

Oxydes de plomb: V. Etude de la texture des phases quadratique et orthorhombique de Pb_3O_4 : Influence des defauts sur la transition de phase

PIERRE GARNIER, GILBERT CALVARIN, ET DOMINIQUE WEIGEL

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (E.R.A. au C.N.R.S.) Ecole centrale des arts et manufactures, 92290 Chatenay Malabry, France

Received February 22, 1978; in revised form May 12, 1978

Several samples of Pb_3O_4 have been prepared by oxidizing PbO in air at various temperatures in the range 705–815°K. A correlation is established between the nonstoichiometry of the samples and their X-ray diffraction line profiles at 295°K which are characteristic of an orthorhombic distortion of the tetragonal lattice. In the high-temperature phase ($T > 170^\circ\text{K}$), orthorhombic microdomains exist in the tetragonal matrix. The mean distortion increases with the nonstoichiometry of the compound. Below 170°K Pb_3O_4 exhibits an orthorhombic phase with orthorhombic domains according to two orientation states, and para crystalline distortion. A model of texture is proposed and compared with the high-temperature one. The pretransitional effect which is observed between 250 and 170°K is correlated with the presence of orthorhombic microdomains in the high-temperature phase (tetragonal).

I. Introduction

La structure de l'oxyde Pb_3O_4 a fait l'objet de nombreuses études à température ambiante par diffraction des rayons $X(1-3)$ et des neutrons (4-6) sur poudres. Pb_3O_4 cristallise dans le système quadratique avec pour groupe spatial $P4_2/mbc$.

Au cours de leurs travaux Byström *et al.* (2, 3) signalèrent que les échantillons de Pb_3O_4 obtenus par oxydation de l'oxyde PbO β au-dessus de 773°K donnent des diagrammes de diffraction caractérisés par des pics fins. Par contre, lorsque l'échantillon a été préparé au-dessous de 773°K certains pics de diffraction sont "larges et diffus", particulièrement aux grands angles de diffraction, alors que d'autres sont fins.

Byström (3) n'observa pas de variation des paramètres de la maille cristalline et obtint les compositions suivantes, en fonction de la

température d'oxydation: $PbO_{1,335}$ (713°K); $PbO_{1,331}$ (723°K); $PbO_{1,327}$ (773°K); $PbO_{1,318}$ (823°K); $PbO_{1,324}$ (843°K) les compositions étant données à 0.003 près. Il en conclut que la composition en oxygène varie avec la température dans un petit domaine de non-stoechiométrie.

Byström (2) émit l'hypothèse que les échantillons préparés audessous de 773°K présentaient une surstructure, ou bien, étaient désordonnés suivant certaines directions.

Quelques années plus tard, Katz (7) signala également deux types d'échantillons et émit l'hypothèse d'un réseau orthorhombique pseudoquadratique pour certains échantillons. D'après cet auteur la déformation du réseau serait liée à une variation de la composition par rapport à la formule Pb_3O_4 .

Nous avons pour notre part déjà étudié le comportement à basse température d'un échantillon de Pb_3O_4 dont les pics de dif-

fraction étaient fins et montré qu'il présente une transition de phase structurale quadratique \rightarrow orthorhombique à 170°K (8). Pour la phase orthorhombique ($T < 170^\circ\text{K}$) les pics de diffraction (hkl) avec $h \neq k$ sont considérablement élargis.

Le but de cet article est d'étudier, d'une part, la nature et l'origine des défauts cristallins de la phase quadratique en fonction des conditions de préparation, et d'autre part l'influence de ces défauts sur la transition de phase et sur la texture de la phase orthorhombique. Des résultats préliminaires ont été présentés dans une note (9).

II. Préparation et analyses à 295°K des échantillons d'oxyde Pb_3O_4

1° Préparation des échantillons

Nous avons préparé plusieurs échantillons d'oxyde Pb_3O_4 par oxydation dans l'air du monoxyde $\text{PbO } \beta$ Prolabo, aux températures de 705, 745, 775, et 815°K pendant des durées allant de 1 à 20 jours. Au dessus de 815°K environ l'oxyde stable est $\text{PbO } \beta$ et au-dessous de 705°K la réaction d'oxydation est extrêmement lente.

2° Analyse chimique de la composition des échantillons

Les échantillons ont été dosés par la méthode proposée par Pribil (10) et mise au point par Blanchard (11).

En présence d'acide acétique, les ions Pb^{IV} oxydent l'iodure de potassium ($\text{Pb}^{4+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{I}_2$). Pour éviter la précipitation de l'iodure de plomb, on opère en présence du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra-cétique; le plomb II est alors complexé au fur et à mesure de sa formation. L'iode libéré est dosé ensuite par une solution titrée de thio-sulfate de sodium.

Pour faciliter la dissolution, nous avons préalablement broyé et séché les échantillons. Nous avons d'autre part opéré à l'abri de la lumière pour diminuer les pertes possibles d'iode.

TABLEAU I

DOSAGE DES ÉCHANTILLONS DE $\text{Pb}_3\text{O}_4:n$ REPRÉSENTE LE NOMBRE DE MESURES PAR ÉCHANTILLON, \bar{x} LA VALEUR MOYENNE ET σ_x L'ÉCART-TYPE

Température et durée d'oxydation			
(°K)	(Jours)	n	$\bar{x} (\sigma_x)$
705	1	6	1.3269(6)
705	5	9	1.3284(6)
705	10	9	1.3291(7)
815	5	15	1.3294(5)
815	10	12	1.3303(7)

Nous avons fait plusieurs séries de dosages sur quelques échantillons dans des conditions strictement identiques. Les résultats sont donnés dans le Tableau I.

Pour chaque échantillon les résultats sont caractérisés par la valeur moyenne \bar{x} et l'écart-type σ_x . Les valeurs obtenues donnent un domaine de non-stoechiométrie très étroit; cependant les valeurs des écarts-types permettent de penser que les échantillons analysés ont des compositions légèrement différentes. Remarquons également que nous n'avons jamais obtenu le rapport théorique de 4/3. Ce résultat peut avoir trois explications:

—légères impuretés dans le matériau de départ provoquant un décalage de l'ensemble des résultats;

—faible perte d'iode, malgré les précautions prises;

—légère non-stoechiométrie de tous les échantillons.

3° Analyse par diffraction des rayons X sur poudres

Les diagrammes ont été enregistrés sur un goniomètre prototype (12) à grand pouvoir de résolution, équipé d'une anticathode tournante RIGAKU d'une puissance de 12 kW. Nous avons utilisé soit la longueur d'onde $K\alpha_1$ soit le doublet $K\alpha_1 + \alpha_2$ du cuivre. Certains diagrammes de diffraction ont été enregistrés à haute température à l'aide d'un diffracto-four

RIGAKU ou à basse température au moyen d'une chambre cryostatée MERIC.

Les diagrammes de diffraction n'ont révélé aucune trace du monoxyde de départ.

a. Analyse de l'élargissement des pics de diffraction

La caractéristique essentielle des diagrammes de diffraction de tous les échantillons est l'existence de deux types de pics:

—les pics (hkl), avec $h \neq k$, sont élargis symétriquement; même aux grands angles de diffraction nous n'observons jamais de dédoublement pour les pics les plus élargis.

—les pics (hhl) sont beaucoup plus étroits que les pics (hkl) du même diagramme et les pics ($00l$) sont encore un peu plus étroits que les pics (hhl).

La Fig. 1 représente un domaine angulaire illustrant les diagrammes de diffraction à 295°K de deux échantillons extrêmes préparés à 705°K pendant 3 jours (échantillon B) et à 815°K pendant 20 jours (échantillon A). On constate que les pics (521) et (323) sont plus larges que les pics (440) et (004) aussi bien sur le diagramme (A) que sur le diagramme (B).

Les diagrammes de diffraction enregistrés *in situ* à la température d'oxydation présentent la même caractéristique que ceux enregistrés à 295°K avec les échantillons trempés. Nous avons vérifié d'autre part que la vitesse de refroidissement ne modifie pas l'allure des diagrammes à 295°K.

Ces observations confirment l'hypothèse d'une distorsion orthorhombique de la structure quadratique. En effet si l'on considère une

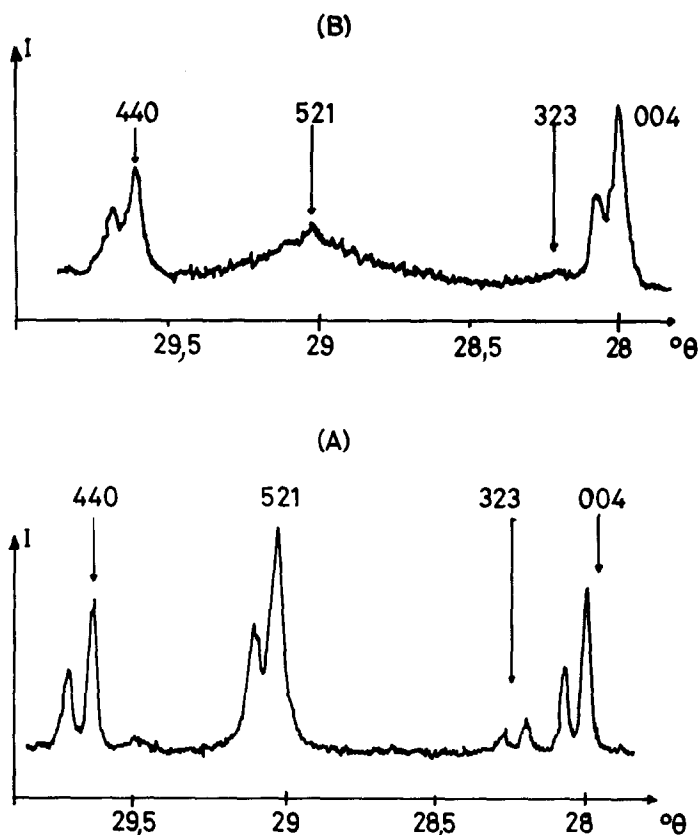


FIG. 1. Extrait des diagrammes à 295°K d'échantillons de Pb_3O_4 préparés à 705°K pendant 3 jours (échantillon B) et à 815°K pendant 20 jours (A). Longueurs d'onde utilisées $K\alpha_1 + \alpha_2$ du cuivre.

distorsion $\varepsilon_0 = a - b$, la séparation $\Delta\theta_{hkl}$ entre les pics de diffraction des plans (hkl) et (khl) est égale, au deuxième ordre près à

$$\Delta\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{2a^3} \frac{h^2 - k^2}{\sin 2\theta_{hkl}} \varepsilon_0, \quad (1)$$

où λ est la longueur d'onde.

Ainsi pour une valeur donnée ε_0 de la distorsion, $\Delta\theta_{hkl}$ est proportionnelle à $X = (h^2 - k^2)/\sin 2\theta$. Lorsque les deux pics (hkl) et (khl) ne sont pas résolus, $\Delta\theta_{hkl}$ peut être assimilé à l'élargissement du pic résultant. La largeur à mi-hauteur $(\Delta\theta)_{1/2}$ des pics (hkl) est alors une fonction linéaire de X .

Nous avons représenté sur la Fig. 2 la variation, en fonction de X , de la largeur à mi-hauteur $(\Delta\theta)_{1/2}$ de plusieurs pics, pour quatre échantillons. Cette variation est sensiblement linéaire et confirme l'hypothèse d'une distorsion orthorhombique.

Cependant d'après la relation (1) on doit avoir, $\Delta\theta_{hhl} = 0$, pour les pics (hhl) ; or nous observons expérimentalement un très léger élargissement de ces pics pour les échantillons les plus déformés (cf pic (440) des Figs. 1B et 2). De plus, même pour les plus grandes valeurs de X , les pics (hkl) et (khl) ne sont pas résolus, nous n'observons qu'un pic résultant

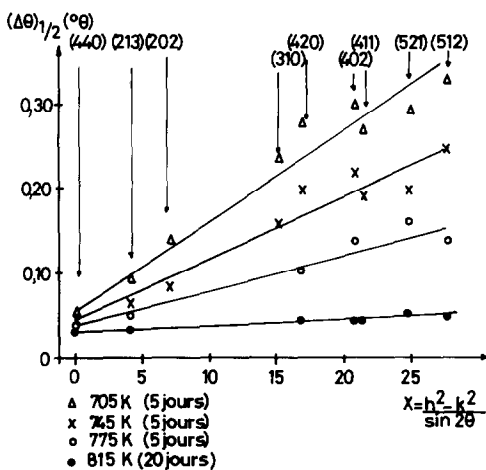


FIG. 2. Evolution de la largeur à mi-hauteur $(\Delta\theta)_{1/2}$ des pics de diffraction X en fonction de $(h^2 - k^2)/\sin 2\theta$ selon les conditions de préparation de Pb_3O_4 .

extrêmement élargi (cf pic (521), Fig. 1B), qui tend à se confondre avec le fond continu au delà de 50° (θ).

Ces deux observations peuvent s'interpréter, en considérant une distorsion orthorhombique variable du réseau. En effet, si ε_0 est variable au sein d'un cristallite

—d'après la relation (1), la séparation $\Delta\theta_{hkl}$ des pics (hkl) et (khl) est également variable et on n'observe qu'un pic résultant.

—les paramètres a et b , dépendant de ε_0 , la distance réticulaire entre les plans (hhl) est donc aussi légèrement variable.

b. Influence de la température de préparation et de la durée d'oxydation sur la distorsion orthorhombique

Nous avons étudié l'évolution de la largeur à mi-hauteur, d'une dizaine de pics (hkl) , avec $h \neq k$, en fonction de la durée d'oxydation pour plusieurs températures. Nous avons porté sur la Fig. 3, les résultats concernant le pic caractéristique (402). Pour une température fixée, il apparaît que l'élargissement des pics diminue avec le temps d'oxydation mais tend

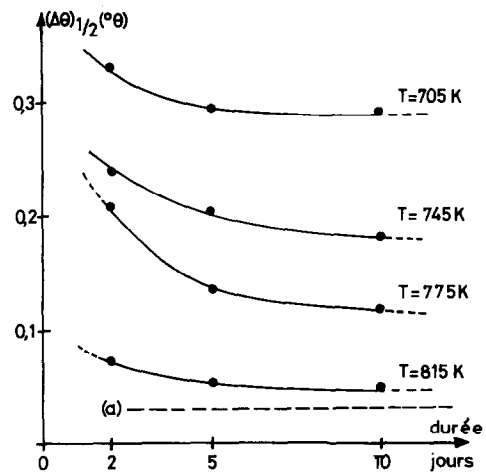


FIG. 3. Evolution de la largeur à mi-hauteur (à 295°K) du pic (402) en fonction de la durée d'oxydation pour différentes températures de préparation de Pb_3O_4 . La courbe (a) représente la largeur à mi-hauteur pour un pic (hhl) non élargi correspondant à l'échantillon préparé à 815°K pendant 10 jours.

TABLEAU II
PARAMÈTRES CRISTALLINS ET VOLUME DE LA MAILLE DE Pb_3O_4

Echantillon (Température et durée d'oxydation)		Maille quadratique moyenne			Maille orthorhombique moyenne			Distorsion d'après Eq. (1)	
(°K)	(jours)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\left(\frac{a-b}{a} \times 100\right)$ (%)	$\frac{\epsilon_0}{a} \times 100$ (%)
815	10	8.8098(3)	6.5615(3)	509.25(7)	8.815(2)	8.805(2)	6.561(1)	0.10	0.09
775	5	8.8097(4)	6.5619(3)	509.28(7)	8.834(3)	8.786(3)	6.562(2)	0.54	0.51
745	10	8.8099(6)	5.5611(2)	509.24(8)	8.834(1)	8.786(1)	6.561(1)	0.54	0.91
745	5	8.8100(2)	6.5615(2)	509.28(4)	8.846(1)	8.776(1)	6.561(1)	0.79	1.53
705	10	8.8089(8)	6.5627(7)	509.24(15)	8.876(2)	8.741(4)	6.562(1)	1.53	1.35
705	5	8.8078(9)	6.5605(8)	508.96(17)	8.877(3)	8.740(3)	6.561(1)	1.56	

vers une valeur limite. Cette valeur est d'autant plus faible que la température d'oxydation est plus élevée.

Il faut noter que nous n'avons pas obtenu d'échantillon exempt de distorsion, même pour une température de préparation proche de celle de décomposition de Pb_3O_4 ; il apparaît en effet, sur la Fig. 3, que la largeur à mi-hauteur du pic (402) de l'échantillon préparé à 815°K pendant 10 jours est encore supérieure à celle d'un pic (hkl) (situé dans le même domaine angulaire) du même échantillon, dont la largeur à mi-hauteur est représentée par la droite (a).

c. Evaluation de la distorsion moyenne

Pour obtenir une valeur "moyenne" de cette distorsion variable nous avons calculé, à partir de diagrammes enregistrés avec la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre, les paramètres cristallins de six échantillons:

—d'une part en considérant une maille quadratique "moyenne" ($a = b$); dans ce cas la position angulaire d'un pic (hkl) a été mesurée au maximum d'intensité du pic résultant.

—d'autre part en considérant une maille orthorhombique "moyenne"; dans ce cas les positions angulaires des pics (hkl) et (khl) ont été mesurées arbitrairement à mi-hauteur du pic résultant.

Les volumes d'une maille calculés suivant les deux hypothèses précédentes sont quasi identiques. Cette méthode permet de calculer une valeur approchée de la distorsion moyenne dont la variation d'un échantillon à l'autre est cependant significative. Nous avons également calculé cette distorsion pour certains échantillons à l'aide de la formule (1) et des données expérimentales de la Fig. 2. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II. Le bon accord entre ces deux mesures de la distorsion confirme l'existence d'une distorsion orthorhombique. La distorsion moyenne varie dans un rapport de 1 à 15 entre l'échantillon le moins déformé (0.1%) et le plus déformé ($\approx 1.6\%$).

III. Analyse radiocristallographique à basse température

Nous avons déjà montré, lors d'une étude effectuée sur un échantillon quasi quadratique (8) préparé à 815°K pendant 20 jours (échantillon A) que la maille de Pb_3O_4 est orthorhombique au dessous de 170°K. L'étude de l'évolution du profil des pics de diffraction avec la température (8) montre que la transition est diffuse. Dès 195°K on observe un accroissement sensible de la distorsion du réseau quadratique. De plus les pics (hkl) et (khl) de la phase orthorhombique (cf. Fig. 4) sont très élargis par rapport au pic correspondant de la phase quadratique; cet élargissement est dissymétrique et nous observons des trainées de diffusion entre les deux pics (hkl) et (khl). Pour les pics les plus intenses nous observons également une bosse résiduelle correspondant au pic de la phase quadratique (cf. pic (211), Fig. 4a); pour les pics les moins

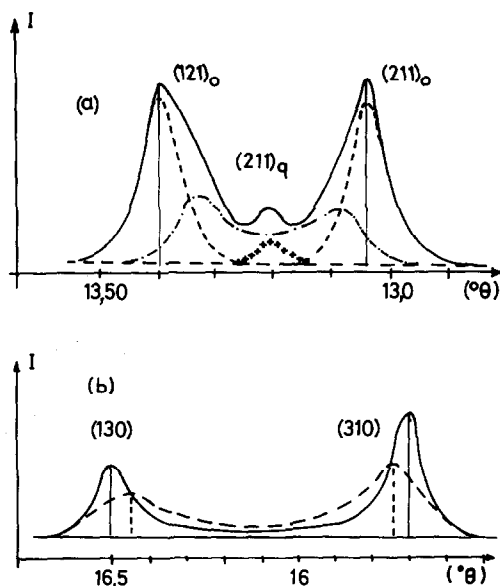


FIG. 4. Profils de diffraction pour la phase orthorhombique (80°K): (a) Profil expérimental (—); décomposition en domaines orthorhombiques (---), "résidus" quadratiques (+++) et domaines à distorsion variable (-.-). (b) Comparaison des profils pour des échantillons préparés à 815°K pendant 20 jours (—) et à 705°K pendant 3 jours (-.-).

intenses cette bosse se confond avec les traînées de diffusion (cf. Fig. 4b).

Une étude analogue sur un échantillon préparé à 705°K pendant 3 jours (échantillon B), donc très distordu dans la phase haute température montre que la transition quadratique \rightarrow orthorhombique a lieu entre 175 et 170°K et un accroissement sensible de la distorsion initiale est observé dès 250°K environ. D'autre part à 80°K la distorsion orthorhombique moyenne est plus faible pour l'échantillon B ($a = 9.039 \text{ \AA}$, $b = 8.559 \text{ \AA}$) que pour l'échantillon A ($a = 9.064 \text{ \AA}$, $b = 8.532 \text{ \AA}$): elle vaut 5.6% au lieu de 6.2% . Ce fait est illustré sur la Fig. 4b, où la séparation des maximums d'intensité des pics (310) et (130) de l'échantillon B est inférieure à celle observée pour l'échantillon A. Enfin pour l'échantillon B les pics (hkl) sont plus élargis et nous observons une intensité plus importante des traînées de diffusion.

IV. Interprétation des résultats et conclusions

1° Texture de la phase orthorhombique ($T < 170^\circ\text{K}$) d'un échantillon A (peu distordu à haute température)

Le diagramme de diffraction de la phase orthorhombique est caractérisé par des pics de diffraction (hkl) élargis, des traînées de diffusion et des bosses résiduelles de la phase quadratique. On peut donc envisager que dans un cristallite coexistent des domaines orthorhombiques, des petits domaines à distorsion variable et des microdomaines quasi-quadratiques.

Or, nous savons que lors de la transition ferroélastique quadratique \rightarrow orthorhombique à 170°K , le cristal perd un axe de rotation d'ordre 4; ceci implique l'existence de deux orientations possibles en quadrature pour les domaines orthorhombiques (8). La coexistence de ces deux états d'orientation entraîne nécessairement l'existence de zones de raccordement à distorsion variable entre domaines orthorhombiques avec présence pos-

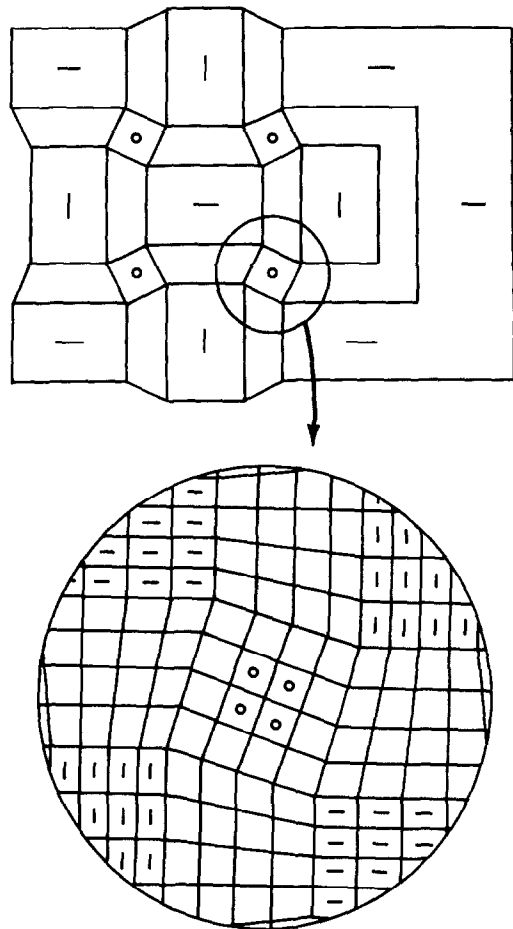


FIG. 5. Modèle de texture pour la phase orthorhombique ($T < 170^\circ\text{K}$) Domaines orthorhombiques d'orientations différentes (| et —), microdomaines à distorsion variable et microdomaines quasi-quadratiques (O).

sible de microdomaines quasi-quadratiques (distorsion très faible).

Nous avons représentée sur la Fig. 5 un schéma idéalisé de la texture d'un cristallite qui permet d'expliquer qualitativement les profils de diffraction observés. Chaque quadrilatère comprend plusieurs mailles cristallines. La distorsion des domaines orthorhombiques a été considérablement accentuée, pour mieux visualiser le phénomène.

Un modèle semblable, dans lequel coexistent des domaines quadratiques, des microdomaines cubiques et des microdomaines à

distorsion variable (distorsion du rapport c/a entre 1 et 1.056) a déjà été proposé par Cervinka et Hosemann (13) pour interpréter le diagramme de diffraction de $Mn_xFe_{3-x}O_4$ à 295°K .

A partir de ce modèle de texture, le profil expérimental des doublets (hkl) et (khl) peut être séparé en trois composantes: celle due aux domaines orthorhombiques, celle due à la diffusion par les petits domaines à distorsion variable et celle due aux microdomaines quasi-quadratiques. A titre d'exemple nous avons décomposé le profil expérimental des pics (211) et (121) (cf. Fig. 4a): les pics dus aux domaines orthorhombiques sont obtenus manuellement en supposant que les flancs extérieurs du profil expérimental ne sont pas perturbés par les deux autres composantes.

La mesure des intensités respectives de ces trois composantes permet d'obtenir un ordre de grandeur de leur contribution: 60 à 65% pour les domaines orthorhombiques, environ 35% pour les domaines à distorsion variable et environ 3% pour les microdomaines quasi-quadratiques. De plus un ordre de grandeur de la dimension des domaines orthorhombiques dans le plan (a, b) peut être calculé à partir de la largeur à mi hauteur d'un pic ($hk0$) (après avoir retiré l'élargissement instrumental et physique): elle vaut environ 500 Å.

2° Texture de la phase quadratique ($T > 170^\circ\text{K}$)

L'analyse par diffraction des rayons X à 295°K , des échantillons préparés par oxydation du monoxyde $\text{PbO } \beta$, montre qu'ils présentent tous une distorsion variable de type orthorhombique.

D'autre part l'analyse chimique des échantillons met en évidence de faibles mais significatives différences de composition (cf. Tableau I).

Il apparaît ainsi une corrélation au moins qualitative entre la distorsion du réseau quadratique et la composition chimique: les échantillons présentant la plus grande distorsion

sont ceux dont l'écart à la composition Pb_3O_4 est le plus élevé. Ces résultats justifient l'hypothèse de Katz selon laquelle la distorsion du réseau serait due à un écart à la stœchiométrie.

Pour interpréter le profil des pics de diffraction (hkl) de la phase haute température, on peut envisager un modèle analogue à celui proposé pour la phase basse température: existence de microdomaines orthorhombiques raccordés à la matrice quadratique par de petits domaines à distorsion variable. Nous avons schématisé ce modèle sur la Fig. 6.

La transition de phase de Pb_3O_4 à 170°K est d'origine élastique: certaines distances atomiques deviennent instables à basse température et provoquent une légère rotation des chaînes d'octaèdres $[\text{PbO}_6]$ parallèles à l'axe c (14). On peut donc penser que dans la phase

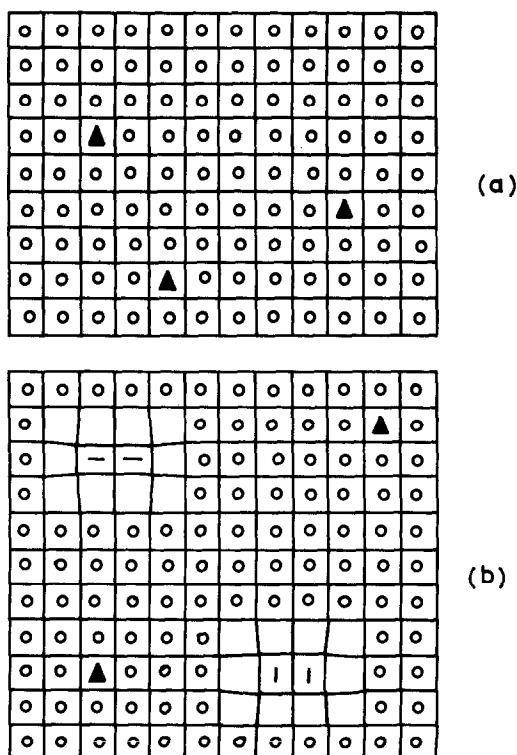


FIG. 6. Modèle de texture pour la phase quadratique ($T > 170^\circ\text{K}$) (a) échantillon présentant peu de défauts (\blacktriangle); (b) échantillon avec beaucoup de défauts. Pour les 2 figures, chaque carré représente plusieurs mailles.

quadratique, la présence d'un défaut (en l'occurrence ici une lacune d'oxygène) va créer une modification locale des distances interatomiques suffisante pour provoquer une distorsion locale du réseau de type orthorhombique (cf. Fig. 6a).

De plus quand plusieurs défauts ponctuels sont suffisamment proches, leur coopération peut entraîner l'apparition d'un microdomaine orthorhombique (cf. Fig. 6b). La taille et le nombre de ces microdomaines dépendent du nombre de défauts ponctuels dans le cristal: ils augmentent donc avec l'écart à la stoechiométrie.

Remarquons cependant, que contrairement à la phase basse température, on n'observe pas les doublets (hkl) et (khl) dus aux microdomaines orthorhombiques car la distorsion est faible (environ 1% au lieu de 6% à 80°K) et de plus ces domaines sont très petits; on n'observe qu'un pic élargi (cf. Sect. II 3).

3° Influence de la texture de la phase quadratique sur la transition de phase

Comme le montre la Fig. 4b la texture de la phase haute température influe sur celle de la phase basse température. En effet le profil des pics (310) et (130) des échantillons A et B à 80°K montre que l'échantillon ayant le plus grand nombre de microdomaines orthorhombiques à haute température (B) présente à basse température une texture caractérisée par des zones de distorsion continue plus importantes.

Cette influence s'explique en considérant que les microdomaines orthorhombiques, préexistants dans la phase quadratique, vont servir de germes lors de la transition quadratique → orthorhombique. Or, plus il y a de germes dans la phase haute température et plus il y aura de domaines orthorhombiques en quadrature dans la phase basse température: la taille de ces domaines sera donc plus petite et le volume des zones de distorsion continue plus important.

De plus nous avons vu (Sect. III) qu'un accroissement sensible de la distorsion

moyenne de la phase quadratique est observée à partir de 195°K pour l'échantillon A et dès 250°K pour l'échantillon B. Il semble donc que cet effet prétransitionnel soit dû aux défauts présents dans la phase haute température et qu'il est d'autant plus étalé que le nombre de défauts est plus élevé. Pour un échantillon idéal (exempt de défauts) on ne devrait pas observer d'effet prétransitionnel.

4° Conclusion générale

Les textures des phases haute et basse température, caractérisées par l'existence possible de microdomaines de symétrie cristalline différente de celle de la matrice, ont même origine: le fait que les deux réseaux quadratique et orthorhombique ont des énergies réticulaires très proches comme le suggère la variation de la chaleur spécifique entre 80 et 295°K qui ne présente aucune anomalie importante (15).

La phase quadratique (la plus stable à 295°K) devient donc instable sous l'influence, soit de défauts (phase quadratique avec microdomaines orthorhombiques) soit de la diminution de l'agitation thermique (transition quadratique → orthorhombique).

Note. L'analyse de la largeur intégrale de plusieurs ordres de réflexions non affectées par la distorsion orthorhombique telles que ($hh0$) et ($00l$) permettrait d'obtenir une information directe sur l'existence de ces zones paracrystallines. Le manque de données expérimentales (intensité trop faible des harmoniques élevés, chevauchement important de certains pics) n'a pas permis d'effectuer cette analyse à partir des diagrammes de poudres.

Références

1. S. T. GROSS, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1107 (1943).
2. A. BYSTRÖM, *Ark. Kemi. Mineral. Géol.* **20A**, 11 (1945).
3. A. BYSTRÖM ET A. WESTGREN, *Ark. Kemi. Mineral. Géol.* **16B**, 14 (1943).
4. M. K. FAYEK ET J. LECIEJEWICZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336**, 104 (1965).
5. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **275**, 1267 (1972).

6. J. R. GAVARRI ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **13**, 252 (1975).
7. T. KATZ, Thèse, Paris (1949).
8. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **16**, 55-62 (1976).
9. P. GARNIER, G. CALVARIN ET D. WEIGEL, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **280**, 17 (1975).
10. R. PRIBIL, *Komplexure in der Chem. Anal.*, Berlin (1961); R. PRIBIL ET J. CIMALIC, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **20**, 562 (1965).
11. J. M. BLANCHARD, Thèse, Lyon (1970).
12. G. CALVARIN, D. WEIGEL, J. F. BERAR, F. MIRSKI, *Comm. 3ème Coll. Intern. sur les méthodes d'analyses par Rayonnements X*, Nice (1974).
13. L. CERVINKA, R. HOSEMANN ET W. VOGEL, *Acta Crystallogr. A* **26**, 277 (1970).
14. J. R. GAVARRI, D. WEIGEL, ET W. HEWATT, *J. Solid State Chem.* **23**, 327 (1978).
15. J. F. BERAR, Communication personnelle.