

CARACTÉRISATION DE PHASES AMORPHES ET CRISTALLINES PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE ET DIFFRACTION DE RAYONS X*.

APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DES HYDROXYANTIMONIATES DE LITHIUM, DE SODIUM, ET D'ARGENT

RAYMONDE FRANCK

Laboratoire de Recherches Microanalytiques du C. N. R. S., 11, rue Pierre et Marie Curie, Paris (France)

(Reçu le 22 décembre 1969)

ABSTRACT

By using DTA and X-ray diffraction, amorphous and crystalline phases, coexisting in the studied hydroxyantimonates or successively formed during their dehydration, can be detected. The formula, $M[Sb(OH)_6]$, is confirmed by TGA and IR spectra.

SOMMAIRE

L'emploi de l'analyse thermique différentielle associée à la diffraction de rayons X permet de déceler les phases amorphes et cristallines présentes simultanément dans les hydroxyantimoniates étudiés ou formés successivement au cours de leur déshydratation. La thermogravimétrie et la spectrophotométrie infrarouge confirment la formule $M[Sb(OH)_6]$ de ces composés.

INTRODUCTION

Les travaux relatifs aux antimoniates hydratés sont très nombreux. Deux orientations principales les ont guidés.

(a) Dans un premier stade, un essai de classification a été tenté en supposant l'existence d'acides antimoniques correspondant à des degrés d'hydratation différents du pentoxyde d'antimoine, Sb_2O_5 .

Aux acides :

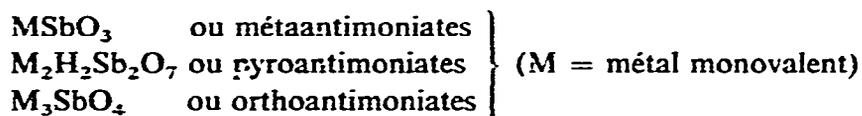
$Sb_2O_5, H_2O = H_2Sb_2O_6 = HSbO_3$ ou acide métaantimonique

$Sb_2O_5, 2H_2O = H_4Sb_2O_7$ ou acide pyroantimonique

$Sb_2O_5, 3H_2O = H_6Sb_2O_8 = H_3SbO_4$ ou acide orthoantimonique

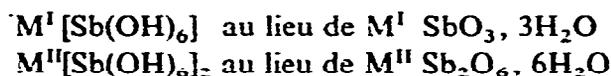
*Ce mémoire a fait l'objet d'une communication au Symposium International de Chimie Analytique de Birmingham (juillet 1969).

on faisait correspondre les sels



Cependant, Jander³ a montré qu'il n'y a pas d'hydrate défini du pentoxyde et que l'existence des acides ci-dessus doit être rejetée. Il a établi, de plus, avec ses collaborateurs^{2,4,5} que la teneur en métal alcalin des antimoniates de lithium, de sodium, et de potassium ainsi que leur teneur en eau dépendaient des conditions expérimentales au moment de leur précipitation et, en particulier, de la normalité de la solution mère et de la température. L'analyse chimique ne permet pas, à elle seule, d'attribuer aux antimoniates de formule correcte.

(b) Dans un second stade, l'étude de la structure cristalline des antimoniates par diffraction de rayons X a permis de lever certaines controverses des publications antérieures. Par des considérations théoriques, Pauling⁸ avait prévu que l'antimoine devait posséder la coordinence 6 dans les antimoniates. Beintema⁶ et Schrewelius⁷ ont montré simultanément que, dans les antimoniates alcalins et alcalino-terreux, l'antimoine a effectivement un environnement octaédrique et que l'on peut écrire :



Une distinction s'impose alors tout de suite entre les sels qui perdent, par chauffage, moins de trois molécules d'eau par atome d'antimoine et ceux qui en perdent trois ou plus. On nomme ces derniers hydroxo-, hydroxy-, ou hexahydroxy-antimoniates. La déshydratation de ces composés aboutit à des « métaantimoniates »*. Dans la littérature ancienne, on trouve mention de divers hydrates intermédiaires dont l'existence n'est pas confirmée par les études plus récentes.

En utilisant la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle, la diffraction de rayons X et la spectrophotométrie d'absorption infrarouge, nous avons tenté de préciser quelques aspects relatifs à la déshydratation des hydroxyantimoniates. Le présent travail se rapporte aux antimoniates de lithium, de sodium, et d'argent.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparations

(a) *Li[Sb(OH)₆]*. — Nous avons préparé l'antimoniate de lithium, d'après Beilstein et Blaese¹, par double décomposition entre l'antimoniate de potassium et le sulfate de lithium, à la température ambiante. La précipitation ne se fait pas instantanément ; nous l'avons induite en agitant le mélange des réactifs et en frottant les parois du récipient qui le contenait. Le fin précipité obtenu a été lavé à l'eau et séché plusieurs heures à 100°C.

*On emploie encore la nomenclature ancienne, pour des raisons de commodité.

(b) $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. — Nous avons effectué plusieurs préparations de cet antimoniate.

Préparation 1. D'après le mode opératoire décrit par Kramer et Tisdall¹³ pour le dosage du sodium; la précipitation, favorisée par l'emploi d'alcool éthylique, est également accélérée par l'agitation du mélange des réactifs et par le frottement des parois du récipient.

Préparation 2. Par addition d'une solution concentrée de chlorure de sodium à une solution d'antimoniate de potassium, sous agitation constante et à la température ambiante; le fin précipité obtenu a été lavé à l'eau séché à l'air.

Préparation 3. Par lente addition d'une solution très diluée de chlorure de sodium à une solution également très diluée d'antimoniate de potassium. Il se forme, au bout de 12 heures environ, des cristaux bien individualisés de quelques millimètres que l'on recueille et que l'on sèche à l'air après lavage.

(c) $\text{Ag}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. — Nous avons préparé ce composé d'après les indications détaillées de Buchholz et Viehweger⁹. Nous avons opéré à un pH voisin de 5, à l'abri de la lumière, en versant la solution de nitrate d'argent dans celle d'antimoniate de potassium. Le précipité blanc obtenu a été lavé et séché à l'air.

(d) LiSbO_3 . — Nous avons préparé LiSbO_3 par voie sèche, d'après les indications d'Edstrand et Ingrid¹², à partir d'un mélange de $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{LiCl}$ en excès, chauffé en atmosphère d'oxygène, et, par thermolyse de l'hydroxyantimoniate correspondant.

(e) NaSbO_3 . — Nous avons obtenu la variété rhomboédrique de cet antimoniate par thermolyse de $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ et maintien en thermostat à 1050°C, pendant 24 heures.

Pour tenter de préparer la variété cubique, nous avons chauffé $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ en thermostat, aux environs de 300°C, pendant des durées variant de 24 heures à une semaine; la déshydratation se ralentit, mais, se poursuit jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant sensiblement à un antimoniate anhydre.

(f) AgSbO_3 . — Nous avons obtenu ce composé par thermolyse de l'hydroxyantimoniate correspondant.

Thermogravimétrie

Les courbes de thermogravimétrie ont été effectuées sur des prises d'essai de 250 à 300 mg, à l'aide d'une thermobalance ADAMEL de type Chevenard, à enregistrement graphique. La poudre finement broyée a été chauffée, dans un creuset d'alumine, soit en régime dynamique, à raison de 300°/h. soit par mise en thermostat.

Analyse thermique différentielle

Les courbes d'analyse thermique différentielle ont été réalisées sur un appareil semi-micro Bureau de Liaison de type Mazières, avec 1 à 8 mg d'échantillon finement pulvérisé, en coupelle de platine. La vitesse d'échauffement employée varie de 5 à 15°/min.

Diffraction de rayons X

Les diagrammes de poudre de nos divers échantillons ont été enregistrés, par réflexion, à l'aide d'un diffractomètre CGR Thêta 60 (rayonnement CoK α ou CuK α .) Le produit pulvérisé est placé directement sur un support de verre.

Spectrographie infrarouge

Les spectres d'absorption des antimoniates entre 400 et 4000 cm $^{-1}$ ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman IR 12. Les enregistrements ont été effectués sur divers échantillonnages d'un même produit : poudre en suspension dans la vaseline placée sur des lamelles de CsI, poudre pastillée dans du KBr (concentration 1/250), poudre seule étalée sur des lames de NaCl, afin de contrôler l'effet du support sur l'échantillon.

RÉSULTATS

Antimoniate de lithium

D'après Schrewelius⁷, le diagramme de poudre de Li[Sb(OH) $_6$] peut s'indexer dans le système hexagonal. Ni la structure, ni le groupe d'espace de ce composé n'ont pu être déterminés faute de cristaux suffisamment grands. Nous observons un bon accord entre les valeurs théoriques calculées à l'aide des paramètres $a = 5,351 \text{ \AA}$, $c = 4,918 \text{ \AA}$, et nos valeurs expérimentales (Tableau I).

TABLEAU I

DIAGRAMMES DE POUFRE DES HYDROXYANTIMONIATES

<i>Li[Sb(OH)$_6$], hexagonal</i> $a = 5,351 \text{ \AA}$ $c = 4,918 \text{ \AA}$ Ref. 7				<i>Na[Sb(OH)$_6$], quadratique</i> $a = 8,01 \text{ \AA}$ $c = 7,88 \text{ \AA}$ Ref. 7				<i>Ag[Sb(OH)$_6$], quadratique</i> $a = 8,12 \text{ \AA}$ $c = 7,91 \text{ \AA}$ Ref. 7			
<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>	<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>
001	4,917	4,917	—	111	4,599	4,60	—				
010	4,635	4,666	—	200	4,005	4,009	tF	200	4,06	4,06	tF
101	3,373	3,376	F	002	3,940	3,96	m	002	3,95	3,97	m
110	2,675	2,683	f	220	2,832	2,833	m	220	2,87	2,87	m
002	2,458	—	—	202	2,808	2,814	F	202	2,83	2,83	F
111	2,350	2,351	m	310	2,532	2,530	f	310	2,57	2,55	f
200	2,317	—	f	301	2,528		301	2,56			
102	2,172	2,170	F	103	2,497	2,500	f	103	2,50	—	f
201	2,096	2,099	m	311	2,411	2,413	F	311	2,44	2,44	F
112	1,810	1,809	F	113	2,383	2,391	m	113	2,40	—	m
210	1,751	1,754	m	222	2,299	2,302	F	222	2,32	2,32	F
202	1,686	1,685	m	321	2,138	2,140	tf	321	2,17	—	tf
211	1,650	1,651	m	312	2,130	2,127	tf	312	2,15		
003	1,639	1,635	tf	213	2,118	2,04	tf	213	2,13	—	tf
103	1,545	1,542	m	400	2,002	2,004	F	400	2,03	2,03	F
300				004	1,970	1,975	f	004	1,97	1,97	f
301	1,473	1,472	f	330	1,888	—	tf	330	1,91	—	tf
212	1,426	1,424	m	411	1,886		411	1,87			
113	1,397	1,395	m	331	1,836	1,841	f	331	1,86	—	f

Le spectre d'absorption infrarouge de notre préparation (Fig. 2) est analogue à celui qu'a publié Siebert¹⁵ pour le composé de sodium. Les résultats obtenus sont en faveur de la formule $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. En effet, nous observons deux bandes intenses vers 3300 cm^{-1} (νSbOH) et vers 1100 cm^{-1} (δSbOH) alors qu'aucune absorption notable n'apparaît vers 1650 cm^{-1} ($\delta\text{H}_2\text{O}$)*. Notre composé de départ correspond donc bien à un hydroxyantimoniate.

La thermolyse de ce composé est continue (Fig. 1). La perte d'eau correspondante s'élève à 3,1 molécules d'eau par atome d'antimoine. Sur la courbe d'analyse thermique différentielle, on note, après un pic endothermique complexe dû à la déshydratation, un phénomène exothermique étalé.

La thermolyse aboutit à LiSbO_3 ; d'après Edstrand et Ingri¹², ce composé est orthorhombique (G. E. $Pn\bar{c}n$, D_{2h}^6). Nous avons comparé le diagramme de poudre d'une préparation effectuée par voie sèche et celui de notre résidu de thermolyse à 765°C . Ces diagrammes coïncident et, à l'exclusion de trois raies non indexables, montrent un bon accord avec les valeurs théoriques calculées à partir des paramètres $a = 4,893\text{ \AA}$, $b = 8,491\text{ \AA}$, et $c = 5,183\text{ \AA}$ (Tableau II). En revanche, un certain nombre de raies présentes dans les diagrammes publiés (non indexés) par Coffeen¹⁴ sont totalement absentes.

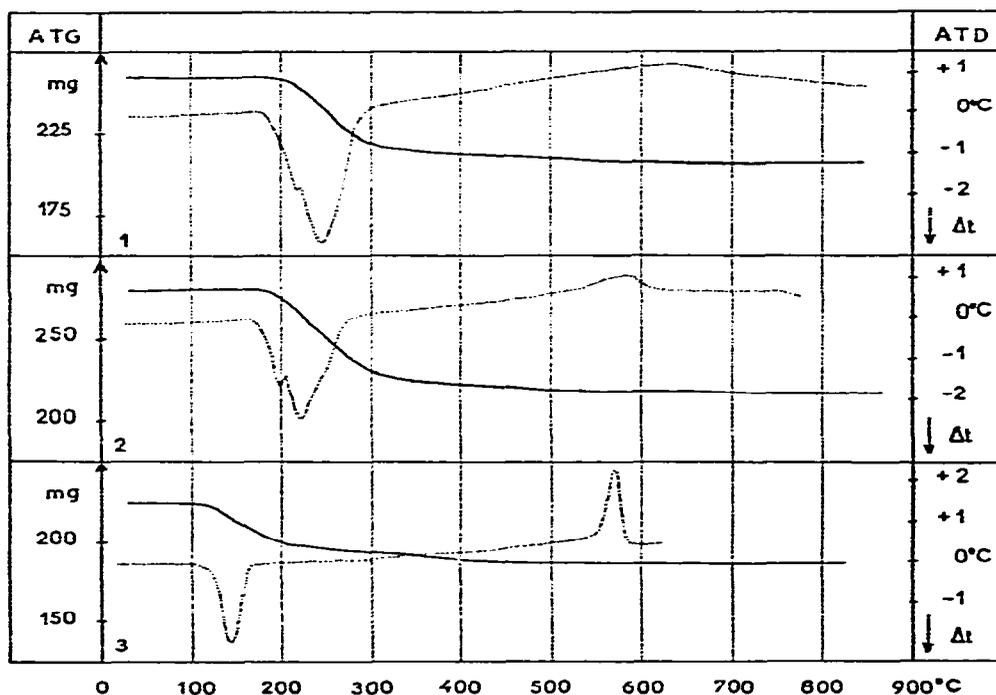


Fig. 1. Courbes de thermogravimétrie (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) des hydroxyantimoniates: 1, $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$; 2, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (préparation 1); 3, $\text{Ag}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

*On peut attribuer la faible absorption observée sur la Fig. 2 à l'humidité du KBr.

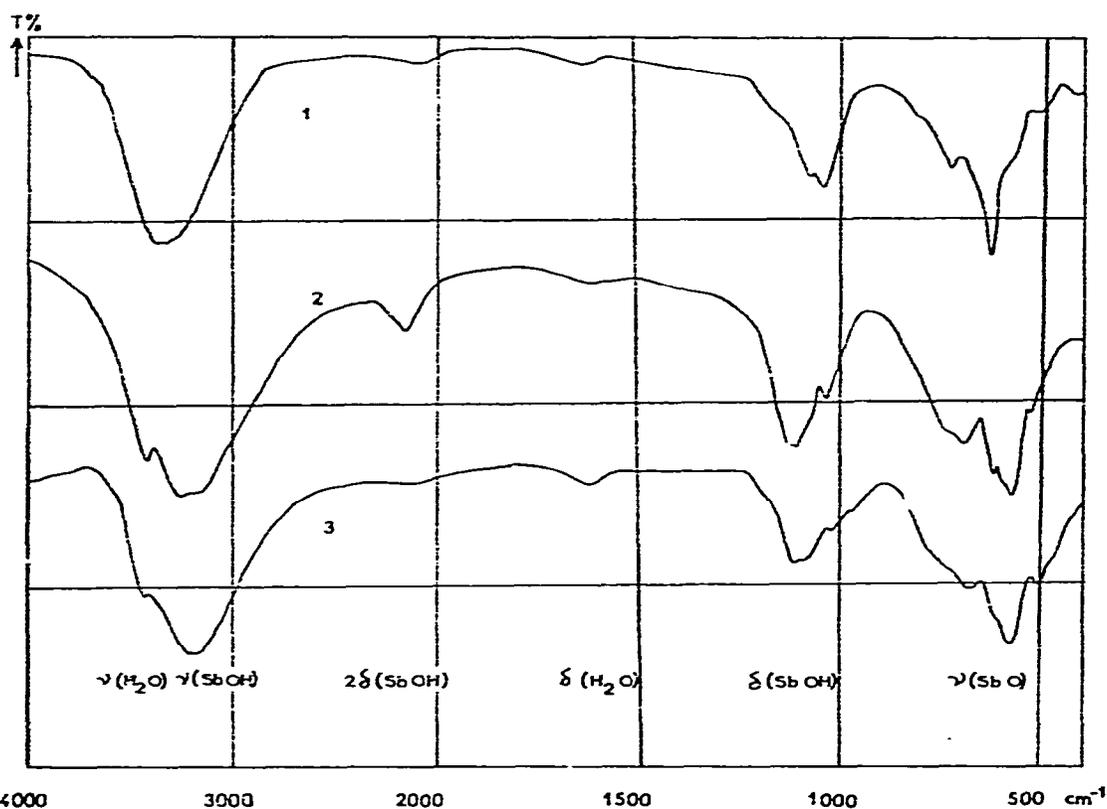


Fig. 2. Spectres d'absorption infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} enregistrés sur pastille de KBr (1/250); 1, $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$; 2, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (préparation 1); 3, $\text{Ag}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Antimoniates de sodium

D'après Beintema⁶ et Schrewelius⁷, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ est pseudo-cubique (G. E. $P4_2/n$, C_{4h}^1). Les diagrammes de poudre effectués sur nos diverses préparations montrent une bonne concordance avec les raies calculées à l'aide des paramètres de Schrewelius : $a = 8,01 \text{ \AA}$ et $c = 7,88 \text{ \AA}$, $c/a = 0,984$ (Tableau I). Seules changent, d'un diagramme à l'autre, la finesse des raies et leur résolution (Fig. 3).

Les spectres d'absorption infrarouge enregistrés (Fig. 2) sont en tous points identiques à ceux qu'a publiés Siebert¹⁵. On peut donc considérer que les diverses préparations répondent bien à la formule $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Comme l'ont déjà mentionné de nombreux auteurs^{1,3,9,11}, la déshydratation de l'antimoniates de sodium aboutit au métaantimoniates. Les courbes de thermogravimétrie, dans nos conditions expérimentales, ne présentent aucun palier intermédiaire. Sur les courbes d'analyse thermique différentielle, on observe un pic endothermique, complexe pour les préparations 1 et 2, simple pour la préparation 3 (Fig. 3), puis, quelle que soit la préparation, un pic exothermique plus net que dans le cas du sel de lithium.

Schrewelius mentionne deux variétés cristallines pour le métaantimoniates de sodium:

TABLEAU II

DIAGRAMME DE POUDRE DU MÉTTAANTIMONATE DE LITHIUM

 LiSbO_3 , orthorhombique ($Pnca$, D_{2h}^6)

 $a = 4,893 \text{ \AA}$, $b = 8,491 \text{ \AA}$, $c = 5,183 \text{ \AA}$ (Ref. 12)

hkl	$d_{calc.}$	$d_{obs.}^a$	$d_{obs.}^b$	$I_{obs.}$	hkl	$d_{calc.}$	$d_{obs.}^a$	$d_{obs.}^b$	$I_{obs.}$
100	4,893	4,862	—	tf	042	1,642	1,642	1,643	f
—	—	4,437	4,489	F	150	1,604	1,602	1,603	m
110	4,239	4,253	4,258	tF	240	1,603			
121	2,727	2,730	2,728	tF	310	1,601			
002	2,591	2,590	2,593	f	113	1,599			
031	2,484	2,485	2,483	m	123	1,521	1,518	1,521	f
130	2,450	2,448	2,450	f	033	1,474	1,472	1,474	f
200	2,446				321	1,460	1,459	1,461	f
102	2,290	2,289	2,290	tf	060	1,415	1,413	1,414	tf
131	2,215	2,213	2,213	F	330	1,415			
022	2,212				133	1,411			
112	2,211	2,140	2,139	f	213	1,392	1,390	1,391	tf
211	2,141				152	1,364	1,363	1,362	m
040	2,122	2,124	2,125	f	242	1,363			
—	—	1,881	—	tf	331	1,362			
141	1,823	—	1,824	f					
132	1,780	1,778	1,780	m					
231	1,743	1,742	1,744	F					
212	1,741								
—	—	1,692	1,696	tf					

*Résidu de thermolyse de $\text{Li}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. ^bPréparation par voie sèche.

(1) *une variété rhomboédrique* de type ilménite qu'il a obtenue par calcination d'un mélange 1/1 de Na_2CO_3 - Sb_2O_5 (G. E. $R\bar{3}$, C_{3i}^2). Nous observons un bon accord entre les raies de notre résidu de thermolyse à 1050°C et les raies calculées avec les paramètres $a = 6,14 \text{ \AA}$ et $\alpha = 51^\circ 18'$ (Tableau III).

(2) *une variété cubique* qu'il a obtenue par chauffage de 2 heures à 285°C ou de 2 semaines à 400°C . Il faut noter que d'après l'auteur^{7,10}, le diagramme de poudre de cette variété était tellement diffus qu'il n'a pu lui attribuer le type koppite (G. E. $Fd\bar{3}m$, O_h^7) que par analogie avec AgSbO_3 . Le diagramme de poudre d'une préparation obtenue par chauffage de 24 heures à 300°C de l'hydroxyantimoniate concorde avec les valeurs théoriques calculées à partir du paramètre $a = 10,20 \text{ \AA}$ (Tableau III). Les raies du diagramme sont larges et le fond continu intense, comme l'a mentionné Schrewelius.

Antimoniate d'argent

$\text{Ag}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ est isomorphe de $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (G. E. $P4_2/n$, C_{4h}^4). Les valeurs expérimentales de notre diagramme de poudre coïncident avec les valeurs théoriques calculées à partir des paramètres de Schrewelius⁷ : $a = 8,12 \text{ \AA}$, $c = 7,91 \text{ \AA}$, et $c/a = 0,974$ (Tableau I).

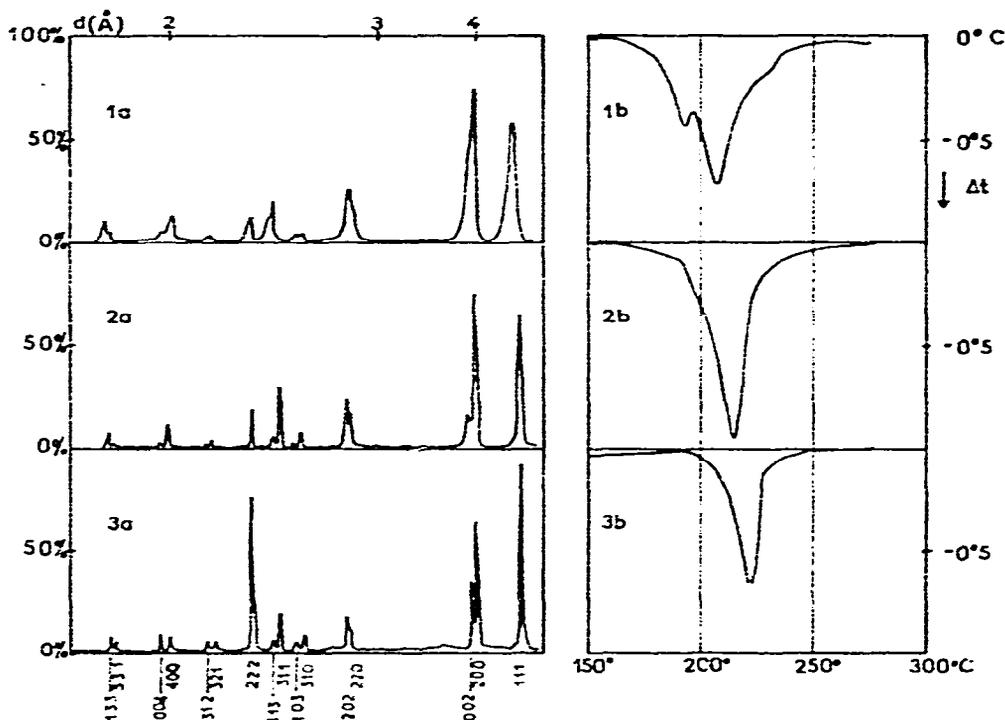


Fig. 3. Comparaison des courbes d'analyse thermique différentielle (b) et des diagrammes de poudre (a) de diverses préparations d'antimoniate de sodium; 1a et b (préparation 1); 1b, 1,7 mg; 2a et b (préparation 2); 2b, 1,1 mg; 3a et b (préparation 3); 3b, 0,6 mg.

Le spectre infrarouge de ce composé (Fig. 2) est absolument analogue à celui de l'hydroxyantimoniate de sodium. Il s'agit donc bien de l'hydroxyantimoniate d'argent.

La thermolyse de ce dernier a lieu de façon continue jusqu'à l'obtention du métaantimoniate. La courbe d'analyse thermique différentielle présente un pic de déshydratation simple suivi d'un pic exothermique très net. La déshydratation s'accompagne de changements de couleur : blanc initialement, l'antimoniate d'argent devient brun au cours de la déshydratation ; le métaantimoniate obtenu est jaune.

AgSbO_3 est cubique, de type koppite (G. E. $Fd3m$, O_h^7). Nous observons un bon accord entre les raies trouvées pour le diagramme de poudre de notre résidu de thermolyse à 850°C et les valeurs calculées à l'aide du paramètre $a = 10,32 \text{ \AA}$ (Tableau IV).

En conclusion, la comparaison des courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle des trois hydroxyantimoniates étudiés suscite les remarques suivantes :

(1) La déshydratation dans l'air ou dans le vide est continue; l'existence de composés intermédiaires stables paraît donc exclue.

(2) Sur les enregistrements d'analyse thermique différentielle, on observe, après le premier pic endothermique, un phénomène exothermique plus ou moins bien marqué.

TABLEAU IV

DIAGRAMME DE POWDRE DES MÉTAAANTIMONIATES CUBIQUES

<i>NaSbO₃, cubique</i> (type <i>Koppite</i>) <i>a</i> = 10,20 Å (Réf. 7)		<i>AgSbO₃, cubique</i> (type <i>Koppite</i>) <i>a</i> = 10,32 Å (Réf. 7)			
<i>h k l</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>d_{calc.}</i>	<i>d_{obs.}</i>	<i>I_{obs.}</i>
111	—	—	5,958	5,96	—
200	—	—	5,160	—	—
220	3,606	—	3,649	—	tf
311	3,075	3,076	3,111	—	tf
222	2,944	2,941	2,979	2,958	tF
400	2,550	2,550	2,580	2,563	F
331	—	—	—	—	—
420	—	—	2,307	—	—
422	2,082	—	2,106	2,092	f
511	—	—	—	—	—
333	1,963	1,962	1,968	1,971	f
440	1,803	1,803	1,824	1,812	F
531	1,724	1,721	1,741	1,731	—
600	—	—	1,720	—	—
442	—	—	—	—	—
523	1,654	—	1,674	—	tf
620	—	—	1,631	—	—
622	1,537	1,535	1,555	1,554	F
444	1,472	1,469	1,489	1,478	m
711	—	—	—	—	—
551	1,428	1,427	1,445	1,433	f
640	—	—	1,431	—	—
642	—	—	1,379	—	—
553	—	—	—	—	—
731	1,328	1,329	1,343	1,332	f
800	1,275	—	1,290	1,280	m

Origine de la complexité du pic endothermique

Une interprétation possible de la complexité du pic endothermique nous a paru résider dans l'état cristallin de l'hydroxyantimoniate de départ. Nous avons déjà mentionné que, selon les conditions opératoires, l'aspect cristallin du précipité varie. *Ce précipité pourrait être constitué de cristaux plus ou moins bien individualisés et d'une phase amorphe, en proportions variables.* La comparaison des courbes d'analyse thermique différentielle et des spectres de diffraction X de différentes préparations du sel de sodium (Fig. 3) semble en faveur de notre hypothèse. Les cristaux bien individualisés et exempts de phase amorphe (préparation 3) donnent un pic simple qui débute à une température supérieure (190°C) à celle du pic complexe (164°C).

Il est probable que la complexité du pic endothermique de l'antimoniate de lithium possède la même origine. Malheureusement, il est assez difficile de faire cristalliser ce composé et nous n'avons pas encore pu le vérifier.

En ce qui concerne l'antimoniate d'argent, le pic endothermique peut être simple, soit parce que nous avons une phase cristalline pure, soit encore, parce que les phases cristalline et amorphe possèdent une température de début de déshydrata-

tion très voisine. Nous avons tenté de déterminer l'énergie d'activation correspondant à la déshydratation de cet antimoniate. Les diverses méthodes employées¹⁶⁻¹⁹ ont donné des résultats incohérents. Dans l'optique nouvelle d'un mélange de phases dans notre précipité initial, nous pensons donc reprendre ces mesures d'énergie d'activation.

CONCLUSION

La présente étude a permis de souligner la relation étroite qui existe entre l'état cristallin et le degré d'hydratation des antimoniates : le départ d'eau provoqué par chauffage rend le composé amorphe; une précipitation trop rapide de l'hydroxyantimoniate se traduit également par un défaut de cristallinité. Étant donné que la cohésion du réseau cristallin des hydroxyantimoniates est assurée par des groupements OH disposés suivant un octaèdre autour de l'atome d'antimoine, il est raisonnable de penser qu'un léger déficit ou, éventuellement, un léger excès en groupements OH se traduise par un défaut de cristallinité.

L'emploi de l'analyse thermique différentielle, associée à la diffraction de rayons X, pour étudier des phases amorphes et cristallines présentes simultanément dans nos composés de départ ou formées successivement au cours de leur déshydratation, s'est montré bien adapté. Les deux techniques se complètent et présentent l'avantage de n'exiger que de petites quantités d'échantillon. Dans le cas favorable où les températures de début de déshydratation des phases amorphes et cristallines sont assez différentes, on pourrait même envisager la possibilité d'un dosage semi-quantitatif des deux phases par analyse thermique différentielle.

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement Madame Dupuis qui m'a permis de réaliser l'étude de ces composés par rayons X ainsi que Madame Deltcheff et Mademoiselle Harmelin qui ont guidé et suivi régulièrement l'élaboration de ce travail.

LITTÉRATURE

- 1 F. BEILSTEIN ET O. VON BLAESE, *Bull. Acad. Imp. Sci., Saint-Petersbourg, Ser. 1*, 33 (1890) 97.
- 2 G. JANDER, *Kolloid Z.*, 23 (1918) 122.
- 3 G. JANDER ET A. SIMON, *Z. Anorg. Chem.*, 127 (1923) 68.
- 4 G. JANDER ET L. BRANDT, *Z. Anorg. Chem.*, 147 (1925) 5.
- 5 G. JANDER ET W. BRÜLL, *Z. Anorg. Chem.*, 158 (1926) 327.
- 6 J. BEINTEMA, *Rec. Trav. Chim.*, 56 (1937) 931.
- 7 N. SCHREWELIUS, *Z. Anorg. Chem.*, 238 (1938) 241; *Strukturbericht*, 6 (1938) 27, 118.
- 8 L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 1895.
- 9 E. BUCHHOLZ ET H. VIEHWEGER, *Kolloid Beihefte*, 51 (1940) 141.
- 10 N. SCHREWELIUS, *Structure Reports*, 9 (1943) 170.
- 11 T. DUPUIS, *Rec. Trav. Chim.*, 71 (1952) 111.
- 12 M. EDSTRAND ET N. INGRI, *Acta Chem. Scand.*, 8 (6) (1954) 1021.
- 13 B. KRAMER ET F. TISDALL, *J. Biol. Chem.*, 46 (1921) 467.
- 14 W. W. COFFEEN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 39 (1956) 154.
- 15 H. SIEBERT, *Z. Anorg. Chem.*, 301 No. 3-4 (1959) 161, 316.
- 16 H. H. HOROWITZ ET G. METZGER, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1464.
- 17 S. R. DHARWADKAR ET M. D. KARKHANAVALA, *Calculation of activation energy of decomposition reactions from thermogravimetric analysis*, Bombay, India, 1968.
- 18 G. O. PILOYAN, I. D. RYABCHIKOV, ET O. S. NOVIKOVA, *Nature*, 212 No. 5067 (1966) 1229 A.
- 19 D. FATU, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 285.