

Phosphures Ternaires de Lithium $\text{Li}_{2n-3}\text{M}^n\text{P}_{n-1}$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Cd}, \text{Sn}$) de Structure Antifluorine ou Dérivée

ABDALLAH EL MASLOUT, JEAN-PIERRE MOTTE ET CHARLES GLEITZER
*Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au CNRS No 158, Service de Chimie Minérale A,
 Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex, France*

Received October 12, 1972

Trois phosphures ternaires de lithium et d'un métal M (Be, Cd, Sn) sont préparés, répondant à la formule générale $\text{Li}_{2n-3}\text{M}^n\text{P}_{n-1}$, et cristallisant avec la structure antifluorine. Avec l'étain, le composé obtenu, Li_5SnP_3 , présente une répartition statistique des cations. Avec le cadmium, l'ordre s'établit dans LiCdP . Avec le béryllium, dans LiBeP , une déformation quadratique apparaît. Enfin, dans le cas de l'étain, un excès de lithium est incorporable par insertion sur les sites octaédriques; en même temps les cations tétraédriques s'ordonnent; la nouvelle phase ainsi obtenue, Li_8SnP_4 , est non stoechiométrique.

Les composés ternaires associant le lithium et un second métal M à un élément du groupe de l'azote n'ont été étudiés précédemment d'une manière systématique que par Juza, Langer et Von Benda (1). Cependant, en dehors des phosphures obtenus par ces auteurs, d'autres peuvent également être envisagés. Ayant déjà entrepris la synthèse et l'étude de nitrures ternaires de lithium (2), nous avons examiné le cas de quelques éléments M, et, parmi les résultats obtenus, nous décrivons ceux correspondants à Be, Cd, Sn, qui comportent une propriété commune, celle d'avoir la structure antifluorine, ou dérivée de celle-ci par déformation ou par remplissage des sites cationiques octaédriques.

Méthode Expérimentale

Quatre moyens de synthèse ont été employés:

Union directe des éléments;

Phosphuration d'un alliage;

Action de Li_3P sur un mélange de métal et de phosphore;

Réaction des phosphures binaires $\text{Li}_3\text{P} + \text{M}_x\text{P}$. C'est cette dernière méthode qui donne généralement les produits les mieux cristallisés et les mieux définis. Les binaires sont eux-mêmes préparés par attaque du métal par la vapeur de phosphore; la réaction est généralement violente et nécessite une élévation progressive de la température.

Le phosphure de lithium Li_3P , bien qu'anciennement connu, n'a été préparé que récemment à

l'état pur par Juza et Langer (3). Il est obtenu ici par action du phosphore rouge sur le lithium en creuset d'acier inoxydable et en tube scellé, d'abord à 500°, puis à 600°C après broyage.

La synthèse de Be_3P_2 n'appelle pas de commentaire. Par contre celle de Cd_3P_2 est plus délicate car les auteurs antérieurs (4, 5) mentionnent la formation d'une couche protectrice de phosphore sur le métal; afin d'accélérer l'élimination de cette barrière, la température est montée progressivement ici, tout en restant inférieure à 700°C où commence la dissociation du composé lui-même. En purifiant par sublimation sous vide à 650°C nous obtenons également des monocristaux de forme allongée.

Les analyses chimiques des produits binaires ou ternaires synthétisés posent d'abord le problème de la mise en solution, car tous ces phosphures sont extrêmement réducteurs. La méthode retenue est l'oxydation ménagée par les vapeurs d'acide nitrique, le stade phosphate étant atteint ensuite par action du brome. Le phosphore est dosé par précipitation du phosphomolybdate d'ammonium suivie d'une volumétrie classique (6). Le lithium est sujet à une spectrophotométrie d'émission de flamme après séparation des ions phosphates. Les autres métaux ne posent pas de problème analytique.

Phosphures de Structure Antifluorine

1. Avec répartition statistique des cations: Li_5SnP_3 (17). Le type antifluorine parfait est réalisé lorsque les cations métalliques occupent statistiquement les sites tétraédriques (l'accord

TABLEAU I

DIAGRAMME DE POUDRE DE Li_5SnP_3

hkl	d_{mes} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{mes}	I_{calc}
1 1 1	3.45	3.446	42	45.5
2 0 0	2.99	2.985	7	7.6
2 2 0	2.113	2.111	100	100
3 1 1	1.810	1.808	20	17.5
2 2 2	1.720	1.722	—	2
4 0 0	1.492	1.492	20	16
3 3 1	1.368	1.369	7	7.8
4 2 0	1.337	1.335	—	3
4 2 2	1.220	1.220	38	40
511/333	1.149	1.149	7	8
4 4 0	1.055	1.056	22	19
5 3 1	1.009	1.009	14	12.5
600/442	0.995	0.9950	—	2.6

sur les intensités se traduit par $R = 0.11$). C'est le cas avec l'étain qui donne un composé de ce type avec la formule Li_5SnP_3 (Tableau I). La préparation est conduite à 600°C en plusieurs jours. Comme dans les autres cas décrits plus loin le creuset est en alumine et se trouve placé dans une ampoule de silice.

Le diagramme de poudre obtenu aux rayons X est donné ci-après avec l'indexation basée sur le paramètre $a = 5.97$ Å. Il y a isotypie avec les composés homologues Li_5MP_3 où $M = \text{Si}, \text{Ge}$ ou Ti , signalés par Juza, Langer et Von Benda (1).

La densité mesurée: 2.57 correspond à $\frac{4}{3}$ de motifs par maille, soit $\text{Li}_{6.67}\text{Sn}_{1.33}\text{P}_4$ (densité calculée 2.56).

Ce phosphure ternaire est noir et sa thermolyse commence dès 700°C .

2. Avec répartition ordonnée des cations: LiCdP (10). Il est préparé à 680°C à partir des phosphures binaires. Son diagramme de poudre, aux rayons X, est correctement indexable en cubique antifuorine avec un paramètre de 6.087 Å.

Parmi les homologues LiMP , les études antérieures (1, 8) montrent que l'arrangement des cations sur les sites tétraédriques est désordonné dans le cas de LiMgP , où les rayons ioniques des cations sont très proches, mais ordonné par contre dans LiZnP , selon le type AgMgAs (7, 9). Ce dernier cas est rencontré ici (Tableau II); l'accord sur les intensités se traduit par un facteur $R = 0.08$; le cadmium et le phosphore forment donc un réseau analogue à celui de la blende, avec

TABLEAU II

DIAGRAMME DE POUDRE DE LiCdP

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}	
				Ord.	Désor.
1 1 1	3.51	3.514	10	10	1.2
2 0 0	3.043	3.043	3.7	3.1	5.2
2 2 0	2.152	2.152	6.6	5.9	10
3 1 1	1.832	1.835	4.6	4.1	4.7
2 2 2	1.756	1.757	1.0	0.8	1.2
4 0 0	1.523	1.522	1.4	1.0	1.6
3 3 1	1.397	1.396	2.3	1.7	0.2
4 2 0	1.361	1.361	1.25	0.95	1.6
4 2 2	1.242	1.242	3.0	2.3	3.9
3 3 3	1.170	1.171	2.25	1.6	0.1
5 1 1	1.076	1.076	1.5	1.1	1.7
5 3 1	1.028	1.028	3.7	2.6	0.3
6 0 0	1.014	1.014	0.9	0.6	0.7
4 4 2	0.962	0.9624	2.9	2.8	4.8
4 3 3	0.928	0.9283	2.9	2.6	0.2
6 2 2	0.918	0.9176	1.8	1.7	2.9

occupation par le lithium des lacunes tétraédriques; le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$.

La densité mesurée est de 4.48. La valeur calculée 4.42 correspond à 4 motifs par maille.

Ce phosphure de lithium et cadmium forme des solutions solides, en toutes proportions, avec ses homologues LiMgP et LiZnP . La variation du paramètre est sensiblement linéaire.

C'est un composé noir, légèrement moins hydrolysable que les autres phosphures ternaires de lithium.

Déformation de L'antifuorine: LiBeP (11) (Tableau III)

Obtenu à 660°C à partir des binaires, celui-ci n'a pas la structure antifuorine. Il n'est pas isotype, d'autre part, des nitrures ternaires LiMN (en particulier LiBeN) (2).

Son diagramme de diffraction aux rayons X s'indexe dans le système quadratique avec $a = 5.12$ Å $c = 6.015$ Å ($c/a = 1.175$), ceci sur la base des considérations suivantes:

Le phosphure de béryllium Be_3P_2 est décrit par Stackelberg et Paulus (12) comme isotype de Mg_3P_2 (groupe Ia^3) avec $a = 10.17$ Å. Cependant, nos travaux en cours, par diffraction des neutrons et étude d'un monocristal, montrent que la

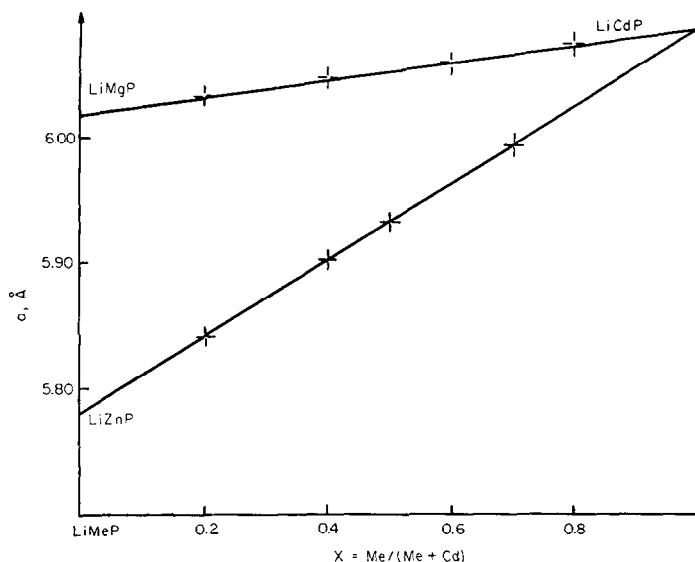


FIGURE 1

structure est plus complexe et la maille quadratique avec $a' = 10.22 \text{ \AA}$ et $c' = 20.39 \text{ \AA}$. Néanmoins, certaines analogies apparaissent entre les diagrammes de poudre de Be_3P_2 et de LiBeP qui permettent de considérer ce dernier comme une déformation de la maille pseudo cubique sous multiple de celle de Be_3P_2 ; d'où les paramètres attribués plus haut à LiBeP avec $a \text{ No. } a'/2$. Le dédoublement des raies (200), (220) et (311) indique une expansion selon l'axe 001 due à l'insertion de lithium dans les sites tétraédriques vacants de Be_3P_2 .

La densité mesurée est 1.98. Elle correspond à 4 motifs par maille (densité calculée 1.97).

Ce composé est de couleur ocre à brun.

Remplissage des Sites Octaédriques de L'anti-fluorine: Li_8SnP_4 (17) (Tableau IV)

Les tentatives de préparation de composés avec un rapport cations/anions supérieur à 2 échouent dans le cas du béryllium et du cadmium. Par contre, avec l'étain, l'action de Li_3P sur Li_5SnP_3 , à 600°C , conduit à un nouveau phosphure, de composition Li_8SnP_4 , et de couleur brun-rouge. Le diagramme de poudre, aux rayons X, s'indexe dans un système cubique de paramètre $a = 11.95 \text{ \AA}$, soit sensiblement le double de celui de Li_5SnP_3 .

Ce doublement de la maille est dû à un arrangement ordonné des cations: les calculs

TABLEAU III

DIAGRAMME DE POUDRE DE LiBeP

hkl	$d_{\text{mes}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	I
001	6.00	6.03	m
111	3.108	3.110	FF
002	3.016	3.018	m
200	2.560	2.560	F
112	2.310	2.320	m
202	1.945	1.948	F
220	1.807	1.801	m
113	1.760	1.755	m
203	1.575	1.578	f
311	1.561	1.563	m
222	1.550	1.550	f

TABLEAU IV

DIAGRAMME DE POUDRE DE Li_8SnP_4

hkl	d_{mes}	d_{calc}	I_{mes}	I_{calc}
200	5.99	5.975	32.5	31.8
210	5.38	5.360	100	100
211	4.89	4.880	90	80.1
222	3.45	3.458	68.5	66
320	3.31	3.318	26	30.2
321	3.198	3.200	54	55
420	3.674	2.677	17.8	16.7
421	2.610	2.615	32.5	31.1
332	2.551	2.549	15	14.4
520-432	2.222	2.220	39	28.3
521	2.181	2.183	20	18
440	2.110	2.114	78	94.5
600-442	1.994	1.995	12	8.5

d'intensité montrent que ce sont les atomes d'étain qui s'ordonnent sur les sites tétraédriques, de la même manière que le métal de transition dans Li_7MnN_4 (13) et Li_7VN_4 (14) ou le phosphore dans Li_7PN_4 (15), c'est-à-dire dans les positions 2a et 2c du groupe d'espace T_d^4 . Par contre, la position du lithium ne peut être déterminée par les rayons X. La stoechiométrie impose qu'il occupe, en partie, les sites octaédriques, comme c'est le cas dans Li_3Bi ; mais il n'est pas sûr qu'il sature d'abord complètement les sites tétraédriques, car cette situation mixte, dans laquelle chaque site est partiellement lacunaire, se rencontre dans UO_{2+x} et dans $(\text{Ca},\text{Y})\text{F}_{2+x}$ notamment (16). Par contre la mesure de densité (2.32) permet de confirmer ce résultat attendu: il s'agit bien de lithium interstitiel et non de lacunes de phosphore (densités calculées: 2.33 et 2.08, respectivement).

Enfin Li_8SnP_4 présente un domaine d'homogénéité, sur la ligne $\text{Li}_3\text{P}-\text{Li}_5\text{SnP}_3$ du système $\text{Li}-\text{Sn}-\text{P}$, dont les limites sont à l'étude. Cette non-stoechiométrie n'est pas étonnante étant donné le remplissage partiel des sites cationiques.

Discussion

Différents phosphures ternaires de lithium sont ainsi obtenus répondant, sauf le dernier, à la formule générale $\text{Li}_{2n-3}\text{M}^n\text{P}_{n-1}$ et possédant la structure antifuorine ou une structure dérivée de celle-là.

Pourtant le phosphure de lithium Li_3P cristallise dans le système hexagonal, type Na_3As , et non dans le système cubique type Li_3Bi . Il est donc intéressant de noter ici que la substitution, dans Li_3P , d'un tiers du lithium par l'étain (cas de Li_8SnP_4) stabilise la forme cubique. Certes l'ordre cationique accroît la stabilité de cette phase, mais avec Li_5SnP_3 , qui est désordonné, le même résultat est obtenu (par une substitution plus importante il est vrai: elle concerne 4/9 du lithium). Il est vraisemblable, dans ce deuxième cas, qu'un surcroît de stabilité provient de distorsions locales autour de l'ion Sn^{4+} qui ne sont pas détectées car aperiodiques (une étude par effet Mössbauer est en cours et pourra préciser ce point). En moyenne, les distances atomiques dans Li_5SnP_3 sont d'ailleurs inférieures à ce qu'elles seraient dans la variété cubique (hypothétique) de Li_3P calculées par extrapolation de la série des formes cubiques Li_3M ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{As}$) où le paramètre varie linéairement selon Juza, Langer et Von Benda (1).

Mais, d'autre part, la distance cation-cation, dans Li_5SnP_3 , est notablement supérieure à ce qu'elle est dans Li_3P hexagonal; ceci montre pourquoi l'étain ne peut entrer dans ce réseau: la répulsion entre proches voisins serait trop forte avec des cations aussi chargés.

Il faut également se demander si les trois métaux associés ici au lithium entraînent des conséquences structurales compatibles avec leurs propriétés spécifiques.

Avec l'étain on pouvait s'attendre à une répartition ordonnée des cations qui est souvent observée avec le couple $\text{Sn}^{4+}-\text{Li}^+$, par exemple dans Li_2SnO_3 (18). C'est ce qui est réalisé dans Li_8SnP_4 mais pas dans Li_5SnP_3 . Mais la maille de ce dernier est en fait $\text{Li}_{6.67}\text{Sn}_{1.33}\text{P}_4$, ce qui n'est pas compatible avec un arrangement ordonné simple sur les sites tétraédriques, à moins de considérer une maille très supérieure. Par contre dans Li_8SnP_4 il est possible de placer l'étain dans les positions 2a et 2c du groupe T_d^4 , et le lithium dans les autres sites, avec ou sans lacunes tétraédriques dont l'ordre par rapport au lithium n'est pas fondamental.

Avec le béryllium, c'est le phénomène de distorsion de la maille cubique qui est le plus notable dans LiBeP . En fait c'est un autre aspect du rôle des lacunes décrit plus haut. Car en réalité le point remarquable c'est plutôt que Be_3P_2 soit quadratique alors que le caractère très polarisant de Be^{2+} pourrait conduire à une structure de basse symétrie; en passant à LiBeP la substitution de Be^{2+} par 2 Li^+ conduit à une meilleure répartition des charges cationiques, mais, comme elle ne concerne qu'un atome de béryllium sur trois, la symétrie ne change pas.

Avec le cadmium, la répartition ordonnée dans LiCdP est bien normale, si l'on considère que la différence de charge entre Li^+ et Cd^{2+} se conjugue avec celle, notable, des rayons ioniques (d'ailleurs LiZnP est déjà ordonné). On peut noter ici que le gain de compacité amené par la surstructure est tel que le paramètre est presque celui de LiMgP (voir Fig. 1); ceci montre également que le sous-réseau du phosphore est assez malléable bien que la taille des ions phosphures impose grosso modo celle de la maille: dans LiZnP , par exemple, le volume est sensiblement inférieur à celui d'un empilement cfc d'ions P^{3-} [de rayon 2.12 Å selon (19)].

Enfin d'autres phosphures ternaires de lithium cristallisent dans des systèmes différents bien entendu. C'est le cas en particulier de Li_2CeP_2 , récemment mis en évidence (20), qui est hexagonal

du type anti-Ce₂O₂S; c'est le cas aussi de différents phosphures préparés par Juza et Langer (1).

References

1. R. JUZA, K. LANGER, ET K. VON BENDA, *Angew. Chem.* **10**, 373 (1968).
2. J. F. BRICE, J. P. MOTTE, ET R. STREIFF, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **269**, 910 (1969); J. F. BRICE, J. P. MOTTE, ET J. AUBRY, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **270**, 1658 (1970); J. F. BRICE ET J. AUBRY, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **271**, 825 (1970); J. P. MOTTE, J. F. BRICE, ET J. AUBRY, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **274**, 1814 (1972).
3. R. JUZA ET K. LANGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 58 (1968).
4. G. HAACKE ET G. A. CASTELLION, *J. Appl. Phys.* **35**, 2484 (1965).
5. J. BERAK ET Z. PRUCHNIK, *Rocz. Chem.* **42**, 1403 (1968).
6. G. CHARLOT, "Les méthodes de la chimie analytique," Masson, Paris (1966).
7. F. S. GALASSO, "Structure and properties of Inorganic Solids," Pergamon, Elmsford, N.Y. (1970).
8. H. NOWOTNY ET K. BACHMAYER, *Mh. Chem.* **81**, 488 (1950).
9. H. NOWOTNY ET W. SILBERT, *Z. Metallk.* **33**, 391 (1941).
10. A. EL MASLOUT, J. P. MOTTE, C. GLEITZER, ET J. AUBRY, *C.R. Acad. Sci.* **273**, 707 (1971).
11. A. EL MASLOUT ET C. GLEITZER, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 1177 (1970).
12. M. V. STACKELBERG ET R. PAULUS, *Z. Phys. Chem., Abt. B.* **22**, 305 (1933).
13. R. JUZA, E. ANSCHUTZ, ET H. PUFF, *Angew. Chem.* **71**, 161 (1959).
14. R. JUZA, W. GIEREN, ET J. HAUGG, *Z. Anorg. Chem.* **300**, 61 (1959).
15. J. F. BRICE, J. P. MOTTE, A. EL MASLOUT, ET J. AUBRY, *C.R. Acad. Sci.* **273**, 744 (1971).
16. A. K. CHEETMAN, B. E. F. FENDER, D. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WALLIS, *Solid State Commun.* **8**, 171 (1970).
17. A. EL MASLOUT ET J. P. MOTTE, "Composés ternaires dans le système lithium-étain-phosphore," Assemblée Générale Annuelle de la Société Chimique de France, Lille, 18 Mai, 1972.
18. G. LANG, *Z. anorg. Allg. Chem.* **276**, 77 (1954).
19. F. S. GALASSO, "Structure and properties of inorganic solids," Pergamon, Elmsford, N.Y. (1970).
20. A. EL MASLOUT ET C. GLEITZER, "Préparation et propriétés d'un phosphure ternaire de lithium et de cérium," Société Chimique de France, section de Nancy, 12 Oct., 1972.