

ETUDE DES EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE DES SYSTEMES
LiPO₃ - Be (PO₃)₂, NaPO₃ - Be (PO₃)₂, KPO₃ - Be (PO₃)₂

K. OMEZZINE* et N. KBIR ARIGUIB

Laboratoire de physico-chimie minérale - Ecole Normale Supérieure
43, rue de la liberté le Bardo - Tunis.

* Faculté des Sciences de Tunis - Département de Chimie - Campus Universitaire - Tunis

RESUME : L'établissement des diagrammes M PO₃ - Be (PO₃)₂ par analyse thermique différentielle avec M = Li, Na, K met en évidence cinq nouveaux composés : LiBe (PO₃)₃, Na₄Be (PO₃)₆, NaBe (PO₃)₃, K₂Be(PO₃)₄ et KBe (PO₃)₃ dont seul Na₄ Be(PO₃)₆ est à fusion congruente.

- Les préparations chimiques et le dépouillement des diagrammes de diffraction X de ces nouveaux composés sont précisés.

- L'étude des cristaux de LiBe (PO₃)₃ montre que ce composé a une maille monoclinique avec :

$$a = 14,713 (4) \text{ \AA} \quad b = 28,122 (5) \text{ \AA}$$

$$c = 10,075 (2) \text{ \AA} \quad \gamma = 97,12 (4) \text{ \AA}$$

INTRODUCTION

Les diagrammes d'équilibre solide-liquide des polyphosphates des cations monovalents et bivalents du type M^IPO₃ - M^{II}(PO₃)₂ sont actuellement en majeure partie connus (1). Les phosphates mixtes mis en évidence au cours de l'établissement de ces diagrammes sont largement étudiés (2) ; par contre les phosphates condensés des métaux monovalents et de Beryllium n'ont jamais été signalés. Nous avons donc entrepris l'étude des diagrammes de phases de M PO₃ - Be (PO₃)₂ où M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag et Tl dans le but de rechercher les composés mixtes du type M^I_xBe_y (PO₃)_{x+2y} qui pourraient avoir des propriétés physiques importantes. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés au cas où M^I = Li, Na et K.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les trois diagrammes LiPO₃ - Be (PO₃)₂, NaPO₃ - Be (PO₃)₂ et KPO₃ - Be (PO₃)₂ sont établis par micro-analyse thermique différentielle (3) (4), utilisée en montée de température à la vitesse de 10°C/mn. Les accidents thermiques sont détectés par des thermocouples Pt/Pt-Rh. Al₂O₃ (α) est choisi comme référence. La précision des températures est ± 2°C pour les invariants et ± 5°C pour le liquidus.

Les échantillons utilisés sont des mélanges de polyphosphate de béryllium et de polyphosphate de lithium (5), sodium (6) ou potassium, préalablement calcinés respectivement à 450°C, 550°C, 650°C pour les zones riches en Be (PO₃)₂. Au cours de chaque calcination les mélanges sont fréquemment homogénéisés par broyage.

- Les diffractogrammes des composés définis mis en évidence dans les diagrammes étudiés sont effectués à l'aide d'un diffractomètre Philips à la longueur d'onde de cuivre K_{α1α2} et à vitesse lente $\frac{1}{8} (\theta) \text{ mn}$. Les intensités observées sont les hauteurs des pics au dessus du fond continu.

- Les méthodes du cristal tournant et Weissenberg sont utilisées pour la détermination des paramètres cristallins.

ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES

1) Système LiPO_3 - $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$

La figure 1 donne la représentation graphique de ce diagramme, explicitée par le tableau I.

- Ce diagramme met en évidence l'existence d'un seul composé défini $\text{LiBe}(\text{PO}_3)_3$ à fusion incongruente, un eutectique à 80% en LiPO_3 et plusieurs domaines d'équilibre (Tableau II).

2) Système NaPO_3 - $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$

La représentation de ce diagramme est donnée par la figure 2. Les tableaux III et IV explicitent la nature des phases présentes dans les différentes zones et certaines caractéristiques thermiques.

- Le diagramme obtenu révèle l'existence de deux composés définis.

M

$\text{Na}_4\text{Be}(\text{PO}_3)_6$ dont la fusion est congruente

et $\text{NaBe}(\text{PO}_3)_3$ dont la fusion est incongruente

deux eutectiques à 92,5% et 70% en NaPO_3 et un péritectique à 55% NaPO_3 .

3) Système KPO_3 - $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$

La représentation graphique en est donnée dans la figure 3 commentée dans les tableaux V et VI. Deux composés définis à fusion péritectique sont mis en évidence : $\text{K}_2\text{Be}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{KBe}(\text{PO}_3)_3$.

CARACTERISATION DES COMPOSES DEFINIS

- Les échantillons destinés aux études cristallographiques sur poudre sont préparés en calcinant progressivement un mélange en proportions stoechiométriques de phosphate biammonique et de carbonates des cations monovalents et bivalents (7) (montée en température lente jusqu'à 350°C, 3 jours de calcination à 350°C puis 48h à 600°C).

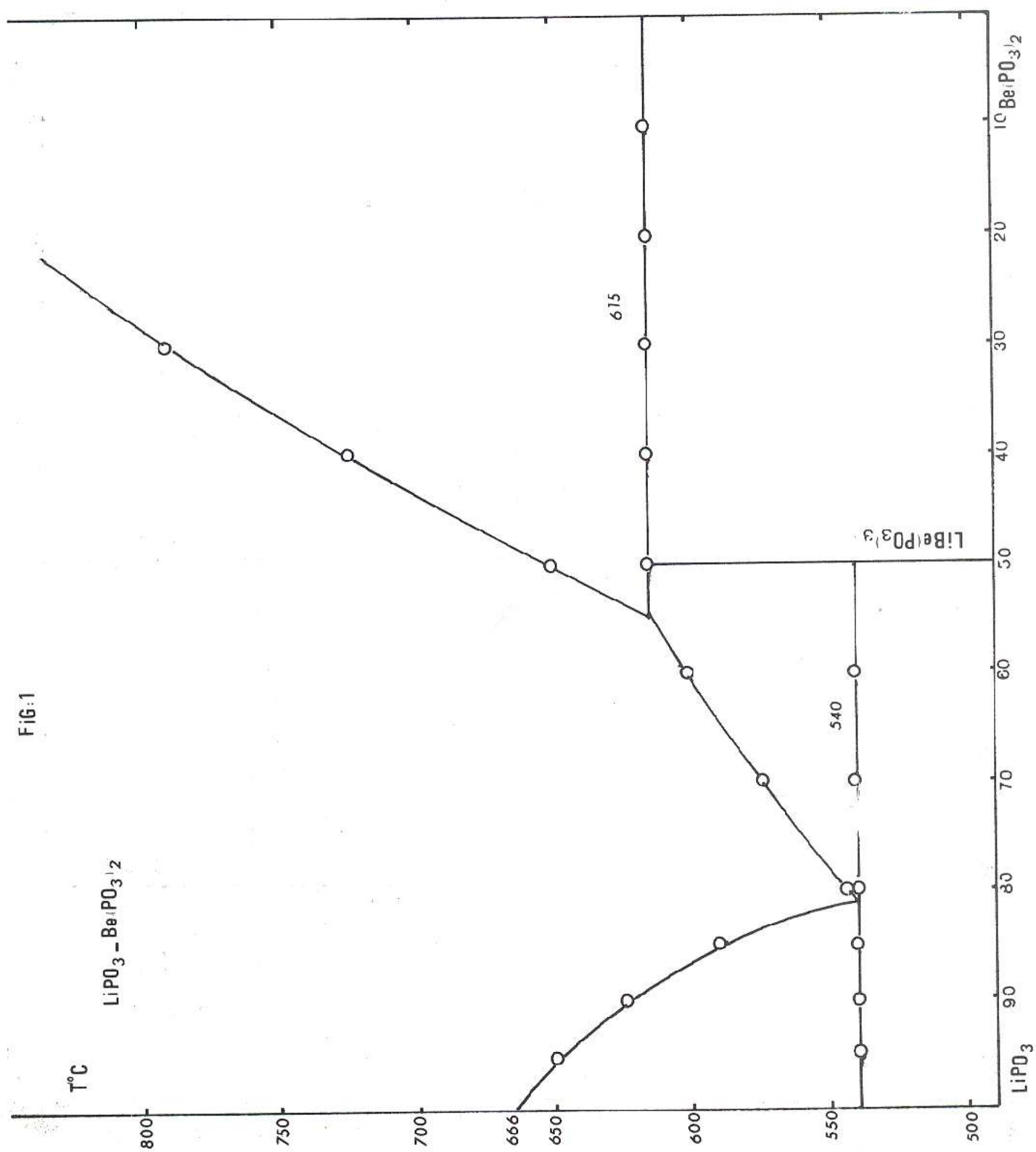
Les tableaux VII, VIII, IX, X et XI donnent les dépouillements des diagrammes de poudre des composés $\text{Na}_4\text{Be}(\text{PO}_3)_6$, $\text{NaBe}(\text{PO}_3)_3$, $\text{K}_2\text{Be}(\text{PO}_3)_4$, $\text{KBe}(\text{PO}_3)_3$ et $\text{LiBe}(\text{PO}_3)_3$.

- Les monocristaux de ces composés sont préparés en attaquant des mélanges de carbonates de cations monovalents et bivalents dans différentes proportions par un excès d'acide phosphorique et en chauffant la liqueur obtenue entre 300 et 400°C durant une journée.

- L'étude par la méthode de Weissenberg des monocristaux montre que $\text{LiBe}(\text{PO}_3)_3$ est monoclinique avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 14,713 \text{ (4) } \text{Å} \quad b = 28,122 \text{ (5) } \text{Å}$$

$$c = 10,075 \text{ (2) } \text{Å} \quad \gamma = 97,12 \text{ (4) } \text{Å}$$



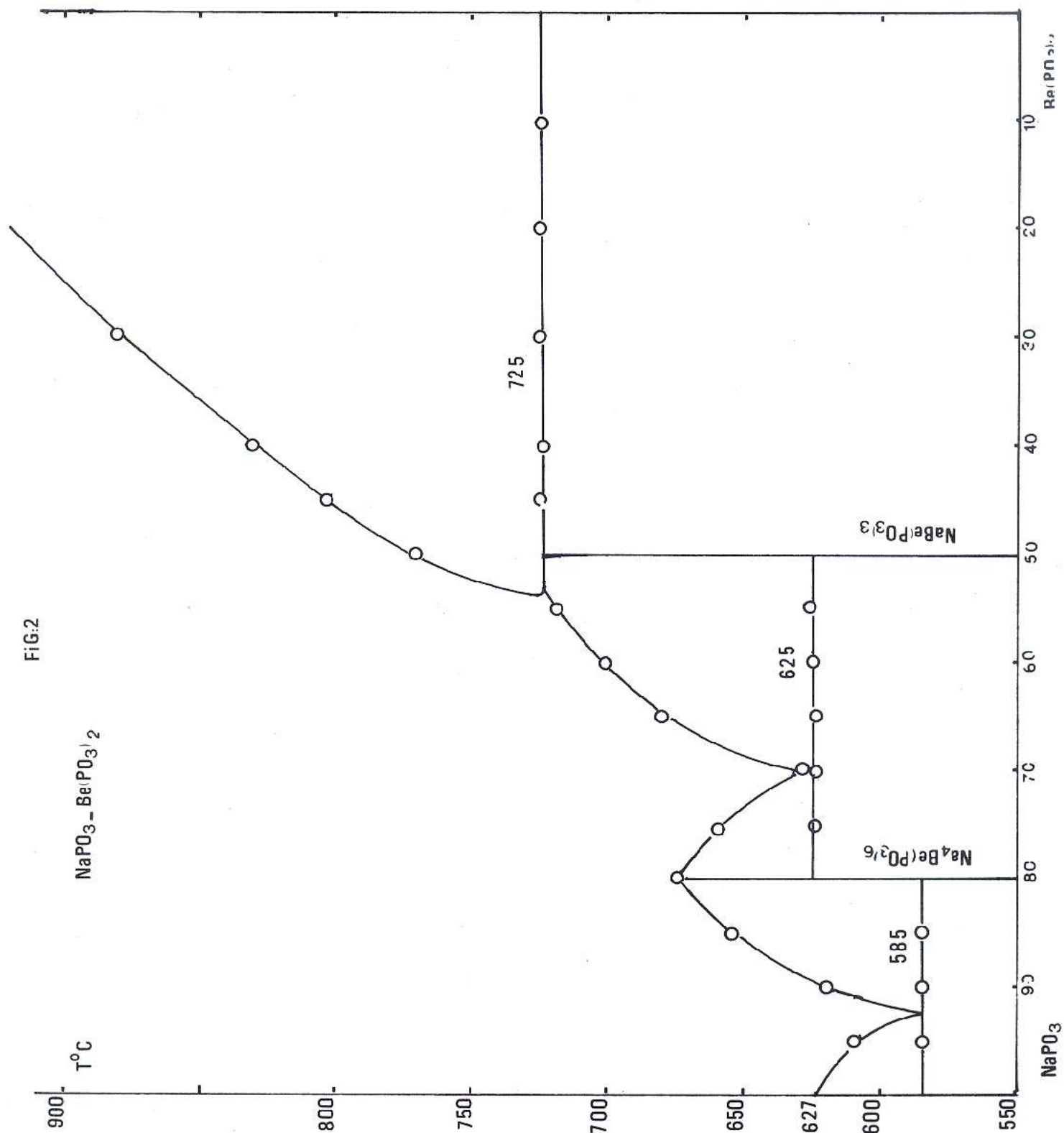


TABLEAU I

Composition des différentes zones de la figure 1.

I	Liquide
II	LiPO_3 + liquide
III	LiPO_3 + $\text{LiBe}(\text{PO}_3)_3$
IV	$\text{LiBe}(\text{PO}_3)_3$ + liquide
V	$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ + liquide
VI	$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ + $\text{LiBe}(\text{PO}_3)_3$

TABLEAU II

Principales caractéristiques thermiques du diagramme

LiPO_3 - $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$

% LiPO_3	Température	
100	666	Fusion LiPO_3
80	540	Palier eutectique
55	615	Début palier peritectique
50	615	Fusion $\text{LiBe}(\text{PO}_3)_3$
0	≈ 1200	Fusion $\text{Be}(\text{PO}_3)_2$

TABLEAU III

Composition des différentes zones de la figure 2.

I	Liquide
II	NaPO_3 + liquide
III	NaPO_3 + $\text{Na}_4\text{Be}(\text{PO}_3)_6$
IV	$\text{Na}_4\text{Be}(\text{PO}_3)_6$ + liquide
V	$\text{Na}_4\text{Be}(\text{PO}_3)_6$ + liquide
VI	$\text{Na}_4\text{Be}(\text{PO}_3)_6$ + $\text{NaBe}(\text{PO}_3)_3$
VII	$\text{NaBe}(\text{PO}_3)_3$ + liquide
VIII	$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ + liquide
IX	$\text{Be}(\text{PO}_3)_2$ + $\text{NaBe}(\text{PO}_3)_3$

FIG.3

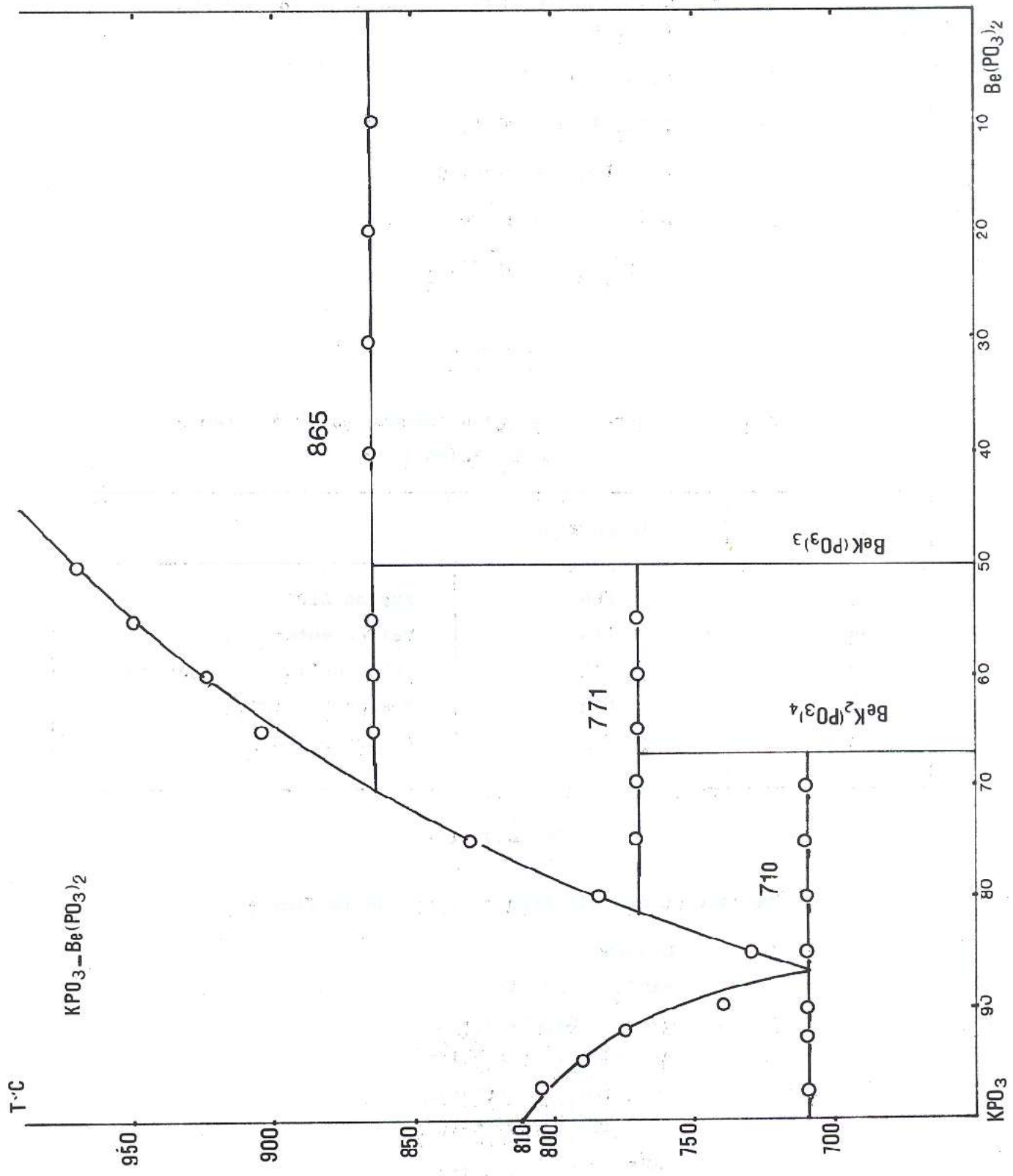
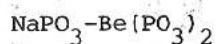


TABLEAU IV

Principales caractéristiques thermique du diagramme



% NaPO ₃	Température	
100	627	Fusion NaPO ₃
97,5	585	Palier eutectique E ₁
80	675	Fusion Na ₄ Be(PO ₃) ₆
70	625	Palier eutectique E ₂
50	725	Fusion NaBe(PO ₃) ₃
55	725	Début palier peritectique
0	≈1200	Fusion Be(PO ₃) ₂

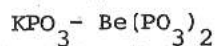
TABLEAU V

Composition des différentes zones de la figure 3.

I	Liquide
II	KPO ₃ + Liquide
III	KPO ₃ + K ₂ Be(PO ₃) ₄
IV	K ₂ Be(PO ₃) ₄ + Liquide
V	KBe(PO ₃) ₃ + Liquide
VI	K ₂ Be(PO ₃) ₄ + BeK(PO ₃) ₂
VII	Be(PO ₃) ₂ + Liquide
VIII	Be(PO ₃) ₃ + Be(PO ₃) ₂

TABLEAU VI

Principales caractéristiques thermiques du diagramme



KPO ₃	Température	
100	810	Fusion KPO ₃
87	710	Palier eutectique E ₁
81	770	Début du 1 ^{er} palier peritectique
70	865	Début du 2 ^e palier peritectique
66,6	770	Fusion BeK(PO ₃) ₄
50	865	Fusion BeK(PO ₃) ₃
0	≈1200	Fusion Be(PO ₃) ₃

VII $\text{Na}_4\text{Be}(\text{PO}_3)_6$		VIII $\text{NaBe}(\text{PO}_3)_3$		IX $\text{K}_2\text{Be}(\text{PO}_3)_4$		X $\text{KBe}(\text{PO}_3)_3$		XI $\text{LiBe}(\text{PO}_3)_3$	
d en Å	I	d en Å	I	d en Å	I	d en Å	I	d en Å	I
5,98	30	5,90	-	6,60	8	8,20	-	8,12	-
5,40	-	5,53	-	5,70	8	6,30	-	7,03	90
5,06	20	5,36	40	5,28	8	6,10	90	7,50	-
4,76	-	5,03	-	5,00	60	5,55	-	7,35	40
4,43	40	4,79	-	4,74	-	4,80	20	7,03	30
4,34	65	4,22	-	4	40	4,15	100	6,81	20
3,94	50	4,12	35	3,85	100	3,95	10	6,47	10
3,68	20	3,76	35	3,60	20	3,90	-	6,32	90
3,18	50	3,61	50	3,50	20	3,62	20	5,99	100
3,04	100	3,53	-	3,30	90	3,65	40	5,75	-
2,88	-	3,29	-	3,20	80	3,40	-	5,45	-
2,45	-	3,22	100	3,05	8	3,35	5	5,18	-
2,34	-	3,02	-	2,96	25	3,20	10	4,92	-
2,17	20	2,93	-	2,87	30	2,90	15	4,60	-
2,15	10	2,88	40	2,83	40	2,80	-	4,55	10
2,10	-	2,81	-	2,75	60	2,75	20	4,50	-
2,071	-	2,77	-	2,73	40	2,70	60	4,99	-
2,05	5	2,73	-	2,6	75	2,65	-	3,90	-
2,03	-	2,68	30	2,52	40	2,53	5	3,87	-
2,01	-	2,61	-	2,49	10	2,48	10	3,60	-
1,97	-					2,40	-	2,90	-
		2,57	-	2,4	-	2,35	-	2,88	20
1,93	10	2,52	10	2,38	10	2,30	-	2,84	-
1,90	20	2,46	-	2,32	-	2,25	13	2,78	-
1,88	-	2,97	5	2,27	-	2,1	-		
1,87	-			2,22	-				
1,86	-	2,35	-	2,17	-				
1,97	-	2,27	-	2,1	20				

U X

ULAIRES

CONCLUSION

- L'établissement des diagrammes de phase des systèmes $M PO_3 - Be (PO_3)_2$ où $M = Li, Na, K$ nous a permis de mettre en évidence des composés du type $M_x Be (PO_3)_{2+x}$ ou $x = 1, 2$ ou 4 .

- Nous avons caractérisé tous ces composés par leur diagramme de diffraction des rayons X et avons déterminé les paramètres de la maille de $LiBe (PO_3)_3$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. DURIF : Revue de chimie Minérale t. 6 1969 p. 109
- (2) A. CORBRIDGE : The Structural Chemistry of Phosphorus (Elsevier Scientific Publishing Company 1974).
- (3) A.P. ROLLET, R. BOUAZIZ : Analyse Thermique Tome I. Gauthier Villars (1972).
- (4) C. MAZIERES : Anal. Chem. 36 p. 602 (1964).
- (5) C. THILO et I. SCHILKE : Angew Chem. 75, 1175 (1963).
- (6) K.H. JOST : Acta Cryst. 14, 844 (1961).
- (7) A. DURIF : Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog. 92 87 - 90 (1969).