

Synthèse de Nouvelles Phases Denses D'oxyhydroxydes $M^{3+}OOH$ des Métaux de la Première Série de Transition, en Milieu Hydrothermal à Très Haute Pression

J. CHENAVAS,* J. C. JOUBERT, J. J. CAPPONI

Laboratoire de Rayons-X, C.N.R.S., B.P. 166, Centre de Tri 38.042-Grenoble-Cédex, France

ET

M. MAREZIO

Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill, New Jersey 07974

Received April 3, 1972

Several new phases of oxyhydroxides $M^{3+}OOH$, where M^{3+} stands for a metal of the first transition series as well as Rh^{3+} , have been obtained by hydrothermal synthesis under high temperature and high pressure conditions. The stability under pressure of these dense phases is compared with that one of the well-known phases synthesized by more conventional methods.

Introduction

Les oxyhydroxydes de formule $M^{3+}OOH$ dans laquelle M^{3+} représente un cation de la première série de transition, ne sont, en général, pas stables aux températures supérieures à $500^{\circ}C$. L'existence de plusieurs formes allotropiques pour certains d'entre eux (par exemple $CrOOH$ 1-2-3 et $FeOOH$ 4-5-6-7) nous a incité à effectuer un recensement des différentes variétés connues. Elles ont été classées, dans le Tableau I, par ordre de densités et de rayons ioniques croissants. Les variétés les plus denses connues étant isotopes de $InOOH$, nous avons alors pensé que l'application d'une haute pression favoriserait l'apparition de ce type de structure. C'est ainsi que nous avons obtenu quelques nouvelles variétés d'oxyhydroxydes au moyen de la synthèse hydrothermale à très haute pression. Notons que les appareils classiques actuels ne permettent guère de dépasser 4 kbar à $800^{\circ}C$ (problème de résistance mécanique des enceintes à haute température). Nous décrivons ici l'appareillage utilisé et les premiers résultats obtenus.

* Ce travail fera partie de la thèse d'état de Monsieur Chenavas.

Copyright © 1973 by Academic Press, Inc.
All rights of reproduction in any form reserved.

I. Description de L'appareillage et Conditions Experimentales

Nous disposons d'un appareil de type "Belt" modifié que nous avons étalonné en pression (8) et température. L'échantillon, précompacté dans une capsule en platine pur dans laquelle sont introduites quelques gouttes d'une solution minéralisante (soude), est alors chauffé sous haute pression au moyen d'un microfour en molybdène. Le produit de la réaction haute pression haute température est trempé par arrêt brusque du courant de chauffage. Nous avons systématiquement essayé de préparer tous les oxyhydroxydes $M^{3+}OOH$ des métaux trivalents de la première série de transitions ainsi que $AlOOH$, $RhOOH$ et $InOOH$. Dans la majorité des cas, le produit de départ est l'oxyde correspondant. Les conditions de formation sont rassemblées dans le Tableau II. Le contrôle aux rayons X des produits obtenus a été effectué à l'aide d'une chambre de Guinier (radiation $K\alpha$ du fer).

II. Description des Phases Obtenues

Deux types de structure apparaissent sous haute pression.

TABLEAU I
CLASSEMENT DES DIFFÉRENTES VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DE $M^{3+}OOH^a$

Rayons Ioniques (22) M^{3+} (A)	Formule du produit	Forme "Bohémite"	Forme rhomb. "NaHF ₂ "	Forme "Diaspore"	Forme "InOOH"	Réf.
0.525	CoOOH		X	O		(14)
0.53	AlOOH	X		X O		(11-12)
0.60	NiOOH		O		O	(21)
0.615	CrOOH	X	X		X, O	(1-3)
0.62	GaOOH			O		(13)
0.64	VOOH			X	O	(19)
0.645	FeOOH	X		X	O	(4-5) (6-7)
0.65	MnOOH			X	O, X ^b	(17-18)
0.67	RhOOH				O	
0.73	ScOOH	X		X	X, O	(12-15) (16)
0.79	InOOH				X, O	(9-10)
	"Co ³⁺ Cr ⁴⁺ O ₃ OH"				O	

^a X = variétés déjà connues; O = variétés obtenues lors de ce travail.

^b Déformation monoclinique.

1. La structure de type InOOH

Elle a été déterminée par Christensen, Gronbaek et Rasmussen (9) et Lehmann et al. (10). C'est une déformation orthorhombique de la structure du rutile TiO₂. En effet, en faisant

abstraction des atomes d'hydrogène, on retrouve dans InOOH toutes les caractéristiques de la structure du rutile, à savoir:

i. Des chaînes infinies d'octaèdres d'oxygène occupés par les cations In³⁺ (appelées simples

TABLEAU II
CONDITIONS EXPERIMENTALES

Produit initial	Solution utilisée	Pression (kbar)	Temp. (°C) ^a	Produit final	Type de structure
Sc ₂ O ₃	NaOH	80	600	ScOOH	InOOH
Ti(OH) ₃ ^b	NaOH	80	600	TiO ₂	α-PbO ₂
V ₂ O ₃	NaOH	80	600	VOOH	InOOH
Cr ₂ O ₃	NaOH	80	600	CrOOH	InOOH
Mn ₂ O ₃	NaOH	80	600	MnOOH ^c	Manganite
Fe ₂ O ₃	NaOH	80	500	FeOOH	InOOH
CoOOH ^d	NaOH	100	600	CoOOH	AlOOH (diaspore)
"NiOOH" ^d	NaOH	80	600	NiOOH	InOOH
Ga ₂ O ₃	NaOH	100	600	GaOOH	AlOOH (diaspore)
Al ₂ O ₃	NaOH	100	600	AlOOH	Diaspore
Rh ₂ O ₃	NaOH	80	600	RhOOH	InOOH
In ₂ O ₃	NaOH	80	600	InOOH	InOOH
CoCrO ₄	H ₂ O	80	1000	"Co ³⁺ Cr ⁴⁺ O ₃ OH"	"InOOH"

^a La durée du chauffage est de 1 h pour toutes les expériences.

^b Obtenu par précipitation à partir de TiCl₃ + NaOH.

^c La manganite est une déformation monoclinique de InOOH (18).

^d Obtenu par synthèse hydrothermale classique ($p < 4$ kbar).

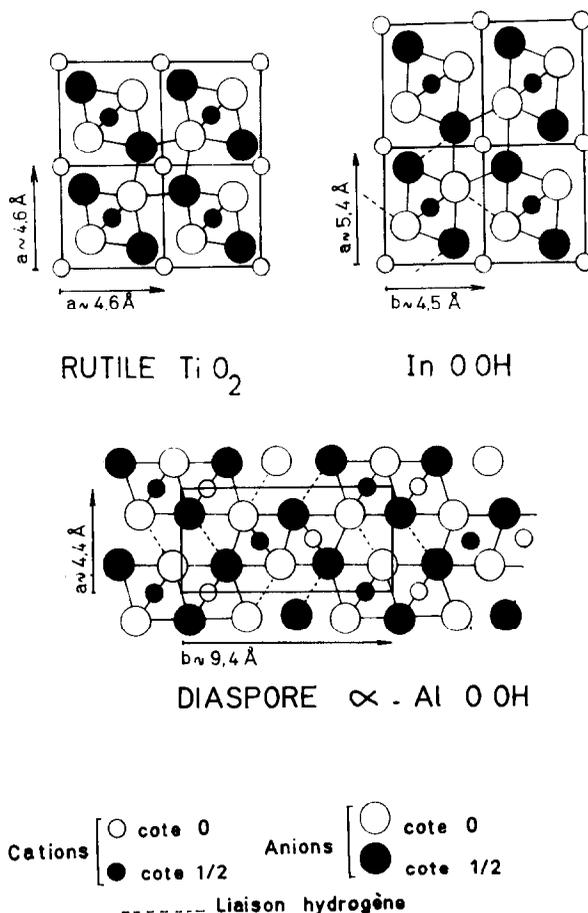


FIG. 1. Projections idéalisées des structures de TiO_2 (rutile), $InOOH$ et $AlOOH$ (diaspore).

chaînes) et dirigées selon l'axe c de la maille rutile (Fig. 1). A l'intérieur de ces chaînes, les octaèdres sont reliés entre eux par une arête.

ii. Les liaisons entre simples chaînes se font par mise en commun de sommets. On obtient ainsi un empilement d'anions de type hexagonal compact.

2. La structure de type diaspore $AlOOH$ (11)

On peut aussi la décrire à partir de la structure du rutile en remplaçant les "simples chaînes" par des "doubles chaînes" (Fig. 1). Ces dernières, constituées par deux "simples chaînes" parallèles accolées par des arêtes, sont reliées entre elles de la même façon que dans le rutile à savoir par mise en commun de sommets.

III. Résultats

1. Variétés isotopes du diaspore (11)

Parmi tous les composés que nous avons préparés dans les conditions citées au Tableau II,

trois seulement sont isotopes du diaspore $AlOOH$. Il s'agit de $GaOOH$, $CoOOH$ et de $AlOOH$ lui-même.

a. $AlOOH$. Deux variétés sont connues:

- i. La bohémite $\gamma AlOOH$ (12);
- ii. Le diaspore $\alpha AlOOH$ (11).

Cette dernière variété, dont nous avons donné une description sommaire dans le deuxième paragraphe, est la phase stable à 100 kbar. Son indexation est donnée dans le Tableau III.

b. $GaOOH$ (13). La seule variété connue de cet oxyhydroxyde est isotype du diaspore. Nous avons effectué plusieurs essais à très haute pression afin de mettre en évidence une nouvelle forme, mais sans succès.

c. $CoOOH$. En reprenant les expériences de synthèse hydrothermale classique de Kondrachev et Ferodova (14), nous avons vérifié que $CoOOH$ cristallise dans le système rhomboédrique. Les

TABLEAU III

DÉPOUILLEMENTS DE Co^{3+}OOH (FORME HAUTE PRESSION) ET DE AlOOH (DIASPORE)^a

<i>hkl</i>	CoOOH			AlOOH		
	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
0 2 0				ff	4.717	4.715
1 1 0	FF	3.949	3.950	FF	3.990	3.989
1 2 0	M	3.195	3.194	f	3.221	3.218
1 3 0	F	2.542	2.543	F	2.558	2.558
0 2 1	F	2.429	2.431	ff	2.439	2.437
1 0 1	—	—	—	f	2.391	2.390
0 4 0	F	2.352	2.350	M	2.358	2.358
1 1 1	FF	2.307	2.306	FF	2.316	2.317
2 0 0	f	2.177	2.176	—	—	2.201
1 2 1)	M	2.123	2.122	F	2.132	2.132
2 1 0)			2.120	—	—	2.143
1 4 0	M	2.067	2.068	F	2.079	2.078
1 3 1	F	1.895	1.895	ff	1.903	1.903
0 4 1	—	—	—	f	1.815	1.816
2 0 1)	M	1.727	1.727	—	—	1.741
1 5 0)			1.726	ff	1.733	1.734
2 1 1	M	1.699	1.699	M	1.711	1.712
1 4 1	—	—	—	ff	1.677	1.678
2 2 1	F	1.621	1.621	FF	1.633	1.633
2 4 0	M	1.597	1.597	F	1.609	1.609
0 5 1	—	—	—	f	1.571	1.572
0 6 0	—	—	—			1.572
2 3 1	f	1.513	1.513	M	1.524	1.523
1 5 1)	F	1.475	1.475	F	1.481	1.481
1 6 0)			1.474			1.480
2 5 0	—	—	—	M	1.432	1.432
0 0 2	F	1.420	1.420	F	1.423	1.423
3 2 0	—	—	—	M	1.401	1.401
<i>a</i> (Å)		4.353			4.402	
<i>b</i> (Å)		9.402			9.431	
<i>c</i> (Å)		2.840			2.846	
<i>V</i> (Å ³)		116.2			118.2 Å	
<i>Z</i>		4			4	

^a FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible; ff = très faible.

paramètres de la maille hexagonale obtenue sont:

$$a = 2.853 \text{ \AA}, \quad V = 92 \text{ \AA}^3, \quad Z = 3$$

$$c = 13.125 \text{ \AA}$$

valeurs en excellent accord avec celles de Kondrachev et Ferodova (14). Si l'on soumet cette variété aux conditions expérimentales exposées dans le Tableau II, elle se transforme en une nouvelle variété de symétrie orthorhombique

isotype du diaspore, dont les paramètres de maille sont:

$$a = 4.353 \text{ \AA}$$

$$b = 9.402 \text{ \AA}, \quad V = 116.2 \text{ \AA}^3, \quad Z = 4$$

$$c = 2.840 \text{ \AA}$$

La variation relative de volume lors de cette transformation est $\Delta V/V = -5.2\%$. On trouvera dans le Tableau III le dépouillement d'un cliché

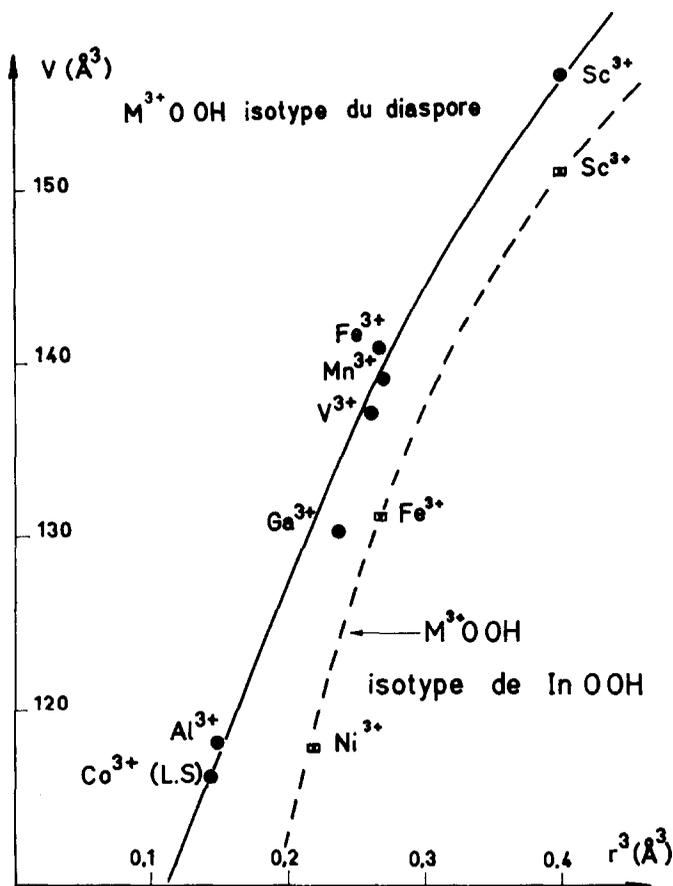


FIG. 2. Courbe représentative du volume élémentaire des composés $M^{3+}OOH$ isotypes du diaspore ($AlOOH$) en fonction du cube du rayon ionique du cation.

de poudre de $CoOOH$ (haute pression). Nous avons reporté sur la Fig. 2, les volumes des composés isotypes du diaspore en fonction du cube du rayon ionique du cation trivalent. La position relative des points représentatifs du volume de $CoOOH$ et $AlOOH$ prouve que le rayon ionique de Al^{3+} est légèrement supérieur à celui de Co^{3+} et que, par conséquent, ce dernier est dans l'état de "low spin."

2. Composés isotypes de $InOOH$

Dans ce paragraphe nous allons exposer les résultats relatifs à la synthèse des oxyhydroxydes dont la variété obtenue à haute pression est isotype de $InOOH$.

a. $CrOOH$. Trois formes sont déjà connues:

i. Une forme orthorhombique $\gamma CrOOH$ (1) isotype de $AlOOH$ (bohémite).

ii. Une forme rhomboédrique (2) isotype de $NaHF_2$.

iii. Une forme orthorhombique (3) isotype de $InOOH$.

Cette dernière variété, que l'on peut parfois obtenir par synthèse hydrothermale classique, n'a pu être préparée pure que par l'application d'une haute pression (20 kbar minimum). On trouvera l'indexation d'un diagramme de poudre de cette variété dans le Tableau IV.

b. $ScOOH$. Il existe trois formes allotropiques pour cet oxyhydroxyde:

i. Une forme orthorhombique $\gamma ScOOH$ (12) isotype de la bohémite ($AlOOH$).

ii. Une forme orthorhombique $\alpha ScOOH$ (15) isotype du diaspore ($AlOOH$).

iii. Une forme orthorhombique (16) isotype de $InOOH$. C'est cette dernière variété que nous avons obtenue sous haute pression (Tableau IV).

TABLEAU IV
INDEXATION, PARAMÈTRES DE MAILLES ET VOLUME ÉLÉMENTAIRE DES COMPOSÉS ISOTYPES DE InOOH ($P_{2,1nm}; Z = 2$)^a

hkl	NiOOH		CrOOH		VOOH		FeOOH		RhOOH		ScOOH		InOOH						
	I	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}	d _{obs}	d _{calc}	I	d _{obs}	d _{calc}	I _{obs}	d _{obs}	d _{calc}	I _{obs}	d _{obs}	I _{calc}				
010	—	—	—	—	—	4.446	ff	4.432	—	—	—	—	—	—	—				
110	FF	3.166	3.169	FF	3.278	3.281	FF	3.301	FF	3.232	3.235	FF	3.428	3.430	FF	3.443	3.442		
101	M	2.482	2.484	M	2.524	2.530	F	2.554	2.560	F	2.612	2.612	M	2.713	2.716	F	2.774	2.775	
011	FF	2.392	2.394	FF	2.432	2.434	F	2.460	2.465	FF	2.503	2.503	FF	2.627	2.628	FF	2.653	2.656	
200	—	—	—	M	2.430	2.431	M	2.462	2.468	M	2.460	2.462	M	2.567	2.569	M	2.624	2.627	
111	ff	2.139	2.141	M	2.176	2.199	F	2.213	2.217	ff	2.230	2.231	F	2.336	2.339	f	2.366	2.370	
020	—	—	—	ff	2.145	2.146	—	2.213	2.216	f	2.145	2.145	—	—	—	—	—	—	—
210	ff	2.082	2.084	M	2.112	2.114	M	2.129	2.133	F	2.152	2.156	ff	2.102	2.102	M	2.273	2.276	
120	—	—	—	—	—	—	M	2.020	2.022	—	—	—	ff	2.102	2.102	M	2.273	2.276	
021	—	—	—	—	—	—	f	1.780	1.781	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
211	F	1.692	1.693	F	1.718	1.719	F	1.729	1.731	F	1.754	1.755	F	1.834	1.837	FF	1.865	1.868	
121	F	1.608	1.609	FF	1.634	1.635	FF	1.669	1.670	FF	1.657	1.658	FF	1.755	1.757	FF	1.759	1.761	
220	f	1.684	1.685	M	1.607	1.608	F	1.640	1.640	M	1.616	1.617	M	1.713	1.715	M	1.720	1.721	
310	f	1.493	1.494	f	1.514	1.515	f	1.522	1.523	M	1.542	1.543	f	1.605	1.605	—	—	—	
002	f	1.452	1.452	f	1.477	1.477	f	1.481	1.481	M	1.496	1.497	f	1.598	1.599	F	1.633	1.634	
301	F	1.398	1.399	M	1.419	1.420	f	1.422	1.422	F	1.442	1.442	M	1.448	1.449	—	—	—	
012	—	—	—	—	—	—	M	1.418	1.418	—	—	—	M	1.510	1.511	—	—	—	
112	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	M	1.449	1.450	F	1.475	1.476	
130	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	f	1.471	1.471	M	1.459	1.459	
a (Å)	4.791	4.858	4.858	4.858	4.862	4.937	4.937	4.937	4.924	4.924	4.924	5.138	5.138	5.138	5.254	5.254	5.254	5.254	
b (Å)	4.226	4.292	4.292	4.292	4.446	4.432	4.432	4.432	4.291	4.291	4.291	4.608	4.608	4.608	4.557	4.557	4.557	4.557	
c (Å)	2.905	2.955	2.955	2.955	2.962	2.994	2.994	2.994	3.082	3.082	3.082	3.199	3.199	3.199	3.268	3.268	3.268	3.268	
V(Å ³)	58.82	61.61	61.61	61.61	64.03	65.51	65.51	65.51	65.12	65.12	65.12	75.74	75.74	75.74	78.24	78.24	78.24	78.24	

^a FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible; ff = très faible.

^b = Permutation de deux raies successives.

c. *FeOOH*. Quatre formes sont effectivement connues:

i. β -*FeOOH* (akaganeïte) de symétrie tétragonale. Ce n'est pas en réalité un pur oxyhydroxyde car sa structure, isotype de la Hollandite (α - MnO_2) doit sa stabilité à la présence d'ions Cl^- (4),

ii. γ -*FeOOH* (Lépidocrocite) (5) isotype de *AlOOH* (bohémite),

iii. α -*FeOOH* (Goethite) (6) isotype de *AlOOH* diaspore,

iv. δ -*FeOOH* de symétrie hexagonale, dont la structure, déterminée approximativement à partir d'un film de Debye Scherrer (7), contiendrait 20% environ d'atomes de fer en coordination tétraédrique. Cela nous semble fortement improbable car la lépidocrocite (5) et la goethite (6) dans lesquelles tous les atomes de fer sont en coordination octaédrique, ont respectivement pour densité 3.96 et 4.28 g/cm³, valeurs inférieures à celle de δ -*FeOOH* (4.32 g/cm³). Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous n'avons pas fait figurer les variétés β et δ dans le Tableau I.

Par synthèse sous très haute pression, nous avons mis en évidence une nouvelle variété isotype de *InOOH* (Tableau IV) dont les paramètres de maille sont:

$$\begin{aligned} a &= 4.937 \text{ \AA} \\ b &= 4.432 \text{ \AA}, \quad V = 65.5 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2 \\ c &= 2.994 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La variation de volume par rapport à la goethite est $\Delta V/V = -5.2\%$.

d. *MnOOH*. Il n'existe que deux variétés:

i. Une forme orthorhombique: la groutite (17) isostructurale de *AlOOH* (diaspore),

ii. Une forme monoclinique: la manganite (18). La structure de cette dernière est une déformation monoclinique de celle de *InOOH* dans laquelle les octaédres d'oxygène, occupés par le cation Mn^{3+} dans l'état de "high spin" sont considérablement déformés (Effet Jahn Teller), et possèdent de ce fait quatre distances Mn-O courtes et deux longues. L'indexation du diagramme de poudre de ce composé se trouve dans le Tableau V. Les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude du comportement de Mn_2O_3 en présence d'une solution de soude à 80 kbar, prouvent que la manganite *MnOOH* est stable à cette pression jusqu'à 1100°C environ. En outre, nous avons pu mettre en évidence au dessus de 600°C, une nouvelle phase de symétrie

TABLEAU V

INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUDRE DE LA MANGANITE $MnOOH^a$

Pseudo maille orthorhombique	Maille réelle monoclinique		$MnOOH$		
$h' k' l'$	$h k l$	I_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	
1 1 0	2 1 0	FF	3.408	3.408	
2 0 0	0 2 0	F	2.638	2.643	
1 0 1	0 1 2	M	2.524	2.526	
0 1 1	2 0 2	FF	2.413	2.417	
—	3 1 1	ff	2.357	2.362	
—	1 2 1	ff	2.316	2.319	
2 1 0	2 2 0	F	2.269	2.273	
0 2 0	4 0 0	ff	2.228	2.229	
1 1 1	2 1 2	F	2.194	2.198	
2 1 1	2 2 2	F	1.781	1.784	
3 0 0	0 3 0	ff	1.762	1.762	
2 2 0	4 2 0	M	1.702	1.704	
—	2 1 3}	FF	1.670	1.671	
1 2 1	4 1 2}		1.670	1.671	
3 1 0	2 3 0	M	1.637	1.639	
3 0 1	0 3 2	F	1.502	1.502	
0 0 2	0 0 4}	M	1.437	1.439	
—	6 0 1}		1.437	1.438	
1 3 0	6 1 0	M	1.431	1.430	
3 1 1	2 3 2	f	1.423	1.424	
$a' = b = 5.286 \text{ \AA}$		$a = 8.917 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$		
$b' = a/2 = 4.458 \text{ \AA}$		$b = 5.286 \text{ \AA}$			
$c' = c/2 = 2.876 \text{ \AA}$		$c = 5.753 \text{ \AA}$			
$V = 67.8 \text{ \AA}^3$		$V = 271.2 \text{ \AA}^3$			

^a FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible; ff = très faible.

cubique I ($a \neq 7.31 \text{ \AA}$) dont l'intensité des raies les plus fortes semble indiquer un isotypisme avec la pérowskite. Nous donnons le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce nouveau composé dans le Tableau VI. La détermination de la structure est actuellement en cours sur un monocristal. (*)

e. *VOOH*. La seule variété connue est le minéral montroseïte (19) isotype du diaspore. Nous avons réussi à synthétiser directement sous haute pression, une nouvelle variété de *VOOH* isotype de *InOOH*. Cependant, nous avons constaté que la température avait une influence sensible sur les paramètres de maille du produit obtenu. Les variations, facilement détectables sur un film de rayons-X, peuvent être comparées à celles que l'on observe lors de la transformation

* See next paper.

TABLEAU VI

INDEXATION DU DIAGRAMME DE POUDRE DE LA NOUVELLE PHASE OBTENUE SOUS HAUTE PRESSION LORS DE L'ÉTUDE DE Mn_2O_3 EN PRÉSENCE D'UNE SOLUTION DE SOUDE^a

hkl	I_{obs}	d_{obs}	d_{calc}
1 1 0	M	5.166	5.168
2 0 0	f	3.650	3.654
2 1 1	M	2.981	2.984
2 2 0	FF	2.581	2.584
3 1 0	F	2.310	2.311
2 2 2	f	2.109	2.110
3 2 1	M	1.952	1.953
4 0 0	F	1.825	1.827
3 3 0	ff	1.722	1.723
3 3 2	ff	1.557	1.558
4 2 2	F	1.490	1.492

Cubique I $a = 7.309 \text{ \AA}$

^a FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible; ff = très faible.

du minéral montroseïte (VOOH) (9) en paramontroseïte (VO_2) (20), tous deux isotypes du diaspore. Un comportement analogue pour la nouvelle variété haute pression impliquerait la formation de VO_2 (20) (de type rutile déformé) aux dépens de VOOH (isotype de InOOH). Ces deux phases, dont les pourcentages respectifs varieraient en fonction de la température, donneraient alors sous haute pression, une solution solide. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition, rendrait donc compte du phénomène observé. Une bonne approximation du volume et des dimensions de la maille correspondant à la nouvelle variété à l'état pur, peut être obtenue par extrapolation à partir des courbes 3 et 4 a, b, c .

Elles sont:

$$a = 4.92 \text{ \AA}$$

$$b = 4.41 \text{ \AA}, \quad V = 64.9 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2$$

$$c = 2.99 \text{ \AA}$$

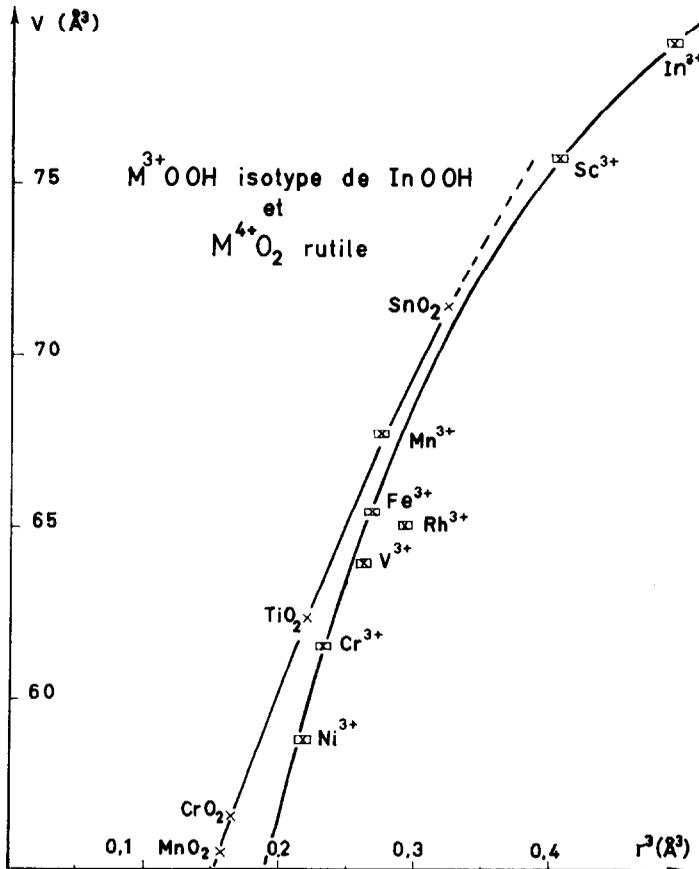


FIG. 3. Courbe représentative du volume élémentaire des composés $M^3\text{-OOH}$ isotypes de InOOH et $M^4\text{-O}_2$ isotypes du rutile en fonction du cube du rayon ionique du cation.

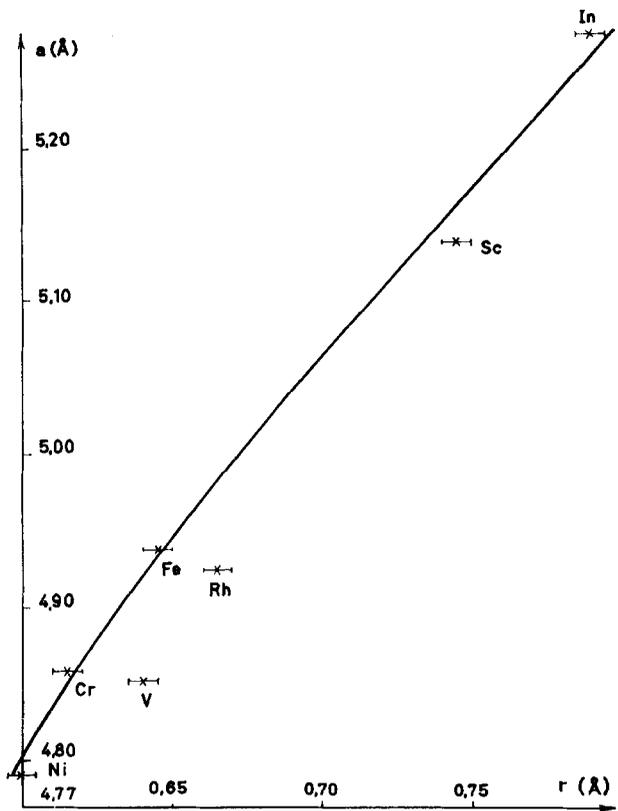


FIG. 4a.

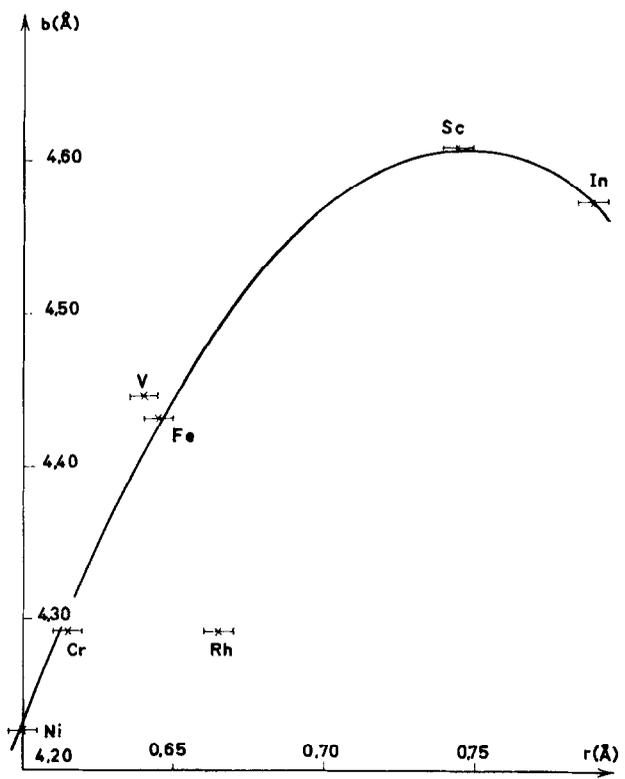


FIG. 4b.

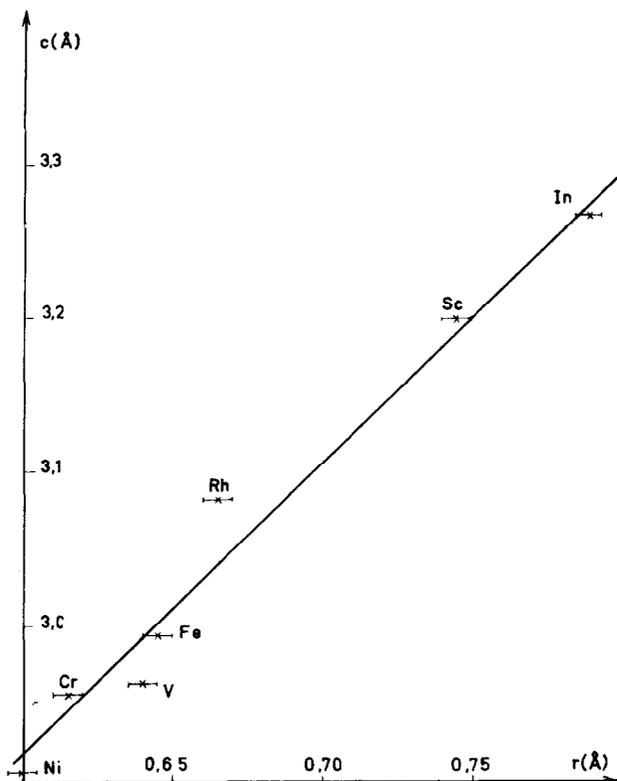


FIG. 4c.

FIG. 4a, b, c. Courbes représentatives des paramètres de maille a , b , c , des phases isotypes de InOOH en fonction du rayon ionique du cation.

Les valeurs expérimentales les plus proches sont:

$$a = 4.862 \text{ \AA}$$

$$b = 4.446 \text{ \AA}, \quad V = 64.03 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2$$

$$c = 2.962 \text{ \AA}$$

ce qui, compte tenu du volume de VO_2 "rutile" (20) (117.4 \AA^3 pour $Z = 4$), donne environ une proportion de 85% de V^{3+} dans le composé. Nous essayons actuellement de préparer cette nouvelle variété à l'état pur.

f. NiOOH. Cet oxyhydroxyde a été préparé par oxydation d'un sel de nickel (NiSO_4) en milieu basique (NaOH) à l'aide du persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Le produit noir obtenu est amorphe aux rayons X; sa formule théorique est NiOOH (21). Nous l'avons fait cristalliser en synthèse hydrothermale classique ($P \sim 500$ bar, $T \sim 350^\circ\text{C}$) en présence d'un oxydant (persulfate). Bien qu'assez mal cristallisé, il peut cependant s'indexer dans le système rhomboédrique et semble de ce fait, être isotype de NaHF_2 . Les

paramètres de la maille hexagonale correspondante sont:

$$a = 2.99 \text{ \AA}, \quad V = 108.4 \text{ \AA}^3.$$

$$c = 14.00 \text{ \AA}$$

(Nous devons signaler que malgré plusieurs essais, il nous a été impossible de re préparer ce composé). Contrairement à ce que l'on devrait observer, le volume de la maille élémentaire du produit obtenu est supérieur à celui de la variété rhomboédrique de CrOOH ($a = 2.984 \text{ \AA}$; $c = 13.40 \text{ \AA}$; $V = 103 \text{ \AA}^3$), alors que le rayon ionique du cation Ni^{3+} (même pris dans l'état de "high spin") est inférieur à celui de Cr^{3+} . Nous pensons que cet écart peut être dû à la substitution d'une partie des atomes d'hydrogène par des atomes de sodium. A 80 kbar et 600°C (Tableau II), la variété rhomboédrique se transforme en une variété orthorhombique isotype de InOOH ayant pour paramètres:

$$a = 4.791 \text{ \AA}$$

$$b = 4.226 \text{ \AA}, \quad V = 58.8 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2.$$

$$c = 2.905 \text{ \AA}$$

Le dépouillement d'un diagramme de poudre de cette nouvelle phase est donné dans le Tableau IV. De l'examen de la courbe 3, on peut déduire que le cation Ni³⁺ a un rayon ionique de 0.60 Å, valeur en excellent accord avec celle attribuée à ce cation dans l'état de "high spin" (22).

g. *RhOOH*. A notre connaissance, aucune variété de cet oxyhydroxyde n'a été signalée. Dans les conditions expérimentales du Tableau II, nous avons obtenu sous haute pression une variété de RhOOH isotype de InOOH. De même que pour VOOH, on observe des écarts importants entre les valeurs des paramètres de maille du composé obtenu :

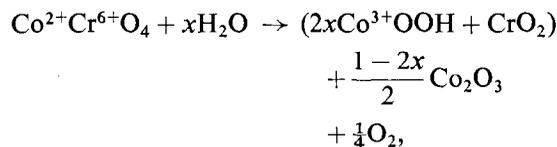
$$\begin{aligned} a &= 4.924 \text{ \AA} \\ b &= 4.291 \text{ \AA}, \quad V = 65.1 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2, \\ c &= 3.082 \text{ \AA} \end{aligned}$$

et les valeurs que l'on peut déduire des courbes 3 et 4 *a*, *b*, *c*.

$$\begin{aligned} a &= 4.98 \text{ \AA} \\ b &= 4.49 \text{ \AA}, \quad V = 68 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2. \\ c &= 3.04 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Nous ne pouvons pas donner d'explications satisfaisantes à ces écarts.

h. *CoCrO₄*. Nous décrivons ici la décomposition de CoCrO₄ sous haute pression et haute température en présence d'eau, car le diagramme de poudre du produit obtenu, présente de fortes analogies avec celui de InOOH. Les résultats expérimentaux que nous allons exposer, vont prouver que l'on peut schématiser cette décomposition par la réaction :



dans laquelle on a $0 < x < \frac{1}{2}$. Trois cas sont à envisager :

i. Si le produit de départ (CoCrO₄) est étuvé à 200°C avant d'être introduit dans la capsule de platine : le produit de la réaction à 90 kbar et 1000°C est un mélange de Co₂O₃ ("low spin") isotype du corindon, et de CrO₂ (isotype du rutile). Nous avons déjà présenté ces résultats comme moyen de préparation du sesquioxyde de cobalt Co₂O₃ (23).

ii. Si l'on ajoute quelques gouttes d'eau au produit de départ, on obtient, dans les mêmes conditions de température et de pression, une

TABLEAU VII

INDEXATIONS DES DIAGRAMMES DE POUDRE DES PHASES 1 ET 2^a

<i>h k l</i>	Phase 1			Phase 2		
	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
1 1 0	FF	3.105	3.104	FF	3.109	3.112
1 0 1	F	2.429	2.431	F	2.427	2.428
0 1 1	FF	2.370	2.371	FF	2.393	2.395
2 0 0	M	2.292	2.292	—	—	2.253
0 2 0	F	2.107	2.109	—	—	2.151
1 1 1			2.106	M	2.114	2.115
2 1 0	M	2.014	2.014	f	1.996	1.996
2 1 1	F	1.648	1.648	M	1.642	1.641
1 2 1	F	1.593	1.593	F	1.611	1.610
2 2 0	M	1.552	1.552	M	1.555	1.556
0 0 2	M	1.434	1.434	M	1.441	1.441
	<i>a</i> (Å)	4.584		<i>a</i> (Å)		4.506
	<i>b</i> (Å)	4.217		<i>b</i> (Å)		4.303
	<i>c</i> (Å)	2.867		<i>c</i> (Å)		2.883
	<i>V</i> (Å ³)	55.42		<i>V</i> (Å ³)		55.90

^a FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible.

phase unique (que nous appellerons phase 1) dont le diagramme de poudre, semblable à celui de InOOH, peut s'indexer (Tableau VII) dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 4.584 \text{ \AA} \\ b &= 4.217 \text{ \AA}, \quad V = 55.4 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2. \\ c &= 2.867 \text{ \AA} \end{aligned}$$

iii. Si le produit de départ n'est soumis à aucun traitement préalable (ni apport d'eau, ni étuvage), on obtient sous haute pression, un mélange de Co₂O₃ ("low spin") et d'une phase (que nous appellerons phase 2) dont les paramètres de maille (Tableau VII) sont intermédiaires entre ceux de CrO₂ et ceux de la phase 1.

$$\begin{aligned} \text{phase 2} &\begin{cases} a = 4.506 \text{ \AA} \\ b = 4.303 \text{ \AA}, \quad V = 55.9 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2, \\ c = 2.883 \text{ \AA} \end{cases} \\ \text{CrO}_2 &\begin{cases} a = b = 4.41 \text{ \AA}, \quad V = 56.6 \text{ \AA}^3, \quad Z = 2. \\ c = 2.91 \text{ \AA} \end{cases} \end{aligned}$$

On peut admettre dans ce cas, qu'une très faible quantité d'eau absorbée par le produit de départ, a participé à la réaction sous haute pression en réagissant avec une partie du sesqui-

oxyde Co_2O_3 pour donner l'oxyhydroxyde CoOOH . Si la quantité d'eau est suffisante (cas de l'expérience h(ii)) pour que la totalité du sesquioxyde Co_2O_3 formé par la décomposition de CoCrO_4 , s'hydrolyse en CoOOH , alors, le produit final de l'expérience h(ii) (qui est une phase unique) ne peut être qu'une solution solide entre une mole de CrO_2 et une mole de CoOOH (conservation du rapport entre chrome et cobalt). La formule de cette solution solide serait donc $\text{Co}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3\text{OH}$. Sinon, une partie seulement du sesquioxyde Co_2O_3 s'hydrolyse en CoOOH , et le produit obtenu est un mélange de Co_2O_3 et d'une solution solide ($\text{CrO}_2 + 2x\text{CoOOH}$) (phase 2) dans laquelle x est inférieur à 0.5. Ces résultats sont donc bien compatibles avec la formule de décomposition que nous avons donné au début de ce paragraphe. Nous avons voulu vérifier la présence de liaisons hydrogène dans la phase 1, par absorption infra-rouge mais cette expérience n'a pas donné de résultats concluants.

Signalons enfin que nous avons essayé sans succès de préparer TiOOH à partir du précipité noir obtenu par action de la soude sur une solution de chlorure TiCl_3 . Le produit obtenu sous haute pression a toujours été TiO_2 (forme isotype de $\alpha\text{-PbO}_2$) (24).

Discussion

Les oxyhydroxydes de formules M^{3+}OOH (M^{3+} cation de la première série de transition) peuvent cristalliser dans un ou plusieurs des quatre types de structure suivants: la bohémite (AlOOH), NaHF_2 , le diaspore, et enfin InOOH . Leur caractéristique commune est la coordination octaédrique du cation M^{3+} . Seul, l'arrangement des octaèdres d'oxygène diffère d'une structure à l'autre. Nous allons essayer d'étudier la stabilité sous pression de ces quatre variétés en examinant la variation des distances entre cations proches voisins ainsi que leur répartition dans l'espace lorsque l'on comprime le réseau d'anions.

Les structures de la bohémite et de NaHF_2 présentent toutes deux la particularité de posséder des couches bidimensionnelles d'octaèdres occupés, reliés entre elles par des couches parallèles d'atomes d'hydrogène (liaisons hydrogène). De plus, à l'intérieur d'une même couche, chaque octaèdre engage six arêtes avec six octaèdres voisins. Dans la bohémite, (de symétrie orthorhombique) ces couches sont ondulées dans

la direction \mathbf{b} de la maille, ce qui conduit, pour CrOOH à: six distances pratiquement égales ($\neq 3.04 \text{ \AA}$) et deux distances égales à $b = 3.82 \text{ \AA}$ (à l'intérieur d'une même couche). Les deux plus proches voisins suivants sont situés dans une couche adjacente à 4.70 \AA . L'arrangement spatial ainsi obtenu autour d'un cation est très peu symétrique (voir Fig. 5a). Lorsque l'on comprime le réseau d'anions, les distances entre cations diminuent jusqu'à ce qu'elles atteignent, pour les plus proches voisins, une valeur critique à partir de laquelle l'arrangement des octaèdres n'est plus stable. Les cations adoptent alors une nouvelle configuration qui offre à chacun d'entre eux une meilleure répartition spatiale de ses plus proches voisins, tout en conduisant à des distances entre ceux-ci supérieures à la valeur critique. La formule chimique ne changeant pas, cela revient à dire qu'une augmentation de ces distances s'accompagnera d'une augmentation du nombre de voisins et qu'inversement, une diminution de ces distances entraînera une diminution du nombre de voisins. La structure rhomboédrique de CrOOH (type NaHF_2) constituée d'un empilement non compact de couches hexagonales compactes d'octaèdres, satisfait à la deuxième condition puisque l'on trouve six premiers voisins à des distances rigoureusement égales (2.98 \AA), réparties à l'intérieur d'une même couche, à 60° les unes des autres (Fig. 5b). Les six voisins suivants (4.8 \AA) sont situés dans les deux couches parallèles adjacentes. Si, lors d'une nouvelle compression du réseau d'anions, la distance critique cation-cation est de nouveau atteinte, un autre arrangement prendra alors naissance. On obtient ainsi la structure du diaspore AlOOH . Ce type de structure n'étant pas connu pour CrOOH , nous avons dû déterminer un ordre de grandeur de ses paramètres par intrapolation à partir de ceux de AlOOH et FeOOH . Dans cette structure (hypothétique pour CrOOH) apparaissent deux catégories de distances entre cations proches voisins: quatre distances courtes (2.98 \AA) et quatre longues (3.37 \AA) réparties dans deux plans perpendiculaires (Fig. 5c). Les deux voisins suivants sont à 4.56 \AA . Lors de cette transformation, on observe donc une augmentation du nombre de distances longues (de 0 à 4) due par moitié à la diminution du nombre de distances courtes (de 6 à 4) et à l'augmentation du nombre de proches voisins (de 6 à 8). Ce nouvel arrangement a, d'autre part, rendu plus symétrique la répartition spatiale des charges. On peut alors de nouveau comprimer

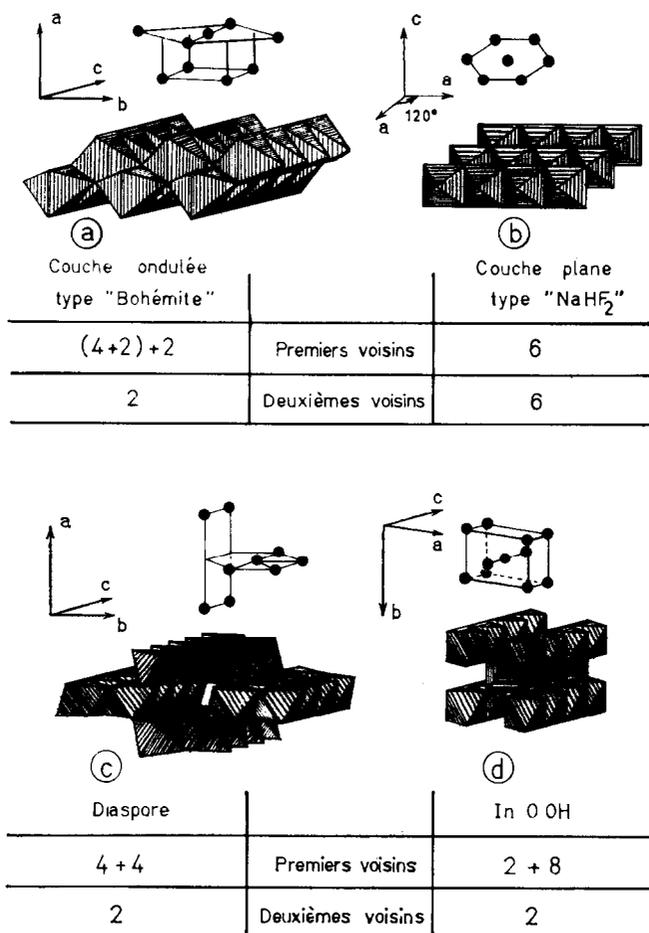


FIG. 5. Représentation schématique de l'arrangement des octaédres d'oxygène et de la répartition des cations dans les quatre types de structure (a) bohémite, (b) $NaHF_2$, (c) diaspore, (d) $InOOH$.

le réseau d'anions et, dès que la distance critique cation-cation sera atteinte, le nouveau type de structure obtenu devra offrir aux cations une répartition plus favorable. C'est le cas de la structure $CrOOH$ type $InOOH$ dans laquelle on ne trouve plus que deux distances courtes (2.96 Å). Par contre, il apparaît huit distances longues (3.56 Å) et dix voisins au lieu de huit. Les quatre voisins suivants sont à 4.3 et 4.9 Å. Ici encore, l'augmentation du nombre de distances longues (de 4 à 8) est due par moitié à la diminution du nombre de distances courtes (de 4 à 2) et à l'augmentation du nombre de voisins. La répartition spatiale des cations a encore été améliorée puisque chacun d'eux se trouve au centre d'un réseau orthorhombique I de cations (Fig. 5d). D'après les quelques exemples examinés ci-dessus, il semble donc que, lorsque la pression croît, les cations aient tendance à adopter une

répartition spatiale de plus en plus symétrique. Celle-ci est généralement obtenue par diminution du nombre de distances courtes et augmentation du nombre de premiers voisins.

Afin de mettre facilement en évidence les variations de volume observées lors d'un changement de type de structure, nous avons dressé le Tableau VIII dans lequel les différentes variétés ont été classées par ordre de densités et de rayons ioniques croissants. La comparaison entre les courbes 2 et 3 confirme que les variétés isotopes du diaspore sont moins denses que les variétés isotopes de $InOOH$ et que, par conséquent, ces dernières seront plus stables sous haute pression. D'autre part, on constate que la variation relative de volume à la transition augmente lorsque le rayon ionique décroît. Il sera donc nécessaire d'appliquer une pression de plus en plus forte pour atteindre la distance critique entre cations

TABLEAU VIII
RÉSUMÉ DES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES DIFFÉRENTES VARIÉTÉS DE M³⁺OOH

Formule	Forme "bohémite" Z = 4			Forme "NaHF ₂ " Z = 3			Forme "diaspore" Z = 4			Forme "InOOH" Z = 2			Ref.			
	a	b	c	V(Å) ³	a	c	V(Å)	a	b	c	V(Å) ³	a		b	c	V(Å)
CoOOH	12.227	3.700	2.866	129.6	2.853	13.125	92	4.353	9.402	2.840	116.2	4.791	4.226	2.905	58.8	(14)
AlOOH								4.402	9.431	2.846	118.2	4.858	4.292	2.955	61.6	(11, 12)
NiOOH	12.35	3.83	3.01	142	2.99	14.00	108.4									(21)
CrOOH					2.984	13.40	103.0									(1-3)
GaOOH								4.56	9.80	2.97	130.4					(13)
VOOH								4.54	9.97	3.03	137.2	4.862	4.446	2.962	64.0 ^a	(19)
FeOOH	12.4	3.87	3.06	146.8				4.64	10.0	3.03	140.6	4.937	4.432	2.994	65.5	(4-7)
MnOOH								4.56	10.7	2.85	139.1	8.917	5.286	5.753	271.2 ^b	(17, 18)
RhOOH												4.924	4.291	3.082	65.1 ^c	
ScOOH	13.01	4.01	3.24	169				4.755	10.301	3.209	157.2	5.138	4.608	3.199	75.7	(12-16)
InOOH												5.254	4.557	3.268	78.2	(9, 10)

^a Voir discussion sur VOOH.

^b Cette forme est en réalité monoclinique avec $\beta = 90^\circ$ (18).

^c Voir discussion sur RhOOH.

(c'est-à-dire obtenir la transition), ce qui peut expliquer pourquoi à 100 kbar $CoOOH$ et $AlOOH$ restent isotypes du diaspore. Enfin, on constate sur la Fig. 3, que les variétés isotypes de $InOOH$ sont plus denses que les variétés MO_2 de type rutile; l'arrangement des octaèdres occupés étant le même dans ces deux types de structure, il faut en conclure que la présence des liaisons hydrogène rend plus compact l'empilement des anions.

Conclusion

Ces expériences entreprises sur les oxyhydroxydes $M^{3+}OOH$ des métaux trivalents de la première série de transition ainsi que sur $AlOOH$, $RhOOH$, et $CoCrO_4$ nous ont permis de mettre en évidence par synthèse hydrothermale à très haute pression, plusieurs nouvelles variétés appartenant à deux types de structure déjà connus: le diaspore ($AlOOH$) et $InOOH$. Les résultats obtenus démontrent que la synthèse hydrothermale peut être réalisée à 100 kbar jusqu'à des températures pouvant atteindre $1500^\circ C$. L'obtention de monocristaux dans plusieurs de nos essais prouve que leur vitesse de croissance est considérablement augmentée, ce qui permet d'envisager l'utilisation de cette technique non seulement pour accélérer la cristallisation d'un composé, mais aussi pour obtenir des monocristaux de phases denses. Le type d'appareillage utilisé nous semble parfaitement adapté à ce problème.

Remerciements

Nous remercions la D.R.M.E. qui a apporté son aide matérielle à la réalisation de ce travail.

References

1. F. HUND, *Naturwissenschaften* **46**, 320 (1959).
2. R. M. DOUGLASS, *Acta Crystallogr.* **10**, 423 (1957).
3. A. N. CHRISTENSEN, *Inorg. Chem.* **5**, 1452 (1966).
4. A. L. MACKAY, *Mineral. Mag.* **32**, 545 (1960).
5. F. EWING, *J. Chem. Phys.* **3**, 420 (1935).
6. M. A. PEACOCK, *Trans. Roy. Soc. Can. Sect. 4* **36**, 116 (1942).
7. M. H. FRANCOMBE AND H. P. ROOKSBY, *Clay Miner. Bull.* **41**, 1 (1959).
8. R. N. JEFFERY, J. D. BARNET, H. B. VANFLEET, AND H. T. HALL, *J. Appl. Phys.* **37**, 3172 (1966).
9. A. N. CHRISTENSEN, R. GRONBAEK, AND S. E. RASMUSSEN, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1261 (1964).
10. M. S. LEHMANN, F. K. LARSEN, F. R. POULSEN, A. N. CHRISTENSEN, AND S. E. RASMUSSEN, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1662 (1970).
11. W. R. BUSING AND H. A. LEVY, *Acta Crystallogr.* **11**, 798 (1958).
12. W. O. MILLIGAN AND J. L. MCATEE, *J. Phys. Chem.* **60**, 273 (1956).
13. E. J. EWING, *J. Chem. Phys.* **3**, 420 (1935).
14. Y. D. KONDRACHEV AND N. N. FERODOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **94**, 229 (1954).
15. A. N. CHRISTENSEN AND S. J. JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **21**, 121 (1967).
16. A. N. CHRISTENSEN, *Mater. Res. Bull.* **6**, 691 (1971).
17. L. S. D. GLASSER AND L. INGRAM, *Acta Cryst. Sect. B* **24**, 1233 (1968).
18. M. J. BUERGER, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie, Kristallphys. Kristallchem.* **95**, 163 (1936).
19. H. T. EVANS AND M. E. MROSE, *Amer. Mineral.* **40**, 861 (1955).
20. G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1599 (1954).
21. J. BESSON, Thesis, Paris, 1947.
22. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969); **26**, 1046 (1970).
23. J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT, AND M. MAREZIO, *Solid State Commun.* **9**, 1057 (1971).
24. P. Y. SIMONS AND F. DACHILLE, *Acta Crystallogr.* **23**, 334 (1967).