

COMPORTEMENT THERMIQUE DU DIFLUORODI-OXOPHOSPHATE FERREUX

P. Vast¹ et A. Semmoud²

¹Laboratoire de Chimie Appliquée, Université des Sciences et Technologies de Lille Bât C4
Domaine Universitaire, Villeneuve d'Ascq, 59655 France

²LASIR Université des Sciences et Technologies de Lille Bât C5 Domaine Universitaire,
Villeneuve d'Ascq, 59655 France

Abstract

Difluorodioxophosphates may be used as ceramic phosphate precursor, and their thermal behaviours are very important. In this paper we study by TG and DTA the thermal stability for iron(II) salt. In argon atmosphere, we obtain in a first time the melting of salt at 240°C then the classical breaking up into solid orthophosphate and POF₃ exhaust.

If the sample of iron(II) difluorodioxophosphate is heating in air, we do not obtain the melting phenomena, but at the same temperature an exothermic phenomenon that conducts to the formation of iron(III). We observe a mass increase. By IR analysis, we can show that this oxidation is obtained without change of difluorodioxophosphate structure.

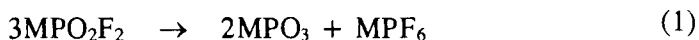
Keywords: fluorophosphates, ceramic precursors, solid reaction

Introduction

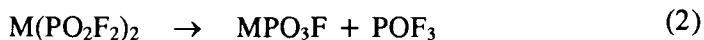
Nous développons au laboratoire de Chimie Appliqué l'étude de précurseurs de céramiques et verres à base de phosphates et parmi ces précurseurs les difluorodioxophosphates.

Ces composés se préparent par réaction de l'acide difluorodioxophosphorique sur des sels d'acides volatils tel que HCl ou instable tel que l'acide carbonique. Par déshydratation de cet acide on obtient l'anhydride P₂O₃F₄ qui fortement réactif permet d'obtenir ces difluorodioxophosphates à partir d'oxydes, fluorures, et chlorures [1].

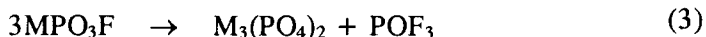
La stabilité thermique dépend de la nature du cation associé à l'ion difluorodioxophosphate. Pour les alcalins nous avons la réaction de décomposition [2]



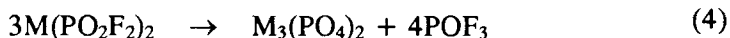
Par contre pour les métaux de transition la décomposition se fait en deux étapes. Si l'on prend un métal bivalent, nous avons comme première étape [3]



suivie de



soit au total

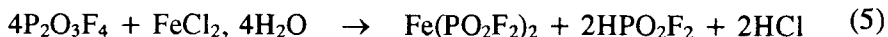


Compte tenu de leur stabilité thermique, les monofluorotrioxophosphates sont difficiles à séparer des orthophosphates ou au contraire peuvent être des réfractaires intéressants pour l'industrie [4].

Ce travail étudie le comportement thermique du difluorodioxophosphate de fer(II) en atmosphère oxydante (air) ou non oxydante (argon).

Données expérimentales

Le difluorodioxophosphate de fer(II) est obtenu par action de l'anhydride de l'acide difluorodioxophosphorique en excès, $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$, sur le chlorure ferreux hydraté. Cet anhydride est quant à lui obtenu par déshydratation de l'acide difluorodioxophosphorique obtenu selon [5]. Compte tenu du pouvoir fortement déshydratant de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$, le sel de fer hydraté est tout d'abord déshydraté, puis l'acide difluorodioxophosphorique formé réagit sur le chlorure ferreux suivant la réaction globale:



Une évaporation sous vide à 100°C permet d'éliminer l'acide en excès et $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ qui n'a pas réagi. Le produit obtenu de couleur bleu vert, est très hygroscopique et peut contenir parfois quelque traces d'acide difluorodioxophosphorique résiduel.

L'étude en analyse thermique a été effectuée sur une thermobalance couplée à une analyse thermique différentielle SETARAM TG92 et un DSC 111 SETARAM.

L'étude spectroscopique a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformé de Fourier Brucker IF348.

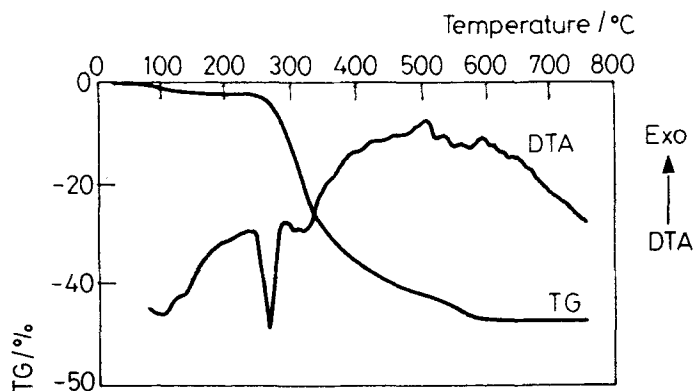


Fig. 1 Etude de la décomposition thermique du difluorodioxophosphate ferreux sous atmosphère d'argon. La vitesse de programmation est de $5 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$

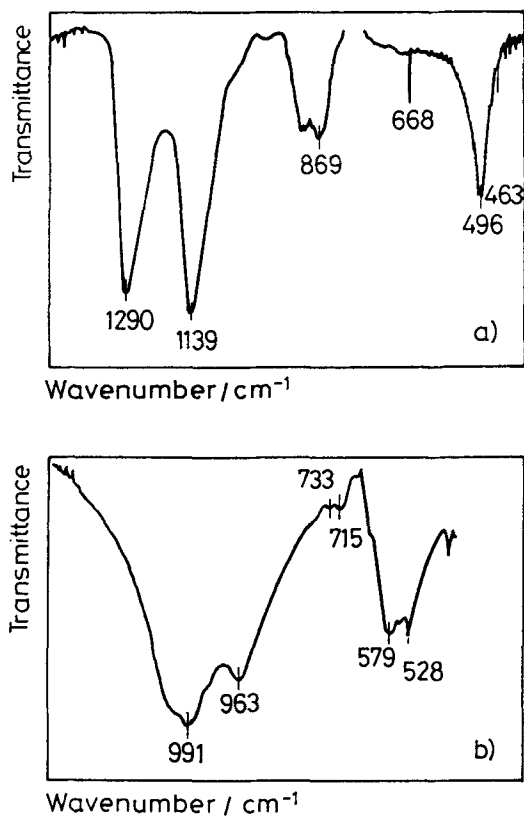


Fig. 2 Spectre infrarouge du difluorodioxophosphate ferreux avant (a) et après décomposition thermique (b) – échelle arbitraire pour la transmittance, les bandes sont repérées en cm^{-1}

Résultats et discussion

La figure 1 donne les courbes d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique du difluorodioxophosphate ferreux faites sous atmosphère d'argon. La courbe en ATD montre la présence d'un pic endothermique vers 250°C, juste avant le début de la perte de masse. Nous avons vérifié que ce phénomène était dû à la fusion du difluorodioxophosphate ferreux. Après fusion, nous obtenons une perte de masse légèrement inférieure à la perte théorique de la réaction (4). Néanmoins, l'étude par infra rouge du solide obtenu à la fin de la décomposition vers 600°C est en accord avec la formation d'orthophosphate ferreux – figure 2.

Il est difficile, même en jouant sur la vitesse de programmation du chauffage, de séparer les deux étapes de décomposition théorique et d'isoler de manière correcte le monofluorotrioxophosphate ferreux obtenable selon la réaction (2).

Si maintenant, nous effectuons cette étude en présence d'air, nous obtenons la courbe caractéristique représentée figure 3.

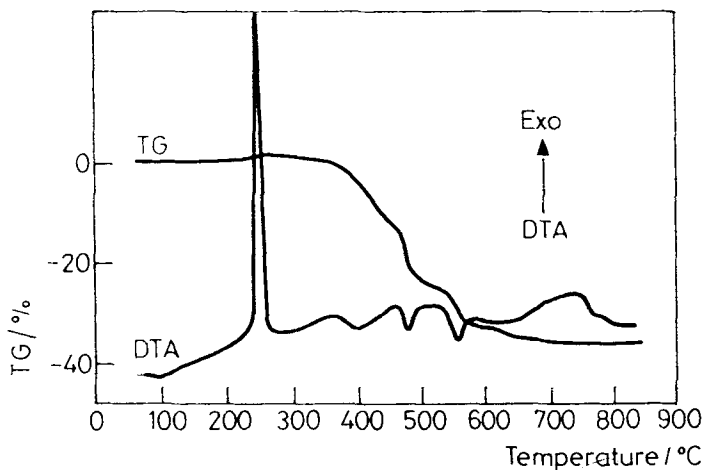


Fig. 3 Etude de la décomposition thermique du difluorodioxophosphate ferreux à l'air. La vitesse de programmation est de 5 deg·min⁻¹

Ainsi que nous pouvons le voir, cette courbe présente plusieurs phénomènes différents de ceux obtenus en atmosphère inerte. D'une part, au lieu du pic endothermique correspondant à la fusion du difluorodioxophosphate ferreux à 240°C, nous observons un pic très fin, exothermique à cette même température. A ce pic correspond une augmentation de masse. Puis aux environs de 400°C, nous observons une perte de masse en plusieurs étapes, correspondant à la dégradation du composé obtenu.

Cette augmentation de masse accompagnant le pic exothermique se fait sans qu'il y ait, semble-t-il, de phénomène de fusion. Nous expliquons ce phénomène par une réaction d'oxydation à l'air au moment où le difluorodioxophosphate ferreux commence à fondre. Par analyse en DSC, nous obtenons une chaleur de réaction égale à 32,7 kJ/mole. Il est difficile de préciser pour l'instant la réaction chimique qui expliquerait ce phénomène, compte tenu de la faible quantité de données bibliographiques concernant ces composés. Néanmoins, il semble que nous avons la formation d'un composé mixte de difluorodioxophosphate et d'oxyde ferrique. En effet, le spectre IR effectué juste après l'augmentation de masse et donc avant 400°C montre une bonne concordance avec le maintien d'ions difluorodioxophosphate. Le spectre IR, après décomposition à 700°C est en accord avec la formation d'orthophosphate ferrique. Le manque de données en radiocristallographie nous empêche pour l'instant d'en conclure davantage sur le mécanisme d'oxydation.

Références

- 1 P. Vast et A. Semmoud, *J. Fluorine Chem.*, 38 (1987) 297.
- 2 A. Semmoud, Thèse Lille 1985.
- K. Bulher et W. Bues, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 62 (1961) 308.
- 3 P. Vast, A. Semmoud et G. Palavit, *J. Fluorine Chem.*, 34 (1986) 229.
- A. Semmoud, P. Vast, B. Sombret et P. Legrand, *Revue de chimie minérale*, 1984 p. 21.
- 4 P. Vast, A. Semmoud et G. Palavit, *Phosphorus Research Bulletin*, 1 (1991) 439.
- 5 P. Vast, A. Semmoud et A. Addou, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 319.

Zusammenfassung — Difluorodioxophosphate können als keramische Phosphatpräkursoren verwendet werden, ihr thermisches Verhalten ist deshalb sehr wichtig. Mittels TG und DTA wurde vorliegend die thermische Stabilität des Eisen(II)-salzes untersucht. In Argonatmosphäre erhält man zuerst das Schmelzen des Salzes bei 240°C und dann den klassischen Zerfall in festes Orthophosphat und POF_3 strömt aus.

Wird die Probe von Eisen(II)-difluorodioxophosphat in Luft erhitzt, bleibt das Schmelzen aus, jedoch kann man bei derselben Temperatur eine exotherme Erscheinung beobachten, die zur Bildung von Eisen(III) führt. Man beobachtet einen Massenzuwachs. Mittels IR-Analyse konnte gezeigt werden, daß diese Oxidation ohne Änderung der Difluorodioxophosphat-Struktur erhalten wird.