



Étude radiocristallographique des phases $\text{NaCd}_4(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$)

Roger Olazcuaga, Marcus Vlasse, Gilles Le Flem

► To cite this version:

Roger Olazcuaga, Marcus Vlasse, Gilles Le Flem. Étude radiocristallographique des phases $\text{NaCd}_4(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques, 1977, 284, pp.963-966. <hal-03500026>

HAL Id: hal-03500026

<https://hal.science/hal-03500026v1>

Submitted on 21 Dec 2021

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.



HAL Authorization

CHIMIE DES SOLIDES. — *Étude radiocristallographique des phases*
 $\text{NaCd}_4(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$). Note (*) de Roger Olazcuaga, Marcus Vlasse
 et Gilles Le Flem, présentée par M. Henri Moureu.

Dans les systèmes $\text{CdO-Na}_2\text{O-X}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$) deux nouvelles phases ont été mises en évidence : $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$. Une étude sur monocristal montre que leur structure diffère, le vanadate appartenant au type olivine et correspondant à la formule lacunaire $\square 1/3 \text{Na } 1/3 \text{Cd } 4/3 \text{VO}_4$.

Two new phases have been obtained in the $\text{CdO-Na}_2\text{O-X}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$) systems: $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ and $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$. A preliminary X-ray diffraction single crystal study indicates that both structures are different. The vanadate seems to have an olivine structure with the formula $\square 1/3 \text{Na } 1/3 \text{Cd } 4/3 \text{VO}_4$.

Les travaux relatifs aux électrolytes solides ont permis de dégager quelques critères de mobilité ionique. L'un d'eux fait appel à l'existence d'un réseau fortement covalent comportant des tunnels tridimensionnels permettant à des ions faiblement chargés comme

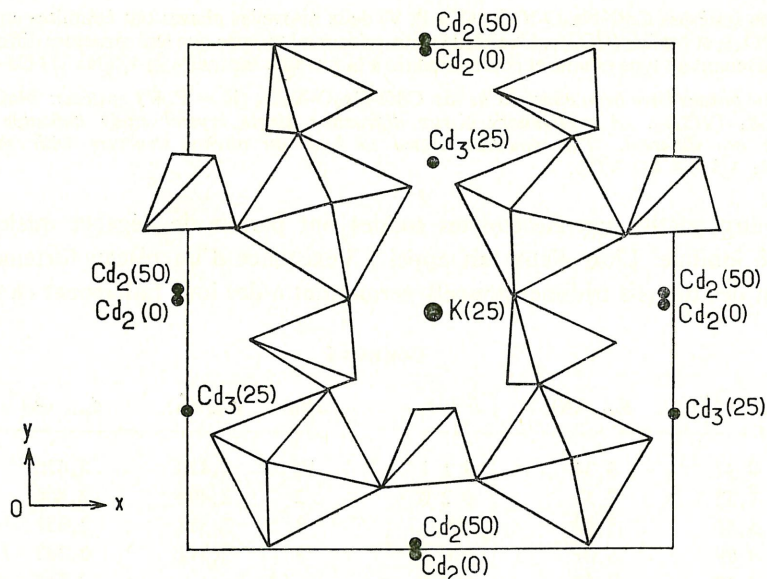
TABLEAU I

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h k l$	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h k l$
5	8,32	8,34	0 1 1	10	2,420	2,420	2 3 2
40	7,52	7,53	0 2 0	2	2,408	2,406	1 5 2
12	5,51	5,52	1 0 1	8	2,352	2,351	2 0 3
6	4,99	5,01	0 0 2	9	2,342	2,342	1 0 4
3	4,17	4,17	0 2 2	11	2,244	{ 2,245 } { 2,244 }	{ 0 6 2 } { 2 2 3 }
74	4,00	3,99	1 0 2	3	2,225	2,227	2 4 2
4	3,85	3,86	1 1 2	21	2,128	2,129	2 3 3
60	3,77	3,77	0 4 0	1	2,103	2,107	0 7 1
6	3,30	3,31	2 0 0	1	2,072	2,072	3 2 1
49	3,22	3,23	2 1 0	1	2,038	2,036	2 5 2
43	3,12	3,12	1 3 2	31	1,996	{ 1,997 } { 1,994 }	{ 2 0 4 } { 2 4 3 }
4	3,01	3,01	0 4 2	22	1,986	1,986	0 1 5
23	2,98	2,98	1 0 3	11	1,931	1,930	2 2 4
29	2,92	2,92	1 1 3	34	1,874	1,874	3 3 2
6	2,88	2,89	0 5 1	16	1,842	1,841	3 0 3
29	2,78	2,78	0 3 3	15	1,806	{ 1,809 } { 1,805 }	{ 0 7 3 } { 2 7 0 }
100	2,75	{ 2,76 } { 2,76 }	{ 2 3 0 } { 2 0 2 }	6	1,782	1,783	1 8 1
55	2,73	{ 2,74 } { 2,72 }	{ 1 4 2 } { 2 1 2 }	12	1,754	1,753	3 5 1
48	2,56	2,56	1 3 3	38	1,726	1,729	3 3 3
22	2,52	2,51	0 6 0	5	1,708	1,709	1 4 5
10	2,504	2,504	0 0 4	7	1,657	1,656	3 0 4
13	2,485	2,487	2 4 0				

les alcalins de se déplacer aisément. J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong et J. A. Kafalas ont montré par exemple que $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, qui répond à de telles exigences avait une conductivité comparable à celle de l'alumine β ⁽¹⁾.

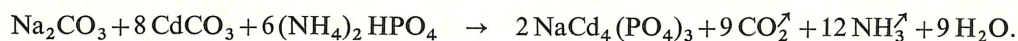
Dans un travail récent nous avons montré que la phase $\text{KCd}_4(\text{VO}_4)_3$ comportait des caractères structuraux assez semblables à ceux du phosphate $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ⁽²⁾. Sa structure peut en effet être décrite comme constituée d'un réseau covalent tridimensionnel

$[\text{Cd}_2(\text{VO}_4)_3]^{5-}$ donnant naissance à de larges tunnels dans lesquels s'insèrent les atomes de potassium et de cadmium supplémentaires (*fig.*). Cette observation nous a conduits à entreprendre par analogie l'étude des phases $\text{NaCd}_4(\text{XO}_4)_3$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$) qui contiennent des ions Na^+ plus petits que K^+ et dans lesquelles le remplacement du vanadium par le phosphore permet d'accroître la covalence du réseau. Nous en donnons ici les premiers résultats.



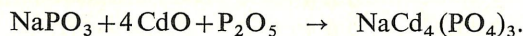
Projection partielle de $\text{KCd}_4(\text{VO}_4)_3$ sur le plan (001)
(les cotes ont été multipliées par 100).

PHASE $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$. — $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ est obtenu à partir d'un mélange de carbonate de sodium, de carbonate de cadmium et de phosphate diammonique en proportions stœchiométriques



La réaction est terminée après calcination de 15 h à 500°C et de 48 h à 700°C.

Une autre méthode de préparation consiste à faire réagir le métaphosphate de sodium sur un mélange d'oxyde de cadmium et d'anhydride phosphorique en tube scellé d'or après manipulation en boîte ultra-sèche. Deux chauffes de 15 h à 450°C et de 48 h à 650°C assurent une réaction complète



Le produit obtenu est blanc et non hygroscopique.

Des monocristaux ont été obtenus en portant 5 g de phosphate dans un creuset de platine, 2 h à 1100°C et en refroidissant le bain jusqu'à 500°C à la vitesse de 10°C/h.

L'analyse radiocristallographique à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'un goniomètre de précession montre que $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ possède la symétrie orthorhombique avec les paramètres :

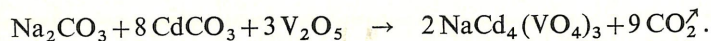
$$(a) = 6,67 \pm 0,02 \text{ \AA}; (b) = 15,10 \pm 0,03 \text{ \AA}; (c) = 10,04 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Les règles d'existence des taches observées $h k 0 : h = 2n$ et $0 k l : k+l = 2n$ sont compatibles avec les groupes spatiaux $Pn2_1a$ ou $Pnma$ (tableau I). La masse volumique mesurée ($\rho_{\text{mes}} = 4,92 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$) est en bon accord avec la masse volumique calculée ($\rho_{\text{calc}} = 4,97 \text{ g/cm}^3$), elle implique 4 motifs par maille.

TABLEAU II

I/I_0	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$h k l$
14	4,91	4,91	2 0 0
26	4,71	4,70	1 0 1
13	3,91	3,91	1 1 1
72	2,86	2,86	2 2 0
49	2,82	2,82	1 2 1
62	2,79	2,79	3 0 1
100	2,68	2,68	0 0 2
5	2,59	$\left\{ \begin{array}{l} 2,60 \\ 2,59 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 1 1 \\ 1 0 2 \end{array} \right\}$
4	2,525	2,524	2 2 1
2	2,350	2,352	2 0 2
2	2,232	2,232	4 0 1
12	2,187	2,188	3 2 1
11	2,014	2,014	4 2 0
27	1,955	1,955	2 2 2
2	1,845	1,844	5 0 1
7	1,810	1,810	4 0 2
10	1,758	1,758	1 0 3
2	1,647	1,649	1 4 1
8	1,637	1,636	6 0 0
22	1,610	1,610	4 2 2
21	1,572	1,572	1 2 3
10	1,488	1,489	3 4 1
5	1,471	1,471	0 4 2
3	1,397	1,397	6 0 2
6	1,371	1,370	6 1 2
17	1,358	1,357	7 0 1
5	1,321	1,321	5 0 3

PHASE $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$. — Le vanadate $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$ est obtenu par action du carbonate de sodium sur un mélange de carbonate de cadmium et d'anhydride vanadique suivant la réaction



Un premier traitement de 15 h à 500°C est nécessaire pour éviter la fusion de V_2O_5 . La réaction est terminée après calcination de 48 h à 800°C.

Comme le phosphate, le vanadate peut être préparé également en tube scellé d'or à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques de NaVO_3 , CdO et V_2O_5 .

$\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$ se présente sous forme d'une poudre beige non hygroscopique.

Des monocristaux ont pu être préparés en portant 5 g de vanadate à 900°C pendant 2 h et en faisant subir au liquide obtenu un refroidissement lent de 10°C/h jusqu'à 500°C.

$\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$(a) = 9,82 \pm 0,03 \text{ \AA}; (b) = 7,04 \pm 0,02 \text{ \AA}; (c) = 5,36 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Les règles d'existence correspondant aux taches observées $h k 0 : h = 2n$ et $0 k l : k + l = 2n$ impliquent les groupes d'espace $P n m a$ ou $P n 2_1 a$ (tableau II). La masse volumique mesurée sur plusieurs échantillons ($\rho_{\text{mes}} = 4,80 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$) ne peut s'expliquer qu'en admettant l'existence de 4 motifs $\text{Na } 1/3 \text{ Cd } 4/3 \text{ VO}_4$ par maille ($\rho_{\text{calc}} = 4,84 \text{ g/cm}^3$). On peut alors observer que les paramètres obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux rencontrés pour les structures olivine ou $\text{K}_2\text{SO}_4 \beta$ qui toutes deux comportent le même groupe spatial.

Conformément à ce que nous avons montré antérieurement pour des composés homologues, la position des éléments de symétrie par rapport aux axes de référence, telle qu'elle se déduit des extinctions systématiques, implique en fait la structure olivine ⁽³⁾. Dans ces conditions la maille est lacunaire et on peut la formuler $\square 1/3 \text{ Na } 1/3 \text{ Cd } 4/3(\text{VO}_4)$.

Les structures de $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{NaCd}_4(\text{VO}_4)_3$ apparaissent donc différentes à la vue de ces premiers résultats. Des mesures de conductivité ionique sont en cours sur chacune des deux phases.

(*) Séance du 9 mai 1977.

(1) J. B. GOODENOUGH, H. Y. P. HONG et J. A. KAFALAS, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 203.

(2) E. HOLT, S. DRAI, R. OLAZCUAGA et M. VLASSE, *Acta Cryst.*, 33, n° 1, 1977, p. 95.

(3) A. DAOUDI, G. DEMAZEAU et G. LE FLEM, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 327.

Laboratoire de Chimie du Solide
du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I,
351, cours de la Libération,
33405 Talence Cedex.