

Etude à Haute Pression des Tétramétaphosphates du Type $M_2P_4O_{12}$ ($M = Ni, Mg, Cu, Co, Fe, Mn, Cd$). Données Cristallographiques sur tous les Composés $M_2P_4O_{12}$

M. BAGIEU-BEUCHER, M. GONDRAND, ET M. PERROUX

Laboratoire des Rayons X, C.N.R.S., B.P. No. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France

Received July 17, 1976

$Fe_2P_4O_{12}$ has been prepared and identified as an isotype of the other $M_2^{II}P_4O_{12}$ tetrametaphosphates ($M^{II} = Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd$). Its monoclinic unit cell:

$$a = 11.952, b = 8.359, c = 9.932 \text{ \AA}$$

$$\beta = 118^\circ 76'$$

contains 4 formula units. The space group is $C2/c$. For tetrametaphosphates with $M^{II} = Ni, Mg, Cu, Co,$ and Mn we found a new denser phase induced at 80 kbar and $1000^\circ C$. In the case of $Fe_2P_4O_{12}$ the unit cell of this new form is

$$a = 9.777, b = 8.994, c = 4.968 \text{ \AA}$$

$$\beta = 107^\circ 22'$$

with $Z = 2$ and two possible space groups Cc or $C2/c$. This dense phase exists at ordinary pressure for the zinc salt.

Introduction

L'isotypie probable des tétramétaphosphates de métaux bivalents $M_2P_4O_{12}$ avec $M = Ni, Mg, Cu, Co, Zn, Mn$ (1) et Cd (2) a déjà été signalée. Ce caractère a été confirmé par la détermination de deux structures: celle du phosphate de cuivre $Cu_2P_4O_{12}$ (3) et celle du phosphate de magnésium $Mg_2P_4O_{12}$ (4). Le tétramétaphosphate de fer $Fe_2P_4O_{12}$ a été signalé par E. Thilo (5), mais aucune étude cristallographique de ce composé n'a été réalisée. Dans la suite de cet article, nous désignerons par $M_2P_4O_{12}$ I, la phase présentée précédemment. Une deuxième phase du tétramétaphosphate de zinc a été identifiée (1) que nous désignerons par $Zn_2P_4O_{12}$ II: le volume moléculaire V de la phase II est légèrement inférieur à celui de la phase I ($\Delta V: V \sim 4\%$); l'existence de la phase II pour les autres composés de la série est prévisible et sa formation doit être favorisée à haute pression. Cette hypothèse a été confirmée pour $Ni_2P_4O_{12}$ (6).

Nous rapportons ici, les données cristallographiques relatives à $Fe_2P_4O_{12}$ I et celles des composés $M_2P_4O_{12}$ synthétisés sous la forme II à haute pression.

Etude de $Fe_2P_4O_{12}$ I

La méthode de préparation est celle indiquée par E. Thilo (5). Elle est effectuée à 400° en atmosphère inerte pour éviter l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Les cristaux obtenus ont l'allure de prismes allongés à section carrée, les plus gros ayant pour dimensions $0.1 \times 0.1 \times 0.5 \text{ mm}^3$.

L'examen des diagrammes de rayons X montre que ces cristaux sont bien des tétramétaphosphates isotopes de la série I étudiée. Les caractéristiques cristallines de la maille élémentaire ont été déterminées à partir de données mesurées sur Chambre de Guinier à la longueur d'onde du fer. L'étalon interne utilisé est Si. Les paramètres affinés peuvent

TABLEAU I
PARAMÈTRES CRISTALLINS DES TÉTRAMÉTAPHOSPHATES DU TYPE $M_2P_4O_{12}$ I ET II

r (Å) M^{2+}	$M_2P_4O_{12}$		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V_r (Å ³)	$\Delta V/V$ (%)
0.69	$Ni_2P_4O_{12}$	I	11.648	8.241	9.857	118.46	208.0	4.7
		II	9.609	8.743	4.980	108.26	198.5	
0.72	$Mg_2P_4O_{12}$	I	11.771	8.287	9.949	118.87	212.5	5.1
		II	9.661	8.835	4.977	108.02	202.0	
0.73	$Cu_2P_4O_{12}$	I	12.562	8.088	9.574	118.58	213.6	4.9
		II	9.820	8.899	4.491	109.69	203.3	
0.735	$Co_2P_4O_{12}$	I	11.815	8.310	9.939	118.68	214.0	4.7
		II	9.730	8.872	4.978	108.15	204.1	
0.75	$Zn_2P_4O_{12}$	I	11.781	8.302	9.927	118.81	212.7	3.9
		II	9.758	8.898	4.968	108.49	204.6	
0.78	$Fe_2P_4O_{12}$	I	11.952	8.359	9.932	118.76	217.5	4.2
		II	9.777	8.994	4.968	107.22	208.6	
0.83	$Mn_2P_4O_{12}$	I	12.084	8.471	10.171	119.29	227.0	5.1
		II	9.943	9.144	4.968	107.23	215.7	
0.95	$Cd_2P_4O_{12}$	I	12.319	8.631	10.382	119.33	240.6	

TABLEAU II
DÉPOUILLEMENT D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION (λ Cu) DE $Fe_2P_4O_{12}$ I

hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}^a	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
110	6.55	6.53	3	221	2.794	2.795	2	33 $\bar{2}$	—	2.235	10
11 $\bar{1}$	6.20	6.19	39	202	—	2.759	—	51 $\bar{1}$	—	2.222	
200	5.26	5.24	4	130	2.692	2.693	2	51 $\bar{3}$	2.221	2.222	
20 $\bar{2}$	4.61	4.61	27	13 $\bar{1}$	—	2.667	4	420	—	2.220	
111				311	2.661	2.662		330	—	—	
002	—	4.35	39	400	2.616	2.620	24	004	2.178	2.178	5
11 $\bar{2}$	4.27	4.26		22 $\bar{3}$	—	2.590		—	132	2.172	
020	—	4.18		131	2.488	2.487	6	312	—	2.170	
021	3.77	3.77	4	20 $\bar{4}$	—	2.476		—	—	—	
31 $\bar{1}$	3.58	3.58	22	13 $\bar{2}$	2.429	2.428	17	22 $\bar{4}$	2.130	2.130	2
31 $\bar{2}$	3.416	3.415	28	42 $\bar{2}$	2.416	2.416		—	133	2.108	2.108
22 $\bar{1}$				3.414	113	2.398	2.399	—	—	040	2.089
220	3.27	3.27	15	42 $\bar{1}$	2.397	—	8	33 $\bar{3}$	2.067	2.065	1
310	3.22	3.22	35	023	2.383	2.384		—	510	—	2.033
112	—	3.21		31 $\bar{4}$	—	2.352	—	—	51 $\bar{4}$	2.032	2.032
22 $\bar{2}$	3.10	3.10	1	40 $\bar{4}$	2.304	2.306	3	041	—	2.032	
022	3.01	3.01	100	222	—	2.303		3	42 $\bar{4}$	—	2.019
113				3.01	51 $\bar{2}$	—	2.298		—	—	60 $\bar{2}$
40 $\bar{2}$	—	2.960	—	11 $\bar{4}$	2.280	2.280	8	331	1.979	1.978	5
31 $\bar{3}$	2.886	2.886	20	33 $\bar{1}$	—	2.280		—	24 $\bar{1}$	1.969	
				42 $\bar{3}$	—	2.264	—	421	—	1.967	

^a Les intensités observées sont les hauteurs des pics audessus du fond continu.

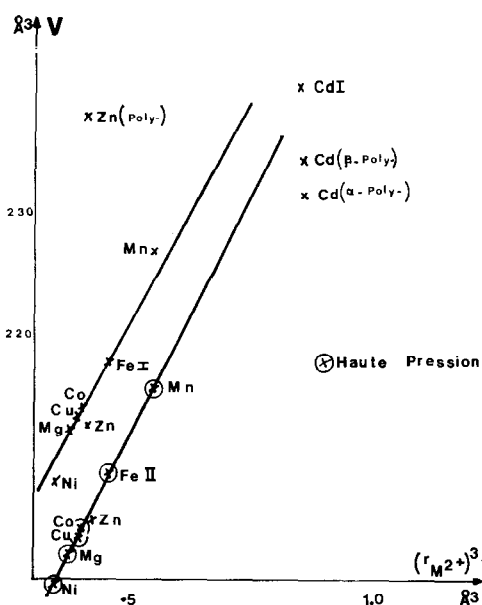


FIG. 1. Volumes moléculaires des tétramétaphosphates et des polyphosphates des métaux bivalents ($M^{2+} = Ni, Mg, Cu, Co, Zn, Fe, Mn, Cd$). Les phases obtenues sans pression sont indiquées par des croix simples \times , celles obtenues sous pression par des crois cerclées \otimes .

être comparés avec ceux de toute la série dans le Tableau récapitulatif I. Les écarts standard sont de l'ordre de: $\Delta a = 0.01 \text{ \AA}$, $\Delta b = 0.006 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.008 \text{ \AA}$, $\Delta \beta = 0^\circ.02$.

Dans le Tableau II est consigné le dépouillement d'un diagramme de diffraction de $Fe_2P_4O_{12}$ I. Nous rappelons au sujet de la structure de la phase $M_2P_4O_{12}$ I que les quatre unités formulaires ($M_2P_4O_{12}$) de la maille obéissent au groupe d'espace monoclinique $C2/c$. Les anions cycliques $(P_4O_{12})^{4-}$ se répartissent autour des centres de symétrie dans des plans parallèles à la direction diagonale ($\mathbf{a} + \mathbf{c}$). Les plans d'anions sont reliés entre eux par les sites octaédriques des cations M^{2+} , qui s'enchaînent par leurs arêtes le long de la même direction. La structure cristalline de la phase II n'est pas encore connue, cependant, il est probable, vu les dimensions de la maille élémentaire (cf. Tableau I) qu'elle contienne, elle aussi, des cycles anioniques $(P_4O_{12})^{4-}$.

Etude a Haute Pression des Tetrametaphosphates du Type $M_2P_4O_{12}$

Conditions experimentales

La synthèse de la phase $M_2P_4O_{12}$ II est effectuée par frittage à haute pression de la phase $M_2P_4O_{12}$ I dans un appareil de type Belt précédemment décrit (7). L'échantillon, d'environ 50 mm^3 préalablement séché à l'étuve, est placé à l'intérieur d'un container en platine assurant une parfaite étanchéité. Puis, il est porté à haute pression ($\sim 80 \text{ kbar}$) et haute température ($\sim 1000^\circ\text{C}$),¹ enfin il est trempé par arrêt brusque du courant de chauffage avant d'être soumis à nouveau à la pression ordinaire.

L'analyse des produits formés a été faite à la pression ambiante par rayons X, comme pour le composé $Fe_2P_4O_{12}$ I.

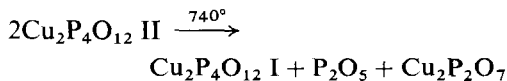
Resultats experimentaux

L'examen des diagrammes obtenus par rayons X montre que la transformation phase I \rightarrow phase II est totale pour $M_2P_4O_{12}$ avec ($M = Ni, Mg, Cu, Co, Mn$) par contre, $Cd_2P_4O_{12}$ I ne s'est pas transformé en $Cd_2P_4O_{12}$ II.

Le Tableau I rassemble les paramètres cristallins des composés $M_2P_4O_{12}$ II. L'augmentation de compacité entre la phase I et la phase II est évaluée à 5%. Le Tableau III donne, à titre d'exemple, le dépouillement de $Fe_2P_4O_{12}$ II. Les courbes de la figure représentent la variation du volume moléculaire en fonction du cube du rayon ionique effectif (8) de l'ion M^{2+} pour les deux phases de $M_2P_4O_{12}$.

Stabilité

L'analyse thermique différentielle effectuée sur $Cu_2P_4O_{12}$ a permis de déceler un accident thermique à la température de 740°C qui correspond à la transformation:



¹ $Cu_2P_4O_{12}$ I pressé à 40 kbar et 1000°C ne se transforme pas en la phase II.

TABLEAU III
INDEXATION DES RAIES DE DIFFRACTION (λ Fe) DE $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ II

hkl	d_{obs}	d_{cal}	$I_{\text{obs}}^{a,b}$	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
110	6.49	6.48	F	33 $\bar{1}$	2.136	2.138	F	421	1.739	1.739	f
200	4.67	4.67	m	222				51 $\bar{2}$	—	1.707	—
020	4.50	4.50	F	42 $\bar{1}$	2.114	2.113	f	15 $\bar{1}$	1.687	1.686	f
11 $\bar{1}$	4.27	4.27	F	022	—	2.099	—	24 $\bar{2}$	—	1.649	—
111	3.50	3.50	F	112	2.093	2.094	F	44 $\bar{1}$	1.638	1.639	f
021	3.27	3.26	m	420	—	2.072	—	312			
220	3.24	3.24	f	041	2.032	2.032	m	042	1.632	1.632	F
22 $\bar{1}$	2.975	2.975	FF	240	2.025	2.026	f	53 $\bar{1}$			
310	2.940	2.942	F	40 $\bar{2}$	1.983	1.983	m	151	—	1.626	—
31 $\bar{1}$	—	2.888	—	24 $\bar{1}$	1.955	1.956	m	440	1.620	1.619	F
130	2.856	2.854	m	13 $\bar{2}$	1.911	1.912	ff	11 $\bar{3}$	1.616	1.615	ff
13 $\bar{1}$	2.551	2.550	m	51 $\bar{1}$	1.901	1.901	m	31 $\bar{3}$	—	1.591	f
221	2.451	2.451	F	202				1.900			
20 $\bar{2}$	2.426	2.425	f	331	1.829	1.829	m	530	—	1.585	—
11 $\bar{2}$	2.392	2.392	f	510				1.829	511	1.561	1.561
002	2.372	2.373	F	42 $\bar{2}$	1.815	1.815	f	350	1.557	1.557	f
131	—	2.354	—	33 $\bar{2}$	1.791	1.790	m	600			
400	—	2.335	—	241	1.783	1.782	f	22 $\bar{3}$	1.553	1.553	F
040	2.248	2.248	ff	150	1.767	1.766	m	35 $\bar{1}$	—	1.549	—
311	—	2.236	—	222	1.749	1.750	ff	62 $\bar{1}$	1.531	1.531	ff
31 $\bar{2}$	—	2.167	—	132				1.749	60 $\bar{2}$	1.524	1.525
330	2.160	2.159	ff								

^a Les intensités sont évaluées visuellement.

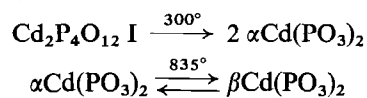
^b FF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; ff, très faible.

Cas des Sels de Zinc et de Cadmium

Dans les cas particuliers des phosphates de zinc et de cadmium, l'anion peut se présenter sous forme de chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$ ce qui conduit à la formation de polyphosphates $M(\text{PO}_3)_2$. Les caractéristiques cristallographiques des composés $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ sont rassemblées dans le Tableau IV.

Il existe deux variétés de polyphosphate de cadmium: $\alpha\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ (9) et $\beta\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ (10).

A la pression ordinaire, le comportement thermique du phosphate de cadmium est le suivant:



L'échantillon du phosphate de cadmium soumis à 80 kbar, 1000° était un mélange de $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ I et de $\alpha\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$, qui s'est conservé après l'expérience. Le polyphosphate

TABLEAU IV
CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES POLYPHOSPHATES DE ZINC ET DE CADMIUM

$M(\text{PO}_3)_2$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V_M (Å ³)	G.E.
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	7.644	7.618	16.355	92.23	119.0	Cc, C2/c
$\alpha - \text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	9.607	13.70	7.038	—	115.8	Pbca
$\beta - \text{Cd}(\text{PO}_3)_2$	7.428	7.360	8.577	—	117.2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

de zinc $Zn(PO_3)_2$ a été identifié récemment par E. Schultz (11). La structure cristalline de ce sel n'a pas encore été déterminée, cependant des mesures par infra-rouge et des considérations cristallo-chimiques laissent prévoir la coordinence IV de Zn (11). A la pression ordinaire et à 745°, les deux phases $Zn_2P_4O_{12}$ (I et II) se transforment en polyphosphate $Zn(PO_3)_2$. A la pression de 20 Kb et à 400°, le polyphosphate se transforme en tétramétaphosphate II. Ce changement de phase est accompagné d'une augmentation de compacité de 15% (Cf. tableaux III et IV), qui peut être expliquée par le changement de coordinence du cation. Cette hypothèse sera confirmée par la résolution des deux structures.

Conclusion

La phase II des tétramétaphosphates de tous les éléments de la première série de transition a été synthétisée à haute pression alors que seul, le sel de zinc avait pu être obtenu sous cette phase dans les conditions normales de préparation. Une pression très forte est nécessaire pour réaliser la transformation I \rightarrow II puisque $Cu_2P_4O_{12}$ I pressé, sous 40 Kb à 1000° ne change pas de structure.

Cette phase II, stable dans les conditions normales jusqu'à 740°, ne peut donc pas être considérée comme une phase "haute pression". Le rôle de la pression est d'induire cette phase.

References

1. M. BEUCHER ET J. C. GRENIER, *Mater. Res. Bull.* **3**, 643 (1968).
2. M. LAÜGT, A. DURIF, ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 383 (1973).
3. M. LAÜGT, J. C. GUITEL, I. TORDJMAN, ET G. BASSI, *Acta Cryst.* **B28**, 201 (1972).
4. A. G. NORD ET K. B. LINDBERG, *Acta Chem. Scand.* **A29**, 1 (1975).
5. E. THILO ET I. GRUNZE, *Zeit. Anorg. Allg. Chemie.* **290**, 209 (1957).
6. M. GONDRAND, A. COLLOMB, J. C. JOUBERT, ET R. D. SHANNON, *J. Solid State Chem.* **11**, 1 (1974).
7. J. CHENAVAS, Thèse d'Etat, Grenoble, 1973.
8. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
9. M. BAGIEU-BEUCHER, J. C. GUITEL, I. TORDJMAN, ET A. DURIF, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **97**, 481 (1974).
10. M. LAÜGT, M. BAGIEU-BEUCHER, ET J. C. GRENIER, *C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C* **275**, 1283 (1972).
11. E. SCHULTZ, Thèse, Kiel, 1974.