

Chapitre V

Synthèse et étude structurale des oxalates mixtes de $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

V.1- Introduction

La diffraction des rayons X par poudre est probablement la technique de caractérisation la plus utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique est recommandée.

L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique. A la fin de l'acquisition des données, la stabilité du produit et du faisceau incident de rayon X est vérifiée par un nouvel enregistrement des premières réflexions du diagramme.

La détermination d'une structure cristalline aux rayons X nécessite deux grandes étapes. La première concerne le traitement des données cristallographiques et la deuxième étape est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

Dans ce chapitre sont présentés : la synthèse, l'indexation du diagramme et la résolution structurale *ab initio* à partir des seules données de diffraction par la poudre de la nouvelle variété d'oxalate mixte de zirconium et de calcium $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

V.2- Mode de synthèse

Dans un premier temps, 3mole d'oxy-nitrate de zirconium $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alpha 99.9%) et 1mole nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98.5% pure de Panrec) ont été dissout dans 10 ml d'eau distillée. Sous agitation, une solution d'acide oxalique de concentration 0.5 mol.l^{-1} a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante.

Le composé obtenu est analysé par la suite par la diffraction des rayons X. Le diagramme de poudre a été enregistré à l'aide du diffractomètre D500 SIMENS. Les profils de raies ont été mesuré à l'aide de l'affinement de Rietveld par le programme **FULLPROF** [1].

V.3- Étude cristallographique

V.3.1- Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par la poudre ont été enregistrées à l'aide du diffractomètre **D500 SIEMENS**. Opérant en géométrie focalisante de type Bragg-Brentano. L'enregistrement a été effectuée sur le domaine angulaire $6^\circ - 90^\circ$ (2θ) avec un temps de comptage de 10 secondes et un pas de 0.02° (2θ). La figure V.1 montre le diagramme de la diffraction des rayons X du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

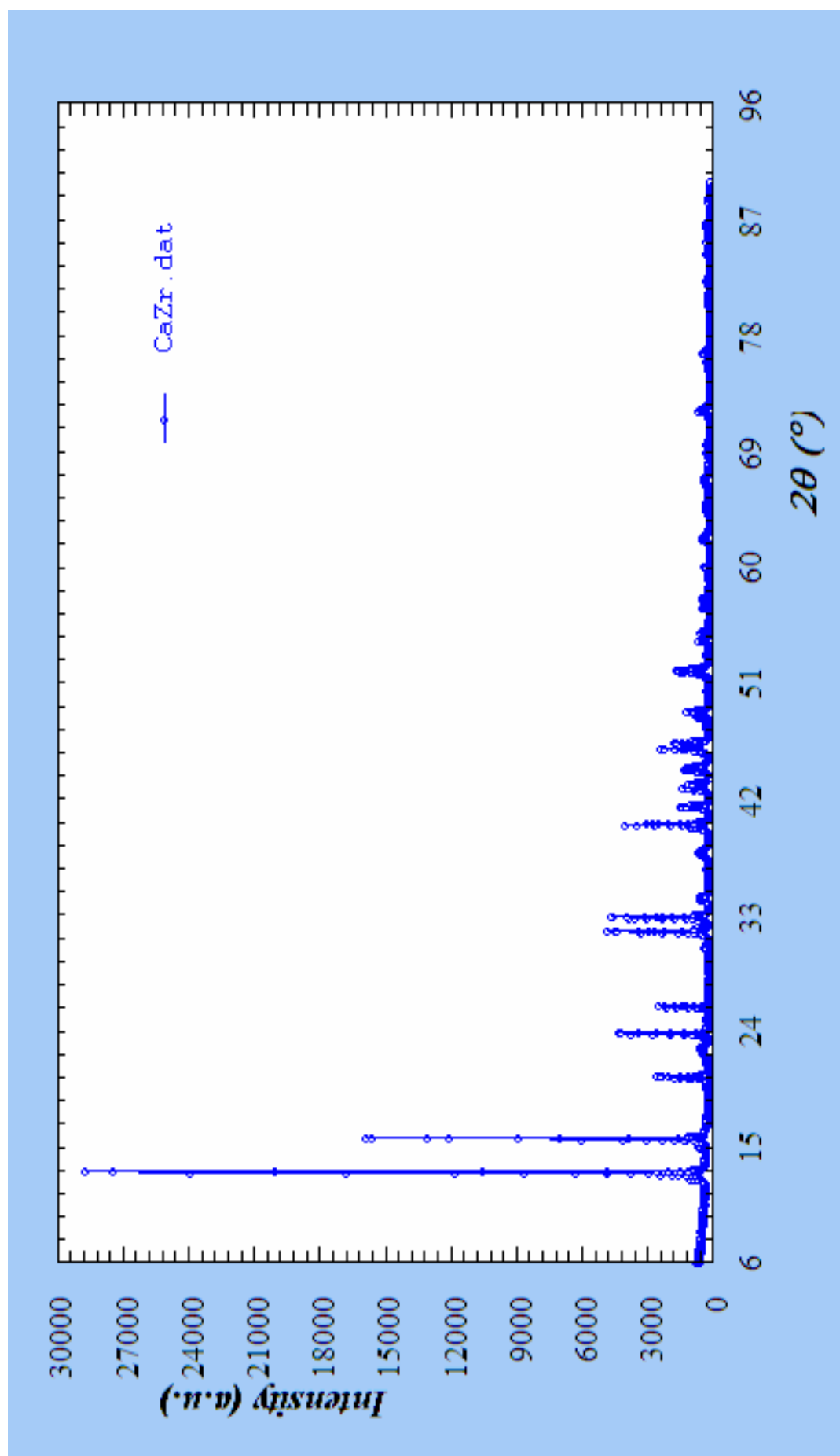


Figure V.1 : Spectre de diffraction du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

V.3.2- Détermination des positions des raies "Fit"

La détermination précise de position des raies de diffraction a été réalisée à l'aide du programme de Fitting «win-fit» du logiciel **Winplotr** [2]. Les profils de raies ont été ajustés par la fonction pseudo-Voigt et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur au-dessus du fond continu. Un exemple de la détermination de position exacte pour la raie 15.714° en 2θ pour le composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est représentée dans les figures V.2-V.3.

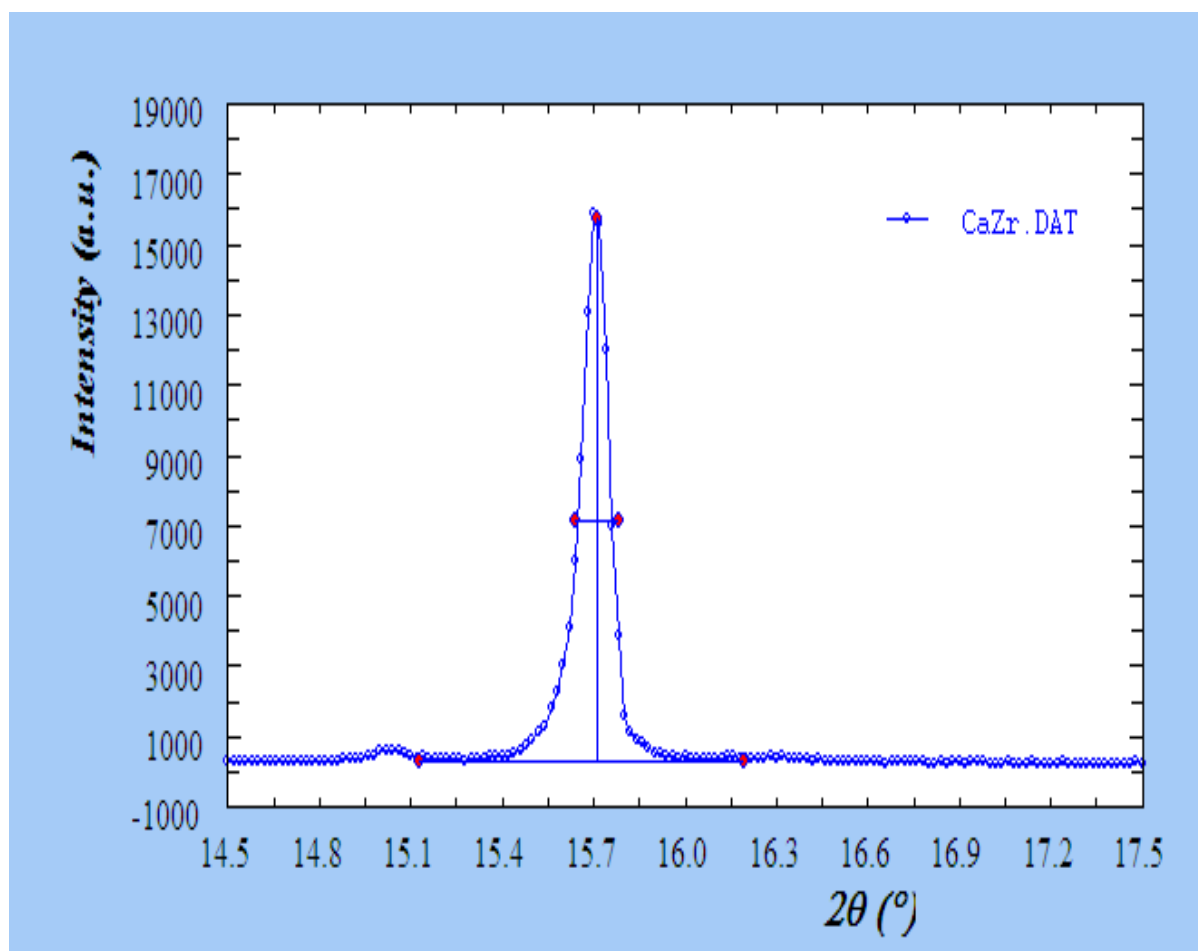


Figure V.2 : Application du programme Fit «win-fit» sur les raies de diffraction de composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

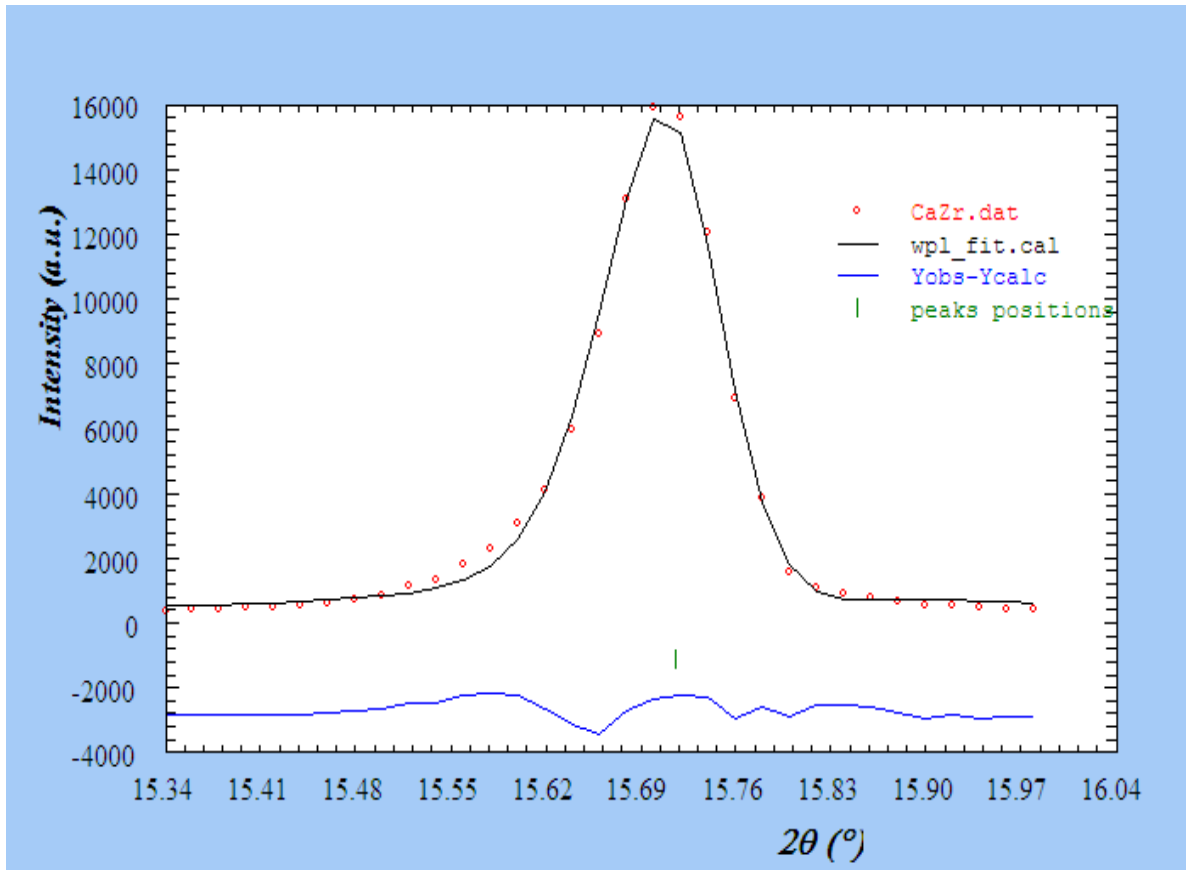


Figure V.3 : Résultat de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Les données par le Fit, sous **Winplotr**, sont rassemblées dans le Tableau V.1

Tableau V.1 : Résultat du fitting obtenu par le logiciel Fit "sous Winplotr" pour le composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Les positions 2θ (°)	Les intensités I (u.a)	Fuvw	Facteur de qualité	
			Rp	Rwp
12.519	79.90	0.0645	2.2	3.0
13.100	3681.50	0.1240	4.2	7.5
15.714	1959.70	0.1176	7.0	11.6
20.511	402.60	0.1512	4.6	5.9
23.853	553.00	0.1302	4.4	5.1
25.945	273.60	0.1192	6.2	7.7
31.731	752.50	0.0945	4.7	6.1
32.868	982.70	0.2076	6.5	8.6
37.900	256.50	0.5438	5.4	6.7
40.023	730.60	0.1115	2.9	4.6
41.544	62.27	0.1165	4.9	6.0
42.971	240.25	0.2058	3.0	4.3
43.250	192.53	0.1133	5.4	6.9
45.918	321.60	0.0926	2.5	3.4
46.345	386.71	0.1475	4.0	5.3
48.829	117.68	0.0996	4.3	5.2
55.004	94.45	0.0939	3.7	4.4
57.073	61.44	0.1765	4.9	6.4
57.580	40.63	0.1135		
57.740	65.34	0.1576		
Moyenne			Rp = 4.27	Rwp = 6.04

V.3.3- Indexation de diagramme de poudre "DICVOL04"

L'indexation des 20 premières raies du diagramme de poudre, pour lesquelles une erreur de 0.02° (2θ) est imposée, à l'aide du diagramme **DICVOL04** [3] a conduit à une maille Monoclinique de paramètres :

$a = 9.1124(3) \text{ \AA}$, $b = 11.2708(5) \text{ \AA}$, $c = 6.7860(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.692(4)^\circ$ et $V = 693.51 \text{ \AA}^3$ avec les figures de mérite $M_{20} = 68$ et $F_{20} = 65$ (0.0015, 203).

Les détails de cette indexation sont résumés dans le Tableau V.3.

Tableau V.2 : Données du fichier d'entrée pour l'indexation par DICVOL04

Fichier d'entrée .in
CaZr
20 2 0 0 0 1 0
30. 30. 30. 0. 2000. 0. 125.
0. 0. 0. 0.
0.02 0. 0 0 0
12.519
13.100
15.714
20.511
23.853
25.945
31.731
32.868
37.900
40.023
41.544
42.971
43.250
45.918
46.345
48.829
55.004
57.073
57.580
57.740

Tableau V.3 : Détails de l'indexation par DICVOL04 du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

20 cal	20 obs	Diff 20	d (obs)	d (cal)
12.519	12.519	0.000	7.06491	7.06491
13.101	13.100	-0.001	6.75285	6.75257
15.713	15.714	0.001	5.63491	5.63539
20.511	20.511	0.000	4.32660	4.32662
23.853	23.853	0.000	3.72743	3.72742
25.946	25.945	-0.001	3.43143	3.43132
31.731	31.731	0.000	2.81769	2.81769
32.876	32.868	-0.008	2.72276	2.72214
37.902	37.900	-0.002	2.37203	2.37188
40.025	40.023	-0.002	2.25096	2.25086
41.543	41.544	0.001	2.17200	2.17205
42.972	42.971	-0.001	2.10311	2.10309
43.248	43.250	0.002	2.09019	2.09029
45.916	45.918	0.002	1.97476	1.97484
46.340	46.345	0.005	1.95755	1.95775
48.826	48.829	0.003	1.86362	1.86371
55.006	55.004	-0.002	1.66811	1.66806
57.072	57.073	0.001	1.61245	1.61249
57.580	57.580	0.000	1.59946	1.59947
57.739	57.740	0.001	1.59540	1.59544

Figure de mérite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{M}_{(20)} = \mathbf{68} \\ \mathbf{F}_{(20)} = \mathbf{65 (0.0015, 203)} \end{array} \right.$$

V.3.4- Analyse de la totalité des données "NBS*AIDS83"

L'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme **NBS*AIDS83** [4] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :

$a = 9.1124(1) \text{ \AA}$, $b = 11.27081(8) \text{ \AA}$, $c = 6.78604(9) \text{ \AA}$, $\beta = 95.693(2)^\circ$ et $V = 693.517(3) \text{ \AA}^3$.

Les facteurs de qualité finaux, tenant compte du groupe d'espace sont :

$M_{20} = 64$ et $F_{20} = 62$ (0.0016, 203). Les groupes d'espace possibles sont déduits à partir des extinctions systématiques. L'absence systématique montre que la phase monoclinique est compatible avec le groupe d'espace $P2/m$.

Le Tableau V.4 illustre les détails de l'affinement par **NBS*AIDS83** [4].

Tableau V.4 : Détails de l'affinement par NBS*AIDS83 du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

N	D_{CAL}	D_{OBS}	HKL	2θ_{OBS}	2θ_{CAL}	Δ2θ
1	7.0649	7.0649	-1 1 0	12.519	12.519	0.000
2	6.7526	6.7529	0 0 1	13.100	13.101	0.001
3	5.6354	5.6349	0 2 0	15.714	15.713	-0.001
4	4.3266	4.3266	0 2 1	20.511	20.511	0.000
5	3.7275	3.7274	-2 1 1	23.853	23.853	0.000
6	3.4313	3.4314	2 1 1	25.945	25.946	0.001
7	2.8177	2.8177	0 4 0	31.731	31.731	0.000
8	2.7222	2.7228	-2 3 1	32.868	32.876	0.008
9	2.3719	2.3720	-3 0 2	37.900	37.902	0.002
10	2.2509	2.2510	0 0 3	40.023	40.025	-0.002
11	2.1720	2.1720	3 3 1	41.544	41.543	-0.001
12	2.1031	2.1031	4 2 0	42.971	42.972	0.001
13	2.0903	2.0902	0 2 3	43.250	43.248	-0.002
14	1.9749	1.9748	-4 0 2	45.918	45.916	-0.002
15	1.9575	1.9576	4 2 1	46.345	46.347	0.002
16	1.8637	1.8636	-4 2 2	48.829	48.826	-0.003
17	1.6681	1.6681	-5 0 2	55.004	55.005	0.001
18	1.6125	1.6125	-4 2 3	57.073	57.071	-0.002
19	1.5995	1.5995	-5 2 2	57.580	57.579	-0.001
20	1.5954	1.5954	-3 6 0	57.740	57.738	-0.002
M (20) = 64			F (20) = 62 (0.0016 ,203)			

V.3.5- Affinement de la structure du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ "FULLPROF"

La structure a été affinée par la méthode de Rietveld à l'aide du programme **FULLPROF** [1] lequel est introduit dans le logiciel **WinPlotr** [2].

Le protocole général d'affinement qui été utilisé, par ordre (Fichier .pcr représenté dans le Tableau V.5), est le suivant :

- Correction du décalage du zéro du détecteur ;
- Cinq coefficients d'un polynôme décrivant la dépendance angulaire du fond continu ;
- Coefficients W, V et U définissant la largeur à mi-hauteur (fonction de Gaglioti).
- Les paramètres de maille a, b, c et β ;

L'affinement de 20 paramètres a conduit aux facteurs d'accord $R_p = 27.2\%$, $R_{wp} = 29.2\%$.

Le diagramme de Rietveld représenté sur la figure V.4 montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé.

Tableau V.5 : Données du fichier d'entrée fichier .pcr

Fichier.pcr												
COMM Dicvol solution: 1 (Automatic generated PCR file)												
! Files => DAT-file: M, PCR-file: M												
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor												
0	5	1	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0
!												
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana												
0	0	1	0	1	0	0	0	0	3	0	1	1
!												
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz												
1.540900	1.544700	0.5140	40.0000	6.0000	0.0000	0.0000	30.00	0.0000				
!												
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0												
5	0.30	0.80	0.80	0.80	0.80	6.0000	0.0200	90.0000	0.000	0.000		
!												
!												
13 !Number of refined parameters												
!												
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE												
-0.0391	11.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.000000	0.00	0				
! Background coefficients/codes												
-40.657	-326.16	570.39	75.584	-198.88	0.00000							
21.000	31.000	41.000	51.000	61.000	0.000							
!-----												
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg: 3.38												
!-----												
phase 1:												
!												
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More												
0	0	0	1.0	0.0	0.0	2	2	0	0	0	0.00	0
!												
P 2/m <--Space group symbol												
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model												
0.63897E-04	0.1806	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0						
0.00000	501.00	0.00	0.00	0.00	0.00							
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model												
2.36554	-0.66105	0.05713	0.00501	0.00000	0.00000	0.00000	0					
91.00	81.00	71.00	541.00	0.00	0.00	0.00						
! a b c alpha beta gamma												
9.111053	11.266344	6.786874	90.000000	95.746582	90.000000							
101.00000	111.00000	121.00000	0.00000	131.00000	0.00000							
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4												
0.88011	0.00000	-0.16830	0.18645	0.39101	-0.33994							
551.00	0.00	561.00	571.00	581.00	591.00							

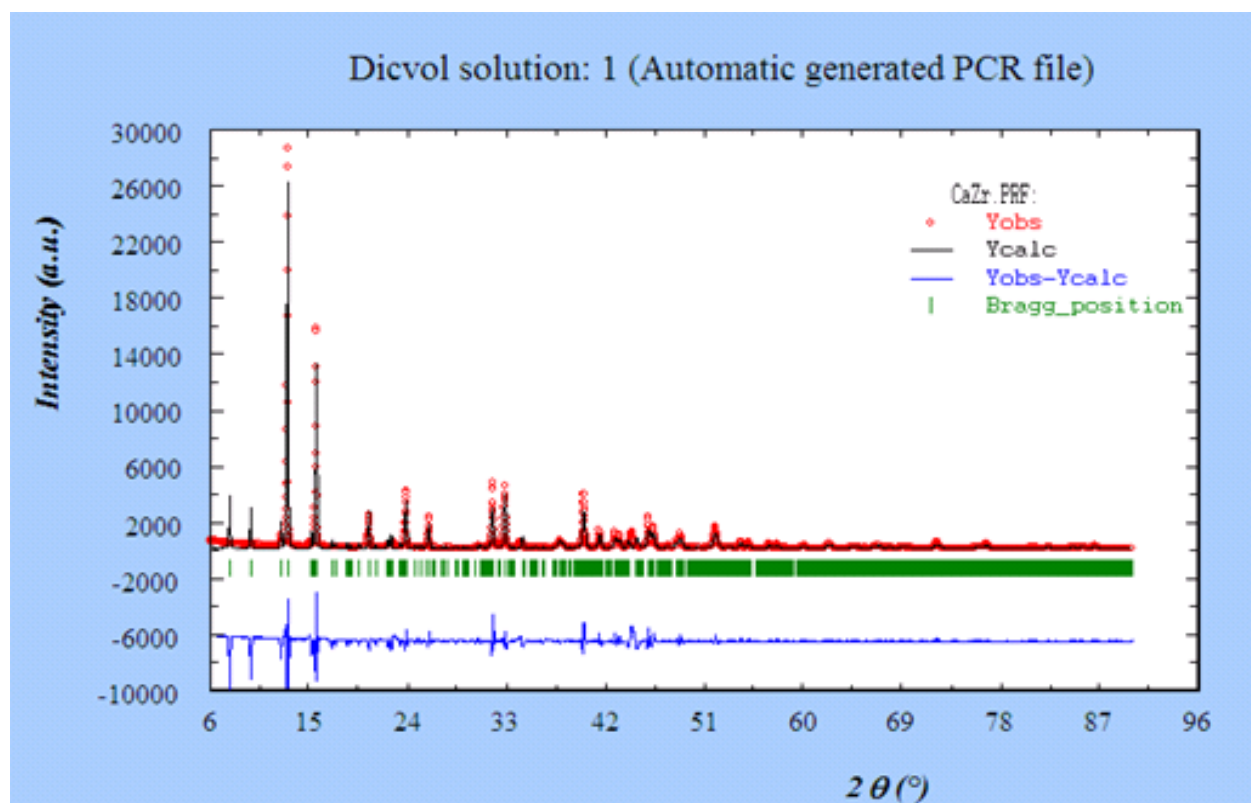


Figure V.4 : Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

V.3.6- Résolution de la structure du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

La structure a été résolue *ab initio* à partir des données du diagramme de poudre. Le logiciel EXPO [5] a fourni un premier jeu de positions atomique des deux atomes lourds Zr et Ca. C'est une procédure automatique qui opère en deux temps :

- Extraction automatique des intensités hkl à partir du diagramme de poudre. Il suffit de connaître la maille et le groupe d'espace.
- Utilisation de ces hkl pour maître en œuvre les méthodes directes. A la fin du calcul, en résoudre la structure du composé.

Les positions des atomes de carbone et d'oxygène ont été déterminées par plusieurs calculs de Fourier différence à l'aide du programme SHELX97 [6] du logiciel WINGX [7].

Les positions atomiques, taux d'occupation atomique et facteurs d'agitation thermique des atomes lourds du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont indiqués dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Positions atomiques, taux d'occupation atomique et facteurs d'agitation thermique des atomes lourds du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Atomes	x	y	z	Occ	Biso (Å^2)
Zr	0.82500	1.00000	0.64800	0.50000	0.03141
Ca	0.59200	0.50000	0.66100	0.50000	0.02596

Plusieurs tentatives de résolution ab initio de la structure $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été entreprises à partir d'enregistrements précis de son diagramme de poudre à T ambiante. Plusieurs calculs successifs de Fourier n'ont malheureusement permis de trouver que les positions des atomes lourds. Ceci est dû essentiellement au domaine d'enregistrement qui a été très petit et un temps de comptage court.

Tableau V.7 : Données cristallographiques de la structure $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Formule chimique	$\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P2/m
Z	4
a (Å)	9.1124(1)
b (Å)	11.27081(8)
c (Å)	6.78604(9)
β (Å)	95.693(2)
V (Å ³)	693.517(3)
M ₂₀	64
F ₂₀	62
Radiation (Å ^o)	1.5406
Domaine angulaire 2 θ (°)	6 – 90
Pas (°2 θ)	0.02
R _P %	27.2
R _{WP} %	29.2

V.4- Etudes thermiques

Les études thermiques ont été réalisées par l'analyse Thermogravimétrique (ATG). Cette étude a aidé d'accumuler le maximum d'information sur le composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

V.4.1- L'analyse Thermogravimétrique (ATG)

✓ Principe

L'analyse thermique s'appuie sur la mesure d'une propriété particulière qui varie en fonction de la température. Cette méthode peut être basée sur la variation de masse d'un système dépend de sa température si des éléments volatils sont éliminés lors d'un cycle de chauffage. L'échantillon subit donc une pesée dans une enceinte où les paramètres physico-chimiques tels que la température, la pression, la nature, la composition des gazes peuvent être contrôlés.

Le principe de ces appareils est de mesurer la différence de flux thermique entrant et sortant entre un témoin et l'échantillon.

✓ Mesures

Les mesures thermogravimétriques ont été effectuées au laboratoire de cristalochimie à l'Université de Rennes I. Elles sont effectuées sur une thermobalance Thermoflex RIGAKU entre des températures variant de 18 à 800 °C avec une vitesse de chauffage de 50 K/h. 71.13 mg d'échantillon sont déposés dans un creuset en platine. L'acquisition se fait sous atmosphère ambiante et la vitesse de chauffe est programmée à un taux de 50K/h.

La formule chimique déduite de la courbe thermopondérale obtenues par les analyses thermogravimétriques (ATG) est $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante.

La décomposition de $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ peut être montrée comme un trois pas processus d'après la courbe TG (Figure V.5). La déshydratation du précurseur se produit dans deux pas. La première perte de masse dans le domaine de température 25.5-91.8 °C ~ 6.63% (théorique 6.46%), est supposé être dû au départ de 2 molécules d'eau. La deuxième perte de masse dans le domaine de température 245-296 °C ~ 24.5% (théorique 24.17%), est en

rapport avec la déshydratation de l'hydrate intermédiaire $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en anhydre $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

Les groupements oxalate décomposent entre 347 et 785.7 °C, ~ 67.85% (théorique 67.82%), suivre à la composition globale CaZrO_3 .

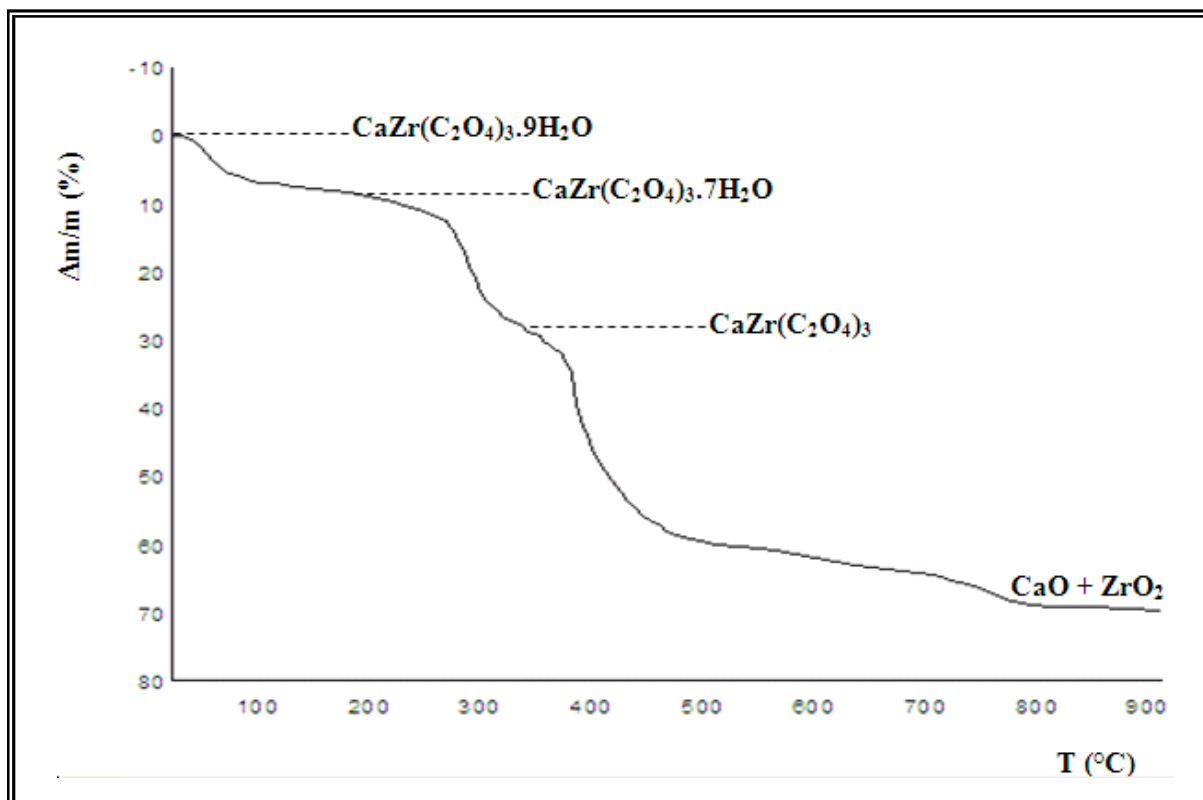


Figure V.5 : Courbe Thermogravimétrique de $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sous air (vitesse de chauffage : 50K/h)

V.5- Etude spectroscopique

La méthode spectroscopique utilisée dans cette étude est la spectroscopie Infrarouge (IR). Le recours à cette méthode d'analyse, dans une étape préliminaire de l'investigation, a permis de caractériser sommairement le produit obtenu.

Le spectre Infrarouge, réalisé sur des pastilles de KBr du produit obtenu, a été enregistré sur le spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 SERIES du département de Chimie de l'Université de Constantine.

V.5.1- Caractérisation par IR

La spectroscopie Infrarouge (IR) est une méthode spectroscopique utilisée pour mettre en évidence les groupements fonctionnels et les types de liaisons dans les molécules organiques et inorganiques. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région appelée infrarouge moyen c'est-à-dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . De plus, son utilisation est simple.

Si on trace un graphe représentant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence on verra apparaître des bandes d'absorption aux différentes fréquences ν_{vib} . On obtient alors un spectre infrarouge dont l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter à la structure des molécules. C'est pourquoi la spectroscopie IR est qualifiée de spectroscopie d'absorption.

Les bandes seront analysées selon leurs

- Position (cm^{-1})
- Intensité (faible, moyenne, forte)
- Forme (large ou étroite)

Mais l'identification complète de la molécule est très rare.

Donc, l'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques du composé synthétisé. La figure V.6 représente le spectre Infrarouge du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

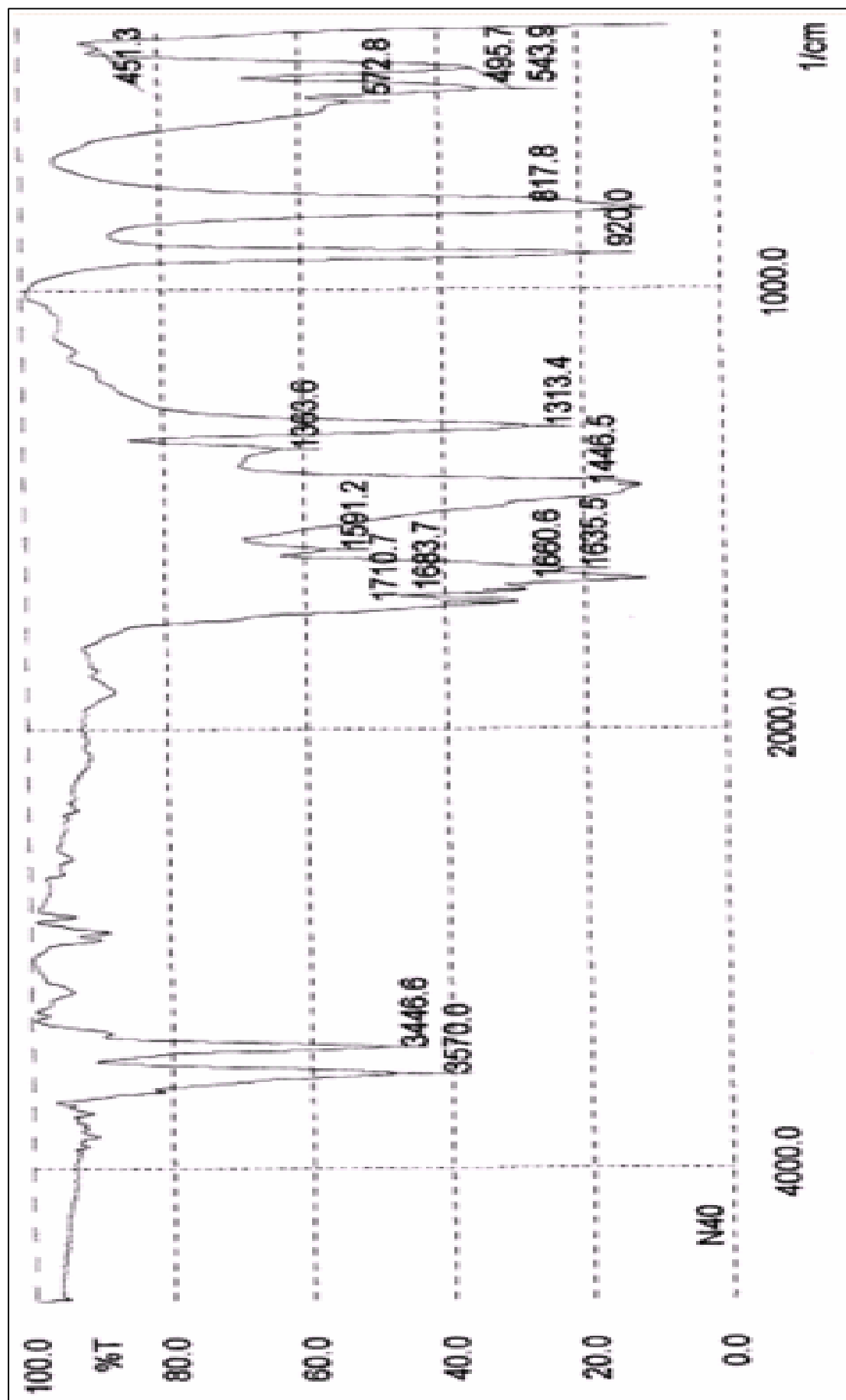


Figure V.1 : Spectre Infrarouge composé $\text{ZrCa}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

V.5.2- Interprétation du spectre

Le spectre du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (figure V.6) présente deux pics d'absorptions à 3446.6 et 3570.0 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valence ν (OH) des molécules d'eau.

Il est caractérisé aussi par :

- cinq pics d'absorptions ν (C=O) vers 1710.7, 1683.7, 1660.6, 1635.5 et 1591.2 cm^{-1} qui confirme la présence des groupements oxalates.
- deux pics de déformations δ (OH) à 1446.5 et 1363.6 cm^{-1} correspondent aux molécules d'eau.
- Un pic de vibration ν (C-O) à 1313.4 cm^{-1} qui confirme aussi la présence des groupements oxalates

Tableau V.7 : Les bandes IR du composé $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

ν (cm^{-1})	Mouvements
3446.6	ν (OH)
3570.0	
1710.7 1683.7 1660.6 1635.5 1591.21	ν (C=O)
1446.5 1363.6	δ (OH)
1313.4	ν (C-O)

V.6- Conclusion

Une nouvelle variété d'oxalate mixte de calcium et de zirconium $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de symétrie monoclinique a été synthétisée selon un mode opératoire original. L'étude a été réalisée à partir des données de la diffraction des rayons X par les poudres. Même si l'étude de ce composé n'a pu être exhaustive. La structure cristalline de $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est résolue dans le groupe d'espace $P2_1/m$ du système monoclinique avec les figures de mérite $M_{20} = 64$ et $F_{20} = 62$ (**0.0016 ,203**). Les paramètres de la maille sont :

$a = 9.1124(3) \text{ \AA}$, $b = 11.2708(5) \text{ \AA}$, $c = 6.7860(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.692(4)^\circ$ et $V = 693.51 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

L'analyse thermique par l'ATG qui a conduit à la conclusion que la réaction prépondérante de la première étape est la formation du composé heptahydraté $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, une deuxième étape est la formation du composé anhydre $\text{CaZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ et la troisième étape conduit aux oxydes CaO et ZrO_2 .

La spectroscopie Infra Rouge (IR) montre l'existence des vibrations : $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{OH})$ et $\delta(\text{OH})$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, (1990) Toulouse (France), P.127.
- [2] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, Commission on Powder Diffraction, Inter. Union of Crystallography, Newsletter 20 (1998) 35.
- [3] A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Cryst., 37 (2004) 724-731. [2] A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Cryst., 37 (2004) 724-731.
- [4] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80: A Fortran programme for crystallographic Data evaluation. Nat. Bur. Stand. (U. S) Tech. Note. 1141. (NBS*AIDS83 est une version améliorée de NBS*AIDS80).
- [5] A. Altomare, M.C.Burla, M.Camali, G.L.Carrozzini, C.Giacovazzo, A.Guagliardi, A.G.G.Moliterni, G.Polidori et R.Rizzi, J.Appl.Cryst., 32 (1999) 339.
- [6] SHELX97 Program for Crystal Structure Refinement (Release 97-2) G.M. Sheldrick, institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998
- [7] L.J.Farrugia., WINGX version 1.64.036, J.Appl.Cryst., 32 (1999) 837-838.