

## Preparation et étude d'un oxyphosphate $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$

M. BOUCHDOUG, A. COURTOIS,\* R. GERARDIN, J. STEINMETZ, ET C. GLEITZER

*Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au CNRS N° 158, Service de Chimie Minérale, et \*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 162, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France*

Received August 13, 1981; in final form November 30, 1981

Ce composé est obtenu de différentes manières, à 900°C, à partir des constituants du système Fe–P–O en ajustant la pression d'oxygène, ou à partir de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  en tube scellé sous vide. Il cristallise dans ces dernières conditions en présence d'une trace de  $\text{FeCl}_2$ . La maille est monoclinique  $a = 6,564(1)$ ;  $b = 11,271(2)$ ;  $c = 9,383(2)$  Å;  $\beta = 103,95(2)^\circ$ , avec  $Z = 4$ , groupe  $P2_1/c$ . La structure est déterminée par l'emploi conjugué des méthodes directes et des synthèses de Fourier, et affinée jusqu'à  $R = 0,033$ . Les tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont isolés; le fer occupe 4 sites cristallographiques: 3 sont des octaèdres plus ou moins déformés, le quatrième est une bipyramide trigonale. Le caractère oxyphosphate est confirmé par la présence de certains atomes d'oxygène liés uniquement au fer, avec d'ailleurs un faible potentiel de site. Ce composé est paramagnétique au-dessus de 90°K. Son spectre Mössbauer présente quatre doublets, en bon accord avec la structure; pour identifier celui qui correspond au site hexaédrique, la phase  $\text{Fe}_3\text{Zn}(\text{PO}_4)_2\text{O}$  a été préparée, mais son spectre Mössbauer, malgré l'affinité du zinc pour la coordinence V, montre que deux sites sont altérés ce qui ne permet pas de trancher.

This compound is obtained in several ways, at 900°C, from the components of the Fe–P–O system when the oxygen pressure is made suitable, or from  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  in a sealed tube under vacuum. It crystallizes under these latter conditions with a trace of  $\text{FeCl}_2$ . The cell is monoclinic;  $a = 6.564(1)$ ,  $b = 11.271(2)$ ,  $c = 9.383(2)$  Å,  $\beta = 103.95(2)^\circ$ , with  $Z = 4$ , group  $P2_1/c$ . The structure is determined thanks to the use of a direct method and Fourier synthesis and is refined to  $R = 0.033$ . The  $\text{PO}_4$  tetrahedra are isolated; the iron fills four crystallographic sites: three are more or less distorted octahedra, the fourth is a trigonal bipyramid. The oxyphosphate character is ascertained by the presence of some oxygen atoms connected to iron only, with, moreover, a low site potential. This compound is paramagnetic above 90°K. Its Mössbauer spectrum exhibits four doublets in good agreement with the structure; in order to identify which one corresponds to the hexahedral site, the phase  $\text{Fe}_3\text{Zn}(\text{PO}_4)_2\text{O}$  has been prepared, but its Mössbauer spectrum, in spite of the zinc affinity for the V coordination, shows that two sites are modified, which does not allow conclusions to be made.

### I. Introduction

Dans les phosphates, les composés les moins riches en phosphore sont les orthophosphates, tels que  $M_3(\text{PO}_4)_2$  pour les cations bivalents (I). Nous avons cependant étudié récemment un oxyphosphate de fer

trivalent,  $\text{Fe}_3\text{PO}_7(2)$ , dans lequel certains atomes d'oxygène ne sont pas liés au phosphore, et nous montrons ci-dessous l'existence et quelques propriétés d'un oxyphosphate de fer divalent  $\text{Fe}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , ou plutôt  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  puisqu'il ne s'agit pas d'un phosphate mais d'un oxyde mixte, suivant

en cela l'écriture adoptée pour le seul cas similaire à notre connaissance  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  (3).

Rappelons que dans le système  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ , le phosphate le plus basique connu jusqu'ici était  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  (4) et que Rudneva a détecté dans des scories phosphatées un composé  $(\text{Fe}, \text{Mn})_4\text{P}_2\text{O}_9$  (5).

## II. Préparation et cristallisation

$\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  peut être obtenu à  $900^\circ\text{C}$ , par réduction ménagée d'un mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FePO}_4$  ou  $\text{Fe}_3\text{PO}_7-\text{FePO}_4$  de composition convenable, à l'aide de mélanges gazeux oxydo-réducteurs  $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Cependant il est très difficile, dans ces conditions, de l'obtenir pur, vraisemblablement parce que son domaine de stabilité, dans la gamme des pressions d'oxygène est étroit.

La meilleure méthode pour le préparer est la synthèse en tube de silice scellé sous vide et porté quelques heures à  $900^\circ\text{C}$ . Le mélange réactionnel  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  (lui-même préparé par réduction ménagée de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FePO}_4$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fe est placé dans un contenant en argent à l'intérieur de l'ampoule de silice. Pour obtenir des monocristaux il suffit d'appliquer un traitement similaire à la poudre, en présence d'une petite quantité de  $\text{FeCl}_2$ , pendant 8 jours à  $900^\circ\text{C}$ .

La poudre est grise, les cristaux transparents et légèrement rosés. La mesure, à la microsonde électronique, du rapport Fe/P, a permis de vérifier qu'il est de  $2 \pm 0,05$ .

La suite du travail nous a amené à préparer  $\text{Fe}_3\text{Zn}(\text{PO}_4)_2\text{O}$ . Il a été obtenu à l'état de poudre par action de ZnO sur  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  suivant des conditions opératoires analogues à celles de la préparation de  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ .

## III. Structure cristalline

Le monocristal étudié était délimité par des facettes se correspondant par une symétrie monoclinique holoèdre. Ses dimen-

sions étaient comprises entre 0,04 et 0,08 mm, l'aplatissement se faisant suivant l'axe binaire.

### (a) Groupe spatial et paramètres cristallins

La détermination du groupe spatial a été réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg (radiation  $K\alpha$  du cobalt) sur un monocristal avec l'axe de rotation  $\bar{a}$ : les conditions de présence des réflexions ( $h0l$ ,  $l = 2n$  et  $0k0$ ,  $k = 2n$ ) conduisent au groupe spatial  $P2_1/c$  ( $n^\circ 14$ ).

Les paramètres ont été déterminés et affinés par méthode de moindres carrés à partir de 23 réflexions mesurées en  $\theta$ ,  $-\theta$  au cours de l'enregistrement du réseau réciproque sur diffractomètre Nonius CAD 4F:  $a = 6,564(1)$ ;  $b = 11,271(2)$ ;  $c = 9,383(2)$  Å;  $\beta = 103,95(2)^\circ$ ;  $V = 673,7$  Å<sup>3</sup>.  $Z = 4$  conduit à  $\rho_{\text{calc}} = 4,23$  g · cm<sup>-3</sup> alors que  $\rho_{\text{mes}} = 4,22$  g · cm<sup>-3</sup>.

Le tableau I donne les valeurs des distances réticulaires et les intensités calculées (6) et observées à partir d'un diffractogramme réalisé sur  $\theta 60$  Instruments SA (radiation  $K\alpha$  du cobalt—monochromateur de quartz).

### (b) Détermination de la structure cristalline

Les 3740 intensités diffractées indépendantes ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 4F avec les conditions suivantes: rayonnement  $K\alpha$  du molybdène isolé par monochromateur en graphite, balayage  $\theta - 2\theta$ , angle de take-off  $2,5^\circ$ , domaine de Bragg  $1-40^\circ$ .

Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ( $\mu R < 0,36$ ).

Les 1672 réflexions satisfaisant au critère statistique  $\sigma(I)/I < 0,33$  ont été retenues pour déterminer et affiner la structure. Celle-ci a été résolue par l'emploi conjugué des méthodes directes (7) et des synthèses de Fourier.

TABLEAU I  
DISTANCES RÉTICULAIRES ET INTENSITÉS OBSERVÉES  
ET CALCULÉES DE Fe<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O

<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>calc</sub>
002	4,548	4,553	f	99
012		4,222		8
120	4,207	4,221	M	137
10 $\bar{2}$		4,216		204
11 $\bar{2}$	3,940	3,949	f	63
121	3,609	3,615	f	62
130	3,229	3,236	f	139
200	3,178	3,185	f	134
210	3,061	3,065	M	256
131		2,938		41
11 $\bar{3}$	2,928	2,935	M	19
013		2,931		597
21 $\bar{2}$	2,860	2,870	F	800
22 $\bar{1}$		2,823		443
040	2,812	2,818	FF	1000
211	2,713	2,720	f	172
12 $\bar{3}$		2,675		8
023	2,672	2,672	M	634
221	2,506	2,510	M	273
23 $\bar{1}$		2,463		21
21 $\bar{3}$	2,454	2,461	ff	21
230	2,421	2,430	ff	64
042	2,390	2,396	f	94
13 $\bar{3}$		2,363		15
033	2,362	2,361	f	66
202		2,357		0
104		2,329		0
23 $\bar{2}$	2,326	2,329	f	86
212		2,307		25
22 $\bar{3}$	2,295	2,302	M	85
123		2,297		126
004	2,272	2,277	ff	53
231	2,244	2,247	ff	78
014	2,288	2,231	f	151
051	2,184	2,188	ff	36
222	2,165	2,174	ff	23
31 $\bar{1}$	2,146	2,148	f	117
150		2,125		31
300	2,124	2,123	f	123
204		2,108		13
15 $\bar{1}$	2,105	2,107	f	80
151	2,033	2,034	ff	69
104		1,997		2
232	1,995	1,996	f	77
32 $\bar{2}$		1,993		89

L'affinement par moindres carrés (8) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et anisotropes conduit au facteur résiduel  $R = 0,033$ . Les facteurs de diffusion atomique de Fe<sup>2+</sup>, P<sup>0</sup> et O<sup>-</sup> sont fournis par International Tables for X-ray Crystallography (1974). Le tableau II donne les valeurs des coordonnées atomiques, des coefficients d'agitation thermique anisotrope, des facteurs d'agitation thermique équivalents et leurs écarts types.

(c) Description

La façon la plus simple de décrire la structure est de considérer l'entourage particulier de l'oxygène O(1) lié aux quatre types d'atome de fer alors que les huit autres oxygènes sont coordonnés à la fois à des atomes de fer et de phosphore. Les atomes de fer sont grossièrement disposés suivant les sommets d'un tétraèdre centré sur O(1) (tableau III).

Le Fig. 1 illustre par une vue stéréoscopique (9) les polyèdres d'oxygène entourant les quatre atomes de fer et leur assemblage autour de l'oxygène O(1): les atomes Fe(1), Fe(2) et Fe(4) sont en coordinence VI, dans des polyèdres assimilables à des octaèdres, mais sans élément de symétrie (groupe C<sub>1</sub>); l'atome Fe(3) est pentacoordiné dans une bipyramide triangulaire, elle aussi très déformée. Par rapport à des sites idéaux O<sub>h</sub> et D<sub>3h</sub>, ces déformations ne sont pas systématiques, donc difficilement expliquables. Les polyèdres entourant les atomes de fer mettent en commun les arêtes suivantes: O(1)-O(4) pour les octaèdres centrés sur Fe(1) et Fe(2), O(1)-O(8) pour les octaèdres Fe(1) et Fe(4). Le tableau IV donne les principales distances interatomiques avec leurs écarts types.

Les entités formées par l'assemblage des quatre polyèdres autour de O(1) sont répétées quatre fois dans la maille élémentaire par les éléments de symétrie du groupe, formant un "ciment" qui lie entre eux les

TABLEAU 2

COORDONNÉES ATOMIQUES ( $\times 10^4$ ), COEFFICIENTS ( $\times 10^4$ ) DU TENSEUR D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE  $T_j = \exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{23}klb^*c^* + 2u_{13}hla^*c^* + 2u_{12}hka^*b^*)]$  ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENTS

	x	y	z	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{23}$	$u_{13}$	$u_{12}$	$B_{eq}$ ( $\text{Å}^2$ )
Fe(1)	8183(1)	3968(1)	4674(1)	61(3)	61(3)	66(3)	1(2)	10(2)	-2(2)	0,50(1)
Fe(2)	4722(1)	3670(1)	1796(1)	64(3)	76(3)	68(3)	-13(2)	7(2)	-14(2)	0,56(1)
Fe(3)	9525(1)	4041(1)	1181(1)	75(3)	89(3)	67(3)	3(3)	19(2)	1(2)	0,60(1)
Fe(4)	7688(1)	6180(1)	2476(1)	72(3)	56(3)	86(3)	-9(2)	19(2)	-4(2)	0,56(1)
P(1)	7605(2)	1294(1)	3159(1)	41(4)	41(4)	46(4)	-3(4)	14(3)	4(3)	0,34(3)
P(2)	2958(2)	3286(1)	4255(2)	49(4)	37(4)	47(4)	-1(4)	17(3)	-1(3)	0,33(3)
O(1)	7514(6)	4413(3)	2327(4)	78(14)	66(13)	88(16)	18(12)	27(12)	2(11)	0,60(7)
O(2)	5398(6)	1691(4)	2429(4)	47(14)	111(15)	86(16)	-4(13)	12(11)	-1(11)	0,65(7)
O(3)	8630(7)	2141(3)	4428(4)	133(16)	54(14)	67(16)	-3(12)	12(13)	-3(12)	0,68(8)
O(4)	4956(6)	3937(4)	4187(4)	83(15)	103(15)	101(16)	-39(13)	47(12)	-19(12)	0,72(7)
O(5)	3274(6)	2023(3)	4858(4)	105(15)	66(14)	63(16)	10(12)	-5(12)	-10(12)	0,65(7)
O(6)	8929(6)	1182(4)	2024(4)	70(14)	144(17)	80(15)	-19(13)	33(12)	-25(12)	0,76(8)
O(7)	1798(6)	3071(3)	2616(4)	72(14)	84(15)	53(15)	-10(11)	18(11)	9(11)	0,55(7)
O(8)	1624(6)	4054(3)	5071(4)	109(15)	67(14)	96(16)	-9(12)	39(12)	10(12)	0,69(7)
O(9)	2300(6)	5077(3)	1033(4)	88(15)	66(13)	76(15)	9(12)	7(12)	8(11)	0,62(7)

Note. L'écart type figure entre parenthèses.

tétraèdres  $\text{PO}_4$  isolés. La Fig. 2 schématise ces polyèdres et indique les liaisons P-O partant des atomes d'oxygène périphériques de l'entité. Les distances phosphore-oxygène varient peu autour de la valeur moyenne 1,543 Å comparable à la valeur 1,536 Å donnée par Corbridge pour la moyenne calculée à partir de 30 phosphates de structure connue (1).

Enfin, on peut remarquer que l'arrangement tridimensionnel des atomes de fer constitue des plans parallèles à (010). Chaque plan contient respectivement les atomes Fe(1), Fe(2), Fe(3) de la base d'un tétraèdre et l'atome Fe(4), sommet d'un té-

traèdre voisin. Ces bases et ces sommets forment respectivement des bandes et des files alternées parallèles à [100]. Ainsi la maille contient quatre plans de fer régulièrement espacés. Les atomes de phosphore s'écartent peu de ces plans.

#### IV. Spectrométrie Mössbauer

Le spectre Mössbauer de  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  enregistré à la température ambiante sur 512 points à l'aide d'un spectromètre à accélération constante doit être résolu avec quatre doublets quadropolaires distincts (Fig. 3a). Cette caractéristique est en ac-

TABLEAU 3

ARRANGEMENT DES ATOMES DE FER AUTOUR DE L'OXYGÈNE O(1): DISTANCES (Å) ET ANGLES ( $^\circ$ )

O(1)-Fe(1):	2.197(4)	Fe(1)-O(1)-Fe(2):	96.1(2)
O(1)-Fe(2):	1.967(4)	Fe(1)-O(1)-Fe(3):	120.5(2)
O(1)-Fe(3):	1.939(4)	Fe(1)-O(1)-Fe(4):	99.4(2)
O(1)-Fe(4):	1.998(4)	Fe(2)-O(1)-Fe(3):	119.0(2)
		Fe(2)-O(1)-Fe(4):	118.4(2)
		Fe(3)-O(1)-Fe(4):	102.7(2)

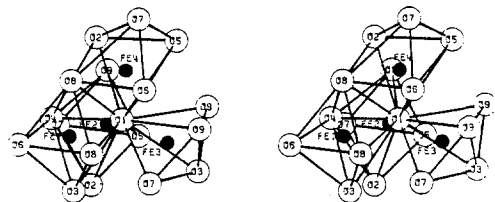


FIG. 1. Polyèdres de coordination des quatre atomes de fer autour de l'atome O(1) en projection stéréoscopique.

cord avec les résultats de l'étude structurale qui révèle quatre types d'atome de fer présents dans les mêmes proportions. Le dépouillement du spectre, qui consiste à coupler les huit raies, peut se faire de plusieurs façons, physiquement plausibles. C'est cette indétermination que nous nous sommes efforcés de lever.

Le spectre à 85°K qui traduit encore un état paramagnétique ne nous est d'aucun secours car il a la même forme qu'à 295°K. En revanche, puisqu'un des types d'atome de fer (Fe(3)) est en coordinence bipyramidale et les autres en coordinences octaédriques déformées, nous avons réalisé la synthèse de Fe<sub>3</sub>Zn(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O pensant que le zinc se substituerait de préférence à ce Fe(3), comme c'est le cas dans (Mg,Me)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> où le zinc a une plus grande affinité que le fer pour les sites de coordinence V (21). Le spectre à 295°K de Fe<sub>3</sub>Zn(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O est représenté à la Fig. 3b. On constate qu'il doit encore être résolu avec quatre doublets

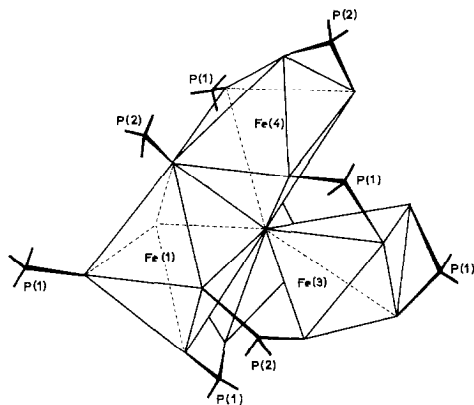


FIG. 2. Polyèdres de coordination des quatre atomes de fer autour de l'atome O(1) et groupements PO<sub>4</sub> qui leur sont liés.

quadrupolaires distincts, signifiant que le zinc se substitue à plus d'un type d'atome de fer.

Comparant les spectres des phases pure et substituée, on note des différences dans les intensités relatives transmises prouvant

TABLEAU 4  
POLYÈDRES DE COORDINATION

Atomes	d(Å) et (σ)	Angle solide Ω (sr)	Ω/4π (%)	Atomes	d(Å) et (σ)	Angle solide Ω (sr)	Ω/4π (%)
Fe(1)-O(4)	2.057(4)	2.45	20	Fe(4)-O(1)	1.998(4)	2.86	23
O(3)	2.101(4)	2.30	18	O(2)	2.128(4)	2.24	18
O(6)	2.147(4)	2.15	17	O(6)	2.156(4)	2.11	17
O(1)	2.197(4)	1.93	15	O(7)	2.162(4)	1.88	15
O(8)	2.201(4)	1.89	15	O(8)	2.252(4)	1.74	14
O(8)	2.242(4)	1.89	15	O(5)	2.330(4)	1.74	14
Fe(2)-O(1)	1.967(4)	3.16	25	P(1)-O(2)	1.514(4)	3.57	28
O(5)	1.997(4)	2.81	22	O(6)	1.533(5)	3.22	26
O(4)	2.232(4)	1.70	14	O(3)	1.548(4)	2.98	24
O(9)	2.237(4)	1.94	15	O(9)	1.561(4)	2.79	22
O(2)	2.323(4)	1.69	13				
O(7)	2.333(4)	1.26	10	P(2)-O(4)	1.517(4)	3.49	28
Fe(3)-O(1)	1.939(4)	3.27	26	O(5)	1.528(4)	3.34	26
O(7)	2.066(4)	2.55	20	O(8)	1.557(4)	3.02	24
O(3)	2.088(4)	2.60	21	O(7)	1.562(4)	2.71	22
O(9)	2.198(4)	2.24	18				
O(9)	2.354(4)	1.54	12				

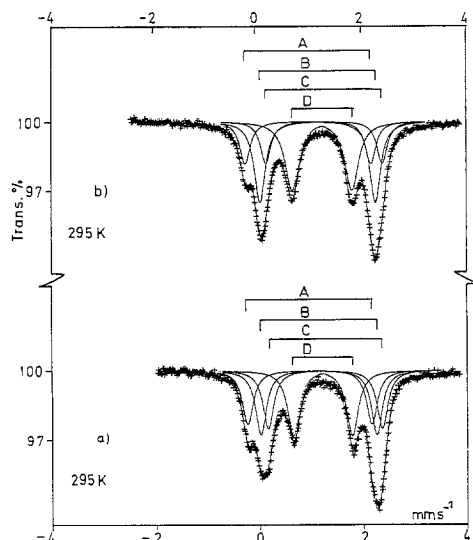


FIG. 3. Spectres Mössbauer, à 295°K, de: (a)  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{Zn}(\text{PO}_4)_2\text{O}$ .

que les quatre sites cristallographiques ne sont pas également affectés par le zinc. Partant de cette observation, il est alors possible de dépouiller le spectre, par une méthode de moindres carrés, en quatre doublets quadrupolaires symétriques distincts tels que le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire de chaque type de fer soient les mêmes pour la phase pure et la phase substituée.

Le tableau V rassemble les valeurs des paramètres hyperfins obtenus. Le dépouillement de  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  a été mené en contraignant les largeurs de Fe(A), Fe(B), et Fe(C) à être égales.

Ces paramètres hyperfins sont caractéristiques de quatre types d'ions ferreux. L'observation des intensités relatives des doublets montre que deux fer, Fe(A) et Fe(C), sont préférentiellement substitués par le zinc. On ne peut pas savoir pour autant si le fer pentacoordiné est l'un d'eux. Il est donc impossible ici, d'établir une corrélation entre coordinence et paramètres hyperfins pour ces ions ferreux qui sont en symétrie ponctuelle  $C_1$ . Cette question qui a déjà été soulevée, mais non résolue, par Mattievich et Danon (10) dans leur étude de phosphates hydratés et anhydres reste donc ouverte.

## V. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique a été mesurée, sur une poudre, par la méthode de Faraday de 90 à 450°K.

Le comportement est celui d'un composé paramagnétique: la variation de  $1/\chi$  avec  $T$  est linéaire et conduit aux valeurs

TABLEAU 5  
SPECTRES MÖSSBAUER DE  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  ET  $\text{Fe}_3\text{Zn}(\text{PO}_4)_2\text{O}$  à 295°K

	Type	$\delta$ (mm sec <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm sec <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm sec <sup>-1</sup> )	I%
$\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Fe(A)	0,98	2,38	0,253	0,218
	Fe(B)	1,15	2,25	0,253	0,260
	Fe(C)	1,27	2,19	0,253	0,235
	Fe(D)	1,23	1,15	0,274	0,287
$\text{Fe}_3\text{Zn}(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Fe(A)	0,97	2,41	0,243	0,171
	Fe(B)	1,15	2,23	0,253	0,344
	Fe(C)	1,28	2,23	0,241	0,167
	Fe(D)	1,24	1,16	0,275	0,318

Note.  $\delta$ : déplacement isomérique relatif au fer métallique à 295°K.  $\Delta$ : éclatement quadrupolaire =  $(eQV_{zz}/2)(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ .  $\Gamma$ : largeur à mi-hauteur de la raie Lorentzienne. I%: intensité relative du doublet.

suivantes:

$$C_M = 13,2 \quad \theta_p = -76^\circ \text{K.}$$

Cette constante de Curie implique un moment orbital qui, pour du fer divalent, est assez banal. D'autre part la structure est trop complexe pour permettre une analyse détaillée des interactions magnétiques susceptibles de permettre une prévision de la nature des couplages prépondérants; mentionnons simplement que  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ , qui est le phosphate ferreux le plus voisin ne présente pas non plus d'ordre magnétique au-dessus de  $77^\circ \text{K}$  (4).

## VI. Discussion

### (a) Le caractère oxyphosphate

L'étude structurale a clairement montré qu'il s'agit d'un oxyphosphate où certains atomes d'oxygène sont liés uniquement au fer, et non un composé renfermant le groupement  $(\text{P}_2\text{O}_9)^{4-}$  avec un pont pyro P–O–P entre deux atomes de phosphore en coordinence V (1) comme Corbridge l'avait envisagé pour  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  alors que sa structure n'était pas connue.

Ces types de composés où coexistent des ions  $\text{O}^{2-}$  et des oxyanions très stables comme  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , ne sont pas courants, et cela d'autant moins que la charge formelle de l'atome central de l'oxyanion augmente. C'est ainsi que l'on rencontre, par exemple, des oxysilicates  $M_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ , qui peuvent s'écrire  $M_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2$  pour souligner l'analogie avec la présente étude, et qui présentent deux formes cristallines (11), tandis qu'il n'y a pas, sauf erreur, d'oxysulfate, bien que la glasérite  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  présente de fortes analogies avec  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  (3). Les oxyphosphates sont donc rares et constituent vraisemblablement des cas limites. Inversement quand la charge de l'atome central de l'oxyanion diminue, il arrive un moment où il devient arbitraire de considérer le composé comme

un sel parce qu'il s'agit alors d'un oxyde ternaire où les liaisons autour de l'oxygène ne sont plus très différentes.

D'un point de vue plus global, si l'on ne considère plus la géométrie du nuage électronique de l'oxygène, mais sa stabilité, mesurée par son potentiel de site, on s'attend à ce que l'oxygène O(1), lié uniquement au fer, s'avère moins fortement solidaire du réseau. Les calculs réalisés grâce au programme de Van Gool et Piken (12), basé sur le modèle de Tosi (13) conduisent aux valeurs figurant au tableau VI, où O(1) se différencie nettement dans le sens prévu, bien que les distances O(1)–Fe soient relativement courtes comparées aux autres. Il en découle que cet oxygène relativement labile est celui sur lequel doit porter en premier l'action ménagée d'un gaz réducteur, ce qui permettrait d'expliquer la faible stabilité de  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  par rapport à  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  (14).

### (b) Fréquence de la coordinence V du fer dans les phosphates de fer

Alors que cette coordinence est tout de même assez rare, elle se rencontre dans les phosphates de fer avec une fréquence qui mérite d'être soulignée. Si l'on s'en tient aux composés dans lesquels le rapport Fe/P est au moins égal à un, le recensement des combinaisons signalées à ce jour et des coordinences est donné au tableau VII.

TABLEAU 6  
POTENTIELS DE SITES ( $e \cdot \text{\AA}^{-1}$ )

Fe(1)	–1,800	O(1)	1,500
Fe(2)	–1,649	O(2)	2,119
Fe(3)	–1,604	O(3)	2,057
Fe(4)	–1,679	O(4)	2,023
		O(5)	2,028
P(1)	–4,033	O(6)	2,023
P(2)	–4,111	O(7)	2,033
		O(8)	1,923
		O(9)	2,076

TABLEAU 7  
COORDINENCE DU FER DANS LES PHOSPHATES ANHYDRES OÙ  $Fe/P \geq 1$

Fe/P	NO			
	2	2,5	2,57	3
1	$\beta Fe_2P_2O_7$ (15) Fe(1) VI			$FePO_4$ (16) Fe(1) IV
1,17			$Fe_7P_8O_{24}$ (17) Fe <sup>2+</sup> (1) VI Fe <sup>2+</sup> (2) V Fe <sup>3+</sup> (3) VI Fe <sup>3+</sup> (4) VI	
1,50	$\alpha Fe_3(PO_4)_2$ (18) Fe(1) VI Fe(2) VI $\beta Fe_3(PO_4)_2$ (4) Fe(1) VI Fe(2) V Fe(3) V			
2	$Fe_4(PO_4)_2O$ Fe(1) VI Fe(2) VI Fe(3) V Fe(4) VI	$Fe_2PO_5$ (19) Fe <sup>2+</sup> (1) VI Fe <sup>3+</sup> (2) VI		
3				$Fe_3PO_7$ (2) Fe(1) V

Sur dix-huit atomes de fer occupant des sites cristallographiques différents, cinq adoptent la coordinence V (et un la coordinence IV). Une telle fréquence est remarquable et pose naturellement la question de savoir si l'origine se trouve dans la séquence des liaisons P–O–Fe.

On notera également que dans tous les cas cette coordinence V est du type bipyramide trigonale (passablement déformée avec allongement de la distance axiale et décentrement du fer), et non pas pyramide à base carrée. Cette observation est compatible avec le modèle VSEPR (valence shell electron pair repulsion) qui prédit, pour les éléments de transition, une meilleure stabilité de la bipyramide si la liaison n'est pas fortement covalente (20).

### Bibliographie

1. D. CORBRIDGE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 271 (1971).
2. A. MODARESSI, A. COURTOIS, R. GERARDIN, B. MALAMAN, ET C. GLEITZER, à paraître.
3. B. DICKENS, W. BROWN, G. KRUGER, ET J. STEWART, *Acta Crystallogr. B* **29**, 2046 (1973).
4. E. KOSTINER ET J. REA, *Inorg. Chem.* **13**, 2876 (1974).
5. A. RUDNEVA, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chernaya Met.* **2**, 7 (1959).
6. K. YVON, W. JEITSCHKO, ET E. PARTHE, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
7. P. MAIN, M. M. WOOLFSON, L. LESSINGER, G. GERMAIN, ET J. P. DECLERCQ, "MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data." Universités de York, Angleterre et Louvain-La-Neuve, 1978.
8. G. SHELDRICK, "Program for Crystal Structure Determination," Cambridge, 1976.



9. C. K. JOHNSON, "ORTEP," Report ORNL 3794, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., 1965.
10. E. MATTIEVICH ET J. DANON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 569 (1977).
11. J. FELSCH, *Naturwissenschaften* **58**, 565 (1971).
12. W. VAN GOOL ET A. PIKEN, *J. Mater. Sci.* **4**, 95 (1969).
13. M. TOSI, *Solid State Phys.* **16**, 1 (1964).
14. J. C. KAELL, travaux en cours.
15. B. MALAMAN *et al.*, travaux en cours.
16. N. G. HOK NAM ET C. CALVO, *Canad. J. Chem.* **53**, 2064 (1975).
17. Y. GORBUNOV, B. MAKSIMOV, Y. KABALOV, A. IVACHENKO, O. MELNIKOV, ET N. BELOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **254**, 873 (1980).
18. Y. KABALOV, M. SIMANOV, O. YAKUBOVITCH, N. YAMNOVA, ET N. BELOV, *Sov. Phys. Dokl.* **18**, 362 (1973).
19. A. MODARESSI, A. COURTOIS, R. GERARDIN, B. MALAMAN, ET C. GLEITZER, à paraître.
20. J. S. WOOD, *Prog. Inorg. Chem.* **16**, 227 (1972).
21. A. NORD ET T. STEFANDIS, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1183 (1980).