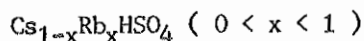


SYNTHESE DE SULFATES ACIDES MIXTES DE METAUX



SYNTHESIS OF MIXED ALKALI ACID SULPHATES



T. MHIRI

Laboratoire de l'Etat Solide

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 3038 Sfax - Tunisie.

RESUME :

Quelques compositions d'une solution solide de sulfates acides mixtes de métaux alcalins  $Cs_{1-x}Rb_xHSO_4$  ont été synthétisées par deux méthodes :

a) Par évaporation lente à  $T = 300$  K de solutions aqueuses stoechiométriques.

b) Par fusion et trempe de mélanges pulvérulents de  $CsHSO_4$  et  $RbHSO_4$ . Les paramètres cristallins ont été déterminés en utilisant conjointement la diffraction de poudre et les méthodes du cristal tournant de Weissenberg, ou de précession. La comparaison des densités calculées avec celles mesurées par pycnométrie ou déduites des masses des échantillons pastillés et de leur volume, permet de conforter la détermination des paramètres.

ABSTRACT :

Some compositions of solid-solution  $Cs_{1-x}Rb_xHSO_4$  in the  $CsHSO_4$ - $RbHSO_4$  system have been synthesized by two methods :

- Single crystals were grown by slow evaporation at 300K in aqueous solution by mixing in appropriate molar ratios  $Cs_2SO_4$  and  $Rb_2SO_4$  in sulphuric acid and adding a little water.

-  $Cs_{1-x}Rb_xHSO_4$  (  $0.1 < x < 0.9$  ) materials have been synthesized by melting mixing of  $CsHSO_4$  and  $RbHSO_4$  powders and quenching in liquid nitrogen.

The unit-cell dimensions have been determined by using X-Ray powder patterns, Weissenberg and Precession methods. A comparison between density measurements from pellets mass determination and from unit-cell parameters calculation ( X-Ray results ) allows to comfort the unit-cell parameters determination and the unit-cell parameters derived from a least-squares treatment of powder data. A rough draft of phase diagram of binary  $CsHSO_4$ - $RbHSO_4$  is presented.

## 1- INTRODUCTION

L'hydrogénosulfate de césium  $\text{CsHSO}_4$  est un composé intéressant du fait qu'il conduit à  $T = 417\text{K}$  à une phase superconductrice ionique protonique (S C I) avec des propriétés électriques élevées  $\sigma = 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (1,2,3,4). La substitution partielle du cation  $\text{Cs}^+$  par des ions plus petits a permis d'amortir fortement la transition de phase superconductrice ionique protonique  $T_{\text{SCI}}$  dans ces composés mixtes  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  tout en rapprochant leurs propriétés électriques des phases de haute et de basse température (5,6) afin de rendre leur application possible.

En effet ces conducteurs protoniques sont utilisables dans de nombreux dispositifs électrochimiques solides ( capteurs, supercondensateurs, piles, afficheurs électrochromes...) (7). Dans des travaux précédents (5,6), nous avons montré la possibilité d'obtenir des verres à la suite de traitements thermiques ( fusion-trempe ) successifs.

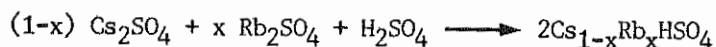
Dans ce travail, nous donnons le diagramme de phase du système  $\text{CsHSO}_4\text{-RbHSO}_4$ . Nous décrivons aussi le mode de préparation de ces composés intermédiaires ainsi que la détermination des paramètres cristallins. Un comportement assez particulier est noté pour le composé  $\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{HSO}_4$  avec des changements structuraux intenses (5,6). Ceci est probablement dû à l'établissement d'un ordre des cations  $\text{Cs}^+ / \text{Rb}^+$ .

## 2- PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1- Synthèse

Les composés mixtes  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  ont été préparés par deux méthodes :

1°) des monocristaux transparents  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  ont été obtenus par évaporation lente à  $T = 300\text{K}$  de solutions aqueuses stoechiométriques



Les cristaux sont recueillis de la solution, nettoyés avec du papier filtre puis conservés dans des ampoules sous atmosphère sèche à température

TABLEAU I  
 Resultats des analyses chimiques

		$Cs_{1-x}Rb_xHSO_4$		
		Cs %	Rb %	S %
$Cs_{0,9}Rb_{0,1}HSO_4$	calc	53,1	3,79	14,3
	exp	51,3	3,36	-
$Cs_{0,85}Rb_{0,15}HSO_4$	calc	50,71	5,75	14,4
	exp	51,13	5,74	-
$Cs_{0,8}Rb_{0,2}HSO_4$	calc	48,24	7,76	14,5
	exp	49,33	7,63	14,9
$Cs_{0,78}Rb_{0,22}HSO_4$	calc	47,25	8,56	14,57
	exp	47,31	8,51	-
$Cs_{0,65}Rb_{0,35}HSO_4$	calc	40,50	14	15,03
	exp	39,01	15,4	-
$Cs_{0,5}Rb_{0,5}HSO_4$	calc	32,2	20,73	16,3
	exp	33,9	21,88	-
$Cs_{0,4}Rb_{0,6}HSO_4$	calc	26,39	25,46	15,89
	exp	26,2	-	-
$Cs_{0,33}Rb_{0,66}HSO_4$	calc	22,23	28,59	16,22
	exp	21,9	28,7	-
$Cs_{0,25}Rb_{0,75}HSO_4$	calc	17,1	32,99	16,47
	exp	17,2	32,86	16,61
$Cs_{0,2}Rb_{0,8}HSO_4$	calc	13,85	35,62	16,67
	exp	13,2	37,3	16,05
$Cs_{0,1}Rb_{0,9}HSO_4$	calc	7,1	41,09	17,1
	exp	7,7	42,35	-
$RbHSO_4$	calc		46,84	17,5
	exp		47,20	17,3

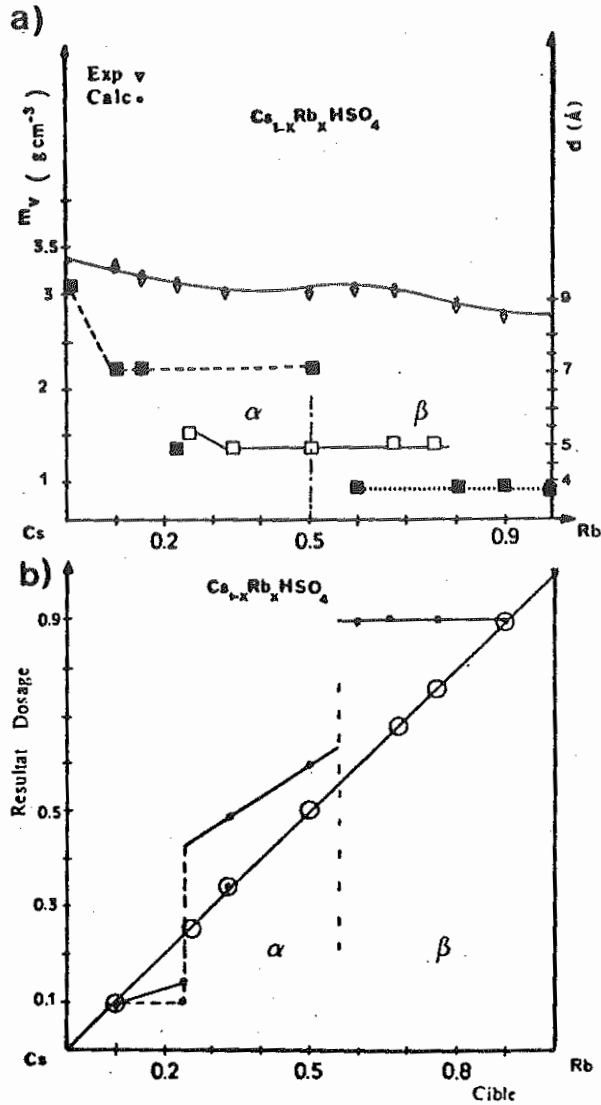
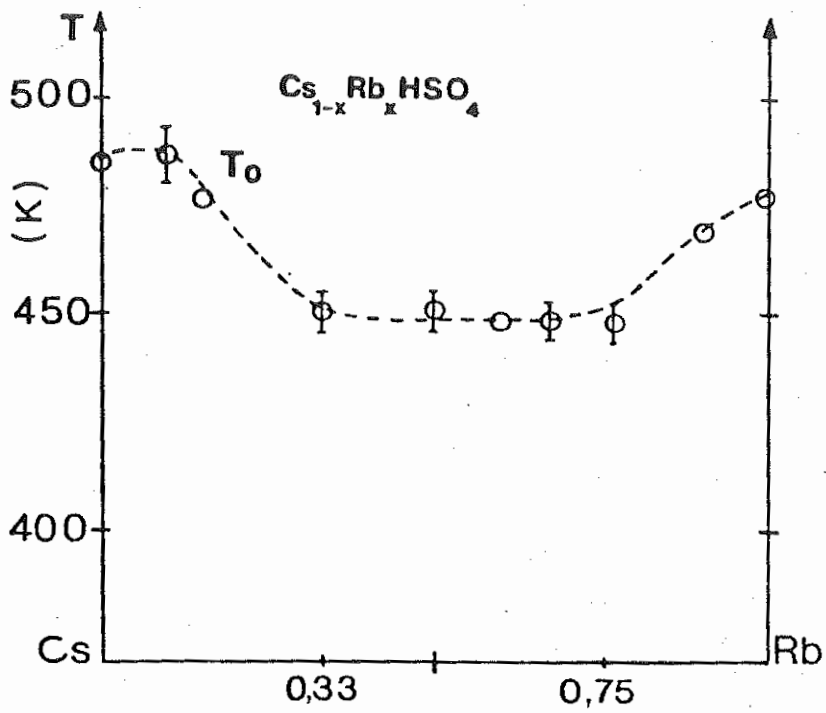


Fig. 1 :

- a) - Densité expérimentale mesurée sur des pastilles ( triangle blanc :  $\nabla$  )
- Densité calculée ( astérisque noir : \* )
- La distance inter-réticulaire  $d$  pour la première raie intense des diagrammes de RX.  
 ( carré noir correspond à des cristaux obtenus par évaporation )  
 ( carré blanc correspond à des pastilles préparées par fusion et trempe )
- b) - Diagramme de transitions de phase du système CsHSO<sub>4</sub>-RbHSO<sub>4</sub> établi à partir des compositions cibles et des résultats d'analyse.  
 \* Compositions obtenues par évaporation  
 o Echantillons préparés par fusion-trempe.



**Fig. 2 :** Evolution de la température de fusion  $T_0$  des composés  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  en fonction du taux de Rubidium.

ambiante. Ces composés sont assez stables et ne sont pas hygroscopiques. Ces cristaux ont des dimensions variables de ( 0.5 x 0.5 x 0.3 ) mm<sup>3</sup> jusqu'à ( 10 x 7 x 2 ) mm<sup>3</sup> avec une forme rhomboédrique ou plaquette hexagonale.

2°) Des échantillons polycristallins blanchâtres ont été synthétisés en préparant dans des tubes scellés des mélanges pulvérulents de CsHSO<sub>4</sub> et de RbHSO<sub>4</sub> portés jusqu'à la fusion puis trempés par immersion dans l'azote liquide. Cette dernière opération est répétée plusieurs fois. Les compositions ont été déterminées par analyse des teneurs des différents éléments Cs, Rb et S ( dosages effectués par le service d'analyse CNRS, 69 Vernaison France ). Les résultats sont résumés dans le tableau I .

## 2.2- Caractérisation

Les diffractogrammes Fig. 3 ont été enregistrés avec la radiation K du cuivre, à l'aide d'un générateur philips PW 1140/90. Pour certains cristaux les paramètres cristallins ont été déterminés en utilisant les méthodes du cristal tournant de Weissenberg ou de Précession à l'aide d'un diffractomètre ENRAF NONIUS CAD.4. Des programmes de calcul ont été utilisés pour indexer les différentes raies et affiner les paramètres de maille. Les analyses chimiques (Tab. I); les diagrammes de RX ( Fig.3 ) et le diagramme de phases (Fig. 1) montrent que les solutions solides Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>HSO<sub>4</sub> peuvent se former aussi bien à partir de solutions aqueuses qu'à partir de la fusion des mélanges de poudre CsHSO<sub>4</sub> et RbHSO<sub>4</sub>. Le tableau II permet de comparer les paramètres des mailles de cette série de composés. La figure 2 montre l'évolution de la température de fusion ( T = f(x) ) en fonction du taux de Rubidium. Ces températures ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

## 3-ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

\* Les solutions solides Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>HSO<sub>4</sub> sont isomorphes au composé mère CsHSO<sub>4</sub> qui cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace ( P2<sub>1</sub>/m), de paramètres : a = 7.304 Å ; b = 5.81 Å ; c = 5.491 Å ; β = 101.59° ; Z = 2 d'après ITOH et coll.(1981), [10] . Pour certaines compositions les paramètres de maille ont été déterminés par les méthodes de cristal tournant, Weissenberg et Précession. Ce qui nous a permis d'indexer le reste

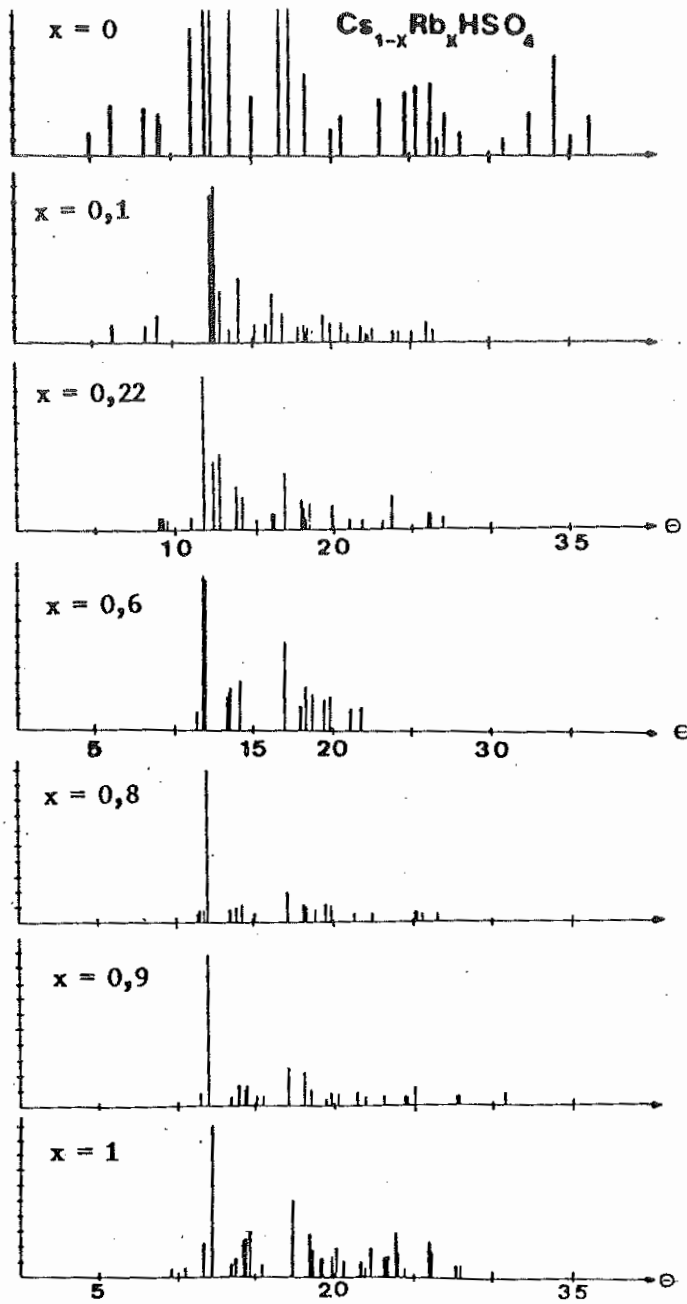


Fig. 3 :

Diagrammes de poudre des différentes compositions  
 $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  ( $0 < x < 1$ )

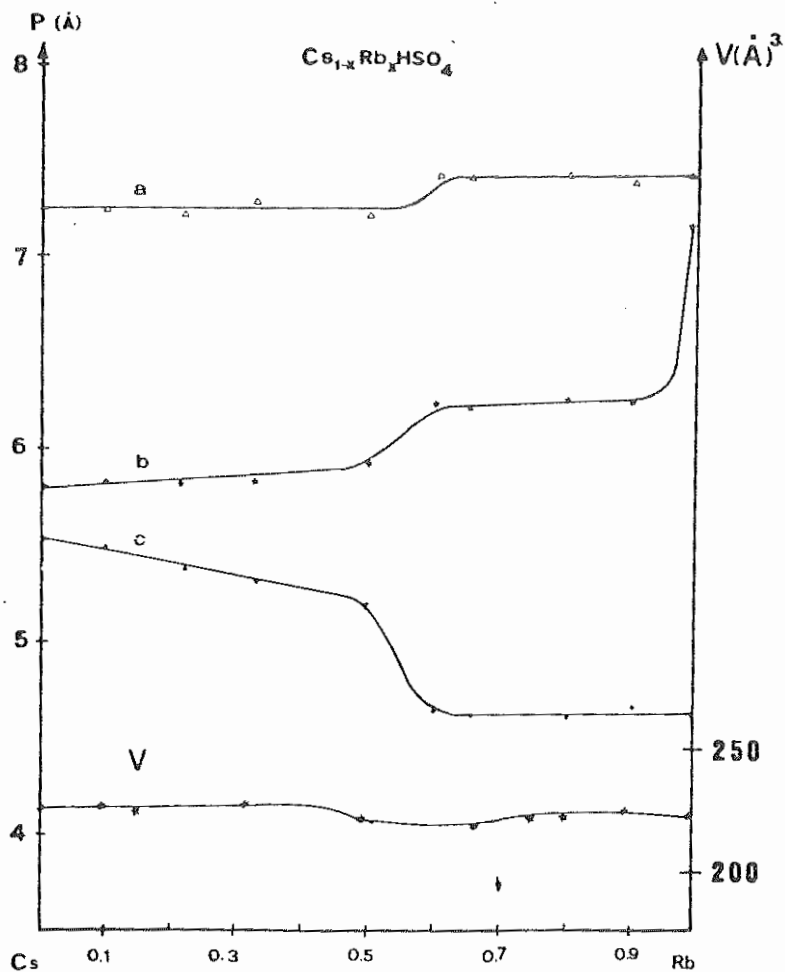


Fig. 4 :

Evolution des paramètres cristallins a, b et c et du volume de la maille élémentaire en fonction de x pour la famille de composés  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$



Table II

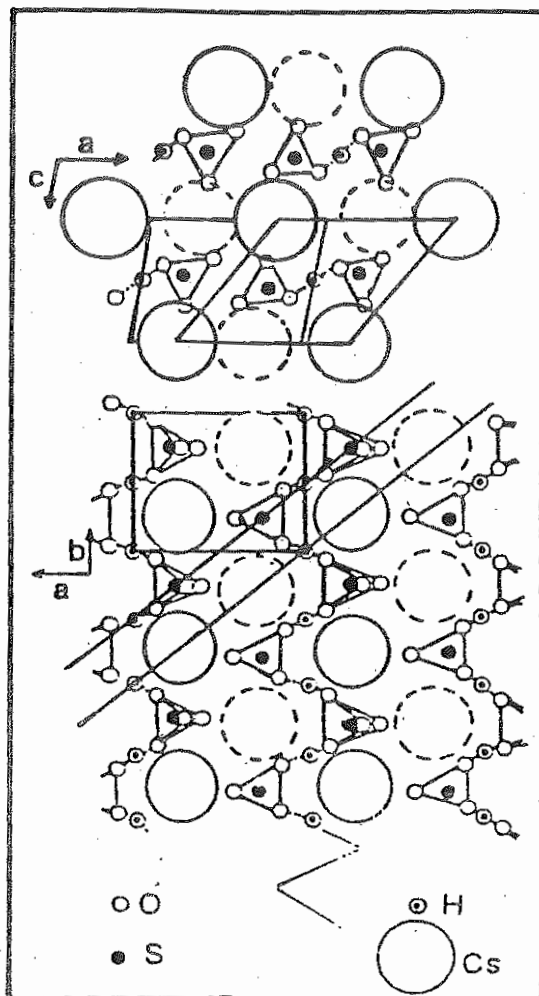
Paramètres de mailles des composés  $Cs_{1-x}Rb_xHSO_4$  ( $0 < x < 1$ )

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å) <sup>3</sup>	Z	d <sub>exp</sub>	d <sub>calc</sub>	Groupe d'espace	Système cristallin	β	T <sub>f</sub> (K)
CsHSO <sub>4</sub> (10)	7,25	5,80	5,47	226	2	3,34	3,38	P2 <sub>1</sub> /m	monoclinique	101,95	480
Cs <sub>0,9</sub> Rb <sub>0,1</sub> HSO <sub>4</sub>	7,22	5,82	5,51	227	2	3,3	3,29	P2 <sub>1</sub>	monoclinique	102,92	488
Cs <sub>0,85</sub> Rb <sub>0,15</sub> HSO <sub>4</sub>	7,15	5,66	5,35	217,3	2	3,3	3,40	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	orthorhombique	-	478
Cs <sub>0,78</sub> Rb <sub>0,22</sub> HSO <sub>4</sub>	7,17	5,75	5,23	215,4	2	3,2	3,38	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	orthorhombique	-	468
Cs <sub>0,65</sub> Rb <sub>0,35</sub> HSO <sub>4</sub>	7,41	5,81	5,29	227,8	2	-	3,10	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	orthorhombique	-	453
Cs <sub>0,5</sub> Rb <sub>0,5</sub> HSO <sub>4</sub>	7,20	5,79	5,30	221,2	2	-	-	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	orthorhombique	-	450
Cs <sub>0,4</sub> Rb <sub>0,6</sub> HSO <sub>4</sub>	7,51	6,26	4,64	213,7	2	3,0	3,13	P2 <sub>1</sub>	monoclinique	101,6	458
Cs <sub>0,33</sub> Rb <sub>0,66</sub> HSO <sub>4</sub>	7,57	6,20	4,62	217,1	2	-	3,02	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	orthorhombique	-	463
Cs <sub>0,2</sub> Rb <sub>0,8</sub> HSO <sub>4</sub>	7,44	6,25	4,57	212,6	2	2,8	2,98	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	orthorhombique	-	468
Cs <sub>0,1</sub> Rb <sub>0,9</sub> HSO <sub>4</sub>	7,35	6,23	4,81	220,5	2	2,7	2,82	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	orthorhombique	-	470
RbHSO <sub>4</sub> (9)	7,40	7,1	4,62	212	2	-	2,73	P2 <sub>1</sub> /c	monoclinique	120,9	475
(11)	7,40	6,15	4,62	210	2	-	2,74	-	pseudo-ortho rhombique	89,9	

des diagrammes des autres produits. Nous pouvons noter que le squelette de cette famille de produits est identique à celui du  $\text{CsHSO}_4$  puisqu'il est toujours défini par l'arrangement des alcalins  $\text{Cs}^+$  suivant un plan hexagonal (a, c) et des chaînes en zig-zag suivant l'axe b des anions  $\text{HSO}_4^-$  (Fig.5). Les longueurs moyennes des paramètres a,b,c sont approximativement  $a = 7.3 \text{ \AA}$  ;  $b = 6 \text{ \AA}$  ;  $c = 5 \text{ \AA}$  . Nous devons préciser que l'indexation nous amène régulièrement à ces valeurs ; quelques autres solutions sont mathématiquement possibles mais elles ne sont pas compatibles avec les mesures de densité.

\* Pour les faibles substitutions  $x = 0.1 - 0.4$  ; la similitude des diagrammes de poudre de  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  et de  $\text{CsHSO}_4$  montre que ces composés sont isotopes (Tab. II et Fig. 3). Les paramètres de maille sont déterminés aisément. Ces différents produits cristallisent tous dans les systèmes monocliniques ( $\beta = 101-102^\circ$ ) ou orthorhombiques. Une légère variation des paramètres par rapport à ceux de  $\text{CsHSO}_4$  est observée, nous pouvons conclure que la structure n'a pas été trop perturbée à la suite de cette faible substitution jusqu'à une teneur de 40 % de Rubidium.

\* Pour les fortes substitutions : en ce qui concerne les composés contenant plus de 50% de Rubidium, les réseaux cristallins sont perturbés mais sans très grande modification structurale (Fig. 3). Les paramètres a et b bougent pas beaucoup ( $\Delta b/b = 5 \%$ ), seul le paramètre c varie ( $\Delta c/c = 15$  à  $20 \%$ ), il passe de  $5,5$  à  $4,6 \text{ \AA}$  (Tab. II et Fig.4) ceci peut être corrélé avec la substitution de l'ion  $\text{Cs}^+$  par un ion alcalin de rayon plus petit ( $r \text{ Cs}^+ > r \text{ Rb}^+ > r \text{ K}^+ > r \text{ Li}^+$ ). Les variations des rayons ioniques influent sur les paramètres et par suite les volumes des mailles. Nous avons observé une réduction importante du volume de maille pour des fortes substitutions au lithium et au potassium  $V = 180 \text{ \AA}^3$  (8). Par contre dans le cas de la substitution au rubidium  $r \text{ Rb}^+$  est voisin de  $r \text{ Cs}^+$ , le volume reste sensiblement constant  $V = 220 \text{ \AA}^3$ . Cependant une diminution assez sensible du volume de maille est rencontrée dans le cas de  $\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{HSO}_4$  où on assiste à une réduction du volume de maille  $V = 213 \text{ \AA}^3$  à la suite d'une réduction assez importante du paramètre  $c = 4.6 \text{ \AA}$ , cette observation peut être expliquée par une modification structurale déjà observée en spectroscopie IR et Raman (5) où le spectre de  $\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{HSO}_4$  est très différent de ceux de  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  avec  $x < 0.5$  et ressemble à celui de  $\text{RbHSO}_4$  (5). Ce dernier composé possède une structure à base de chaînes à liaison hydrogène asymétrique (5)(9)et(13).



**Fig. 5** : Représentation schématique de la structure de  $\text{CsHSO}_4$  :  
 projection sur les plans (a,c) ( haut ) et (a,b) (bas).  
 Grand cercle blanc :  $\text{Cs}^+$ , petit cercle blanc :  $\text{O}^{2-}$ , cercle noir : S , petit  
 cercle noir entouré :  $\text{H}^+$ .

Cette anomalie structurale s'est repercutée sur les valeurs de conductivité, de l'énergie d'activation  $E_a$  (5) (6) et des paramètres thermodynamiques (8).

#### 4 - CONCLUSION

La substitution partielle des ions  $\text{Cs}^+$  par des ions  $\text{Rb}^+$  conduit à la formation de nouvelles solutions solides de sulfates acides mixtes  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  ( $0 < x < 1$ ). Deux voies de synthèse ont été décrites et elles ont permis d'élaborer une ébauche du diagramme de phases du système  $\text{CsHSO}_4$  et  $\text{RbHSO}_4$ . Deux phases  $\alpha$  pour  $0 < x < 0.5$  et  $\beta$  pour  $0.5 < x < 1$  ont été mises en évidence. Les données structurales et les résultats de rayons X montrent que ces composés  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{HSO}_4$  ont une structure similaire à celle de  $\text{CsHSO}_4$  avec des paramètres de maille voisins. Ces résultats préliminaires pourront être confirmés par des résolutions de structures d'un ou de plusieurs de ces composés.

#### REMERCIEMENTS :

Ce travail a été réalisé dans le cadre des accords de coopération DRST (Tunisie) CNRS (France). L'auteur remercie Docteur Ph. Colombaro du CNRS France et Professeur A. Daoud du Laboratoire de l'Etat Solide E.N.I.S. - Sfax Tunisie pour leurs discussions.

*Soumis en février 1990  
Accepté en mai 1991*

REFERENCES :

- 1°) Ph Colomban, M. Pham-Thi, A. Novak, Solid State Ionic. ( 1987 ) 24, 193 - 203
- 2°) Ph.Colomban, J.C. Lassègues, A. Novak, M. Pham-Thi, C. Poinsignon, J. Lascombe Ed, Dynamics in molecular crystals, Elsevier, Amsterdam (1987)
- 3°) M. Pham-Thi, Ph. Colomban, A. Novak, and R. Blinc, Journal of Raman Spectroscopy ( 1987 ) Vol 18, 185-194
- 4°) A.I. Baranov, L.A. Shuvalov and N.M. Shagina, Pis 'ma Zh Eksp. Teor Fiz ( 1982 ) 36, 381. JETP Lett., ( 1982 ) 36, 459
- 5°) T.Mhiri, A Daoud and Ph. Colomban, Phase Transitions (1989) 14, 233-243.
- 6°) T.Mhiri and Ph. Colomban, Solid State Ionics ( 1989 )35, 99-103
- 7°) Ph. Colomban and A. Novak, J. Molecular Struct. ( 1988 ) 1, 269-308
- 8°) T.Mhiri, A. Daoud and Ph. Colomban, Solid State Ionics ( 1990 ) 44
- 9°) J.P. Ashmore and H.E. Petch, Can J. Phys ( 1975 ) 53, 2694-2702.
- 10°) K.Itoh, T.Ozaki and Enakamura, Acta. Cryst. ( 1981 ) 37, 1908-1909
- 11°) R.Pepinsky and K.Vedam, Phys. Rev. ( 1960 ) 117, 1502
- 12°) International tables for X-Ray Crystallography Second Revised Edition ( 1987 )
- 13°) W.C. Mumme, Acta Cryst. ( 1973 ) B 29, 1076
- 14°) R.A. Dilanyan, V.Sh Sheekhtman, A.I. Baranov and L.A. Shuvalov, Sov. Phys. Solid State ( 1986 ) 28, 2 FEV.