

Les Phases Na_4XO_4 ($\text{X} = \text{Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb}$) et K_4XO_4 ($\text{X} = \text{Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb}$)

ROGER OLAZCUAGA, JEAN-MAURICE REAU, MICHEL DEVALETTE, GILLES LE FLEM, ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, Associé au C.N.R.S., 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

Received February 21, 1974

Les phases Na_4XO_4 ($\text{X} = \text{Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb}$) et K_4XO_4 ($\text{X} = \text{Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb}$), qui cristallisent dans le système triclinique, sont isotypes. Les propriétés optiques et magnétiques ont été étudiées lorsque X est le chrome, le manganèse, ou le cobalt. Elles montrent que l'élément de transition occupe un site tétraédrique.

The isotypic Na_4XO_4 ($\text{X} = \text{Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb}$) and K_4XO_4 ($\text{X} = \text{Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb}$) phases crystallize in the triclinic system. Optical and magnetic properties of the chromium, manganese, and cobalt compounds show that the transition element has a tetrahedral surrounding.

Les composés oxygénés ternaires de formule générale Na_4XO_4 ($\text{X} = \text{Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb}$) ont fait l'objet de travaux divers, mais souvent incomplets. Ainsi, dès 1958 Scholder signalait-il l'existence de toutes ces phases sans toutefois préciser leurs caractères cristallographiques ni aucune de leurs propriétés physiques (1).

L'étude de Na_4SiO_4 fut reprise par Kautz, Müller, Schneider qui isolèrent un cristal de symétrie triclinique avec les paramètres: $a = 5.58 \text{ \AA}$; $b = 5.59 \text{ \AA}$; $c = 8.53 \text{ \AA}$; $\alpha = 110.6^\circ$; $\beta = 84.1^\circ$, $\gamma = 112.6^\circ$ (2).

Lors de l'étude de problèmes de corrosion dans les réacteurs nucléaires, Barker et Wood, puis Lavielle, Kessler et Hatterer ont isolé Na_4CrO_4 (3, 4). Ces auteurs ont proposé une indexation du spectre Debye-Scherrer dans le système orthorhombique avec les paramètres: $a = 11.46 \text{ \AA}$; $b = 13.43 \text{ \AA}$; $c = 9.99 \text{ \AA}$. Enfin, Claverie, Fouassier, et Hagenmuller ont confirmé l'existence de Na_4SnO_4 et Na_4PbO_4 (5).

Alors que les travaux relatifs aux composés du sodium étaient restés fragmentaires, une

étude systématique a été réalisée par Devalette et Hagenmuller sur les orthosels K_4XO_4 ($\text{X} = \text{Ti, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb}$), dont ces auteurs ont montré l'isotypie (6). Récemment, Tournoux a entrepris l'étude structurale sur K_4SnO_4 à partir d'un monocristal de symétrie triclinique et de paramètres: $a = 6.51 \text{ \AA}$; $b = 6.52 \text{ \AA}$; $c = 9.68 \text{ \AA}$; $\alpha = 108.00^\circ$; $\beta = 79.94^\circ$; $\gamma = 113.12^\circ$ (7).

Dans le cadre d'une étude générale sur la stabilisation des degrés d'oxydation +IV et +V du chrome et du manganèse par le sodium ou le potassium, nous nous proposons de décrire ici la préparation, les caractères cristallographiques et quelques propriétés physiques des phases A_4XO_4 ($\text{A} = \text{Na, K}$; $\text{X} = \text{Cr, Mn}$). Ces résultats ainsi que ceux obtenus pour Na_4TiO_4 , Na_4CoO_4 , Na_4GeO_4 nous permettront de compléter les données relatives aux phases Na_4XO_4 et K_4XO_4 .

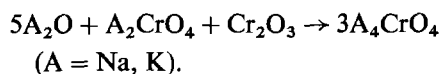
I. Préparation

Na_4CrO_4 et K_4CrO_4 ont été isolés par action à 500°C pendant 15 hr de l'oxyde alcalin A_2O ($\text{A} = \text{Na, K}$) sur un mélange de

TABLEAU I
PARAMÈTRES DES PHASES Na_4XO_4

	$a(\pm 0.02 \text{ \AA})$	$b(\pm 0.03 \text{ \AA})$	$c(\pm 0.02 \text{ \AA})$	$\alpha(\pm 0.30^\circ)$	$\beta(\pm 0.30^\circ)$	$\gamma(\pm 0.30^\circ)$	$V(\text{\AA}^3)$
Na_4SiO_4	5.56	8.38	6.18	98.32	123.49	98.56	228.42
Na_4TiO_4	5.77	8.64	6.46	98.64	124.10	98.58	252.76
Na_4CrO_4	5.71	8.60	6.38	98.21	123.38	99.13	248.32
Na_4MnO_4	5.72	8.54	6.34	97.90	123.86	99.24	243.80
Na_4CoO_4	5.72	8.59	6.38	97.68	123.71	99.43	247.78
Na_4GeO_4	5.72	8.57	6.35	98.30	124.19	98.87	244.18
Na_4SnO_4	5.93	8.88	6.63	99.25	124.13	98.29	273.49
Na_4PbO_4	5.99	8.95	6.66	99.45	123.33	99.22	279.78

chromate A_2CrO_4 et d'oxyde Cr_2O_3 selon la réaction:



Le mélange de départ est broyé en boîte à gants ultrasèche, puis introduit dans un tube scellé d'or lui-même placé dans un tube de vycor scellé sous vide.

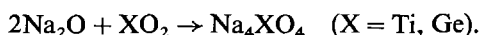
Ces composés peuvent également s'obtenir par réduction à 400°C du chromate A_2CrO_4 (A = Na, K) par le sodium ou le potassium métallique, suivie d'une distillation sous vide secondaire de l'excès de métal alcalin (à 350 et 320°C , respectivement, pour le sodium et le potassium). La réaction est la suivante:



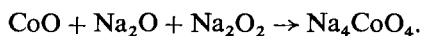
Na_4MnO_4 et K_4MnO_4 ont été préparés à 500°C par action en proportions stoechiométriques de l'oxyde alcalin sur MnO_2 :



Na_4TiO_4 et Na_4GeO_4 ont été obtenus en faisant réagir à 400°C Na_2O sur TiO_2 ou GeO_2 :



Na_4CoO_4 résulte de l'action à 500°C de l'oxyde CoO sur un mélange de Na_2O et Na_2O_2 :



Na_4CrO_4 et K_4CrO_4 se présentent sous forme de poudres vert-foncé, les phases,

homologues du manganèse sont légèrement plus claires. Na_4TiO_4 et Na_4GeO_4 sont des poudres blanches, Na_4CoO_4 a l'aspect d'une poudre noire à reflets violets. Toutes ces phases sont très hygroscopiques.

II. Etude Radiocristallographique

Toutes les phases Na_4XO_4 (X = Si, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb) donnent des solutions solides sans lacune de miscibilité avec Na_4TiO_4 de formule $\text{Na}_4\text{Ti}_x\text{X}_{1-x}\text{O}_4$. On peut en déduire qu'elles sont isotypes. Cette propriété nous a permis de les indexer dans le système triclinique à partir des valeurs données par Kautz, Müller, et Schneider pour l'orthosilicate Na_4SiO_4 (2). Les paramètres obtenus après réduction de Delaunay et affinement sont rassemblés au Tableau I. Le Tableau II donne les dépouillements des spectres Debye-Scherrer de Na_4CrO_4 et Na_4MnO_4 .

Une étude analogue a été effectuée pour les phases K_4XO_4 (X = Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb). Des solutions solides sans lacune de miscibilité de formule $\text{K}_4\text{Ti}_x\text{X}_{1-x}\text{O}_4$ ont été mises en évidence. Nous avons indexé toutes les phases K_4XO_4 dans le système triclinique en prenant pour base les valeurs des paramètres mesurés sur un monocristal de K_4SnO_4 par Tournoux (7). Les paramètres obtenus après réduction de Delaunay et affinement sont donnés au Tableau III. Les dépouillements de K_4CrO_4 et K_4MnO_4 sont précisés au Tableau IV.

La comparaison des deux séries de paramètres cristallins obtenus pour tous les

TABLEAU II

DEPOUILLEMENTS DES SPECTRES DEBYE-SCHERRER DE Na₄CrO₄ ET Na₄MnO₄

Na ₄ CrO ₄		Na ₄ MnO ₄		
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obsd} (Å)	<i>d</i> _{calcd} (Å)	<i>d</i> _{obsd} (Å)	<i>d</i> _{calcd} (Å)
10 $\bar{1}$	5.27	5.27	5.31	5.28
01 $\bar{1}$	5.00	5.00	4.90	4.95
$\bar{1}$ 10	—	4.58	4.61	4.57
$\bar{1}$ 11	4.52	4.52	4.47	4.51
11 $\bar{1}$	4.37	4.34	4.29	4.33
020	4.06	4.08	4.00	4.05
011	3.86	3.87	3.79	3.83
{ $\bar{1}$ 20	3.57	{3.60	3.62	3.58
{110		{3.57	3.51	3.55
$\bar{1}$ 21	3.30	3.30	3.33	3.29
{12 $\bar{1}$	3.16	{3.16	3.16	{3.14
{10 $\bar{2}$		{3.16	3.16	{3.14
11 $\bar{2}$	3.10	3.10	3.07	3.08
{021	2.83	{2.83	2.78	{2.80
{ $\bar{1}$ 12		{2.81	2.78	{2.79
{03 $\bar{1}$	2.73	{2.74	2.69	{2.69
{030		{2.72	2.69	{2.70
{120	2.67	{2.68	2.68	2.67
{01 $\bar{2}$		{2.66	2.62	2.63
20 $\bar{2}$	2.64	2.64	—	2.64
$\bar{2}$ 12	2.542	2.542	2.476	2.475
$\bar{1}$ 31	2.465	2.461	2.445	2.449
13 $\bar{1}$	2.371	2.375	2.360	2.360
1 $\bar{3}$ 1	2.325	2.324	2.298	2.302
012	—	2.267	2.240	2.243
13 $\bar{2}$	2.229	2.227	2.213	2.210
03 $\bar{2}$	—	2.193	2.171	2.169
031	2.165	2.164	—	2.147

TABLEAU II—continued

<i>h k l</i>	Na ₄ CrO ₄		Na ₄ MnO ₄	
	<i>d</i> _{obsd} (Å)	<i>d</i> _{calcd} (Å)	<i>d</i> _{obsd} (Å)	<i>d</i> _{calcd} (Å)
{22 $\bar{1}$	2.111	{2.111	—	2.103
{04 $\bar{1}$		{2.108	2.093	2.090
$\bar{2}$ 30	—	2.065	2.055	2.055
{040	2.036	{2.039	2.028	2.025
{10 $\bar{3}$		{2.036	—	2.017
{12 $\bar{3}$	1.986	{1.992	1.972	{1.973
{121		{1.985		{1.968
$\bar{2}$ 13	—	1.966	1.955	1.959
$\bar{1}$ 41	1.929	1.931	1.923	1.920
22 $\bar{3}$	—	1.904	1.898	1.894
14 $\bar{1}$	—	1.875	1.860	1.862
{04 $\bar{2}$	—	{1.869	1.848	{1.850
{23 $\bar{2}$		{1.853		{1.845
{ $\bar{2}$ 41	1,826	{1.825	—	1.819
{2 $\bar{1}$ 1		{1.823	1.810	1.808
220	1.789	1.787	1.775	1.776
23 $\bar{1}$	—	1.776	1.764	1.768
{041	1.734	{1.735	1.722	{1.722
{2 $\bar{3}$ 1		{1.733		{1.719
05 $\bar{1}$	1.699	1.698	1.681	1.684
332	1.669	1.667	1.665	1.667
31 $\bar{1}$	1.653	1.651	—	1.647
{1 $\bar{4}$ 2	1.635	{1.638	1.617	{1.620
{050		{1.632		{1.620
{32 $\bar{2}$	1.616	{1.618	—	{1.615
{14 $\bar{3}$		{1.616	{1.601	
{2 $\bar{4}$ 1	1.596	{1.593	1.583	{1.581
{21 $\bar{4}$		{1.593		{1.583
$\bar{3}$ 10	1.582	1.581	1.577	1.575

TABLEAU III

PARAMÈTRES DES PHASES K₄XO₄

	<i>a</i> (±0.02 Å)	<i>b</i> (±0.03 Å)	<i>c</i> (±0.02 Å)	α (±0.30°)	β (±0.30°)	γ (±0.30°)	<i>V</i> (Å ³)
K ₄ TiO ₄	6.40	9.66	7.03	103.87	122.97	95.27	340.56
K ₄ CrO ₄	6.32	9.60	6.95	104.10	123.37	95.17	329.56
K ₄ MnO ₄	6.30	9.55	6.90	103.98	123.00	95.03	325.36
K ₄ GeO ₄	6.29	9.54	6.92	103.80	123.47	94.96	323.98
K ₄ ZrO ₄	6.56	9.90	7.26	104.01	123.11	94.88	369.23
K ₄ SnO ₄	6.50	9.85	7.18	104.25	123.42	94.81	358.40
K ₄ HfO ₄	6.56	9.91	7.27	104.09	123.36	95.36	367.98
K ₄ PbO ₄	6.58	9.94	7.28	104.05	123.51	95.42	369.45

TABLEAU IV

DÉPOUILLMENTS DES SPECTRES DEBYE-SCHERRER DE
 K_4CrO_4 ET K_4MnO_4

hkl	K_4CrO_4		K_4MnO_4	
	d_{obsd} (Å)	d_{calcd} (Å)	d_{obsd} (Å)	d_{calcd} (Å)
001	5.47	5.45	—	5.43
111	4.98	5.00	—	4.98
111	4.72	4.73	4.65	4.70
020	—	4.48	4.48	4.46
021	4.30	4.27	4.28	4.24
{110	3.97	{3.98	—	3.98
{120		{3.94	—	3.92
121	—	3.65	3.64	3.64
{112	—	{3.45	3.45	{3.42
{121		{3.44		{3.42
102	—	3.36	3.30	3.34
111	3.13	{3.15	3.16	3.14
{031		{3.12	3.08	{3.10
{201		{3.11		{3.10
120	—	2.98	3.01	2.98
{101	2.95	{2.96	2.94	{2.95
{130		{2.95		{2.93
{012	2.90	{2.91	2.89	{2.89
{202		{2.89		{2.88
211	—	2.82	2.83	2.82
{022	2.79	{2.81	2.78	{2.79
{212		{2.80		{2.79
221	—	2.73	2.75	2.72
{131	—	{2.72	2.70	{2.71
{212		{2.71		{2.69
210	2.65	2.65	2.64	2.64
220	2.530	2.532	2.520	2.522
032	2.493	2.496	2.475	2.477
221	2.408	2.408	2.410	2.406
041	2.380	2.385	2.372	2.373
231	2.316	2.316	2.300	2.303
230	2.270	2.269	2.254	2.256
040	—	2.238	2.232	2.231
141	2.188	2.190	2.180	2.176
103	—	2.161	2.148	2.147
141	—	2.131	2.120	2.126
302	2.100	2.096	2.090	2.089
312	2.072	2.073	2.066	2.064
022	—	2.033	2.031	2.028
{221	2.018	{2.018	2.009	{2.011
{211		{2.014		{2.009
321	—	1.961	1.956	1.954
241	1.943	1.946	1.931	1.936
{051	1.908	{1.912	1.898	{1.902
{313		{1.910		{1.900
311	1.865	1.864	—	1.863

TABLEAU IV—continued

hkl	K_4CrO_4		K_4MnO_4	
	d_{obsd} (Å)	d_{calcd} (Å)	d_{obsd} (Å)	d_{calcd} (Å)
041	—	1.855	1.854	1.851
052	1.816	1.818	1.810	1.806
332	1.771	1.774	1.768	1.765
151	1.743	1.741	1.740	1.736
214	—	1.734	1.721	1.721
333	1.668	1.667	1.659	1.661
{153	1.640	{1.642	1.630	{1.632
{233		{1.639		{1.631
304	1.625	1.628	1.615	1.618
061	1.589	1.588	1.579	1.581

composés Na_4XO_4 et K_4XO_4 nous a amené à envisager une isotypie éventuelle entre ces deux familles. L'étude a été effectuée lorsque X est le titane. La solution solide $Na_{4(1-x)}K_{4x}TiO_4$ existe en toutes proportions ($0 \leq x \leq 1$).

En l'absence de toute information supplémentaire quant à la structure de ces composés on pouvait penser que l'ion X^{4+} se trouvait en site tétraédrique, le tétraèdre se déformant d'une manière progressive et importante lorsqu'on passait du silicium au plomb.

III. Propriétés Physiques

Nous avons effectué une étude optique et magnétique des phases contenant un ion de transition $3d$.

A. Les Phases Na_4CrO_4 et K_4CrO_4

(a) *Propriétés optiques.* Les spectres de réflectance diffuse de Na_4CrO_4 et K_4CrO_4 ont été réalisés à température ambiante en collaboration avec Fouassier. Nous les avons comparés à la Fig. 1 avec celui de Ba_2CrO_4 de structure K_2SO_4 β . Ils sont très voisins et comportent tous trois une large bande allant de 9000 à 15000 cm^{-1} . Ce résultat permet de confirmer la coordinence tétraédrique du chrome dans Na_4CrO_4 et K_4CrO_4 .

(b) *Propriétés magnétiques.* Par mesure de susceptibilité magnétique de 4 à 500 K nous

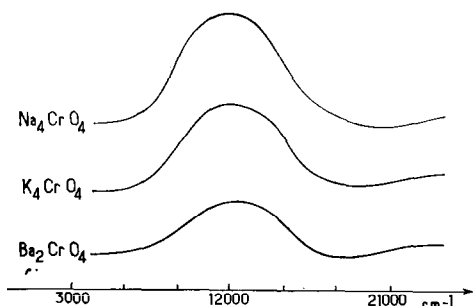


FIG. 1. Spectre de réflectance diffuse des phases Na_4CrO_4 , K_4CrO_4 , et Ba_2CrO_4 .

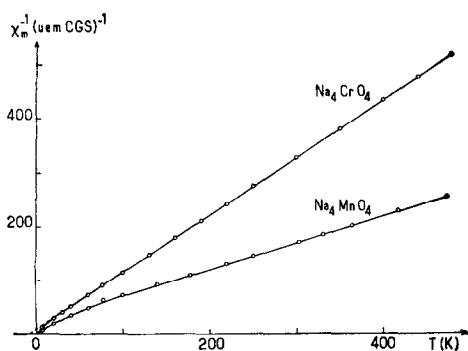


FIG. 2. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour Na_4CrO_4 et Na_4MnO_4 .

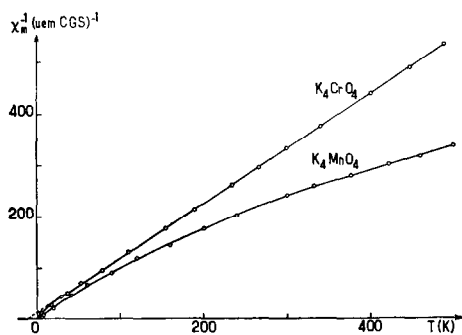


FIG. 3. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour K_4CrO_4 et K_4MnO_4 .

avons pu vérifier le degré d'oxydation du chrome dans Na_4CrO_4 et K_4CrO_4 . Les courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$ caractérisent une loi de Curie-Weiss (Figs. 2 et 3). Les valeurs des constantes de Curie mesurées sont en bon accord avec celles calculées dans le cas de la seule contribution de spin (Tableau V).

B. Les Phases Na_4MnO_4 et K_4MnO_4

(a) *Propriétés optiques.* Les spectres de réflectance diffuse de Na_4MnO_4 et de K_4MnO_4 sont analogues également et comportent une large bande s'étendant de 12 000 à 16 000 cm^{-1} (Fig. 4).

Le spectre dans le domaine visible de l'ion Mn^{4+} en site octaédrique a été étudié par Milstein dans Li_2MnO_3 (8). Il comporte une bande très peu intense à 14 500 cm^{-1} due aux transitions interdites par spin ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ et ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ et une bande intense à 21 000 cm^{-1} correspondant au passage d'un électron sur le niveau d'énergie minimale de même multiplicité ${}^4T_{2g}$.

L'absence dans les spectres de Na_4MnO_4 et de K_4MnO_4 de cette dernière bande permet d'exclure l'hypothèse d'un environnement octaédrique de l'ion Mn^{4+} .

Etant donné la proximité de la position de la bande observée dans Na_4MnO_4 et

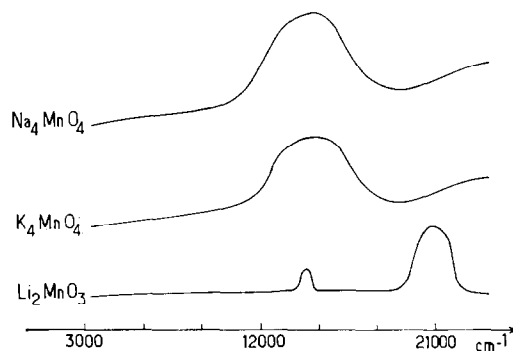


FIG. 4. Spectres de réflectance diffuse des phases Na_4MnO_4 , K_4MnO_4 , et Li_2MnO_3 .

TABLEAU V

	$C_{\text{calculé}}$	C_{mes}	$p_{\text{calculé}} (\mu_B)$	$p_{\text{exp}} (\mu_B)$	θ_p (K)
Na_4CrO_4	1	0.98	2.83	2.80	-10
K_4CrO_4	1	0.98	2.83	2.80	-10

TABLEAU VI

lière bande de transfert de charge	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ³⁻	MnO ₄ ⁴⁻
	18 000 cm ⁻¹	13 000 cm ⁻¹	12 000 cm ⁻¹	12 000– 16 000 cm ⁻¹

TABLEAU VII

	C _{calcd}	C _{mes}	P _{calcd} (μ _B)	P _{exp} (μ _B)	θ _p (K)
Na ₄ MnO ₄	1.875	1.90	3.87	3.90	-40
K ₄ MnO ₄	1.875	1.93	3.87	3.93	-100

K₄MnO₄ avec celle du manganèse dans les composés oxygénés de degrés d'oxydation +VII, +VI, et +V (Tableau VI), on peut supposer raisonnablement que la bande observée est la première bande de transfert de charge pour un ion tétraédrique (9).

(b) *Propriétés magnétiques.* Les courbes de susceptibilité réciproque de Na₄MnO₄ et de K₄MnO₄ comportent une allure sensiblement différente de celles des composés homologues du chrome (Figs. 2 et 3). A basse température les courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$ comportent un écart à la loi de Curie jusqu' à 100 K pour NaMnO₄ et 300 K pour K₄MnO₄. Toutefois, dans le domaine paramagnétique, les valeurs des constantes de Curie mesurées s'écartent peu de celles calculées dans l'hypothèse du blocage du moment orbital (Tableau VII).

Pour tenter d'expliquer la courbure observée à basse température nous nous sommes placés dans l'hypothèse où l'ion Mn⁴⁺ serait situé en site tétraédrique. Deux hypothèses peuvent alors être formulées : (a) évolution avec la température d'un couplage spin-orbite. (b) existence d'une configuration à spin faible e_g^3 à basse température.

(a) *Couplage spin-orbite.* Un ion d^3 en site tétraédrique ayant la configuration électronique $e_g^2 t_{2g}^1$ comporte un niveau fondamental 4T_1 . La dégénérescence de ce niveau peut être partiellement levée, les différences d'énergie résultant du couplage spin-orbite, celles-ci sont de la forme :

$$E_{LS} = \lambda \langle LS \rangle = [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)],$$

λ étant le paramètre du couplage spin-orbite.

Le niveau 4T_1 éclate alors en trois sous-niveaux correspondant à des valeurs de J égales à $1/2$, $3/2$, et $5/2$. On peut montrer que tous les éléments de matrice de l'opérateur moment orbital L dans l'état de symétrie T_1 sont rigoureusement identiques à ceux de l'opérateur L dans les états P en multipliant celui-ci par le facteur $-3/2$ (10).

A partir de cette remarque nous pouvons calculer les énergies des sous-niveaux en fonction de λ (Fig. 5) : $15\lambda/4$ pour $J = 1/2$, $6\lambda/4$ pour $J = 3/2$ et $-9\lambda/4$ pour $J = 5/2$.

A $T = 0$ seul le niveau fondamental intervient. Il lui correspond une constante de Curie :

$$C_{5/2} = Ng^2 J(J+1)\beta^2/3k = 0.39,$$

soit un moment effectif expérimental de $1.80 \mu_B$. Cette valeur est nettement inférieure

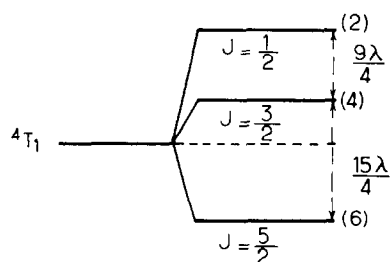


FIG. 5. Eclatement dû au couplage spin-orbite d'une configuration électronique d^3 en site tétraédrique (les chiffres entre parenthèses représentent la dégénérescence de chaque sous-niveau).

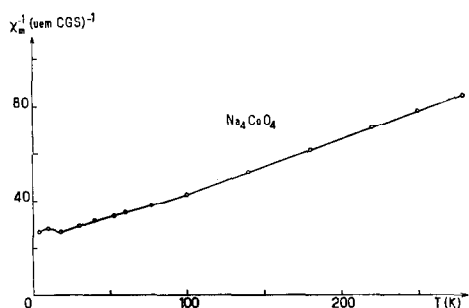


FIG. 6. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour Na_4CoO_4 .

à celle correspondant à un moment orbital bloqué pour un état d^2 ($2.83 \mu_B$). Elle devrait donc correspondre à une pente plus forte que celle observée à basse température pour Na_4CrO_4 et K_4CrO_4 . Or nous observons un comportement exactement inverse. Cette hypothèse est donc à rejeter.

(b) *Existence d'une configuration à spin faible.* Dans cette hypothèse le taux maximal d'ions Mn^{IV} à spin faible présents dans Na_4MnO_4 et K_4MnO_4 peut être évalué à partir des pentes des tangentes aux courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$ tracées à 4 K. Les valeurs observées correspondent à des constantes de Curie, respectivement, égales à 1.3 environ pour Na_4MnO_4 et à 0.8 pour K_4MnO_4 , ce qui conduit dans le premier cas à 40% d'ions Mn^{IV} et dans le second à 70%, aux erreurs expérimentales près.

Ce résultat pourrait s'expliquer par l'existence à l'intérieur du site tétraédrique de liaisons Mn–O covalentes analogues à celles que l'on rencontre dans les permanganates MnO_4^- , les manganates MnO_4^{2-} , ou les hypomanganates MnO_4^{3-} . A partir des spectres optiques de ces divers groupements on peut estimer la valeur du paramètre de champ de ligandes Δ pour MnO_4^{4-} à 10 000 cm^{-1} environ, valeur généralement suffisam-

ment élevée d'après Goodenough pour entraîner une configuration à spin faible (11). Cette hypothèse demanderait cependant à être confirmée par des mesures d'absorption optique à très basse température sur monocristal.

C. La Phase Na_4CoO_4

(a) *Propriétés magnétiques.* Na_4CoO_4 est antiferromagnétique avec une température de Néel égal à 20 K (Fig. 6). La valeur de la constante de Curie mesurée est en bon accord avec celle calculée dans l'hypothèse de la seule contribution de spin pour une configuration à spin fort (Tableau VIII). Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Candela, Kahn, et Negas pour la phase Ba_2CoO_4 de structure $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$: dans tout le domaine de température étudié l'ion Co^{4+} a une configuration d^5 à spin fort (12).

IV. Conclusions

Les phases Na_4XO_4 isotypes (X = Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb) et K_4XO_4 (X = Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb) cristallisent dans le système triclinique. L'étude simultanée des propriétés optiques et magnétiques qui ne peut être réalisée que lorsque X est au moins partiellement un élément de transition (X = Cr, Mn, Co) indique sans ambiguïté que celui-ci occupe un site tétraédrique. On peut penser que, lorsqu'on passe du silicium au plomb, ce tétraèdre subit une déformation progressive et importante vers une coordinence plus élevée.

Remerciements

Nous remercions M. le Professeur R. Georges de l'Université de Bordeaux I, et M. le Professeur M. Tournoux de l'Université de Nantes avec qui nous avons eu de fructueuses discussions.

TABLEAU VIII

	$C_{\text{calculé}}$	C_{mes}	$p_{\text{calculé}} (\mu_B)$	$p_{\text{exp}} (\mu_B)$	$T_N (\text{K})$	$\theta_p (\text{K})$
Na_4CoO_4	4.375	4.33	5.92	5.80	20	-85
Ba_2CoO_4	4.375	4.00	5.92	5.66	10	-90

Références

1. R. SCHOLDER, *Angew. Chem.* **19**, 583 (1958).
2. K. KAUTZ, G. MÜLLER, ET W. SCHNEIDER, *Glas. Ber.* **43**, 377 (1970).
3. M. G. BARKER ET D. J. WOOD, *7th International Symposium on the reactivity of solids*, Bristol, 17-21 juillet, 8-5 (1972).
4. L. LAVIELLE, H. KESSLER, ET A. HATTERER, *Bull. Soc. Chim. France* **6**, 1918 (1973).
5. J. CLAVERIE, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Franc.* **1**, 244 (1966).
6. M. DEVALETTE ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Franc.* **9**, 3457 (1967).
7. M. TOURNOUX, Communication privée.
8. J. MILSTEIN, Thèse de Doctorat, Université de Michigan (1970).
9. C. SIMO, E. BANKS, ET S. L. HOLT, *Inorg. Chem.* **9**, 183 (1970).
10. A. ABRAGAM, ET M. H. L. PRICE, *Proc. Roy. Soc. (Londres)* **A205**, 135 (1951).
11. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical bond," p. 50. Interscience, New York (1963).
12. G. A. CANDELA, A. H. KAHN, ET T. NEGAS, *J. Solid State Chem.*, **7**, 360 (1973).