

Un nouvel exemple de transformation rotationnelle: Le polymorphisme de NaPbPO₄

M. QUARTON ET W. FREUNDLICH

Laboratoire de Chimie Minérale, CNRS-ER 09, Université Pierre et Marie Curie, Tour 54, 2ème étage, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

Received June 11, 1984; in revised form September 14, 1984

The orthophosphate NaPbPO₄, synthesized by solid-state reaction, undergoes a reversible phase transition at 1063 K. The crystallographic study established that α-NaPbPO₄ (L.T.) is isotypic with glaserite as well as Na₃Ba(MoO₄)(PO₄), space group *P* $\bar{3}$ *m*1. The phase β-NaPbPO₄ (H.T.) is isostructural with α-K₂SO₄ (H.T.), space group *P*6₃/*mmc*. Through its characteristics the polymorphic transformation of NaPbPO₄ appears like the rotational transformations observed for many alkali sulfates. The mechanism and the structural conditions of the transition are analyzed. The cationic distribution in the different phases is discussed. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

De nombreux orthophosphates doubles $A^I B^{II} PO_4$ sont isotypes de composés $M_2 XO_4$ (1). Afin de préciser cette filiation structurale nous avons étudié plusieurs systèmes pseudobinaires $A_3 PO_4 - B_3^{II} (PO_4)_2$ avec $A = Na$ (2) et Ag (3). Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que les cations A^+ et B^{2+} ont un rôle structural essentiel, dû soit à leur taille, soit à leur structure électronique. C'est ainsi que l'ion Ba^{2+} , très volumineux ($r_{Ba^{2+}} \approx 1,35 \text{ \AA}$), provoque un désordre cationique partiel dans le réseau de NaBaPO₄ (4). Dès lors il était intéressant de caractériser un composé homologue avec un cation plus petit comme Pb^{2+} ($r_{Pb^{2+}} \approx 1,19 \text{ \AA}$).

Nous présentons ici les résultats relatifs à l'orthophosphate double NaPbPO₄ et, par isotypie, au molybdophosphate Na₃Ba(MoO₄)(PO₄).

Synthèse chimique

Les composés sont obtenus par réaction à l'état solide. Les produits de départ, finement broyés, sont comprimés puis chauffés dans une nacelle de platine à l'air.

Après un recuit de 3 jours à 800°C du mélange équimoléculaire Na₃PO₄-Pb₃(PO₄)₂ nous obtenons l'orthophosphate double NaPbPO₄. L'analyse thermique différentielle de ce composé met en évidence une transformation polymorphique réversible sans hystérésis à 790°C et une fusion congruente à 1107°C (2).

Le molybdophosphate Na₃Ba(MoO₄)(PO₄) est obtenu après un recuit de 7 jours à 680°C du mélange équimoléculaire Na₂MoO₄-NaBaPO₄. Il se décompose à 740°C en donnant les produits de départ (2).

Les densités picnométriques sont calculées après immersion dans le xylène ($D = 0,861$) d'environ 500 mg de produit pulvé-

TABLEAU I
SPECTRE DE DIFFRACTION X DE $\text{NaPbPO}_4\text{-}\alpha$

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	$h k l$	I/I_1
7,01	7,022	0 0 1	13
4,81	4,818	1 0 0	3
3,969	3,9727	1 0 1	72
2,837	2,8375	1 0 2	100
2,782	2,7815	1 1 0	67
2,585	2,5860	1 1 1	4
2,340	2,3407	0 0 3	32
2,278	2,2785	2 0 1	20
2,105	2,1054	1 0 3	2
1,9869	1,9863	2 0 2	37
1,7910	1,7909	1 1 3	20
1,7623	1,7626	2 1 1	5
1,7554	1,7555	0 0 4	6
1,6491	1,6494	1 0 4	19
1,6164	1,6165	2 1 2	18
1,6061	1,6059	3 0 0	6
1,4847	1,4846	1 1 4	3
1,4189	1,4187	2 0 4	4
1,3910	1,3908	2 2 0	3
1,3486	1,3483	1 0 5	2

lent, suivie d'un dégazage prolongé à 20°C.

Étude cristallographique

Après la fusion de NaPbPO_4 , suivie d'un refroidissement lent, nous obtenons des monocristaux de la forme α (basse température). Ce sont des lamelles transparentes allongées selon [100]. Leur étude par diffraction X a été effectuée sur des clichés de cristal oscillant, Weissenberg et précession. Le réseau possède la symétrie hexagonale et aucune extinction systématique n'est observée parmi les réflexions.

Les spectres de poudre ont été réalisés avec la radiation $K\alpha$ du cuivre (1,5418 Å) en présence d'un étalon interne: Si ($a_0 = 5,43075$ Å) à 20°C, Pt ($a_0 = 3,9231$ Å) à haute température. Les résultats de l'étude sur monocristal permettent d'indexer parfaitement le diffractogramme de $\text{NaPbPO}_4\text{-}\alpha$ (Tableau I). Par isotypie nous index-

ons les spectres du molybdophosphate $\text{Na}_3\text{Ba}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ (Tableau II) et de la forme haute température de l'orthophosphate NaPbPO_4 (Tableau III). Les valeurs des paramètres des mailles cristallines, affinés selon la méthode des moindres carrés, sont données dans le Tableau IV ainsi que les facteurs de qualité F_N (5) correspondant à l'indexation de chaque spectre de poudre.

Alors que l'isotypie est parfaite entre $\text{NaPbPO}_4\text{-}\alpha$ et $\text{Na}_3\text{Ba}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$, nous remarquons que $\text{NaPbPO}_4\text{-}\beta$ s'en écarte par les faits suivants:

—l'absence des réflexions 001, 003, 111, et 113 (Tableau III) selon la condition d'extinction $l = 2n + 1$ sur $h h \bar{2}h l$,

—la valeur du rapport $c/a = 1,375$ nettement supérieure à celle du même rapport pour $\text{NaPbPO}_4\text{-}\alpha$: $c/a = 1,262$ et pour $\text{Na}_3\text{Ba}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$: $c/a = 1,255$ (Tableau IV).

TABLEAU II
SPECTRE DE DIFFRACTION X DE $\text{Na}_3\text{Ba}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	$h k l$	I/I_1
7,18	7,171	0 0 1	27
4,95	4,949	1 0 0	3
4,08	4,073	1 0 1	87
3,587	3,5855	0 0 2	3
2,906	2,9036	1 0 2	98
2,859	2,8575	1 1 0	100
2,653	2,6545	1 1 1	25
2,390	2,3903	0 0 3	8
2,339	2,3393	2 0 1	3
2,152	2,1525	1 0 3	18
2,036	2,0367	2 0 2	32
1,8096	1,8101	2 1 1	4
1,7923	1,7928	0 0 4	4
1,6859	1,6856	1 0 4	10
1,6584	1,6585	2 1 2	14
1,6502	1,6498	3 0 0	13
1,5187	1,5186	1 1 4	9
1,4735	1,4732	2 1 3	6
1,4521	1,4518	2 0 4	8
1,4285	1,4288	2 2 0	7
1,3772	1,3775	1 0 5	2
1,3479	1,3482	3 1 1	2
1,2945	1,2943	2 1 4	4
1,2823	1,2820	3 1 2	7

TABLEAU III
SPECTRE DE DIFFRACTION X DE NaPbPO_{4-β} à 820°C

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	$h k l$	I/I_1
4,83	4,858	1 0 0	7
4,10	4,111	1 0 1	15
3,014	3,021	1 0 2	100
2,804	2,805	1 1 0	78
2,318	2,317	2 0 1	14
2,271	2,272	1 0 3	4
2,057	2,055	2 0 2	28
1,931	1,928	0 0 4	11
1,792	1,792	1 0 4	12
1,787	1,786	2 1 1	7
1,659	1,658	2 1 2	14
1,620	1,619	3 0 0	10
1,589	1,589	1 1 4	12

A partir de ces observations le mécanisme de la transformation polymorphique de NaPbPO₄ peut être expliqué en se référant aux études structurales effectuées sur les sulfates alcalins.

Relations structurales

Le système Na₂SO₄-K₂SO₄ présente une solution solide (K,Na)₂SO₄ (minéral glaserite ou aphaltite) qui comprend les compositions KNaSO₄ et K₃Na(SO₄)₂ appartenant au groupe spatial $P\bar{3}m1$ (6, 7). Cette phase manifeste une transformation polymorphique de type rotationnel due essentiellement à une désorientation des tétraè-

dres SO₄ dans le cristal (8). A haute température la solution solide totale (K,Na)₂SO₄ est isotype de K₂SO_{4-α} (9) dont le groupe d'espace $P6_3/mmc$ et la structure ont été précisés récemment (10, 11). Cette transformation rotationnelle vérifie donc la théorie de Buerger (12) puisque le groupe de symétrie ponctuelle D_{3d} ($\bar{3}m$) de la forme basse température est un sous-groupe du groupe de symétrie d'orientation D_{6h} ($6/mmm$) de la forme haute température. En conséquence elle se manifeste à l'échauffement par la disparition de certaines raies du spectre X et en outre par l'accroissement brutal du paramètre c et sa parfaite réversibilité sans hystérésis en température.

Nos observations précédentes sur les deux formes allotropiques de l'orthophosphate NaPbPO₄ sont remarquablement conformes aux caractéristiques de la transformation polymorphique de la solution solide (K,Na)₂SO₄. Par isotypie nous pouvons donc attribuer le groupe spatial $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3) à l'orthophosphate NaPbPO_{4-α} et au molybdophosphate Na₃Ba(MoO₄)(PO₄) (Tableau IV). Pour ce dernier ceci suppose un désordre molybdène-phosphore sur les positions de Wyckoff $2d$ en accord avec la largeur importante des bandes d'absorption que nous observons en spectroscopie infrarouge. Conformément aux conditions d'existence observées, la forme haute température NaPbPO_{4-β} a pour groupe d'espace $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) (Tableau IV) tout comme la variété α du sulfate de potassium.

TABLEAU IV
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS SYNTHÉTISÉS

	a (Å)	c (Å)	F_N	D_{exp}	D_{th}	Z	Groupe spatial
NaPbPO _{4-α} (B.T.)	5,5631(5)	7,0220(6)	$F_{20} = 67(0,010; 30)$	5,70(5)	5,737	2	$P\bar{3}m1$
Na ₃ Ba(MoO ₄)(PO ₄)	5,7150(5)	7,1710(8)	$F_{24} = 47(0,014; 36)$	3,75(4)	3,775	1	$P\bar{3}m1$
NaPbPO _{4-β} (H.T.)	5,610(3)	7,714(5)	$F_{13} = 19(0,038; 18)$		5,135	2	$P\frac{6_3}{m}mc$

TABLEAU V
RÉPARTITION CATIONIQUE DANS LES PHASES BASSE
TEMPÉRATURE DE TYPE GLASÉRITE ($P3m1$)

Nature du site	1b	1a	2d	2d
Position de Wyckoff				
Coordinnence	6	12	10	4
$\text{Na}_3\text{Ba}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$	Na	Ba	Na	$\frac{\text{Mo} + \text{P}}{2}$
$\text{NaPbPO}_4\text{-}\alpha$	Na	Pb	$\frac{\text{Na} + \text{Pb}}{2}$	P

Discussion

En considérant les tétraèdres XO_4 comme des entités anioniques, la structure glasérite (13) présente seulement trois types de sites cationiques de coordinences 6, 10, et 12. De simples considérations stériques et électrostatiques nous permettent d'y prévoir la répartition des cations: —l'ion le plus petit et le moins chargé occupera le site octaédrique; —l'ion le plus volumineux et le plus chargé occupera le site de coordinence 12; —les cations restants occuperont les sites de coordinence 10.

Cette hypothèse, résumée dans le Tableau V, s'accorde avec les résultats d'une étude topologique des sulfates alcalins (14) et la structure de $\text{NaBaPO}_4\text{-}\alpha$ (4) qui présente le désordre cationique partiel et les nombres de coordination que nous proposons pour $\text{NaPbPO}_4\text{-}\alpha$.

Les caractéristiques de la transformation polymorphique de NaPbPO_4 nous conduisent à proposer un mécanisme identique à celui des transformations B.T. ($P3m1$ ou $Pnma$) \rightarrow H.T. ($P6_3/mmc$) de nombreux sulfates alcalins (15). Par élévation de la température le réseau de $\text{NaPbPO}_4\text{-}\alpha$, écrasé selon l'axe c , se dilate jusqu'à permettre la rotation des tétraèdres PO_4 qui peuvent ainsi osciller avec une grande amplitude entre des positions isoénergétiques. Dès lors les positions anioniques sont occupées par des atomes statistiques d'oxygène qui résultent du désordre créé par l'équilibre dynamique des tétraèdres PO_4 . La Fig.

1 illustre un mécanisme de désorientation. A basse température la structure est constituée d'octaèdres NaO_6 monodentés à des tétraèdres PO_4 qui pointent un de leurs sommets alternativement selon z et \bar{z} (Fig. 1a). A haute température chaque tétraèdre peut adopter deux positions, images l'une de l'autre par le plan miroir (001) contenant l'atome de phosphore central; il en résulte un polyèdre statistique $\text{P}(\text{O}_{0,5})_8$ de symétrie D_{3h} constitué de deux tétraèdres $\text{P}_{0,5}(\text{O}_{0,5})_4$ imbriqués, chacun de symétrie C_{3v} sous-groupe distingué de D_{3h} (Fig. 1b). D'autres types de désorientations, accompagnées d'un désordre cationique partiel, ont été proposés très récemment (16).

Dans la structure de $\text{NaPbPO}_4\text{-}\beta$ l'occupation des sites 2a et 2d par les atomes de sodium et de plomb est difficilement prévisible. L'existence à haute température de solutions solides totales dans les systèmes $A_2\text{XO}_4\text{-}B_2\text{XO}_4$ (9) démontre l'existence d'un désordre cationique sans pouvoir préciser si celui-ci affecte simultanément ou séparément les positions 2a et 2d. Un dé-

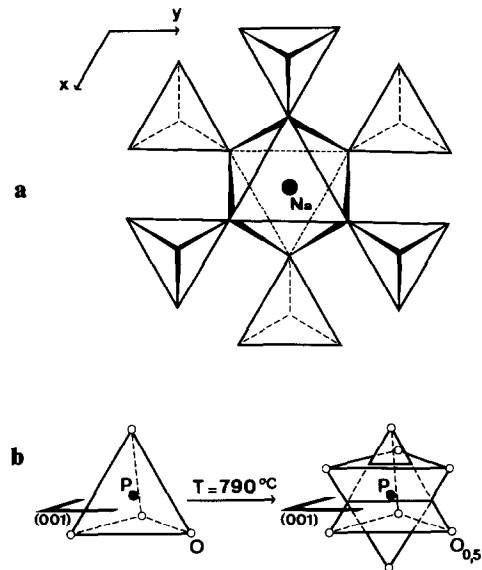


FIG. 1. Mécanisme de création du désordre d'orientation des tétraèdres PO_4 (b) dans la structure de $\text{NaPbPO}_4\text{-}\alpha$ (a).

sordre cationique total a été proposé au sein de KNaSO₄-β à partir de considérations thermodynamiques. (17); ce résultat ne peut constituer un acquis puisqu'il n'intègre pas le terme d'entropie de configuration des tétraèdres SO₄, terme lié à l'existence de la transformation rotationnelle mise en évidence ultérieurement.

L'existence de la seule forme basse température pour Na₃Ba(MoO₄)(PO₄) s'explique par la présence même du cation Mo⁶⁺ moins polarisant que P⁵⁺. Il en résulte que ce phosphomolybdate, moins stable que l'orthophosphate NaBaPO₄, se décompose à température relativement basse sans transformation polymorphique préalable.

Conclusion

A basse température les structures des composés oxygénés à anions tétraédriques peuvent être classées selon plusieurs types structuraux qui matérialisent l'aptitude à la désorientation des tétraèdres XO₄ afin de s'accommoder des contraintes imposées par les cations (volume, charge, structure électronique . . .). A haute température, par suite de l'importance de l'agitation thermique, ces facteurs sont moins déterminants et de nombreux composés apparaissent isotypes. La transformation polymorphique n'est observée que pour des composés suffisamment stables et en particulier ceux à anions pouvant former des verres: sulfates, phosphates, silicates, arséniate, vanadates.

La transformation rotationnelle de NaPbPO₄ s'accorde parfaitement des remarques précédentes puisque la structure de la forme α est conditionnée par la taille et la charge des cations Na⁺ et Pb²⁺ tandis que la forme β est isotype de K₂SO₄-α qui est l'archétype des formes haute température de la plupart des composés A₂XO₄, ABXO₄, et A₃B(XO₄)₂ (9, 15, 18, 19). Le mécanisme de cette transformation permet d'expliquer les structures voisines de ces deux formes, souvent confondues jusqu'à

lors. La structure "glasérite", stable à basse température, n'est adoptée que par des composés ayant deux cations de tailles très différentes afin d'occuper les sites de coordinence 6 et 12. Au contraire, à haute température, la structure "K₂SO₄-α" existe indépendamment de la nature des cations. Nous avons remarqué que la transformation B.T. (glasérite) → H.T. (K₂SO₄-α) semble liée à une valeur critique du rapport *cla*: si la structure est suffisamment stable pour présenter à l'échauffement un rapport *cla* > 1,30 elle adoptera le type K₂SO₄-α.

Références

1. R. W. G. WYCKOFF, "Crystal Structures," 2nd ed., Vol. 3, p. 95, Interscience, New York/London/Sydney (1965).
2. A. W. KOLSI, Thèse d'Etat, Paris, Université Pierre et Marie Curie (1979).
3. M. QUARTON, M. T. OUMBA, W. FREUNDLICH, ET A. W. KOLSI, *Rev. Chim. Miner.* **25**, 311 (1984).
4. A. W. KOLSI, M. QUARTON, ET W. FREUNDLICH, *J. Solid State Chem.* **36**, 107 (1981).
5. G. S. SMITH ET R. L. SNYDER, *J. Appl. Crystallogr.* **12**, 60 (1979).
6. W. EYSEL, *Z. Kristallogr.* **132**, 426 (1970).
7. *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **25**, Sec. 6, 50 (1968).
8. H. F. FISCHMEISTER, *Monatsh. Chem.* **93**, 420 (1962).
9. W. EYSEL, *Amer. Miner.* **58**, 736 (1973).
10. A. J. VAN DEN BERG ET F. TUINSTRAS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3177 (1978).
11. M. MIYAKE, H. MORIKAWA, ET S. IWAI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 532 (1980).
12. M. J. BUERGER, "Phase Transformations in Solids," p. 183, Wiley, New York (1951).
13. A. BELLANCA, *Period. Mineral.* **14**, 1 (1963).
14. P. B. MOORE, *Amer. Mineral.* **58**, 32 (1973).
15. R. KLEMENT ET P. KRESSE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **310**, 53 (1961).
16. H. ARNOLD, W. KURTZ, A. RICHTER-ZINNIUS, ET J. BETHKE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37**, 1643 (1981).
17. T. FÖRLAND ET J. KROGH-MOE, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1051 (1959).
18. O. MULLER ET R. ROY, "The Major Ternary Structural Families," p. 24, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1974).
19. M. VLASSE, C. PARENT, R. SALMON, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **35**, 318 (1980).