



HAL
open science

Sur de nouveaux vanadates doubles de formule $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ (Ln = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Roger Salmon, Claude Parent, Abdelhamid Daoudi, Gilles Le Flem

► To cite this version:

Roger Salmon, Claude Parent, Abdelhamid Daoudi, Gilles Le Flem. Sur de nouveaux vanadates doubles de formule $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ (Ln = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). *Revue de Chimie Minerale*, 1975, 12, pp.448-453. hal-00131294

HAL Id: hal-00131294

<https://hal.science/hal-00131294>

Submitted on 22 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Sur de nouveaux vanadates doubles
de formule $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$
(Ln = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)**

par

Roger SALMON (*), Claude PARENT (),
Abdelhamid DAOUDI (***) et Gilles LE FLEM (*)**

RÉSUMÉ. — Les phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ avec Ln = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu comportent trois variétés allotropiques : une variété basse température α de symétrie monoclinique, une variété haute température β de symétrie hexagonale et une variété γ obtenue par trempe de β , dont la structure a été précisée.

SUMMARY. — On new double vanadates with $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ formula (Ln = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

The $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ phases occur in three allotropic forms: a monoclinic α low temperature variety, a hexagonal β high temperature variety, a γ variety obtained by quenching of β , whose structure has been determined.

Dans le cadre d'une étude générale des composés de formule $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{XO}_4)_2$, X étant le phosphore, le vanadium ou l'arsenic et Ln une terre rare, certains d'entre nous caractérisaient dans une Note récente une nouvelle famille de phosphates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ isotypes des vanadates $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$ et $\text{Na}_3\text{Pr}(\text{VO}_4)_2$ [1]. Nous nous proposons ici d'étudier l'évolution structurale en fonction de la température et du traitement thermique de vanadates doubles de sodium et des terres rares les plus petites.

aphthitalite) ($P\bar{3}m1$). Ces deux hypothèses ne diffèrent en fait que par l'orientation des tétraèdres SO_4 . Dans le premier cas ceux-ci seraient orientés parallèlement à l'axe \vec{c} et dans le même sens; dans le second ils seraient orientés pour moitié dans le sens de \vec{c} et pour moitié en sens inverse. Le caractère réversible de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ semble impliquer une transformation distorsive au sens de M. Buerger. La détermination de la structure de $Na_3Er(VO_4)_2\alpha$ sur monocristal, actuellement en cours, permettra donc vraisemblablement de préciser à quel type structural appartiennent les phases β .

Trempée brutalement dans l'eau la variété hexagonale β donne naissance à une nouvelle variété γ isotype de la variété basse température orthorhombique de Na_2CrO_4 . Les paramètres de ces phases sont rassemblés au tableau III. L'indexation des spectres de poudre laisse apparaître les règles d'extinction caractéristiques du groupe $Cmcm$, D_{2h}^{17} . Par chauffage à $500^\circ C$ la variété γ se retransforme en α monoclinique.

TABLEAU III

	$a \pm 0,007 \text{ \AA}$	$b \pm 0,01 \text{ \AA}$	$c \pm 0,007 \text{ \AA}$
$Na_3Y(VO_4)_2$	5,880	9,26	7,110
$Na_3Dy(VO_4)_2$	5,889	9,28	7,116
$Na_3Ho(VO_4)_2$	5,888	9,27	7,115
$Na_3Er(VO_4)_2$	5,870	9,26	7,108
$Na_3Tm(VO_4)_2$	5,869	9,24	7,091
$Na_3Yb(VO_4)_2$	5,850	9,23	7,089
$Na_3Lu(VO_4)_2$	5,834	9,21	7,089

D'après A. Niggli [2] qui a déterminé la structure de la variété basse température de Na_2CrO_4 le chrome possède un environnement tétraédrique sensiblement régulier, les ions Na^+ , qui occupent deux types de sites cristallographiques différents, ont une coordinence 6. Les positions atomiques sont les suivantes :

Na_I en 4 (c)	0	0,2	1/4
Na_{II} en 4 (b)	0	1/2	0
Cr en 4 (c)	0	0,85	1/4
O_I en 8 (g)	0,28	0,45	1/4
O_{II} en 8 (f)	0	0,25	0,57

Nous avons envisagé successivement pour le vanadate double $Na_3Ln(VO_4)_2\gamma$ les distributions suivantes :

I) une distribution statistique des ions terre rare et Na^+ dans les sites 4 (b) et 4 (c);

II) une répartition des ions terre rare dans un seul type de sites, les ions sodium occupant la totalité de l'autre. Celui-ci serait alors :

- a) soit 4 (c),
- b) soit 4 (b).

Les positions atomiques du vanadium et de l'oxygène seraient celles du chrome et de l'oxygène dans Na_2CrO_4 .

Nous avons mesuré les intensités des 17 raies les plus intenses du spectre Debye-Scherrer de $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2\gamma$. Les intensités observées et calculées dans chacune des trois hypothèses ont été reportées au tableau IV. Il apparaît sans ambiguïté que les ions Dy^{3+} se placent préférentiellement dans les sites 4 (b) de la structure Na_2CrO_4 . Les ions Na^+ occupent donc la totalité des sites 4 (c) et pour moitié les sites 4 (b), conformément à la figure 1.

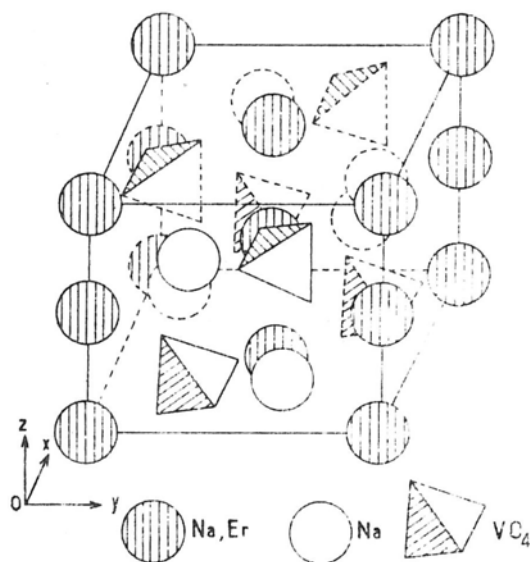


Fig. 1. — Structure de $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2\gamma$ (origine en $0, \frac{1}{2}, 0$).

Ce résultat peut être étendu à l'ensemble des phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2\gamma$, celles-ci comportant des spectres de diffraction X analogues.

Les phases $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ avec $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ existent sous trois formes allotropiques une variété monoclinique α de basse température, une variété hexagonale β de haute température, une variété γ obtenue par trempe brutale de β et qui dérive de la structure de Na_2CrO_4 de basse température par un ordre cationique.

Seule la détermination de la structure cristalline de $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2\alpha$ actuellement en cours permettra de comprendre l'évolution structurale lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. La mise en évidence à basse température d'une variété γ

TABLEAU IV

<i>hkl</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{calc}		
		Hyp. I Stat.	Hyp. IIa 4 Na ⁺ en 4 (c) Na ⁺ , Dy ³⁺ en 4 (b)	Hyp. IIb 4 Na ⁺ en 4 (b) Na ⁺ , Dy ³⁺ en 4 (c)
110	20	0	26	33
020	12	1	11	50
111	20	0	15	27
021	15	10	16	2
002	—	13	1	84
200	40	59	40	86
112	100	100	100	90
022	12	18	14	21
130	50	75	55	100
131	—	9	1	30
220	—	10	0	60
221	—	0	0	5
040	10	7	8	5
202	7	0	7	13
041	—	6	1	23
132	—	3	3	44
113	—	7	0	32
023	—	1	2	0
222	25	44	33	58
042	12	9	15	3
310	—	1	4	0
311	—	0	1	6
240	—	3	5	2
133	—	12	4	27
004	12	16	11	23
150	—	0	3	7
241	—	0	1	4
151 } 223 }	—	1 0	1 0	2 2
312	12	12	14	10
114	—	0	3	3
024 } 043 }	—	0 2	4 0	2 8
330 }	24	18	13	23
242	15	13	19	5
331	—	1	0	4
152	7	16	11	24

métastable dérivée de Na₂CrO₄ laisse supposer que la phase α est une variété ordonnée ou déformée de Na₂CrO₄.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. SALMON, C. PARENT, A. BERRADA, R. BROCHU, A. DAUDI, M. VLASSE et G. LE FLEM,
C. R. Acad. Sc., t. 280, 1975, p. 805.
[2] A. NIGGLI, *Acta Cryst.*, t. 7, 1954, p. 776.