

ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME NaPO₃-Pr(PO₃)₃

M. Férid*, D. Ben Hassen-Chehimi**, N. Kbir-Ariguib* et
M. Trabelsi-Ayedi**

*Unite de Chimie Appliquee, Institut National de Recherche Scientifique et Technique,
B.P. 95 Hammam-lif 2050, Tunis, Tunisie

**Ecole Normale Supérieure, Zarzouna, Bizerte, Tunisie

(Reçu le 14 Janvier 1993)

Abstract

The NaPO₃-Pr(PO₃)₃ system was studied by microdifferential thermal analysis (DTA), IR and X-ray diffraction spectroscopies. The only new compound observed in the system is NaPr(PO₃)₄, which melts incongruently at 1149 K. A eutectic appears at 5% Pr(PO₃)₃ at 901 K. The new compound NaPr(PO₃)₄ was characterized by means of powder X-ray diffraction and IR absorption spectroscopy. NaPr(PO₃)₄ is a NaLa(PO₃)₄ isotype; it crystallizes in the monoclinic system P2₁/c with $a=12.328(7)$, $b=13.130(5)$, $c=7.231(5)$ Å, $\beta=126^\circ,18(5)$, $Z=4$, $V=945$ Å³.

Keywords: DTA, IR, NaPO₃-Pr(PO₃)₃ system, X-ray

Introduction

Dans le cadre d'une étude générale des phosphates mixtes apparaissant dans les systèmes du type M^IPO₃-Lanthanide (PO₃)₃ [1-6], nous décrivons les résultats de l'étude des équilibres solide-liquide du système NaPO₃-Pr(PO₃)₃.

Techniques expérimentales

Le diagramme d'équilibre solide-liquide du système NaPO₃-Pr(PO₃)₃ a été établi par microanalyse thermique différentielle avec une vitesse de chauffage de 10 K/min, à l'aide des microanalyseurs SETARAM M5 et RIGAKU-PTC-10A. La précision sur les mesures de température est de ± 5 K jusqu'à 1273 K et ± 10 K pour les températures supérieures. Les échantillons utilisés, de l'ordre de 25 mg, sont des mélanges de polyphosphates de sodium NaPO₃ et de praséodyme PrP₃O₉·3H₂O.

Les échantillons sont finement broyés et recuits dans des creusets en platine. Des thermocouples Pt/Pt-Rh, Pt/platinel, étalonnés aux températures de fusion

ou de transition de phases de corps purs, sont utilisés pour détecter les accidents thermiques. L'alumine α - Al_2O_3 est choisie comme matériau référence. Les mélanges riches en phosphate de sodium (0–50% $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$) sont recuits à 773 K, les autres échantillons à 973 K pendant quelques semaines.

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

Les spectres d'absorption IR des échantillons pastillés dans KBr sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre PERKIN ELMER IR 783.

Produits utilisés

Les produits de base, utilisés pour l'établissement du diagramme d'équilibre NaPO_3 - $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$, ont été préparés suivant des procédures connues.

Le polyphosphate de sodium NaPO_3 est préparé [7] à partir de NaH_2PO_4 calciné à 823 K.

Le tricyclophosphate de praséodyme trihydraté $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est préparé selon la méthode de Serra [8]. Une solution N/10 de tricyclophosphate de sodium $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ est mélangée, lentement sous agitation mécanique, avec une solution N/10 de chlorure de praséodyme PrCl_3 . Le phosphate $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ précipite après quelques minutes d'agitation. Après filtration et lavage à l'eau, le précipité est séché à l'air.

L'étude par ATG/ATD couplées, diffraction des rayons X, par spectroscopie IR montre la déshydratation totale à 573 K du composé hydraté $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et la formation de $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ [9].

Résultats expérimentaux

Etablissement du diagramme

Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau 1.

Sur la figure 1, nous donnons la représentation graphique du diagramme d'équilibre NaPO_3 - $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$. Dans les conditions opératoires, il apparaît un composé intermédiaire à fusion non congruente $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ qui se décompose à 1149 K suivant la réaction péritectique:



Le mélange eutectique (5% en $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$) fond à 901 K.

Les phases solides en équilibre dans les domaines I à V (fig. 1) ont été identifiées par leurs spectres de diffraction X et d'absorption IR des mélanges correspondant à ces domaines.

Tableau 1 Principales caractéristiques thermiques du diagramme $\text{NaPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$

Accident thermique	% Molaire $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$	Température / K
Fusion de NaPO_3	0	917
Palier eutectique	5	901
Début du palier péritectique	27	1149
Décomposition de $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$	27-100	1149
Fusion de $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$	100	1529

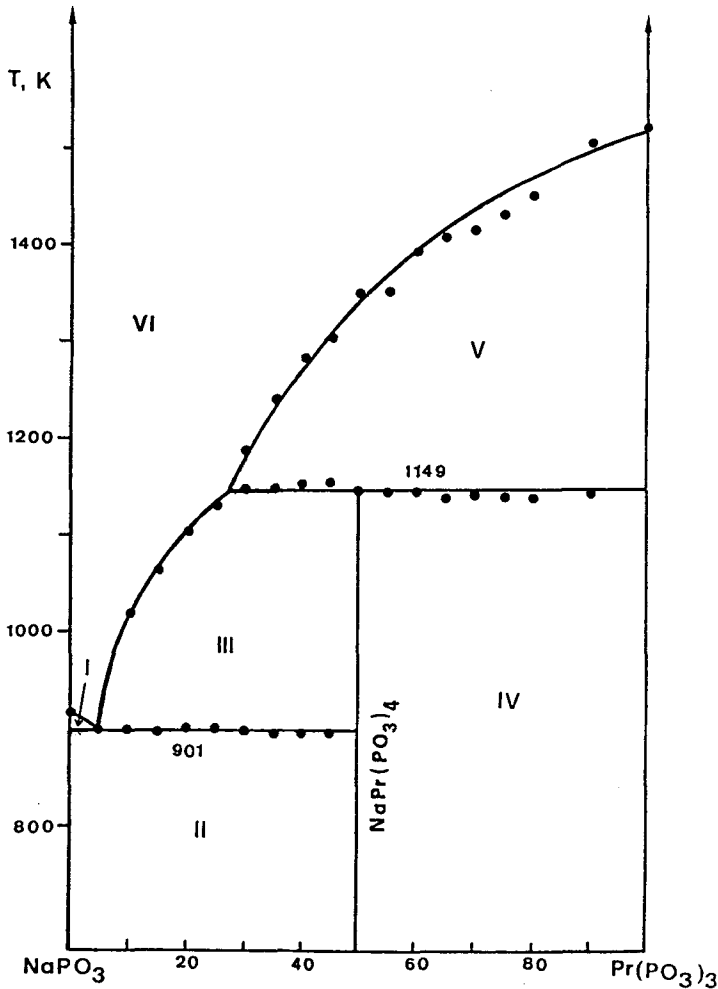


Fig. 1 Représentation graphique du diagramme d'équilibre du système $\text{NaPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$
 (I) NaPO_3 + liquide; (II) NaPO_3 + $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$; (III) $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ + liquide;
 (IV) $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ + $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$; (V) $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ + liquide; (VI) liquide

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

$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{cal}}(\text{Å})$	$h\ k\ l$	I_{obs}	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{cal}}(\text{Å})$	$h\ k\ l$	I_{obs}
6.56	6.56	0 2 0	92	2.427	2.428	0 3 2	10
4.98	4.97	2 0 0	24	2.394	2.395	0 5 1	12
4.64	4.65	2 1 0	31	2.332	2.333	3 4 0	22
4.37	4.37	$\bar{2}$ 2 1	26	2.327	2.326	4 2 0	16
4.011	4.006	1 3 0	43	2.210	2.209	1 5 1	14
3.970	3.965	2 2 0	100	2.189	2.188	0 6 0	12
3.745	3.744	$\bar{1}$ 3 1	18	2.163	2.163	4 3 0	12
3.506	3.507	$\bar{2}$ 3 1	18	2.078	2.079	3 5 2	10
3.285	3.285	$\bar{1}$ 1 2	20	2.061	2.063	3 2 3	16
3.220	3.216	3 1 0	18	1.905	1.905	$\bar{2}$ 4 3	12
3.169	3.167	$\bar{2}$ 2 2	14	1.897	1.896	4 1 1	12
3.119	3.117	1 4 0	10	1.847	1.844	6 2 1	16
3.024	3.021	3 2 2	14	1.819	1.815	$\bar{1}$ 7 1	10
2.992	2.995	3 3 1	14	1.809	1.807	$\bar{4}$ 0 4	10
2.910	2.918	0 0 2	14	1.752	1.753	5 5 1	12
2.863	2.864	$\bar{2}$ 4 1	16	1.748	1.747	2 5 3	16
2.743	2.744	4 2 1	51	1.708	1.706	3 7 1	12
2.687	2.686	3 3 2	12	1.661	1.658	6 0 0	8
2.644	2.643	3 3 0	18	1.657	1.658	6 4 1	10
2.559	2.560	1 4 1	12	1.664	1.643	4 6 0	16
2.539	2.539	1 5 0	20	-	-	-	-

Préparation du composé $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$

Une poudre polycristalline de $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ a été obtenue par mélange stoechiométrique de NaPO_3 et $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Les monocristaux servant à l'étude cristallographique ont été préparés différemment. Une calcination pendant une semaine du mélange H_3PO_4 (85%), Na_2CO_3 et de Pr_6O_{11} dans les rapports molaires $\text{Pr}/\text{Na}/\text{P}=1/20/160$ à 553 K dans un creuset en carbone vitreux, conduit à la formation de monocristaux qui sont extraits du mélange par lavage à l'eau chaude.

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

L'étude du diagramme de diffraction des rayons X (tableau 2) des cristaux obtenus montre que le composé $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ est isotype de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ [10] qui cristallise dans le système monoclinique $\text{P}2_1/\text{c}$. Un affinement par moindres carrés des données angulaires du diagramme de poudre de $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ conduit aux valeurs suivantes des paramètres de réseau:

$a=12,328(7)$, $b=13,130(5)$, $c=7,231(5)$ Å, $\beta=126^\circ,18(5)$, $Z=4$, $V=945$ Å³, le groupe d'espace est $\text{P}2_1/\text{c}$.

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

Le spectre d'absorption en lumière IR du composé $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ (fig. 2) confirme l'isotypie avec le composé $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et laisse supposer une structure en chaînes infinies de tétraèdres PO_4 reliés par des ponts oxygène. En effet, ceci est confirmé par la présence d'une large bande d'absorption à 900 cm^{-1} correspondant à $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$, du multiplet $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ entre $680\text{--}810 \text{ cm}^{-1}$ et du dédouble-

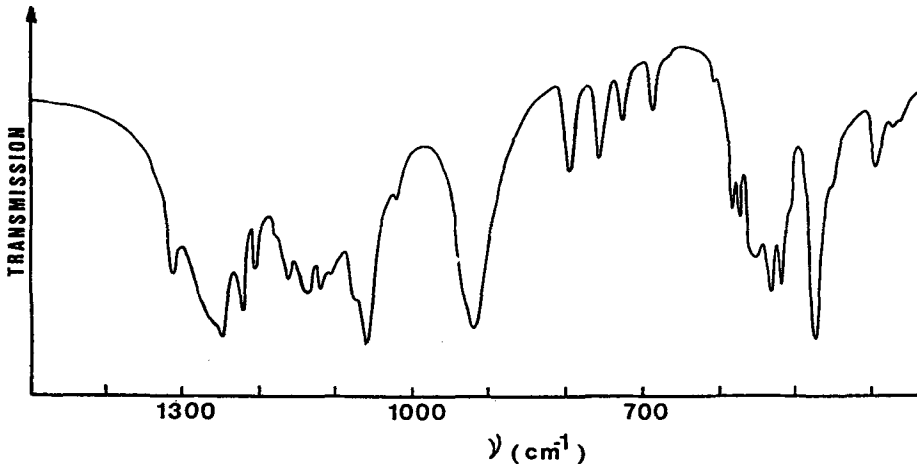


Fig. 2 Spectre d'absorption IR du phosphate condensé mixte $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$

ment des vibrations de déformations des tétraèdres PO_4 entre 450 et 600 cm^{-1} [11, 12].

Tableau 3 Fréquences (cm^{-1}) des bandes d'absorption IR du composé $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$

Fréquences / cm^{-1}	Nature de vibration
1310–1270–1250–1220–1200	ν_{as} POO
1160–1135–1120–1100–1075	ν_s POO
1060–1020–920	ν_{as} POP
795–755–725–685	ν_s POP
580–570–550–530–520–470–450	δ_{as} POO
< 400	δ_{as} POP

Le dépouillement des fréquences des bandes d'absorption IR du composé $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ est donné dans le tableau 3.

Bibliographie

- 1 M. Férid, N. Kbir-Arighuib et M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.*, **38** (1981) 130.
- 2 D. Ben Hassen, N. K. Arighuib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, **65** (1983) 35.
- 3 M. Férid, N. Kbir-Arighuib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, **81** (1984) 175.
- 4 M. Férid, N. Kbir-Arighuib et M. Trabelsi, *Mater. Chem. Phys.*, **10** (1984) 175.
- 5 M. Férid, N. Kbir-Arighuib et M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.*, **69** (1987) 1.
- 6 M. Férid, N. Kbir-Arighuib et M. Trabelsi, *Thermochim. Acta*, **136** (1988) 139.
- 7 Y. V. Karyakin et I. Angelov, "Chistye Khimicheskie Reaktyv", Goskhimizdat, Moscow 1955.
- 8 A. Serra et E. Giesbrecht, *J. Inorg. Chem.*, **30** (1968) 793.
- 9 Travail en cours de publication.
- 10 D. Ben Hassen, N. K. Arighuib, M. Dabbabi et M. Trabelsi, *C. R. Acad. Sci.*, **294** (1982) 375.
- 11 D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, (1954) 493.
- 12 V. W. Bues et H. W. Gherke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **228** (1956) 291.

Zusammenfassung — Mittels Mikrodifferential-Thermoanalyse (DTA) und Röntgendiffraktion wurde das System $\text{NaPO}_3\text{-Pr}(\text{PO}_3)_3$ untersucht. Die einzig neue, in diesem System beobachtete Verbindung ist $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ mit einem inkongruenten Schmelzpunkt bei 1149 K . Ein Eutektikum tritt mit $5\% \text{ Pr}(\text{PO}_3)_3$ bei 901 K auf. Die neue Verbindung $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ wurde mit Hilfe des Debye-Scherrer-Verfahrens und der IR Absorptionsspektroskopie charakterisiert. $\text{NaPr}(\text{PO}_3)_4$ ist ein Isotyp von $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$; es kristallisiert im monoklinen System $\text{P2}_1/\text{c}$ mit $a=12.328(7)$, $b=13.130(5)$, $c=7.231(5)\text{Å}$, $\beta=126,18(5)$, $Z=4$, $V=945 \text{ Å}^3$.