

ETUDE DE PHOSPHATES CONDENSES DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$

Données sur $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$

D. Ben Hassen-Chehimi et M. Trabelsi-Ayedi

Ecole Normale Supérieure, Zarzouna, Bizerte, Tunisie

(Reçu le 20 Mai 1994)

Abstract

The $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ system has been studied for the first time by differential thermal analysis, X-ray diffraction and IR spectroscopy. The system shows one compound $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ which melts in a peritectic decomposition at 1069 K. An eutectic appears at 761 K.

$\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ belongs to the monoclinic system with space group $\text{P}2_1/c, Z=4$. The parameters of the unit cell are: $a=12.000(9)$, $b=13.177(4)$, $c=7.046(5)$ Å and $\beta=123^\circ, 81(6)$, $Z=4$.

Its IR absorption spectrum is typical of chain phosphates.

Keywords: $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ system

Introduction

L'étude des interactions des polyphosphates d'argent AgPO_3 et de praséodyme $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$, faisant l'objet de ce travail, fait suite à l'étude systématique des systèmes de type $\text{M}^1\text{PO}_3\text{-Ln}(\text{PO}_3)_3$ [1-7] et qui a permis de mettre en évidence la formation des composés phosphatés $\text{M}^1\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{M}^1_2\text{Ln}(\text{PO}_3)_5$. Ces derniers composés peuvent présenter un intérêt dû à leurs propriétés optiques [8-9]. Le diagramme d'équilibre $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ est établi pour la première fois.

Techniques expérimentales

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ a été établi par micro-analyse thermique différentielle en montée de température à l'aide d'un micro-analyseur SETARAM M5 et d'un micro-analyseur RIGAKU PTC-10A.

Les échantillons utilisés, de masse environ 25 mg, sont des mélanges de polyphosphate d'argent AgPO_3 et de tricyclophosphate trihydraté de

praséodyme $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ces échantillons, finement broyés sont recuits dans des creusets en platine. Les thermocouples Pt/Pt-Rh utilisés pour détecter les accidents thermiques, sont étalonnés par rapport aux températures de transition de phases ou de fusion de composés purs. L'alumine Al_2O_3 (α) est choisie comme référence; la vitesse de chauffe est de $10 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les mélanges riches en phosphate d'argent de 50% à 97.5% sont recuits à 750 K; par contre, les mélanges riches en phosphate de praséodyme sont recuits à 973 K pendant quelques semaines.

Les spectres de diffraction des rayons-X sont enregistrés sur un diffractomètre Philips 1050/70 à la vitesse de $(1/8)^\circ(2 \theta/\text{min})$ utilisant la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre.

Les spectres d'absorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer IR 783 sur des échantillons en pastilles dilués dans KBr.

Produits utilisés

Les produits utilisés pour l'établissement du diagramme d'équilibre $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ ont été préparés suivant des procédures connues.

Le polyphosphate d'argent AgPO_3 est obtenu par calcination de $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ce dernier est obtenu à partir de la réaction entre deux solutions de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ et AgNO_3 [10].

$\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est obtenu selon la méthode décrite par Serra [11], à partir de deux solutions de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ et $\text{PrCl}_3 \cdot \text{PrP}_3\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se déshydrate à 573 K [12] lors des recuits que subissent les mélanges.

Résultats

Diagramme d'équilibre

La représentation graphique du diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ est donnée sur la figure 1. Les principaux résultats thermiques sont groupés dans le tableau 1. Le traitement thermique ne conduit qu'à la formation d'un seul composé intermédiaire à fusion non congruente $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ qui se décompose à la température de 1069 K suivant la réaction péritectique:



L'eutectique fond à 761 K. Les phases solides en équilibre (Figure 1) ont été identifiées par les diagrammes de diffraction X des poudres et les spectres IR des mélanges pris dans les différents domaines.

Tableau 1 Caractéristiques thermiques du diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$

Molaire $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ / %	Température / K	Accident thermique
0	773	fusion de AgPO_3
0	761	eutectique
17	1069	début du palier péritectique
50	1069	décomposition péritectique de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$
100	1529	Fusion de $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$

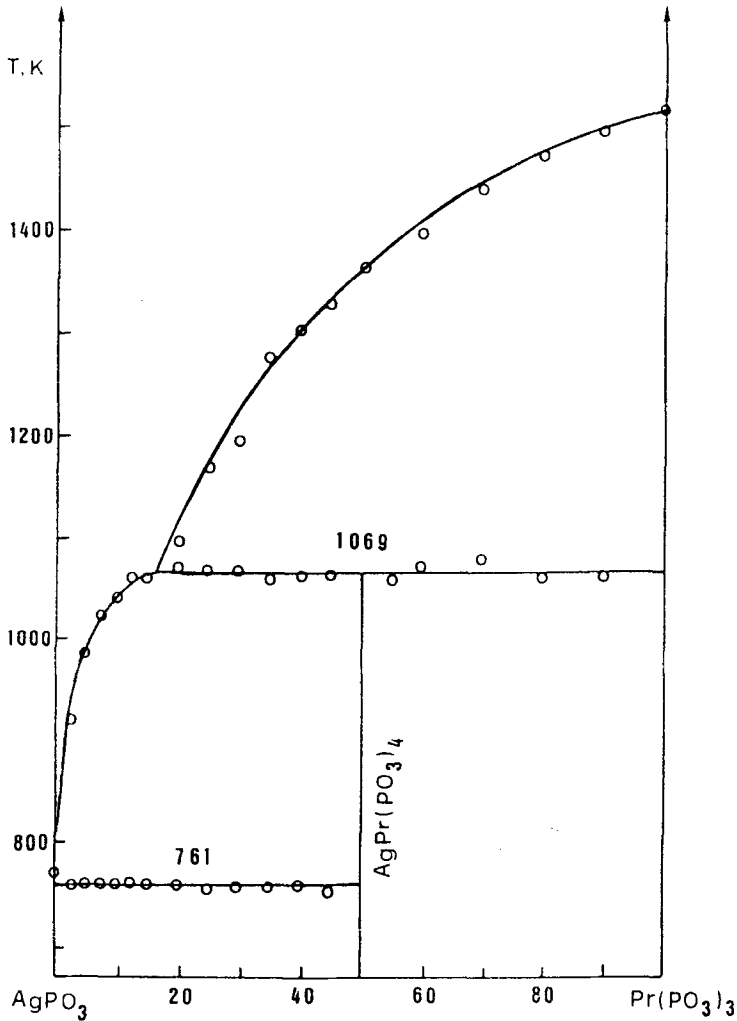


Fig. 1 Représentation graphique du diagramme d'équilibre du système $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$

Préparation des monocristaux de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$

La poudre polycristalline de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ est obtenue par simple mélange stoechiométrique de AgPO_3 et $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ chauffé à 973 K pendant une semaine.

Les monocristaux sont synthétisés d'une autre manière: dans un creuset en carbone vitreux, un mélange d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (85%), de carbonate d'argent Ag_2CO_3 et d'oxyde de praséodyme Pr_6O_{11} est chauffé à 560 K pendant une semaine, les cristaux de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ obtenus sont lavés avec une solution chaude d'acide nitrique.

Etude cristallographique de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$

L'étude du diagramme de diffraction des rayons X (Tableau 2) des cristaux formés montre que le phosphate $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ est isotype de $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ [13] qui cristallise dans le système monoclinique $\text{P2}_1/\text{c}$. Un affinement par moindre carrés des données angulaires du diagramme de poudre de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ conduit aux paramètres cristallins suivants:

$$a = 12,000(9); b = 13,177(4); c = 7,046(5) \text{ \AA}; \beta = 123^\circ, 81(6); Z = 4.$$

Tableau 2 Dépouillement du spectre de poudre de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$

<i>h k l</i>	$d_{\text{obs}} / \text{Å}$	$d_{\text{cal}} / \text{Å}$	I_{obs}	<i>h k l</i>	$d_{\text{obs}} / \text{Å}$	$d_{\text{cal}} / \text{Å}$	I_{obs}
1 1 0	7.96	7.95	3	3 3 0	2.648	2.650	4
0 2 0	6.60	6.59	100	1 5 0	2.546	2.548	13
1 3 0	4.019	4.019	32	4 0 0	2.492	2.492	3
2 2 0	3.979	3.975	46	4 1 0	2.444	2.449	3
0 3 1	3.517	3.513	6	0 5 1	2.400	2.403	1
2 3 0	3.299	3.295	4	2 5 0	2.330	2.330	2
3 1 0	3.224	3.222	4	1 5 1	2.218	2.223	2
3 1 2	3.184	3.185	3	0 6 0	2.196	2.196	6
1 4 0	3.129	3.128	3	5 3 2	2.085	2.088	2
$\bar{1}$ 2 2	2.995	2.993	1	3 5 0	2.065	2.065	7
$\bar{3}$ 3 1	2.953	2.957	7	1 7 0	1.850	1.850	16
2 4 0	2.749	2.748	32	0 6 2	1.756	1.757	3

Spectre IR de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$

Le spectre d'absorption IR de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$, enregistré dans l'intervalle 4000–200 cm^{-1} (Figure 2, Tableau 3) présente des bandes d'absorption dans les différents domaines de vibration O–P–O, P–O–P, M–O ...etc.

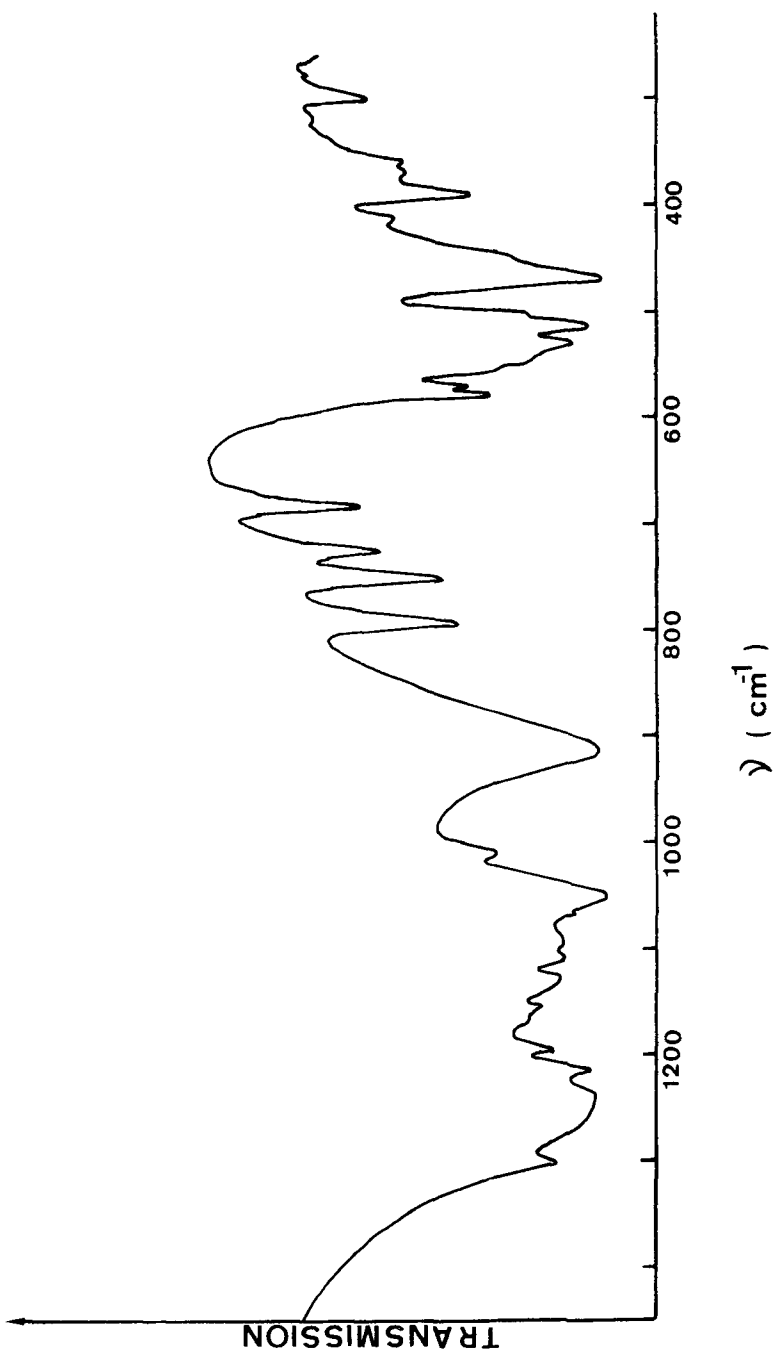


Fig 2 Spectre d'absorption IR de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$

Tableau 3 Fréquences de vibration de $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$

Mode de vibration	Fréquences ν / cm^{-1}
ν_{as} O-P-O	1300- 1235- 1215- 1195
ν_s O-P-O	1170- 1155- 1130- 1110
ν_{as} P-O-P	1050- 1010- 910
ν_s P-O-P	790- 750- 725- 685
δ O-P-O	575- 570- 530- 515- 470- 445- 410
δ P-O-P	< 400

La bande de la vibration de valence antisymétrique ν_{as} des groupements terminaux P-O apparaît sous forme de 4 composantes entre 1300 et 1200 cm^{-1} .

La vibration de valence symétrique ν_s de ces groupements est formée de quatre bandes fines entre 1200 et 1100 cm^{-1} . La vibration ν_{as} (P-O-P) présente deux bandes intenses, avec un épaulement dont les maximums sont situés à 1050, 1010 et 910 cm^{-1} . Quant à la vibration ν_{as} (P-O-P), elle apparaît sous forme de quatre bandes fines et intenses à 790, 750, 725 et 685 cm^{-1} . Le domaine des vibrations δ (P-O-O), (P-O-P), (M-O) vibration des chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$, présente des bandes fines et intenses; la bande située à 1235 cm^{-1} avec un épaulement à 1300 cm^{-1} , les bandes à 910, 790, 750 cm^{-1} sont caractéristiques d'un anion PO_4^{3-} à enchaînement linéaire [14-18].

Références

- 1 F. Mokhtar, N. Kbir-Arigoib et M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.*, 38 (1981) 130.
- 2 D. Ben Hassen, N. K. Arigoib, M. Dabbabi et M. Trabelsi, *C. R. Acad. Sci.*, 294 (1982) 375.
- 3 M. Ferid, N. K. Arigoib et M. Trabelsi, *Mater. Chem. Phys.*, 10 (1984) 175.
- 4 D. Ben Hassen, N. K. Arigoib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 251.
- 5 M. Ferid, N. K. Arigoib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, 81 (1984) 175.
- 6 M. Ferid, N. K. Arigoib et M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.*, 69 (1987) 1.
- 7 M. Ferid, N. K. Arigoib, M. Trabelsi-Ayedi, *Thermochim. Acta*, 136 (1988) 139.
- 8 H. P. Weber, P. F. Liao, B. C. Tofield et P. M. Bridenbaugh, *Appl. Phys. Lett.*, 26 (1975) 692.
- 9 K. Kubodera, J. Nakno, K. Otsuka et S. Miyazawa, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 65.
- 10 J. C. Grenier, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog.*, 96 (1973) 171.
- 11 O. A. Serra et E. Giesbrecht, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 713.
- 12 O. A. Serra et E. Giesbrecht, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 719.
- 13 D. Ben Hassen, N. K. Arigoib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, 68 (1983) 35.
- 14 D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, (1954) 493.
- 15 V. W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. Anorg. All. Chem.*, 228 (1956) 291.
- 16 M. A. Vaivada et Z. A. Konstant, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 15 (1978) 824.
- 17 K. Byrappa, I. I. Plyusnina et G. I. Porokhova, *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 1847.
- 18 K. Byrappa et B. N. Litvin, *J. Mater. Sci.*, 18 (1983) 2056.

Zusammenfassung — Erstmals wurde das System $\text{AgPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ mittels DTA, Röntgendiffraktion und IR-Spektroskopie untersucht. Das System weist eine Verbindung $\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ auf, die unter peritektischer Zersetzung bei 1069 K schmilzt. Bei 761°C erscheint ein Eutektikum.

$\text{AgPr}(\text{PO}_3)_4$ gehört zum monoklinen System mit der Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Die Parameter der Elementarzelle lauten: $a = 12.000(9)$, $b = 13.177(4)$, $c = 7.046(5)$ Å und $\beta = 123,81(6)$, $Z = 4$.

Das IR-Absorptionsspektrum ist typisch für Kettenphosphate.