

Received: January 31, 1985; accepted: December 7, 1987

ETUDE METHODOLOGIQUE DE LA SYNTHESE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES METALLIQUES
A PARTIR DE L'OXYDE DU DIFLUORURE DE PHOSPHORYLE

P. VAST, A. SEMMOUD^{*}, A. ADDOU^{**} et G. PALAVIT

Laboratoire de Chimie Appliquée - Université des Sciences et Techniques de Lille
F 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

SUMMARY

Metallic difluorodioxophosphates may be used as glasses and ceramic precursors. We present in this paper a systematic study of their preparation from the reaction of $P_2O_3F_4$ with fluoride, oxide, nitrate and carbonate salts.

RESUME

Les difluorodioxophosphates métalliques peuvent être utilisés comme précurseurs de verre et céramiques. Il est donc nécessaire de maîtriser leur préparation. Nous présentons nos résultats sur une systématique de leur préparation à partir de l'oxyde de difluorure de phosphoryle.

INTRODUCTION

Les matériaux phosphatés sont actuellement des composés importants dans l'élaboration de nouveaux verres ou céramiques. Parmi ces matériaux, ceux obtenus à partir des fluorophosphates présentent de nombreuses applications dans divers domaines et en particulier en optoélectronique. Leur étude fondamentale nécessite la connaissance parfaite des propriétés des différents sels pouvant intervenir dans leur formulation, c'est pourquoi, nous avons été amenés à préparer différents fluorophosphates. Nous nous proposons dans cette étude de donner l'essentiel de notre méthodologie concernant la préparation des difluorodioxophosphates métalliques.

L'ion difluorodioxophosphate a été isolé pour la première fois par Lange[1] sous la forme du sel d'ammonium selon la réaction



* Adresse actuelle U S T O Oran, Algérie.

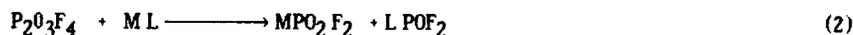
** Adresse actuelle Centre Universitaire Bel Abbes, Algérie.

la séparation entre le mono et le difluorophosphate d'ammonium est obtenue par extraction de ce dernier à l'éthanol en présence d'un excès d'ammoniac [1] [2] [3]. On peut encore signaler comme autres méthodes:

- la fluoration de l'anhydride phosphorique et de polyphosphates [4] [5]
- la fluoration des dichlorodioxophosphates [6] [7]
- la salification de l'acide difluorodioxophosphorique [8] [9] [10] (donnant souvent des solvates avec l'acide en excès)
- la réaction avec l'anhydride $P_2O_3F_4$ [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17]

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons systématisé les méthodes de préparations des difluorodioxophosphates métalliques à partir de l'anhydride $P_2O_3F_4$ obtenu selon une méthode que nous avons mise au point [22], en utilisant le mécanisme réactionnel de Roesky [11], soit:



Selon la nature de L différentes réactions peuvent être envisagées.

a) Les fluorures

Par cette méthode, nous obtenons ainsi aisément les difluorodioxophosphates de NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg_2^{++} . (tableau d'analyse I) ces deux derniers composés étant isolés pour la première fois. Ces quatre sels sont blancs, faiblement hygroscopiques; les sels d'argent et mercureux doivent être préparés à l'abri de la lumière. Le difluorodioxophosphate thalleux peut être également obtenu à partir de la réaction de l'acide difluorodioxophosphorique sur le chlorure de thallium I, mais ce même acide est sans action sur les chlorures d'argent et mercureux. Pour ce dernier, nous avons confirmé, par spectrométrie Raman, la présence d'une liaison Hg - Hg. Elle vibre à une fréquence de 220 cm^{-1} comparable aux valeurs de 253 cm^{-1} , 180 cm^{-1} et 135 cm^{-1} pour les chlorure, bromure et iodure mercureux [23].

TABLEAU I

Analyse des sels obtenus à partir de fluorures (comparé à une mole théorique)

Cation	Phosphore	Fluor	Métal
Ag^+	0.99	1.76	1.01
Tl^+	0.99	1.96	0.98
Hg_2^{++}	1.98	3.95	0.97
NH_4^+	0.99	1.97	0.98
Co^{+++}	2.98	6.01	0.99

La réaction (2) permet d'obtenir également des composés de métaux de transition à haut degré d'oxydation. En effet, nous avons déjà montré que l'ion difluorodioxophosphate pouvait être associé à des cations à très haut degré d'oxydation [14] [15]. Ainsi, par réaction avec le fluorure de cobalt III, l'oxyde de difluorure de phosphoryle donne le sel $\text{Co}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ non encore signalé (tableau I).

La réaction (2) faisant intervenir les fluorures et les chlorures (L - F ou Cl) donne donc des réactions intéressantes, mais présente l'inconvénient de faire perdre 50% du fluor et du phosphore originels de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$. (bien que l'on puisse les recycler en partie par hydrolyse de POF_3 ou PO_2FCl obtenus comme sous produits). Compte tenu de la préparation des sels de nitryle [13] et de pervanadyle [15] à partir d'oxydes, nous avons étudié une systématique de préparation à partir de donneurs d'oxygène, telle que dans la réaction de Roesky, L soit "O" afin d'éviter une perte en fluor et phosphore sous la forme de POF_3 . Parmi ces donneurs, nous avons retenu les oxydes, les nitrates et les carbonates.

b) Les oxydes

Pour les oxydes la réaction est:



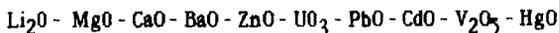
Une préparation est menée de la manière suivante: sur la quantité requise d'oxyde, on distille un excès d'anhydride, on laisse la réaction se dérouler sous agitation mécanique afin d'éviter les phénomènes d'enrobements, puis on évapore sous vide l'excès d'anhydride. Selon l'oxyde, la réaction est plus ou moins rapide et parfois très exothermique (MgO , ZnO), mais malheureusement certains oxydes semblent inertes vis à vis de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Bien qu'il soit difficile d'avancer une explication de l'inertie de ces

TABLEAU II

Analyse des sels obtenus à partir d'oxydes (comparé à une mole théorique)

Cation	Phosphore	Fluor	Métal
Li^+	0,99	1,9	1,95
Mg^{++}	1,98	3,94	0,98
Ca^{++}	1,99	3,95	0,98
Ba^{++}	1,98	3,96	0,98
Zn^{++}	1,98	3,97	0,99
Cd^{++}	1,97	3,96	0,98
Hg^{++}	1,98	3,97	0,96
Pb^{++}	1,98	3,96	0,98
UO_2^{++}	1,97	3,95	0,96

derniers oxydes nous pouvons proposer une échelle de réactivité basée sur la cinétique de réaction, soit dans l'ordre décroissant:



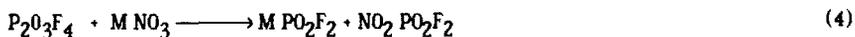
et sans réaction $\text{NiO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$ (voir tableau n° II) et [15] - [16].

Il est difficile de donner une explication simple de ces résultats, mais ce classement nous semble proche de celui des échelles d'oxoacidité pour les oxydes donneurs de O^{2-} [20].

Nous avons utilisé d'autres oxobases pour augmenter nos possibilités de synthèse des difluorodioxophosphates.

c) Les nitrates

Avec les nitrates nous avons mis en évidence la réaction



L'élimination du sel de nitryle formé se fait aisément par sublimation sous vide à partir de 80°C. Bien que l'on puisse recycler l'acide après hydrolyse de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ [13], ou même utiliser ses remarquables pouvoirs nitrants [18], cette méthode ne présente pas une grande amélioration vis à vis de la précédente quant au nombre de composés pouvant être obtenus. Les différents sels ainsi obtenus sont donnés dans le tableau d'analyse n° III.

TABLEAU III

Analyse des sels obtenus à partir de nitrates (comparé à une mole théorique)

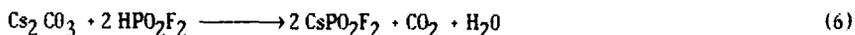
Cation	Phosphore	Fluor	Métal
K^+	0,99	1,97	0,98
Na^+	0,99	1,96	0,99
Mg^{++}	1,98	3,95	0,98
Ba^{++}	1,98	3,96	0,98
Ca^{++}	1,98	3,95	0,98
Zn^{++}	1,99	3,97	0,99
Cd^{++}	1,98	3,97	0,99
Cu^{++}	1,98	3,96	0,97

d) Les carbonates

L'ion carbonate étant un excellent donneur de ion O^{2-} [20], on attend la réaction



Cette méthode de préparation nous a semblé originale puisque une seule référence signale la préparation de difluorodioxophosphates à partir des carbonates [19]. Schark et al. obtiennent ainsi le sel de césium à partir de la réaction



Ils mentionnent un produit spectroscopiquement pur; or la réaction produit de l'eau, très difficilement éliminable des sels de césium qui donnent des hydrates. En effet nous avons repris leur manipulation avec un acide pur, et nous avons obtenu un sel déliquescent dont il a été impossible d'éliminer l'eau. Pour expliquer cette différence, nous avons supposé qu'ils avaient produit l'acide selon la méthode de E. A. Robinson [21] utilisant l'anhydride phosphorique pour déshydrater l'acide commercial méthode donnant facilement un mélange acide anhydride fluorophosphorique. Nous avons vérifié que ce mélange permettait d'obtenir un sel pur totalement exempt d'hydrate.

En partant de cette remarque nous avons montré que l'action de l'anhydride difluorophosphorique en présence d'acide difluorodioxophosphorique permet d'obtenir tous les sels métalliques préparés précédemment à partir des carbonates.

Une remarque peut être faite à propos de la préparation des sels de sodium ou de potassium. Les hydroxydes commerciaux comportent toujours un peu de carbonates. Nous avons néanmoins obtenu par réaction de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur ceux ci des sels très purs, les carbonates étant transformés en difluorodioxophosphates; quant aux hydroxydes ils donnent bien entendu la réaction suivante:



CONCLUSION

L'anhydride de l'acide difluorodioxophosphorique est donc un excellent agent de synthèse très utile dans cette chimie des composés fluorophosphatés. Nous l'utilisons désormais systématiquement au laboratoire pour toutes les synthèses des difluorodioxophosphates utilisés pour la préparation ou le dopage de matériaux fluorophosphatés.

DONNEES EXPERIMENTALES

L'anhydride de l'acide difluorodioxophosphorique a été obtenu selon la méthode décrite en [22]. Les sels utilisés sont des composés commerciaux, le fluorure thaloux a été obtenu par action d'une solution de HF sur le carbonate correspondant. $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ est distillé sous vide sur les sels (oxydes, carbonates ou nitrates) après leur purification

et/ ou leur déshydratation. Les analyses du phosphore et du fluor ont été obtenues par des méthodes déjà décrites [13] [24], les alcalins et alcalino terreux par absorption atomique, l'ammonium par distillation de l'ammoniac en milieu basique, et les autres cations par complexométrie [25] [16] [17].

REFERENCES

- 1 W. Lange, Ber. Dtsch. Chem., Ges. B26 (1929) 786.
- 2 O.F. Hill et L.F. Avdriel, *Inorganic Synthese*, Vol 11 McGraw-Hill (1960) 155.
- 3 H. Grunze et I. Grunze, Bull. Soc. Chim. France N° spécial. (1968) 1975.
- 4 K. Buhler et W. Bues, Z. Anorg. Allgem. Chem., 308 (1961) 62.
- 5 V.B. Tul'chinskii et I. G. Ryss, Zh. Neorgam. Kim., 7 (1962) 1313.
- 6 J. Weilden, Z. Anorg. Allgem. Chem., 358 (1968) 13.
- 7 J. Pebler et K. Dehnick, Z. Naturforsch., 26b (1971) 747.
- 8 R.C. Thompson et M. Reed, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 5 (1969) 581.
- 9 E. Thilo Z. Chem., 18 (10) (1978) 372.
- 10 A. F. Shihada, B.K. Hassan et A.T. Mohammed, Z. Anorg. Allgem. Chem., 466 (1980) 139.
- 11 H. W. Roesky, Chem. Ber., 100 (1967) 2147.
- 12 S.D. Brown, L.M. Emme et G.L. Gard, J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 2557.
- 13 A. Addou et P. Vast, J. Fluorine Chem., 14 (1979) 163.
- 14 A. Addou et P. Vast, J. Fluorine Chem., 16 (1980) 89.
- 15 A. Addou et P. Vast, Rev. Chim. Miné., 10 (1981) 184.
- 16 A. Semmoud, P. Vast, B. Sombret et P. Legrand, Rev. Chim. Miné., 21 (1984) 28.
- 17 P. Vast et A. Semmoud, J. Fluorine Chem., 27 (1985) 47.
- 18 P. Vast et G. Palavit, An. Chim., 9 (1984) 127.
- 19 K.O. Christie et R. D. Wilson et C.J. Shak, Inorg. Chem., 19 (1980) 3046.
- 20 G. Charlot et B. Tremillon, 'Les réactions chimiques en solution' (Gauthier Villars) 1963.
- 21 E.A. Robinson, Canad. J. Chem., 40 (1962) 1729.
- 22 P. Vast, A. Semmoud, A. Addou et G. Palavit, J. Fluorine Chem., 27 (1985) 319.
- 23 M. Golsotein, Spectrochim. Acta 22 (7) (1966) 1389.
- 24 J. C. Guiot, Rev. Chim. Min., 4 (1) (1967) 85.
- 25 G. Charlot, 'Les méthodes de la chimie analytique - Analyse quantitative minérale' (Masson) 1966.