

Structure et propriétés magnétiques du composé NH₄Fe₃(H₂PO₄)₆(HPO₄)₂·4H₂O

A. Mgaidi,* H. Boughzala,* A. Driss,*¹ R. Clerac,† et C. Coulon‡

*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tunis II, 1060 Tunis; †Department of Chemistry, The Center for Fundamental Materials Research, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824; and

‡Centre de Recherche P. Pascal, CNRS-Université Bordeaux I, Avenue Dr. Schweitzer 33600 Pessac, France

Received July 17, 1998; in revised form December 15, 1998; accepted December 20, 1998

The title compound is prepared by adding aqueous ammonia to a solution of phosphoric acid containing a small amount of iron (III) ions (3%). It crystallizes in the monoclinic system, space group *C2/c*, $a = 16.8450(9)$ Å, $b = 9.6111(1)$ Å, $c = 17.6470(7)$ Å, and $\beta = 90.91(2)^\circ$, $R = 0.031$, and $wR = 0.078$. The structure consists of a two-dimensional framework made of HPO₄, H₂PO₄ groups, and FeO₆ octahedra sharing corners. In one layer, the NH₄⁺ cations are located inside 12 membered windows, which are generated by the corner-sharing FeO₆ and H₂PO₄. Water molecules lay in the interlayer space. With regard to magnetic properties, carried out in the range 1.7–300 K, the polycrystalline sample follows a Curie–Weiss law down to 30 K. At lower temperatures is a magnetic phase transition, where a spontaneous magnetization appears. This behavior suggests either a ferrimagnetic or a weak ferromagnetic order. © 1999

Academic Press

INTRODUCTION

La production d'acide phosphorique à partir des phosphates naturels par voie humide (attaque par H₂SO₄) produit un acide contenant des impuretés minérales dissoutes. La majeure partie de ces impuretés est à base de fer, de magnésium et d'aluminium. Au cours de la concentration de l'acide phosphorique produit (de 28% à 54% en P₂O₅) et au cours de son ammoniation, en vue de fabriquer des engrais, ces impuretés précipitent sous forme de "boue" contenant des sels finement cristallisés (1–5). De cette boue on peut isoler des monophosphates acides. Les diagrammes de poudres de certains de ces composés du type $A_a^I M_b^{III} H_c(PO_4)_d \cdot nH_2O$ où $A^I = Na^+, K^+, NH_4^+$ et $M^{III} = Al^{3+}, Fe^{3+}$ avec $a + 3b + c = 3d$; ($4 \leq n \leq 6$) ont été relevés dans la bibliographie (5). Ceux des composés KFe₃H₁₄(PO₄)₈·4H₂O; KAl₃H₁₄(PO₄)₈·4H₂O; NH₄Fe₃H₁₄(PO₄)₈·

4H₂O; NH₄Al₃H₁₄(PO₄)₈·4H₂O; (H₃O)Fe₃H₁₄(PO₄)₈·4H₂O et la solution solide K(Al_{0,84}Fe_{0,16})₃H₁₄(PO₄)₈·4H₂O ont été indexés (6). Notons au passage qu'une substitution de l'ion ammonium par l'ion sodium et l'ion Fe³⁺ par Al³⁺ a permis d'obtenir le monophosphate acide de formule NaAl₃H₁₄(PO₄)₈·4H₂O (7).

La structure complète sur monocristal de NH₄Fe₃H₁₄(PO₄)₈·4H₂O n'a pas été déterminée et les propriétés magnétiques n'ont pas été étudiées.

Dans ce travail nous présentons une étude structurale sur monocristal du composé NH₄Fe₃H₁₄(PO₄)₈·4H₂O et une étude des propriétés magnétiques de la poudre contenant ce composé.

PREPARATION

L'acide phosphorique utilisé pour la préparation de ce composé est un produit industriel titrant entre 40 et 50% en P₂O₅. Sa composition en Fe₂O₃ est de l'ordre de 3% en masse. Une solution aqueuse d'ammoniac (28%) est ajoutée sous agitation à la température ambiante jusqu'à l'obtention des premiers germes. Le mélange est alors mis dans un flacon fermé et porté à la température de 353 K pendant 48 h. Dans le mélange obtenu, les cristaux ont une forme de prisme à base hexagonale de dimensions variables (10 à 100 μm).

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Un cristal en forme de plaquette a été utilisé pour la collecte des intensités diffractées. 25 réflexions, mesurées dans le domaine de θ compris entre 12 et 14°, ont servi pour la détermination des paramètres de la maille. 2509 réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre à quatre cercles Enraf-Nonius CAD-4 (8) utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données brutes ont été réduites par le système MolEN (9). Les extinctions systématiques observées conduisent aux groupes d'espaces *Cc* ou *C2/c*. Ce dernier a été

¹ A qui toute correspondance doit être adressée e-mail adresse Ahmed. Driss@fst.rnu.tn.

retenu lors de la détermination structurale. La méthode de l'atome lourd (10) a permis de localiser les atomes de fer et de phosphore. Le reste de la structure a été déterminé par des synthèses de Fourier Différences successives. Pour localiser les atomes d'hydrogène, nous avons eu recours aux critères géométriques. Dans la liste des pics de la Fourier Différences nous avons sélectionné ceux qui se situent dans un environnement tétraédrique de l'oxygène et de l'azote à des distances convenables (1 Å) tout en leur appliquant les contraintes habituelles sur les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique. Les derniers cycles de l'affinement (11) basés sur F^2 conduisent à des facteurs de reliabilité $R = 0,031$ et $R_w = 0,078$. La diffraction X sur poudre de notre échantillon a été réalisée dans une chambre Guinier fonctionnant avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. En examinant le diagramme de poudre de l'échantillon, on note la présence de raies données dans la bibliographie (5) et relatives au composé $\text{NH}_4\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{PO}_4)_6,6\text{H}_2\text{O}$. Le Tableau 1 contient la liste des réflexions relatives au seul solide $\text{NH}_4\text{Fe}_3\text{H}_{14}(\text{PO}_4)_8,4\text{H}_2\text{O}$; indexées, respectivement observées et calculées par le programme PULVERIX (12).

Les informations relatives au cristal utilisé pour la collecte des intensités et l'affinement de la structure sont ras-

TABLEAU 1
Diagramme de Poudre indexé de $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2,4\text{H}_2\text{O}$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	$(I/I_0)_{\text{cal}}$
0	0	2	8,759	8,822	100
1	1	-1	7,541	7,569	10
3	1	-1	4,678	4,691	4
0	0	4	4,399	4,411	2
0	2	2	4,219	4,22	4
4	0	-2	3,814	3,824	13
2	2	2	3,761	3,761	32
0	2	3	3,721	3,721	8
2	2	3	3,384	3,391	2
3	1	-4	3,280	3,285	18
3	1	4	3,236	3,240	12
1	3	0	3,139	3,147	3
4	2	1	3,110	3,110	4
4	0	-4	3,065	3,070	10
2	2	4	3,015	3,020	24
0	0	6	2,934	2,940	4
0	2	5	2,841	2,844	5
5	1	-3	2,808	2,814	2
3	3	-1	2,753	2,752	4
5	1	-4	2,599	2,598	<1
1	3	4	2,557	2,558	1
3	1	-6	2,527	2,530	1
3	3	6	2,497	2,499	1
6	2	0	2,421	2,424	5
6	2	-1	2,405	2,406	<1
7	1	0	2,33	2,334	<1

TABLEAU 2

Données cristallographiques, condition de la collecte, et résultats de l'affinement de la structure de $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2,4\text{H}_2\text{O}$

Données cristallographiques	
$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2,4\text{H}_2\text{O}$	$F(000) = 2076$
$M = 1031,53 \text{ g.mol}^{-1}$	$D_x = 2,398 \text{ Mg.m}^{-3}$
Monoclinique	Paramètres de la maille à partir de 25 réflexions $12^\circ < \theta < 14^\circ$
$C2/c$	$T = 293 \text{ K}$
$a = 16,8450(9) \text{ \AA}$	Forme: hexagone allongé
$b = 9,6110(10) \text{ \AA}$	$\mu = 2,094 \text{ mm}^{-1}$
$c = 17,6470(7) \text{ \AA}$	Taille: $0,1 \times 0,1 \times 0,04 \text{ mm}$
$\beta = 90,91(2)^\circ$	$\mu R = 0,096$
$V = 2856,6(4) \text{ \AA}^3$	Couleur: marron clair
$Z = 4$	Source du cristal: Synthèse
Radiation: $K\alpha(\text{Mo}) \lambda = 0,71069$	
Conditions de la collecte	
Diffractomètre: CAD-4	$R_{\text{int}} = 0,013$
Scan: $\omega-2\theta$	$\theta_{\text{max}} = 24,97^\circ$
Correction d'absorption: aucune	$(h \ k \ l)_{\text{min}}: (0, -11, -20)$
Réflexions:	$(h \ k \ l)_{\text{max}}: (20, 0, 20)$
Mesurées: 2509	1 réflexion standard mesurée toutes les 120 mn
Observées [$I \geq 2\sigma(I)$]: 2000	Variation de l'intensité: 0,4%
Indépendantes: 2509	
Affinement	
Affinement basé sur F^2 (SHELXL-93)	$(\Delta/\sigma)_{\text{mean}} < 0,015 \cdot 10^{-3}$
$R = 0,0313$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,433 \text{ e\AA}^{-3}$
$R_w = 0,0780$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,457 \text{ e\AA}^{-3}$
$R_w = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2))/\sum(w(F_o^2))]^{1/2}$	Correction d'extinction: aucune
$S = 1,120$	SHELXL93 (Sheldrick, 1993)
2000 réflexions	Coefficient d'extinction 0,00041(7)
250 paramètres	Facteurs de diffusion Atomique:
6 contraintes	"Int. Tables for X-ray Crystallography"
$w = 1/[\sum^2(F_o^2) + (0,0375P)^2 + 104186P]$	(1992, vol. C, Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4)
où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

semblées dans le Tableau 2. Les coordonnées atomiques et les principaux distances et angles inter-atomiques sont donnés respectivement aux Tableaux 3 et 4. Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur αXT Digital DEC 3000.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le composé $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2,4\text{H}_2\text{O}$ possède une charpente bidimensionnelle mixte formée de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres FeO_6 liés par des sommets. Les molécules d'eau sont disposées dans l'espace intercouche (Fig. 1). Au sein d'une même couche (Fig. 2) on distingue des fenêtres formées par douze polyèdres où logent les cations NH_4^+ . Chaque fenêtre est constituée par un cycle de six tétraèdres HPO_4 et six octaèdres FeO_6 disposés de façon alternée et liés par la mise en commun de sommets oxygène ce qui implique l'existence de ponts Fe-O-P. Deux couches successives sont déplacées l'une par rapport à l'autre de telle

TABLEAU 3

Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents (Å²) des atomes de la structure de NH₄Fe₃(H₂PO₄)₆(HPO₄)₂·4H₂O

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	10 ³ <i>U</i> _{eq} *
Fe1	0,2903(1)	0,5233(1)	0,2439(1)	13(1)
Fe2	0	0,6547(1)	1/4	12(1)
P1	0,3374(1)	0,2357(1)	0,3416(1)	10(1)
P2	0,4425(1)	0,4316(1)	0,14338(1)	12(1)
P3	0,3183(1)	0,7919(1)	0,3543(1)	12(1)
P4	0,1274(1)	0,4822(1)	0,3535(1)	12(1)
O1	0,2442(1)	0,6757(3)	0,1764(2)	15(1)
O2	0,3464(2)	0,3838(3)	0,3124(2)	14(1)
O3	-0,0968(1)	0,6390(3)	0,3156(2)	13(1)
O4	0,3487(2)	0,2388(4)	0,4300(2)	21(1)
O5	0,0456(2)	0,7933(3)	0,3187(2)	20(1)
O6	0,3871(2)	0,5304(3)	0,1819(2)	16(1)
O7	0,5228(2)	0,5093(3)	0,1345(2)	25(1)
O8	0,4082(2)	0,4110(3)	0,0618(2)	25(1)
O9	0,2475(2)	0,3811(3)	0,1762(2)	23(1)
O10	0,3417(2)	0,6734(3)	0,3043(2)	17(1)
O11	0,2982(2)	0,7378(4)	0,4345(2)	29(1)
O12	0,3947(2)	0,8805(3)	0,3714(2)	21(1)
O13	0,1995(2)	0,5238(3)	0,3113(2)	23(1)
O14	0,0490(2)	0,5052(3)	0,3135(2)	14(1)
O15	0,1286(2)	0,5593(4)	0,4310(2)	32(1)
O16	0,1314(2)	0,3249(3)	0,3758(2)	25(1)
OW1	0,2804(2)	0,5501(4)	0,0033(2)	37(1)
OW2	0,0077(2)	0,6975(4)	0,4977(2)	35(1)
N	1/2	0,7371(5)	1/4	15(1)
HO4	0,331(3)	0,285(5)	0,442(3)	0(14)
HO7	0,5600**	0,4636**	0,1510**	40(16)
HO8	0,4429**	0,3654**	0,0325**	45(16)
HO11	0,2832**	0,6677**	0,4400**	60(23)
HO12	0,3986*	0,9702**	0,3506**	47(16)
HO15	0,0826**	0,6120**	0,4489**	58(18)
HO16	0,1555**	0,2723**	0,3513**	44(18)
H1N	0,503**	0,714**	0,288**	50**
H3N	0,52(1)	0,83(1)	0,24(2)	50**
H1W1	0,238(3)	0,562(8)	0,031(4)	50**
H2W1	0,308(4)	0,520(8)	0,040(3)	50**
H1W2	-0,041(4)	0,71(1)	0,469(5)	50**
H2W2	0,007(5)	0,69(9)	0,551(2)	50**

$$* U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

** Valeurs fixées.

sorte que les fenêtres ne soient pas alignées et ne forment pas de tunnels droits.

On distingue deux types de tétraèdres dans cette charpente: d'une part H₂PO₄⁻, intervenant dans la formation des fenêtres à douze membres en engageant deux de leurs sommets dans le cycle, les deux autres sont liés à des hydrogènes, et d'autre part HPO₄²⁻ liés dans le cycle par deux sommets, le troisième est lié à un atome d'hydrogène et le dernier assure la liaison avec un cycle voisin.

Cette structure présente des analogies structurales avec celle du composé K₃Fe₃(PO₄)₄·4H₂O (13). En effet cette

TABLEAU 4

Principaux distances (Å) et angles inter-atomiques (°) dans la structure de NH₄Fe₃(H₂PO₄)₆(HPO₄)₂·4H₂O

Octaèdres Fe1O ₆		Octaèdres Fe2O ₆	
Fe1-O9	1,946(3)	Fe2-O5	1,951(3)
Fe1-O13	1,952(3)	Fe2-O5a	1,951(3)
Fe1-O6	1,980(3)	Fe2-O14a	1,993(3)
Fe1-O10	1,955(3)	Fe2-O14	1,993(3)
Fe1-O2	2,029(3)	Fe2-O3a	2,020(2)
Fe1-O1	2,034(3)	Fe2-O3	2,020(2)
O9-Fe1-O13	95,1(1)	O5-Fe2-O5a	93,8(2)
O9-Fe1-O6	89,2(1)	O5-Fe2-O14a	175,8(1)
O9-Fe1-O1	90,7(1)	O5-Fe2-O3	90,5(1)
O9-Fe1-O2	93,8(1)	O5-Fe2-O3a	95,4(1)
O9-Fe1-O10	174,0(1)	O5-Fe2-O14	89,1(1)
O13-Fe1-O6	175,5(1)	O5a-Fe2-O14a	89,3(1)
O13-Fe1-O10	90,6(1)	O5a-Fe2-O14	175,8(1)
O13-Fe1-O2	90,0(1)	O5a-Fe2-O3a	90,5(1)
O13-Fe1-O1	93,4(1)	O5a-Fe2-O3	95,4(1)
O6-Fe1-O10	85,1(1)	O14a-Fe2-O14	87,7(2)
O6-Fe1-O2	88,4(1)	O14a-Fe2-O3a	87,4(1)
O6-Fe1-O1	87,8(1)	O14a-Fe2-O3	86,4(1)
O10-Fe1-O2	88,0(1)	O14-Fe2-O3a	86,4(1)
O10-Fe1-O1	87,2(1)	O14-Fe2-O3	87,4(1)
O2-Fe1-O1	174,1(1)	O3a-Fe2-O3	171,4(2)
Tétraèdres P1O ₄		Tétraèdres P2O ₄	
P1-O1b	1,520(3)	P2-O5b	1,497(3)
P1-O2	1,522(3)	P2-O6	1,498(3)
P1-O3c	1,523(3)	P2-O7	1,557(3)
P1-O4	1,569(3)	P2-O8	1,561(3)
O1b-P1-O2	112,3(2)	O5b-P2-O6	116,4(2)
O1b-P1-O3c	111,4(2)	O5b-P2-O7	111,2(2)
O1b-P1-O4	108,0(2)	O5b-P2-O8	110,0(2)
O2-P1-O3c	113,1(2)	O6-P2-O7	106,(2)
O2-P1-O4	108,0(2)	O6-P2-O8	105,8(2)
O3c-P1-O4	103,5(2)	O7-P2-O8	105,9(2)
Tétraèdres P3 O ₄		Tétraèdres P4 O ₄	
P3-O9d	1,495(3)	P4-O13	1,490(3)
P3-O10	1,499(3)	P4-O14	1,403(3)
P3-O11	1,550(3)	P4-O15	1,555(3)
P3-O12	1,568(3)	P4-O16	1,564(3)
O9d-P3-O10	115,1(2)	O13-P4-O14	116,2(2)
O9d-P3-O11	110,5(2)	O13-P4-O15	108,2(2)
O10-P3-O11	110,3(2)	O14-P4-O15	110,0(2)
O9d-P3-O12	111,1(2)	O13-P4-O16	110,7(2)
O10-P3-O12	107,7(2)	O14-P4-O16	107,1(2)
O11-P3-O12	101,4(2)	O15-P4-O16	103,9(2)
O4-HO4	0,57(4)	OW1-H1W1	0,95(3)
O7-HO7	0,814(3)	OW1-H2W1	0,94(3)
O8-HO8	0,901(3)	OW2-H1W2	0,98(3)
O11-HO11	0,726(3)	OW2-H2W2	0,95(3)
O12-HO12	0,939(3)	N-H1N	0,712(2)
O15-HO15	0,982(3)	N-H3N	0,99(3)
O16-HO16	0,793(3)		
H1W1-OW1-H2W1	84(6)		
H1W2-OW2-H2W2	120(8)		
H1N-N-H3N	118(10)		

Codes des symétries (a) -x, y, -z + 1/2; (b) -x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2; (c) x + 1/2, y - 1/2, z; (d) -x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2

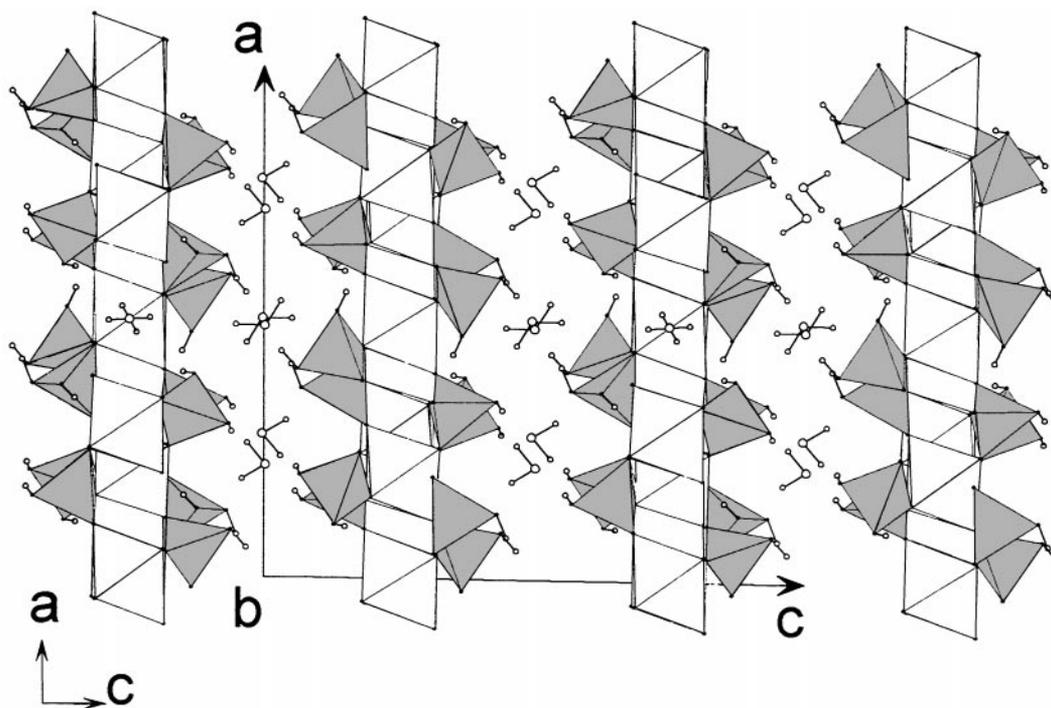


FIG. 1. Projection de la structure $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ selon la direction a, montrant la disposition des molécules d'eau dans l'espace intercouche.

dernière est constituée d'une charpente bidimensionnelle mixte d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres PO_4 par mise en commun de sommets et d'arêtes, les molécules d'eau assur-

ent la cohésion de l'édifice en se logeant dans l'espace intercouche. Nous avons noté deux différences entre ces deux structures: d'une part, le phosphore se manifeste

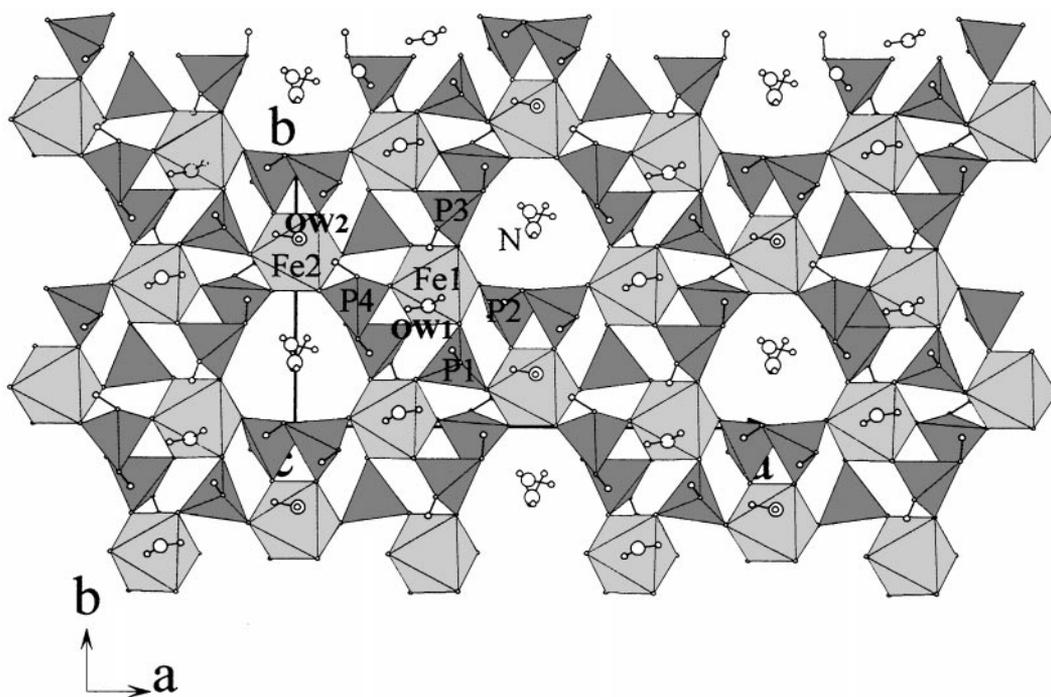


FIG. 2. Représentation d'une couche de la structure $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ indiquant la position NH_4^+ au milieu des fenêtres.

par des unités HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- dans notre composé, alors que dans $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ on a des tétraèdres PO_4^{3-} . D'autre part, dans ce dernier, on assiste à des jonctions octaèdres–octaèdres par mise en commun d'arêtes, par contre dans $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aucune liaison de ce type n'est établie.

PROPRIETES MAGNETIQUES

Pour caractériser les propriétés magnétiques de ce mélange, nous avons mesuré son aimantation en fonction de la température et du champ magnétique appliqué à l'aide d'un magnétomètre quantum design mpms-5 squid qui permet d'opérer dans le domaine de température (1,7–300 K) et dans le domaine de champ magnétique (0–5 T), soit H variant de 0 à 50 000 Oe.

La Fig. 3a précise le résultat obtenu pour l'échantillon polycristallin en fonction de T , pour $H = 50$ Oe. Nous avons choisi de tracer la susceptibilité $\chi = M/H$, normalisée par mole. Cette figure donne l'allure générale de l'inverse de

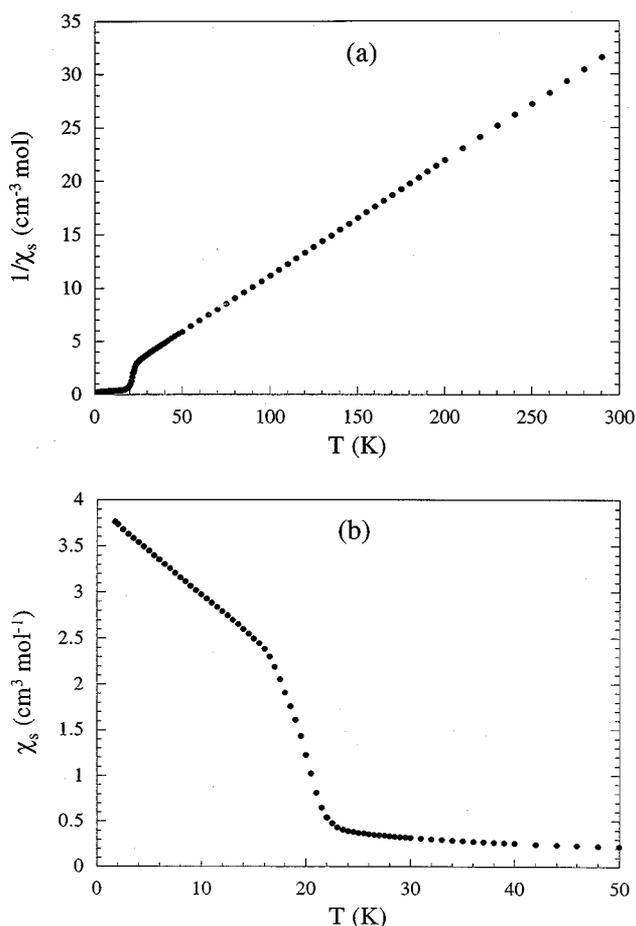


FIG. 3. Susceptibilité magnétique molaire de l'échantillon polycristallin obtenu en fonction de la température à $H = 50$ Oe: (a) $1/\chi_s = f(T)$; (b) $\chi_s = f(T)$ dans l'intervalle de température 1,7 à 50 K.

la susceptibilité en fonction de T . A haute température, on observe une loi de Curie–Weiss (comportement du type $\chi = C/(T - \theta)$ avec $C = 9,4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et $\theta = -5,2 \text{ K}$). La valeur négative de θ montre que les interactions dominantes sont antiferromagnétiques (14). La constante de Curie observée est plus faible que la valeur calculée à partir de la formule chimique du matériau ($13,1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), ce qui semble indiquer qu'une partie du matériau n'est pas paramagnétique. En dessous de 25 K, un écart à la loi de Curie–Weiss est observé, accompagné d'une augmentation très importante de la susceptibilité magnétique à plus basse température. Ce comportement est illustré sur la Fig. 3b qui donne la forme de la susceptibilité en dessous de 50 K. Nous n'avons pas pris en compte la correction diamagnétique, négligeable dans toute la gamme de température.

De fait, la Fig. 3b suggère l'apparition d'une aimantation spontanée pour des températures inférieures à 25 K. Pour confirmer cet argument, nous avons entrepris une étude en fonction du champ magnétique appliqué, à basse température. La Fig. 4 donne l'évolution de l'aimantation à 2 K et à 30 K en fonction de H . A la plus basse température, on note une non linéarité à très faible champ, ainsi que l'existence d'un cycle d'hystérèse, même si le champ rémanent observé est faible. Ces deux points caractérisent effectivement l'existence d'une aimantation spontanée à cette température. Un comportement linéaire est au contraire observé à 30 K (voir Fig. 4).

Comme l'a montré l'étude par la diffraction aux rayons X, l'échantillon polycristallin est probablement un mélange de plusieurs phases. Cette conclusion est consistante avec une mesure préliminaire de résonance paramagnétique électronique qui montre l'existence de deux raies. Il est donc illusoire de faire à ce niveau une discussion quantitative des résultats magnétiques. On peut cependant noter que nos données impliquent, pour au moins une phase présente,

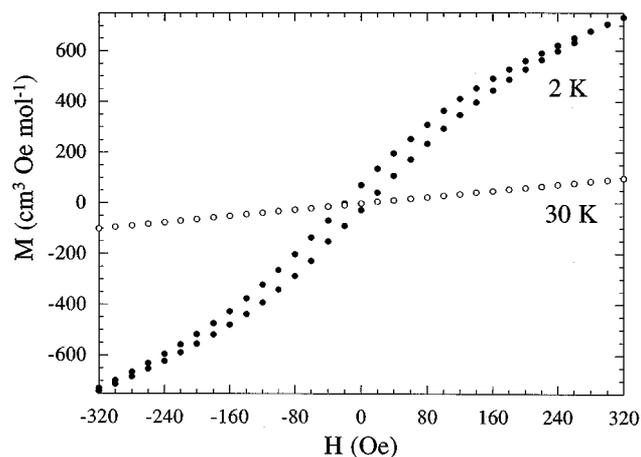


FIG. 4. Evolution de l'aimantation de l'échantillon obtenu à 2 et 30 K en fonction du champ magnétique H .

l'existence d'une aimantation spontanée pour des températures inférieures à 25 K. Les interactions dominantes étant antiferromagnétiques (θ est négatif), il est raisonnable d'évoquer une transition vers un état ferrimagnétique ou ferromagnétique faible (14). Ce résultat intéressant mérite une étude supplémentaire pour, en particulier confronter des données structurales et magnétiques. Il est cependant nécessaire, au préalable de séparer les différentes phases et de travailler sur les mêmes échantillons, si possible monocristallins. Ce travail est actuellement en cours et sera décrit dans une publication ultérieure.

En conclusion, nous avons réalisé une structure sur monocristal d'un monophosphate acide à base de fer et d'ammonium. La caractérisation cristallographique et magnétique d'un échantillon polycristallin suggère l'existence de plusieurs phases dont l'une au moins possède des propriétés magnétiques originales.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le professeur Manef Abderabba pour son aide et ses conseils forts utiles.

REFERENCES

1. J. R. Lehr, W. A. Frazier, and J. P. Smith, *J. Agr. Food Chem.* **14**, 27 (1966).
2. W. L. Lindsay, W. A. Frazier, and F. H. Stephenson, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* **26**, 446 (1962).
3. W. A. Frazier, J. P. Smith, and J. M. Lehr, *J. Agr. Food Chem.* **5**(14), 522 (1966).
4. W. A. Taylor, E. L. Gurney, and W. A. Frazier, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* **29**, 317 (1965).
5. A. V. SLack, "Phosphoric Acid," Vol. I, pp. 642–682. Dekker, New York, 1968.
6. R. K. Waerstad and W. A. Frazier, *Powder Diffr.* **3**(2), 187 (1987).
7. P. Michel, "Procédé de préparation de phosphates acides d'aluminium et de sodium cristallisés." Brevet Fr. R.P. 262186 (1987).
8. J. Macicek and A. Yordanov, *J. Appl. Cryst.* **25**, 73 (1992).
9. C. K. Fair, "MolEN. An interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis." Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
10. G. M. Sheldrick, "SHELXS-86," Program for the solution of crystal structures, Univ. of Gottingen, Federal Republic of Germany, 1990.
11. G. M. Sheldrick, "SHELXL-93," Program for crystal structure, determination, Univ. of Gottingen, Federal Republic of Germany, 1993.
12. K. Yvon, W. Jeitschko, and E. Parthe (LAZY-PULVERIX).
13. K.-H. Lii, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 917 (1995).
14. Herpin, "Théorie du magnétisme." PUF, Paris, 1968.