

## ETUDES DES EQUILIBRES SOLIDE–LIQUIDE DU SYSTEME BINAIRE $\text{AgPO}_3\text{–LaP}_3\text{O}_9$

DALILA BEN HASSEN, NAJIA KBIR-ARIGUIB et MELIKA TRABELSI

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Ecole Normale Supérieure, Tunis (Tunisia)*

(Reçu le 23 novembre 1982)

### ABSTRACT

The  $\text{AgPO}_3\text{–LaP}_3\text{O}_9$  system was investigated for the first time by DTA, X-ray diffraction, and IR spectroscopy. The only definite compound observed in the system was  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ , which melted incongruently at  $800^\circ\text{C}$ . The method of preparation, powder diagram and crystallographic data of  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  are given.  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  crystallises in the monoclinic system  $\text{P}_{2_1/c}$  with a unit cell:  $a = 12.38(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 12.88(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 7.33(1) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 127^\circ 91(6)$ ;  $z = 4$ . Its IR absorption spectrum is typical of a chain phosphate.

### RESUME

Le diagramme d'équilibre solide–liquide du système  $\text{AgPO}_3\text{–LaP}_3\text{O}_9$ , établi par micro-analyse thermique différentielle, montre l'existence d'un seul composé défini  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  à fusion non congruente à  $800^\circ\text{C}$ . Deux méthodes de préparations et les principales caractéristiques cristallines de ce sel sont décrites. Sa maille cristalline est monoclinique:  $a = 12,38(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 12,88(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,33(1) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 127^\circ 91(6)$   $z = 4$ , groupe spatial  $\text{P}_{2_1/c}$ . Son spectre d'absorption IR suggère une structure en chaîne.

### INTRODUCTION

L'étude des phosphates condensés connaît un essor considérable depuis la découverte en 1972 des propriétés luminescentes de l'ultraphosphate de néodyme  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  [1] et des travaux de Brill et al. [2] qui montrent que certaines substances au  $\text{Ce}^{3+}$  peuvent constituer de bons scintillateurs rapides. Ces propriétés sont également observées pour les polyphosphates mixtes de néodyme et de métaux monovalents [3–5]. Pour mettre en évidence les composés de ce type, nous avons entrepris une étude générale des systèmes  $\text{M(I)PO}_3\text{–M(III)P}_3\text{O}_9$ , avec  $\text{M(I)} = \text{Li}$  [6],  $\text{Na}$  [7],  $\text{K}$  [8],  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  [9],  $\text{Tl}$  [10],  $\text{Ag}$  et  $\text{M(III)} = \text{La}$ . Dans ce travail, nous présentons les résultats de l'étude du diagramme d'équilibre solide–liquide du système  $\text{AgPO}_3\text{–LaP}_3\text{O}_9$  qui n'a fait l'objet d'aucune étude antérieure.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le diagramme d'équilibre a été établi par micro-ATD en montée de température, suivant la méthode de Mazières [11], à l'aide d'un micro-analyseur Setaram M5. Nous avons été dans l'obligation d'opérer seulement en montée de température. En effet, la fusion de nos mélanges, suivie d'un refroidissement, entraîne la formation de verre dans lesquels les accidents thermiques sont très atténués et ne peuvent pratiquement pas être détectés avec précision. La vitesse de chauffe est  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Les échantillons, préparés dans des creusets en silice, à partir de  $\text{AgPO}_3$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$  dans différentes proportions (la composition est exprimée en moles de  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  variant de 0 à 100%), sont finement broyés, homogénéisés, puis précalcinés durant plusieurs jours à  $400^{\circ}\text{C}$  pour les pourcentages molaires en  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  inférieurs à 50, et à  $700^{\circ}\text{C}$  pour les pourcentages molaires en  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  supérieurs à 50. Les échantillons sont placés dans des creusets en Pt pour la détermination des courbes d'analyse thermique différentielle.  $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$  est choisi comme référence. Pour détecter les accidents thermiques à des températures inférieures à  $1000^{\circ}\text{C}$ , nous avons utilisé un thermocouple Pt/platinel, étalonné par rapport à la température de fusion connue avec certitude, de corps purs (KI, NaI, NaCl,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ); à des températures supérieures à  $1000^{\circ}\text{C}$  nous avons utilisé un thermocouple Pt/Pt-Rh.

La diffraction des rayons-X, méthode des poudres, a été utilisée pour identifier les espèces solides nouvelles ou déjà connues et les phases solides en équilibre dans les domaines où elles existent. Le spectre de diffraction des rayons-X du composé nouveau est relevé à vitesse lente ( $1/8^{\circ}\theta \text{ min}^{-1}$ ) sur un diffractomètre Philips-Norelco utilisant la longueur d'onde du cuivre  $K_{\alpha_1\alpha_2}$ .

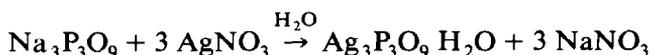
Pour la vérification des paramètres de la maille de  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ , nous avons utilisé une chambre de weissenberg de marque Enraf Nonius. Les spectres d'absorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectro-photomètre Perkin-Elmer IR 377 sur des échantillons en pastille dans KBr.

## PRODUITS UTILISES

L'étude du binaire  $\text{AgPO}_3$ - $\text{LaP}_3\text{O}_9$  a nécessité la préparation de ces deux phosphates, ainsi que celle du trimétaphosphate de sodium constituant de base pour la préparation de  $\text{AgPO}_3$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$ .

La préparation [12] du trimétaphosphate de sodium  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  est connue depuis longtemps: le dihydrogénophosphate de sodium (produit Prolabo pour analyse) est mis à  $550^{\circ}\text{C}$  pendant 7 h, le produit obtenu est dissous dans l'eau. Après filtration, la liqueur est évaporée à sec dans une étuve. Le résidu est calciné à  $300^{\circ}\text{C}$ .

La préparation [13] de  $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se fait par précipitation à partir d'une solution aqueuse de trimétaphosphate de sodium et de nitrate d'argent, selon le schéma réactionnel suivant



Le produit  $\text{AgPO}_3$  est obtenu par déshydratation et calcination à  $300^\circ\text{C}$  du composé  $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  est préparé selon la méthode de Serra et Giesbrecht [14]. Une solution N/10 en trimétaphosphate de sodium est mélangée avec une solution N/10 en  $\text{LaCl}_3$  (produit Prolabo pour analyse). La précipitation du métaphosphate de lanthane s'observe après quelques minutes d'agitation. Après filtration et lavage, le précipité est séché au dessiccateur.

La pureté des produits  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ;  $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est vérifiée à partir de leurs spectres de diffraction des rayons-X ainsi que par leurs thermogrammes obtenus par micro-ATD.

Certains auteurs ont signalé une décomposition de  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  à haute température [15–17] selon la réaction



pour cela, une étude par diffraction des rayons-X, absorption IR et ATD-ATG couplées a été faite. Elle montre que  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  est pratiquement stable jusqu'à  $1250^\circ\text{C}$ . En effet, la calcination à  $900^\circ\text{C}$  du produit ne modifie en rien les spectres de rayons-X ou d'absorption IR. En outre, un diagramme d'ATD-ATG couplées, effectué sur un thermoanalyseur GDTD24 Setaram montre qu'il y a seulement une légère perte de masse à  $1250^\circ\text{C}$  au moment où un pic de fusion apparaît sur la courbe d'ATD.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

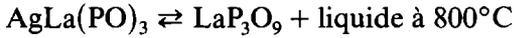
Les résultats expérimentaux de cette étude sont groupés dans le Tableau 1. La précision des températures est  $5^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  et  $10^\circ\text{C}$  pour les

TABLEAU 1

Principales caractéristiques thermiques du diagramme  $\text{AgPO}_3$ - $\text{LaP}_3\text{O}_9$

	% Molaire $\text{AgPO}_3$	% Molaire $\text{LaP}_3\text{O}_9$	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )
Fusion de $\text{AgPO}_3$	100	0	488
Palier eutectique			488
Début de palier péritectique	82,5	17,5	800
Décomposition de $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$	50	50	800
Fusion de $\text{LaP}_3\text{O}_9$	0	100	1250

températures supérieures. Sur la Fig. 1 nous donnons la représentation graphique du diagramme d'équilibre  $\text{AgPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$ . Il n'existe dans ce système qu'un seul composé défini à fusion non congruente  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  qui se décompose suivant la réaction péritectique



L'eutectique dégénéré fond à  $488^\circ\text{C}$ . Les phases solides en équilibre dans les domaines IV et V (Fig. 1) ont été identifiées par le diagramme de poudre de mélanges pris dans ces domaines.

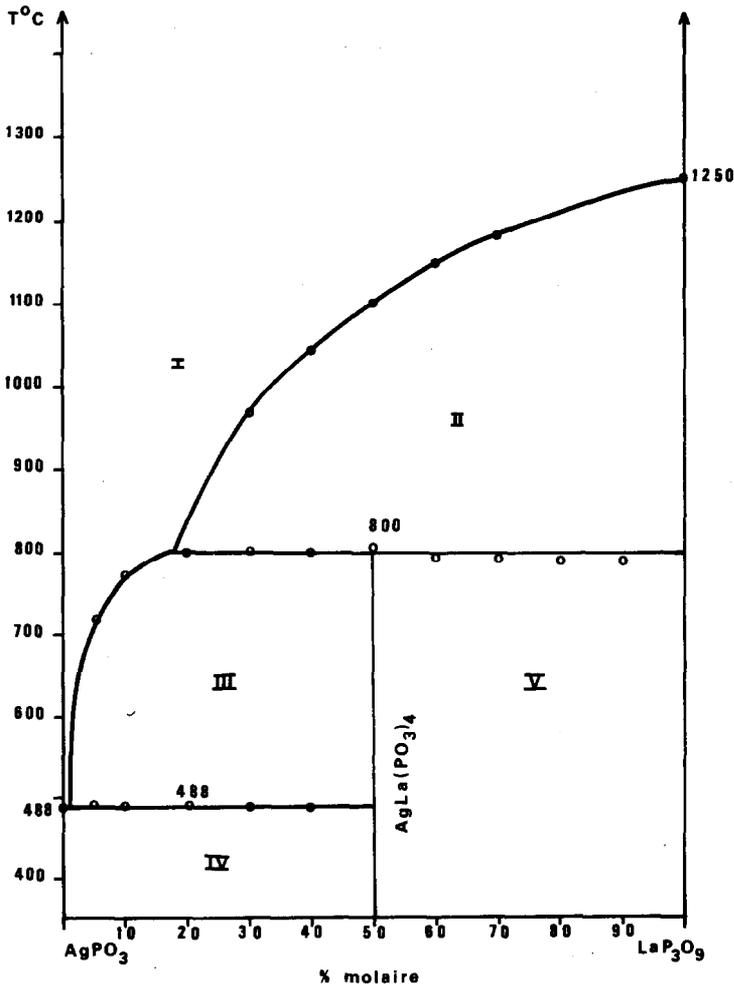


Fig. 1. Représentation graphique du diagramme d'équilibre du système  $\text{AgPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$ . I, Liquide; II,  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  + liquide; III,  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  + liquide; IV,  $\text{AgPO}_3$  +  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ ; V,  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  +  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ .

TABLEAU 2

Dépouillement du diagramme de poudre de  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  effectué sur un diffractomètre Philips-Norelco utilisant la longueur d'onde du cuivre  $K_{\alpha_1, \alpha_2}$

$hkl$	$d_{\text{calcd.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obsd.}} (\text{Å})$	$I/I_0$
110	7,78	7,76	15
020	6,44	6,43	82
$\bar{1}11$	6,37		
$\bar{2}11$	5,39		
$\bar{1}20$	5,37		
011	5,27	5,27	10
200	4,88		
$\bar{1}21$	4,83		
$\bar{2}10$	4,56		
$\bar{2}21$	4,37		
021	4,30	4,31	10
130	3,93	3,94	100
$\bar{3}11$	3,92		
$\bar{2}20$	3,89	3,88	15
111	3,83		
$\bar{1}31$	3,70		
$\bar{2}02$	3,66		
$\bar{2}12$	3,52		
$\bar{2}31$	3,48		
$\bar{3}21$	3,47	3,48	36
031	3,44		
121	3,40		
$\bar{3}12$	3,34		
$\bar{1}12$	3,28	3,28	27
$\bar{2}30$	3,224		
040	3,219	3,215	12
$\bar{2}22$	3,184	3,186	10
310	3,157	3,155	60
140	3,058		
$\bar{3}22$	3,049	3,049	12
$\bar{1}22$	3,005	3,025	18
$\bar{3}31$	2,972		
$\bar{4}02$	2,971	3,003	12
$\bar{1}41$	2,947	2,947	33
131	2,931	2,930	30
$\bar{4}11$	2,929		
$\bar{3}20$	2,906	2,908	33
$\bar{4}12$	2,895		
002	2,891		
211	2,870		
$\bar{2}41$	2,831	2,834	11
012	2,821		
041	2,813		
$\bar{2}32$	2,786		
421	2,725	2,729	48

TABLEAU 2 (continué)

<i>hkl</i>	$d_{\text{calcd.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obsd.}} (\text{Å})$	$I/I_0$
$\bar{4}22$	2,698		
$\bar{3}32$	2,695		
$\bar{2}40$	2,688		
221	2,678	2,680	30
$\bar{1}32$	2,664	2,664	18
022	2,637		
330	2,594		
$\bar{3}41$	2,536	2,535	15
141	2,511		
$\bar{1}50$	2,490	2,488	15
$\bar{4}31$	2,463		
231	2,428		
$\bar{5}12$	2,425	2,425	24
$\bar{2}42$	2,418		
$\bar{2}13$	2,315		
$\bar{5}22$	2,305	2,310	12
$\bar{5}11$	2,299	2,301	12
$\bar{3}51$	2,184		
$\bar{4}42$	2,183	2,180	12
$\bar{5}13$	2,178		
060	2,146	2,145	10
$\bar{5}32$	2,140		
$\bar{1}13$	2,130	2,129	10
$\bar{5}23$	2,090		
433	2,085	2,085	15
$\bar{3}52$	2,066		
$\bar{2}33$	2,063	2,063	15

PREPARATION DE  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ 

Ce composé peut être préparé à l'état pulvérulent de deux façons. Un mélange stoechiométrique de carbonate d'argent, de phosphate diammonique et d'oxyde de lanthane, mis au four à 400°C, la montée en température se faisant lentement et graduellement, puis calciné à 700°C pendant plusieurs jours, après un broyage d'homogénéisation, permet d'obtenir une poudre de  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ . Ce dernier peut également être obtenu à partir d'un mélange à 50% (en moles) de  $\text{AgPO}_3$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ , recuit plusieurs jours à 700°C.

Des monocristaux de ce composé sont préparés en calcinant à 180°C pendant 1 jour puis à 320°C pendant 3 semaines, un mélange de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%),  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  purs dans les proportions molaires La/Ag/P: 1/20/150. Ces monocristaux en forme de plaquette sont récoltés du mélange réactionnel après un lavage à l'eau chaude.

## ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$

L'étude des diagrammes de diffraction de rayons-X des cristaux obtenus montre que le composé  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  est isotype de  $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$  [7] qui cristallise dans le système monoclinique. Un affinement par moindres carrés des données angulaires du diagramme de poudre de  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  conduit aux valeurs suivantes des paramètres de réseau:  $a = 12,38(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 12,88(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,33(1) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 127^\circ 91(6)$   $z = 4$ , le groupe spatial  $P_{2_1}/C$ . Le Tableau 2 donne le dépouillement d'un diffractogramme de poudre de  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ .

## SPECTRE IR

Les spectres d'absorption (Fig. 2) en lumière IR des composés  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  et  $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$  confirment l'isotypie de ces deux composés et laissent

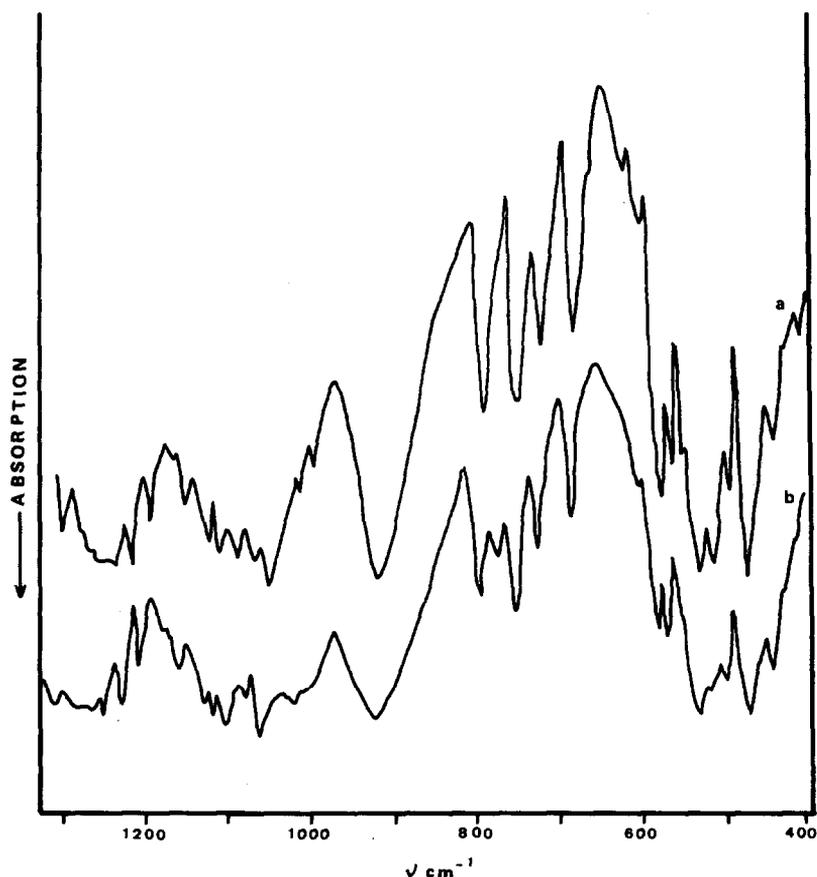


Fig. 2. Représentation graphique des spectres d'absorption IR des composés (a)  $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$  et (b)  $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ .

supposer une structure à chaînes infinies de tétraèdres  $\text{PO}_4$  reliés par des ponts oxygène. En effet, ceci est confirmé par la présence d'une large bande d'absorption à  $920 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à  $\nu_{\text{as}}$  POP, le multiplet  $\nu_{\text{s}}$  POP entre  $680$  et  $810 \text{ cm}^{-1}$  et le dédoublement des vibrations de déformation des tétraèdres  $\text{PO}_4$  entre  $450$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  [18,19].

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.G. Daniel Meyer et H.P. Weber, *J. Quantum Electron.*, 8 (1972) 805.
- 2 A. Bril, G. Blasse, A.H. Gomes De Mesquita et J.A. De Poorter, *Philips Tech. Rev.*, 32 (1971) 125.
- 3 T. Yamada, K. Otsuka et J. Nakano, *J. Appl. Phys.*, 45 (1974) 5096.
- 4 K. Otsuka, J. Nakano et T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, 47 (1975) 2749.
- 5 S.I. Maksimova, K.K. Palkina, V.B. Loshchenov et V.G. Kuznetsov, *Zh. Neorg. Khim.*, 23 (1978) 2959.
- 6 F. Moktar, M. Trabelsi et N.K. Ariguib, *J. Solid State Chem.*, 38 (1981) 130.
- 7 D. Ben Hassen, N.K. Ariguib, M. Dabbabi et M. Trabelsi, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 294 (1982) 375.
- 8 A paraître.
- 9 A paraître.
- 10 A paraître.
- 11 Ch. Mazières, *Ann. Chim.*, 6 (1961) 575.
- 12 R.N. Bell, *Inorg. Synth.*, 3 (1950) 103.
- 13 J.C. Grenier, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 96 (1973) 171.
- 14 A. Serra et Giesbrecht, *J. Inorg. Chem.*, 30 (1968) 793.
- 15 A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 94 (1971) 314.
- 16 J. Nakano et T. Yamada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (3-4) (1976) 172.
- 17 J. Nakano, T. Yamada et S. Miyazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (9-10) (1979) 465.
- 18 M. Rzaigui, M. Dabbabi et N.K. Ariguib, *J. Chim. Phys.*, 78 (6) (1981) 563.
- 19 M. Rzaigui et N.K. Ariguib, *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 309.