

Etude Cristallochimique du Vanadate NaSrVO_4 et de Son Homologue NaSrCrO_4

SONIA DRAI, ROGER OLAZCUAGA, ET GILLES LE FLEM

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33405, Talence, France

Received July 2, 1973

NaSrVO_4 présente trois variétés allotropiques. Les transformations qui se situent à 530 et 810°C sont réversibles. L'évolution structurale correspond à une augmentation progressive de la symétrie et peut s'expliquer à partir des théories de M. Buerger. Le composé homologue du chrome NaSrCrO_4 a été étudié parallèlement.

NaSrVO_4 has three allotropic modifications. The transformations which appear at 530 and 810°C are reversible. The structural evolution corresponds to a progressive increase of the symmetry and can be explained by the theories of M. Buerger. The parallel homologous compound NaSrCrO_4 has been investigated.

Dans un mémoire antérieur relatif à l'étude des vanadates doubles NaMVO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}$) nous avons identifié les structures des composés du calcium, du cadmium et du baryum (1). En revanche la complexité du spectre Debye-Scherrer obtenu pour NaSrVO_4 n'avait pas permis d'identifier son type structural. Cette difficulté semblait d'ailleurs avoir été rencontrée également par N. Ariguib-Kbir et H. Guerin lors de l'étude du composé homologue de l'arsenic NaSrAsO_4 (2).

Nous nous proposons dans ce mémoire de préciser les données cristallographiques de NaSrVO_4 qui existe en fait sous trois formes allotropiques. Le travail est étendu à son homologue du chrome NaSrCrO_4 .

I. Préparation et Etude de la Variété Monoclinique de l'Orthovanadate Double de Sodium et de Strontium: NaSrVO_4

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation de NaSrVO_4 permettant d'obtenir un produit bien cristallisé. Elle repose sur la grande réactivité de l'oxyde

de strontium SrO: un mélange stoechiométrique de métavanadate NaVO_3 et d'oxyde SrO est introduit dans un tube scellé d'or lui-même placé dans un tube de vycor scellé sous vide.

La réaction: $\text{NaVO}_3 + \text{SrO} \rightarrow \text{NaSrVO}_4$ est terminée après deux traitements thermiques de 15 h effectués respectivement à 550 et 600°C. La température relativement basse à laquelle est effectuée la réaction exclut toute perte d'oxygène: le produit obtenu est de couleur beige-clair.

Son spectre Debye-Scherrer, identique à celui que nous avons donné précédemment, a pu être indexé dans le système monoclinique (Tableau I) avec les paramètres suivants: $a = 7.22 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $b = 5.73 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $c = 9.83 \pm 0.03 \text{ \AA}$; $\alpha = 94^\circ 34'$. La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 3.68 \pm 0.05$) implique 4 motifs par maille ($d_{\text{théor.}} = 3.69$).

Etudié simultanément par analyse thermique différentielle et par diffraction X à haute température, NaSrVO_4 comporte deux transformations allotropiques successives à 530 et 810°C. Elles sont réversibles (Fig. 1), et correspondent à l'apparition d'une variété

TABLEAU I
NaSrVO₄m

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)
{1 0 1}	5.84	{5.81
{1 0 1̄}		{5.81
0 1 1̄	5.10	5.10
0 0 2	4.90	4.90
0 1 1	4.79	4.78
1 1 1̄	4.17	4.17
{1 0 2}	4.05	{4.05
{1 0 2̄}		{4.05
1 1 1	3.98	3.98
1 1 2̄	3.40	3.41
{2 0 1}	3.39	{3.39
{2 0 1̄}		{3.39
1 1 2	3.20	3.21
{1 0 3}	2.97	{2.97
{1 0 3̄}		{2.97
2 1 1̄	2.95	2.95
0 1 3̄	2.93	2.93
{2 0 2}	2.90	{2.90
{2 0 2̄}		{2.90
2 1 1	2.88	2.88
0 2 0	2.85	2.85
0 1 3	2.74	2.74
1 2 0	2.65	2.64
2 1 2	2.54	2.54
1 2 1	2.52	2.52
{2 0 3}	2.424	{2.423
{2 0 3̄}		{2.423
{3 0 1}	2.340	{2.338
{3 0 1̄}		{2.338
{2 1 3̄}	2.275	{2.277
{1 2 2}		{2.270
2 2 0	2.240	2.241
1 1 4̄	2.202	2.206
{2 2 1}	2.154	{2.157
{3 1 1}		{2.150
1 1 4	2.096	2.098
2 2 2̄	2.084	2.085
{2 0 4}	2.027	{2.028
{2 0 4̄}		{2.028
{1 2 3}	1.992	{1.993
{2 2 2}		{1.993
{0 0 5}	1.965	{1.960
{0 0 5̄}		{1.960
{1 0 5}	1.890	{1.892
{1 0 5̄}		{1.892
3 2 0	1.840	1.841
1 3 1̄	1.834	1.834
4 0 0	1.806	1.806
3 2 2	1.700	1.696
2 3 1̄	1.677	1.679

orthorhombique o, puis d'une variété hexagonale h, dont les paramètres sont les suivants:

$$\text{NaSrVO}_4 \text{ o } \begin{cases} a = 7.32 \pm 0.05 \text{ \AA} \\ b = 5.73 \pm 0.05 \text{ \AA} \\ c = 10.00 \pm 0.05 \text{ \AA} \end{cases} \quad (650^\circ\text{C})$$

$$\text{NaSrVO}_4 \text{ h } \begin{cases} a = 5.71 \pm 0.05 \text{ \AA} \\ c = 7.62 \pm 0.05 \text{ \AA} \end{cases} \quad (840^\circ\text{C})$$

Malgré des trempes très énergiques aucune des deux variétés o ou h n'a pu être stabilisée à température ordinaire.

La variété m de basse température est isotype de Ca₂SiO₄ β, dont la structure a été déterminée par C. M. Midgley (3), puis affinée par D. W. J. Cruickshank (4): les règles d'existence du groupe d'espace P2₁/n 11: (h00) h = 2n et (0kl) k + l = 2n sont respectées sauf pour une raie très faible d'indices 005 qui correspond vraisemblablement à l'existence d'un ordre entre sodium et strontium parallèlement à l'axe c.

La structure de type Ca₂SiO₄ β, qui correspond à une déformation du type structural K₂SO₄ β, peut être décrite comme constituée de deux sortes de files d'atomes se développant dans le plan xOz parallèlement à l'axe Ox (Fig. 2).

La première que nous appellerons A comporte une succession régulière de groupements VO₄ et d'atomes de sodium et strontium, la deuxième appelée B est exclusivement formée de cations. Le long du plan à la cote y = 1/4 la séquence est AAB, à la cote y = 3/4 elle devient BAA.

Dans Ca₂SiO₄ β les atomes de calcium occupent deux types de sites: ceux qui se situent sur les files A (Ca I) ont une coordination 6 très déformée, ceux qui occupent les files B (Ca II) ont 8 plus proches voisins. En l'absence de tout calcul d'intensité par suite de phénomènes d'orientation préférentielle, il est difficile de conclure quant à la répartition des atomes de sodium ou de strontium dans ces deux types de sites. On peut toutefois faire deux remarques:

(1) le type structural Ca₂SiO₄ β ne se rencontre que pour les composés suivants: Ca₂SiO₄ β, Sr₂SiO₄ β, Eu₂SiO₄ β, Ba₂TiO₄, et Na₂BeF₄ β. Si on se réfère à la taille respective des ions mis en jeu les atomes de strontium

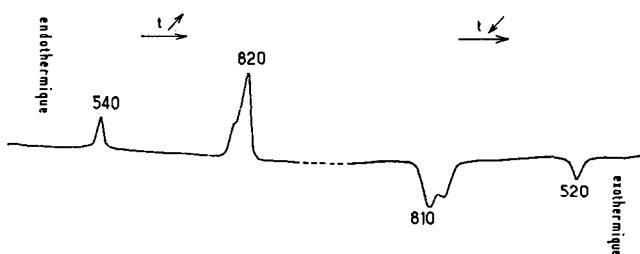


FIG. 1. Etude par A.T.D. de NaSrVO_{4m}.

aussi bien que de sodium sont susceptibles d'occuper les deux types de sites.

(2) la raie de surstructure (005) observée pour NaSrVO_{4 m} implique une répartition où chacun des deux éléments peut occuper indifféremment les deux types de sites.

II. Etude de la Transition Monoclinique-Orthorhombique

L'existence d'un pic très net à l'analyse thermique différentielle à 530°C implique pour le passage de la forme monoclinique à la forme orthorhombique une température de transformation bien déterminée. L'indexation du spectre Debye-Scherrer (Tableau II) de NaSrVO_{4 o} respecte les règles d'existence du groupe d'espace *Pnma* (*0kl*) *k + 1 = 2n*, (*hk0*) *h = 2n* auquel appartient le type K₂SO₄β: les files A et B observées pour la phase m apparaissent à nouveau, mais on constate une légère rotation des tétraèdres VO₄ (Fig. 3). On assiste alors à une transformation "distorsive" (ou "non reconstructive" au sens de M. Buerger) (5).

TABLEAU II
NaSrVO_{4o}

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)
{1 0 2}	4.12	{4.13
{1 1 1}		{4.12
{2 0 2}	2.96	{2.95
{2 1 1}		{2.95
0 1 3	2.89	2.88
2 0 3	2.466	2.465
3 0 1	2.372	2.372
{3 1 1}	2.189	{2.192
{1 1 4}		{2.187
1 2 3	2.092	2.084
2 0 4	2.067	2.065
1 0 5	1.930	1.929
0 3 1	1.877	1.878
4 0 0	1.831	1.831
3 2 1	1.826	1.827

Au refroidissement la courbe d'analyse thermique différentielle montre que la transition o→m s'effectue très rapidement; on se trouve alors exactement dans le cas prévu par cet auteur, la variété "ouverte" o donnant

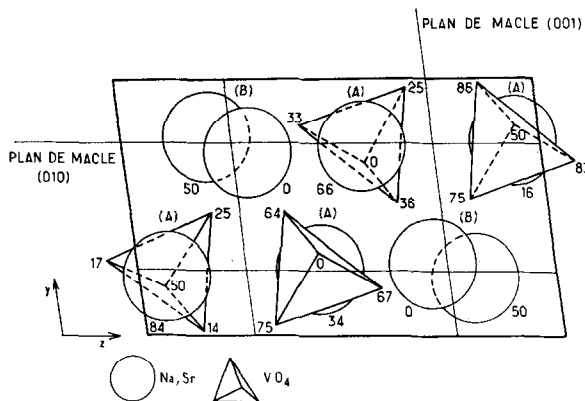


FIG. 2. Structure de NaSrVO_{4m}.

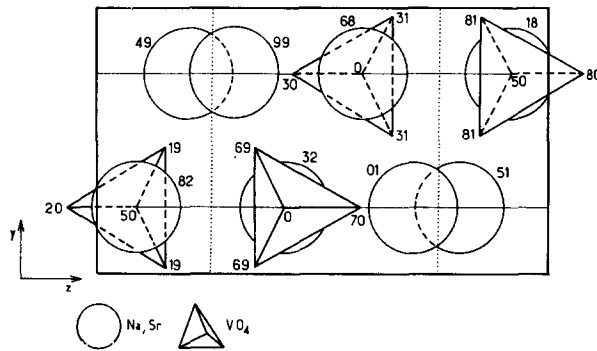


FIG. 3. Structure de NaSrVO₄o.

naissance à une variété m et à son image m' qui sont des formes "reserrées". m et m' se déduisent par réflexions des plans de macles possibles (polysynthetic twinning) (Fig. 4). Ceux-ci, parallèles aux plans (010) et (001) se situent respectivement au niveau du miroir et du plan de glissement simple de la variété orthorhombique. De telles macles ont été observées en particulier pour Ca₂SiO₄ β et Eu₂SiO₄ β.

III. Etude de la Transformation Orthorhombique-Hexagonale

La variété orthorhombique de NaSrVO₄ se transforme réversiblement à 810°C en une variété hexagonale h.

On peut remarquer que les paramètres des variétés orthorhombique et hexagonale sont liés par les relations:

$$a_o \simeq c_h,$$

$$b_o \simeq a_h.$$

La transformation orthorhombique-hexagonale entraîne un alignement des atomes situés dans les files A et B.

Etudiant la transformation analogue Ca₂SiO₄ α' → Ca₂SiO₄ α, W. Eysel et T. Hahn avaient fait remarquer que deux types d'arrangement étaient possibles pour la variété hexagonale: l'un, représenté à la Fig. 5, correspond à la symétrie P3̄m1 (type aphtitalite KNaSO₄), l'autre, donné à la fig. 6, correspond à la symétrie P6₃mc (type KLiSO₄) dérivé de la glasérite (6). La principale différence entre ces deux hypothèses réside dans l'orientation des tétraèdres VO₄. Dans le premier cas ceux-ci sont orientés parallèlement à l'axe c de manière opposée, dans le second cas ils sont orientés dans le même sens.

Le faible nombre de raies obtenues pour la variété hexagonale ne permet pas de conclure (Tableau III). Cependant on peut remarquer que le rapport c/b de la forme orthorhombique

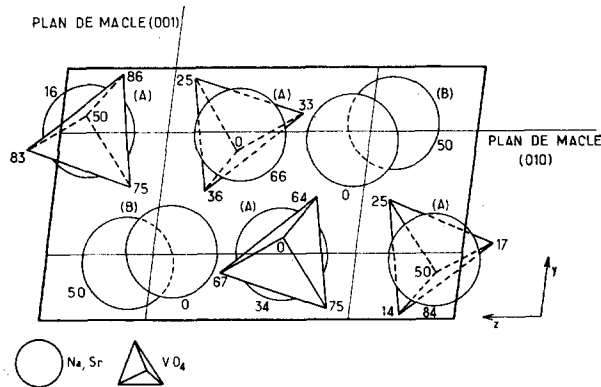


FIG. 4. Structure de NaSrVO₄m'.

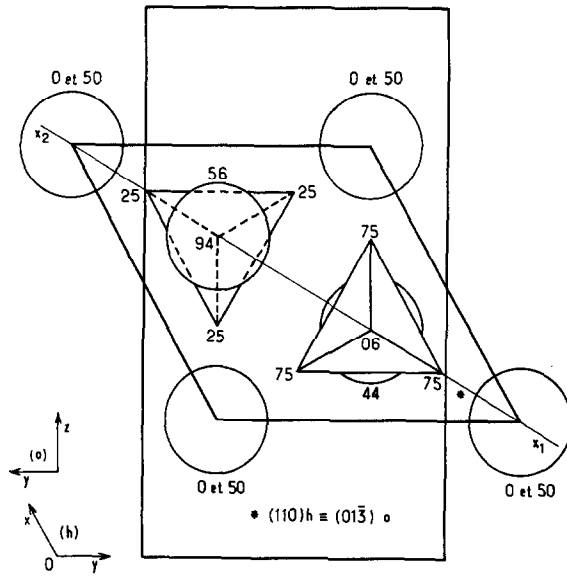


FIG. 5. $P\bar{3}m1$ (type aphantite).

($c/b \neq 1.745$) diffère peu de $\text{tg } 60^\circ = 1.732$. Cette remarque implique que les plans (013) de la forme orthorhombique ont pratiquement la même direction que les plans (110) de la forme hexagonale. Nous avons comparé à la Fig. 7 la projection des files A et B sur le plan (013) de la forme orthorhombique avec la projection sur le plan (110) des deux arrange-

ments possibles de la forme hexagonale. On constate que le type aphantite est le plus vraisemblable, puisque les tétraèdres gardent une même orientation lors de la transformation. Ce point de vue est corroboré par le fait que la transformation $\text{NaSrVO}_4 \text{ h} \rightarrow \text{NaSrVO}_4 \text{ o}$ est réversible, ce qui ne serait pas le cas si la variété hexagonale était dérivée du

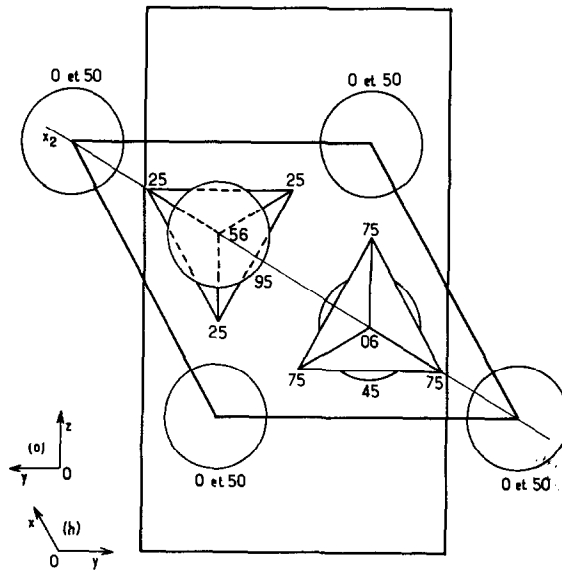


FIG. 6. $P6_3mc$ (type dérivé de la glaserite).

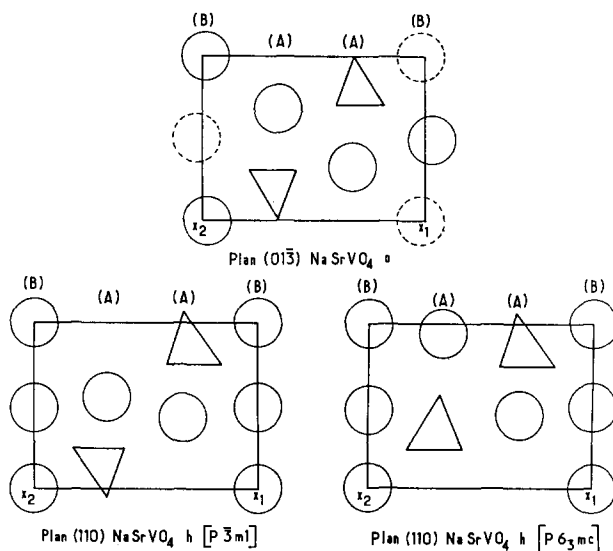
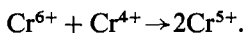


FIG. 7. Plan (110) NaSrVO₄h[P3m1]; Plan (110) NaSrVO₄h[P6₃mc].

type glaserite, le passage de l'une à l'autre structure nécessitant le retournement d'un tétraèdre sur deux (Fig. 7). La transformation NaSrVO₄ o \rightleftharpoons NaSrVO₄ h caractérise donc également de simples déplacements atomiques sans modification appréciable de liaisons.

IV. Preparation et Etude de la Phase NaSrCrO₄

NaSrCrO₄ a été préparé par action de Na₂CrO₄ sur Sr₂CrO₄, réaction qui met en jeu le mécanisme d'oxydo-réduction



Les produits de départ sont broyés en boîte ultra-sèche, puis introduits dans un tube scellé d'or lui-même placé dans un tube de vycor scellé sous vide.

La réaction: Na₂CrO₄ + Sr₂CrO₄ \rightarrow 2NaSrCrO₄ est terminée après deux traitements thermiques de 15 h à 600°C et de 48 h à 650°C entrecoupés d'un broyage.

NaSrCrO₄ est un produit vert-foncé très hygroscopique. Il est isotype de NaSrVO₄ m, résultat qui implique une coordinence tétraédrique du chrome. Ses paramètres sont les suivants: $a = 7.17 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $b = 5.66 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $c = 9.78 \pm 0.03 \text{ \AA}$; $\alpha = 94^\circ 48'$.

Le degré d'oxydation +V du chrome a été vérifié par mesure de susceptibilité magnétique de 4 à 300°K. La courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ caractérise une loi de Curie. La constante de Curie molaire correspond à un moment effectif de $1.71 \mu_B$ (valeur théorique pour la seule contribution de spin: $1.73 \mu_B$).

NaSrCrO₄ se décomposant en Na₃CrO₄ et Sr₃(CrO₄)₂ à 850°C, une analyse thermique différentielle effectuée jusqu'à 840°C nous a permis d'observer une transformation réversible à 530°C, elle correspond certainement au passage de la variété monoclinique à une variété orthorhombique. Mais l'extrême hygroscopicité des échantillons ne nous a pas permis d'en confirmer l'existence par diffraction X à haute température.

Nous avons donc pu mettre en évidence

TABLEAU III
NaSrVO₄h

hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$
1 0 1	4.13	4.15
0 1 2	3.02	3.02
1 1 0	2.85	2.85
2 0 2	2.074	2.074

trois variétés allotropiques pour l'orthovanadate double de sodium et de strontium NaSrVO₄ et deux variétés pour le composé homologue du chrome. L'évolution structurale observée correspond effectivement à un accroissement de symétrie lorsque la température augmente. Elle est analogue ainsi à celle observée dans le cas de l'orthosilicate de calcium Ca₂SiO₄ β (6). La transformation monoclinique-orthorhombique de NaSrVO₄ constitue une illustration des théories de M. Buerger.

Bibliographie

1. G. LE FLEM ET R. OLAZCUAGA, *Bull. Soc. Chim Fr.* 7, 2769 (1968).
2. N. ARIGUIB-KBIR ET H. GUERIN, *C.R. Acad. Sci.* 276, Série C, 767 (1973).
3. C. M. MIDGLEY, *Acta Cryst.* 5, 307 (1952).
4. D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.* 17, 685 (1964).
5. M. BUERGER, in "Phase Transitions in Solids" (R. Smoluchowski, J. E. Mayer, et W. A. Weyl, Eds.), p. 183, New York (1951).
6. W. EYSEL ET T. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 131, 322 (1970).