

Etude des équilibres solide–liquide des systèmes $M^I\text{PO}_3\text{–Sm}(\text{PO}_3)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, Ag}$)

MOKTAR FERID, MAHMOUD DOGGUY, NÉJIA KBİR-ARIGUIB,
ET MELIKA TRABELSI*

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Ecole Normale Supérieure, 43,
Rue de la Liberté Le bardo, Tunis, Tunisia*

Received July 19, 1983; in revised form November 9, 1983

The $M^I\text{PO}_3\text{–Sm}(\text{PO}_3)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, Ag}$) systems were studied. Differential thermal analysis and X-ray diffraction were used to investigate the liquidus and solidus relations. Three compounds $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$, and $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$ were obtained which melt incongruently at 1248, 1143, and 1078 K, respectively. These compounds are isomorphous with their homologs $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$, $\text{AgLn}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Ce, La, Nd}$). They belong to the monoclinic system. The $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ unit cell parameters refined by least squares method are $a = 16.43(3) \text{ \AA}$, $b = 7.16(1) \text{ \AA}$, $c = 9.65(3) \text{ \AA}$, $\beta = 125.9^\circ(1)$, with the space group $C2/c$ and $Z = 4$. $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$ are isotypic: they crystallize in the $P2_1/c$ space group. $Z = 4$; their unit cell parameters are, respectively, $a = 12.18(1) \text{ \AA}$, $b = 13.05(1) \text{ \AA}$, $c = 7.25(5) \text{ \AA}$, $\beta = 126.53^\circ(4)$, $a = 12.25(1) \text{ \AA}$, $b = 13.06(1) \text{ \AA}$, $c = 7.201(9) \text{ \AA}$, $\beta = 126.57^\circ(7)$. The ir spectra of the last two compounds indicate that these phosphates are chain phosphates.

L'établissement des diagrammes d'équilibre solide–liquide des systèmes $M^I\text{PO}_3\text{–Sm}(\text{PO}_3)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, Ag}$), par $\mu\text{-A.T.D.}$ et diffraction des rayons-X, a permis de mettre en évidence l'existence de trois composés définis à fusion non congruente: $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$; leurs températures de décomposition péritectique sont respectivement 1248, 1143, et 1078 K. Ces composés sont isotypes à leurs homologues respectifs $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$, $\text{AgLn}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Ce, La, Nd}$). Ils cristallisent tous dans le système monoclinique. $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ dont le groupe d'espace est $C2/c$, $Z = 4$, possède les paramètres de maille affinés suivants: $a = 16,43(3) \text{ \AA}$, $b = 7,16(1) \text{ \AA}$, $c = 9,65(3) \text{ \AA}$, $\beta = 125,9^\circ(1)$. $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$ sont isotypes, le groupe d'espace correspondant est $P2_1/c$, $Z = 4$, les paramètres de maille respectifs sont: $a = 12,18(1) \text{ \AA}$, $b = 13,05(1) \text{ \AA}$, $c = 7,25(5) \text{ \AA}$, $\beta = 126,53^\circ(4)$, $a = 12,25(1) \text{ \AA}$, $b = 13,06(1) \text{ \AA}$, $c = 7,201(9) \text{ \AA}$, $\beta = 126,57^\circ(7)$. Leurs spectres ir suggèrent une structure en chaîne.

Introduction

Les phosphates condensés de terres rares du type $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$, $M^I\text{LnP}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, La, Nd}$; $M^I = \text{monovalent}$) présentent un intérêt particulier dû à leurs propriétés optiques: fluorescence (1, 2), propriété laser (3, 4) etc.

Dans le but de préparer des composés à propriétés analogues, nous avons entrepris l'étude systématique des systèmes $M^I\text{PO}_3\text{–Ln}(\text{PO}_3)_3$ (5–7).

L'objet de ce travail est l'étude des systèmes $M^I\text{PO}_3\text{–Sm}(\text{PO}_3)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, Ag}$).

Techniques Expérimentales

Les diagrammes d'équilibre solide–

*Auteur à qui la correspondance doit être adressée.

liquide ont été établis par microanalyse thermique différentielle en montée de température à l'aide d'un microanalyseur SETARAM M5. Les échantillons, finement broyés et recuits, sont mis dans des creusets en platine. Des thermocouples Pt/Pt-Rh, Pt/Platinel, étalonnés par rapport aux températures de fusion de NaCl, K_2CO_3 , K_2SO_4 , sont utilisés pour détecter les accidents thermiques. L'alumine $Al_2O_3(\alpha)$ est choisie comme témoin; la vitesse de chauffe est de 10 K/min.

Les mélanges pauvres en polyphosphate de samarium $Sm(PO_3)_3$ sont recuits à 673 K, les autres sont recuits à 1073 K.

Les spectres de rayons-X sont enregistrés sur un diffractomètre Philips PW 1050/70 à la vitesse de $(1/8)^\circ (\theta)/\text{min}$ utilisant les longueurs d'onde $K\alpha_1$ α_2 du cuivre.

Les spectres d'absorption ir sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe Beckman, sur des échantillons dans KBr.

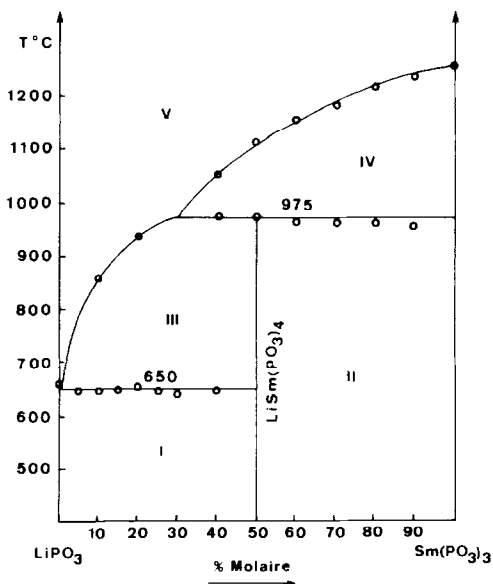


FIG. 1. Représentation graphique du diagramme d'équilibre du système $LiPO_3$ - $Sm(PO_3)_3$; (I) $LiPO_3$ + $LiSm(PO_3)_4$; (II) $LiSm(PO_3)_4$ + $Sm(PO_3)_3$; (III) $SmLi(PO_3)_4$ + liquide; (IV) $Sm(PO_3)_3$ + liquide; (V) liquide.

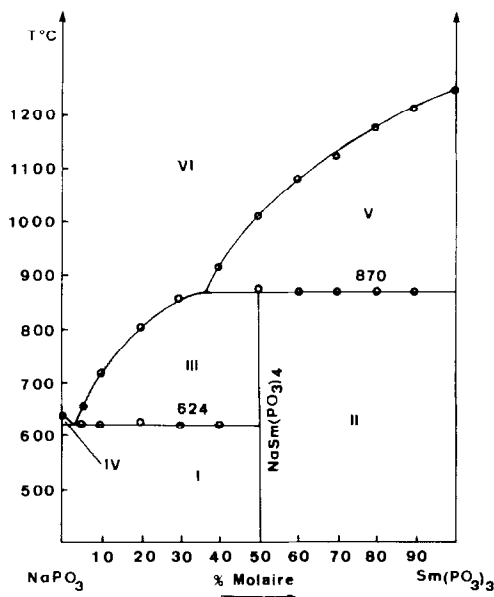


FIG. 2. Représentation graphique du diagramme d'équilibre du système $NaPO_3$ - $Sm(PO_3)_3$; (I) $NaPO_3$ + $NaSm(PO_3)_4$; (II) $NaSm(PO_3)_4$ + $Sm(PO_3)_3$; (III) $NaSm(PO_3)_4$ + liquide; (IV) $NaPO_3$ + liquide; (V) $Sm(PO_3)_3$ + liquide; (VI) liquide.

Produits Utilisés

Les produits de base utilisés pour l'établissement des diagrammes d'équilibre ont été préparés suivant des procédures connues.

Le polyphosphate de lithium $LiPO_3$ est préparé (8) par déshydratation totale de l'orthophosphate LiH_2PO_4 suivie d'une fusion et d'un recuit à l'état fondu à 973 K durant 1 hr.

L'orthophosphate de sodium NaH_2PO_4 recuit à 993 K pendant 4 hr conduit à la formation du polyphosphate de sodium $NaPO_3$ (9).

Le polyphosphate de samarium $Sm(PO_3)_3$ est préparé (10) à partir de monocristaux d'ultraphosphate de samarium, SmP_5O_{14} , calcinés à 1123 K; l'ultraphosphate est obtenu en mélangeant dans un creuset en graphite, de l'oxyde de samarium Sm_2O_3 dans un excès d'acide H_3PO_4 (85%). Le mé-

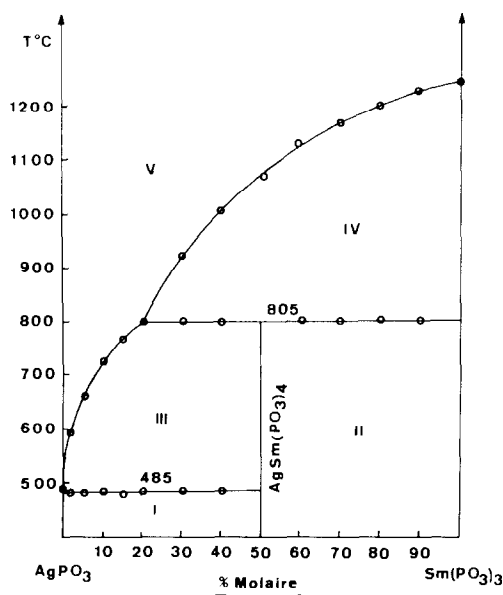
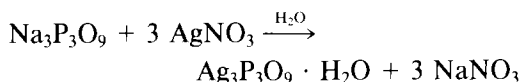


Fig. 3. Représentation graphique du diagramme d'équilibre du système $\text{AgPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$: (I) $\text{AgPO}_3 + \text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$; (II) $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4 + \text{Sm}(\text{PO}_3)_3$; (III) $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4 + \text{liquide}$; (IV) $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3 + \text{liquide}$; (V) liquide.

lange est maintenu à 773 K pendant deux jours.

$\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenu (II) par précipitation à partir d'une solution aqueuse de trimétaphosphate de sodium et de nitrate d'argent selon le schéma réactionnel suivant:



Le polyphosphate d'argent AgPO_3 est obtenu par déshydratation et calcination à 573 K du composé hydraté $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Résultats

Etablissement des Diagrammes

La microanalyse thermique différentielle, utilisée en montée de température, et la diffraction des rayons-X, ont permis d'établir les diagrammes d'équilibre des trois systèmes: $M^I\text{PO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, Ag}$). Ces diagrammes sont représentés sur les Figs. 1 à 3; le Tableau I donne les caractéristiques thermiques des diagrammes d'équilibre des systèmes $M^I\text{PO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$.

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES DES DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE DES SYSTÈMES $M^I\text{PO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$

Systèmes	% molaire $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$	Température (K)	
$\text{LiPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$	0	933	Fusion de LiPO_3
		923	Eutectique dégénéré
	30	1248	Début du palier péritectique
	50	1248	Décomposition de $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$
	100	1513	Fusion de $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$
$\text{NaPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$	0	913	Fusion de NaPO_3
		897	Eutectique
	36	1143	Début du palier péritectique
	50	1143	Décomposition de $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$
	100	1513	Fusion de $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$
$\text{AgPO}_3\text{-Sm}(\text{PO}_3)_3$	0	763	Fusion de AgPO_3
		758	Eutectique dégénéré
	20	1078	Début du palier péritectique
	50	1078	Décomposition de $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$
	100	1513	Fusion de $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$

TABLEAU II
DÉPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION
DES RAYONS-X DE $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$. LES INTENSITÉS
OBSERVÉES SONT LES HAUTEURS DES PICS AU
DESSUS DU FOND CONTINU

hkl	d_{cal} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}	hkl	d_{cal} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}
2 0 0	6,65	6,65	41	0 2 2	2,640	2,622	25
$\bar{1}$ 1 1	5,75	5,75	24	4 2 2	2,638		
1 1 1	4,35	4,33	48	0 0 3	2,606	2,417	23
$\bar{3}$ 1 1	4,35			4 0 4	2,413		
0 0 2	3,91	3,91	100	2 2 3	2,355	2,344	23
4 0 2	3,90			4 2 3	2,354		
$\bar{1}$ 1 2	3,83	3,83	30	1 3 0	2,349	2,315	23
$\bar{3}$ 1 2	3,83			1 3 1	2,317		
3 1 0	3,77	3,38	24	2 0 4	2,269	2,276	30
4 0 0	3,33			6 0 4	2,267		
0 2 1	3,25	3,22	29	1 1 3	2,202	2,196	34
2 2 1	3,25			1 3 1	2,188		
				3 3 1	2,188		
1 1 2	2,97	2,94	32	5 1 1	2,070	2,062	27
$\bar{5}$ 1 2	2,97			1 1 4	2,033		
$\bar{3}$ 1 3	2,93	2,87	36	3 3 3	1,917	1,910	28
3 1 1	2,88			2 2 4	1,916		
$\bar{5}$ 1 1	2,88	2,73	72	6 2 4	1,915	1,800	30
2 2 2	2,87			3 1 5	1,795		
3 2 0	2,79	2,74	28	0 4 0	1,790	1,765	28
2 0 2	2,74			3 1 3	1,770		
6 0 2	2,74						
$\bar{1}$ 1 3	2,686	2,690	28				
5 1 3	2,684						

ristiques thermiques des différents systèmes. Il apparaît, dans chaque système, un composé défini à fusion non congruente, de formule générale $M^i\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($M^i = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$). Les composés $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$, et $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$ donnent lieu à une décomposition péritectique respectivement à 1248, 1143, et 1078 K.

Préparation des Composés Définis

Les composés définis, obtenus précédemment par simple mélange stoechiométrique de $M^i\text{PO}_3$ et $\text{Sm}(\text{PO}_3)_3$, ont été préparés de deux autres manières:

—Un mélange stoechiométrique de $M^i_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, et de Sm_2O_3 , recuit à 473 K pendant un jour, puis porté à 1073 K pendant plusieurs jours avec de fréquents broyages d'homogénéisation permet d'obtenir une poudre cristalline des composés $M^i\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$.

—La calcination à 453 K pendant un jour, puis à 553 K pendant quatre jours d'un mélange de H_3PO_4 (85%), $M^i_2\text{CO}_3$ et de Sm_2O_3 dans les proportions molaires: $\text{Sm}/M^i/\text{P} = 1/5/20$, conduit à la préparation de monocristaux. Les monocristaux obtenus, en forme d'aiguilles, sont extraits du mélange réactionnel par lavage à l'eau chaude.

Etude Cristallographique

Les Tableaux II à IV donnent les dépouillements des diagrammes de poudre des composés définis $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$, et $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$.

L'examen des diagrammes de diffraction montre que: $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ est isotype des composés homologues $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) (5, 12), il cristallise dans le système monoclinique $C2/c$ avec $Z = 4$; $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$ sont isotypes de $M^i\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ ($M^i = \text{Na}, \text{Ag}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)

TABLEAU III

DÉPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION
DES RAYONS-X DE $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$. LES INTENSITÉS
OBSERVÉES SONT LES HAUTEURS DES PICS AU
DESSUS DU FOND CONTINU

hkl	d_{cal} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}	hkl	d_{cal} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}
0 2 0	6,53	6,51	30	4 2 1	2,707	2,704	60
$\bar{1}$ 2 1	4,85	4,82	11	2 2 1	2,707		
2 1 0	4,58	4,62	16	1 5 0	2,522	2,519	15
1 3 0	3,97	3,95	50	4 0 0	2,447	2,440	11
2 2 0	3,91	3,88	90	5 2 1	2,184	2,189	10
3 1 1	3,87			3 2 1	2,184		
1 1 1	3,87	3,44	10	4 3 0	2,133	2,130	10
3 2 1	3,44			1 6 1	2,083		
1 2 1	3,44	3,25	12	3 5 0	2,038	2,038	12
0 4 0	3,26			2 6 1	2,038		
3 0 0	3,26	3,22	18	0 6 1	2,038	1,916	9
2 3 0	3,25			3 6 1	1,917		
2 2 2	3,17	3,14	18	1 6 1	1,917	1,879	10
3 1 0	3,16	5 2 0	1,875				
3 2 2	3,01	3,01	100	6 3 2	1,838	1,836	10
1 2 2	3,01			2 3 2	1,838		
3 3 1	2,97	2,94	20	5 5 1	1,733	1,732	13
1 3 1	2,97			3 5 1	1,733		
3 2 0	2,92	2,85	15	6 3 1	1,733	1,733	13
4 0 2	2,91			4 3 1	1,733		
2 4 1	2,85						
0 4 1	2,85						
4 1 2	2,84						
0 1 2	2,84						

TABLEAU IV
DÉPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE DIFFRACTION
DES RAYONS-X DE $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$. LES INTENSITÉS
OBSERVÉES SONT LES HAUTEURS DES PICS AU
DESSUS DU FOND CONTINU

$h k l$	d_{cat} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}	$h k l$	d_{cat} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}
0 2 0	6,53	6,50	90	$\bar{3}$ 3 2	2,67	2,66	7
2 0 0	4,92	4,89	10	4 2 2	2,66		
2 1 0	4,60	4,59	10	$\bar{1}$ 3 2	2,66		
1 3 0	3,98	3,97	35	0 2 2	2,64	2,62	12
2 2 0	3,93	3,93	100	$\bar{3}$ 3 0	2,62		
$\bar{3}$ 1 1	3,89			$\bar{3}$ 4 1	2,55	2,53	13
$\bar{3}$ 1 2	3,28	1 4 1	2,54				
3 0 0	3,28	3,26	8	1 5 0	2,52	2,52	10
0 4 0	3,26			4 0 0	2,460		
1 1 2	3,26	3,18	10	$\bar{1}$ 5 1	2,455	2,459	8
2 3 0	3,26			2 3 1	2,455		
3 1 0	3,18			2 4 2	2,418		
1 4 0	3,10	3,10	7	4 1 0	2,417	2,418	9
$\bar{3}$ 2 0	2,93			$\bar{3}$ 2 1	2,186		
4 1 1	2,92	2,90	13	4 4 2	2,176	2,182	8
4 0 2	2,92			0 4 2	2,165		
2 1 1	2,90			3 3 1	2,048		
0 0 2	2,89	2,90	13	$\bar{3}$ 5 0	2,043	2,043	9
4 2 1	2,72			1 2 3	2,041		
2 4 0	2,72			2 3 2	1,833		
2 2 1	2,71	2,72	35	$\bar{3}$ 6 2	1,832	1,838	16
				1 6 2	1,828		
				$\bar{6}$ 2 1	1,827	1,829	11

(6, 13, 7). Ils cristallisent dans le système monoclinique $P2_1/c$; la maille renferme 4 unités formulaires.

L'affinement, par moindres carrés, des données angulaires des différents dia-

TABLEAU V
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES COMPOSÉS
DU TYPE $M^I\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$

Composés	Maille (Å)	Groupe d'espace	Z	D ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
$\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$	$a = 16,43$ (3) $b = 7,16$ (1) $c = 9,65$ (3) $\beta = 125,9^\circ$ (1)	$C2/c$	4	3,41
$\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$	$a = 12,18$ (1) $b = 13,05$ (1) $c = 7,25$ (5) $\beta = 126,53^\circ$ (4)	$P2_1/c$	4	3,51
$\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$	$a = 12,25$ (1) $b = 13,06$ (1) $c = 7,201$ (9) $\beta = 126,57^\circ$ (7)	$P2_1/c$	4	4,11

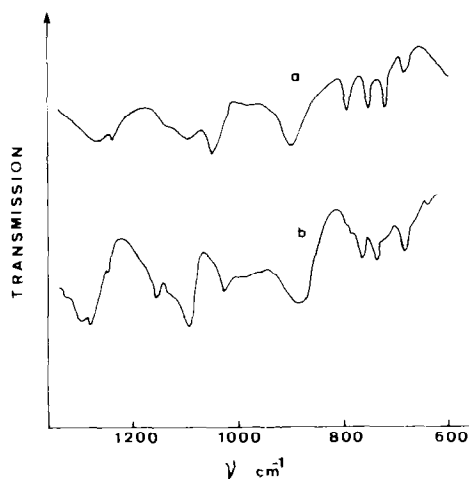


FIG. 4. Représentation graphique des spectres d'absorption ir de $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ (a) et $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$ (b).

grammes de diffraction des rayons-X, a conduit aux paramètres donnés dans le Tableau V.

Spectres ir

Les spectres d'absorption ir des composés $\text{AgSm}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ sont représentés sur la Fig. 4, ils confirment l'isotypie entre ces deux composés; les bandes larges $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ à 900 cm^{-1} , les bandes $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ entre 680 et 760 cm^{-1} sont caractéristiques d'une structure en chaîne infinie de tétraèdres PO_4 liés par un pont oxygène (14, 15).

Références

1. D. BIMBERG, D. J. ROBBINS, D. R. WIGHT, AND J. P. JESER, *Appl. Phys. Lett.* **27**(2), 67 (1975).
2. H. G. DANIELMEYER AND H. P. WEBER, *IEEE J. Quantum. Electron.* **QE-8**, 805 (1972).
3. S. MIYAZAWA, H. KOIZUMI, K. KUBODERA, AND H. IWASAKI, *J. Cryst. Growth* **47**, 351 (1979).
4. T. YAMADA, K. OTSUKA, AND J. NAKANO, *J. Appl. Phys.* **45**, 5096 (1974).
5. F. MOKTAR, N. K. ARIGUIB, AND M. TRABELSI, *J. Solid State Chem.* **38**, 130 (1981).
6. D. BEN HASSEN, N. K. ARIGUIB, M. DABBABI, AND M. TRABELSI, *C.R. Acad. Sci. Paris* **294**, 375 (1982).

7. D. BEN HASSEN, N. K. ARIGUIB, AND M. TRABELSI, *Thermochim. Acta*, sous presse.
8. YU. I. OSTROUSHKO, P. I. BUCHIKHIM *et al.* "Litti Ego Khimii i Tekhnologiya," Atomizdat, Moscow (1960).
9. YU. V. KARYAKIN AND IV. ANGELOV, "Chistye Khimicheskie Reaktivy," Goskhimizdat, Moscow (1955).
10. M. B. BEUCHER AND D. TRANQUI, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 505 (1970).
11. J. C. GRENIER, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 171 (1973).
12. H. Y-P. HONG, *Mater. Res. Bull.* **10**, 635 (1975).
13. J. NAKAO, K. OTSUKA, AND T. YAMADA, *J. Appl. Phys.* **47**, 2749 (1976).
14. D. E. C. CORBRIDGE AND E. J. LOWE, *J. Chem. Soc.* 493 (1954).
15. V. A. MADII, Y. I. KRASILOV, V. A. KIZEL, Y. V. DENISOV, N. N. CUDINOVA, AND N. V. VINOGRADOVA, *Izv. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **14**, 2061 (1978).