

Etude du système $\text{La}(\text{P}_3\text{O}_9)\text{-LiPO}_3$ Données cristallographiques sur $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$

The $\text{LiPO}_3\text{-La}(\text{P}_3\text{O}_9)$ system was studied by microdifferential thermal analysis. The only new compound observed in the system was $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$, melting incongruently at 960°C . A eutectic appears at 640°C , for the mixture containing 5 mole% LaP_3O_9 . Crystallographic data and powder diagrams of the new compound are given. The $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ is an $\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$ isotype. It crystallises in the monoclinic system $C2/c$ with a unit cell $a = 16.53(3)$, $b = 7.08(3)$, $c = 9.88(2)$ Å, $\beta = 126.42(5)$, and $Z = 4$.

L'établissement du diagramme d'équilibre $\text{LiPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$ par microanalyse thermique différentielle, met en évidence l'existence d'un seul composé défini $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$. La préparation et les principales caractéristiques cristallines de ce sel sont décrites. Ce composé est isotype de $\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$, il cristallise dans le système monoclinique ($C2/c$) avec une maille: $a = 16.53(3)$, $b = 7.08(3)$, $c = 9.88(2)$ Å, $\beta = 126.42(5)$, et $Z = 4$.

Dans le cadre d'une étude générale des phosphates mixtes apparaissant dans les systèmes du type $M^I\text{PO}_3\text{-T}^{III}(\text{PO}_3)_3$ nous avons établi le diagramme d'équilibre du système: $\text{LiPO}_3\text{-LaP}_3\text{O}_9$.

Établissement du diagramme

La diagramme d'équilibre qui fait l'objet de ce travail a été établi par microanalyse thermique différentielle suivant la méthode de Maziere utilisée en montée de température, la vitesse de chauffe étant $10^\circ\text{C}/\text{mn}$. Les échantillons utilisés, de l'ordre de 20 mg, sont des mélanges de polyphosphate de lithium LiPO_3 (1) et de métaphosphate de lanthane trihydraté $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) ayant subi des recuits prolongés à 550°C . Tous les mélanges subissent des broyages d'homogénéisation répétés et prolongés.

La représentation graphique du diagramme d'équilibre dans la Fig. 1 montre l'existence d'un composé défini de formule brute $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ correspondant à la composition 50% molaire de LaP_3O_9 et dont la fusion est incongruente. Le palier de décomposition péritectique est situé à 960°C . Il apparait un eutectique à 640°C pour le mélange à 5% molaire de LaP_3O_9 .

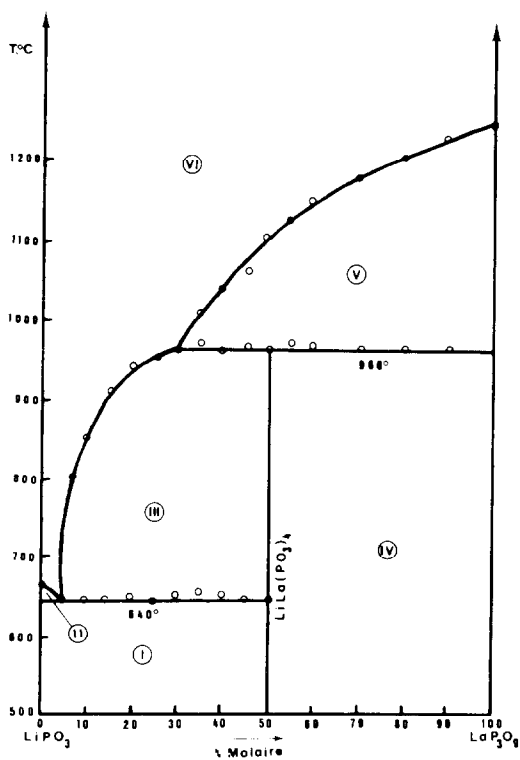


FIG. 1. Représentation graphique du diagramme d'équilibre du système $\text{LiPO}_3\text{-La}(\text{PO}_3)_3$: I, $\text{LiPO}_3 + \text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$; II, $\text{LiPO}_3 + \text{Liquide}$; III, $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4 + \text{Liquide}$; IV, $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4 + \text{LaP}_3\text{O}_9$; V, $\text{LaP}_3\text{O}_9 + \text{Liquide}$; VI, Liquide.

Préparation de $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ en poudre cristalline

Les échantillons polycristallins utilisés pour l'étude cristallographique du nouveau sel ont été préparés par deux méthodes. La première consiste à mélanger, dans des proportions équimoléculaires le polyphosphate de lithium LiPO_3 et le trimétaphosphate de lanthane trihydraté $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et à les recuire pendant plusieurs jours à

550°C . $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ a également été préparé à partir d'un mélange stoechiométrique de carbonate de lithium Li_2CO_3 , de phosphate diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et d'oxyde de lanthane La_2O_3 , recuit à 200°C pendant un jour, puis porté à 800°C pendant plusieurs jours après un broyage d'homogénéisation.

Étude cristallographique

L'examen d'un diagramme de poudre de

TABLEAU I

DEPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE POUFRE DE $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ EFFECTUÉ À L'AIDE D'UNE CHAMBRE SEEMAN-BOHLIN FONCTIONNANT À LA LONGUEUR D'ONDE DE LA RAIE $\text{K}\alpha$ DU COBALT

hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
2 0 0	6.65	6.65	35
1 1 0	6.25	—	—
$\bar{1}$ 1 1	5.76	5.76	39
$\bar{2}$ 0 2	4.94	4.93	9
$\bar{1}$ 0 2	4.64	—	—
$\bar{3}$ 0 2	4.62	—	—
3 0 0	4.43	—	—
1 1 1	4.36	4.37	100
$\bar{3}$ 1 1	4.35		
0 0 2	3.98	3.96	88
$\bar{4}$ 0 2	3.96		
$\bar{1}$ 1 2	3.88	3.87	37
$\bar{3}$ 1 2	3.87		
3 1 0	3.76	3.76	12
0 2 0	3.54	3.54	6
4 0 0	3.32	3.32	11
1 0 2	3.31		
$\bar{5}$ 0 2	3.29	—	—
0 2 1	3.23	3.24	70
$\bar{2}$ 2 1	3.23		
2 2 0	3.13	3.12	21
1 1 2	2.997	—	—
$\bar{3}$ 1 3	2.987	2.984	28
$\bar{5}$ 1 2	2.984		
3 1 1	2.883	2.882	38
$\bar{2}$ 2 2	2.878	—	—
$\bar{5}$ 1 1	2.876	—	—
2 0 2	2.765	2.760	47
$\bar{6}$ 0 2	2.752	—	—
$\bar{1}$ 1 3	2.729	2.725	15
$\bar{5}$ 1 3	2.720	—	—
2 2 1	2.666	2.669	14
$\bar{4}$ 2 1	2.662	—	—
5 0 0	2.660	—	—

TABLEAU I—Suite

hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 2 2	2.644	2.639	19
$\bar{4}$ 2 2	2.638		
5 1 0	2.490	—	—
$\bar{4}$ 0 4	2.470	—	—
$\bar{3}$ 0 4	2.431	2.427	8
$\bar{5}$ 0 4	2.427		
4 2 0	2.424		
$\bar{2}$ 2 3	2.376	—	—
$\bar{4}$ 2 3	2.371	—	—
3 0 2	2.347	—	—
$\bar{7}$ 0 2	2.337	—	—
$\bar{1}$ 3 0	2.324	2.327	17
2 0 4	2.320	—	—
$\bar{6}$ 0 4	2.312	2.313	12
$\bar{3}$ 1 4	2.299	2.299	10
$\bar{5}$ 1 4	2.296		
1 3 1	2.296	—	—
3 1 2	2.228	—	—
1 1 3	2.227	2.223	19
$\bar{7}$ 1 2	2.220		
$\bar{7}$ 1 3	2.217	—	—
6 0 0	2.217	—	—
2 2 2	2.179	2.179	12
$\bar{6}$ 2 2	2.172		
1 3 1	2.171	—	—
$\bar{3}$ 3 1	2.169	—	—
$\bar{1}$ 0 4	2.163	2.159	8
$\bar{7}$ 0 4	2.153	—	—
0 2 3	2.122	2.118	10
$\bar{6}$ 2 3	2.115	—	—
$\bar{1}$ 3 2	2.104	2.106	7
$\bar{3}$ 3 2	2.102		
3 3 0	2.084	2.083	10
4 2 1	2.081		
$\bar{6}$ 2 1	2.077	2.072	11
5 1 1	2.071	—	—
$\bar{1}$ 1 4	2.068	—	—
$\bar{7}$ 1 1	2.067	—	—
$\bar{7}$ 1 4	2.060	2.060	8

ce composé montre qu'il est isotype du polyphosphate de lithium neodyme $\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$ (3, 4) qui cristallise dans le système monoclinique. Le Tableau I donne le dépouillement du diagramme de poudre de ce composé.

Un affinement par moindres carrés des données angulaires de ce diagramme conduit aux valeurs suivantes pour les paramètres de réseau: $a = 16.53$ (3), $b = 7.08$ (3), $c = 9.88$ (2), $\beta = 126.42$ (5), groupe spatial $C2/c$, $Z = 4$.

Références

1. YU. V. KARYAKIN ET IV. ANGELOV, "Chistye Khimicheskie Reaktivy," Goskhimizdat, Moscou (1955).
2. A. SERRA ET GIESBRECHT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 793 (1968).
3. J. NAKANO, T. YAMADA, ET S. MIYAZAWA, *J. Amer. Ceram. Soc.* **62** (9-10), 465 (1979).
4. J. NAKANO ET T. YAMADA, *J. Amer. Ceram. Soc.* **59** (3-4), 172 (1976).

M. F. MOKTAR
N. KBIR-ARIGUIB
M. TRABELSI*

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale
Ecole Normale Supérieure de Tunis
43, Rue de la Liberté Le Bardo
Tunis, Tunisie*

Received January 28, 1981

* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.