

Structure Cristalline de la Phase Haute Température et Haute Pression de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

S. Jaulmes, A. Elfakir, et M. Quarton

Laboratoire de Cristallogénèse du Solide, CNRS-URA 1388, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

et

F. Brunet et C. Chopin¹

Laboratoire de Géologie, CNRS-URA 1316, Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75005 Paris, France

Received July 22, 1996; in revised form December 9, 1996; accepted December 10, 1996

Solid-state synthesis and crystal growth of the high-temperature and high-pressure form of magnesium monophosphate, now referred as $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -III, were achieved at 22 kbar, 1000°C and followed by a complete crystallographic characterization. $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -III belongs to the triclinic space group $P\bar{1}$. Unit cell contains four formula groups, and crystal parameters are found to be $a = 8.512(2)$ Å; $b = 8.982(2)$ Å; $c = 9.320(3)$ Å; $\alpha = 116.34(2)^\circ$; $\beta = 91.50(2)^\circ$; $\gamma = 114.49(2)^\circ$. The crystal structure may be described as nearly regular PO_4 tetrahedra sharing corners and edges with distorted MgO_6 and MgO_5 polyhedra. The dense structure is discussed and compared with those of other polymorphs, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -I, i.e., farringtonite (cf. γ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) and $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -II, cf. sarcopsite (i.e., olivine structure with ordered vacancies). © 1997 Academic Press

INTRODUCTION

La synthèse et l'étude structurale des différentes formes de l'orthophosphate de magnésium ont fait l'objet de nombreux travaux signalés dans une publication récente (1). Ainsi les structures des variétés de type farringtonite (basse température et basse pression), notées respectivement $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -I et $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -II, ont été déterminées (2–6) et leurs filiations avec d'autres phosphates de métaux divalents ont été établies (7–8). L'existence d'une forme haute température et haute pression de l'orthophosphate de magnésium ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -III) a été signalée antérieurement mais seul son diffractogramme de poudre, non indexé, a été publié, de même que l'isotype cobalteux (9).

¹ Auteur à qui la correspondance peut être effectuée.

Lors de l'établissement du diagramme de phases du système ternaire $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, des cristaux de cette troisième variété ont été isolés (10). Il nous a donc paru intéressant de déterminer sa structure cristalline et de la comparer à celles des deux autres polymorphes.

CRISTALLOGÉNESE

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ a été synthétisé à partir des produits commerciaux $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aldrich; 99,999%) et MgO (Aldrich; 99,5%, calciné avant pesée) pris dans des proportions stoechiométriques. Ces produits sont broyés intimement dans un mortier d'agate en présence d'eau déminéralisée avec laquelle ils réagissent de manière exothermique (11). Après évaporation complète du liquide, le mélange est placé dans un creuset de platine et chauffé à 650°C pendant 2 heures. Le produit obtenu, dont le diffractogramme X caractérise MgO cristallisé et une phase amorphe, est introduit avec 15% massique d'eau dans une capsule en or scellée à l'air. La capsule est placée dans une presse hydraulique uniaxiale de type Boyd & England (12) à cellule de confinement en talc et pyrex et équipée d'un four en graphite. Les monocristaux incolores et transparents de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -III ont été obtenus après un chauffage à 1000°C pendant 60 heures, sous une pression hydrostatique de 22 kbar (13).

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

L'étude d'un monocristal par les méthodes classiques de diffraction X (Weissenberg et précession) conclut à l'appartenance du composé au groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ ou $P\bar{1}$. Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions indépendantes (dont les angles θ étaient compris entre 5 et 14°) lors de

l'enregistrement des intensités diffractées. Les caractéristiques de cette collecte et les paramètres d'affinement sont répertoriés dans le Tableau 1.

L'analyse de la distribution des facteurs de structures normalisés montre sans ambiguïté que le groupe d'espace est centrosymétrique. Le cristal étant peu absorbant ($\mu = 1,09 \text{ mm}^{-1}$) aucune correction d'absorption n'a été effectuée. La résolution de la structure a été réalisée par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN 88 (15) qui a permis de localiser tous les atomes de phosphore et de magnésium. Les atomes d'oxygène ont été ensuite repérés

TABLEAU 1
Conditions de Mesure et Paramètres Expérimentaux

Données cristallographiques	
Formule chimique	Mg ₃ (PO ₄) ₂
Masse molaire	262,86
Système cristallin	triclinique
Paramètres (Å, °)	$a = 8,512(2)$; $b = 8,982(2)$; $c = 9,320(3)$ $\alpha = 116,34(2)$; $\beta = 91,50(2)$; $\gamma = 114,49(2)$
Volume (Å ³)	563,5(2)
Masse volumique	
D_{mes} (g · cm ⁻³)	3,1(1)
D_{calc} (g · cm ⁻³)	3,098
Z	4
Groupe d'espace	$P \bar{1}$
$F(000)$	520
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 1,09$
Dimensions du cristal (µm)	250 × 140 × 120
Aucune correction d'absorption	
Collecte des intensités diffractées	
Diffractomètre à quatre cercles	Syntex-Nicolet P3F
Longueur d'onde (Å)	Mo ($\lambda = 0,71069$)
Mode de balayage	$\theta - 2\theta$
Largeur de balayage	$(2\theta_1 - 1)^\circ \leq 2\theta \leq (2\theta_2 + 1)^\circ$; θ_1 et θ_2 sont les angles de diffraction correspondant à $\lambda K\alpha_1$ et $\lambda K\alpha_2$
Domaine d'enregistrement (°)	$1 < \theta < 27,5$
Nombre de réflexions de contrôle	3 (contrôlées toutes les 60 mesures)
Température (K)	293
Nombre de réflexions mesurées	2602
Nombre de réflexions utilisées	2602
Affinement de la structure	
Méthode d'affinement	moindres carrés (16)
Nombre de variables	235
Schéma de pondération	$w = 1/\sigma(F)$
R	0,046
R_w	0,034
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	10^{-3}
Pas de correction d'extinction secondaire	
Facteurs de diffusion atomique	International Tables for X-Ray Crystallography (14)

TABLEAU 2
Coordonnées Atomiques et Coefficients de Déplacement
Atomique Isotrope $U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atomes	x	y	z	U_{eq} (Å ² × 10 ³)
Mg(1)	-0,0158(1)	0,7083(1)	0,4451(1)	8,5(7)
Mg(2)	0,0993(1)	0,1835(1)	0,1614(1)	9,4(7)
Mg(3)	0,0783(1)	0,3024(2)	0,8746(1)	13,0(7)
Mg(4)	0,5932(1)	0,5219(1)	0,2622(1)	7,9(7)
Mg(5)	0,4018(1)	0,8072(1)	0,3255(1)	8,0(7)
Mg(6)	0,5153(1)	0,8919(1)	0,8213(1)	8,7(7)
P(1)	0,3285(1)	0,1785(1)	0,90595(9)	6,5(5)
P(2)	0,2359(1)	0,0719(1)	0,40085(9)	5,8(5)
P(3)	0,1775(1)	0,6891(1)	0,9462(1)	6,4(5)
P(4)	0,2696(1)	0,5661(1)	0,45047(9)	6,0(5)
O(11)	0,5667(3)	0,7329(3)	-0,0828(2)	9(1)
O(12)	0,5910(3)	0,9279(3)	0,2180(3)	10(1)
O(13)	0,6745(3)	0,6687(3)	0,1268(3)	11(1)
O(14)	0,8688(3)	0,9413(3)	0,0980(3)	11(1)
O(21)	0,7714(3)	0,7629(3)	0,4570(3)	8(1)
O(22)	0,6000(3)	0,9433(3)	0,5538(3)	8(1)
O(23)	0,9339(3)	0,1110(3)	-0,3556(3)	9(1)
O(24)	0,7544(3)	0,9051(3)	-0,2465(3)	8(1)
O(31)	0,6720(3)	0,1391(3)	0,0474(3)	8(1)
O(32)	0,2041(3)	0,6787(3)	0,1043(3)	13(2)
O(33)	0,0008(3)	0,6978(3)	-0,0704(3)	8(1)
O(34)	0,8431(3)	0,4977(3)	0,2003(3)	9(1)
O(41)	0,7870(3)	0,2912(3)	0,5428(3)	9(1)
O(42)	0,6222(3)	0,3714(3)	0,3821(3)	9(1)
O(43)	0,8959(3)	0,6273(3)	0,6099(2)	8(1)
O(44)	0,6230(3)	0,4493(3)	0,6819(3)	10(1)

par analyse des sections de densité électronique. L'affinement des positions atomiques (Tableau 2) a été effectué avec le programme ORXFLS (16) modifié par Laruelle. Les facteurs de reliabilité ont pour valeurs $R = 0,046$ et $R_w = 0,034$ avec une pondération $w = 1/\sigma(F)$ en utilisant toutes les réflexions mesurées. Pour les 1836 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$, ces valeurs sont $R = 0,025$ et $R_w = 0,030$. Les coefficients de déplacement atomique anisotrope sont regroupés au Tableau 3.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure cristalline de Mg₃(PO₄)₂-III est constituée d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO₄ et de polyèdres MgO_{*n*} ($n = 5$ ou 6). Les valeurs des distances interatomiques et des angles interliaisons sont rassemblées dans le Tableau 4. Les figures ont été réalisées avec le programme MOLVIEW (17).

Les tétraèdres PO₄, indépendants les uns des autres, sont peu déformés. Les longueurs des liaisons P-O (calculées à l'aide du programme ORFFE (18)) sont toutes comprises entre 1,517 et 1,563 Å, en bon accord avec les distances signalées dans les monophosphates (19–21). Chacun des

TABLEAU 3
Coefficients de Déplacement Atomique Anisotrope ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mg(1)	7,8(5)	10,4(5)	10,2(5)	4,9(4)	2,9(4)	6,9(4)
Mg(2)	12,6(5)	8,5(5)	8,6(5)	5,9(4)	1,0(4)	4,7(4)
Mg(3)	10,5(5)	17,9(6)	11,1(5)	4,1(4)	2,5(4)	10,0(5)
Mg(4)	7,3(5)	7,2(5)	8,7(5)	3,7(4)	1,0(4)	3,4(4)
Mg(5)	9,2(5)	8,1(5)	8,9(5)	4,7(4)	2,4(4)	5,4(4)
Mg(6)	8,4(5)	6,7(5)	9,5(5)	2,7(4)	2,7(4)	3,5(4)
P(1)	7,2(3)	6,7(3)	6,0(3)	3,1(3)	1,1(3)	3,6(3)
P(2)	5,6(3)	5,7(3)	6,9(3)	3,0(3)	1,3(3)	3,5(3)
P(3)	6,5(3)	5,7(3)	6,8(3)	2,7(3)	1,6(3)	3,3(3)
P(4)	6,6(3)	6,3(3)	6,5(3)	3,4(3)	1,2(3)	3,9(3)
O(11)	12(1)	8(1)	7(1)	4,6(8)	0,4(8)	3,4(8)
O(12)	1,1(1)	11(1)	10(1)	4,8(9)	4,3(8)	5,7(9)
O(13)	13(1)	10(1)	12(1)	4,1(9)	0,5(8)	8,2(9)
O(14)	6(1)	13(2)	14(2)	3,3(9)	1,9(8)	7,8(9)
O(21)	6,3(9)	8(1)	9(1)	3,3(8)	1,4(8)	3,6(8)
O(22)	7(1)	7(1)	11(1)	4,3(8)	-0,2(8)	4,3(8)
O(23)	7(1)	8(1)	9(1)	2,2(8)	1,1(8)	4,2(8)
O(24)	8(1)	10(1)	9(1)	4,4(9)	3,3(8)	5,9(9)
O(31)	7(1)	6(1)	11(1)	2,6(8)	2,7(8)	4,7(8)
O(32)	14(2)	14(2)	11(1)	4,4(9)	2,2(9)	8,8(9)
O(33)	8(1)	9(1)	11(1)	4,8(8)	1,8(8)	6,0(8)
O(34)	8(1)	7(1)	10(1)	2,7(8)	1,4(8)	3,1(8)
O(41)	9(1)	10(1)	12(1)	6,3(9)	2,5(8)	6,5(9)
O(42)	10(1)	8(1)	8(1)	3,1(9)	-0,2(8)	5,1(9)
O(43)	7(1)	6(1)	8(1)	0,0(8)	-0,5(8)	3,9(8)
O(44)	10(1)	13(1)	11(1)	7,0(9)	4,5(8)	7,2(9)

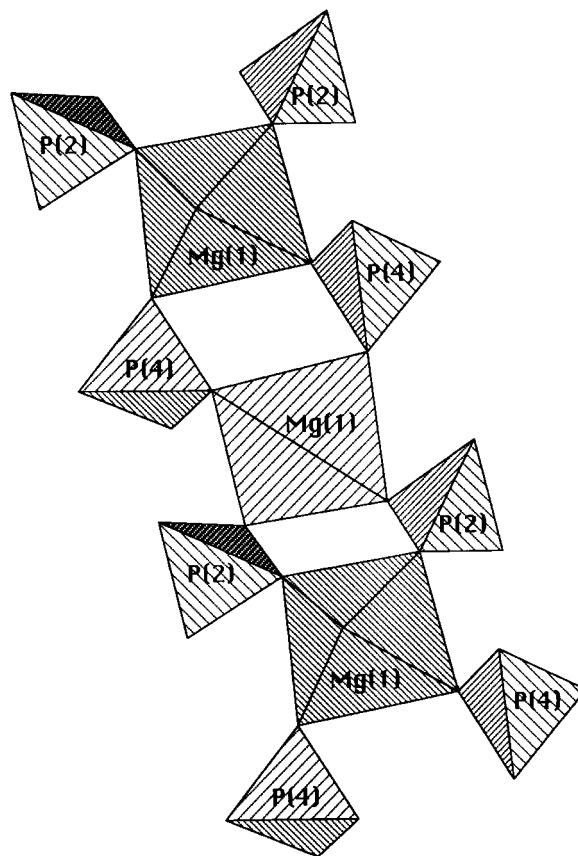


FIG. 1. Enchaînements des bipyramides $Mg(1)O_5$.

tétraèdres $P(1)O_4$, $P(2)O_4$ et $P(3)O_4$ est lié à 8 polyèdres MgO_n par des sommets uniquement; seul le tétraèdre $P(4)O_4$ est lié à 7 polyèdres MgO_n dont un $(Mg(5)O_6)$ par une arête. Cette arête constitue la plus courte distance oxygène-oxygène de la structure ($O(41)-O(44) = 2,402 \text{ \AA}$), réalisant un écrantage des répulsions coulombiennes entre les cations $Mg(5)^{II}$ et $P(4)^V$ relativement proches.

La coordinence du magnésium présente une diversité peu courante au sein d'un même composé; elle est d'ailleurs difficile à déterminer exactement par suite des distorsions accentuées des polyèdres de coordination MgO_n . Le nombre d'atomes d'oxygène constituant chaque polyèdre a été fixé sur la base de trois critères: atomes les plus proches du magnésium, polyèdre le plus équilibré possible autour du cation isotrope Mg^{2+} , moyenne des distances $Mg-O$ voisine de la somme des rayons ioniques correspondants (22). Dans ces conditions chaque cation Mg^{2+} présente une somme de ses valences de liaison (23, 24) comprise entre 1,88 et 2,07.

Les polyèdres $Mg(1)O_5$ et $Mg(2)O_5$ sont assimilables à des bipyramides trigonales. Les bipyramides $Mg(1)O_5$ sont pontées entre elles alternativement par deux tétraèdres $P(2)O_4$ et deux tétraèdres $P(4)O_4$, formant ainsi des chaînes $MgO(PO_4)_2$ (Fig. 1).

Le polyèdre $Mg(3)O_6$ peut être décrit à partir d'un tétraèdre très déformé dont deux de ses faces sont capées par des atomes d'oxygène (Tableau 4). On peut donc attribuer à $Mg(3)$ la coordinence $4 + 2$, les deux atomes $O(32)$ et $O(14)$ les plus éloignés étant faiblement liés au magnésium car:

- les distances $Mg-O$ correspondantes sont de l'ordre de $2,5 \text{ \AA}$ alors que la valeur usuelle est de $2,0 \text{ \AA}$ environ (22),
- la nature essentiellement ionique des liaisons $Mg-O$ fait que les interactions électrostatiques $Mg(3)-O(32)$ et $Mg(3)-O(14)$ sont fortement écrantées par la présence à plus courtes distances des atomes d'oxygène constitutifs du "tétraèdre $Mg(3)O_4$ ".

Les atomes $Mg(4)$, $Mg(5)$ et $Mg(6)$ sont situés à l'intérieur d'octaèdres oxygénés déformés. Parmi les polyèdres MgO_n , seuls les octaèdres $Mg(5)O_6$ forment des dimères Mg_2O_{10} par partage d'une arête (Fig. 2).

L'ensemble de la structure peut être décrit à partir du sous-réseau anionique: tous les atomes d'oxygène sont situés dans des plans sensiblement perpendiculaires à la direction $[110]$, selon un arrangement de type hexagonal compact très déformé. Les atomes de magnésium occupent

TABLEAU 4
Distances Interatomiques (Å) et Angles Interliaisons (°)

P(1)	O(11)	O(12)	O(13)	O(14)	P(2)	O(21)	O(22)	O(23)	O(24)
O(11)	1,526(3)	2,516(4)	2,516(3)	2,443(4)	O(21)	1,522(3)	2,513(3)	2,497(4)	2,523(4)
O(12)	111,0(2)	1,527(3)	2,512(4)	2,623(3)	O(22)	111,1(2)	1,525(3)	2,504(3)	2,474(3)
O(13)	110,2(2)	109,9(2)	1,541(3)	2,459(3)	O(23)	109,5(2)	109,8(2)	1,535(3)	2,486(3)
O(14)	104,5(2)	116,1(2)	104,7(2)	1,563(3)	O(24)	110,9(2)	107,6(2)	107,8(2)	1,541(3)
P(3)	O(31)	O(32)	O(33)	O(34)	P(4)	O(41)	O(42)	O(43)	O(44)
O(31)	1,517(3)	2,543(3)	2,502(3)	2,549(4)	O(41)	1,525(3)	2,531(3)	2,521(3)	2,402(3)
O(32)	112,9(2)	1,533(3)	2,452(3)	2,489(4)	O(42)	112,2(2)	1,525(3)	2,497(4)	2,564(4)
O(33)	109,6(2)	105,6(2)	1,545(3)	2,542(3)	O(43)	110,4(2)	108,8(2)	1,546(3)	2,519(3)
O(34)	111,7(2)	107,0(2)	109,8(2)	1,563(3)	O(44)	102,9(2)	113,2(2)	109,1(2)	1,546(3)
Mg(1)–O(41)	1,946(3)		Mg(2)–O(33)	2,023(3)		Mg(3)–O(33)	1,962(3)		
O(43)	2,010(3)		O(24)	2,034(3)		O(23)	1,985(3)		
O(23)	2,025(3)		O(43)	2,047(3)		O(13)	2,012(3)		
O(21)	2,058(2)		O(14)	2,050(3)		O(34)	2,071(3)		
O(34)	2,100(4)		O(14)	2,254(3)		O(32)	2,485(3)		
						O(14)	2,522(3)		
O(42)	3,101(3)		O(44)	2,780(3)		O(32)	2,771(4)		
Mg(4)–O(11)	1,956(3)		Mg(5)–O(22)	2,026(3)		Mg(6)–O(31)	2,037(3)		
O(21)	1,991(4)		O(12)	2,089(3)		O(42)	2,052(4)		
O(44)	2,012(3)		O(32)	2,130(3)		O(31)	2,106(4)		
O(13)	2,136(3)		O(22)	2,164(3)		O(24)	2,118(3)		
O(42)	2,174(3)		O(41)	2,179(3)		O(11)	2,155(3)		
O(34)	2,290(3)		O(44)	2,194(3)		O(12)	2,301(3)		
O(13)	3,486(4)		O(23)	3,224(3)		O(22)	2,789(3)		

des interstices octaédriques mais, du fait de la distorsion du sous-réseau anionique, un tiers d'entre eux présentent une coordinence 5 effective. Les atomes de phosphore occupent un huitième des interstices tétraédriques, faisant apparaître

des tétraèdres PO_4 indépendants qui pointent un sommet selon $[110]$, parallèlement pour la moitié d'entre eux et antiparallèlement pour l'autre moitié (Fig. 3).

DISCUSSION

L'étude expérimentale des relations polymorphiques de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ montre que la forme I est de basse pression (< 10 kbar), la forme II de haute pression et basse température (< 900 – 1000°C) et la forme III de haute température et haute pression, avec un point triple situé vers 1000°C , 10 kbar (10, 12, 25).

L'étude comparative des trois formes du monophosphate de magnésium met en évidence des analogies, notamment l'existence d'un arrangement des atomes d'oxygène selon le type hexagonal compact et l'orientation antiparallèle des tétraèdres PO_4 . Les données structurales des trois variétés sont rassemblées dans le Tableau 5.

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -I, variété stable dans les conditions normales, est de type farringtonite (2); $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ -II, variété haute pression, est de type sarcopside (6); elle a également été obtenue par réaction d'échange à l'état solide (4) et formulée

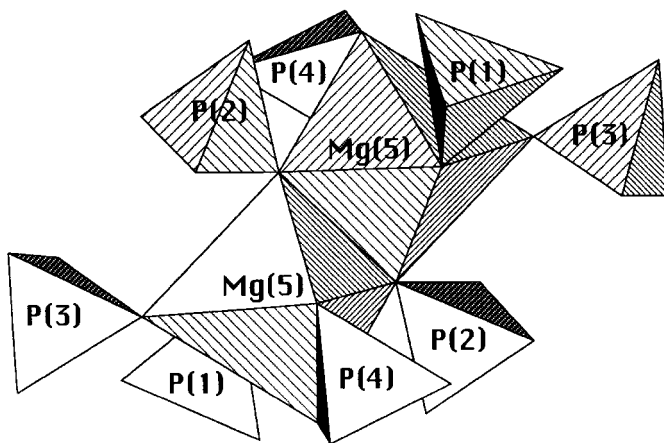


FIG. 2. Dimères Mg_2O_{10} .

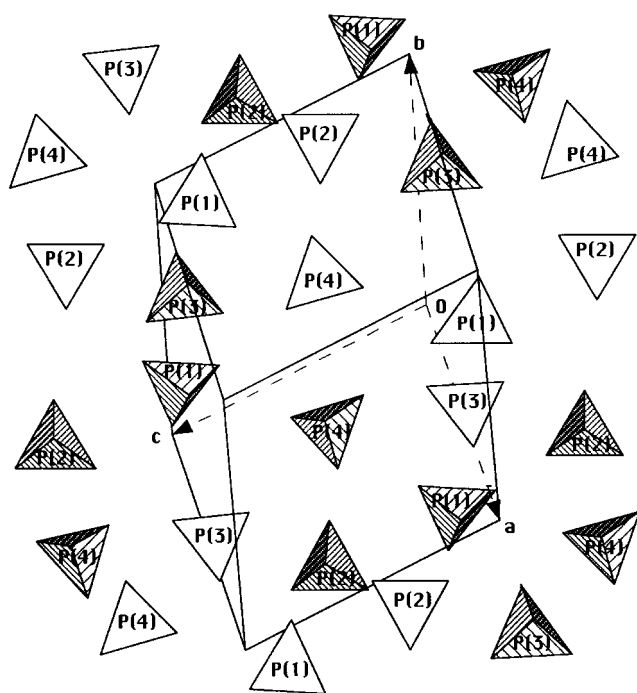


FIG. 3. Orientations antiparallèles des tétraèdres PO₄.

Mg₃□(PO₄)₂ afin de souligner son isotypie avec la structure de type olivine lacunaire ordonnée (5).

On observe logiquement une densification structurale dans le sens I → II → III, mise en évidence par la variation du paramètre V_{Ox} (volume de la maille ramené à un atome d'oxygène), mais il n'y a pas simultanément augmentation régulière de la coordination moyenne du magnésium. Il est à noter que dans ces trois variétés structurales, l'ion Mg²⁺ présente des polyèdres de coordination d'une très grande variété: bipyramides trigonales, tétraèdres monocapés ou bicapés, octaèdres. Il en est de même dans les cinq poly-

morphes de Mg₂(PO₄)OH, où Mg est à la fois hexa- et penta-coordonné pour quatre d'entre eux, et seulement hexacoordonné dans la forme de haute pression et basse température (hottedahlite = γ -Mg₃(PO₄)OH) (26–29). Le magnésium s'adapte donc aisément aux distorsions de la charpente structurale provoquées par la pression et/ou la température. Cette adaptabilité doit être la conséquence à la fois de la nature isotrope du cation Mg²⁺ et du caractère ionique de la liaison Mg–O qui ne présente donc aucune directionnalité.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient A. Mazurier (Université René Descartes, Paris) qui a effectué les mesures des intensités diffractées, ainsi que le Professeur J. Barbier (McMaster University, Hamilton) pour les fructueuses discussions d'ordre cristallographique.

REFERENCES

1. F. Brunet, C. Chopin, A. Elfakir, and M. Quarton, *Powder Diff.* **10**(4), 293 (1995).
2. A. G. Nord and P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1466 (1968).
3. L. H. Fuchs, E. Olsen, and E. Gebert, *Am. Mineral.* **58**, 949 (1973).
4. G. Berthet, J. C. Joubert, and E. F. Bertaut, *Z. Kristallogr.* **1365**, 98 (1972).
5. P. B. Moore, *Am. Mineral.* **57**, 24 (1972).
6. H. Annersten and A. G. Nord, *Acta Chem. Scand. A* **34**, 389 (1980).
7. C. Calvo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1744**, (1968).
8. A. G. Nord and P. Kierkegaard, *Chem. Scripta* **15**, 27 (1980).
9. M. Theodoret, M. Lenzi, J. Roux, P. Bonel, et M. Lenzi, *Rev. Chim. Miner.* **24**, 478 (1987).
10. F. Brunet, C. Chopin, and F. Seifert, *Contrib. Mineral. Petrol.* (sous presse).
11. A. K. Sarkar, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **69**, 234 (1990).
12. F. R. Boyd and J. L. England, *J. Geophys. Res.* **65**, 741 (1960).
13. F. Brunet, Thèse de Doctorat, Université Paris — Sud Orsay, France, 1995.
14. "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
15. T. Debaerdemaeker, G. Germain, P. Main, L. S. Refaat, C. Tate, and M. M. Wolfson. "MULTAN 88, Computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data," 1988.
16. W. R. Busing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 683 (1971).
17. J. M. Cense, *Stud. Phys. Theoret. Chem.* **71**, 766 (1990).
18. W. R. Busing, K. O. Martin, and H. A. Levy, "ORFFE. A Fortran Crystallographic Function and Error Program." Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1964.
19. D. F. C. Corbridge, "The Structural Chemistry of Phosphorus," Elsevier, Amsterdam, 1974.
20. W. H. Baur, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39**, 1195 (1974).
21. R. D. Shannon and C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **6**, 538 (1973).
22. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
23. I. D. Brown and K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1957 (1976).
24. N. E. Bresse and M. O' Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **47**, 192 (1991).
25. F. Brunet and D. Vielzeuf, *Eur. J. Mineral.* **8**, 349 (1996).
26. C. Rømming and G. Raade, *Am. Mineral.* **65**, 488 (1980).
27. G. Raade and C. Rømming, *Z. Kristallogr.* **177**, 1 (1986).
28. G. Raade and C. Rømming, *Z. Kristallogr.* **177**, 15 (1986).
29. C. Rømming and G. Raade, *Mineral. Petrol.* **40**, 91 (1989).

TABLEAU 5

Données Cristallographiques des Trois Variétés Polymorphiques de Mg₃(PO₄)₂

Variété cristalline	I (2)	II (4–6)	III (ce travail)
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/a$	$P\bar{1}$
Volume	$V = 316,6 \text{ \AA}^3$	$V = 285,8 \text{ \AA}^3$	$V = 563,5 \text{ \AA}^3$
Z	2	2	4
V_{Ox}	$19,79 \text{ \AA}^3$	$17,86 \text{ \AA}^3$	$17,61 \text{ \AA}^3$
Coordination des atomes de magnésium et	5:2/3 des Mg $\overline{Mg-O} = 2,14 \text{ \AA}$ $\overline{Mg-O} = 2,03 \text{ \AA}$	6: tous les Mg $\overline{Mg-O} = 2,43 \text{ \AA}$ $\overline{Mg-O} = 2,14 \text{ \AA}$	5:1/3 des Mg $\overline{Mg-O} = 2,254 \text{ \AA}$ $\overline{Mg-O} = 2,055 \text{ \AA}$
longueurs des liaisons Mg–O correspondantes	6:1/3 des Mg $\overline{Mg-O} = 2,12 \text{ \AA}$	6: tous les Mg $\overline{Mg-O} = 2,43 \text{ \AA}$ $\overline{Mg-O} = 2,14 \text{ \AA}$	6:2/3 des Mg $\overline{Mg-O} = 1,956 \text{ \AA}$ $\overline{Mg-O} = 2,522 \text{ \AA}$ $\overline{Mg-O} = 2,131 \text{ \AA}$