} restent dans les sites $16 d$ octaédriques, on peut proposer la formule cristallographique suivante :



III.5.2. ETUDE STRUCTURALE

L'affinement de cette hypothèse a été entrepris à l'aide des intensités de 27 réflexions correspondant à 48 plans $h k l$, mesurées selon la méthode décrite dans le § II.1.1. Les résultats rassemblés dans le tableau (III.2) montrent que :

- compte tenu des travaux antérieurs et de la taille du site qu'ils occupent, les coefficients de température des cations placés en $16c$ et $16d$ sont respectivement trop élevé et trop bas ;
- le facteur de reliabilité général $R_g = (\sum |I_{OBS} - I_{CAL}| / \sum I_{OBS}) = 0,121$, est élevé ; un examen attentif des intensités observées et calculées (tableau III.3) montre que, pour les réflexions possédant des indices h, k, l pairs, l'accord est bon ($R_p = 0,066$) contrairement aux réflexions possédant des indices impairs ($R_i = 0,492$). D'autre part, dans ce dernier cas, les intensités calculées sont nettement surestimées (tableau III-3. Colonne I_{CAL_a})

| | % lac | B_{16c} | $x_{16d.32e}$ | $B_{16d.32e}$ | x_{48f} | B_{48f} | R_g | R_i | R_p |
|---|-------|-----------|---------------|---------------|-----------|-----------|-------|-------|-------|
| a | 0 | 1,5(2) | 0,5 | 0,1(5) | 0,323(8) | 1,8(32) | 0,121 | 0,492 | 0,066 |
| b | 18 | 0,8(1) | 0,5 | 2,9(4) | 0,321(5) | 1,2(19) | 0,077 | 0,207 | 0,052 |
| c | 16 | 0,89(8) | 0,487(1) | 1,0(6) | 0,323(5) | 2,3(18) | 0,067 | 0,067 | 0,066 |

Tableau III.2

Les contributions aux facteurs de structure des ions métalliques des sites $16c$ et $16d$ s'additionnent dans le cas des réflexions paires et se retranchent dans le cas des réflexions impaires ; en l'absence de réflexions supplémentaires indiquant un déplacement des ions hors de leurs sites, un meilleur accord ne peut être obtenu qu'en atténuant la différence des contenus électroniques des deux sites. La diminution de la masse volumique montrant que le nombre total de cations par maille n'a pas augmenté, cette atténuation peut donc être réalisée au moyen de deux réarrangements structuraux :

| H K L | MUL | I _{OBS} | I _{CAL_a} | I _{CAL_b} | H K L | MUL | I _{OBS} | I _{CAL_a} | I _{CAL_b} |
|--------|-----|------------------|------------------------------|------------------------------|---------|-----|------------------|------------------------------|------------------------------|
| 3 1 1} | 24 | 206,60 | 235,52 | 226,59 | 9 3 3} | 24 | 33,91 | 25,40 | 31,83 |
| 2 2 2} | 8 | | | | 7 7 1} | 24 | | | |
| 4 0 0} | 6 | 100,00 | 103,49 | 111,54 | 7 5 5} | 24 | 0,00 | - | 0,00 |
| 3 3 1} | 24 | 3,40 | 21,28 | 5,75 | 10 0 0} | 6 | | | |
| 4 2 0} | 24 | 0,00 | - | 0,00 | 8 6 0} | 24 | 0,00 | - | 2,35 |
| 4 2 2} | 24 | 0,00 | - | 3,03 | 10 2 0} | 24 | | | |
| 5 1 1} | 24 | 14,56 | 34,77 | 12,40 | 8 6 2} | 48 | 229,14 | 247,32 | 230,49 |
| 3 3 3} | 8 | | | | 9 5 1} | 48 | | | |
| 4 4 0} | 12 | 263,90 | 241,89 | 254,98 | 7 7 3} | 24 | 0,00 | - | 1,19 |
| 6 0 0} | 6 | 0,00 | - | 0,51 | 10 2 2} | 24 | | | |
| 4 4 2} | 24 | 36,11 | 57,30 | 34,85 | 6 6 8} | 8 | 36,54 | 15,58 | 17,43 |
| 5 3 1} | 48 | | | | 9 5 3} | 48 | | | |
| 6 2 0} | 24 | 0,00 | - | 0,00 | 10 4 0} | 24 | 0,00 | - | 1,19 |
| 5 3 3} | 24 | 390,80 | 377,74 | 386,24 | 8 6 4} | 48 | | | |
| 6 2 2} | 24 | | | | 11 1 1} | 24 | 11,46 | 12,24 | 18,88 |
| 4 4 4} | 8 | 110,45 | 103,44 | 108,24 | 7 7 5} | 24 | 61,36 | 66,31 | 63,96 |
| 7 1 1} | 24 | 28,82 | 50,48 | 28,88 | 8 8 0} | 12 | | | |
| 5 5 1} | 24 | 0,00 | - | 0,00 | 11 3 1} | 48 | 43,11 | 30,42 | 42,44 |
| 6 4 0} | 24 | | | | 9 7 1} | 48 | | | |
| 7 3 1} | 48 | 33,53 | 57,64 | 36,34 | 9 5 5} | 24 | 0,00 | - | 2,40 |
| 5 5 3} | 24 | | | | 10 4 4} | 24 | | | |
| 8 0 0} | 6 | 56,70 | 73,96 | 75,29 | 8 8 2} | 24 | 0,00 | - | 1,00 |
| 7 3 3} | 24 | 0,00 | - | 1,98 | 8 6 6} | 24 | | | |
| 8 2 0} | 24 | 0,00 | - | 0,27 | 10 6 0} | 24 | 255,59 | 267,18 | 169,64 |
| 6 4 4} | 24 | | | | 11 3 3} | 24 | | | |
| 8 2 2} | 24 | 0,00 | - | 4,14 | 9 7 3} | 48 | 164,94 | 157,15 | 148,38 |
| 6 6 0} | 12 | | | | 10 6 2} | 48 | | | |
| 7 5 1} | 48 | 288,86 | 260,78 | 265,44 | 12 0 0} | 6 | 28,61 | 13,13 | 28,70 |
| 5 5 5} | 8 | | | | 8 8 4} | 24 | | | |
| 6 6 2} | 24 | 224,04 | 218,27 | 220,45 | 11 5 1} | 48 | 0,00 | - | 0,00 |
| 8 4 0} | 24 | | | | 7 7 7} | 8 | | | |
| 7 5 3} | 48 | 41,44 | 34,52 | 33,26 | 12 2 0} | 24 | 0,00 | - | 6,04 |
| 9 1 1} | 24 | | | | 12 2 2} | 24 | | | |
| 8 4 2} | 48 | 0,00 | - | 2,01 | 10 6 4} | 48 | 30,81 | - | 36,76 |
| 6 6 4} | 24 | 0,00 | - | 0,36 | 11 5 3} | 48 | | | |
| 9 8 1} | 48 | 21,96 | 21,96 | 24,97 | 9 7 5} | 48 | 87,29 | - | 97,92 |
| 8 4 4} | 24 | 176,92 | 185,40 | 184,21 | 12,40} | 24 | | | |

Tableau III.3.



- échange des ions K^+ et Bi^{3+} entre les sites $16c$ et $16d$; la taille de l'ion K^+ rend peu vraisemblable l'occupation, par celui-ci, des sites octaédriques libérés par les ions Bi^{3+} ;
- transfert de cations des sites $16c$ octaédriques vers les positions $16d$ lacunaires, avec création correspondante de lacunes $16c$. Ces migrations sont facilitées par la disparition des H_2O_{32e} , disparition qui, par ailleurs, ne limite plus l'occupation des sites $16d$. Dans cette hypothèse, ce sont vraisemblablement les ions Bi^{3+} qui migrent plutôt que les ions Bi^{5+} en raison de leur structure électronique (présence d'une paire inerte) et de leur faible charge (la stabilité du réseau B_2X_6 est moins affectée).

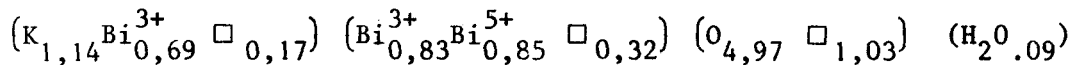
L'affinement a été repris dans cette dernière hypothèse en faisant varier par pas la quantité de Bi^{3+} transférée des sites $16c$ vers les sites $16d$; un affinement simultané du facteur d'échelle, du taux d'occupation du site $16d$ ainsi que du facteur de température des ions occupant ces sites n'a pu être réalisé en raison d'une corrélation trop importante entre ces paramètres : ils ont donc été affinés séparément. Les facteurs R_g , R_p et R_i sont minimums pour un taux de lacunes en $16d$ égal à $\sigma = 18\%$; les valeurs des paramètres affinés sont répertoriés dans le tableau III.2 b.

Les facteurs d'agitation thermique des ions $16c$ et $48f$ sont raisonnables mais celui du cation situé en $16d$ est élevé. Seul paramètre affuable pour ce site, sa valeur peut traduire une agitation thermique importante mais aussi un déplacement du cation hors du site $16d$ vers les sites $32e$ devenus vacants. L'affinement a donc été repris en plaçant les cations K^+ et Bi^{3+} dans un site $32e$ proche de $16c$. Le facteur de reliabilité présente alors un minimum égal à $R = 0,067$ pour un taux de lacunes en $16d$ égal à 16% (tableau III.3 b). Cette fois, l'accord est meilleur pour les réflexions impaires (tableau III.3b). Les valeurs des paramètres affinés (tableau III.2 c) sont satisfaisantes, bien que les déviations standard obtenues pour les coefficients d'agitation thermique soient fortes comme c'est souvent le cas dans les affinements de données issues d'un diagramme de poudre. Le paramètre x de l'anion $48f$ est pratiquement le même que celui du produit initial ; celui des cations $32e$ s'écartant peu de la valeur $1/2$, les distances interatomiques calculées ont peu varié :

$$Bi_{16d}^{-O_{48f}} : 2,10 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad (K, Bi)_{16c}^{-O_{48f}} : 2,72 (x 3) \quad \text{et} \quad 2,80 (x 3) \text{ \AA}$$

La comparaison des coefficients B avec ceux obtenus pour le produit initial est intéressante ; on note une augmentation sensible de B octaédrique qui est multiplié par 10, en accord avec l'apparition d'un caractère lacunaire dans le site 16 c. A l'inverse, le coefficient de température du site 16 d est divisé par deux, en raison vraisemblablement de la diminution du nombre de lacunes de cette position.

La formule cristallographique peut alors s'écrire :



III.5.3. DISCUSSION

L'étude structurale d'une phase suffisamment décomposée pour que le réseau oxygéné octaédrique ait été atteint met donc en évidence un phénomène qui, à notre connaissance, n'avait jamais été signalé dans des cas analogues : la phase obtenue diffère de la phase de départ, non seulement par la présence de lacunes anioniques, mais également par le transfert d'une partie des cations vers les sites A.

Ce transfert s'effectue de manière continue comme en témoigne l'évolution progressive de l'intensité des raies impaires depuis 160°C. C'est donc à cette température qu'il faut situer le début de la migration, qui est due selon toute vraisemblance, à l'apparition des premières lacunes au sein du réseau oxygéné octaédrique.

Des tentatives ont été effectuées pour vérifier cette hypothèse : nous avons essayé d'établir la formule cristallographique de produits ayant été décomposés dans l'enceinte de la chambre de diffraction X, l'échantillon ayant été déposé à proximité de la grille et la décomposition suivie sur le spectre ; les essais n'ont pas été probants, sans doute en raison des différences considérables de masses de produit utilisées dans les deux expériences. L'hypothèse paraît néanmoins raisonnable, d'autant qu'à la même température se produit l'accélération de l'augmentation du paramètre a de la maille (fig. 28 d),

Ce dernier point distingue d'ailleurs nos composés des pyrochlores plus "classiques" où la déshydratation se traduit par une diminution sensible de a

qui est de l'ordre de 1,5 % dans $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (92). L'élimination d'eau a été suivie en fonction de la température sur $\text{K}_{1+x}(\text{Ta}_{1+x}\text{W}_{1-x})\text{O}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ par GRINS et coll. (102) : ils observent une décroissance de α liée au départ d'eau, puis, une fois le composé anhydre, une croissance due à la dilatation thermique.

Dans notre cas, la décroissance initiale pourrait être masquée par les premiers effets de la réaction d'oxydo-réduction mais il semble peu probable que la deuxième partie de la courbe 28 d soit due uniquement à la dilatation thermique.

Afin de le vérifier, le coefficient d'expansion a été estimé de la manière suivante, à l'aide de la chambre haute température : le paramètre est mesuré à $T = 20^\circ\text{C}$, puis l'échantillon est décomposé (100°C h^{-1}) jusqu'à la température choisie où α est de nouveau mesuré. Une troisième mesure est effectuée à $T = 20^\circ\text{C}$ après refroidissement rapide, afin d'éviter la poursuite de la décomposition.

Les résultats (tableau III.4) montrent que l'ordre de grandeur de α est pratiquement constant et voisin de $10^{-4} \text{ \AA}^\circ\text{C}^{-1}$ entre 20 et 300°C . Une telle

| T ($^\circ\text{C}$) | 120 | 173 | 207 | 300 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| α départ | 10,968 | 10,959 | 10,966 | 10,961 |
| α à T° | 10,980 | 11,017 | 11,022 | 11,047 |
| α à 20°C après trempe | 10,974 | 10,976 | 10,997 | 11,017 |
| α ($\text{Å}^\circ\text{C}^{-1}$) | $0,6 \cdot 10^{-4}$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $1,1 \cdot 10^{-4}$ |

tableau III.4

valeur implique une croissance de α de 0,02 à 0,03 Å° entre 160 et 300°C bien inférieure à celle qui est observée ($\approx 0,1 \text{ Å}^\circ$). Une deuxième cause doit être invoquée pour justifier cette augmentation : ce pourrait être la réduction "in situ" des ions Bi^{5+} en Bi^{3+} qui accroît le rayon moyen des cations octaédriques, mais

les conséquences d'un tel phénomène se manifesteraient avant 160°C. Il peut encore s'agir d'un effet dû à la migration mise en évidence précédemment ou encore d'une sorte de relaxation du réseau au moment de l'apparition de lacunes dans le réseau oxygéné octaédrique. Les deux raisons sont sans doute à invoquer avec un effet prépondérant de la seconde.

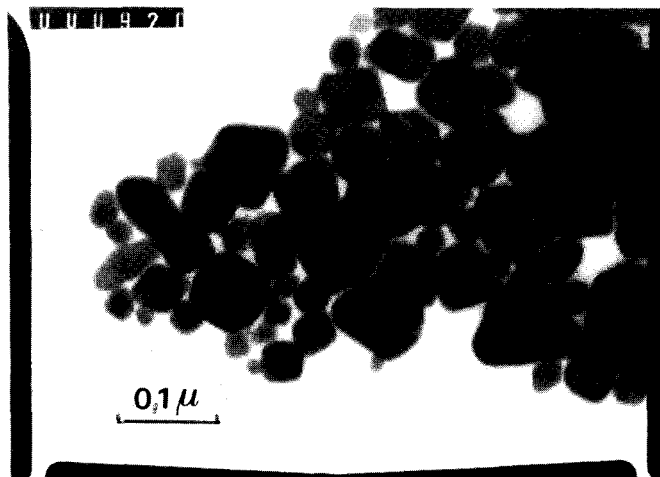
On peut se demander si le maintien de la structure pyrochlore est une conséquence de la migration. Nous avons effectué un calcul de l'énergie du réseau en utilisant le programme mis au point par PANNETIER (32). Il montre que le modèle obtenu à l'issue de l'étude structurale est moins stable ($E = - 5365 \text{ kcal.mole}^{-1}$) que si les cations étaient restés à leur place primitive ($E = - 5921 \text{ kcal. mole}^{-1}$).

Cependant, un tel calcul, basé sur des hypothèses purement électrostatiques ignore le fait que plus de 60 % du bismuth se trouve à l'état 3^+ : les liaisons qu'il échange avec les anions ont alors un caractère nettement covalent qui ne peut être pris en compte, et qui se trouve sans doute renforcé par la migrations des ions Bi^{3+} dans les sites $16 d$. Comme l'ont proposé LONGO et coll. (50) pour $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$, on peut ainsi invoquer, pour expliquer ce désaccord avec les calculs électrostatiques, l'existence d'un "trapping" en $8 b$ des électrons $6 s^2$ de ces ions Bi^{3+} . L'accroissement de leur nombre serait alors un élément déterminant de la stabilité de la structure pyrochlore. Quoiqu'il en soit, l'évolution du réseau anionique appelle quelques remarques. La formule proposée en fin d'affinement montre que les lacunes anioniques $48 f$ sont environ trois fois plus nombreuses que les lacunes cationiques $16 c$. Compte tenu du fait que les estimations sont issues de sources indépendantes (analyse chimique et étude structurale), un tel rapport n'est sans doute pas sans signification. Néanmoins, afin de vérifier qu'il ne doit rien au hasard, deux autres pyrochlores partiellement décomposés ont été étudiés selon le même procédé. Les résultats des trois études sont rassemblés dans le tableau (IV.5) ; l'examen des valeurs obtenues montre que, malgré l'écart observé sur le composé B (dû selon toute vraisemblance à une mauvaise estimation de la perte de masse), le rapport des nombres de lacunes n'est, sans doute pas fortuit. L'existence d'un tel rapport pourrait se justifier par l'apparition, au moins au niveau local, de phénomènes de cisaillement aboutissant à l'élimination, par oxydation, de trois anions appartenant à un même octaèdre et à l'expulsion de l'ion central de cet octaèdre vers le site $16 d$ le plus proche.

| | % lacunes | $x_{16d,32e}$ | $B_{16d,32e}$ | B_{16c} | x_{48f} | B_{48f} | R_g | $\square_{16c}/\square_{48f}$ |
|---|--------------|---------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-------|-------------------------------|
| A | 13,5 | 0,5 (16d) | 2,9 (3) | 0,5 (1) | 0,321 (7) | 3 (3) | 0,067 | 0,34 |
| B | 10 | 0,487 (1) | 0,9 (4) | 0,7 (5) | 0,317 (3) | 1,8 (9) | 0,056 | 0,22 |
| C | 16 | 0,487 (1) | 1,0 (6) | 0,89 (8) | 0,323 (5) | 2,3 (2) | 0,066 | 0,31 |

Tableau III.5

Une étude par microscopie électronique à haute résolution a été entreprise pour tenter de mettre en évidence ces phénomènes ; elle n'a malheureusement pu être menée à bien, car l'échantillon micro-cristallin (photo) se dégrade immédiatement sous l'impact du faisceau électronique.



La décomposition thermique de la phase pyrochlore de potassium semble donc se faire en plusieurs étapes qui se chevauchent :

- une oxydo-réduction interne entre ions Bi^{5+} et OH^-
- une déshydratation
- une oxydo-réduction interne mettant en jeu des ions Bi^{5+} et $\text{O}^=$.

La migration de cations de sites B vers les sites A avec création de lacunes dans le réseau octaédrique, mise en évidence lors de l'étude d'un produit partiellement décomposé, est originale car, jusqu'alors, il était généralement établi que le squelette B_2X_6 devait rester complet pour assurer la stabilité des phases pyrochlore. L'apparition d'un désordre au niveau cationique est, d'autre part, corroboré par la transformation pyrochlore $\rightleftharpoons \beta \text{Bi}_2\text{O}_3$; dans cette dernière phase, les cations étant désordonnés.

Chapitre IV

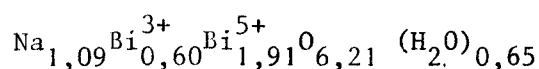
ETUDE COMPARATIVE DE LA PHASE
PYROCHLORE DE SODIUM



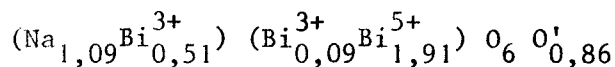
La préparation de la phase pyrochlore de sodium (NaP) a été évoquée précédemment (Chap. I). Son étude a été effectuée suivant les techniques utilisées pour le pyrochlore de potassium (KP), afin de mettre en évidence les similitudes et les différences entre les deux phases.

IV.1. ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION X

Le composé étudié (NaP4) possède les caractéristiques qui sont rassemblées dans le tableau (IV.1). Elles conduisent à la formule brute :



et à la formule cristallographique :



en reprenant les hypothèses formulées au § II.3.2.

| Na^+ 10^{-3} M/g | Bi_T 10^{-3} M/g | Bi^{5+} 10^{-3} M/g | Perte de masse à 450°C(%) | Bilan (%) | ρ (g.cm ⁻³) | a (Å) |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
| 1,62 ₄ | 3,75 ₁ | 2,85 ₁ | 6,32 | 98,7 | 7,03 | 10,817(1) |

Tableau IV.1

L'affinement des intensités du spectre de poudre (30 réflexions pour 51 plans) fournit les résultats consignés dans le tableau IV.2.

Hypothèse a

Hypothèse b

| | x | y | z | B | x | y | z | B |
|---|----------|-------|-------|--------|----------|----------|----------|--------|
| $16e$ ($\text{Bi}^{3+}, \text{Bi}^{5+}$) | 0 | 0 | 0 | 0,6(5) | 0 | 0 | 0 | 0,6(5) |
| $16d$ ou $32e$ ($\text{Bi}^{3+}, \text{Na}$) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 2,1(2) | 0,510(3) | 0,510(3) | 0,510(3) | 1,0(4) |
| $48f$ 0 | 0,323(3) | 0,125 | 0,125 | < 0 | 0,324(2) | 0,125 | 0,125 | < 0 |
| $8b$ 0' | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 2 | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 2 |
| R | 0,048 | | | | 0,041 | | | |

Tableau IV.2

Les intensités calculées sur la base du modèle IV.2.a sont répertoriées dans le tableau IV.3.

Les résultats ne diffèrent pas sensiblement de ceux obtenus précédemment. En particulier, l'introduction de sodium dans les sites octaédriques n'entraîne aucune amélioration de R : malgré un rayon ionique beaucoup plus compatible avec une telle coordination, il se confirme que la charge est bien l'élément déterminant dans la répartition cationique. Cependant, à la différence de l'étude précédente, le déplacement des anions 0' de $8b$ vers $32e$ ne provoque pas la diminution de R ; par contre, le déplacement des cations $16d$ ($\text{Bi}^{3+}, \text{Na}^+$) vers $32e$ conduit à un abaissement significatif de R et aux paramètres du tableau (IV.2.b). Le coefficient B de $048f$, déjà négatif précédemment (IV.2.a), le demeure. Des cycles d'affinement effectués en maintenant sa valeur à 2 \AA^2 ne fournissent pas de résultats sensiblement différents. Les distances $32e - 8b$ obtenues dans ce dernier modèle

| h | k | l | Mul. | I _{OBS} | I _{CAL} | h | k | l | Mul. | I _{OBS} | I _{CAL} |
|---|---|----|------|------------------|------------------|----|---|----|------|------------------|------------------|
| 4 | 0 | 0 | 6 | 21,2 | 22,7 | 8 | 4 | 4 | 24 | 49,2 | 50,3 |
| 3 | 3 | 1 | 24 | 3,8 | 5,0 | 9 | 3 | 3} | 24 | | |
| 4 | 2 | 2 | 24 | 0,8 | 0,5 | 7 | 7 | 1} | 24 | | |
| 5 | 1 | 1} | 24 | | | 7 | 5 | 5} | 24 | 13,0 | 14,0 |
| 3 | 3 | 3} | 8 | 11,0 | 10,2 | 9 | 5 | 1} | 48 | | |
| 4 | 4 | 0 | 12 | 64,8 | 62,3 | 7 | 7 | 3} | 24 | | |
| 5 | 3 | 1 | 48 | 17,8 | 17,5 | 10 | 2 | 2} | 24 | | |
| 6 | 2 | 0 | 24 | 4,4 | 0,1 | 6 | 6 | 6} | 8 | 71,6 | 71,4 |
| 5 | 3 | 3} | 24 | | | 9 | 5 | 3 | 48 | 9,3 | 9,0 |
| 6 | 2 | 2} | 24 | 100,0 | 97,7 | 11 | 1 | 1} | 24 | | |
| 4 | 4 | 4 | 8 | 26,0 | 25,1 | 7 | 7 | 5} | 24 | 9,2 | 9,0 |
| 7 | 1 | 1} | 24 | | | 8 | 8 | 0 | 12 | 19,3 | 18,4 |
| 5 | 5 | 1} | 24 | 15,7 | 16,1 | 11 | 3 | 1} | 48 | | |
| 7 | 3 | 1} | 48 | | | 9 | 7 | 1} | 48 | | |
| 5 | 5 | 3} | 24 | 20,1 | 22,2 | 9 | 5 | 5} | 24 | 23,7 | 20,3 |
| 8 | 0 | 0 | 6 | 18,0 | 19,5 | 10 | 6 | 2} | 48 | | |
| 7 | 3 | 3 | 24 | 2,8 | 2,7 | 9 | 7 | 3} | 48 | | |
| 8 | 2 | 2} | 24 | | | 11 | 3 | 3} | 24 | 85,1 | 82,9 |
| 6 | 6 | 0} | 12 | 2,1 | 0,9 | 12 | 0 | 0} | 6 | | |
| 7 | 5 | 1} | 48 | | | 8 | 8 | 4} | 24 | 46,7 | 42,8 |
| 5 | 5 | 5} | 8 | | | 11 | 5 | 1} | | | |
| 6 | 6 | 2} | 24 | 71,7 | 74,2 | 7 | 7 | 7} | 8 | 11,7 | 10,6 |
| 8 | 4 | 0 | 24 | 53,0 | 55,8 | 11 | 5 | 3} | 48 | | |
| 7 | 5 | 3} | 48 | | | 9 | 7 | 5} | 48 | 15,1 | 15,4 |
| 9 | 1 | 1} | 24 | 15,8 | 15,9 | 12 | 4 | 0 | 24 | 29,8 | 30,2 |
| 9 | 3 | 1 | 48 | 11,0 | 11,7 | | | | | | |

Tableau IV.3



(2,53 et 2,15 Å) ne sont cependant pas compatibles avec la présence de sodium dans le site $32 e$. Il est possible d'imaginer que Na est situé en $16 d$ (hypothèse IV.2.a) conduisant à des distances $16 d - 8 b$ de 2,34 Å et que Bi^{3+} occupe un site $32 e$ voisin (hyp.IV.2.b). Du point de vue diffraction, la faible contribution du sodium ne permet pas de mettre en évidence les différences de situation.

Enfin, la présence de Na n'interdit pas l'occupation du site $16 d$ à plus de 75 % comme dans le cas du potassium : la formule cristallographique de NaP_4 montre que c'est effectivement le cas, mais cela n'a pas été toujours vérifié sur les quelques phases analysées (cf. annexe II).

La distance cation octaédrique - oxygène $48 f$ est plus courte que dans les phases KP (2,07 au lieu de 2,11 Å), en raison peut être de la plus grande proportion de Bi^{5+} dans le site $16 a$.

V.2. ETUDE PAR R.M.N. de ^1H

L'étude par R.M.N. large bande confirme l'analogie entre les deux phases :

- à température ambiante sont visibles deux signaux (fig. 34), l'un étroit ($\delta H_{1/2} = 0,4 \text{ G}$), l'autre large (12 G). Le second moment corrigé de la modulation vaut $15,9 \text{ G}^2$. A titre de comparaison, l'étude de la phase KP avait fourni les valeurs suivantes : $\delta H_{1/2} = 0,2 \text{ G}$ et $12 \text{ G}, M_2 = 11,8 \text{ G}^2$
- à 93 K ne subsiste que le signal large (fig. 35) de second moment M_2 égal à celui calculé précédemment (29 G^2) (§ II.4.1.)

Enfin, l'étude de la relaxation à température ambiante, au moyen d'une séquence $\pi/2 \tau \pi/2$ montre l'existence de deux temps de relaxation longitudinaux de l'ordre de 2 ms et 20 ms,

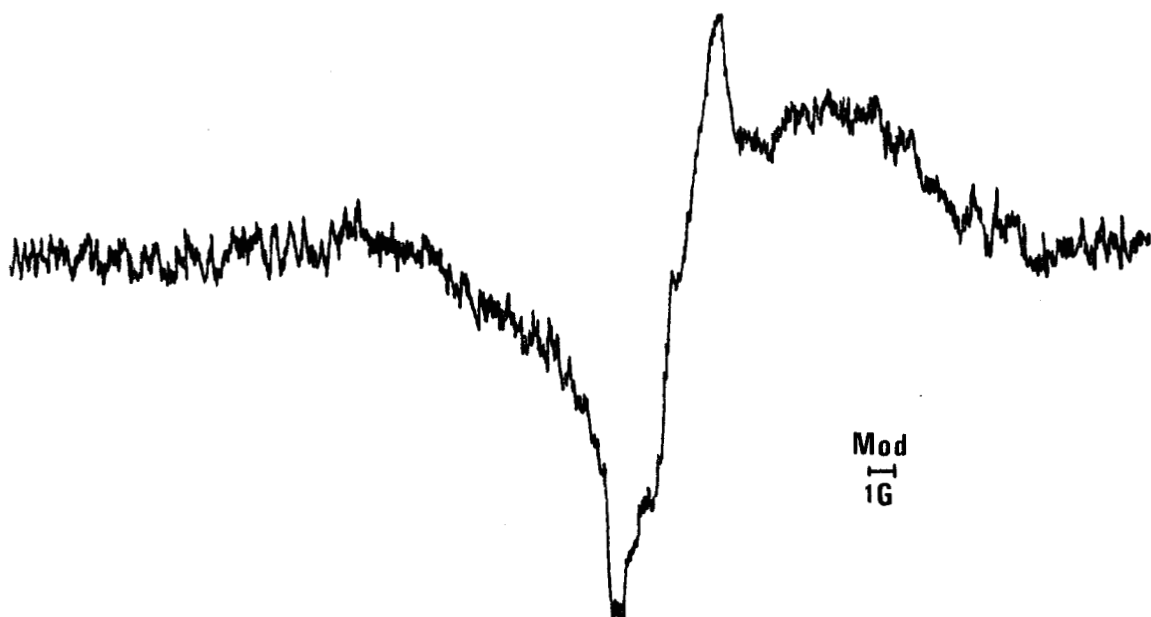


Figure 34 : Signal R.M.N. de la phase NaP à 300 K

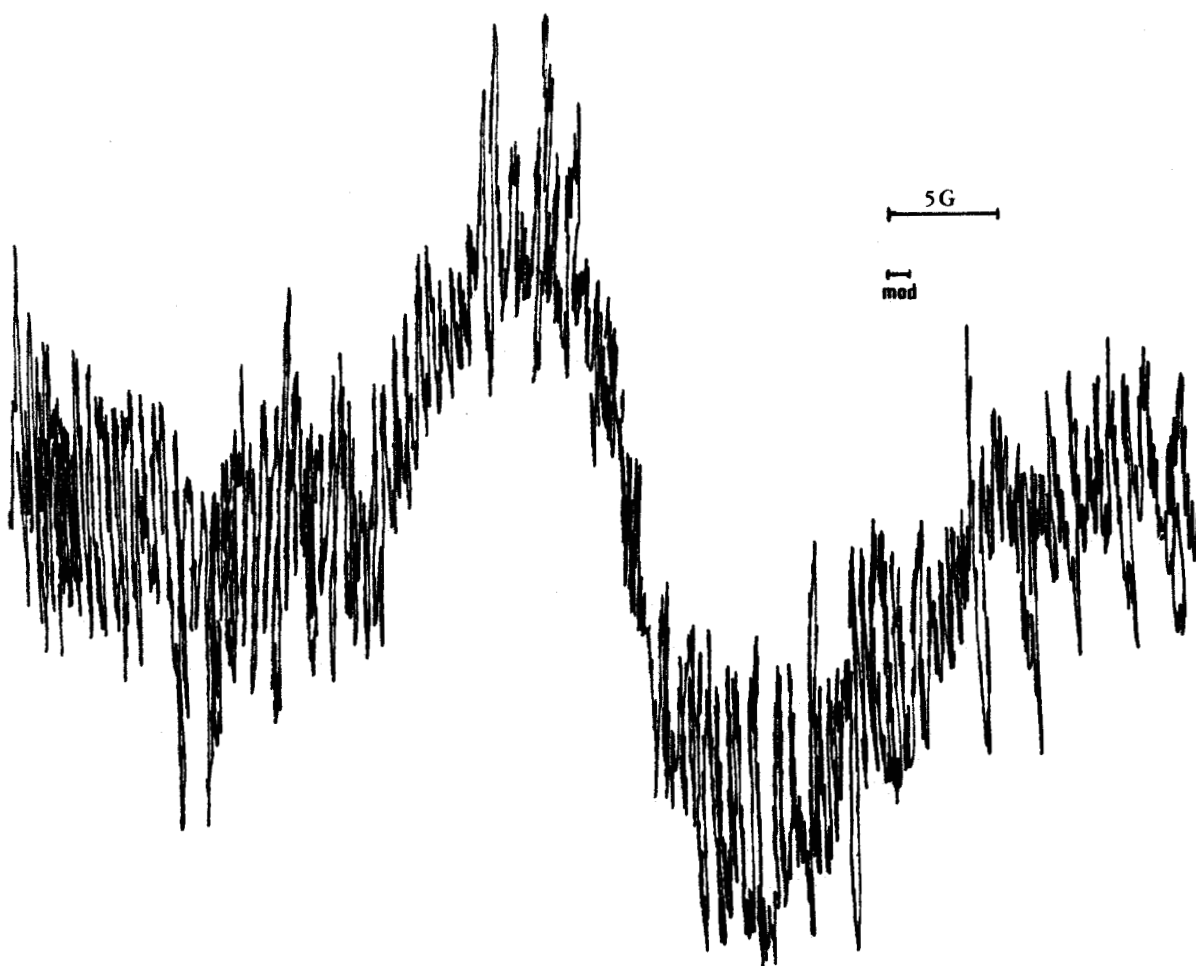


Figure : 35 : Signal R.M.N. de la phase NaP à 93 K

IV.3. DECOMPOSITION THERMIQUE

Les résultats de l'analyse du tableau (IV.4) correspondent à la phase référencée NaP 11.

| $\text{Na}^+ 10^{-3} \text{ M/g}$ | $\text{Bi}_T 10^{-3} \text{ M/g}$ | $\text{Bi}^{5+} 10^{-3} \text{ M/g}$ | perte de masse à 450°C (%) | Bilan (%) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------|
| 1,50 ₂ | 3,77 ₉ | 2,79 ₅ | 6,28 | 99,1 |

Tableau IV.4

La comparaison des figures 28 et 36 appelle les remarques suivantes :

- les maximums principaux d'émission d'eau et d'oxygène (fig. 36.a) ont lieu aux mêmes températures, 200°C et 300°C respectivement
- le premier maximum d'émission d'oxygène a lieu à température plus basse (120 au lieu de 160°C) mais il est encore accompagné d'un épaulement sur la courbe d'émission d'eau, confirmant la corrélation entre les deux phénomènes
- le départ d'oxygène ne cesse pas totalement après 300°C, et un nouveau pic d'émission est enregistré vers 390°C
- ce dernier phénomène est confirmé par l'examen de la courbe d'A.T.G. (fig. 36.b) qui, par ailleurs, n'apporte pas plus d'information que celle de la figure 28.b
- la structure demeure de type pyrochlore jusqu'à 310°C (fig. 37) mais, à la différence de la phase KP, on observe une croissance du paramètre a monotone, sans variation appréciable des intensités des réflexions. Ceci confirme indirectement le lien entre cette variation et l'accident observé dans l'étude précédente
- de 350°C à 370°C se manifeste une série de réflexions floues, qui indique que l'évolution structurale passe par l'intermédiaire d'une phase à organisation cristalline imparfaite

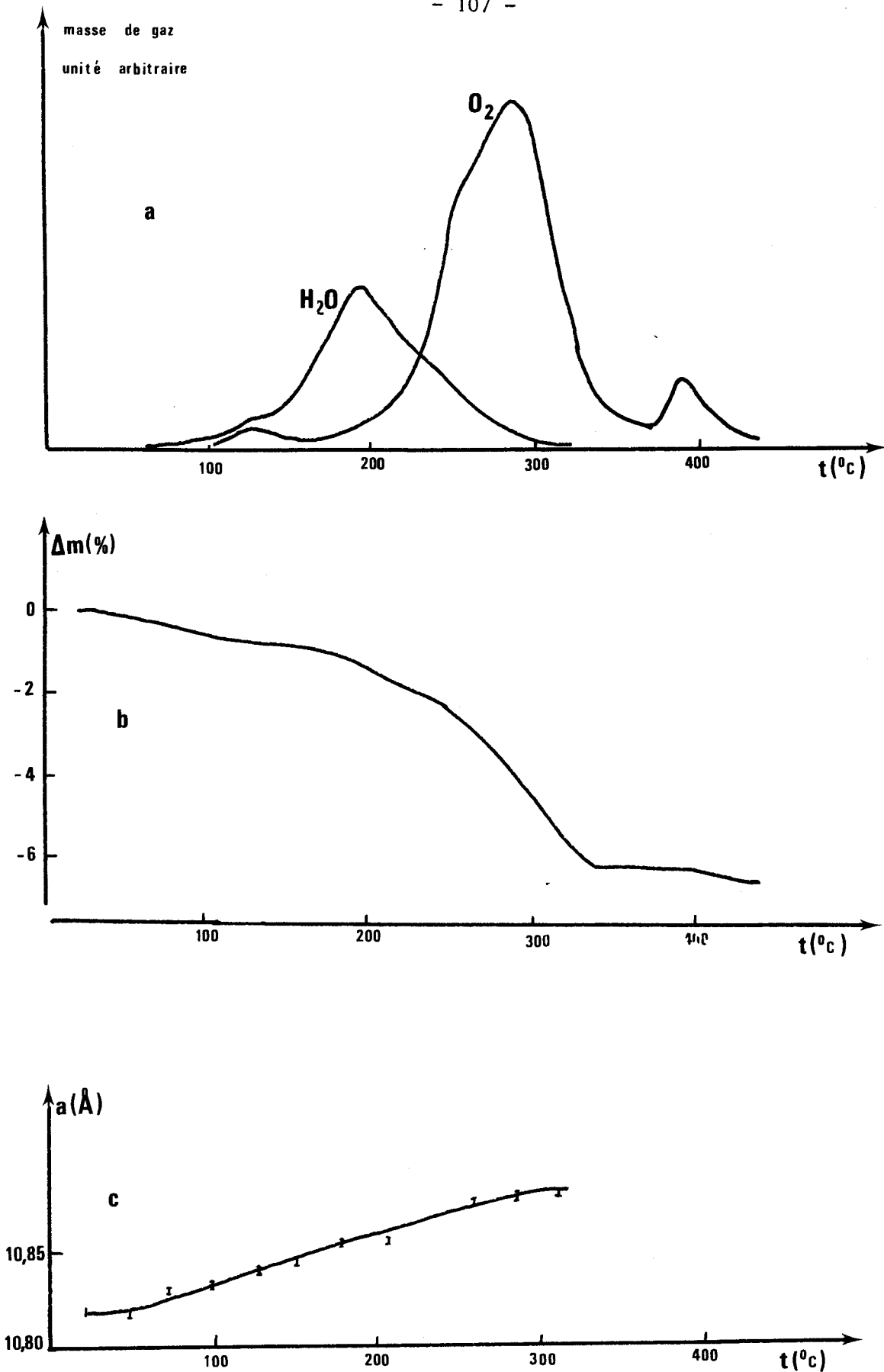


Figure 36 : Décomposition thermique de la phase NaP

- a) Analyse des gaz émis
- b) Analyse thermogravimétrique
- c) Variation du paramètre de la maille pyrochlore



- cette dernière fait place à 325°C à une phase quadratique $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$, qui se transforme à 370°C en un mélange de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ et d'un composé non identifié X_1 (annexe I, 10)
- l'ensemble évolue à partir de 560°C en un mélange de $\text{Na}_2\text{Bi}_8\text{O}_{13}$ et NaBiO_2 (cf. § I.8)

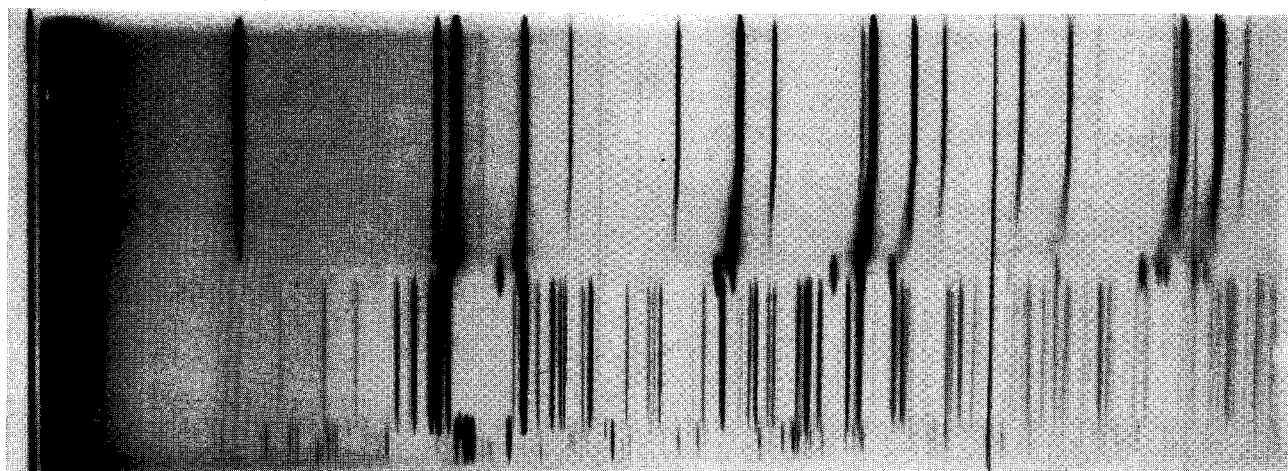


Figure 37 : Diagramme de diffraction X à haute température de la phase NaP

Chapitre V

SUBSTITUTIONS DANS LA PHASE PYROCHLORE

Les sites anioniques de la structure pyrochlore sont susceptibles d'accueillir des ions différents comme le montrent l'existence du minéral qui a donné son nom à la série, et plus récemment, certaines synthèses d'oxysulfures comme $Cd_2Nb_2O_6S$ (85) ou de fluorochalcogénures de la série $Hg_2M_2F_6X$ ($X = O, S$; $M = Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Mg$) réalisées par BERNARD et coll. (41), destinées à mettre en évidence le caractère particulier du septième anion. Ces synthèses sont effectuées par voie sèche, par réaction dans l'état solide du mélange des constituants. C'est cette méthode qui permet également d'obtenir des pyrochlores possédant plus d'une espèce ionique dans les sites A ou B, dans la mesure où les dimensions des cations respectent les limites évoquées précédemment $r_A \text{ moyen} > 1 \text{ \AA}$ et $r_B \text{ moyen} \sim 0,7 \text{ \AA}$. C'est ainsi qu'ont pu être préparés un grand nombre de pyrochlores mixtes comme ceux répertoriés au chapitre II.

Plus récemment a été utilisée une méthode permettant de modifier la composition des sites A en substituant le cation par contact du pyrochlore avec un milieu fondu ou une solution contenant le substituant : c'est ainsi que FOURQUET et coll. (45) substituent de l'argent au thallium dans un milieu nitrate fondu ; mettant à profit la volatilité de $TlCl$, MICHEL et coll. (33) préparent à partir de $Tl_{1+\alpha}(Ta_{1+\alpha}W_{1-\alpha})O_6$, en milieu chlorure fondu les phases $Na_{1+\alpha}(Ta_{1+\alpha}W_{1-\alpha})O_6$ et $K_{1+\alpha}(Ta_{1+\alpha}W_{1-\alpha})O_6 \cdot H_2O$ (65).

L'échange cationique en solution a fait l'objet de nombreux travaux, en particulier ceux de RAVEAU et coll. (55, 56, 65, 89, 90, 91). On peut remarquer dans tous les produits substitués, la présence de lacunes dans le réseau, ce qui suggère que cette présence n'est pas étrangère au phénomène de substitution ; cela n'a rien d'étonnant puisque les emplacements libres (*8 b*) sont situés au croisement des tunnels par lesquels s'introduisent les ions substituants. Seuls les ions A sont alors échangeables, et à condition que les sites qu'ils occupent ne soient pas complets.

La présence dans nos phases de sites A incomplètement occupés nous a incités à explorer la possibilité de substitution d'un des deux cations K^+ ou Bi^{3+} . L'instabilité des produits n'a pas permis d'effectuer la réaction en milieu fondu, c'est donc par contact avec des solutions aqueuses de cations qu'a été effectué l'échange. L'étude systématique de la substitution a été limitée aux cas du proton et de l'argent ; des tentatives effectuées pour introduire du thallium (I) ont échoué en raison de l'oxydation de cet ion en Tl^{3+} .

V.I. SUBSTITUTION PAR LE PROTON

La mise en présence d'un pyrochlore de potassium et d'une solution d'acide nitrique, choisi en raison de ses propriétés oxydantes, se traduit par un changement rapide de la couleur du produit qui passe du brun noir au rouge.

V.1.1. MODE OPERATOIRE

Une quantité connue de pyrochlore est mise en présence d'acide nitrique de normalité variable et pendant un temps variable (l'influence de ces deux facteurs sera étudiée ci-dessous). Le contact se fait soit sur un verre fritté par percolation de la solution acide, soit par agitation et dispersion au moyen des ultra-sons ; cette dernière méthode a été finalement préférée en raison de la meilleure maîtrise du temps de contact. Le solide récupéré est lavé à l'aide d'eau distillée jusqu'à disparition des traces d'acide. Sa composition est déterminée à l'aide des résultats des analyses de Bi_T , Bi^{5+} , K^+ et de la perte de masse à 450°C.

V.1.2. ETUDE DE LA SUBSTITUTION

- L'analyse des eaux de substitution et de la phase solide montre que :
- les premières ne contiennent pas de bismuth, ce qui implique que les ions Bi^{3+} ne participent pas au phénomène d'échange
 - celui-ci met en cause les ions K^+ des sites A, et leur passage du solide à la solution s'accompagne d'une disparition d'ions H^+ de cette dernière
 - la quantité de potassium échangée tend vers une limite qui est inférieure à la totalité de l'alcalin présent dans le solide : une fraction de l'ordre de 10 % paraît difficilement échangeable
 - la teneur en eau de la phase solide, estimée à l'issue de la pyrolyse, croît de 2,8 à 4,4 % soit un accroissement d'environ 50 %

- le rapport $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T$ dans la phase solide diminue (de 5 à 20 % après une heure de réaction), cette réaction parasite étant due vraisemblablement à l'oxydation de l'eau par Bi^{5+}
- enfin, le produit substitué demeure de structure pyrochlore avec une diminution nette du paramètre de la maille ($a \approx 10,82 \text{ \AA}$).

Il était important de vérifier que la persistance de potassium dans la phase solide n'était pas due à une réaction incomplète, ceci a été réalisé en faisant varier deux paramètres :

- la concentration en acide
- le temps de réaction

L'influence de la concentration en acide, à temps de réaction constant (1 heure), est déterminante de la composition du produit obtenu, comme le montre le tableau V.1.

| Concentration en acide N | (Produit de départ KP 49) | 0,001 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 1 | 6 |
|------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| K/Bi_T | 0,454 | 0,397 | 0,310 | 0,187 | 0,170 | 0,122 | 0,049 |
| $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}_T$ | 0,753 | | 0,734 | 0,712 | 0,713 | 0,715 | 0,724 |
| $a \text{ (\AA)}$ | 10,975 | 10,955 | 10,945 | 10,908 | 10,904 | 10,892 | 10,866 |

tableau V.1

On peut remarquer que le rapport K/Bi_T varie linéairement en fonction de $\log (\text{H}^+)$ (fig. 38). Beaucoup plus significative est la variation linéaire du paramètre de la maille du composé obtenu en fonction du rapport K/Bi_T (fig. 39).

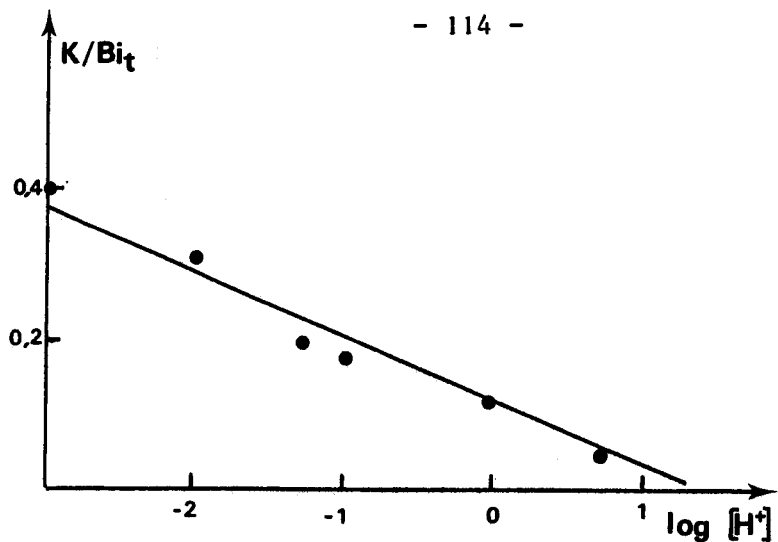


Figure 38 : Influence de la concentration en acide sur le rapport K/Bi_T

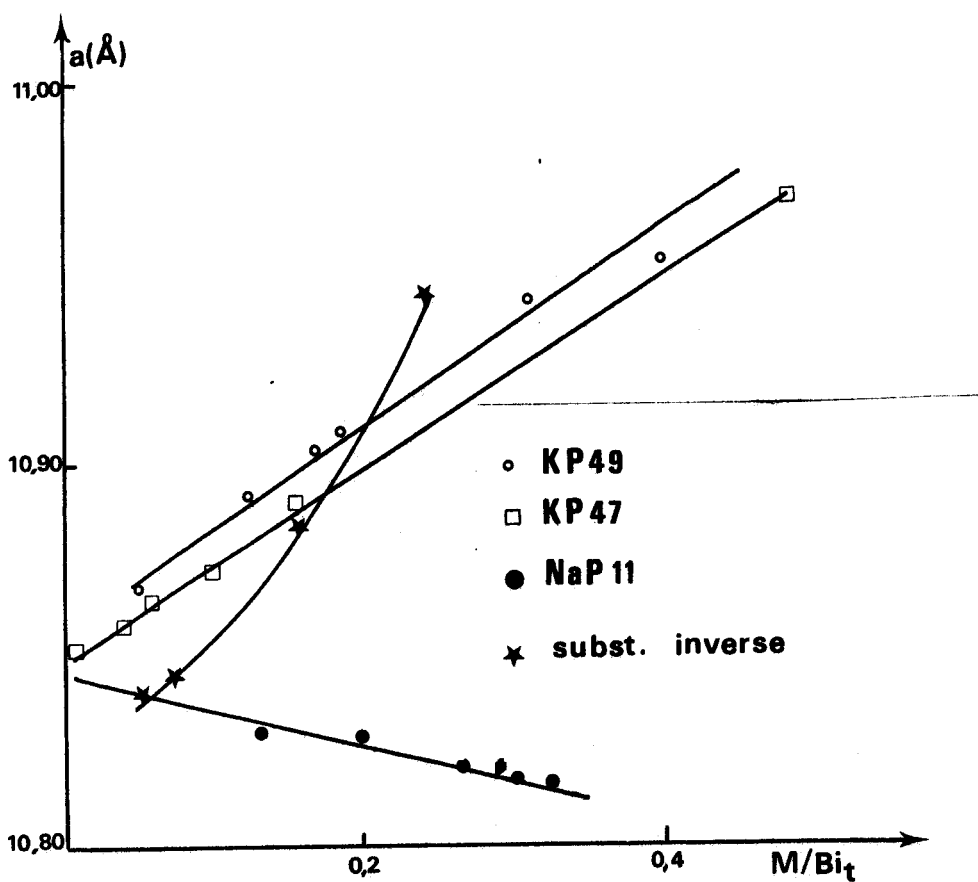


Figure 39 : Relation entre paramètre de la maille pyrochlore du produit substitué et du rapport M/Bi_T



Enfin, la figure 40 illustre l'influence du temps de réaction : un équilibre semble être atteint après une heure de réaction qui correspond à

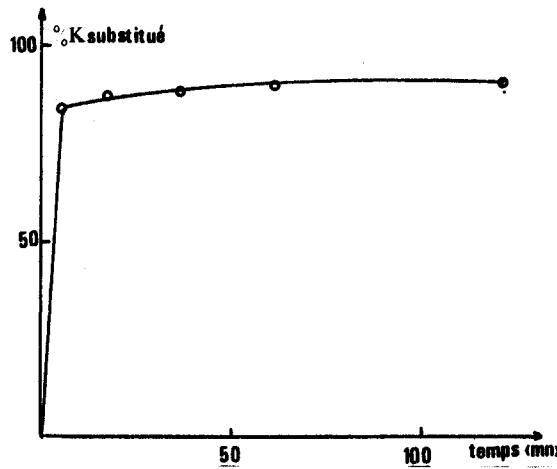


Figure 40 : Influence du temps de réaction sur le taux de substitution

la substitution des 9/10e du potassium de départ. Ce fait a pu être observé sur plusieurs produits substitués dans des conditions identiques (tableau V.3).

| Réf. produit | K/Bi _T départ | K/Bi _T "à l'équilibre" | % K substitué |
|--------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------|
| HP 1 | 0,476 | 0,050 | 89,5 |
| HP 2 | 0,476 | 0,033 | 93,1 |
| HP 8 | 0,472 | 0,049 | 89,7 |
| HP 10 | 0,478 | 0,051 | 89,3 |
| HP 12 | 0,478 | 0,071 | 85,1 |

Tableau V.3

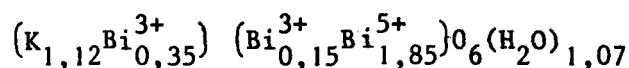
La poursuite de la réaction pendant des temps plus longs (jusqu'à 30 jours) et avec des concentrations en acide importantes (6 N) conduit à un mélange d'une phase pyrochlore et d'une phase quadratique mal cristallisée ($a = 3,810$ (1) ; $c = 8,671$ (1) Å) qui pourrait être un hydroxyde de bismuth comme le suggère son analyse (tab. V.4).

| Bi ⁵⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi _T 10 ⁻³ M/g | K 10 ⁻³ M/g | perte totale % | bilan % |
|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------|---------|
| 0,518 | 3,829 | 0 | 10,8 | 100,1 |

Tableau V.4

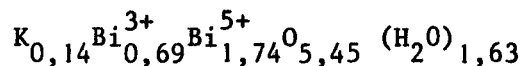
V.1.3. ETUDE STRUCTURALE

La phase retenue pour l'étude structurale est référencée HP 10 et a été préparée à partir du composé KP 63 de formule :



La formule de la phase substituée est déterminée, d'une part, par son analyse chimique et d'autre part, par comparaison avec le produit de départ, en supposant que la substitution se fait à nombre de cations constant, ce qui est vérifié par la détermination de la masse volumique du composé.

Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau V.5, et permettent d'attribuer à HP 10 la formule brute :



| K ⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi Total 10 ⁻³ M/g | Bi ⁵⁺ 10 ⁻³ M/g | Perte de masse % | Bilan % | Masse Vol. (g.cm ⁻³) | Paramètre (Å) |
|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------|---------|----------------------------------|---------------|
| 0,20 | 3,888 | 2,791 | 9,7 | 100,4 | 6,55 | 10,826 |

Tableau V.5

V.1.3.1. Etude par diffraction X

La similitude des clichés de la phase pyrochlore avant et après substitution indique que les ions lourds sont probablement restés en place dans le réseau. Quant aux anions, il est possible d'envisager plusieurs hypothèses. Si on appelle O' les atomes d'oxygène associés aux molécules d'eau répertoriées dans la formule brute qui, rappelons-le, est une image des résultats de l'analyse chimique :

- une partie de ces atomes O' complète le réseau octaédrique de la pyrochlore
- il reste environ 1 O' qu'il est possible de placer dans un site $8b$ (hypothèse 1) ou dans un site $16d$ (hypothèse 2). Cet atome peut encore, bien sûr, occuper toute autre position dans la "cage" de la pyrochlore.

Au vu des résultats de l'affinement (tab.V.6) , il n'est pas possible de se prononcer, cela est dû, au moins en partie, à la qualité médiocre des réflexions qui sont plus floues que celles des phases KP.

| | atome | site | x | y | z | B |
|---|--------------------|-------|----------|-------|-------|--------|
| | K^+, Bi^{3+} | $16d$ | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,9(9) |
| | Bi^{3+}, Bi^{5+} | $16c$ | 0 | 0 | 0 | 0,5(2) |
| a | O | $48f$ | 0,316(9) | 0,125 | 0,125 | < 0 |
| | O' | $8b$ | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 2 |
| | O', K^+, Bi^{3+} | $16d$ | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,1(7) |
| b | Bi^{3+}, Bi^{5+} | $16c$ | 0 | 0 | 0 | 0,5(2) |
| | O, O' | $48f$ | 0,322(8) | 0,125 | 0,125 | < 0 |

(a) R = 12,6 %

(b) R = 12,4 %

tableau V.6

| h k l | I _{OBS} | I _{CAL} | h k l | I _{OBS} | I _{CAL} |
|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| 3 1 1 } 2 2 2 } | 302,63 | 330,73 | 9 3 1 | 85,98 | 64,19 |
| 4 0 0 | 100,00 | 123,34 | 8 4 4 } 9 3 3 } 7 7 1 } | 253,74 | 273,27 |
| 3 3 1 | 18,88 | 39,55 | 7 5 5 } | 79,99 | 81,75 |
| 3 3 3 } 5 1 1 } | 68,49 | 73,48 | 9 5 1 } 7 7 3 } | | |
| 4 4 0 | 361,05 | 334,35 | 10 2 2 } 6 6 6 } | 362,07 | 434,34 |
| 5 3 1 | 90,52 | 110,70 | 9 5 3 | 60,32 | 52,94 |
| 5 3 3 } 6 2 2 } | 587,00 | 526,28 | 11 1 1 } 7 7 5 } | 76,74 | 42,20 |
| 4 4 4 | 163,93 | 140,84 | 8 8 0 | 115,04 | 101,50 |
| 7 1 1 } 5 5 1 } | 77,92 | 109,45 | 11 3 1 } 9 7 1 } | | |
| 7 3 1 } 5 5 3 } | 92,99 | 136,95 | 9 5 5 } | 153,12 | 118,03 |
| 8 0 0 | 136,99 | 108,79 | 10 6 2 } 9 7 3 } | | |
| 7 3 3 | 19,54 | 18,93 | 11 3 3 } | 528,40 | 489,01 |
| 7 5 1 } 5 5 5 } | | | 12 0 0 } 8 8 4 } | | |
| 6 6 2 } | 402,31 | 404,87 | 11 5 1 } 7 7 7 } | 347,60 | 334,07 |
| 8 4 0 | 298,41 | 317,76 | | | |
| 7 5 3 } 9 1 1 } | 93,97 | 91,65 | | | |

Tableau V.7 (correspondant à l'hypothèse b)

V.1.3.2. Etude par R.M.N. de ¹H

A la différence de la phase de départ, le signal obtenu par R.M.N. large bande à 293 K (fig. 41) ne contient qu'une seule composante de largeur à mi-hauteur $\Delta H_{1/2} = 0,7$ G, et dont le second moment vaut $0,6 \text{ G}^2$.

Lorsque la température décroît, la présence d'un deuxième signal, plus large ($\Delta H_{1/2} \approx 10,5$ G) ne devient perceptible qu'à partir de 195 K (fig. 42). La comparaison

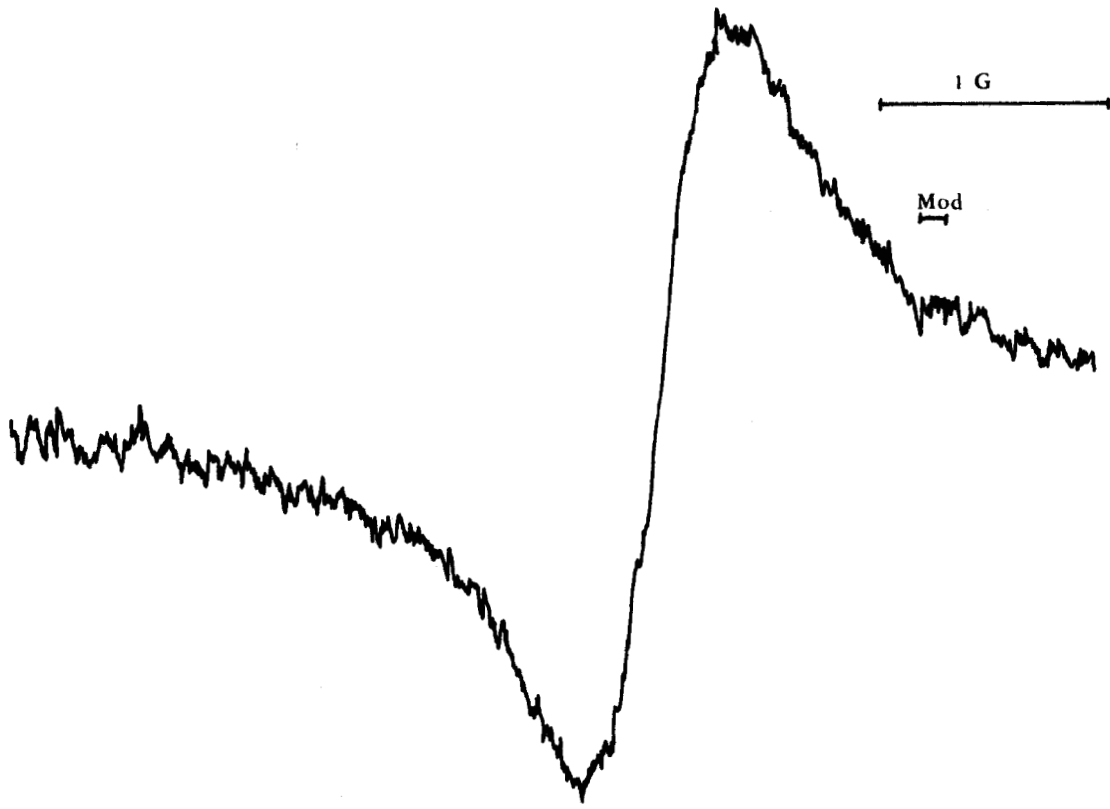


Figure 41 : Signal R.M.N. de la phase HP à 300 K

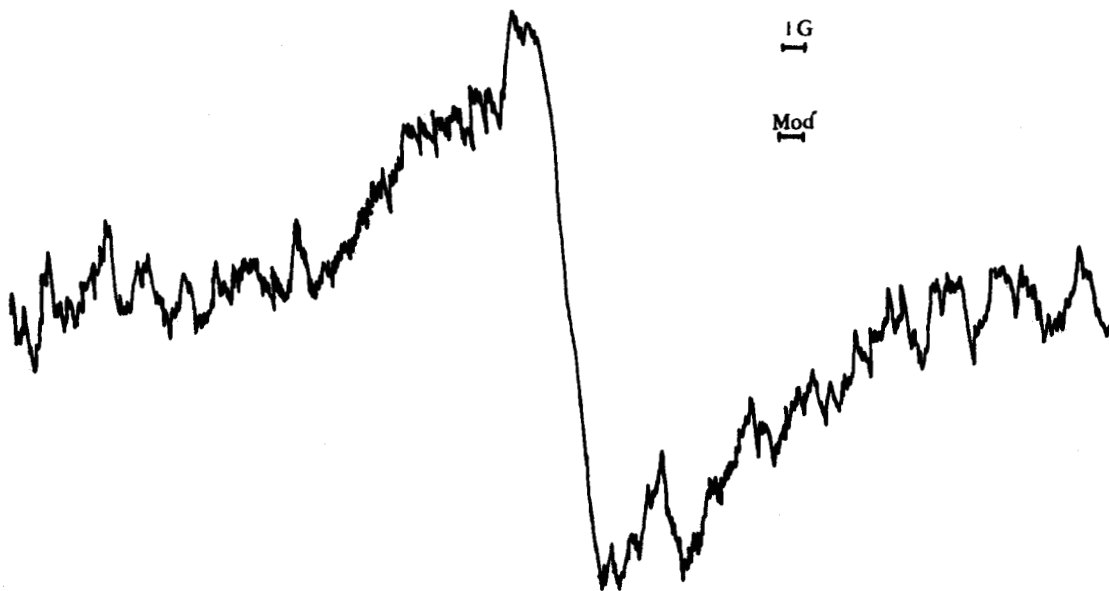


Figure 42 : Signal R.M.N. de la phase HP à 93 K



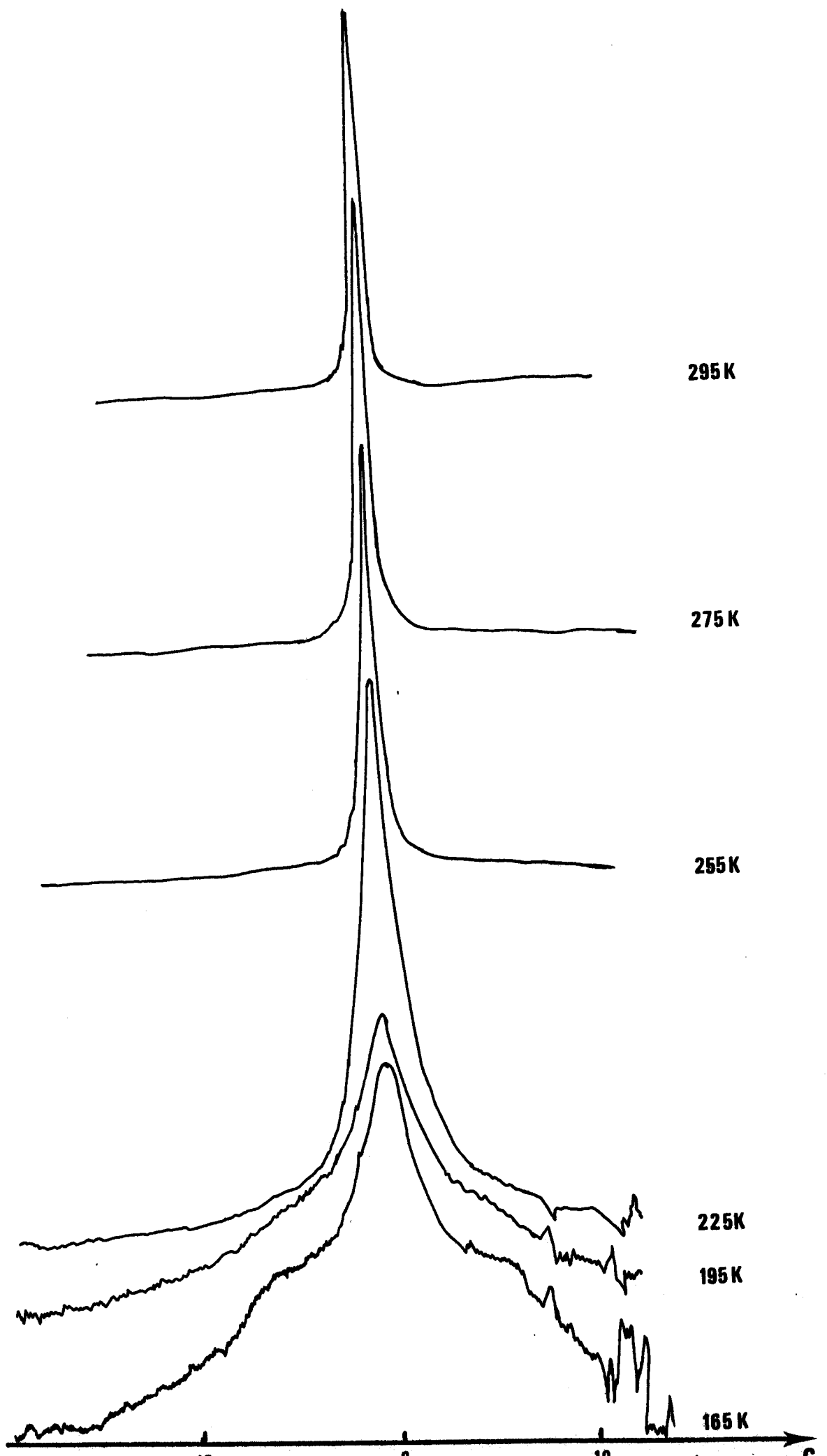


Figure 43 : Evolution du signal R.M.N. de la phase HP en fonction de la température

G.

des figures 43 et 23 montre que des signaux sensiblement équivalents sont obtenus à 240 K et 165 K dans la phase de départ et dans le produit substitué respectivement. L'importance du signal étroit est encore manifeste à 90 K, contrairement aux observations faites sur la phase KP.

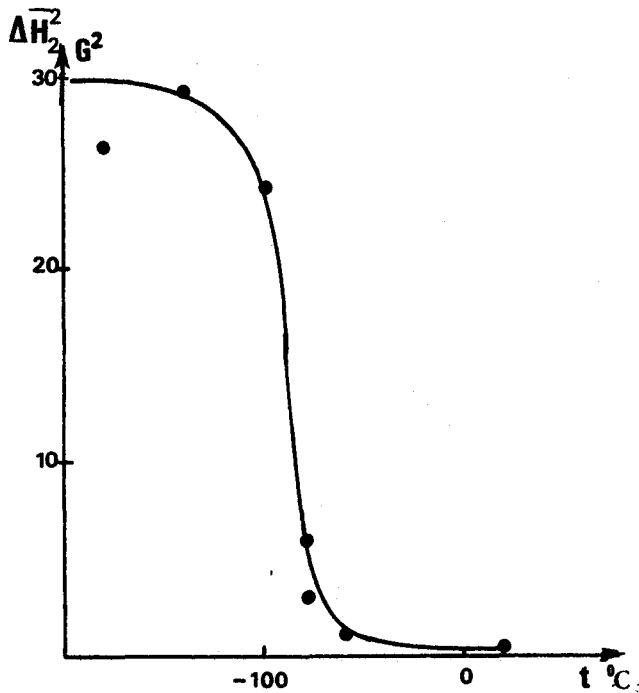


Figure 44 : Evolution du second moment du signal R.M.N. en fonction de la température

Néanmoins, l'évolution du second moment, corrigé de la modulation selon ANDREW (27), en fonction de la température (fig. 44) montre que le rétrécissement a lieu comme dans le cas précédent vers 170 K.

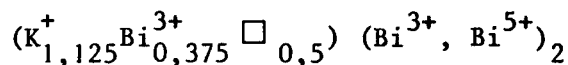
La mesure des temps de relaxation spin réseau conduit aux valeurs rassemblées dans le tableau V.8.

| T_K | T_{11} ms | T_{12} ms |
|-------|-------------|-------------|
| 300 | 2,5 | 85 |
| 200 | 5,8 | 185 |
| 135 | 37 | 240 |

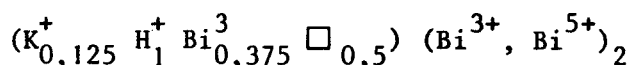
Tableau V.8

V.1.4. DISCUSSION

Les résultats analytiques et l'étude structurale de la phase KP ont montré que la formulation de la partie cationique est toujours proche de :



Les quantités de potassium échangées "rapidement" correspondent, en moyenne, à la substitution d'un atome de potassium par formule, ce qui conduit à proposer la formulation suivante pour la partie cationique de la phase HP :



Sous quelle forme, H^{+} ou H_3O^{+} , le proton s'est-il introduit dans la structure ? La réponse est donnée par l'examen de la perte d'eau après pyrolyse : l'émission est due, d'une part au départ de l'eau, portant ou non des protons, présente initialement et à celle qui provient de la réaction d'élimination des protons par combinaison avec les ions oxydes du réseau oxygéné au cours de la pyrolyse.

Les données recueillies montrent que l'ion K^{+} disparu a été substitué par un ion H^{+} et non par un ion H_3O^{+} . Cela n'exclut nullement la présence de ce dernier dans la phase, puisque le proton peut s'être fixé sur la molécule d'eau que contient toujours le pyrochlore substitué.

D'ailleurs, la présence de l'ion oxonium permettrait de rendre compte des évolutions inverses du paramètre cubique observées sur les phases KP et NaP substituées par un acide (fig. 39). En effet, ce comportement peut traduire la substitution de l'alcalin par un ion de rayon intermédiaire entre ceux de K^{+} et Na^{+} . Cet ion est peut-être le proton hydraté H_3O^{+} . FARRINGTON et coll. (94) estiment son "rayon ionique" à 1,32 Å, c'est-à-dire légèrement inférieur à celui de K^{+} et sensiblement plus élevé que celui de Na^{+} .

Cependant, les écarts observés sur le paramètre (- 0,14 Å pour K et + 0,01 Å pour Na) ne rendent pas compte des différences de rayons ioniques. Une évolution semblable peut être constatée dans les pyrochlores $MTaWO_6$ (M = Na ou K) hydratés étudiés par divers auteurs (tableau V.9).

| | a (Å) | Références | Nos produits | a (Å) |
|--|--------|--------------|--------------|--------|
| KTaWO ₆ , H ₂ O | 10,478 | HERVIEU (92) | KP 41 | 10,965 |
| HTaWO ₆ , H ₂ O | 10,390 | GROULT (93) | HP 10 | 10,826 |
| NaTaWO ₆ , H ₂ O | 10,375 | MICHEL (86) | NaP 4 | 10,817 |

Tableau V. 9

On serait tenté de conclure, à la vue de ces évolutions, que la substitution du potassium *16 d* par le proton est suivie de la fixation de ce proton sur la molécule d'eau en *8 b - 32 e*, et que l'ion H₃O⁺ ainsi formé quitte l'intérieur de la cage tétraédrique pour occuper un sommet. Cependant, un certain nombre d'indices déduits de l'étude R.M.N. ou de la décomposition thermique, incitent à penser que la situation est plus complexe. D'abord, la présence d'un ion H₃O⁺ devrait se traduire par une séparation plus importante des composantes latérales du doublet apparaissant à 165 K (fig. 44) et à une moindre importance du signal étroit comme l'ont calculé ANDREW et BERSOHN (97) et comme l'ont mis en évidence RICHARDS et SMITH pour les hydrates d'acides (98).

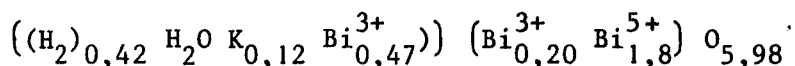
Il faut cependant noter qu'aux températures où nos essais ont été pratiqués, un rétrécissement des raies dû à un mouvement relativement lent du triangle des protons de H₃O⁺ peut générer des formes de signaux identiques à celles observées.

Confrontés à un problème similaire lors de l'étude de HTaWO₆ , H₂O, BUTLER et BIEFELD (96) suggèrent l'existence de deux sortes de protons appariés d'une manière différente : une partie sous forme de molécules d'eau situés en *16 d*, et l'autre sous forme de protons distribués sur des sites *96 g* proches des sites *16 d* lacunaires et qui forment un hexagone gauche autour de cette position.

Il est possible de proposer une hypothèse similaire dans notre cas si l'on tient compte des faits expérimentaux suivants, tirés de l'étude de la substitution inverse (cf. paragraphes suivants) :

- lors de la pyrolyse du composé de formule $K_{0,12}Bi_{0,67}^{3+}Bi_{1,80}^{5+}O_{5,56}(H_2O)_{1,42}$, l'eau part en deux temps, la première perte d'eau correspond à 26 % de la population protonique totale (elle peut être estimée à partir de la quantité d'oxygène dégagée lors de cette première perte en supposant que la réaction de décomposition est : $2 OH^- - 2 e^- \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$)
- à partir de la phase protonée, il n'est possible de resubstituer qu'une partie du potassium initialement présent dans la phase KP de départ, correspondant à environ 25 % des sites A.

Sur ces bases, il est alors possible d'écrire par exemple la formule du composé sur lequel la pyrolyse a été effectuée :



Les sites A, répartis aux sommets d'un tétraèdre, seraient alors occupés de la façon suivante :

- les deux premiers par une molécule d'eau. Dans notre cas, les molécules d'eau sont vraisemblablement au voisinage du site A, pour diminuer la force des liaisons H avec les atomes O_{48f} . Ces molécules sont alors plus mobiles que dans $KTaWO_6$, H_2O . De plus, leur situation vers l'intérieur de la cage va permettre de les rapprocher et d'augmenter les interactions intermoléculaires et ainsi contribuer à l'élargissement du signal étroit.
- le troisième par des atomes de potassium ($\sim 25\%$) ou de bismuth ($\sim 75\%$).
- le quatrième est lacunaire : à son voisinage se trouvent des protons (représentant 33 % de la population protonique) situés sur des sites $96g$ ou $48f$, vers les atomes d'oxygène du réseau octaédrique formant ainsi des entités OH, comme ont pu le mettre en évidence RAVEAU et coll. (114) qui proposent à l'issue d'une étude de $H_3O TaWO_6$ par diffraction de neutrons de placer la molécule d'eau en $32e$ et d'associer le dernier proton à un atome O_{48f} formant ainsi un ion OH^- .

Dans le cas de $HTaWO_6$, H_2O , (BUTLER et BIEFELD (96)), le site $16d$ étant très lacunaire (50 %) les protons différents de ceux de H_2O peuvent exister soit appariés, soit seuls, Un calcul de probabilités leur permet d'expliquer l'importance relative du singlet au doublet calculée sur le signal observé à 4,2 K.

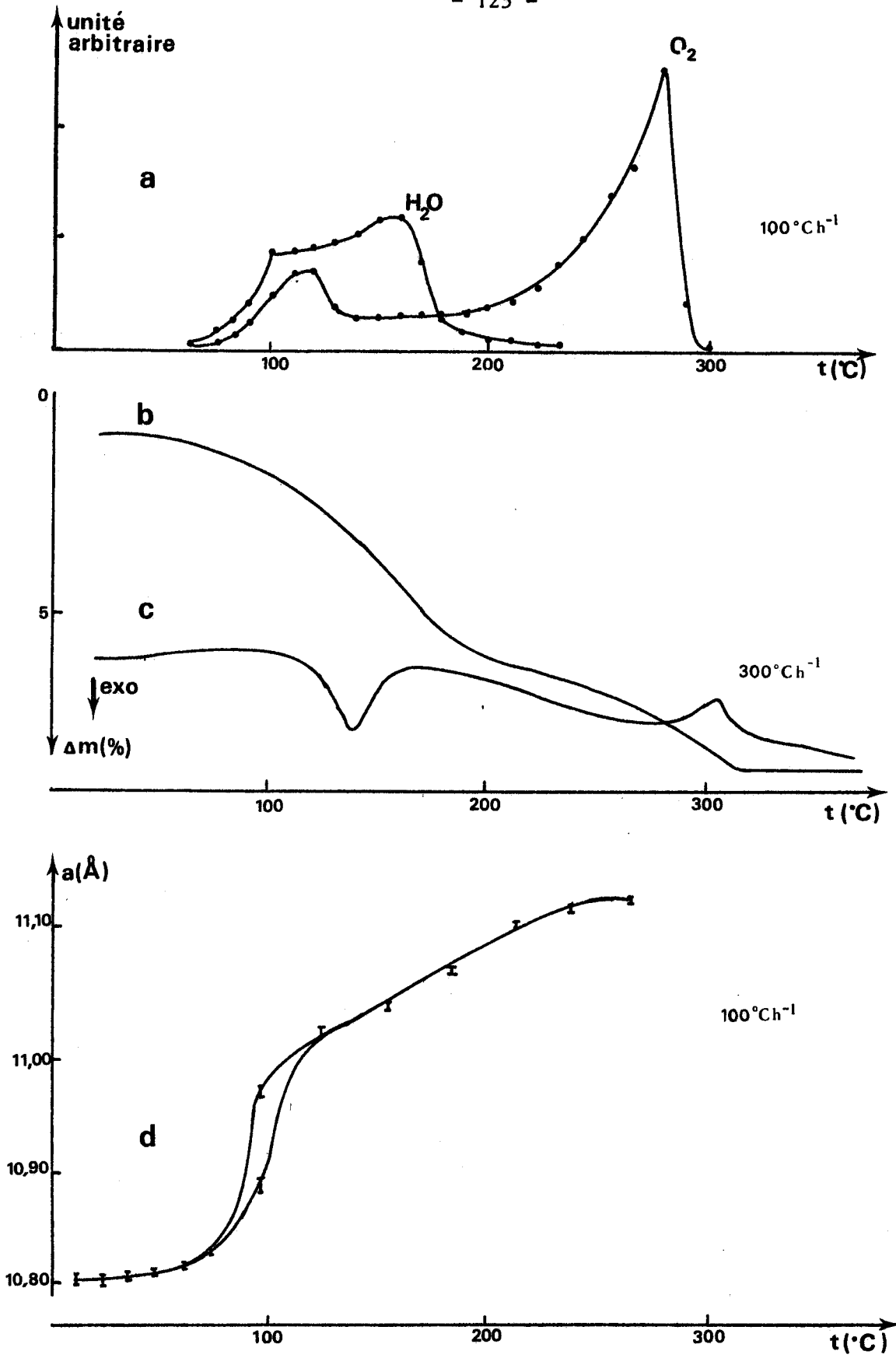


Figure 45 : Décomposition thermique de la phase HP

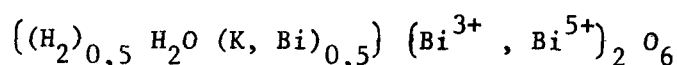
- a - Analyse des gaz émis
- b - Analyse thermogravimétrique
- c - Analyse thermique différentielle
- d - Variation du paramètre de la maille pyrochlore



Dans notre cas, les sites A étant tous occupés, les protons sont tous forcément appariés, et la composante centrale observée devrait donc être attribuée à un mouvement des molécules d'eau ou des protons appariés. Il serait nécessaire d'effectuer un spectre à très basse température pour justifier ce modèle.

D'autre part, la largeur du signal observé à température ambiante ($\sim 0,7$ G) beaucoup plus importante que dans le pyrochlore de potassium ($\sim 0,2$ G) pourrait être attribuée aux interactions intermoléculaires.

Il semble donc que la formule du pyrochlore protoné doit être proche de :



V.1.5. DECOMPOSITION THERMIQUE

V.1.5.1. Résultats

La phase protonée se distingue de la phase dont elle est issue par une moindre stabilité thermique : la réaction d'oxydo réduction interne étudiée dans le chapitre précédent s'y manifeste dès la température ambiante. Un composé maintenu vers $0^\circ C$ pendant deux mois voit son pouvoir oxydant diminuer sensiblement puisque le rapport Bi^{5+}/Bi_T passe de 0,746 à 0,586.

La figure 45 rassemble les courbes d'analyse, (a) des gaz émis, (b) thermogravimétrique, (c) thermique différentielle, (d) radiocristallographique.

V.1.5.2. Discussion

La comparaison de ces courbes avec celles de la figure 28, relatives à la phase KP, met en évidence des analogies qui incitent à penser que les phénomènes mis en jeu sont proches. Les températures observées sont toujours plus basses dans le cas de la phase HP. Comme précédemment, on observe que le départ d'eau présente un épaulement qui correspond au maximum de la première émission d'oxygène. L'hypothèse émise pour justifier la concomitance de ces dégagements peut être reprise : cette période de la pyrolyse correspond à l'oxydation d'ions OH^- par Bi^{5+} . Cela est confirmé par l'examen de la variation (fig. 46) de la perte de masse en fonction de la quantité d'oxygène émis (donc

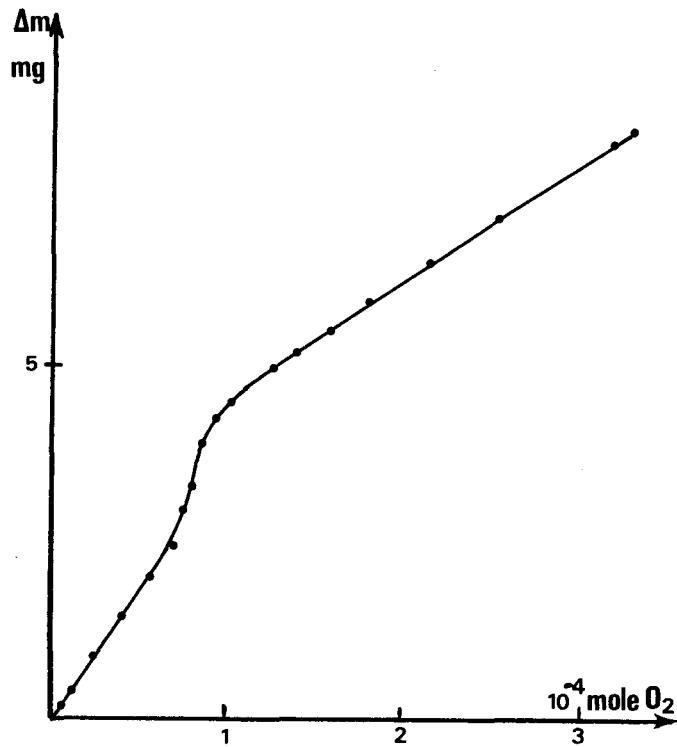
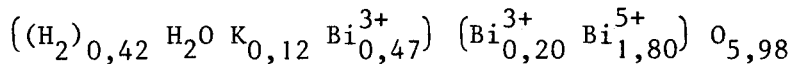


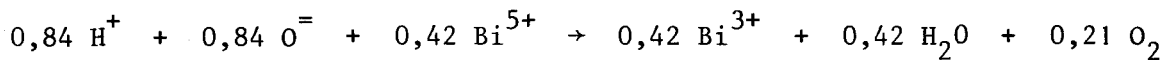
Figure 46 : Interprétation de l'analyse des gaz émis

de Bi^{5+} réduit) : la pente de la première partie de la courbe ($\sim 34 \text{ g/mole}^{-1}$) correspond effectivement à l'eau qu'on attend pour la réaction $\text{Bi}^{5+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

La quantité d'oxygène émis au cours de cette étape (20,5 % de la quantité totale d'oxygène) est nettement supérieure à celle dégagée par la pyrolyse de la phase KP (7,6 %). En reprenant les conclusions de l'étude structurale, le produit étudié se formule :



Cette première émission d'eau correspond aux protons des sites A ainsi qu'à une réduction d'une partie de Bi^{5+} selon la réaction :



L'eau et l'oxygène émis pendant cette première partie correspondent respectivement à 29,5 % et 23,3 % des quantités totales émises, ce qui est en accord avec les chiffres estimés d'après la courbe d'émission des gaz, respectivement 26 % et 20,5 %. Il faut vraisemblablement attribuer à cette étape le phénomène

exothermique qui se manifeste à 140°C. La comparaison des courbes a et b montre que le pic se produit à une température plus élevée que le maximum d'émission de l'oxygène ($\sim 115^\circ\text{C}$) : cela peut être dû à la plus grande vitesse de chauffage (300°C h^{-1} au lieu de 100°C h^{-1}) qui déplace les phénomènes vers les températures plus élevées comme en témoigne le décalage observé vers 300°C entre les courbes b et c d'une part, et la courbe a d'autre part.

En ce qui concerne la fin de la pyrolyse, on remarque l'absence d'épaulement dans l'émission d'oxygène et dans le phénomène endothermique qui l'accompagne, confirmant indirectement que l'un et l'autre sont dûs à la même cause. En dépit d'une analogie apparente (dans les deux cas, α augmente quand la température croît), l'évolution du paramètre de la maille (fig. 45 d) présente quelques singularités entre 85 et 130°C, α croît brutalement d'environ 0,2 Å. Dans le même temps, les raies de la phase pyrochlore se dédoublent (fig. 47) formant un fuseau, et manifestant ainsi l'existence de deux mailles pyrochlores de paramètres sensiblement différents : par exemple $\alpha_1 = 10,825 \text{ \AA}$ et $\alpha_2 = 10,968 \text{ \AA}$ à 100°C. Il est possible que ce phénomène soit dû à l'existence de deux mécanismes de décomposition concurrents, se déroulant simultanément et dont les influences sur le paramètre de la maille seraient sensiblement différentes. Ces mécanismes pourraient mettre en jeu les ions OH^- puisque le fuseau est observé dans la zone de température où ils sont éliminés. Ce comportement pourrait être un indice

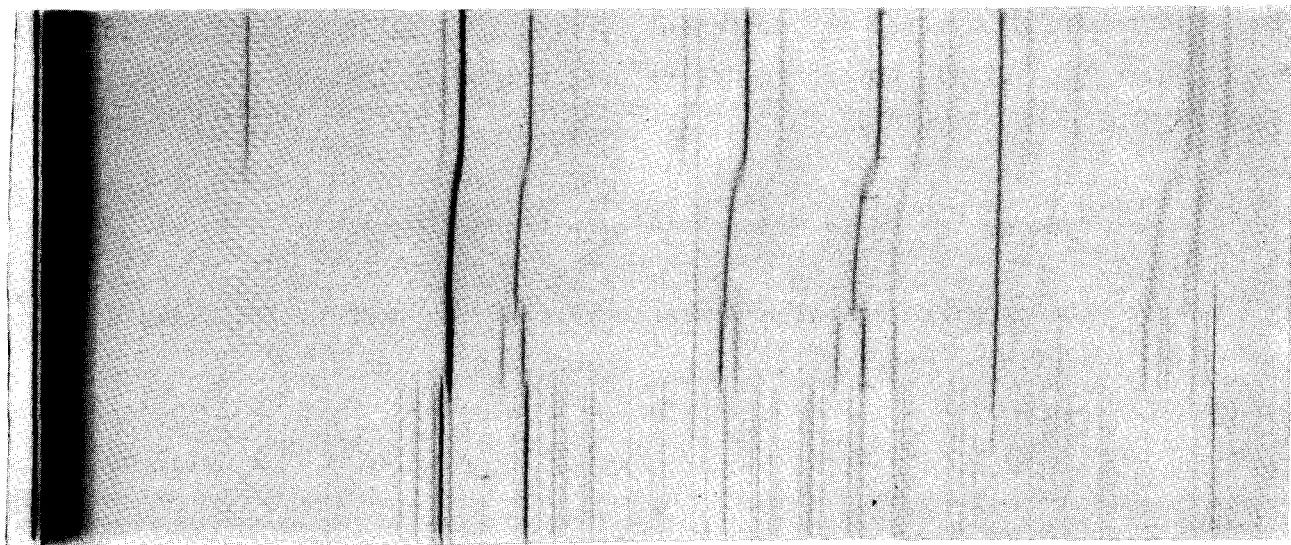


Figure 47 : Diagramme de diffraction X à haute température de la phase HP

en faveur de l'existence de deux types d'ions OH^- . On note à l'apparition du fuseau, un élargissement des raies des deux systèmes, qui indique qu'à l'intérieur d'un même grain les deux réactions se produisent et provoquent la formation de micro domaines appartenant à l'une ou l'autre phase. Ces dernières évoluent finalement en une phase dont le paramètre croît linéairement avec la température, c'est-à-dire en même temps que progresse la réaction d'oxydo-réduction. Comme précédemment, l'accident observé dans la variation de α est accompagné par une diminution de l'intensité des raies d'indices impairs : la structure pyrochlore évolue vers une forme fluorine par transfert de cations des sites octaédriques vers les sites A. Cette phase fluorine se transforme à 260°C en une phase quadratique de type $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ de paramètre $a = 10,938(3) \text{ \AA}$ et $c = 5,700(2) \text{ \AA}$ qui évolue à 366°C en $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ apparemment pur ; il est sans doute accompagné de K_2O , indiscernable aux rayons X en raison de sa faible quantité, mais dont la présence se manifeste indirectement à partir de 480°C lorsqu'il forme par réaction avec une partie de $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$, un peu de $\text{K}_2\text{Bi}_4\text{O}_7$.

V.1.5. ETUDE DE LA SUBSTITUTION INVERSE

Certains auteurs ont utilisé les pyrochlores protonés pour obtenir, par échange, des composés qu'il n'est pas possible de préparer directement. C'est ainsi que RAVEAU et Coll. préparent $\text{Ag}(\text{MW})\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Ta}$ ou Nb) (52); AgSbWO_6 , H_2O et $\text{NH}_4(\text{SbW})\text{O}_6$ (53); $\text{K}(\text{TaW})\text{O}_6$, H_2O ; $\text{Rb}(\text{TaW})\text{O}_6$, H_2O ; $\text{Rb}(\text{TaW})\text{O}_6$ et $\text{Tl}(\text{TaW})\text{O}_6$ (75) à partir de pyrochlores protonés correspondants $\text{H}_3\text{O}(\text{MW})\text{O}_6$, $\text{M} = (\text{Ta}, \text{Sb}, \text{Nb})$.

Parmi toutes les possibilités de substitution, nous avons d'abord étudié le retour à la phase de départ par échange du proton avec une solution contenant du potassium.

Une première étude a montré que la substitution inverse est d'autant plus importante que le pH de la solution est élevé (tab. V.10). Cependant, même après trois jours de contact, la valeur du rapport K/Bi_T obtenue dans ce cas (0,236) est très éloignée de celles obtenues dans les pyrochlores de potassium synthétisés directement, où elle avoisine 0,47. L'utilisation d'un milieu plus concentré (KOH 6 M) pendant un temps nettement plus long (4 mois) ne permet pas de dépasser un rapport $\text{K}/\text{Bi}_T = 0,25$ en se basant sur une formule cationique

| Milieu | Pyrochlore protoné de départ | KNO ₃ 2 M HNO ₃ N | KNO ₃ 2 M KNO ₃ 2 M | KNO ₃ M KOH M |
|-------------------|------------------------------|--|--|-----------------------------|
| K/Bi _T | 0,048 | 0,072 | 0,161 | 0,236 |

Tableau V.10

$(K_{0,125}^{+}Bi_{0,375}^{3+})(Bi^{3+},Bi^{5+})_2$; ce rapport correspond à la resubstitution de potassium dans seulement 25 % des sites A, alors que 50 % avaient pu être mis en cause dans la substitution directe.

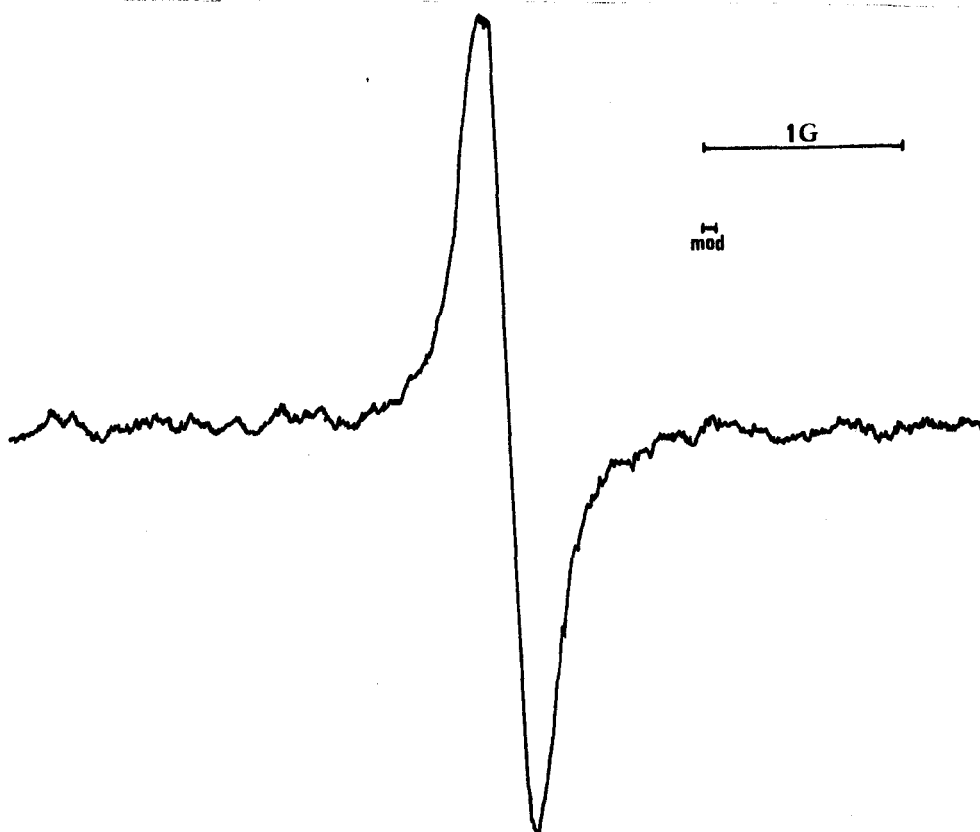
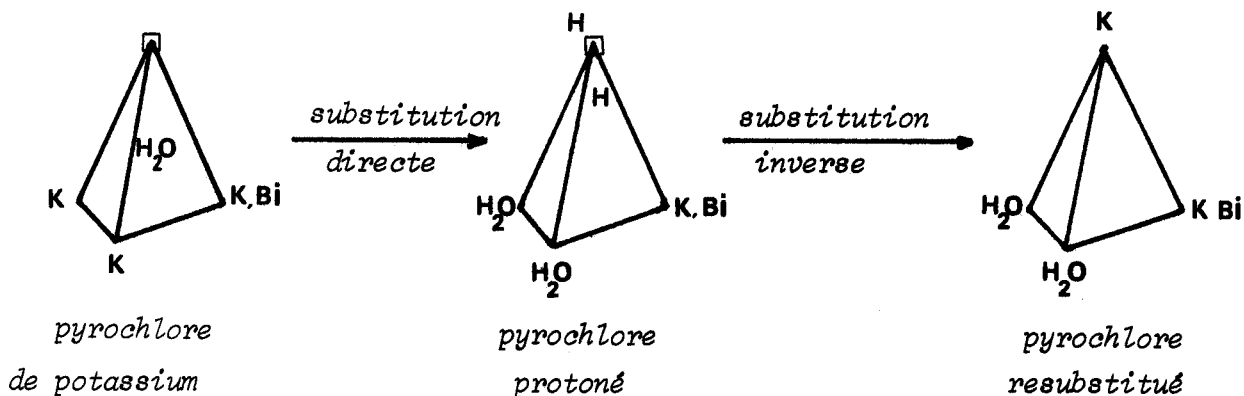


Figure 48 : Signal R.M.N. à 293 K de la phase HP resubstituée

Le spectre R.M.N. (fig. 48) du produit obtenu diffère de celui de la phase protonée. Comme pour elle, il ne présente qu'un seul signal, dont la largeur à mi-hauteur est cependant beaucoup plus faible (0,26 G) et comparable au signal étroit de la phase KP. La phase obtenue se formule vraisemblablement pour le site A : $(K_{0,5} H_2O K_{0,125} Bi_{0,375}^{3+})$, formulation nettement différente de celle de la phase KP. L'introduction progressive d'atomes de potassium se manifeste par une augmentation rapide du paramètre de la maille (fig. 39, § V.1.2.). Pour un même rapport K/Bi_T , le paramètre est nettement plus important dans la phase resubstituée que dans la phase substituée directement, ceci traduisant vraisemblablement la différence d'occupation du site A par les différents constituants.

V.1.6. CONCLUSION

Les éléments tirés des différentes études effectuées sur la phase protonée permettent donc de schématiser les réactions de substitution directes et inverses de la façon suivante :



V.2. SUBSTITUTION PAR L'ARGENT

La substitution par l'argent semble être une des réactions les plus efficaces des phases pyrochlores protonées. C'est ainsi que l'ion Ag^+ déplace plus rapidement l'ion H_3O^+ des composés $\text{H}_3\text{O MWO}_6$ ($M = \text{Nb, Ta, Sb}$) que les ions Na^+ et Li^+ (86). Lorsque la réaction est effectuée en solution, le pyrochlore obtenu est toujours hydraté et a la formule suivante : $\text{AgB}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons réussi à synthétiser des phases similaires à celles précitées : elles sont différentes par la présence supplémentaire en site A, d'ions K^+ et Bi^{3+} .

V.2.1. ETUDE DE LA REACTION

La réaction d'une solution de nitrate d'argent 2 M avec une suspension de pyrochlore de potassium en milieu nitrique N provoque un changement de coloration du marron au noir de la phase solide. La détermination du rapport Ag/Bi_T (fig. 49)

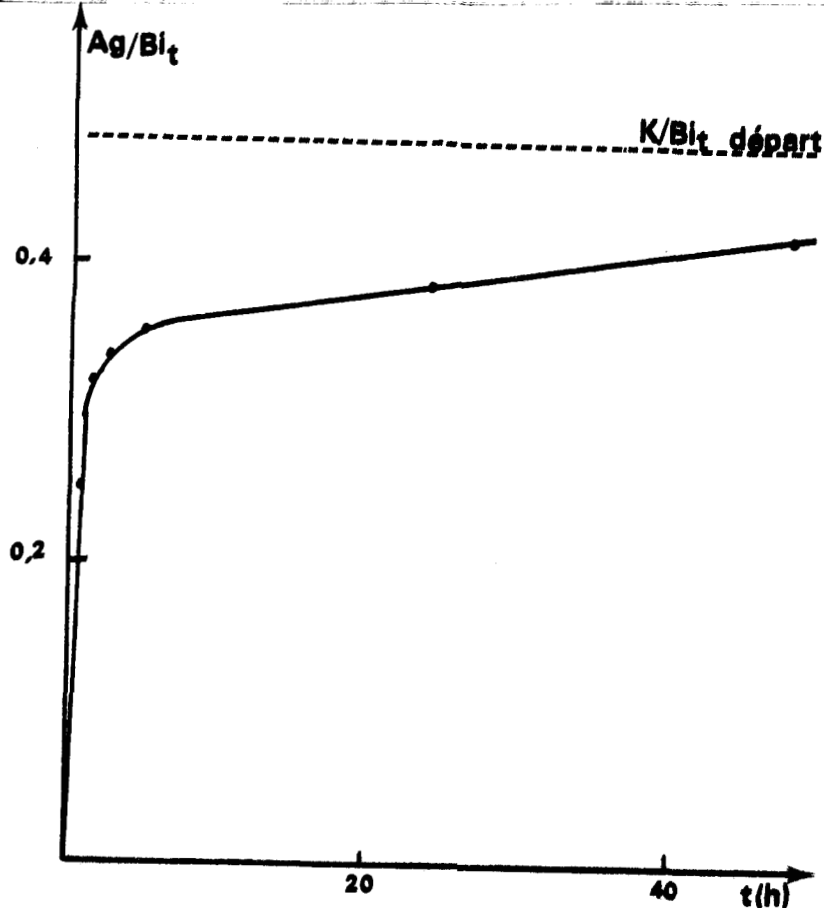


Figure 49 : Influence du temps de réaction sur la substitution du potassium par l'argent.

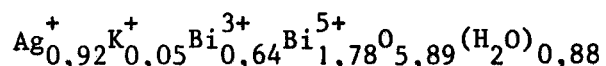
dans la phase solide au cours de la réaction montre qu'il tend vers une limite pratiquement atteinte après 48 h de réaction, et voisine de 0,4. La poursuite de la réaction jusqu'à 20 jours n'entraîne pas de déplacement significatif de cette limite.

Les résultats de l'analyse totale d'une phase isolée après 48 h de réaction sont reportés dans le tableau V.11.

| Ag ⁺ 10 ⁻³ M/g | K ⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi _T ³⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi ⁵⁺ 10 ⁻³ M/g | Perte à 450°C(%) | Bilan (%) | Mass.vol. g.cm ⁻³ | a (Å) |
|---|--|---|--|---------------------|--------------|---------------------------------|--------|
| 1,284 | 0,07 | 3,364 | 2,473 | 7,19 | 99,7 | 7,47 | 10,855 |

Tableau V.11

Ils permettent de calculer la formule brute suivante :



et de dégager les remarques suivantes :

- la phase obtenue est hydratée et la quantité d'eau mise en évidence est voisine de celle contenue dans le pyrochlore de départ.
- la substitution n'est pas quantitative comme dans le cas du proton
- si l'on admet que les ions B n'ont pas été affectés par l'échange, le nombre d'ions A mis en évidence est nettement inférieur à 1,5 : cela pourrait être dû à la présence, dans ces sites, de protons qui ne peuvent être distingués des molécules d'eau à l'aide des techniques que nous avons utilisées. Compte tenu de la nécessité d'opérer la substitution en milieu acide, la présence de ces protons paraît plausible.

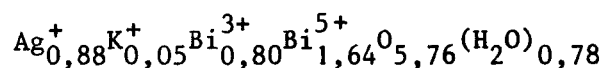
V.2.2. ETUDE STRUCTURALE

La phase soumise à l'étude a été préparée par substitution, pendant 48 h de la phase KP 62. Son analyse est reportée dans le tableau (V.12).

| Ag ⁺ 10 ⁻³ M/g | K ⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi _T ³⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi ⁵⁺ 10 ⁻³ M/g | Perte de masse à 450°C (%) | Bilan (%) |
|---|--|---|--|-------------------------------|--------------|
| 1,221 | 0,08 | 3,376 | 2,265 | 7,49 | 99,7 |

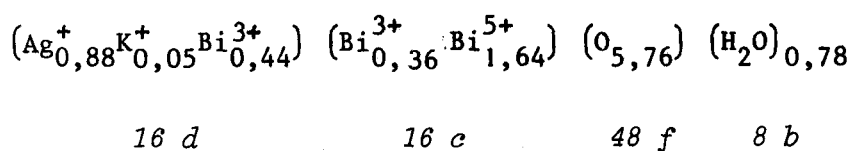
Tableau V.12

La mesure de la masse molaire sur la base de 8 motifs par maille, à partir de la masse volumique ($\rho = 7,45 \text{ g.cm}^{-3}$) et du paramètre de la maille ($a = 10,879(3) \text{ \AA}$) permet de lui attribuer la formule :



Les intensités sont mesurées sur poudre selon le processus décrit précédemment (chap. II.1.1.) jusqu'à $2\theta = 100^\circ$, ce qui représente 22 intensités, soit 38 plans (h, k, l).

Les atomes sont répartis dans les sites selon la formule suivante :



Dans ces conditions, l'affinement converge rapidement et après trois cycles, les corrections appliquées aux paramètres affinés sont inférieures à leur déviation standard. Le facteur de reliabilité R vaut alors 0,087 ; les paramètres affinés sont reportés dans le tableau V.13.

| Cations | Site | x | y | z | B |
|--|------|------------|-------|-------|---------|
| (Ag, K, Bi) | 16 d | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 3,3 (6) |
| (Bi ³⁺ , Bi ⁵⁺) | 16 c | 0 | 0 | 0 | 0,1 (2) |
| 0 | 48 f | 0,312 (14) | 0,125 | 0,125 | 3 (7) |
| 0 | 8 b | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 2 |

Tableau V.13

Les valeurs correspondantes des intensités calculées sont reportées dans le tableau IV.14.

| h k l | I _{OBS} | I _{CAL} | h k l | I _{OBS} | I _{CAL} |
|--------|------------------|------------------|---------|------------------|------------------|
| 3 1 1} | 214,80 | 235,75 | 8 4 0 | 251,80 | 251,66 |
| 2 2 2} | | | 7 5 3} | | |
| 4 0 0 | 100,00 | 106,49 | 9 1 1} | 71,80 | 55,39 |
| 3 3 1 | 7,60 | 7,58 | 9 3 1 | 71,50 | 49,87 |
| 3 3 3} | 4,60 | 30,64 | 8 4 4 | 216,80 | 215,79 |
| 5 1 1} | | | 9 3 3} | | |
| 4 4 0 | 270,00 | 264,08 | 7 7 1} | 61,90 | 53,55 |
| 5 3 1 | 39,30 | 41,99 | 7 5 5} | | |
| 5 3 3} | 432,90 | 420,79 | 9 5 1} | 301,20 | 331,47 |
| 6 2 2} | | | 7 7 3} | | |
| 4 4 4 | 124,20 | 119,03 | 10 2 2} | 42,00 | 36,33 |
| 7 1 1} | 40,70 | 52,59 | 6 6 6} | | |
| 5 5 1} | | | 9 5 3 | 37,80 | 34,57 |
| 7 3 1} | 51,60 | 75,07 | 11 1 1} | 87,60 | 83,99 |
| 5 5 3} | | | 7 7 5} | | |
| 8 0 0 | 111,40 | 85,90 | 8 8 0 | 104,00 | 91,83 |
| 7 5 1} | 329,10 | 313,03 | 11 3 1} | | |
| 5 5 5} | | | 9 7 1} | | |
| 6 6 2} | | | 9 5 5} | | |

Tableau V.14



Cette hypothèse est la seule donnant une série de cycles d'affinement qui converge. Le déplacement, en particulier d'ions Ag^+ dans un site $32 e$ proche de l'origine, ou de molécules d'eau autour du site $8 b$, entraîne une divergence ou une oscillation de l'affinement.

Le spectre R.M.N. bande large (fig. 50) du composé montre l'existence d'un signal étroit accompagné d'un signal large. Ce dernier différencie la phase substituée par l'argent des phases protonées.

Ce dernier différencie la phase substituée par l'argent des phases protonées où il n'apparaissait pas. Il paraît plus étroit ($\sim 8,5 \text{ G}$) que dans le cas de la phase KP, il pourrait s'agir là d'une molécule d'eau qui commencerait à se mettre en mouvement à la température ambiante.

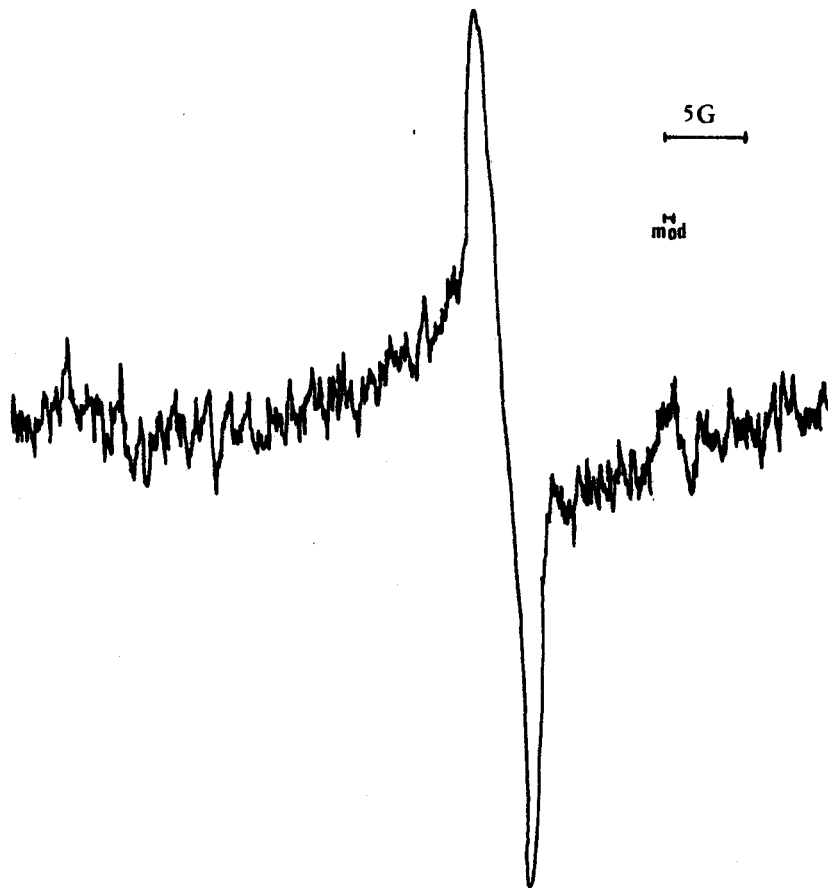


Figure 50 : Signal R.M.N. à température ambiante de la phase AgP

V.3. CONCLUSION

L'étude structurale du pyrochlore substitué par l'argent montre que la substitution amène peu de changements structuraux par rapport à la phase pyrochlore de potassium de départ, et en particulier que l'argent substitue le potassium "in situ". La molécule d'eau semble, comme dans le composé de départ, se situer aux environs du centre de la cage de la structure pyrochlore.

Au travers de cette étude structurale, il peut être possible de trouver les raisons de l'échec de la détermination structurale du pyrochlore protoné. En effet, la phase pyrochlore d'argent ne peut se préparer qu'en milieu acide, et l'on peut penser que le pyrochlore protoné est donc un intermédiaire dans la substitution par l'argent.

Il faut vraisemblablement invoquer l'absence de lacunes dans les sites A de la phase protonée pour expliquer les difficultés rencontrées lors de la substitution inverse, par le potassium. La réversibilité totale observée par RAVEAU et coll. sur des pyrochlores $H_3O(MM')O_6$ serait due à la présence de lacunes tant en site $16d$ (occupés à 50 %) qu'en site $8b$. Les tunnels de la structure pyrochlore sont alors suffisamment lacunaires pour que des ions substituants puissent y transiter.

CHAPITRE VI

PROPRIETES PHYSIQUES DES PHASES PYROCHLORE

Les composés préparés dans ce travail sont caractérisés par l'existence :

- de bismuth à deux degrés d'oxydation différents
- de protons plus ou moins mobiles ; c'est pourquoi nous y avons recherché des propriétés de conduction, tant électronique que ionique.

VI.1. METHODES EXPERIMENTALES

VI.1.1. Mesures de conductivité électronique

Les mesures ont été réalisées en courant continu à l'aide d'un multimètre KEITHLEY 168 DMM.

Les échantillons sont façonnés sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre. La détermination de la géométrie de la pastille permet de calculer sa compacité qui a toujours une valeur proche de 0,6 ; les composés étant sensibles à toute augmentation de température, il est impossible de les fritter pour améliorer la compacité.

L'étude de la variation de la conductivité en fonction de la température est effectuée à l'aide de la cellule représentée (figure 51). Inspirée de divers travaux (107-108), elle permet de travailler de 93 K à la température ambiante.

L'atmosphère peut être contrôlée à l'intérieur de la cellule, ainsi que dans l'espace entre les enveloppes en inox et en pyrex permettant ainsi, en utilisant le circuit de chauffage, de contrôler la température de l'échantillon ainsi que les échanges thermiques entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule plongée dans l'azote liquide.

Afin d'assurer un bon contact entre la pastille et les électrodes d'or fin, est interposée une grille d'or et une mince couche d'or est déposée par évaporation sous vide sur chaque face. La mesure de la température est assurée par un couple cuivre - constantan. Enfin, un inverseur est interposé entre l'échantillon et le multimètre, permettant ainsi de mesurer et donc de s'affranchir d'éventuelles f.e.m thermoélectriques parasites.

VI.1.2. Mesures d'effet SEEBECK

Les mesures de conductivité électronique sont complétées par des mesures d'effet SEEBECK. En effet, le signe du coefficient α de SEEBECK permet de déterminer

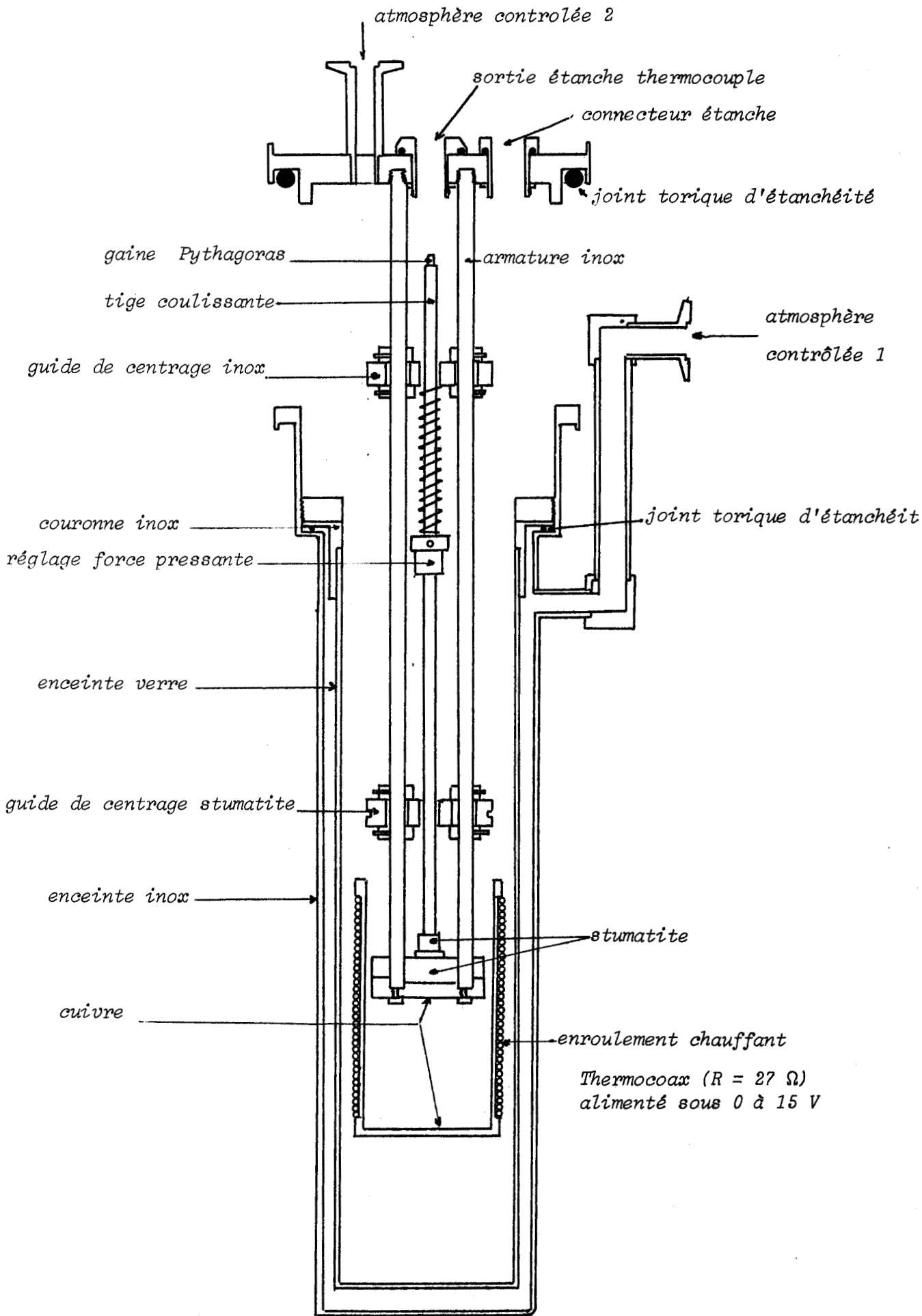


Figure 51 : Cellule de mesure de conductivité

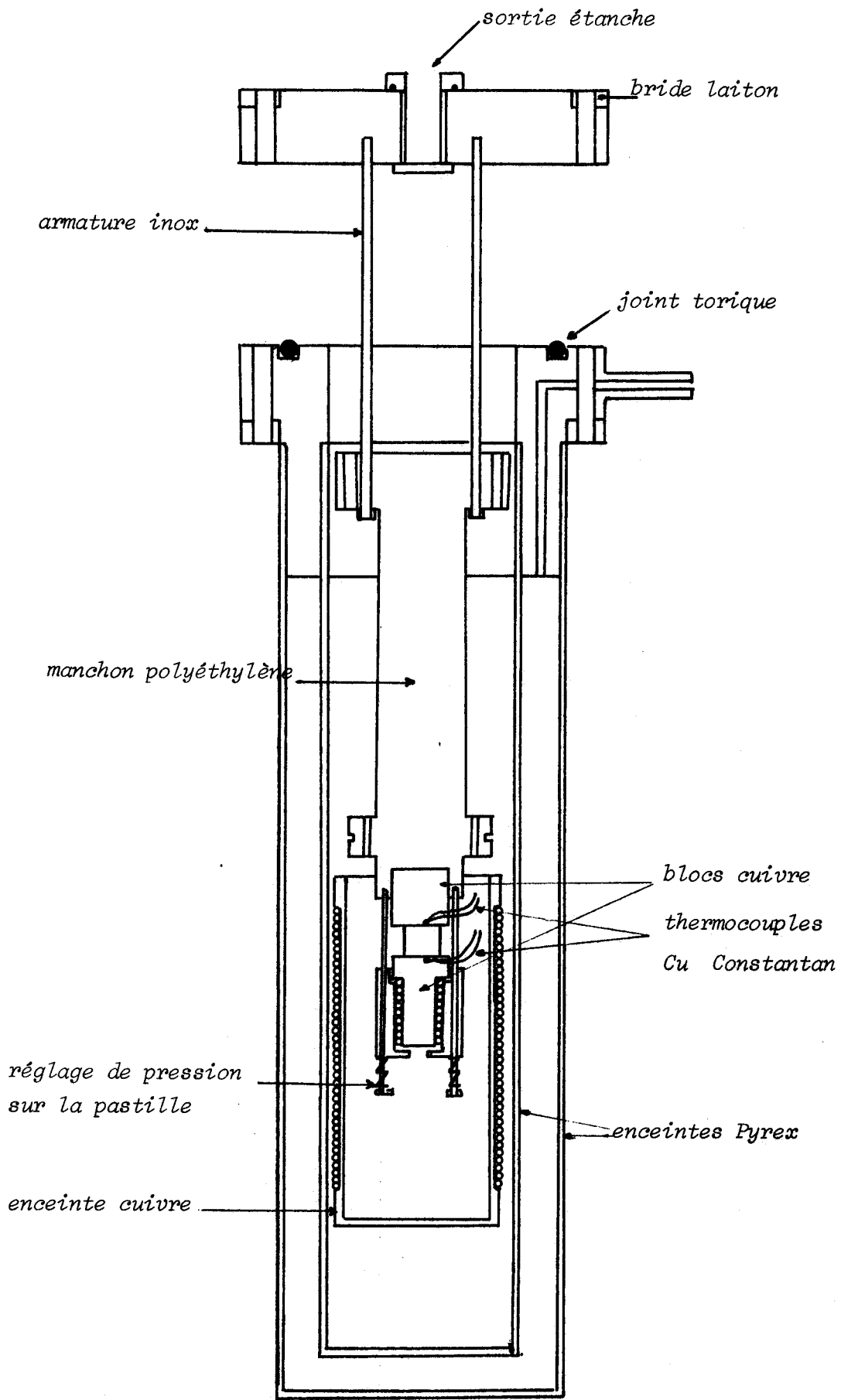


Figure 52 : Cellule de mesure d'effet SEEBECK



le signe des porteurs majoritaires et donc de savoir, dans le cas d'une semi-conduction classique, déterminer le type p ou n de celle-ci.

Dans le cas d'un semi-conducteur par sauts (hopping) HEIKES (109) a relié le coefficient α aux grandeurs thermodynamiques du réseau :

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{\Delta H}{kT} - \Delta S + \text{cste} \right)$$

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental s'inspirant de la cellule de conductivité décrite précédemment (fig. 52), mais réalisée cette fois en pyrex et en polyéthylène. Les blocs de cuivre sont de qualité électrolytique. Les chauffages sont assurés par des enroulements de type Thermocoax. L'alimentation du bloc de cuivre C_2 , sous des tensions de 0 à 5 V permet d'obtenir des différences de température entre les deux blocs allant de 0 à 15°C.

La cellule a enfin été testée en effectuant l'étude de la transition métal-isolant de VO_2 , décrite par VILLENEUVE et coll. (110).

VI.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Une étude sommaire montre, qu'à température ambiante, les phases KP ont une conductivité de l'ordre de $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. L'étude d'une pastille, réalisée à partir de cette phase, par la méthode des impédances complexes, montre que pour des fréquences inférieures à 20 kHz, il n'existe pas de dispersion notable (fig. 53), et que la conductivité mesurée est proche de celle mesurée en courant continu.

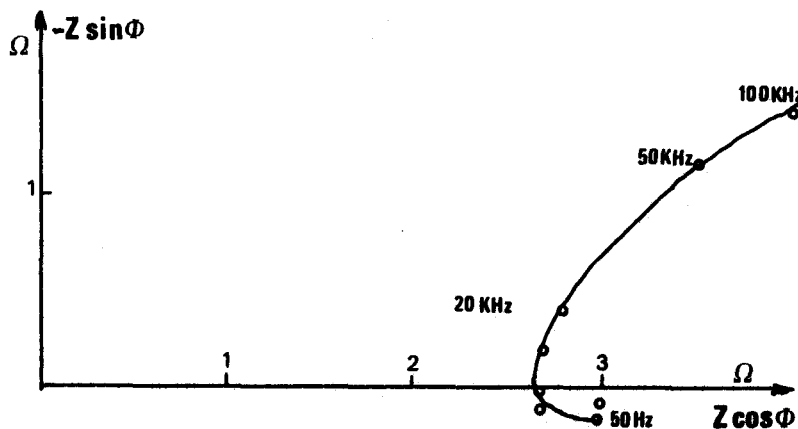


Figure 53 : Diagramme d'impédance complexe de la phase KP

Ces deux faits permettent de conclure, dès lors, que la conductivité importante est d'origine purement électronique ; toutefois, l'existence d'une mobilité ionique suggérée par la facilité de l'échange des ions K^+ ne doit pas être écartée, elle peut être simplement masquée par l'importance de la contribution électronique.

La mesure de la conductivité électronique, en fonction de la température entre 100 et 300 K, montre que les quatre phases pyrochlore étudiées ont un comportement similaire (fig. 54). On note cependant que la conductivité des phases AgP et HP augmente sensiblement avec la température, alors que pour les autres phases, σ varie peu avec T. Cependant, si l'on analyse plus finement l'évolution de la conductivité (fig. 55), on constate que la courbe $\sigma = f(1/T)$ peut être décomposée en deux branches dont les énergies d'activation sont reportées dans le tableau VI.1 ; le point de concours des deux branches se situe, pour les quatre phases, à des températures entre 183 et 211 K.

| | E_1 (10^{-3} eV) ~ 100 K | E_2 (10^{-3} eV) ~ 300 K |
|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|
| KP | 0,6 | 5 |
| NaP | 0,9 | 7,6 |
| AgP | 2,4 | 20 |
| HP | 15 | 57 |

tableau VI.1

Les mesures du coefficient de SEEBECK conduisent à des résultats similaires pour les trois phases étudiées (fig. 56) ; le coefficient α est négatif, indiquant que les porteurs sont des électrons, et sa valeur peu élevée ($- 25 \mu V/^\circ C$).

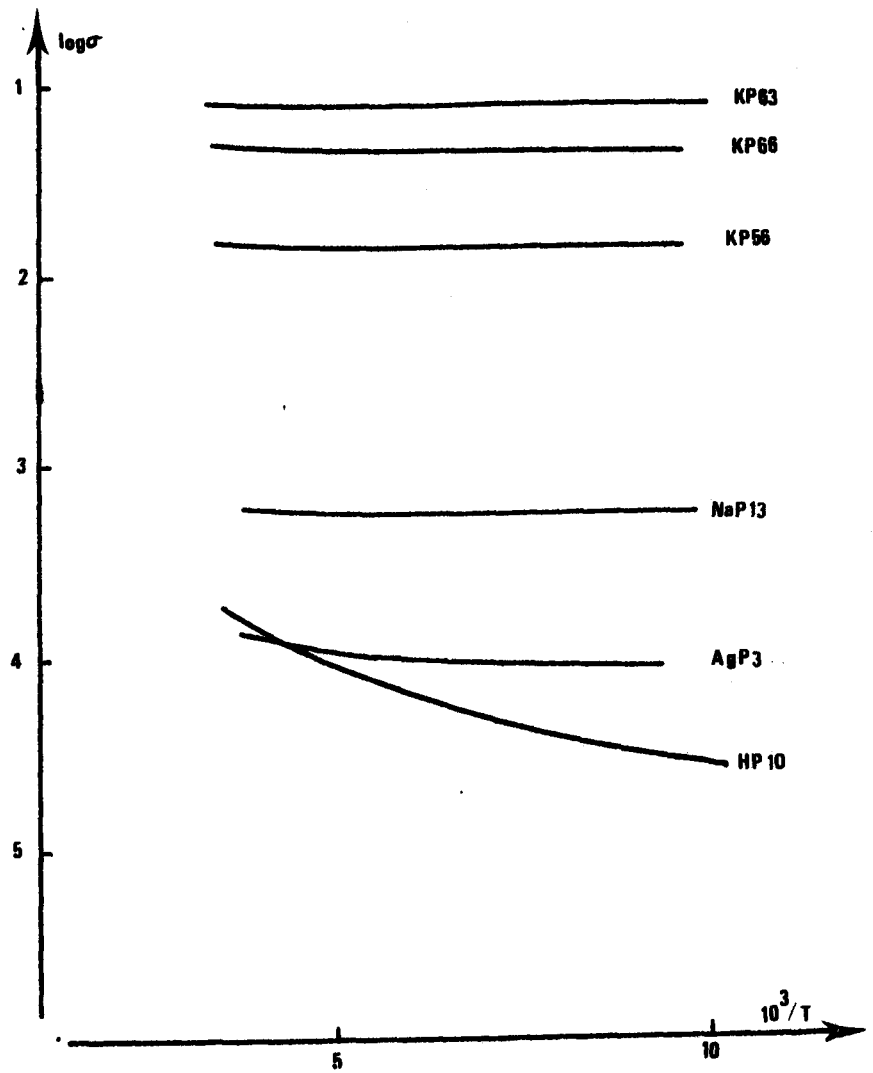


Figure 54 : Evolution de la conductivité des phases pyrochlore en fonction de la température



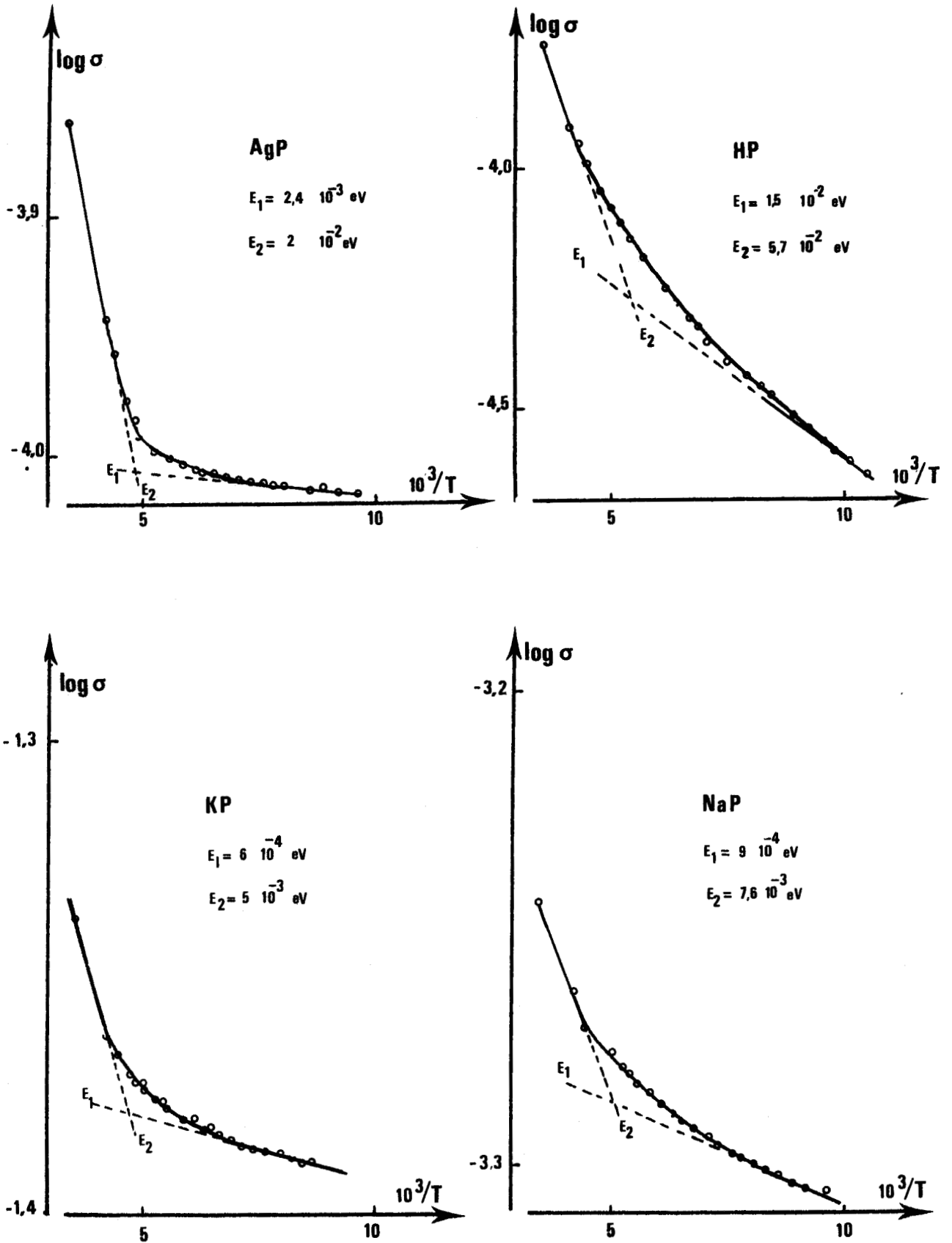


Figure 55 : Evolution de la conductivité des phases pyrochlore en fonction de la température



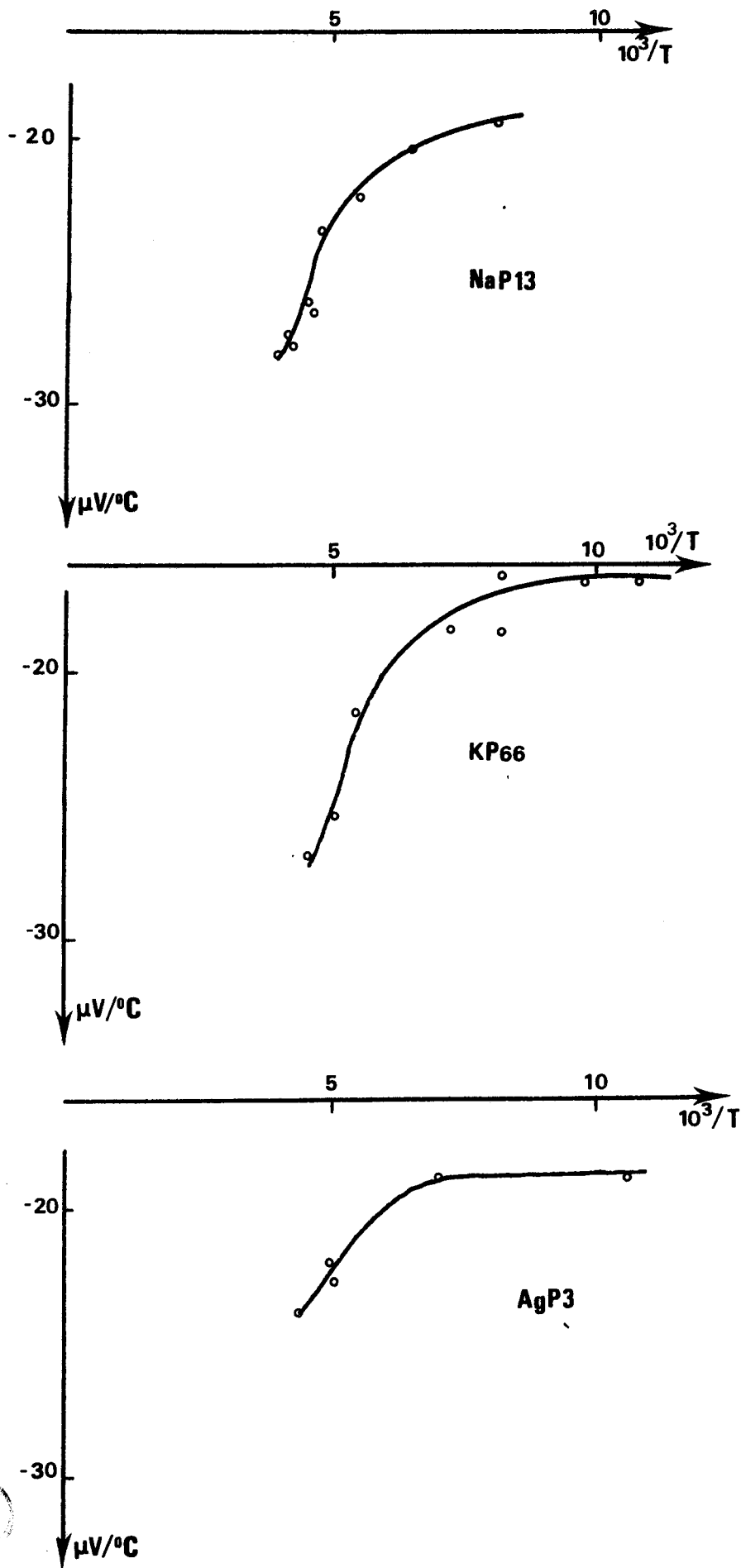


Figure 56 : Evolution des coefficients d'effet SEEBECK en fonction de la température

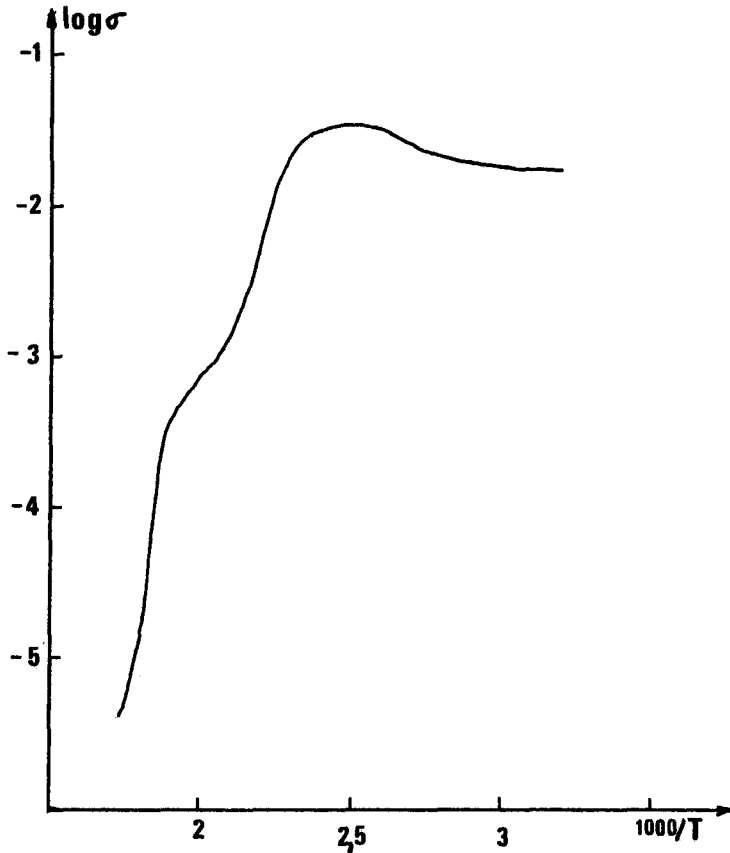


figure 57 : Evolution de la conductivité à haute température

Constant aux températures $T < 200$ K, sa valeur absolue augmente avec la température lorsque $T > 200$ K,

Une étude de la conductivité à des températures supérieures à l'ambiante (fig. 57) montre que celle-ci augmente jusqu'à 130°C puis elle diminue alors brusquement.

Afin d'apporter des renseignements complémentaires pour l'interprétation de ces phénomènes, il a été fait appel à d'autres méthodes physiques :

- l'étude du cliché de diffraction X de la phase KP 66 à 93 K montre qu'il n'y a aucun changement par rapport au cliché relevé à température ambiante
- une étude de la phase KP 66 par spectroscopie E.S.C.A. à basse température de $\text{Bi}4f$ montre l'existence de deux degrés d'oxydation du bismuth. Il peut s'agir là des couples Bi^0 et Bi^{3+} ou Bi^{3+} et Bi^{5+} . Aucun calcul d'énergie de liaison n'ayant été effectué, il n'est pas possible de se prononcer sur l'existence de l'un ou l'autre couple. Cependant, malgré la réduction possible de Bi^{3+} en Bi^0 sous vide élevé, au vu des propriétés chimiques de nos phases, il s'agit vraisemblablement du couple Bi^{3+} et Bi^{5+}
- la susceptibilité magnétique de KP 66 a la même valeur à température ambiante qu'à 93 K : $\chi_m = 2,80 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole qui, en tenant compte de la correction diamagnétique de $\text{K}_{1,14} \text{Bi}_{0,60}^{3+} \text{Bi}_{1,78}^{5+} \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ égale à $-1,71 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./mole permet de mettre en évidence l'existence d'un paramagnétisme indépendant de la température :

$$(\chi_m = 4,51 \cdot 10^{-4} \text{ u.e.m./mole} \quad \chi_g = 7 \cdot 10^{-7} \text{ u.e.m./g})$$

- l'examen du spectre R.P.E. (résonance paramagnétique électronique) ne présente aucun pic permettant de caractériser un hypothétique ion Bi^{4+} .

VI.3. INTERPRETATION

Contrairement aux présomptions de HOROWITZ, LONGO et LEWANDOWSKI (99), les pyrochlores préparés dans ce travail sont des conducteurs électroniques. Ce type de conduction peut s'interpréter en faisant appel à deux schémas limites de répartition des électrons :

- les électrons sont localisés et les phases obtenues sont semi-conductrices
- les électrons sont délocalisés et la conduction est de type métallique.

RAO et RAO (111) ont décrit les caractéristiques de ces deux types, et nous avons retenu dans le tableau VI.2 celles que nous pouvons utiliser pour tenter de qualifier le comportement des électrons des phases pyrochlore.

| | e ⁻ localisés | e ⁻ collectifs |
|-------------------------|---|--|
| Paramagnétisme | type Curie Weiss | type Pauli (indépendant de la température) |
| Conductivité électrique | généralement faible activée thermiquement ($\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$) $\sigma \uparrow$ quand $T \uparrow$ | élevée $\sigma \uparrow$ quand $T \uparrow$ |
| Coefficient SEEBECK | > 100 $\mu V/^\circ C$ | < 20 $\mu V/^\circ C$ |

Tableau VI.2

Le fait que nous observions un phénomène thermiquement activé est un argument en faveur de la présence d'électrons localisés, mais c'est le seul qui aille dans ce sens. Les autres critères (paramagnétisme indépendant de la température, bonne conductivité au moins pour KP, et coefficient SEEBECK) indiquent

que nous sommes vraisemblablement en présence d'un modèle d'électrons délocalisés ; dans ce cas, il faudrait attribuer la très faible énergie d'activation observée à un phénomène de semi-conduction liée à la présence de joints de grains. L'existence d'un mode de conduction de type métallique peut être interprétée à l'aide des mécanismes proposés par GOODENOUGH (115).

Lorsque les cations sont situés dans des octaèdres partageant des faces communes comme dans NiAs ou partageant des arêtes comme dans les structures de type KSbO_3 (104), il peut y avoir recouvrement direct des orbitales t_{2g} des cations. Lorsque les cations sont situés dans des octaèdres partageant des sommets (cas de la structure pyrochlore), il peut y avoir échange d'électrons entre les orbitales t_{2g} des cations par l'intermédiaire des orbitales $p\pi$ disponibles sur les anions, à condition que le nombre de liaisons σ de ceux-ci soit inférieur à quatre.

Dans notre cas, il reste toujours des orbitales $p\pi$ libres sur les atomes d'oxygène du réseau octaédrique. L'environnement de ces atomes est constitué par deux atomes de bismuth du réseau octaédrique et d'en moyenne 1,5 cation (K, Bi). L'oxygène a donc une coordination moyenne égale à 3,5.

Au dessus de 200 K, l'énergie d'activation augmente. Ce comportement correspond vraisemblablement, comme l'a suggéré MOTT (112), à une délocalisation moins importante et indique que le mécanisme de conduction évolue vers une semi-conduction par sauts. L'évolution de la conductivité aux températures supérieures à l'ambiante (fig. 57) peut être expliquée à l'aide des schémas proposés précédemment. Au début de la pyrolyse, lors de la réduction d'ions Bi^{5+} , le nombre de porteurs augmente (électrons $6s^2$ des ions Bi^{3+} ainsi formés délocalisés dans la bande de conduction comme précédemment). Puis, le réseau octaédrique est attaqué et, globalement, la conductivité diminue : sa variation résulte alors de plusieurs phénomènes :

- les ions Bi^{5+} se réduisent et le nombre de porteurs augmente comme précédemment. Cependant, certains ions migrent des sites octaédriques vers les sites A, où ils se fixent sous forme Bi^{3+} diminuant ainsi le nombre de porteurs
- du fait de la migration d'ions Bi^{3+} , les lacunes cationiques dans les sites octaédriques interrompent la chaîne de conduction
- simultanément à la réduction des ions Bi^{5+} , des ions $\text{O}^=$ sont éliminés sous forme d' O_2 , interrompant aussi la chaîne de conduction

A température ambiante, la localisation des électrons est certainement moins forte que dans le cas de BaBiO_3 pour lequel NAKAMURA et coll. (113) mettent en évidence une semi-conduction de type p ($E = 2,7 \cdot 10^{-2}$ eV) ainsi qu'un faible paramagnétisme de Pauli ($\chi_m = 3,7 \cdot 10^{-5}$ uem/mole, $\chi_g = 9,4 \cdot 10^{-8}$ uem/mole) que celui mesuré sur nos phases.

Il est à noter que les cassures dans les courbes de conductivité apparaissent dans la même gamme de température que celle remarquée dans l'évolution du second moment des spectres R.M.N. pour les phases KP. Il pourrait y avoir effectivement interaction entre les noyaux H et les électrons de conduction. Il ne s'agit vraisemblablement que d'une coïncidence, il n'existe, en effet, pas de cassure dans la courbe de conductivité des phases protonées HP.

Il semble donc qu'il faille invoquer une délocalisation relativement importante des électrons $6s^2$ des atomes de Bi^{3+} des sites octaédriques. A la limite, ces derniers seraient occupés uniquement par des ions Bi^{5+} . Cela justifierait les résultats obtenus au cours de l'étude structurale pour la distance anion-cation octaédrique, puisque nous avons noté (§ II.3.4.) que la valeur observée était en bon accord avec la somme des rayons ioniques de Bi^{5+} et O^{2-} mais ne prenait pas en compte la présence de Bi^{3+} dans les sites octaédriques. De plus, nous avons également observé que cette distance n'évoluait pas au cours de la pyrolyse de la phase puisque l'étude structurale des phases partiellement décomposées en fournit une valeur très proche. Ceci indique que, même dans les phases où une partie importante du bismuth pentavalent a été réduite, ne demeurent dans les sites que des ions Bi^{5+} . Comme nous l'avons noté précédemment, deux situations sont possibles pour les ions Bi^{3+} auxquels ils donnent naissance par réduction : pour les premiers qui apparaissent, alors que le réseau oxygéné octaédrique est encore intact, les électrons $6s^2$ sont délocalisés sur l'ensemble de ce réseau (augmentation de la conductivité) ; ensuite, lorsque ce dernier est interrompu par le départ d'oxygène, les possibilités de délocalisation des électrons $6s^2$ s'amenuisent, et les ions Bi^{3+} migrent vers les sites A dont l'environnement est plus compatible avec la dissymétrie de leur nuage électronique que celui des sites B.

En conclusion, les mesures de conductivité, à la différence des autres techniques employées, permettent de formuler des hypothèses plausibles concernant l'identité des occupants des sites octaédriques, et par ce biais, jettent un

éclairage nouveau sur les phases que nous avons étudiées. Il est trop tôt pour savoir si les hypothèses formulées sur KP peuvent être étendues aux autres phases que nous avons examinées plus superficiellement. En particulier, l'évolution de la conductivité, qui diminue sensiblement quand on passe du potassium, au sodium, à l'argent et au proton (fig. 54), pourrait traduire l'influence de l'électropositivité du cation monovalent (qui diminue dans le même sens) sur la largeur de bande de ces conducteurs, jusqu'à prendre, avec le pyrochlore protoné, un caractère nettement semi-conducteur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - JACQUELAIN, Ann. Chim. Phys., t. 66, 113, (1837)
- 2 - HOFFMANN, Liebig's Ann., t. 233, 110, (1885)
- 3 - ARPPE, Pogg. Annal., t. 64, 237, (1885)
- 4 - ANDRE, C.R. Acad. Sc., t. 113, 860, (1891)
- 5 - J. JOLY et P. FREBAULT, Bull. Soc. Chim. Fr., t. 35(3), 396, (1906)
- 6 - O. RUFF, Z. Anorg. Chem., t. 57, 220, (1908)
- 7 - E. ZINTL et K. SCHEINER, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 245, 32, (1940)
- 8 - R. SCHOLDER, K. GANTER, H. GLASER et G. MERZ, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 319, 375 (1963)
- 9 - M. JANSEN, Z. Naturforsch., t. 32(b), 1340, (1977)
- 10 - R. SCHOLDER et H. STOBBE, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 247, 392, (1941)
- 11 - G. CHARLOT, Les méthodes de la Chimie Analytique - Analyse Quantitative Minérale (éd. Masson - Paris)
- 12 - J. ZEMAN, Miner. Petrog. Mitt., t. 1, 361, (1950)
- 13 - B. DELATTRE, Thèse 3e cycle, Lille, (1973)
- 14 - P. PRUVOT, Spectrophotométrie des flammes, (ed. Gauthier-Villars - Paris) (1972)
- 15 - H.N. MIGEON, G. DEMOISSON, M. ZANNE et J.M. LECUIRE, Analusis, t. 6, 456, (1978)
- 16 - F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKY, Phys. Rev., t. 98 (4), 903, (1955)
- 17 - P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, Journ. Solid. State. Chem., t. 18, 133, (1976)
- 18 - R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, Rev. Chim. Miné., t. 15, 13, (1978)
- 19 - B. SCHWEDES et R. HOPPE, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 392, 97, (1972)
- 20 - J.C. BOIVIN, Thèse Doctorat, Lille, (1975)
- 21 - K.W. GANTER, Dissertation, Karlsruhe (1957)
- 22 - W.W. BARKER, J. Appl. Cryst., t. 5, 433, (1972)

- 23 - S.K. KURTZ, T.T. PERRY, J. Appl. Phys., t. 39(8), 3798, (1968)
- 24 - F. BLOCH, Phys. Rev., t. 70, 460, (1946)
- 25 - J.H. VAN VLECK, Phys. Rev., t. 74, 1168, (1948)
- 26 - H.E. GUTOWSKY et G.E. PAKE, J. Chem. Phys., t. 18, 162, (1950)
- 27 - E.R. ANDREW, Phys. Rev., t. 91, 425, (1953)
- 28 - R. COLLONGUES, J. LEFEVRE, M. PEREZ Y JORBA et F. QUEYROUX, Bull. Soc. Chim. Fr., 149 (1962)
- 29 - B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull., t. 6, 1305, (1971)
- 30 - J. PANNETIER et J. LUCAS, Mat. Res. Bull., t. 5, 797, (1970)
- 31 - B. RAVEAU, Rev. in Inorg. Chem., t. 1(1), 81, (1979)
- 32 - J. PANNETIER, J. Phys. Chem. Solids, t. 34, 583, (1973)
- 33 - C. MICHEL, D. GROULT, J.M. CHAILLEUX et B. RAVEAU, Rev. Chem. Miné., t. 13, 283, (1976)
- 34 - C. BEYS, A. VEDRINE et J.P. BESSE, C.R. Acad. Sc., t. 274, 857, (1972)
- 35 - A.W. SLEIGHT, Inorg. Chem., t. 7(9), 1704, (1968)
- 36 - F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI et D. THOMAS, C.R. Acad. Sc., t. 280, 279, (1975)
- 37 - CHINCHOLKAR V.S., J. Inorg. Nucl. Chem., t. 34, 2973, (1972)
- 38 - H. BRUSSET, R. MAHE, V. AUNG KYI, C.R. Acad. Sc., t. 275, 327, (1972)
- 39 - C. JEANNE, G. DESCARDIN et B. RAVEAU, Mat. Res. Bull., t. 9, 1321, (1974)
- 40 - A.W. SLEIGHT, Mat. Res. Bull., t. 6, 775, (1971)
- 41 - D. BERNARD, J. PANNETIER et J. LUCAS, J. Sol. Stat. Chem., t. 14, 328, (1975)
- 42 - A. BYSTROEM, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., t. 18(A), 21, (1944)
- 43 - M.C. MONTMORY, A. DURIF-VARAMBON et X. PARE, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., t. 86, 434, (1963)
- 44 - C.G. WHINFREY, D.W. ECKARDT et A. TAUBER, J. Am. Chem. Soc., t. 82, 2695 (1960)
- 45 - J.L. FOURQUET, F. PLET, R. de PAPE, Mat. Res. Bull., t. 10, 933, (1975)
- 46 - S. SHIRASAKI, H. YAMAMURA, K. MURAMATSU, K. TAKAHASHI, Bull. Chem. Soc. Jap. t. 47(7), 1568, (1974)

- 47 - A.W. SLEIGHT, *Mat. Res. Bull.*, t. 4, 377, (1969)
- 48 - N. RAMADASS, T. PALANISAMY, J. GOPALAKRISHNAN, G. ARAVAMUDAN et M.V.C. SASTRI, *Sol. Stat. Commun.*, t. 17, 545, (1975)
- 49 - THOMASHPOL'SKII Yu. Ya., ZUBOVA E.V., BURDINA K.P. et VENETSEV Yu. N., *Soviet. Phys. Crystallogr.*, t. 13, 859, (1969)
- 50 - J.M. LONGO, P.M. RACCAH et J.B. GOODENOUGH, *Mat. Res. Bull.*, t. 4, 191, (1969)
- 51 - A.S. VISKOV, VENETSEV Yu. N. et G.S. ZHDANOV, *Soviet Physico Doklady*, t. 10(5), 391, (1965)
- 52 - D. GROULT, C. MICHEL et B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci.*, t. 274, Série C, 374, (1972)
- 53 - D. GROULT, C. MICHEL et B. RAVEAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 35, 3095, (1973)
- 54 - D. BABEL, A. PAUSEWANG et W. VIEBAHN, *Z. Naturforschung*, t. 22, 1219, (1967)
- 55 - C. MICHEL, D. GROULT et B. RAVEAU, *Mat. Res. Bull.*, t. 8, 451, (1973)
- 56 - M. HERVIEU, C. MICHEL et B. RAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3939, (1971)
- 57 - J.L. FOURQUET, C. JACOBONI et R. DE PAPE, *Mat. Res. Bull.*, t. 8, 393, (1973)
- 58 - R. SALMON, M. GRACIET, G. LE FLEM, *C.R. Acad. Sc.*, t. 282, 795, (1976)
- 59 - Y. CALAGE, J. PANNETIER et J. LUCAS, *Sol. Stat. Comm.*, t. 27, 247, (1978)
- 60 - G. DESGARDIN, M. HERVIEU et B. RAVEAU, *Rev. Chim. Minér.*, t. 8, 139, (1971)
- 61 - T. BIRCHALL et A.W. SLEIGHT, *J. Sol. Stat. Chem.*, t. 13, 118, (1975)
- 62 - C. MICHEL et B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sc.*, t. 268, 323, (1969)
- 63 - G. DESGARDIN, M. HERVIEU et B. RAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2121, (1969)
- 64 - M. HERVIEU, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Caen (1971)
- 65 - C. MICHEL, D. GROULT et B. RAVEAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, t. 37, 1957, (1975)
- 66 - J. BACHELIER et E. QUEMENEUR, *Bull. Soc. Chim.*, t. 11, 2399, (1974)
- 67 - Y. PIFFARD, M. DION et M. TOURNoux, *Acta Cryst.*, B. 34, 366, (1978)
- 68 - W.R. COOK et H. JAFFE, *Phys. Rev.*, t. 89, 1297, (1953)
- 69 - A. TRESSAUD, R. DE PAPE et J. PORTIER, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 270, 726, (1970)
- 70 - A.W. SLEIGHT, F.C. ZUMSTEG, J.R. BARKLEY et J.E. GULLEY, *Mat. Res. Bull.*, t. 13, 1247, (1978)
- 71 - T. BIRCHALL et A.W. SLEIGHT, *J. Sol. Stat. Chem.*, t. 13, 118, (1975)

- 72 - C. JACOBONI, G. COURBION, J.L. FOURQUET, G. GAUTHIER et R. DE PAPE, C.R. Acad. Sc., t. 270, 1455, (1970)
- 73 - G. LE FLEM et R. SALMON, C.R. Acad. Sc., t. 271, 1182, (1970)
- 74 - G. ORY, J.L. FOURQUET, C. JACOBONI, J.P. MIRANDAY et R. DE PAPE, C.R. Acad. Sc., t. 273, 747, (1971)
- 75 - C. MICHEL et B. RAVEAU, Mat. Res. Bull., t. 8, 451, (1973)
- 76 - D.E. COX et A.W. SLEIGHT, Solid State Comm., t. 19, 969, (1976)
- 77 - J. TH. DE HAIR et G. BLASSE, Solid State Comm., t. 12, 727, (1973)
- 78 - D.T. CROMER et J.T. WABER, Acta Cryst., t. 18, 104, (1965)
- 79 - D.T. CROMER et LIBERMAN, J. Chem. Phys., t. 53, 1898, (1970)
- 80 - W.C. HAMILTON, Acta Cryst., t. 18, 502, (1965)
- 81 - J.C. BOIVIN, J. TREHOUX et D. THOMAS, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist, t. 99, 193, (1976)
- 82 - J.W. Mac GRAWTH et A.A. SILVIDI, J. of Chem. Phys., t. 34 (1), 322, (1961)
- 83 - International Tables for X-Ray Crystallography vol. 1 - Kynoch Press. Birmingham (England) - (1969)
- 84 - G. GATTOW et D. SCHÜTZE, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 328, 44, (1964)
- 85 - J.B. GOODENOUGH, H.Y.P. HONG et J.A. KAFALAS, Mat. Res. Bull., t. 11, 203, (1976)
- 86 - C. MICHEL, D. GROULT et B. RAVEAU, J. Inorg. Nucl. Chem., t. 37, 247, (1975)
- 87 - J. GRINS, M. NYGREN et T. WALLIN, Mat. Res. Bull., vol. 15, 53, (1980)
- 88 - D. BERNARD, S. LE MONTAGNER, J. PANNETIER et J. LUCAS, Mat. Res. Bull., vol. 6, 75, (1971)
- 89 - B. RAVEAU et J.C. THOMAZEAU, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 266, 540, (1968)
- 90 - G. ALLAIS, C. MICHEL et B. RAVEAU, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 274, 1625, (1972)
- 91 - C. MICHEL, C. ROBERT, D. GROULT et B. RAVEAU, Mat. Res. Bull., t. 10, 949, (1975)
- 92 - M. HERVIEU et B. RAVEAU, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 271, 1568, (1970)
- 93 - D. GROULT, C. MICHEL et B. RAVEAU, J. Inorg. Nucl. Chem., t. 36, 61, (1974)
- 94 - G.C. FARRINGTON, J.L. BRIANT, M.W. BREITER et W.L. ROTH, J. Sol. Stat. Chem. t. 24, 311, (1978)

- 95 - D. GROULT, C. MICHEL et B. RAVEAU, J. Inorg. Nucl. Chem., t. 37, 1957, (1975)
- 96 - M.A. BUTLER et R.M. BIEFELD, Phys. Rev., 19(11), 5455, (1979)
- 97 - E.R. ANDREW et R. BERSOHN, J. Chem. Phys., 18(2), 159, (1950)
- 98 - R.E. RICHARDS et J.A.S. SMITH, Trans. Faraday Soc., 47, 1261, (1951)
- 99 - H.S. HOROWITZ, J.M. LONGO, J.T. LEWANDOWSKI, U.S. Patent, 4, 129, 525,
(12/12/1978)
- 100 - J. GRINS, M. NYGREN, T. WALLIN, 3rd International Meeting on Solid Electrolytes,
Solid State Ionics and Galvanic Cells, Sept. 1980, Tokyo (Japan)
- 101 - D.C. LOOK et I.J. LOWE, J. Chem. Phys., 44, 2995, (1966)
- 102 - J. GRINS, M. NYGREN et T. WALLIN, Mat. Res. Bull., 15, 53, (1980)
- 103 - J. GRINS, M. NYGREN et T. WALLIN, Electrochim. Acta, 24, 803, (1979)
- 104 - F. ABRAHAM - Thèse de Doctorat D'Etat, Lille, (1980)
- 105 - R.D. SHANNON, Acta Crystallogr., A. 32, 751, (1976)
- 106 - P. SPIEGELBERG, Arkiv. för Kemi. Miner. Geo., 14 A, p. 1, (1940)
- 107 - O. MONNEREAU - Doctorat de spécialité, 24/2/77, Université de Provence
- 108 - K. LARK-HOROVITZ et V.A. JOHNSON, Methods of Experimental Physics, Solid
State Physics, vol. 6, part. B. Academic Press, (1959), New York, London
- 109 - R.R. HEIKES, R.W. URE, "Thermoelectricity", 1961, Interscience Publishers
(New York - London)
- 110 - G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT, J.P. POUGET, H. LAUNOIS et P. LEDERER,
J. Phys. Chem. Solids, t. 33, p. 1953, (1972)
- 111 - C.N.R. RAO et G.V. SUBBA RAO, Phys. Stat. Sol.(a), 1, 577, (1970)
- 112 - N. MOTT, Metal Insulator Transitions, Ed. Taylor and Francis, (London) (1974)
- 113 - T. NAKAMURA, S. KOSE et T. SATA, J. Phys. Soc. Japan, 31, 1284, (1971)
- 114 - D. GROULT, B. RAVEAU et J. PANNETIER, Réunion "Conducteurs ioniques"
Société Française de Minéralogie et Cristallographie, 12 mars 1981, Paris
- 115 - J.B. GOODENOUGH - Magnetism and Chemical Bond. Interscience Publishers.
John Wiley and Sons, London (1963)
- 116 - W.A. ENGLAND, M.G. CROSS, A. HAMMET, P.J. WISEMAN et J.B. GOODENOUGH,
Solid State Ionics, 1, 231, (1980)

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons été amené, au cours de ce travail, à préciser les conditions de préparation par voie humide oxydante de composés du bismuth. La synthèse consiste en une oxydation de bismuth (III) par l'hypochlorite en milieu alcalin.

En milieu potassique, l'étude systématique des paramètres de la réaction ainsi que l'analyse par diffraction X des produits obtenus a permis la caractérisation de trois phases, dont deux inédites, contenant du Bi^{5+} :

- le bismuthate de potassium, déjà décrit par ailleurs, mais que nous formulons globalement KBiO_3 , H_2O
- une phase cubique à faces centrées de type fluorine
- une phase de type pyrochlore

L'utilisation de soude comme milieu réactionnel permet de préparer des composés similaires où le potassium est remplacé par le sodium.

Pour chacune des phases, caractérisées par des écarts à la stoechiométrie divers, ont été déterminées, d'une part les conditions d'obtention, et d'autre part le domaine d'existence dans les diagrammes ternaires alcalin - bismuth - oxygène correspondants.

La phase pyrochlore a retenu particulièrement notre attention car les originalités, concernant sa structure et sa stabilité, sont multiples. Son étude a été réalisée à l'aide de diverses techniques expérimentales :

- l'analyse chimique élémentaire, la mesure de la masse volumique et du paramètre de la maille
- l'analyse structurale par diffraction X sur poudres
- la résonance magnétique nucléaire du proton "bande large" et impulsionnelle
- la chromatographie des gaz émis lors de la pyrolyse
- les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle
- la diffraction X à haute température
- la spectroscopie E.S.C.A.
- la mesure de la conductivité électronique
- la mesure de l'effet SEEBECK.

Du point de vue structural, le fait le plus intéressant est l'occupation du site A de la structure pyrochlore à 75 % par du bismuth et du potassium. Cette limitation est vraisemblablement due à l'occupation par des molécules d'eau de positions hors du centre de la cage d'anions de la structure. Les conclusions tirées de l'étude par R.M.N. du proton montrent, sans aboutir à une interprétation univoque, qu'il existe deux populations protoniques différentes qui pourraient correspondre soit à deux types de molécules d'eau de mobilités différentes, ou à deux types d'espèces chimiques, en l'occurrence H_2O et des protons plus ou moins reliés à des atomes d'oxygène des réseaux B_2X_6 et A_2X' , la spectroscopie E.S.C.A. venant d'ailleurs conforter cette dernière hypothèse puisqu'elle montre, pour l'oxygène, l'existence de O^{\equiv} , OH^- et H_2O .

Lors de la pyrolyse, le composé est le siège de trois réactions respectivement : une réduction de Bi^{5+} par OH^- puis une déshydratation, et enfin une réduction de Bi^{5+} par O^{\equiv} . L'étude par diffraction X de la structure d'un produit partiellement décomposé a permis de mettre en évidence un phénomène original, la migration d'atomes de bismuth des sites B vers les sites A, ainsi que l'existence d'un réseau anionique octaédrique fortement lacunaire, démontrant que la stabilité de la phase pyrochlore n'est pas forcément associée à l'existence d'un squelette B_2X_6 stoechiométrique.

La conductivité électronique importante que nous avons pu mesurer sur ces phases ainsi que la valeur et l'évolution du coefficient SEEBECK montrent que ce composé a un comportement singulier. Alors que nous avons postulé tout au long de l'étude que coexistaient parmi les cations du réseau octaédrique des ions Bi^{3+} et Bi^{5+} et qu'aucun fait expérimental n'ait remis en question cette hypothèse, l'étude des propriétés électriques nous a amené à corriger ce schéma simpliste. Il semble, en effet, que la phase pyrochlore de potassium se situe à la limite des semi-conducteurs et des métaux ; la distinction entre Bi^{5+} et Bi^{3+} devient plus floue et il faut invoquer alors un degré de délocalisation des électrons sur le réseau octaédrique pour pouvoir interpréter ces propriétés.

Une étude, plus sommaire, de la phase pyrochlore de sodium a mis en évidence des similitudes de comportement avec la précédente, malgré certaines différences au niveau structural.

L'étude systématique des propriétés d'échange du potassium a permis de préparer une phase protonée et une phase pyrochlore d'argent. La phase protonée

n'a pas la même structure que la phase de départ et il faut vraisemblablement attribuer à ce fait la non réversibilité de l'échange habituellement remarqué pour ces phases.

Nous nous sommes volontairement limité à la description des phases pyrochlores, tant est singulier et riche en phénomènes leur comportement. Il serait intéressant de développer une étude similaire (en partie abordée au cours de ce travail) sur la phase $\text{KBiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dans l'espoir que l'échange du potassium par des protons, conduise à des conducteurs protoniques qui font actuellement l'objet de recherches actives dans certains laboratoires (116).

ANNEXE I

ANALYSE DES PHASES PYROCHLORE

Tableau A.1. Analyse des phases KP

| Référence produit | K^+ 10^{-3} M/g | Bi_T 10^{-3} M/g | Bi^{5+} 10^{-3} M/g | Perte de masse (%) | Bilan (%) | masse volumique ($g. cm^{-3}$) | a (Å) |
|-------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------|-----------|-------------------------------------|---------------------|
| KP 2 | 1,24 | 3,72 | 2,35 | 5,62 | 98,1 | 6,87 | 10,937 |
| KP 3 | 1,39 | 3,64 | 2,66 | 6,69 | 98,0 | 6,40 | 10,926 |
| KP 4 | 1,36 | 3,65 | 2,65 | 6,58 | 98,3 | 6,78 | 10,943 |
| KP 8 | 1,29 | 3,63 | 2,58 | 7,60 | 98,2 | | 10,932 |
| KP 17 | 1,41 | 3,61 | 2,57 | 7,30 | 97,8 | 6,27 | 10,941 |
| KP 18 | 1,41 | 3,67 | 2,59 | 6,62 | 98,7 | 6,69 | 10,937 |
| KP 19 | 1,50 | 3,62 | 2,68 | 7,20 | 98,6 | 6,47 | 10,932 |
| KP 20 | 1,52 | 3,61 | 2,71 | 7,29 | 98,4 | 6,47 | 10,943 |
| KP 23 | 1,33 | 3,67 | 2,62 | 6,83 | 98,6 | | 10,931 |
| KP 24 | 1,42 | 3,63 | 2,65 | 6,83 | 98,1 | 6,72 | 10,936 |



Tableau A.1. Analyse des phases KP (suite)

| Référence produit | K^+ 10^{-3} M/g | Bi_T 10^{-3} M/g | Bi^{5+} 10^{-3} | Perte de masse (%) | Bilan (%) | Masse volumique ($g. cm^{-3}$) | a (Å) | Na^+ 10^{-3} M/g |
|-------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-----------|-------------------------------------|----------|-------------------------|
| KP 32 | 1,60 | 3,53 | 2,79 | | | | 10,936 | 0,34 |
| KP 33 | 1,61 | 3,50 | 2,85 | | | | 10,936 | 0,33 |
| KP 34 | 1,54 | 3,52 | 2,81 | | | | | 0,32 |
| KP 35 | 1,60 | 3,50 | 2,86 | | | | | 0,34 |
| KP 36 | 1,53 | 3,58 | 2,82 | | | | | 0,31 |
| KP 37 | 1,60 | 3,51 | 2,81 | | | | | 0,34 |
| KP 38 | 1,89 | 3,58 | 2,93 | 7,25 | 100,6 | 6,42 | 10,971 | (ϵ $KBiO_3$) |
| KP 41 | 1,75 | 3,64 | 2,65 | 6,91 | 99,9 | 6,58 | 10,965 | 0 |

| Référence produit | K^+ 10^{-3} M/g | Bi_T 10^{-3} M/g | Bi^{5+} 10^{-3} M/g | Perte de masse (%) | Bilan (%) | masse volumique (g. cm^{-3}) | a (Å) |
|-------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------|-----------|------------------------------------|----------|
| KP 42 | 1,69 | 3,65 | 2,73 | 6,52 | 99,5 | 6,59 | 10,972 |
| KP 43 | 1,54 | 3,72 | 2,66 | 6,21 | 100,1 | 6,75 | 10,975 |
| KP 44 | 2,08 | 3,57 | 2,81 | 7,77 | 100,8 | 6,19 | 10,969 |
| KP 45 | 1,86 | 3,65 | 2,75 | 7,05 | 100,8 | 6,48 | 10,965 |
| KP 46 | 1,77 | 3,67 | 2,74 | 6,97 | 100,8 | 6,56 | 10,968 |
| KP 48 | 1,77 | 3,62 | 2,81 | 7,0 | 99,6 | 6,53 | 10,965 |
| KP 49 | 1,65 | 3,65 | 2,75 | | | | 10,975 |
| KP 50 | 1,64 | 3,66 | 2,72 | 7,02 | 99,9 | 6,63 | 10,964 |
| KP 51 | 1,65 | 3,64 | 2,72 | 6,82 | 99,3 | 6,63 | 10,963 |
| KP 52 | 1,69 | 3,64 | 2,65 | 7,36 | 100,2 | 6,58 | 10,965 |



Tableau A.1. Analyse des phases KP (suite)

| Référence produit | K^+ 10^{-3} M/g | Bi_T 10^{-3} M/g | Bi_{-3}^{5+} M/g | Perte de masse (%) | Bilan (%) | Masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$) | a (\AA) |
|-------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|-----------|--|-----------------------|
| KP 53 | 1,68 | 3,64 | 2,70 | 6,28 | 99,1 | 6,61 | 10,964 |
| KP 54 | 1,64 | 3,64 | 2,68 | 6,93 | 99,6 | 6,69 | 10,968 |
| KP 56 | 1,73 | 3,63 | 2,73 | 7,05 | 99,8 | 6,50 | 10,971 |
| KP 57 | 1,72 | 3,62 | 2,69 | 6,94 | 99,3 | 6,59 | 10,970 |
| KP 58 | 1,60 | 3,62 | 2,71 | 6,66 | 98,6 | | 10,975 |
| KP 59 | 1,76 | 3,64 | 2,78 | 7,09 | 100,1 | | 10,978 |
| KP 62 | 1,63 | 3,66 | 2,75 | 7,02 | 99,9 | 6,67 | 10,975 |
| KP 63 | 1,73 | 3,61 | 2,84 | 7,51 | 99,8 | 6,55 | 10,971 |
| KP 65 | 1,67 | 3,64 | 2,81 | 6,90 | 99,5 | | 10,982 |
| KP 66 | 1,67 | 3,69 | 2,66 | 6,69 | 100,5 | | |

| Référence Produit | Na ⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi _T ⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi ⁵⁺ 10 ⁻³ M/g | Perte de masse (%) | Bilan (%) | Masse vol. g.cm ⁻³ | a (Å) |
|----------------------|---|--|--|-----------------------|--------------|----------------------------------|----------|
| Na P 1 | 1,72 | 3,70 | 2,81 | 6,73 | 98,3 | 6,90 | 10,817 |
| Na P 4 | 1,62 | 3,75 | 2,85 | 6,32 | 99,0 | 7,03 | 10,817 |
| Na P 10 | 1,96 | 3,62 | 2,81 | 7,29 | 99,0 | 6,58 | 10,812 |
| Na P 11 | 1,50 | 3,78 | 2,79 | 6,28 | 99,1 | | |
| Na P 14 | 1,65 | 3,79 | 2,86 | 8,12 | 101,5 | | 10,814 |

Tableau A.2 Analyse des phases substituées

| Référence Produit | Ag ⁺ 10 ⁻³ M/g | K ⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi _T ⁺ 10 ⁻³ M/g | Bi ⁵⁺ 10 ⁻³ M/g | Perte de masse (%) | Bilan (%) | Masse vol. g.cm ⁻³ | a (Å) |
|----------------------|---|--|--|--|-----------------------|--------------|----------------------------------|----------|
| HP 1 | | 0,19 | 3,82 | 2,78 | 8,5 | 98,5 | 6,66 | 10,851 |
| HP 2 | | 0,13 | 3,81 | 2,73 | 8,21 | 98,00 | | |
| HP 7 | | 0,23 | 3,83 | 2,85 | 8,17 | 98,5 | | |
| HP 10 | | 0,20 | 3,89 | 2,79 | 9,7 | 100,4 | 6,55 | 10,826 |
| AG P 2 | 1,22 | 0,07 | 3,36 | 2,47 | 7,19 | 99,7 | 7,47 | 10,855 |
| AG P 3 | 1,22 | 0,08 | 3,38 | 2,26 | 7,49 | 99,7 | 7,45 | 10,879 |

ANNEXE II

DIFFRACTOGRAMMES

| h k l | d(Å) | I | h k l | d(Å) | I |
|---------|-------|---|---------|-------|---|
| 1 1 1 | 6,318 | m | 3 1 1 | 3,297 | m |
| 2 2 2 | 3,156 | F | 4 0 0 | 2,733 | F |
| 3 3 1 | 2,506 | f | 511,333 | 2,103 | f |
| 4 4 0 | 1,932 | F | 5 3 1 | 1,848 | m |
| 5 3 3 | 1,667 | f | 6 2 2 | 1,648 | F |
| 4 4 4 | 1,578 | f | 711,531 | 1,531 | m |
| 731,553 | 1,424 | m | 8 4 0 | 1,222 | F |

Tableau 1. Phase pyrochlore KP 19

| h k l | d(Å) | I | h k l | d(Å) | I |
|-------|-------|---|-------|-------|---|
| 1 1 1 | 3,213 | F | 2 0 0 | 2,77 | F |
| 2 2 0 | 1,95 | F | 3 1 1 | 1,666 | F |
| 2 2 2 | 1,596 | f | 4 0 0 | 1,379 | f |
| 3 3 1 | 1,268 | m | 4 2 0 | 1,234 | m |

Tableau 2. Phase C.F.C.



II.2

| h k l | d(Å) | I | h k l | d(Å) | I |
|-----------|-------|---|-------------|-------|---|
| 1 1 0 | 7,063 | m | 2 0 0 | 5,009 | m |
| 2 1 1 | 4,092 | f | 3 1 0 | 3,172 | F |
| 2 2 2 | 2,891 | m | 3 2 1 | 2,681 | F |
| 4 0 0 | 2,506 | f | 4 2 2 | 2,047 | f |
| 510 , 431 | 1,968 | F | 530 , 433 | 1,720 | m |
| 600 , 442 | 1,672 | m | 611 , 532 | 1,627 | m |
| 6 2 0 | 1,586 | m | 6 3 1 | 1,479 | m |
| 4 4 4 | 1,448 | f | 710,550,443 | 1,419 | m |
| 7 3 0 | 1,317 | f | 732 , 651 | 1,274 | m |

Tableau 3. Phase primitive Z

| h k l | d(Å) | I | h k l | d(Å) | I |
|-------|-------|---|-------|-------|---|
| 0 0 1 | 7,360 | m | 0 0 2 | 3,699 | f |
| 1 0 1 | 3,437 | F | 1 1 0 | 2,751 | F |
| 1 0 2 | 2,675 | F | 1 1 1 | 2,578 | f |
| 0 0 3 | 2,457 | f | 1 1 2 | 2,204 | m |
| 2 0 0 | 1,945 | m | 2 0 1 | 1,881 | f |
| 1 1 3 | 1,833 | m | 2 0 2 | 1,721 | f |
| 2 1 1 | 1,693 | m | 1 0 4 | 1,665 | f |

Tableau 4. BiOCl

| h k l | d(Å) | I | h k l | d(Å) | I |
|-----------|-------|---|-------------|-------|---|
| 2 0 0 | 5,070 | f | 2 1 1 | 4,138 | f |
| 2 2 0 | 3,583 | m | 3 1 0 | 3,205 | F |
| 2 2 2 | 2,925 | F | 3 2 1 | 2,706 | F |
| 4 0 0 | 2,533 | f | 411 , 330 | 2,389 | m |
| 4 2 0 | 2,265 | m | 3 3 2 | 2,159 | F |
| 431 , 510 | 1,986 | F | 5 2 1 | 1,849 | F |
| 433 , 530 | 1,737 | F | 442 , 600 | 1,686 | F |
| 532 , 611 | 1,643 | F | 5 4 1 | 1,560 | f |
| 6 2 2 | 1,526 | f | 6 3 1 | 1,492 | m |
| 4 4 4 | 1,461 | f | 550,543,710 | 1,432 | m |

Tableau 5. Phase cubique centrée de Bi_2O_3

| h k l | d(Å) | I | h k l | d(Å) | I |
|-----------|-------|----|-----------------------------|-------|----|
| 1 1 0 | 4,996 | 10 | 1 1 $\bar{1}$ | 4,684 | 13 |
| 0 2 0 | 3,952 | 1 | 2 0 0 | 3,207 | 7 |
| 0 2 1 | 3,070 | 20 | 111 , 20 $\bar{2}$ | 2,909 | 10 |
| 2 2 1 | 2,770 | 20 | 1 1 $\bar{2}$ | 2,729 | 3 |
| 002 , 311 | 2,449 | 11 | 1 3 0 | 2,436 | 6 |
| 1 3 1 | 2,398 | 1 | 2 2 $\bar{2}$ | 2,338 | 2 |
| 0 2 2 | 2,082 | 1 | 3 1 0 | 2,066 | 1 |
| 0 4 0 | 1,974 | 4 | 13 $\bar{2}$, 40 $\bar{2}$ | 1,946 | 6 |
| 2 2 1 | 1,906 | 7 | 1 1 2 | 1,891 | 1 |

Tableau 6 KBiO_2 (d'après SCHWEDDES et HOPPE (19))



II.4

| d(Å) | I | d(Å) | I |
|------|---|------|---|
| 7,71 | m | 5,37 | m |
| 5,14 | f | 5,02 | f |
| 4,35 | m | 3,88 | f |
| 3,67 | f | 3,60 | f |
| 3,22 | F | 3,19 | F |
| 3,17 | F | 3,10 | F |
| 2,97 | F | 2,95 | m |
| 2,67 | f | 2,65 | f |
| 2,58 | m | 2,52 | f |
| 2,48 | f | 2,36 | f |
| 2,30 | m | 2,28 | f |
| 2,27 | f | 2,25 | m |

Tableau 7 $K_2Bi_4O_7$

| d(Å) | I | d(Å) | I |
|-------|---|-------|---|
| 6,779 | f | 5,512 | f |
| 5,079 | f | 5,009 | f |
| 4,862 | f | 4,274 | f |
| 3,675 | f | 3,251 | f |
| 3,100 | F | 3,021 | F |
| 2,974 | F | 2,765 | F |
| 2,583 | f | 2,518 | f |
| 2,459 | f | 2,276 | m |
| 2,212 | f | 2,068 | m |
| 1,993 | m | 1,840 | m |

Tableau 8 $Na_2Bi_8O_{13}$

| $d(\text{Å})$ | I | $d(\text{Å})$ | I |
|---------------|---|---------------|---|
| 8,672 | f | 3,494 | m |
| 3,446 | m | 2,858 | m |
| 2,752 | F | 2,700 | m |
| 2,673 | m | 2,575 | m |
| 2,287 | f | 2,206 | f |
| 1,964 | f | 1,943 | m |
| 1,910 | f | | |

Tableau 9 Phase X du système Na-Bi-O

| $d(\text{Å})$ | I | $d(\text{Å})$ | I |
|---------------|---|---------------|---|
| 3,114 | F | 3,062 | F |
| 3,025 | F | 2,794 | F |
| 2,342 | m | 2,054 | F |
| 1,874 | m | 1,830 | m |
| 1,795 | m | 1,773 | m |
| 1,744 | m | 1,670 | m |
| 1,662 | m | 1,557 | m |
| 1,532 | m | 1,513 | m |
| 1,453 | m | | |

Tableau 10 Phase X_1 apparue lors de la pyrolyse de NaP à 507°C