

## BRIEF COMMUNICATIONS

### Cristallisation et caractérisation du polyphosphate de béryllium

M. RZAIGUI ET N. KBIR ARIGUIB

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, 43, Rue de la Liberté,  
le Bardo, Tunis(Tunisie)*

Received August 29, 1985; in revised form November 4, 1985

Single crystals of  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ , variety I, have been grown, for the first time, from a  $\text{BeCO}_3-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  mixture. Its IR absorption spectrum is characteristic of linear polyphosphate. This beryllium polyphosphate variety crystallizes with a tetragonal unit cell,  $a = b = 9.217(4)$ ,  $c = 21.082(9)$  Å,  $V = 1790.98$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ , space group  $P4/nnc$  and  $D_x = 2.48$  g/cm<sup>3</sup>. © 1986 Academic Press, Inc.

#### Introduction

Les composés du béryllium pourraient avoir des propriétés physicochimiques particulièrement intéressantes (1). Toutefois, comparé à de nombreux autres éléments, le béryllium est rarement rencontré dans le domaine des phosphates condensés. Ceci revient, probablement, à la tendance de cet élément à favoriser la formation de produits mal définis et rarement cristallisés. Nous rapportons ici la préparation de monocristaux du polyphosphate  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  ainsi que ses principales caractéristiques cristallographiques et d'absorption IR. Une poudre de ce composé a été préparée auparavant par Jaulmes (2) qui signalait la formation de deux variétés cristallines:  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I) et  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (II).

#### Expérimentation

On mélange le carbonate de béryllium et le phosphate biammonique dans un rapport molaire  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{BeCO}_3 = 10-20$ . Le

mélange, placé dans un creuset de carbone vitreux, est chauffé à 473 K pendant 2 hr, puis à une température entre 573 et 623 K pendant une journée pour cristalliser  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I) ou à une température de 673 K pendant 3 jours pour cristalliser  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (II). Les cristaux formés sont récupérés après dissolution du flux d'acide phosphorique dans l'eau chaude.

Le diffractogramme de poudre est relevé à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco travaillant à la vitesse lente ( $1^\circ/8$  2  $\theta/\text{min}$ ) et à la longueur d'onde  $K_\alpha$ -du cuivre. Les paramètres de maille sont déterminés par la technique de Weissenberg sur un monocristal puis affinés par la méthode des moindres carrés sur les  $\sin^2 \theta$ .

Les spectres d'absorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR 783 sur des échantillons en poudre dans KBr.

#### Résultats et Discussion

La préparation du polyphosphate de

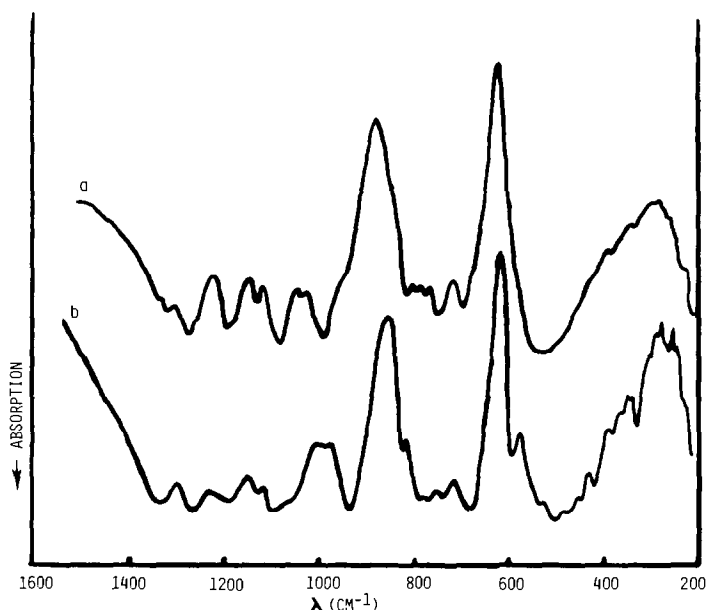
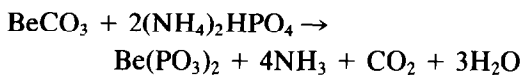


FIG. 1. Spectres d'absorption IR du polyphosphate de béryllium: (a)  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I); (b)  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (II).

béryllium,  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ , à partir d'un mélange d'oxyde de béryllium et d'anhydride phosphorique n'a pas permis à Jaulmes (2) d'obtenir des cristaux. Les essais de Bagieu et coll. (3), à partir de carbonate de béryllium et d'acide orthophosphorique, leur ont permis de cristalliser uniquement la variété  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (II) sous forme de lamelles minces. La préparation que nous avons effectuée selon la réaction:



nous a permis d'obtenir des cristaux de forme octaédrique de la variété  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I) et des cristaux parallélépipédiques de  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (II). Les cristaux (I) et (II) sont transparents et suffisamment gros pour permettre une étude aussi bien de structure que de propriétés physiques.

La figure 1 montre les spectres d'absorption IR des deux variétés  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I) et  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (II). On y relève dans la région quasi-caractéristique:  $380\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  (4) (5) des bandes d'absorption ( $\delta\text{POP}$ ) et ( $\nu\text{POP}$ )

caractéristiques de polyphosphates. Ceci pourrait donc leur suggérer un arrangement atomique en chaîne linéaire de l'anion phosphate. Quant à la différence spectrale observée essentiellement entre  $900$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , elle pourrait traduire la différence structurale des 2 variétés cristallines essentiellement au niveau de la symétrie des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et de la façon dont ils sont empilés dans leurs structures.

TABLEAU I  
DÉPOUILLEMENT D'UN DIAGRAMME DE POUDDRE DE  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I)

$hkl$	$d_{\text{cal.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$ (%)	$hkl$	$d_{\text{cal.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$ (%)
0 1 5	3.834	3.834	100	0 1 15	1.389	1.389	4
1 1 6	3.093	3.094	4	2 6 6	1.346	1.342	5
2 2 6	2.389	2.384	44	1 3 14	1.338	1.339	5
4 1 5	1.975	1.971	18	0 7 3	1.294	1.294	4
4 2 4	1.919	1.920	4	1 7 2			
0 2 10	1.917	1.916	6	5 5 2	1.280	1.280	5
3 2 10	1.626	1.625	5	3 6 6			
0 3 11	1.626			6 4 2	1.269	1.268	7
2 5 6	1.539	1.540	17	1 7 4	1.265	1.265	4
0 5 9	1.449	1.451	4	5 5 4			
1 6 6	1.391	1.390	4	3 5 10			

TABLEAU II  
PARAMÈTRES DE MAILLE DES DIFFÉRENTES VARIÉTÉS CRISTALLINES DE  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$

Variétés cristallines	G.E.	Paramètres de maille				Z	Réf.
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)		
$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ I	<i>P4/nnc</i>	9.217(4)	9.217(4)	21.082(9)	90.00	16	<sup>a</sup>
$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ II	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	6.959	12.853	4.839	106.79	4	(6)
$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ III-BT	<i>P2<sub>1</sub></i>	14.063	7.091	8.629	90.80	8	(7)
$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ III-HT	<i>C222<sub>1</sub></i>	9.968	10.080	8.692	90.00	8	(7)

<sup>a</sup> Ce travail.

Le tableau I donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I). Celui de la variété (II) a été donné par ailleurs (3).

Le tableau II regroupe les paramètres de mailles du polyphosphate de béryllium cristallisé. Une maille plus petite de  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I) n'est pas compatible avec les films de Weissenberg et le diagramme de poudre. A titre de comparaison nous rappelons également la maille d'une troisième variété cristalline de ce phosphate condensé,  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (III), étudiée par Schultz (6) qui indique l'existence de cette variété en 2 formes: une forme de basse température (BT) et une autre de haute température (HT).

On connaît actuellement les structures atomiques des variétés cristallines  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (II) (7) et  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (III-HT) (6). La structure de cette dernière forme dérive de celle d'une variété de  $\text{SiO}_2$ , la Kéalite (8). Les arrangements atomiques des va-

riétés  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I) et  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (III-BT) ne sont pas encore connus.  $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$  (I) pourrait présenter certaines analogies structurales avec la forme cristobalite de  $\text{SiO}_2$ , sa structure est en cours d'étude.

### Références

1. P. PASCAL, "Traité de Chimie Minérale," pp. 7-134. T. IV, Masson & Cie, Paris, 1958.
2. S. JAULMES, *Rev. Chim. Minér.* **1**, 617 (1964).
3. M. BACIEU-BEUCHER AND A. DURIF, *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.* **93**, 129 (1970).
4. I. A. TOKMAN AND E. V. PLETAEV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **12**, 735 (1976).
5. M. RZAIGUI AND N. KBIR ARIGUIB, *Mat. Chem. Phys.* **8**, 365 (1983).
6. E. SCHULTZ, Dissertation, University of Kiel, 1974.
7. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, AND I. TORDJMAN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 3462 (1977).
8. J. Shropshire, P. P. Keat, and P. A. Vaughan, *Z. Krist.* **112**, 409 (1959).