

ETUDE DES EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE DU SYSTEME PSEUDO-BINAIRE $\text{LiPO}_3\text{-RbPO}_3$

O. S. M. Elmokhtar et M. Rzaigui

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisie

(Reçu le 27 Février 1995)

Abstract

The $\text{LiPO}_3\text{-RbPO}_3$ system was investigated by differential thermal analysis, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The system forms two linear polyphosphate compounds: $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$ and $\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$. The first one melts in a peritectic reaction at 552°C and the second one melts congruently at 613°C . It is established that both compounds are mixed polyphosphates with chain structure. Their reticular distances and IR characteristics are given here.

Keywords: DTA, IR, $\text{LiPO}_3\text{-RbPO}_3$ system, X-ray

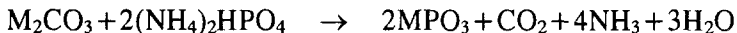
Introduction

Dans le cadre des travaux que nous effectuons au laboratoire, sur le comportement thermique et thermodynamique des cyclohexaphosphates de cations mixtes de type: $\text{A}_x\text{M}_y^I\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; $x+y=6$, l'établissement des diagrammes de phases des systèmes pseudo-binaires: $\text{A}^I\text{PO}_3\text{-M}^I\text{PO}_3$, s'avère indispensable afin de comprendre et d'interpréter les différentes transformations observées au cours de l'analyse thermique de certains phosphates condensés revenant à ces systèmes.

Pour les systèmes $\text{LiPO}_3\text{-M}^I\text{PO}_3$, on relève de la littérature trois diagrammes d'équilibres de phases correspondant au métaux alcalins $\text{M}^I=\text{Na, K, Cs}$ [1] et un autre, celui de $\text{LiPO}_3\text{-RbPO}_3$, signalé dans le cadre d'un mémoire de thèse [2]. Dans le présent travail, nous rapportons le diagramme d'équilibres de phases du système $\text{LiPO}_3\text{-RbPO}_3$, que nous avons établi nous même au laboratoire pour comprendre le comportement thermique, des deux cyclohexaphosphates: $\text{Li}_3\text{Rb}_3\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [3] et $\text{Li}_2\text{Rb}_4\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4].

Travail expérimental

Les polyphosphates LiPO_3 et RbPO_3 sont préparés à partir de l'hydrogénophosphate diammonique et des carbonates de lithium et de rubidium, selon le schéma réactionnel suivant:



On chauffe, dans une première étape, le mélange des deux réactifs (Fluka p.a.) à 200°C, les produits de chauffage sont ensuite calcinés pendant quelques jours à 650°C pour obtenir RbPO₃ [5] et à 600°C pour obtenir LiPO₃ [6].

A partir de LiPO₃ et de RbPO₃, on prépare plusieurs mélanges. Ces mélanges sont soumis à un traitement thermique convenable (broyage d'homogénéisation et calcination pendant quelques jours à 350°C, pour les mélanges riches en rubidium et à 500°C, pour les mélanges riches en lithium).

Les échantillons obtenus sont ensuite analysés par μ -ATD en montée de température à l'aide d'un micro-analyseur Setaram M5. Les thermocouples Pt/Pt-Rh, étalonnés par rapport à la température de fusion de NaCl, sont

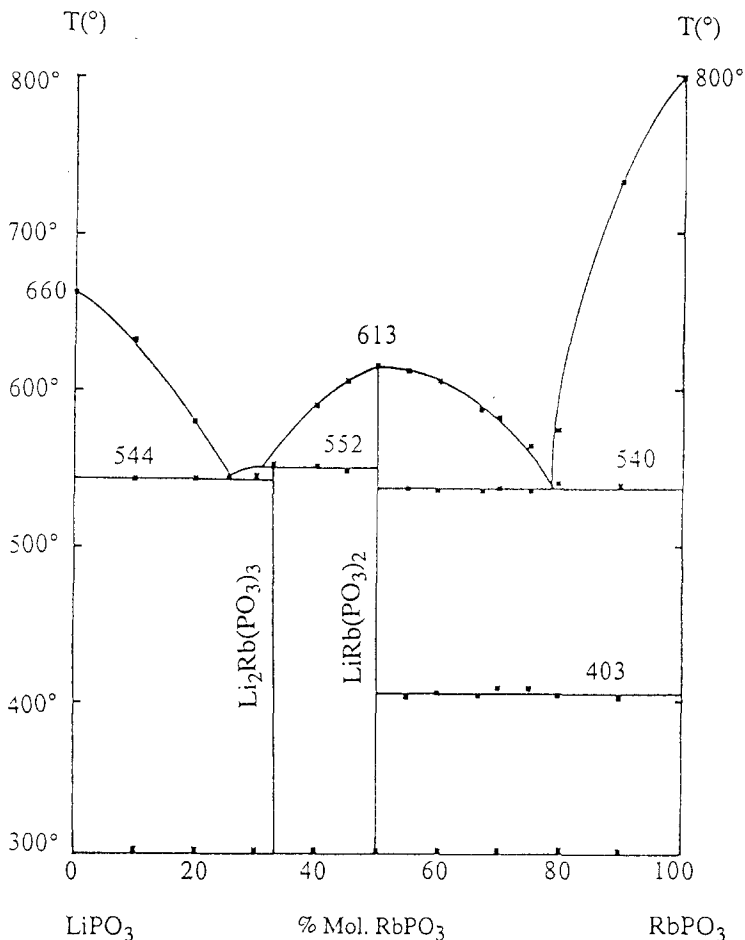


Fig. 1 Représentation graphique du diagramme d'équilibres du système LiPO₃-RbPO₃

utilisés pour détecter les accidents thermiques. Al_2O_3 (α) est choisi comme référence. La vitesse de chauffe est de $10 \text{ deg}\cdot\text{min}^{-1}$. La précision des températures est de $\pm 5^\circ\text{C}$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont relevés à vitesse lente ($\frac{1}{4}^\circ 2\theta\cdot\text{min}^{-1}$) sur un diffractomètre Philips PW 1729 utilisant la longueur d'onde $\text{K}\alpha$ du cuivre.

Les spectres d'absorption IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR-983G sur des échantillons en pastille dans KBr.

Résultats et discussion

La figure 1 représente le diagramme d'équilibres solide-liquide du système $\text{LiPO}_3\text{-RbPO}_3$. Elle montre la formation de deux composés définis:

- $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$ à fusion non congruente, qui se décompose à 552°C dans une réaction péritectique:

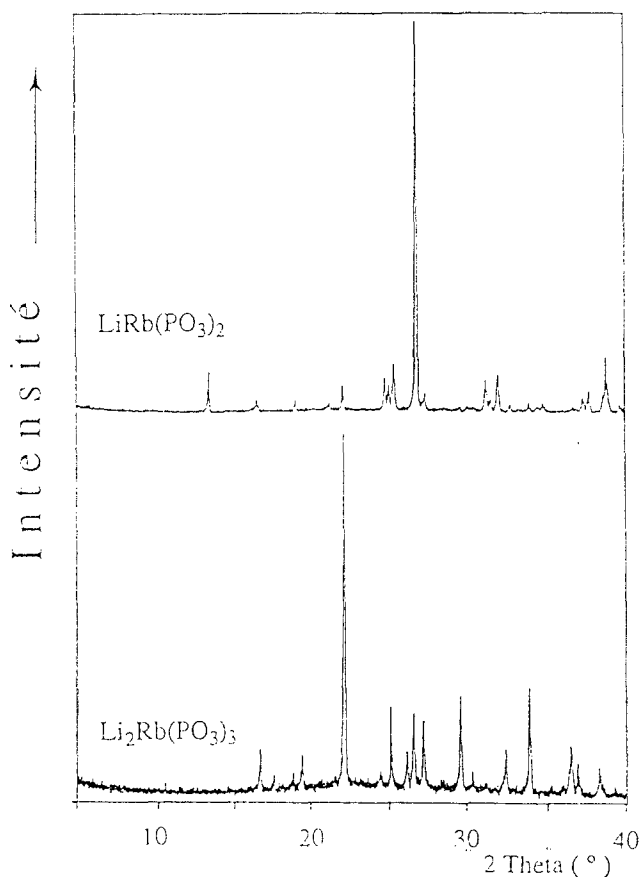


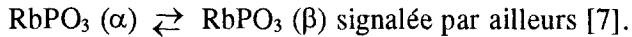
Fig. 2 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$ et de $\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$



Le péritectique est à 31% RbPO_3 . Ce péritectique ainsi que le composé $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$ n'apparaissent pas dans le diagramme signalé par ailleurs [2].

– $\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$ à fusion congruente, il fond à 613°C.

Les eutectiques à 25% et 79% de RbPO_3 fondent respectivement à 544 et 540°C. Le palier à 403°C correspond à la transformation de phase:



Les mélanges à 33 et 50% en RbPO_3 ont été étudiés par diffraction des rayons X. Ils correspondent aux monocristaux de $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$ et $\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$

Tableau 1 Dépouillement indexé des diffractogrammes de poudre de $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$ et de $\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$

$\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$				$\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$			
<i>h k l</i>	$d_{\text{cal}} / \text{Å}$	$d_{\text{obs}} / \text{Å}$	$I/I_{\text{max}} / \%$	<i>h k l</i>	$d_{\text{cal}} / \text{Å}$	$d_{\text{obs}} / \text{Å}$	$I/I_{\text{max}} / \%$
0 0 2	5.278	5.283	11	2 2 0	7.044	7.040	20
1 2 1	5.037	5.038	4	0 2 2	5.592	5.597	13
1 1 2	4.538	4.536	10	0 4 0	4.864	4.865	10
2 0 2	3.988	3.989	100	1 1 3	4.335	4.333	15
3 1 1	3.637	3.635	5	2 4 2	3.694	3.694	29
2 3 0	3.529	3.528	26	1 3 3	3.667	3.666	24
2 2 2	3.399	3.401	10	0 0 4	3.417	3.417	100
2 3 1	3.347	3.345	22	5 3 1	3.351	3.352	25
3 2 1	3.273			0 6 2	2.929		
1 1 3	3.271	3.271	20	1 5 3	2.928	2.927	35
3 1 2	3.123	3.125	4	6 2 2	2.908	2.907	22
1 4 1	3.008	3.007	26	0 4 4	2.796	2.795	11
2 3 2	2.934	2.934	4	1 7 1	2.699		
2 4 0	2.866	2.866	4	2 4 4	2.697	2.698	9
4 2 0	2.756	2.756	10	4 4 4	2.452	2.453	18
0 0 4	2.639			0 8 0	2.432	2.432	16
4 0 2	2.637	2.638	28	2 8 0	2.366		
2 3 3	2.492			3 3 5	2.364	2.366	25
4 3 0	2.490	2.491	4				
3 2 3	2.461	2.460	14				
4 3 1	2.424	2.424	9				
1 4 3	2.342	2.343	7				

préparés par la méthode de flux à partir de Rb_2CO_3 , Li_2CO_3 et H_3PO_4 [8]. Les paramètres de maille de ces deux composés, ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide des données angulaires relevées de leurs diffractogrammes de poudre (figure 2). Ces paramètres sont:

$$a = 12.176(5), b = 12.993(6), c = 10.556(5) \text{ \AA}, Z = 8, V = 1670 \text{ \AA}^3;$$

groupe d'espace Pbca pour $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$;

$$\text{et } a = 20.418(8), b = 19.449(5), c = 13.665(5) \text{ \AA}, Z = 32, V = 5432 \text{ \AA}^3,$$

groupe d'espace Fdd2 pour $\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$.

Leurs dépouillements indexés, sont donnés dans le tableau 1.

L'étude des spectres IR de ces composés (Fig. 3) montre qu'il s'agit d'une structure en chaîne: la bande intense $\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$ à 900 cm^{-1} , le multiplet $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ entre 680 et 810 cm^{-1} et le dédoublement des vibrations de déformation des tétraèdres PO_4 sont en effet caractéristiques de ce mode de structure dans les phosphates condensés [9, 10]. Ces résultats sont bien conformes à leurs structures cristallines déterminées sur des monocristaux par Averbuch-Pouchot [11].

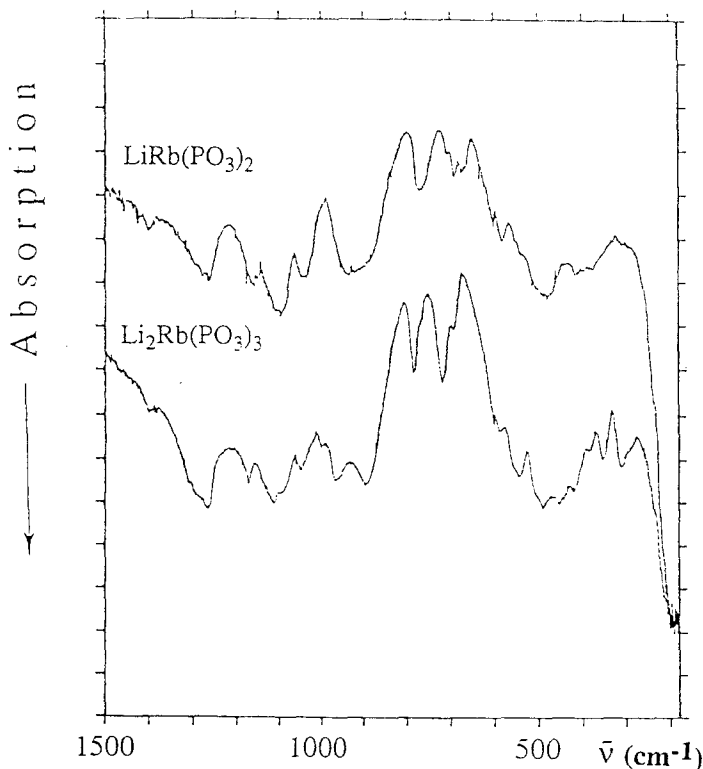


Fig. 3 Spectres d'absorption IR de $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$ et de $\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$

Conclusion

L'étude du système pseudo-binaire $\text{LiPO}_3\text{-RbPO}_3$ par micro-ATD, nous a permis d'établir son diagramme d'équilibre de phases et de montrer la formation de deux composés définis: $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{PO}_3)_3$ à fusion non congruente à 552°C et $\text{LiRb}(\text{PO}_3)_2$ à fusion congruente à 613°C . Ces deux phosphates condensés présentent une structure dont les bandes d'absorption IR correspondent à un enchaînement linéaire de l'anion phosphate: $(\text{PO}_3)_n^-$.

Références

- 1 I. V. Mardirosova et G. A. Bukhalova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11 (1966) 10.
- 2 C. Cavero-Gherssi, Thèse 3^e cycle, Grenoble (1975).
- 3 O. S. M. Elmokhtar et M. Rzaigui, *Bull. Soc. Chim. Belg.* (à paraître)
- 4 O. S. M. Elmokhtar et M. Rzaigui, (en cours de préparation)
- 5 D. E. C. Cobridge, *Acta Cryst.*, 9 (1956) 308.
- 6 Yu. I. Ostroushko, P. I. Buchikhim, *et al. Litti Ego Khimii i Tekhnologiya*, Atomizdat, Moscow 1960.
- 7 M. A. Savenkova, B. V. Kubasova, I. V. Mardirosova et E. V. Poletaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 11 (1975) 2200.
- 8 N. El Horr et M. Bagieu, *C. R. Acad. Sci.*, 312 II (1991) 373.
- 9 D. E. C. Cobridge et E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 493 (1954) 647.
- 10 V. A. Madji, Yu. I. Krasilov, V. A. Kizel, Yu. V. Denisov, N. N. Chudinova et N. V. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Materialy*, 14 (1978) 2061.
- 11 M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J. C. Guitel, *Acta Cryst. B2* (1976) 2440.