

## Préparation et caractérisation d'un cyclohexaphosphate de chrome $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$

M. RZAIGUI

*Laboratoire de physico-chimie minérale, Ecole Normale Supérieure,  
7021 Zarzouna-Bizerte-Tunisie*

Received May 21, 1990

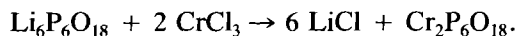
Crystals of a chrome (III)-cyclohexaphosphate,  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ , have been grown from  $\text{CrCl}_3$  and  $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Synthesis and structural characterization by X-ray diffraction, IR absorption, DTA and GTA are given.  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  crystallizes with a cubic unit cell,  $P \bar{4} 3 n$  with parameters  $a = 19.039$  (2) Å,  $V = 6901.3$  Å<sup>3</sup>  $Z = 8$  and  $D_x = 1.84$  g/cm<sup>3</sup>. This compound is piezoelectric and has no known structural analog. © 1990 Academic Press, Inc.

### Introduction

Après la mise au point d'une méthode de préparation de  $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (1), la chimie des cyclohexaphosphates commence à se développer.  $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  sert de matière de base pour la préparation d'autres cyclohexaphosphates. On relève actuellement dans la littérature quelques cyclohexaphosphates de cations monovalents (2-5), de cations bivalents (6, 7), et un seul hydrate de cation trivalent  $\text{Nd}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (8). La présente contribution décrit la synthèse et quelques caractéristiques d'un cyclohexaphosphate de chrome (III):  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ .

### Expérimentation

$\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  est préparé en solution aqueuse selon la réaction de substitution suivante:



A une solution aqueuse de  $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  (1 M),

on ajoute un volume égal d'une solution de chlorure chromique vert (1 M). Des cristaux violets en forme de prismes trapus ayant de nombreuses faces apparaissent dans la solution au bout de quelques heures et continuent à grossir avec le temps. Ces cristaux de cyclohexaphosphate de chrome sont séparés de la solution par filtration et séchés à l'air.

Des cristaux plus petits d'hexamétaphosphate de chrome peuvent apparaître également dans des solutions contenant  $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  et  $\text{CrCl}_3$  dans un rapport molaire largement variable. Le cyclohexaphosphate de lithium, utilisé dans cette préparation est obtenu par la méthode de Schülke (1).

Les cristaux du cyclohexaphosphate de chrome sont étudiés par:

—Diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre Philips Norelco opérant à la longueur d'onde du cuivre monochromatisée.

—Absorption IR, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR 983 G.

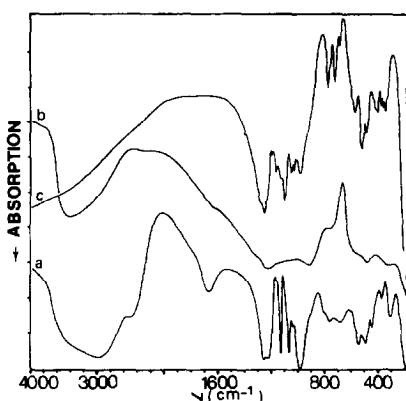


FIG. 1. Spectres d'absorption IR de  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (a), phase amorphe (b),  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  (c).

—A.T.D. et A.T.G., à l'aide d'un analyseur thermique Netzsch.

**Résultats**

Le cyclohexaphosphate de chrome cristallisé sous forme d'hydrate  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  est insoluble dans l'eau. L'eau qu'il contient est mise en évidence par:

—Absorption IR (fig. 1a) qui montre des bandes larges à 3042 et 1672  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de  $\text{H}_2\text{O}$ .

—Analyse thermique en montée de température (fig. 2), qui indique un départ d'eau entre 80 et 200°C et à 710°C. La courbe d'A.T.G nous a permis de déterminer 21 molécules d'eau par unité formulaire de cyclohexaphosphate de chrome. La courbe d'A.T.D. montre trois pics de déshydratation à 100, 140, et 730°C et un pic de cristallisation à 830°C.

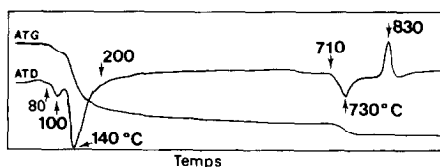


FIG. 2. Courbe d'analyse thermique (A.T.D et A.T.G) de  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ .

TABLEAU I

$\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	Nature de vibration
3014	—	ν (OH)
2500	—	
1672	—	δ (HQH)
1259	1240	
1225	—	ν <sub>as</sub> (PO <sub>2</sub> )
1130	1158	
—	1125	ν <sub>s</sub> (PO <sub>2</sub> )
1066	1096	
—	1042	ν <sub>as</sub> (POP)
—	1020	
985	978	ν <sub>as</sub> (POP)
760	770	
—	720	ν <sub>s</sub> (POP)
684	680	
543	570	δ (PO <sub>2</sub> )
—	518	
490	480	δ (POP)
443	410	
—	398	δ (POP)
472	370	
—	360	
300	340	

Note. Fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes d'absorption IR des composés  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ .

sation à 830°C. Ceci permet de distinguer dans ce sel, une eau d'hydratation, faiblement liée, qui part en deux étapes entre 100 et 140°C, et une eau de constitution, fortement liée, qui part à partir de 710°C. La quantité de  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  obtenu après cette température exclue l'attribution de ce pic à un départ de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

L'étude, par rayons X et absorption IR a permis de distinguer les phases suivantes:

(a)  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ : Stable jusqu'à 80°C, son spectre d'absorption IR (fig. 1a) présente des bandes caractéristiques de phosphates cycliques dans les domaines 1300–900 et 800–600  $\text{cm}^{-1}$  (9, 10). L'attribution des différentes bandes est donnée dans le tableau I. L'étude d'un monocristal de cet hydrate par la technique de Weissenberg montre qu'il est cubique. Le paramètre de maille obtenu, après affinement par une

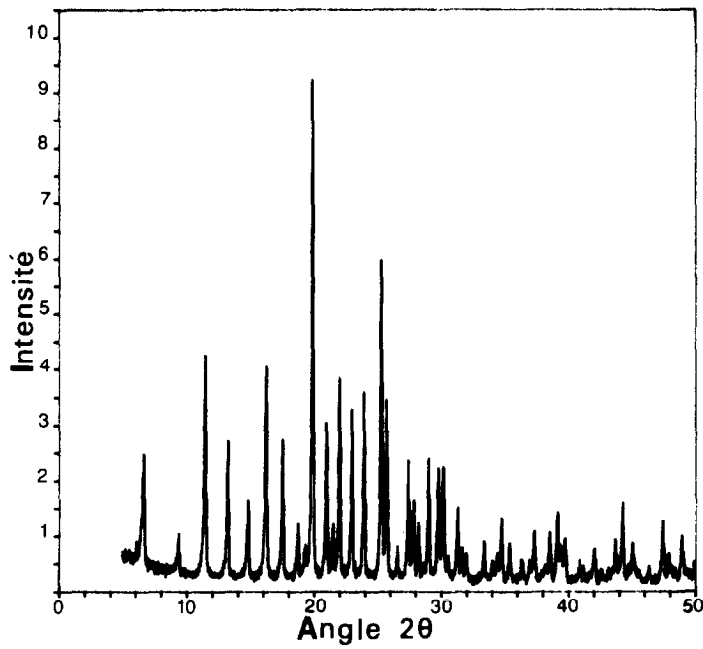


FIG. 3. Diffractogramme de rayons  $\times$  de  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ .

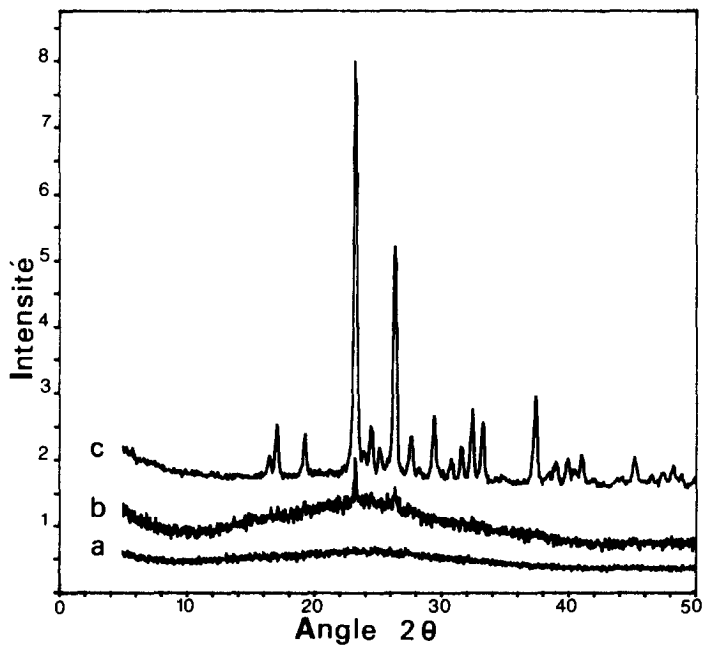


FIG. 4. Diffractogramme de rayons  $\times$  de: (a) Phase amorphe, (b) Début de cristallisation de  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ , (c)  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  forme c.

TABLEAU II

<i>h k l</i>	$d_{\text{cal}}(\text{Å})$	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	<i>l</i>	<i>h k l</i>	$d_{\text{cal}}(\text{Å})$	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	<i>l</i>
1 1 0	13.463	13.51	40	4 4 2	3.173	3.173	17
2 0 0	9.52	9.53	15	6 0 0	3.173		
2 1 0	8.51	—		6 1 0	3.130	3.129	9
2 1 1	7.77	7.77	68	5 3 2	3.088	3.089	33
2 2 0	6.73	6.73	49	6 1 1	3.088		
				6 2 0	3.010	3.010	50
3 1 0	6.02	6.02	23	5 4 0	2.973	2.973	42
				6 2 1	2.973		
2 2 2	5.50	5.50	70	5 4 1	2.938	2.938	11
3 2 0	5.28	—					
3 2 1	5.09	5.09	66	6 2 2	2.870	2.869	28
4 0 0	4.76	4.76	21	5 4 2	2.838	2.838	14
4 1 0	4.62	4.62	15	6 3 0	2.838		
				6 3 1	2.807	2.806	12
4 1 1	4.49	4.49	100	4 4 4	2.748	—	
3 3 0	4.49						
4 2 0	4.26	4.26	54	6 3 2	2.720	—	
4 2 1	4.15	4.15	19	5 5 0	2.692	2.692	15
3 3 2	4.06	4.06	63	5 4 3	2.692		
4 2 2	3.886	3.886	54	7 1 0	2.692		
4 3 0	3.808	—		6 4 0	2.640	2.638	13
5 1 0	3.734	3.733	59	6 4 1	2.615	2.615	14
4 3 1	3.734						
				7 2 0	2.615		
				7 2 1	2.591	2.591	25
5 2 0	3.536	3.536	96	5 5 2	2.591		
4 3 2	3.536			6 3 3	2.591		
5 2 1	3.476	3.476	50	6 4 2	2.544	2.544	15
4 4 0	3.366	3.365	12				
5 3 0	3.265	3.265	34	7 3 0	2.500	—	
4 3 3	3.265						
5 3 1	3.218	3.217	26	6 5 0	2.438	2.437	11

Note. Indexation d'un diffractogramme de rayons X de  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ .

méthode de moindres carrés des données angulaires relevées d'un diffractogramme de poudre effectué à vitesse lente (fig. 3), est  $a = 19,039 (2) \text{ Å}$ ,  $V = 6901.3 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 8$  le groupe d'espace est  $P 4 3 n$ . Les cristaux de  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  sont piezoélectriques; ils montrent un signal de piézoélectricité confirmant le groupe d'espace non centrosymétrique déterminé. Les réflexions indexées de  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  sont données au tableau II.

(b) Phase amorphe: Le départ, entre 80 et 200°C, des molécules d'eau d'hydratation de  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$  détruit le réseau cristallin pour donner une phase solide verte stable jusqu'à 710°C. Son étude par rayons X (fig. 4a) montre qu'elle est amorphe et ne commence à cristalliser que vers 830°C. Refroidie à l'ambiante, cette phase ne se réhydrate pas et ne se dissout pas dans l'eau. Ses propriétés (amorphisme, insolubilité dans l'eau et bonne résistance à la température) pour-

raient lui promettre un intérêt particulier dans le domaine de la catalyse.

(c)  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ : A partir de  $710^\circ\text{C}$ , la phase amorphe commence à perdre son eau de constitution. Ainsi, un réarrangement atomique se produit et on observe la cristallisation du polyphosphate de chrome  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  vers  $830^\circ\text{C}$ . Le diagramme de poudre (fig. 4b) montre qu'on passe de la phase amorphe à une phase cristallisée de  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  sans l'intermédiaire du cyclohexaphosphate anhydre  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$  (11). Le spectre d'absorption IR du  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$  obtenu confirme, par ses bandes caractéristiques  $\nu(\text{P}-\text{O})$  entre  $650$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$ , la structure en chaîne de son anion (12). Son diagramme de poudre (fig. 4c) correspond à la forme C du polyphosphate de chrome identifiée par ailleurs (13).

$\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 21\text{ H}_2\text{O}$  est, à présent, le deuxième exemple, bien caractérisé, de cyclohexaphosphate du type  $M_2^{\text{III}}\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{ H}_2\text{O}$ . Sa structure, que nous avons déterminée (14), confirme les résultats de ce travail.

## Références

1. U. SHÜLKE ET R. KAYSER, *Z. anorg. allg. Chem.* **531**, 167 (1985).
2. K. H. JOST, *Acta Crystallogr* **19**, 555 (1965).
3. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Z. Kristallogr.* **189**, 17 (1989).
4. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, ET A. DURIF, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* **308**, 1699 (1989).
5. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, *Acta Crystallogr. C* **45**, 539 (1989).
6. M. T. AVERBUCH ET A. DURIF, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér II* **309**, 535 (1989).
7. M. T. AVERBUCH, *Acta Crystallogr. C* **45**, 1275, (1989).
8. V. K. TRUNOV, N. N. CHUDINOVA, ET L. A. BORADINA, *SOU. Phys. Dokl.* **33**, 6, 397 (1989).
9. D. E. C. CORBRIDGE ET E. J. LOWE, *J. Chem. Soc.*, 493 (1954).
10. K. BYRAPPA, I. I. PLYUSNINA, ET G. I. DOROKHOVA, *J. Mater. Sci.* **17**, 1847 (1982).
11. M. BAGIEU-BEUCHER ET J. G. GUITEL, *Acta Crystallogr. B* **3**, 2529 (1977).
12. I. A. TOKMAN, E. U. POLETAEV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **12**(4) 735 (1976).
13. P. RÉMY ET A. BOULLÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2214 (1972).
14. M. BAGIEU-BEUCHER, M. T. AVERBUCH POUCHOT, M. RZAIGUI, *Acta Crystallogr.* à paraître.