

PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE STRUCTURALE DU COMPOSÉ $K_2CoP_2O_7$

A. GUESMI, A. DRISS

*Laboratoire de Cristalochimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie
e-mail : ahmed.driss@fst.rnu.tn*

(Soumis en juillet 2001, accepté en mai 2002)

RESUME : Le composé $K_2CoP_2O_7$ a été préparé sous forme de monocristaux par voie sèche à 680°C. Il a été caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre, microscopie électronique à balayage, spectroscopie d'absorption infrarouge et UV-visible. La structure est déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal, elle est isotype à celle de $Na_2CoP_2O_7$. Les paramètres de la maille sont $a=7,926(\text{Å})$ et $c=11,350(\text{Å})$; G.E. : $P4_2/mnm$ et $Z=4$. La charpente est constituée de couches parallèles à (001) ; les cations monovalents K^+ , localisés dans l'espace intercouche, assurent la cohésion coulombienne de la structure.

Mots clés : diphosphate, potassium, cobalt(II), structure en couches.

ABSTRACT : The title compound $K_2CoP_2O_7$ has been prepared as single crystals by a solid state reaction at 680°C. It was characterized by powder X-ray diffraction, scan electronic microscopy, infrared and UV-visible spectroscopies. The structure determined by single crystal X-ray diffraction, is isomorphous with $Na_2CoP_2O_7$. The cell is tetragonal $P4_2/mnm$, $a=7.926(\text{Å})$; $c=11.350(\text{Å})$ and $Z=4$. The framework is a layered structure. The Na cations are located between layers and insure the cohesion of the structure.

Key-words : diphosphate, potassium, cobalt(II), layer framework.

INTRODUCTION

Les diphosphates et diarséniates de formule générale $A_2^I M^II X_2^V O_7$ (A : Na, K ; M : Co, Cu, Zn ; X : P, As) ont été caractérisés par leurs diffractogrammes de poudre qui s'indexent dans le système quadratique [1, 2] ; ces composés sont isostructuraux et présentent des structures de type mellilite [3, 4]. L'étude sur monocristal pour cette famille de composés a été faite sur $Na_2ZnP_2O_7$ [5] et $Na_2CoP_2O_7$ [6].

Une investigation bibliographique sur le système $K_2O-CoO-P_2O_5$ montre que seulement trois phases ont été étudiées par diffraction des rayons X sur monocristal: il s'agit de $KCoPO_4$ [7], $K_2Co(PO_3)_4$ [8] et $KCoP_3O_9$ [9, 10]. La figure 1 montre la projection des points représentatifs de ces phases ainsi que du composé étudié dans le ternaire $K_2O-CoO-P_2O_5$.

PREPARATION ET CARACTERISATION

Préparation chimique

La phase étudiée a été préparée par réaction à l'état solide : un mélange de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka, 99%), de nitrate de potassium KNO_3 (Fluka, >98%) et de dihydrogénophosphate d'ammonium $NH_4H_2PO_4$ (Prolabo, 99%) dans le rapport $Co : K : P = 1 : 2 : 2$ est dissous dans l'eau distillée, la solution obtenue est évaporée à l'étuve puis le solide résultant est calciné à 450°C/12h dans un creuset en porcelaine. Après broyage, le mélange, chauffé progressivement jusqu'à 680°C, est maintenu à cette température pendant quatre jours puis refroidi lentement jusqu'à l'ambiante. Les cristaux sont lavés ensuite à l'eau chaude. Un cristal de dimensions $0,11 \times 0,32 \times 0,15 \text{ mm}^3$ a été sélectionné pour l'étude structurale.

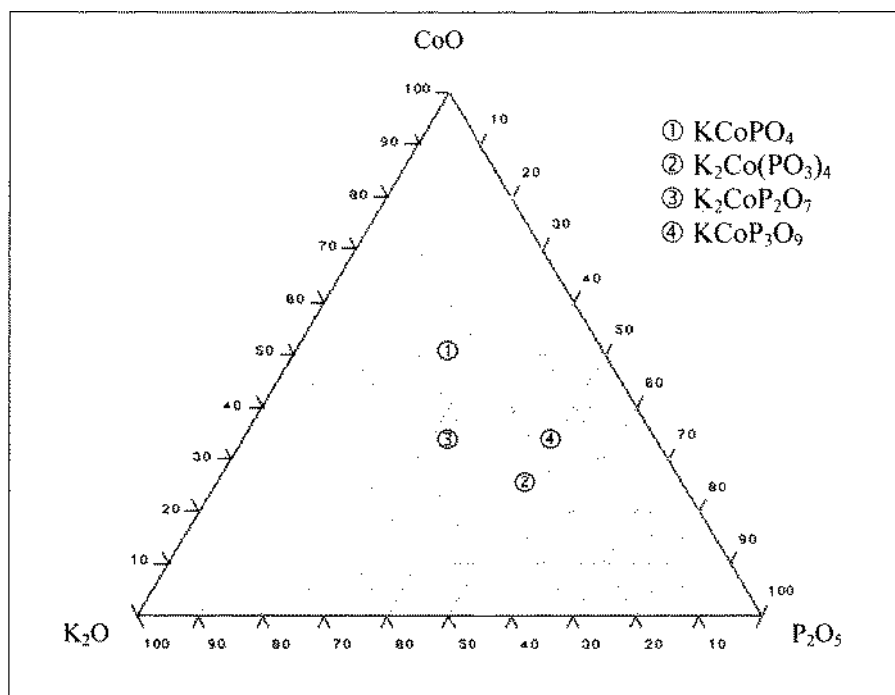


Figure 1 : Projection des points représentatifs des phases appartenant au ternaire $K_2O-CoO-P_2O_5$

CARACTERISATION

Microscopie électronique à balayage

Dans le but de vérifier l'appartenance de la phase synthétisée au ternaire étudié, une analyse préalable des cristaux par microscopie électronique à balayage est effectuée. Le spectre obtenu montre les raies d'émission caractéristiques du cobalt, du phosphore, de l'oxygène et notamment du potassium dans le composé étudié.

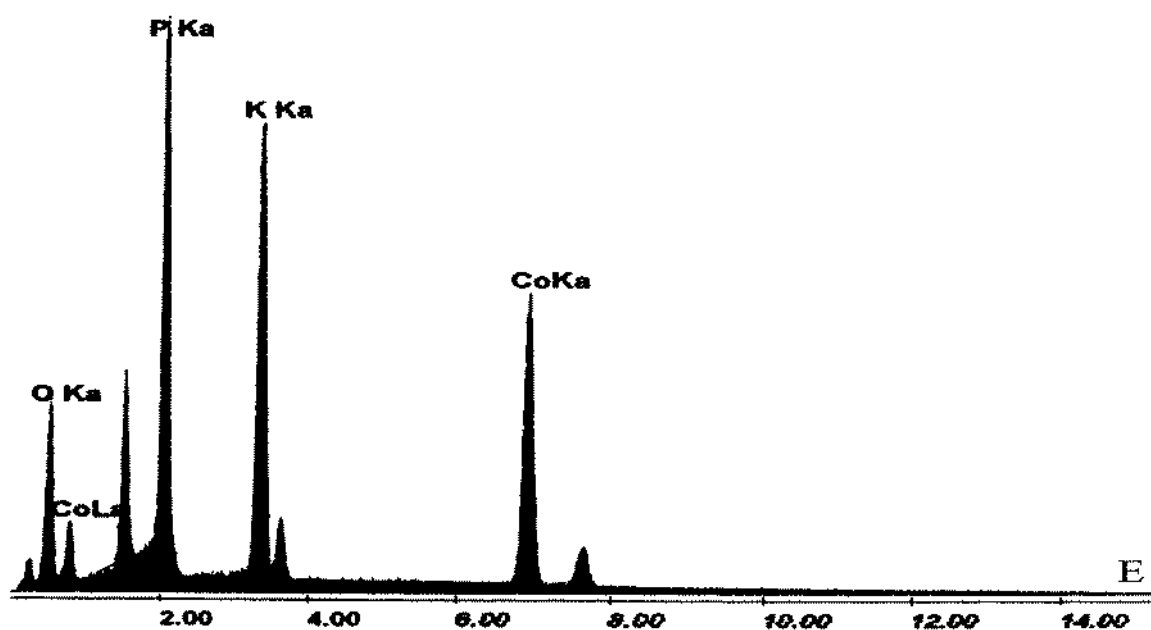


Figure 2 : Spectre d'analyse au M.E.B. de $K_2CoP_2O_7$

Spectroscopie d'absorption infrarouge

Cette technique permet d'identifier les groupements P_2O_7 . L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer FT-IR, le domaine de fréquences s'étend de 1250 à 300 cm^{-1} . Un mélange d'une pincée du produit à analyser et de KBr pur et sec (Merck, 99,5%) est broyé puis pastillé sous vide. On distingue de façon générale, parmi les vibrations des groupements diphosphate, celles des groupes pyramidaux PO_3 couplés par l'intermédiaire de l'oxygène central et celle du pont P-O-P [11]. Le spectre du composé étudié est présenté à la figure 3, les propositions d'attribution sont présentées au tableau I.

Une bande intense à 903 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibration asymétriques ν_{as} du pont P-O-P, les modes de vibration symétrique sont observés à 700 cm^{-1} . Ces valeurs sont en accord avec celles observées dans $Na_4P_2O_7$ [12]. Une bande intense vers 330 cm^{-1} est due aux modes de vibration de déformation ν_4 du tétraèdre de coordination du cobalt [12].

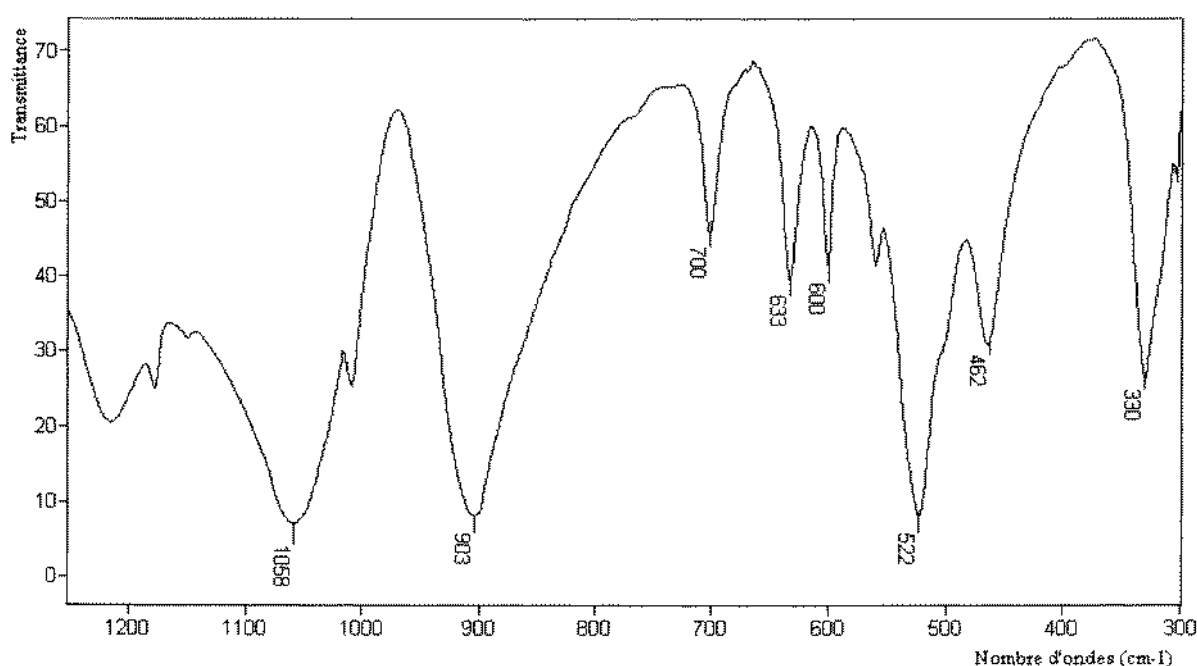


Figure 3 : Spectre infrarouge de $K_2CoP_2O_7$

Tableau I : Propositions d'attribution des fréquences de vibration dans $K_2CoP_2O_7$

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Attribution	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Attribution
1058 F	$\nu_3(PO_4)$	522 F	$\nu_4(PO_4)$
903 F	$\nu_{as}(P-O-P)$	464 m	$\nu_2(PO_4)$
700 F	$\nu_s(POP)$	330 m	$\nu_4(CoO_4)$

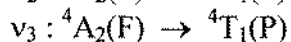
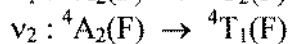
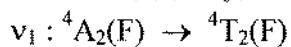
F : forte ; m : moyenne

Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique adéquate pour élucider la géométrie locale des sites occupés par le cobalt et pour apporter des informations sur l'état d'oxydation de ce cation.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de type Perkin-Elmer Lambda 19 UV-Vis-NIR, le domaine de fréquences s'étend de 200 à 2500 nm. Les mesures ont été effectuées à la température du laboratoire sur un échantillon en poudre, le coefficient de réflexion diffuse de l'échantillon I/I_0 est mesuré par rapport à $BaSO_4$.

Les complexes tétraédriques de cobalt(II) possèdent trois transitions intenses de l'état fondamental ${}^4A_2(F)(e^4t_3^2)$ vers des états excités de même spin [13]:



ν_1 est généralement dans la région infrarouge du spectre électromagnétique, entre 2500 et 6000 cm^{-1} . La région visible est dominée par la transition ν_3 .

Le spectre d'absorption de $\text{K}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ présenté à la figure 4, montre deux bandes intenses : la première dans la région 16000-19000 cm^{-1} et la deuxième dans la région 5000-9000 cm^{-1} . La première bande centrée à 16025 et 18903 cm^{-1} est attribuée à la transition ν_2 , la deuxième est due à la transition ν_3 dans un champ tétraédrique du cobalt(II). Ces valeurs sont comparables à celles rencontrées pour le même environnement de ce cation dans des tamis moléculaires de phosphates d'aluminium et de cobalt [14].

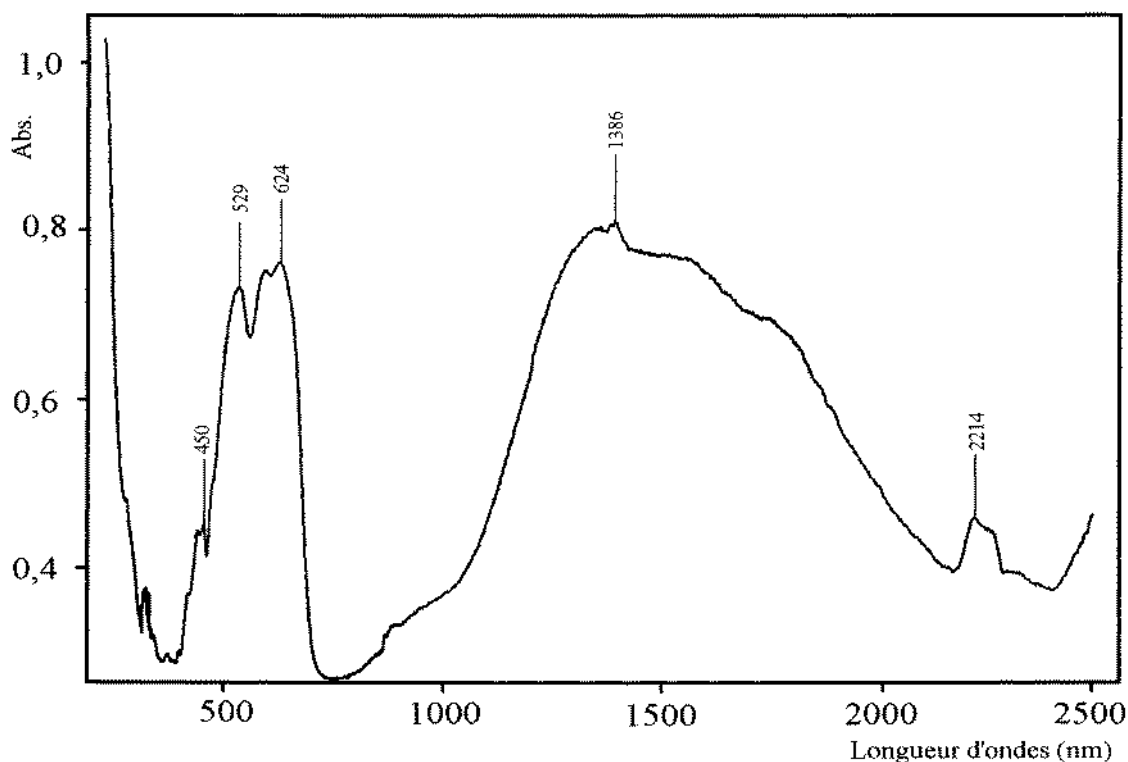


Figure 4 : Spectre Uv-visible de $\text{K}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$

ETUDE STRUCTURALE

Détermination et affinement de la structure

Un cristal en forme de parallélépipède a été sélectionné pour la collecte des données. Le traitement de 25 réflexions à bas θ a permis de déterminer les paramètres de la maille et le système cristallin. Les données brutes ont été réduites par le système MOLEN [15] et corrigées des facteurs de Lorentz / polarisation, des corrections d'extinction et absorption par psi-scan ont été appliquées.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée respectivement à l'aide des programmes SHELXS [16] et SHELXL [17] dans le groupe d'espace $P4_2/mnm$. Les conditions de la collecte et les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau II, les coordonnées atomiques réduites sont regroupées dans le tableau III. Le tableau IV présente les caractéristiques géométriques des polyèdres de coordination dans la structure du diphosphate étudié.

Tableau II : Conditions de la collecte, données cristallographiques et résultats de l'affinement de $K_2CoP_2O_7$

<u>Données cristallographiques :</u>	
Formule :	$K_2CoP_2O_7$
Masse molaire (g .mol ⁻¹) :	622,15
Coefficient d'absorption :	$\mu = 4,02 \text{ mm}^{-1}$
Forme du cristal :	parallélépipède
Système cristallin :	quadratique
Groupe d'espace :	$P4_2/mnm$
Paramètres de la maille (Å) :	$a = b = 7,926(2) ; c = 11,350(4)$
Volume de la maille ; Z :	$713,0(4) \text{ Å}^3 ; 4$
Température :	298 °K
Densité calculée :	2,897
Dimensions du cristal :	$0,32 \times 0,15 \times 0,11 \text{ mm}^3$
Couleur du cristal :	bleu
<u>Collecte des données :</u>	
Diffractomètre :	Enraf-Nonius CAD-4
Longueur d'onde :	Molybdène $K\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ Å}$)
Mode de balayage :	$\omega/2\theta$
Largeur de balayage (°) :	$1 + 0,35 \text{tg}\theta$
Domaine de la collecte :	$0 \leq h \leq 9 ; 0 \leq k \leq 9 ; -14 \leq l \leq 0$ $3,13 \leq \theta \leq 26^\circ$
Réflexions mesurées :	844 [$R_{int} = 0,0286$]
Réflexions indépendantes :	405
Réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$] :	376
Réflexions de référence/120 mn :	2 4 0 et 4 -2 0 ; variation d'intensité : 2%
<u>Résultats de l'affinement :</u>	
Affinement basé sur F^2	$\Delta\rho_{min.} = -1,15 \text{ e/Å}^3$
$R[F > 2\sigma(F)] = 0,0315$	$\Delta\rho_{max.} = 0,53 \text{ e/Å}^3$
$WR(F^2) = 0,0818$	Coefficient d'extinction : 0,002(2)
Schéma de pondération :	$w = 1 / [s^2 F_o^2 + (0,0561 P)^2 + 0,2990 P]$ $S = 1,117 ; P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Nombre de paramètres :	37

Tableau III : Coordonnées atomiques réduites et coefficients d'agitation thermiques équivalents U_{eq} (Å²)

$$U_{eq} = (1/3) \cdot \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$$

	x / a	y / b	z / c	Occ.	U_{eq} (Å ²)
Co	0,5	0	0,25	0,25	0,0106(3)
P	0,3637(7)	0,3637(7)	0,2158(7)	0,5	0,0090(3)
K1	0,1495(1)	0,1495(1)	0	0,25	0,0166(4)
K2	0,1858(1)	0,1858(1)	0,5	0,25	0,0166(4)
O1	0,5	0,5	0,1664(3)	0,25	0,0153(8)
O2	0,4217(2)	0,1984(2)	0,1582(8)	1	0,0147(5)
O3	0,3636(2)	0,3636(2)	0,3480(6)	0,5	0,0172(6)

Tableau IV : Distances interatomiques (Å)
et angles de liaisons (°) dans $K_2CoP_2O_7$

Tétraèdre CoO_4				
Co	O2(\$1)	O2(\$2)	O2(\$3)	O2
O2(\$1)	1,986 (2)	3,172 (3)	3,381 (4)	3,172 (3)
O2(\$2)	105,99 (5)	1,986 (2)	3,172 (3)	3,381 (4)
O2(\$3)	116,68(10)	105,99 (5)	1,986 (2)	3,172 (3)
O2	105,99 (5)	116,68(10)	105,99 (5)	1,986 (2)
B.V.S. : 1,807 ; $\langle Co-O \rangle$: 1,986				
Tétraèdre PO_4				
P	O3	O2(\$4)	O2	O1
O3	1,501 (3)	2,563 (3)	2,563 (3)	2,567 (3)
O2(\$4)	115,19 (8)	1,535 (2)	2,503 (4)	2,472 (2)
O2	115,19 (8)	109,21 (14)	1,535 (2)	2,472 (2)
O1	110,25 (14)	102,78 (9)	102,78 (9)	1,627 (1)
B.V.S. : 4,670 ; $\langle P-O \rangle$: 1,549				
Environnement des cations K^+				
	K1		K2	
O2(\$5)	2,833 (2)	O3		2,636 (3)
O2(\$4)	2,833 (2)	O3(\$10)		2,636 (3)
O2	2,833 (2)	O1(\$8)		2,811 (2)
O2(\$6)	2,833 (2)	O1(\$11)		2,811 (2)
O3(\$7)	2,850 (2)	O2(\$12)		2,906 (2)
O3(\$8)	2,850 (2)	O2(\$13)		2,906 (2)
O3(\$9)	2,850 (2)	O2(\$11)		2,906 (2)
O3(\$3)	2,850 (2)	O2(\$3)		2,906 (2)
B.V.S.	1,169	B.V.S.		1,318
Codes de symétrie				
\$1 $y+1/2, -x+1/2, -z+1/2$	\$5 $y, x, -z$	\$8 $y-1/2, -x+1/2, -z+1/2$	\$11 $-y+1/2, x-1/2, z+1/2$	
\$2 $-x+1, -y, z$	\$6 $x, y, -z$	\$9 $-y+1/2, x-1/2, z-1/2$	\$12 $x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$	
\$3 $-y+1/2, x-1/2, -z+1/2$	\$7 $y-1/2, -x+1/2, z-1/2$	\$10 $x, y, -z+1$	\$13 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$	
\$4 y, x, z				

Description et discussion de la structure

La résolution de la structure met en évidence la présence de deux tétraèdres de coordination de cobalt et de phosphore et deux cations monovalents cristallographiquement indépendants. Tous les atomes, à l'exception de O2 occupent des positions spéciales. Les calculs des sommes de valence (B.V.S.) du cobalt, du phosphore et du potassium [18] confirment leurs états d'oxydation déduits à partir des données structurales.

Les tétraèdres de coordination du phosphore partagent les sommets oxygène O1 pour former les groupements diphosphate, la distance P-O1 est la plus longue, la distance P-O la plus courte correspond à l'oxygène non lié qui intervient dans la sphère de coordination des cations K^+ . Les atomes de cobalt se trouvent dans un environnement tétraédrique régulier, la coordinence est assurée par les atomes d'oxygène O2 de quatre groupements diphosphates. Les distances Co-O [1,986(2) Å] sont en accord avec les données bibliographiques [19], l'environnement du cobalt donne aux cristaux la couleur bleue [20].

Les cations de potassium K1 et K2 possédant la coordinence 8 dans une sphère de coordination de rayon 3 Å, les distances K-O varient de 2,636 à 2,906 Å, ces valeurs sont en accord avec celles généralement rencontrées pour ce cation.

La figure 7 représente une projection de la structure selon [010], on y voit clairement qu'il s'agit d'une structure en couches parallèles au plan ab. La figure 8 montre la projection d'une couche selon [001]. Chaque couche est composée de tétraèdres CoO_4 interconnectés par l'intermédiaire des groupements diphosphates et formant des fenêtres pentagonales, ces couches sont donc de formulation $[(\text{CoP}_2\text{O}_7)^{2-}]_{\infty}$. Les cations alcalins logent dans l'espace inter-couche et assurent la cohésion coulombienne de l'édifice cristallin.

Comparé à son isotype au sodium $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ [1, 6], on note une augmentation légère des paramètres de la maille, ceci est dû à la taille du cation K^+ légèrement supérieure à celle de Na^+ .

La conduction ionique de la phase $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ a été testée. La conduction y est assurée par la mobilité des cations Na^+ dans l'espace inter-couche ($E_a=0,63$ eV ; $\sigma_{300^\circ\text{C}}=2 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) [6]. Le composé étudié est aussi un bon candidat à la conductivité ionique et la taille du cation K^+ peut avoir pas une influence significative. L'étude complète de cette propriété pour le composé étudié est envisagée.

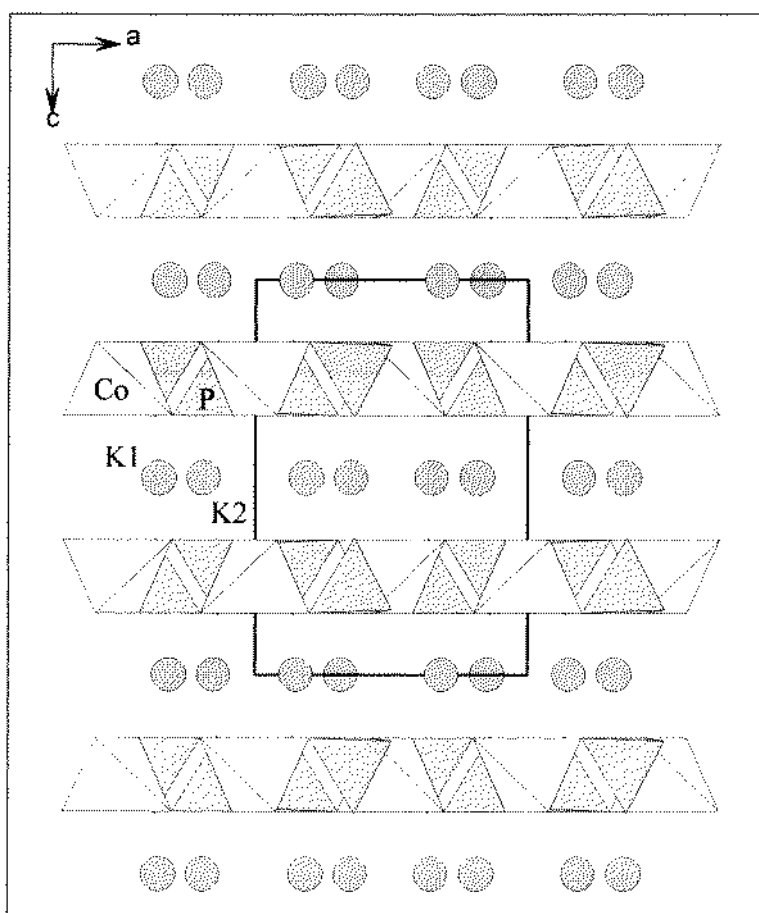


Figure 5 : Projection de la structure de $\text{K}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ selon [100] montrant son caractère en couche.

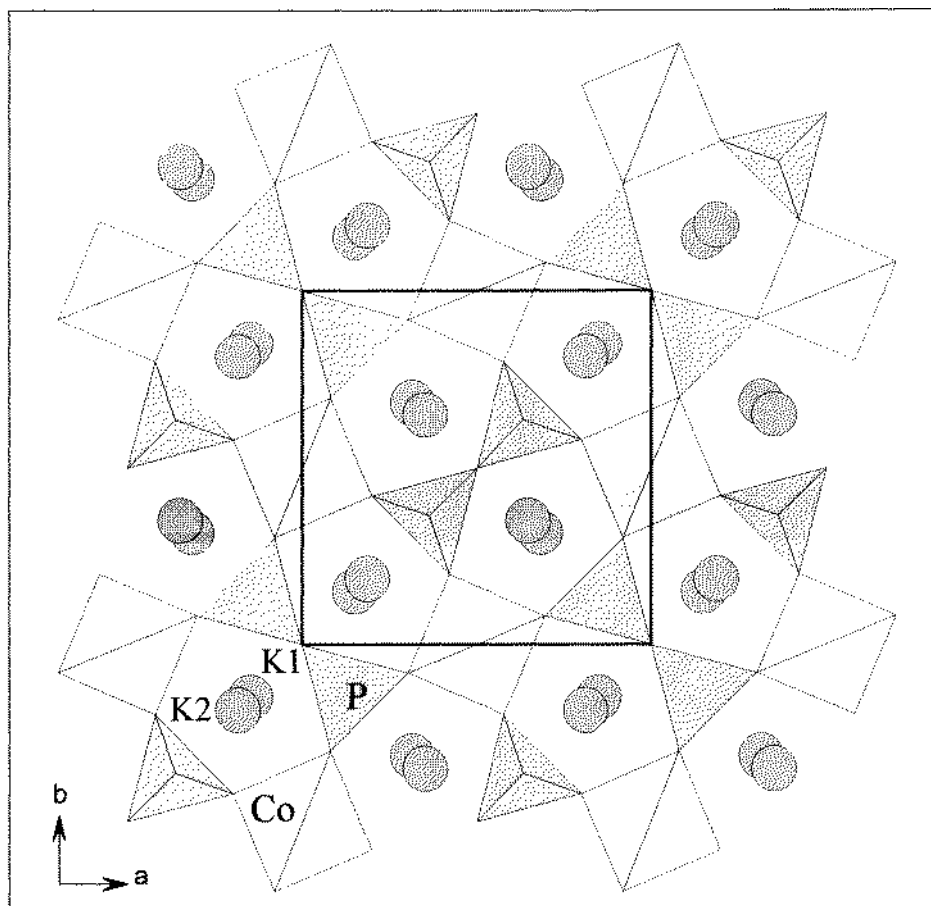


Figure 6 : Projection d'une couche de $K_2CoP_2O_7$ selon [001].

CONCLUSION

Les cristaux du composé $K_2CoP_2O_7$ ont été obtenus par voie sèche ; différentes techniques de caractérisation ont été utilisées. Le cobalt adopte une coordinence tétraédrique peu rencontrée dans les composés inorganiques. Le diphosphate étudié est stable dans les conditions ordinaires, sa structure est à caractère bidimensionnel dont la cohésion est assurée par les cations monovalents. Une étude approfondie de solutions solides de composés de formulation analogue, dans le but d'obtenir des composés intermédiaires conducteurs, est actuellement en cours.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Gabelica-Robert, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **1981**, 293, 497.
- [2] J. Majling, S. Palco, F. Hanic, J. Petrovic, *Chem. Zvesti.*, **1972**, 28, 294.
- [3] M. Kimata, *Neues Jahr. Miner.*, **1983**, 146, 221.
- [4] K. Hagiya, M. Ohmasa, K. Iishi, *Acta Cryst.*, **1993**, B49, 172.
- [5] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel, E. M. Holt, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 1373.
- [6] F. Sanz, C. Parada, J. M. Rojo, C. Ruiz-Valero, R. Saez-Puche, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 145, 604.
- [7] M. Lujan, F. Kubel, H. Schmid, *Z. fuer Naturforschung*, **1994**, 49, 1256.
- [8] M. Laugt, I. Tordjman, G. Bassi, J. C. Guitel, *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 1100.

- [9] A. Durif, J.C. Grenier, M.T. Pouchot, D. TranQui, *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.*, **1966**, 89, 273.
- [10] A. GUESMI, A. Driss, publication en cours.
- [11] R. W. Mooney, S. Z. Toma, J. Brunvoll, *Specrochim. Acta*, **1967**, A23, 1541.
- [12] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3th ed., Wiley-Inter-Science, New York, **1978**, p. 143 et 170.
- [13] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Field*, Wiley-Interscience, New York, **1966**.
- [14] S. Judit, C. Jiri, D. Jiri, W. Blanka, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 37, 117.
- [15] C.K. Fair, **1990**, *MOLEN. An Interactive Intelligent System for crystal strucure analysis*, Enraf-Nonius, Delf, the Netherlands.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 467.
- [17] G. M. Sheldrick, **1997**, SHELXL-97, *Program for the refinement of Crystal Structures*. Université de Göttingen, Allemagne.
- [18] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **1985**, B41, 244.
- [19] M. Wildner, *Z. Kristallogr.*, **1992**, 205, 51.
- [20] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1980**, p. 768.