

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE  $\text{PbSnF}_4$  PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE

P. CLAUDY, J.M. LETOFFE

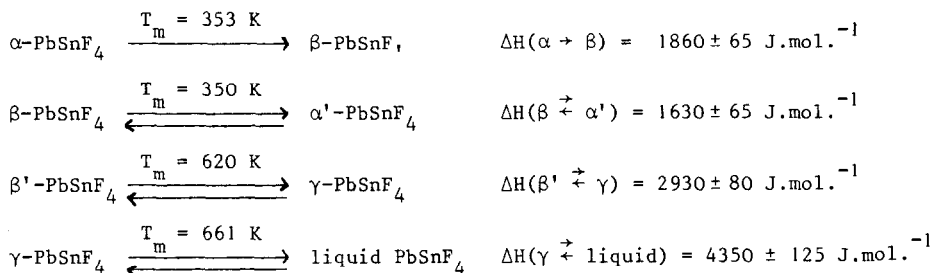
Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116  
 Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, avenue Albert Einstein  
 69621 Villeurbanne Cedex, (France)

G. PEREZ, S. VILMINOT, W. GRANIER et L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, E.R.A. 314  
 Ecole Normale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'Ecole Normale  
 34075 Montpellier Cedex, (France)

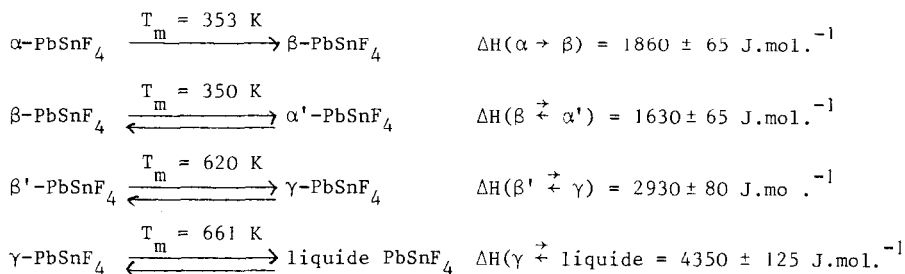
SUMMARY

The thermal behaviour of  $\text{PbSnF}_4$  has been studied by means of a differential scanning calorimeter over the range 298–700 K. Five allotropic forms of  $\text{PbSnF}_4$  have been found and the associated enthalpies of transition have been measured. The crystallographic data have been determined for the allotropes by single cristal studies.



## RESUME

Le comportement thermique de  $\text{PbSnF}_4$  a été étudié au moyen d'un micro-calorimètre à flux dans le domaine 298-700 K. Les mesures ont permis de mettre en évidence 5 formes allotropiques de  $\text{PbSnF}_4$  et de déterminer les enthalpies mises en jeu au cours des transitions. Les structures cristallographiques des différentes formes ont été obtenues par étude sur monocristal.



## INTRODUCTION

Le composé  $\text{PbSnF}_4$  possède de remarquables propriétés de conduction ionique [1]. Par ailleurs, il présente de nombreuses variétés allotropiques qui ont été caractérisées par une étude cristallographique sur monocristal [2].

Il apparaît que toutes les variétés sont dérivées de la structure fluorine avec apparition d'un ordre dans l'empilement cationique [3].

Les symétries ainsi que les paramètres de maille des diverses formes montrent que les réarrangements structuraux se font sans discontinuité notable.

Nous avons entrepris une étude calorimétrique afin de caractériser par les enthalpies mises en jeu, les transitions de phase observées.

## PREPARATION - ANALYSE

Le composé  $\text{PbSnF}_4$  est préparé par addition d'une solution de nitrate de plomb à une solution de fluorure stanneux légèrement acidifié par HF dans le rapport  $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{\text{SnF}_2}$  égal à  $\frac{1}{2}$ .  $\text{PbSnF}_4$  précipite immédiatement sous forme d'une poudre microcristalline blanche. Il est récupéré puis séché sous vide poussé ( $10^{-2}$  torr) pendant quelques heures. Le dosage des éléments confirme la stoechiométrie avancée (tableau I).

Tableau I

Dosage des éléments dans  $\text{PbSnF}_4$ 

Eléments	% théorique	% observé
Pb	51,56	51,6
Sn	29,53	29,4
F	18,91	19,0

Le spectre infra-rouge ne révèle pas la présence de bandes caractéristiques des groupements OH,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NO}_3$ .

L'étude cristallographique [1] montre que  $\text{PbSnF}_4$  ainsi préparé cristallise dans le système monoclinique et nous noterons cette forme  $\alpha$ .

## ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE

### A. Partie expérimentale

#### 1 Appareillage

L'étude a été effectuée au moyen d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle METTLER TA 2000 B fonctionnant de 100 à 800 K. L'ensemble des manipulations des produits s'effectue en boîte à gants sous atmosphère d'argon désoxygéné et sec, constamment recyclée au moyen d'un dispositif déjà décrit [4]. Les échantillons sont pesés au moyen d'une microbalance SETARAM  $\gamma$  21. Les nacelles utilisées sont en or. Elles sont serties après remplissage. Les masses utilisées ont varié de 20 à 70 mg pour des vitesses de chauffe et de refroidissement de 2 à 5° K.mn<sup>-1</sup>. Le gaz de balayage utilisé est de l'azote ou de l'argon (débit 6 l.h<sup>-1</sup>).

#### 2 Traitement du signal. Etalonnage. Calculs

Rappelons que l'appareil utilisé est un microcalorimètre à flux à capteur plan. L'exploitation quantitative du signal a été décrite par ailleurs [5]

### B. Résultats

#### 1 Allures des courbes obtenues

La figure 1 A représente la courbe d'A.C.D. obtenue lors de la première chauffe en partant de la forme  $\text{PbSnF}_4\alpha$ .

Cet enregistrement révèle la présence de 5 accidents thermiques. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique réalisée à la pression atmosphérique et sous courant d'azote sec n'indique aucune perte de poids jusqu'à 673 K.

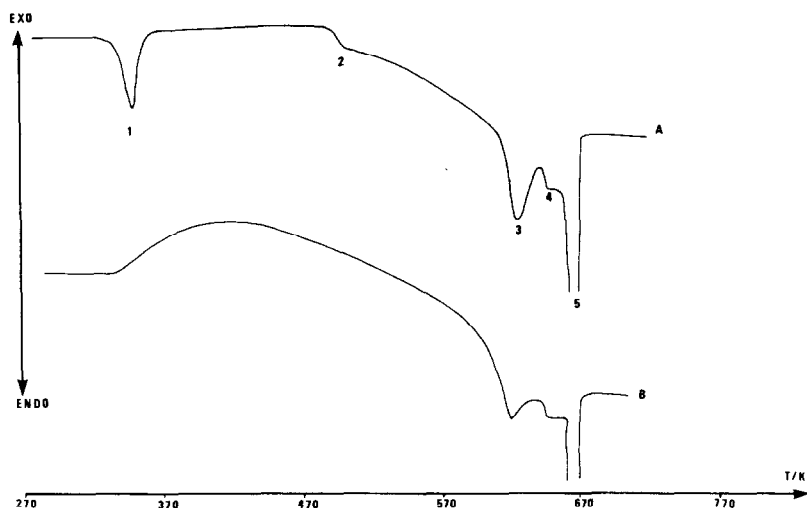


Fig. 1. Courbes d'analyse calorimétrique différentielle de  $\text{PbSnF}_4 \alpha$

A : 1ère chauffe, B : chauffe suivante;

vitesse de chauffe :  $5 \text{ K mn}^{-1}$  - masse d'échantillon : 46 mg

## 2 Interprétation des phénomènes observés

Le 1er effet thermique débute à 320 K sous forme d'un pic endothermique ayant son maximum situé à 353 K. Les grandeurs thermodynamiques mises en jeu ont été déterminées et les résultats sont rassemblés ci-dessous :

$$\Delta H_{\text{Transition}} = 1860 \pm 65 \text{ J.mol.}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{Transition}} = 5,45 \pm 0,2 \text{ J.mol.}^{-1} \text{K}^{-1} \text{ pour } T_{\text{moyenne}} = 341 \text{ K}$$

L'étude cristallographique montre que ce premier effet correspond au passage de la forme  $\alpha$  monoclinique de départ à une forme  $\beta$  quadratique.

La comparaison des paramètres de maille de ces deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  fait apparaître de très faibles différences structurales (tableau II) ce que confirme l'étude thermique puisque l'enthalpie de transition est peu élevée :  $\Delta H = 1860 \pm 65 \text{ J.mol.}^{-1}$

Le 2ème effet thermique correspond à une nette modification de l'allure de la ligne de base à partir de 485 K, bien que le diagramme de diffraction X de la forme  $\beta$  soit toujours observé. Cependant, il faut remarquer :

- une légère diminution de l'intensité de certaines raies de diffraction ;
- un changement plus important dans l'évolution de la valeur du paramètre  $c$  en fonction de la température alors que le paramètre  $a_\beta$  a une variation continue.

Tableau II

Données cristallographiques des formes  $\alpha$  et  $\beta$ 

forme $\alpha$ (T = 293 K) monoclinique P 2/n	forme $\beta$ (T = 358 K) quadratique P 4/n ou P 4/nmm
$a = 4,2037$ (8) Å $b = 4,2045$ (12) Å $c = 11,414$ (3) Å $\gamma = 91^\circ 34$ (2) $Z = 2$ extinctions systématiques $h + k = 2n + 1$ pour h k o	$a = 4,233$ (2) Å $c = 11,433$ (4) Å  $Z = 2$ extinctions systématiques $h + k = 2n + 1$ pour h k o

On note pour  $c_\beta$  un changement de pente vers 490 K (figure 2).

Ces observations rendent compte d'une anisotropie de comportement de  $\text{PbSnF}_4$  qui doit être liée à une mobilité plus grande des ions fluorures dans la direction de l'axe c.

Le changement dans l'allure de la ligne de base correspond à une transition du second ordre que l'on peut attribuer à "un désordre dynamique" [2] Cet effet peut être apparenté à la transition diffuse observée dans  $\text{PbF}_2$  [6].

Le troisième effet thermique débute sous forme d'un pic endothermique à 610 K et a son maximum situé à 620 K. L'enthalpie de cet effet est de  $2930 \pm 80 \text{ J.mol}^{-1}$ .

L'étude par diffraction X montre qu'au-delà de 630 K existe une nouvelle forme  $\beta'$  trempable à température ambiante. Une étude sur monocristal a permis de caractériser  $\beta'$ .

Tableau III

Données cristallographiques de la forme  $\beta'$ 

système quadratique groupe d'espace P 4 2/n ou P 4 2/nmm $a = 5,969$ (4) Å $c = 51,50$ (8) Å $Z = 18$
---

Il est à noter qu'il s'agit d'une surstructure de la forme fluorine et ceci doit être relié à l'apparition d'un certain désordre dans la répartition des atomes.

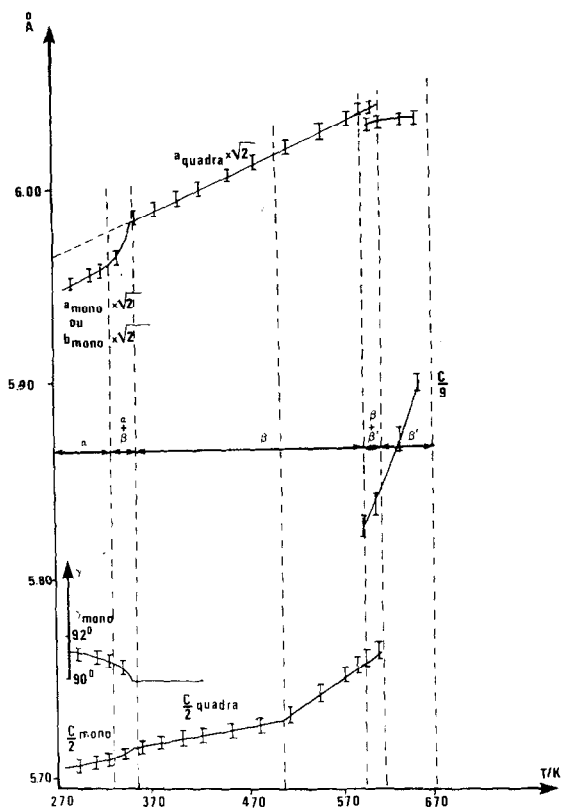


Fig. 2. Evolution des données cristallographiques des différentes formes de  $\text{PbSnF}_4$  en fonction de la température

Les effets 4 et 5 se produisent de façon quasi simultanée. L'étude (en cours) du diagramme binaire  $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ , l'examen des cristaux de  $\text{PbSnF}_4$  au microscope à platine chauffante et l'allure du pic observé en microcalorimétrie (la pente de l'effet thermique est égale à la vitesse de chauffe) permettent de conclure que l'effet 5 correspond à la fusion non congruente du composé. L'enthalpie de l'effet n° 5 a pu être déterminé et les résultats sont indiqués ci-dessous

$$\Delta H = 4350 \pm 125 \text{ J.mol.}^{-1}$$

$$\Delta S = 6,57 \pm 0,2 \text{ J.mol.}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ pour } T = 661 \text{ K}$$

Du fait de la proximité des effets 4 et 5, nous n'avons pu enregistrer le diagramme de diffraction X caractéristique de la forme cristalline de  $\text{PbSnF}_4$  après l'effet 4. En revanche, pour des températures comprises entre

641 K et 650 K, le diagramme de diffraction X montre une évolution vers une structure de type fluorine. Partant de la forme  $\beta'$  qui est une surstructure d'une maille de type fluorine, l'élévation de température induit une forme de type fluorine.

Cette formation implique la désorganisation totale du réseau des atomes lourds Pb et Sn qui doivent occuper statistiquement les mêmes positions.

Une telle organisation explique la proximité immédiate de la fusion non congruente et la faible valeur de l'enthalpie qui l'accompagne.

### 3 Etude de la réversibilité des phénomènes observés

Par refroidissement programmé de la forme  $\beta$ , une modification de l'allure du pic correspondant au premier effet est observée, accompagnée d'une diminution de l'enthalpie mise en jeu (figure 3)

1ère montée  $\Delta H = 1860 \pm 65 \text{ J.mol.}^{-1}$

refroidissements et chauffes suivantes  $\Delta H = 1630 \pm 65 \text{ J.mol.}^{-1}$

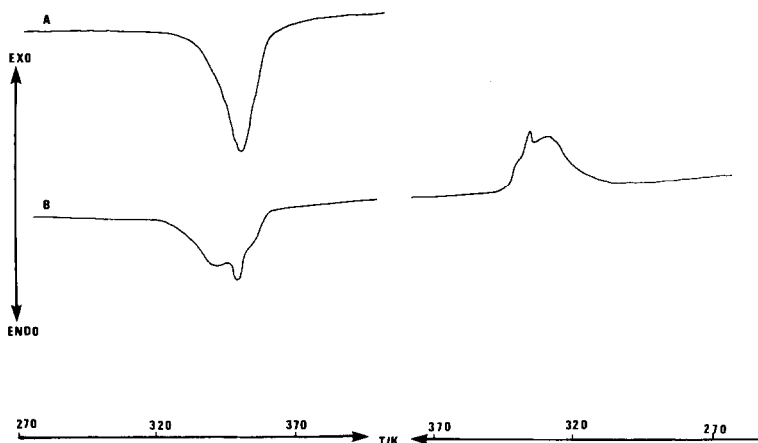


Fig. 3. Courbes d'analyse calorimétrique différentielle de  $\text{PbSnF}_4$   
 A : 1ère montée, B : chauffages et refroidissements suivants.  
 Température finale atteinte 400 K. Masse d'échantillon 46 mg.  
 Vitesse de chauffe et de refroidissement  $2 \text{ K mn.}^{-1}$

Des essais ont été réalisés sur plusieurs échantillons différents et ils sont parfaitement reproductibles. L'étude par diffraction X met également en évidence la non réversibilité de la transition  $\alpha \rightarrow \beta$ .

En effet, le refroidissement de la forme  $\beta$  conduit à une autre variété, notée  $\alpha'$  qui diffère de  $\alpha$  par doublement du paramètre  $c$ .

Les diagrammes de diffraction X confirment parfaitement la réversibilité de la transition  $\alpha' \rightarrow \beta$ .

Pour un échantillon porté à 680 K (soit juste après la fusion) et refroidi avec une vitesse de  $2 \text{ K mn}^{-1}$ , la parfaite réversibilité des effets 3, 4, 5 est observée (figure 4). En revanche, l'effet 1 n'est plus décelable, la forme  $\beta$  est obtenue à température ambiante.

Lors des cycles chauffage-refroidissement successifs, (figure 1 B) seule une dérive exothermique de la ligne de base est observée de 390 K à 470 K. Au-delà, l'allure de la courbe est identique à celle rencontrée lors de la première chauffe (figure 1 A).

Cette dérive peut s'expliquer par le caractère métastable de la forme  $\beta$  obtenue par refroidissement à partir de 680 K.

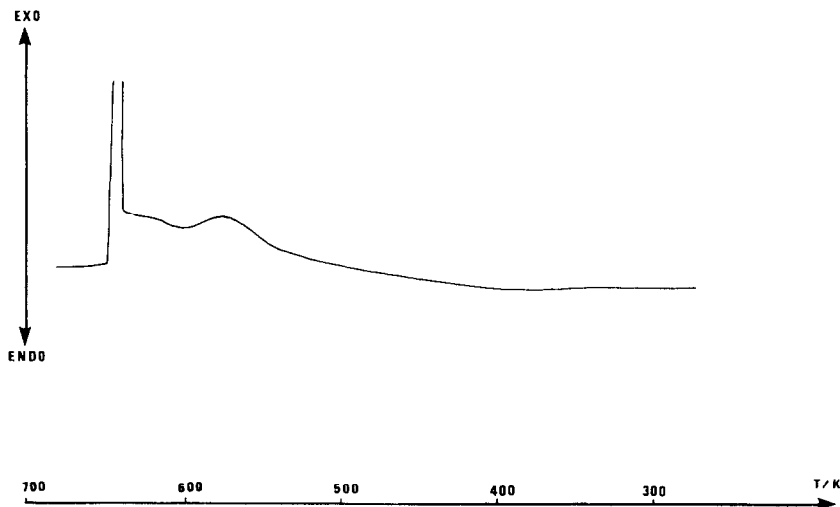


Fig. 4. Courbe d'analyse calorimétrique différentielle de  $\text{PbSnF}_4$  après chauffage à 680 K. Masse d'échantillon : 46 mg.

Vitesse de refroidissement :  $5 \text{ K mn}^{-1}$ .



## CONCLUSION

L'étude par analyse calorimétrique différentielle de  $\text{PbSnF}_4$  a permis de mettre en évidence un comportement thermique complexe. Il faut également remarquer l'importance de la méthode de préparation, car pour certains échantillons, un comportement thermique légèrement différent a été observé, en particulier, au niveau de la transition située à 350 K. Ceci peut expliquer les résultats contradictoires publiés à ce jour [1, 8, 9].

$\text{PbSnF}_4$  présente une série de transformations allotropiques caractérisées par des enthalpies de transition peu élevées dont les valeurs ont été déterminées. Ces résultats sont confirmés par les données cristallographiques des diverses formes ainsi caractérisées.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.M. REAU, C. LUCAT, J. PORTIER, P. HAGENMULLER, L. COT et S. VILMINOT  
Mat. Res. Bull. 13, 877, (1978)
- 2 G. PEREZ, W. GRANIER, S. VILMINOT, L. COT, J.M. REAU, C. LUCAT,  
J. PORTIER et P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull. 15, 587-592, (1980)
- 3 G. PEREZ, W. GRANIER, S. VILMINOT et L. COT, Cryst. Struct. Commun  
(à paraître)
- 4 J.M. LETOFFE - Thèse Lyon (001) (1975)
- 5 P. CLAUDY, B. BONNETOT, G. CHAHINE et J.M. LETOFFE, Thermochimica Acta,  
38, 75-88 (1980)
- 6 M.H. DICKENS, W. HAYES, N.T. HUTCHINGS et C.S. SMITH, First Ion Transport  
in Solids Lake Geneva Wisconsin USA May 21-25 1979
- 7 C.E. DERRINGTON, A. NAVROTSKY et M. O'KEEFFE, Solid State Commun 18-47  
(1976)
- 8 J.D. DONALDSON et B.J. SENIOR, J. Chem. Soc. (A) 1821 (1967)
- 9 J. PANNETIER, G. DENES et J. LUCAS, Mat. Res. Bull. 14, 627, (1979)