

INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES
SUR L'ETABLISSEMENT DES EQUILIBRES DANS LE SYSTEME
BINAIRE HYDROXYDE DE LITHIUM-HYDROXYDE DE SODIUM

M. CHRISTMANN et G. PAPIN

*Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université P. et M. Curie,
4, Place Jussieu, 75005 Paris, France*

(Reçu le 20 juillet, 1979)

The systematic use of annealing operations controlled by radiocrystallographic examinations at various temperatures permits the elimination of metastable equilibria which occur between lithium and sodium hydroxydes. Three compounds have been characterized with certainty $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$, $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ and $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$. The equimolar compound presents in two crystalline forms: the high-temperature variety crystallizes in the cubic system.

Le système binaire $\text{LiOH}-\text{NaOH}$ a fait l'objet de plusieurs travaux [1–6]. Au moins quatre composés mixtes ont été mentionnés en milieu anhydre ou aqueux; il s'agit des phases $3 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$, $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$, $2 \text{LiOH} \cdot 3 \text{NaOH}$ et $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$ [1–9]. Les études thermiques conduisent à des diagrammes binaires traduisant la présence d'équilibres métastables, les paliers d'invariance, relatifs au composé équimolaire présent dans toutes les études, s'étendant hors du domaine d'existence de ce dernier.

Nous avons repris ce travail en nous proposant de mener de front les études thermiques et radiocrystallographiques et d'appliquer aux échantillons divers traitements thermiques. Les composés utilisés sont des produits Merck (LiOH) et Prolabo RP (NaOH) renfermant moins de 1% de carbonate. Avant utilisation ils sont soumis à une déshydratation par échauffement lent jusqu'à 300° . Les mélanges sont préparés par pesée en boîte à gants. Les dispositifs d'analyse thermique directe et différentielle, et d'examen radiocrystallographiques à température ambiante ou croissante permettent de maintenir une atmosphère inerte autour des échantillons par circulation de gaz. De plus, de nombreux recuits préalables sont effectués dans des creusets en argent contenus dans des tubes de verre pyrex scellés.

Propriétés des hydroxydes de lithium et sodium

La lithine fond à 477° et ne présente qu'un seul arrangement cristallin, la maille est quadratique [10]. Le comportement de la soude est plus complexe; dans un travail précédent [11], nous avons retrouvé les trois variétés cristallines signalées: jusqu'à 240° , maille orthorhombique, entre 240 et 297° maille monoclinique et au-dessus de 297° et jusqu'à la fusion (321°), une forme cubique est stable. La transition orthorhombique-monoclinique est progressive et difficilement décelable en analyse thermique directe ou différentielle.

Résultats des traitements thermiques

La réalisation de recuits aux environs de 210° a ainsi permis l'élimination d'équilibres métastables et la cristallisation de trois phases intermédiaires: $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$, $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ et $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$. Un nouveau tracé du diagramme est représenté figure 1.

En l'absence de ces traitements thermiques, les paliers d'invariance situés à 185° et 218° ou 242° s'observent dans la plus grande partie du diagramme du fait de la

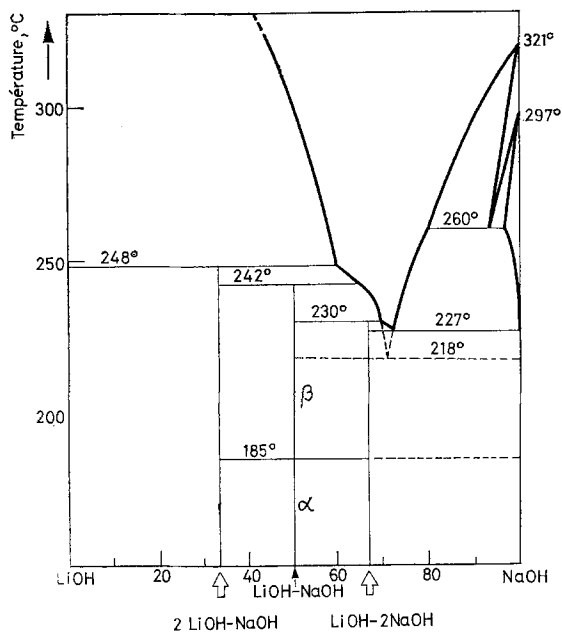


Fig. 1. Diagramme LiOH—NaOH

cristallisation très facile du composé équimolaire. L'élimination par recuit de cette phase dans certains domaines de concentration permet la cristallisation des espèces qui sinon ne cristallisent pas (composé $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$) ou bien le font de manière incomplète (composé $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$).

L'étude calorimétrique des phénomènes thermiques relevés à 185° (figure 2-a) lors des premières courbes d'échauffement après recuit a permis de délimiter les domaines d'existence stables du composé équimolaire: entre les compositions pondérales en NaOH de 45% (phase 2-1) et 78% (phase 1-2).

Le tracé du graphique de Tammann construit à partir des enregistrements suivants (figure 2-b), linéaire du côté de la soude, traduit l'absence du composé $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$; pour les mélanges riches en lithine, l'importance du phénomène

thermique est plus faible en raison de la cristallisation partielle de la phase $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$.

La présence du composé équimolaire s'observe donc dans la quasi-totalité du diagramme.

Résultats des examens radiocristallographiques

L'observation des clichés de diffraction X des mélanges fondus mais non recuits confirme les résultats précédents: les diffractogrammes possèdent tous une même série de raies relatives au composé équimolaire $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$.

Les échantillons recuits ont permis d'obtenir les diagrammes de diffraction des trois composés purs (tableau 1 à 4). La transformation allotropique du composé

Tableau 1
Spectre X de $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}(x)$ à 25°

d , Å	I	d , Å	I
5.8	F	1.643	f
4.02	f	1.634	f
2.898	f	1.622	f
2.787	m	1.618	m
2.575	TF	1.588	F
2.320	m	1.560	tf
2.102	m	1.454	f
2.053	m	1.435	m
2.021	F	1.412	m
1.938	m	1.378	m
1.829	f	1.330	m
1.783	f	1.279	m
1.677	F	1.244	f
1.664	f		

Tableau 2
Spectre X de $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ à 25°

d , Å	I	d , Å	I
8.3	F	2.011	F
4.95	tf	1.670	F
4.18	m	1.633	f
4.05	tf	1.568	m
3.90	f	1.545	tf
2.891	f	1.455	tf
2.785	m	1.428	f
2.718	F	1.404	m
2.557	TF	1.367	tf
2.376	F	1.306	f
2.092	m		

équimolaire a été observée sur un cliché en chambre Guinier – Lenné (figure 3). Les raies de diffraction de la variété α haute température s'indexent dans un réseau cubique simple de paramètre $a = 5.875 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$.

Tableau 3

Spectre X de $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH} (\beta)$ à 200°

$d_{\text{obs.}}, \text{\AA}$	$d_{\text{calc.}}, \text{\AA}$	hkl	I
5.87	5.875	100	F
2.941	2.937	200	tf
2.630	2.627	210	TF
2.400	2.398	211	f
2.079	2.077	220	F
1.959	1.958	{221 300}	m
1.858	1.858	310	tf
1.694	1.696	222	aF
1.631	1.629	320	aF
1.471	1.469	400	f
1.425	1.425	{322 410}	m
1.312	1.314	420	f
1.280	1.282	421	f

Tableau 4

Spectre X de $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$ à 25°

$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I
8.6	f	2.312	F
6.04	m	2.285	f
5.79	f	2.198	F
4.59	F	2.174	m
4.34	tf	2.121	f
4.06	f	2.020	tf
3.67	f	1.952	f
3.50	tf	1.909	f
3.301	m	1.844	tf
2.872	F	1.772	TF
2.848	f	1.730	tf
2.791	m	1.655	f
2.606	m	1.608	m
2.536	m	1.508	m
2.491	F	1.484	f
2.422	TF	1.473	f
2.368	m		

Aucun monocristal n'ayant été obtenu, les raies de la variété β ne sont pas indexées. Il en est de même des diffractogrammes des deux autres composés $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ et $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$ obtenus exempts des raies de diffraction du composé équimolaire à partir des mélanges correspondants fondus et recuits.

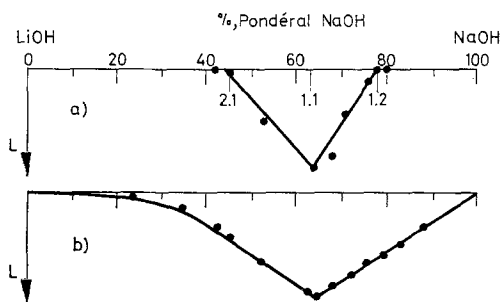


Fig. 2a. Calorimétrie de l'invariant 185° après recuit

Fig. 2b. Calorimétrie de l'invariant 185° sans recuit (L = longueur de palier)

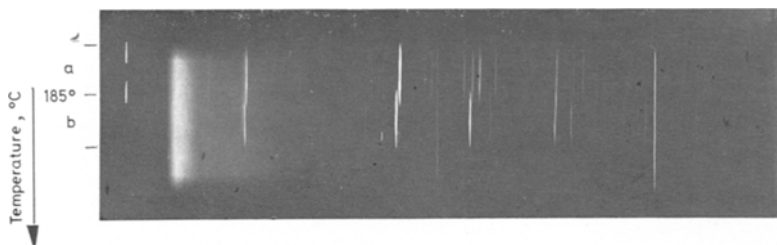


Fig. 3. Diagramme de poudre à température croissante de $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$. Repère a: variété basse température (α). Repère b: variété haute température cubique (β)

Discussion

Les trois composés sont à fusion incongruente: température de décomposition 248 , 242 et 230° . Deux autres invariants se manifestent: à 227° : eutexie stable et 260° : métatexie faisant intervenir les deux variétés monoclinique et cubique de la soude.

Le composé $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$ présente une cristallisation difficile, il n'a été obtenu qu'à l'issue de recuits de plusieurs jours vers 200° après fusion. La cristallisation peut cependant s'effectuer lors de l'échauffement des mélanges de composition 60 – 80% mole NaOH à partir de 215° lors de l'apparition de la phase liquide (eutexie métastable 218°) et se traduit en analyse thermique par un important phénomène exothermique à 215° (figure 4); elle a également été observée en chambre Guinier–Lenné. Un mélange, 65% molaire NaOH , comportant les phases NaOH et $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ montre vers cette température l'apparition du spectre de diffraction X de $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$.

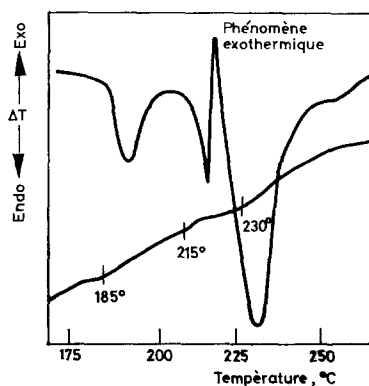


Fig. 4

Conclusion

Le réexamen attentif de ce système a permis de mettre en évidence avec certitude trois phases intermédiaires caractérisées par leur diagramme de diffraction X, mais seule la maille cubique haute température a pu être précisée à partir du spectre de poudre; les différents composés ne conduisent pas à la formation de monocristaux malgré la mise en œuvre de différents traitements thermiques (recuits et refroidissements lents).

Bibliographie

1. G. J. BARTON et coll., unpublished work performed at the Oak Ridge National Lab., (ORNL 2548), 1951, p. 150.
2. N. A. RESHETNIKOFF et N. I. VILUTIS, *Izvest. Akad. Nauk., S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk*, 9 (1960) 88.
3. N. A. RESHETNIKOFF et N. I. VILUTIS, *Zh. Neorgan. Khim.*, 4 (1959) 128.
4. G. PAPIN, Thèse, A. O. 8591 Paris 1973.
5. N. A. RESHETNIKOFF et G. G. DIOGENOV, *Sb. Statei Obshch. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R.* 1 (1953) 112.
6. G. R. FINDLAY, J. N. GREGORY, J. V. G. IREDALE et G. J. WELDRICK, *Atomic Energy Research Establ. (Great Britain) C/M-205 (1954/7) I/II*; *Nuclear Science Abstracts*, 12 (1958) Nr 2997, C. A. 52 [1958] 2777.
7. L. S. ITKINA et S. M. PORTNOVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 13 (1968) 2854.
8. L. S. ITKINA, S. M. PORTNOVA et N. M. CHAPLYGINA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 5 (1968) 1412.
9. L. S. ITKINA, S. M. CHAPLYGINA et S. M. PORTNOVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 14 (1969) 3382.
10. T. ERNST, *Z. Phys. Chem.*, 20 (1933) 65.
11. G. PAPIN et R. BOUAZIZ, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, C*, 277 (1973) 771.

RÉSUMÉ — L'utilisation systématique de recuits, contrôlés par des examens radiocristallographiques à températures variables, a permis de faire disparaître les équilibres métastables qui se manifestent entre les hydroxydes de lithium et de sodium. Trois composés sont identifiés avec certitude: $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$, $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ et $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$. Le composé équimolaire est dimorphe, la variété haute température étant de symétrie cubique.

ZUSAMMENFASSUNG — Die systematische Anwendung von Prozessen der Wärmebehandlung, welche durch radiokristallographische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen kontrolliert wurde, ermöglicht den Abbruch der zwischen dem Lithium- und Natriumhydroxid bestehenden metastabilen Gleichgewichte. Drei Verbindungen konnten mit Sicherheit charakterisiert werden: $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$, $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ und $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$. Die äquimolare Verbindung ist dimorph, wobei die bei höherer Temperatur stabile Art eine kubische Symmetrie besitzt.

Резюме — Систематическое использование процессов отжига при различных температурах, контролируемых радиокристаллографическими исследованиями, позволило установить деструкцию метастабильного равновесия, существующего между гидроксидами лития и натрия. Охарактеризованы три соединения: $2 \text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$, $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ и $\text{LiOH} \cdot 2 \text{NaOH}$. Эквимолекулярное соединение существует в двух кристаллических формах, из которых высокотемпературная фаза является кубической.