

ETUDE DES EQUILIBRES SOLIDE—LIQUIDE—VAPEUR DES SYSTEMES BINAIRES $K_3PO_4-H_2O$ ET $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$

M. MAZGHOUNI, N. KBIR-ARIGUIB

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Ecole Normale Supérieure de Tunis, Le Bardo, Tunis (Tunisie)

J.J. COUNIOUX et A. SEBAOUN

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale II, Faculté des Sciences Lyon I, 69 621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 29 septembre 1980)

ABSTRACT

The results of the solid—liquid—gas equilibrium of the binary system $K_3PO_4-H_2O$ were obtained by direct thermic analysis in an autoclave (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA). The peritectic decomposition temperature of $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$ is $156.5^\circ C$ and that of $K_3PO_4 \cdot 1.5 H_2O$ is $203^\circ C$. Vapour pressure measurements were used to determine the liquidus curve of $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$ and dissociation enthalpies of $K_3PO_4 \cdot 7 H_2O$ (49.0 kcal), $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$ (20.4 kcal), and $K_3PO_4 \cdot 1.5 H_2O$ (8.8 kcal).

The binary diagram of $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$ was established by DTA and TGA. The eutectic temperature of ice and $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$ in equilibrium with the eutectic is $-0.5^\circ C$ and peritectic decomposition temperatures of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ and $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5 H_2O$ are 60, 110 and $176^\circ C$, respectively.

The method of preparation of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$ and X-ray powder data of $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 10 H_2O$ and $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5 H_2O$ are given.

RESUME

Les données sur les équilibres solide—liquide—vapeur du système binaire $K_3PO_4-H_2O$ ont été complétées par analyse thermique directe en bombe et par analyse thermogravimétrique. La température de décomposition péritectique de $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$ est $156,5^\circ C$, celle de $K_3PO_4 \cdot 1.5 H_2O$ est $203^\circ C$. Des mesures de tension de vapeur ont permis de préciser le liquidus de $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$ et estimer les enthalpies de dissociation de $K_3PO_4 \cdot 7 H_2O$ (49 kcal), $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$ (20,4 kcal), et $K_3PO_4 \cdot 1.5 H_2O$ (8.8 kcal).

Le diagramme du binaire $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$ a été établi par analyse thermique directe en bombe et en tube fermé et par analyse thermogravimétrique. La température de l'eutectie: glace + $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$ en équilibre avec l'eutectique est $-0,5^\circ C$, et les températures de décomposition péritectique de $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ et $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5 H_2O$ sont respectivement 60, 110 et $176^\circ C$.

Les distances réticulaires de $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 10 H_2O$ et $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5 H_2O$ sont données. Un mode de préparation de $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$ a été mis au point.

INTRODUCTION

Ce travail entre dans le cadre d'une étude plus générale des diagrammes reproduisant les systèmes naturels complexes qui font intervenir certaines réactions entre les espèces: H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2O . Ces réactions seront étudiées à différentes températures. Les résultats de ces travaux pourraient permettre d'évaluer les interactions entre les phosphates apatitiques et les ions des eaux saumâtres et des saumures du Sud-Tunisien.

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le système $K_3PO_4-H_2O$ a été étudié seulement dans l'intervalle 0-64% en K_3PO_4 par Ravich [1]. Dans cette partie du diagramme apparaissent trois hydrates à 9, 7 et 3 molécules d'eau présentant des domaines de métastabilité. Le système binaire $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$ n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune étude systématique. On relève, selon Holt et al. [2], la valeur du produit de solubilité de $Mg_3(PO_4)_2$ à 38°C: $[Mg^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = 2 \times 10^{-27}$, et, sur le Gmelin [3], l'existence des hydrates suivants: $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5 H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ et $Mg_3(PO_4)_2$. La structure de $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22 H_2O$ a été établie [4].

Pour la suite du travail, nous désignerons ces sels respectivement par: TM22, TM8, TM5, TM4, TM3 et TMO. Dans la présente étude, nous avons complété les données sur les équilibres solide-liquide-vapeur du système $K_3PO_4-H_2O$ et établi le diagramme $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les températures d'invariants et de fin de fusion des espèces binaires ont été déterminées par analyse thermique directe en bombe et en tube fermé ou ouvert [5,6]. Pour préciser la stoechiométrie des espèces, nous avons mis en oeuvre des techniques tonométriques et thermogravimétriques. La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases solides.

Analyse thermique en bombe et en tube fermé

Pour conserver la composition du mélange au cours du chauffage nous avons travaillé en enceinte hermétiquement fermée. Suivant la température maximale à atteindre, nous avons opéré soit en tube de verre scellé sous vide ($T < 120^\circ C$), soit en bombe ($T < 600^\circ C$) [5,6].

Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) couplées

Pour déterminer la stabilité thermique des différents hydrates et contrôler

l'état d'hydratation des sels et leur pureté, nous avons eu recours à l'ATG et l'ATD. Le dispositif utilisé comporte une thermobalance et un thermoanalyseur permettant d'enregistrer les courbes d'analyse thermique directe, différentielle et thermogravimétrique simultanément. L'appareil utilisé est un ensemble Mettler du type TA—HE 20.

Mesures de tensions de vapeurs

Nous avons complété l'étude par des mesures de tension de vapeur en vue de préciser le liquidus et les domaines d'existence des différents hydrates d'une part, de calculer les enthalpies de dissociation de certains d'entre eux d'autre part. L'ensemble d'analyse comprend un manomètre différentiel, un groupe à vide et un dispositif de régulation de température [7]. Nous avons pu constater qu'un équilibre est généralement obtenu au bout de 12 h. Les valeurs de pression relevées au chauffage et au refroidissement sont identiques, l'équilibre est obtenu plus rapidement au refroidissement: 2 h après la stabilisation de la température.

Diffraction des rayons X

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X, méthode des poudres, pour identifier les espèces solides nouvelles ou déjà connues. Nous nous sommes servis soit:

d'un ensemble de diffractométrie Philips, type PW 1010, équipé soit d'une chambre Debye—Scherrer, soit d'un goniomètre Philips type 1050/25 muni d'un compteur Geiger—Muller PW 1063 et d'une baie de comptage PW 1051 (radiation K_{α} du cuivre);

soit, d'un ensemble de diffractométrie C.G.R. sigma 2060 équipé d'une chambre à focalisation Seeman—Bohlin SB3 (radiation K_{α} du cobalt) qui permet une meilleure résolution des spectres des phosphates.

PRODUITS UTILISES

Orthophosphates de potassium

Les hydrates à 7 et 3 molécules d'eau ainsi que le sel anhydre sont des produits Merck "pour analyse" (99%).

Orthophosphates de magnésium

L'étude du binaire $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$ a nécessité, outre l'emploi de produits du commerce, la préparation de certains sels au laboratoire.

Orthophosphate de magnésium commercial

Ce produit est fourni par Prolabo sous le nom "magnésium phosphate trimagnésien purifié". Nous avons déterminé sa composition par analyse thermogravimétrique et analyse chimique: elle correspond à celle d'un orthophosphate trimagnésien titrant 26,0% d'eau, ce qui laisse supposer que le

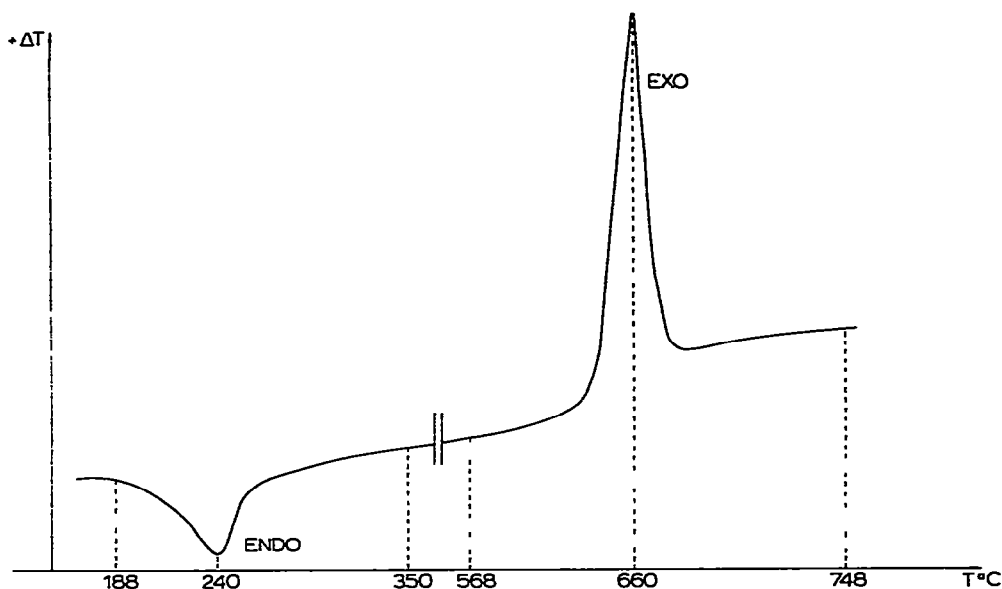


Fig. 1. ATD phosphate trimagnésien Prolabo.

produit du commerce est un mélange d'hydrates. Son spectre X de poudre est celui d'un produit mal cristallisé. Après deshydratation totale à la thermobalance à 1000°C, le diffractogramme X du produit obtenu est celui d'un corps bien cristallisé identifié à celui de la fiche ASTM de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ anhydre [8]. Le thermogramme d'ATD du composé commercialisé (Fig. 1) présente un pic endothermique large à 260°C qui correspond à une perte d'eau et un effet exothermique entre 650 et 690°C. Ce dernier phénomène n'est plus observé au refroidissement et lors de chauffage ultérieur: il correspond à la cristallisation de l'orthophosphate de magnésium anhydre $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, ce qui confirme l'analyse par diffraction des rayons X.

Orthophosphates trimagnésiens préparés au laboratoire

Nous avons préparé le phosphate trimagnésien hydraté par action directe de l'acide orthophosphorique (Prolabo "Normapur" à 85%, $d = 1,70$) sur un lait de magnésie obtenu à partir de MgO Merck à 97%. Après action de H_2O sur la magnésie, nous avons ajouté progressivement H_3PO_4 0,1 M à température voisine de 5°C sous agitation continue et énergique. La réaction se produit dans le liquide après solubilisation de l'hydroxyde de magnésium par déplacement continu de l'équilibre



La réaction est lente, nous avons suivi son évolution par mesure du pH.

A chaque addition d'acide, le pH varie brutalement de 9 à 6 puis remonte lentement et se stabilise au bout de quelques heures (5–6 h). La réaction est totale au bout d'une semaine. Le pH se stabilise alors vers 6,5 à 7 par suite de l'hydrolyse de l'orthophosphate de magnésium [2]. Parallèlement au con-

trôle du pH, nous avons périodiquement effectué des prélèvements de la phase solide et l'avons analysée par diffraction des rayons X.

Pour suivre l'évolution de la réaction, nous avons considéré les raies les plus intenses de MgO et Mg(OH)₂: leur intensité diminue pendant que celle des raies du composé formé augmente. Au bout d'une semaine environ, la disparition des raies de MgO et Mg(OH)₂ est totale. Alors que les autres raies du spectre ne varient plus d'intensité et que le pH se stabilise à 6,5—7.

Le produit obtenu a été étudié par analyse thermogravimétrique et par analyse thermique différentielle ainsi que par diffraction des rayons X. Son dosage correspond à un hydrate à 22 molécules d'eau et nous l'avons caractérisé par son diagramme de poudre [4]. Néanmoins, nous avons pu constater que l'influence de l'agitation et de la température de conservation après réaction peut amener une variation dans ce taux d'hydratation.

Par ailleurs, nous avons obtenu Mg₃(PO₄)₂ · 22 H₂O par hydratation de Mg₃(PO₄)₂ anhydre cristallisé, en présence d'eau liquide, à la température ambiante et à la pression atmosphérique: un échantillon de Mg₃(PO₄)₂ cristallisé à 1000°C a été mis en présence d'eau dans un flacon en polyéthylène, puis agité continuellement à la température ambiante. Le taux d'avancement de cette hydratation a été suivi par analyse cristallographique. On a constaté que les premières raies indiquant la formation de Mg₃(PO₄)₂ · 22 H₂O commencent à apparaître après 1 semaine d'agitation. Au bout de 3 semaines, nous avons obtenu un produit bien cristallisé qui ne présente plus aucune raie de phosphate anhydre et dont le spectre est bien celui de Mg₃(PO₄)₂ · 22 H₂O préparé par la méthode précédente.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Système binaire K₃PO₄—H₂O

Nous désignons par *g* la composition pondérale en K₃PO₄ pour 100 g de mélange binaire: orthophosphate de potassium et eau.

Analyse thermique

Notre étude a porté sur le domaine compris entre l'orthophosphate heptahydraté (*g* = 62,73) et le sel anhydre (*g* = 100). Les résultats obtenus par les méthodes thermiques sont reportés dans le Tableau 1 et sur la Figure 2. Les températures ont été déterminées avec une précision de ±1°C.

Dans le domaine compris entre les valeurs de *g* = 62,73 et *g* = 67,50, les courbes d'analyse thermique en bombe présentent deux accidents: un palier d'invariance à 47,5°C et une brisure à température supérieure. Le palier à 47,5°C est parfois non observable au cours d'un deuxième chauffage par suite de l'existence d'équilibres métastables.

Dans le domaine compris entre *g* = 67,50 et *g* = 71,0, les courbes d'analyse thermique présentent trois accidents: deux paliers d'invariance respectivement à 47,5°C et 156,5°C et une brisure de fin de fusion.

Dans le domaine 71,0—88,71, on observe deux paliers d'invariance à

TABLEAU 1

Système $K_3PO_4-H_2O$: analyse thermique

g (%)	t (°C)			
	1er palier	2ème palier	3ème palier	fin de fusion
18,13	-24,0			-6,5
39,89	-24,2			-17,0
64,66	47,5			87,0
65,55	48,5			104,2
67,75	47,5	156,6		
68,65	47,7	154,5		
69,07	47,5	156,6		
70,26	48,5	157,5		
70,71	47,8	160,0		
75,61		157,5	203,3	246,0
79,71		156,5	203,0	198,0
81,00		156,0	202,3	302,0
86,00			203,0	
90,40	Néant	Néant	Néant	Néant
91,00	Néant	Néant	Néant	Néant
92,18	Néant	Néant	Néant	Néant
96,00	Néant	Néant	Néant	Néant

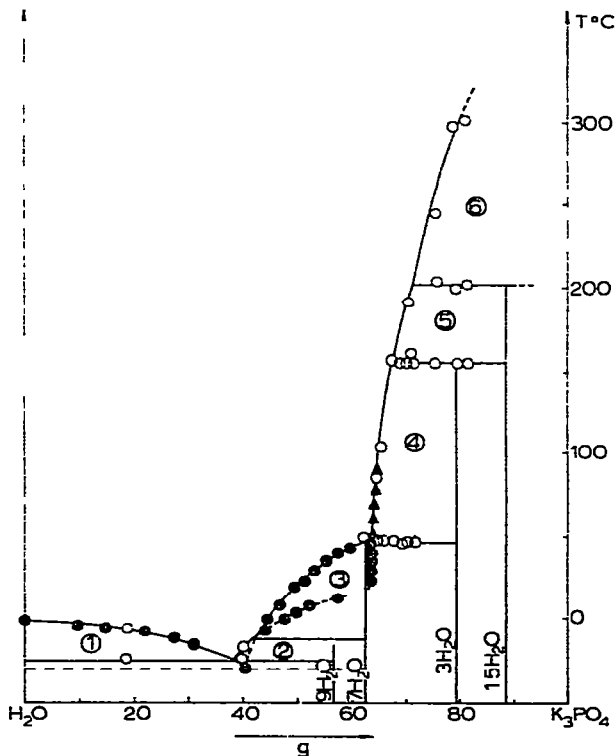


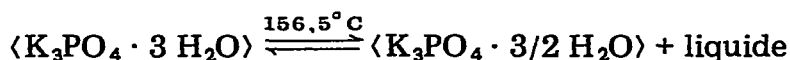
Fig. 2. Système binaire $K_3PO_4-H_2O$. Diagramme d'ensemble. ○, Analyse thermique; ▲, mesure des tensions de vapeur; ●, bibliographie [7]. 1, L + glace; 2, L + $K_3PO_4 \cdot 9 H_2O$; 3, L + $K_3PO_4 \cdot 7 H_2O$; 4, L + $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$; 5, L + $K_3PO_4 \cdot 1,5 H_2O$; 6, L +

156,5°C et à 203,0°C et une brisure correspondant à une fin de fusion.

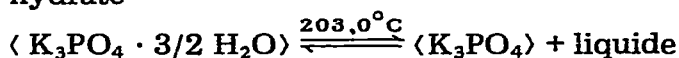
Dans l'intervalle 88,71—100, les courbes d'analyse thermique sont linéaires et nous n'avons décelé aucune brisure ou palier jusqu'à 600°C. Le premier palier s'étend entre l'heptahydrate et le trihydrate; il correspond à l'eutexie entre $K_3PO_4 \cdot 7 H_2O$ et $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$:



Le second palier correspond à une fusion non congruente du trihydrate



Le troisième palier correspond à une décomposition péritectique du sesquihydrate



Nous n'avons pas observé d'accidents attribuables au monohydrate. Nous avons, par ailleurs, effectué des analyses thermiques à basse température pour les compositions suivantes: $g = 18,13$ et $g = 39,89$. Nous avons observé une invariance à $-24^\circ C$ et des fins de fusion respectivement à $-6,6^\circ C$ et à $-17^\circ C$. Ces résultats confirment ceux de Ravich [1].

Analyse thermogravimétrique

Nous avons, par ailleurs, effectué une ATG de $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$, sous courant d'hélium humide. La vitesse de chauffe choisie est de $1^\circ C \text{ min}^{-1}$. Le thermogramme obtenu (Fig. 3) présente trois paliers correspondant respectivement aux hydrates à 3 et 1,5 moles d'eau et au sel anhydre. La première perte de masse débute à $96^\circ C$ et se termine à $130^\circ C$; elle correspond au départ de 1,5 mole d'eau par mole de K_3PO_4 . La deuxième commence à

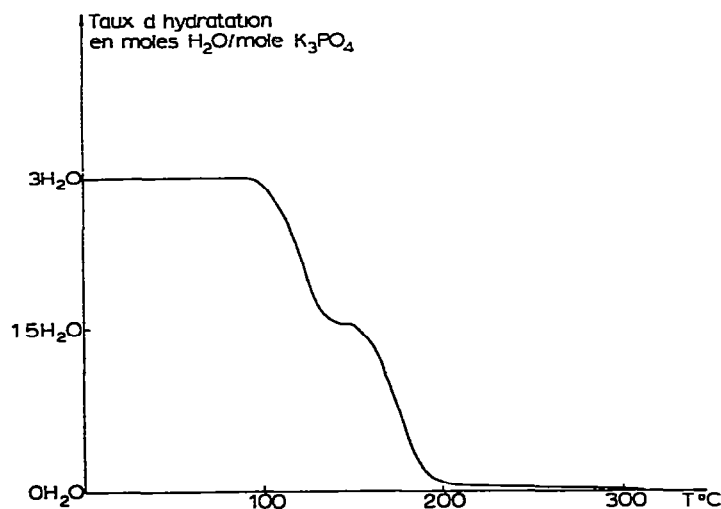


Fig. 3. ATG $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$ sous courant d'hélium humide.

TABLEAU 2

Système $K_3PO_4-H_2O$: mesure de tension de vapeur

t ($^{\circ}C$)	$10^3/T$	g (%)			
		66,48		76,48	
		P (torr)	$\log P$	P (torr)	$\log P$
21	3,400	3,98	1,3825	3,89	1,3584
25	3,354	5,08	1,6253	5,03	1,6154
30	3,299	7,50	2,0149	7,11	1,9616
35	3,245	10,06	2,2086	10,08	2,3105
40	3,193	14,00	2,6390	13,85	2,6283

148 $^{\circ}C$ et est évaluée à 1,5 mole d'eau par mole de K_3PO_4 . Ces résultats semblent confirmer la non existence de l'orthophosphate monohydraté.

Mesure des pressions de vapeurs

Pour confirmer et préciser certains points du diagramme nous avons effectué des mesures de pression de vapeur aux températures 21, 25, 30, 35 et 40 $^{\circ}C$ pour le domaine compris entre la composition de l'heptahydrate et celle du trihydrate, et aux températures 50, 60, 70, 80 et 90 $^{\circ}C$ pour l'intervalle ($g = 58, g = 100$). Les résultats obtenus sont groupés dans les Tableaux

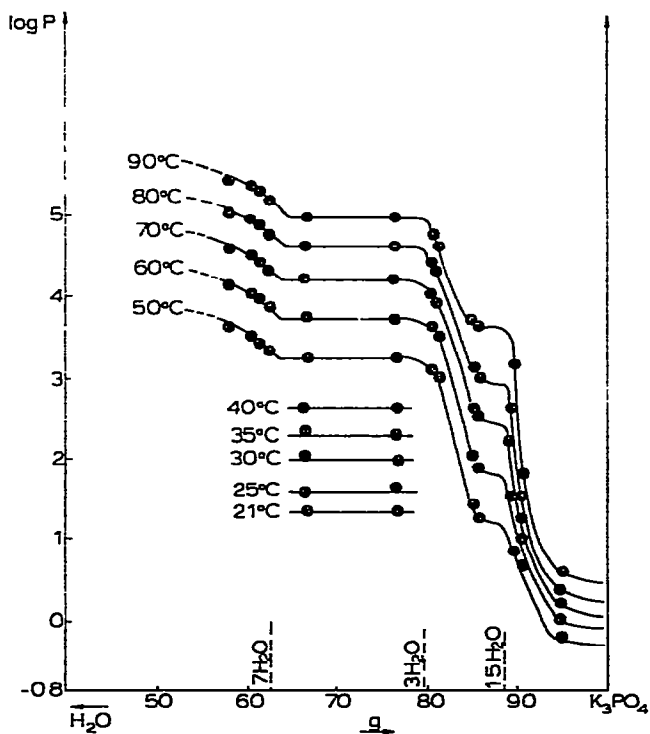


Fig. 4. Système binaire $K_3PO_4-H_2O$. Mesures des tensions de vapeur.

TABLEAU 3

Système $K_3PO_4-H_2O$: mesure de tensions de vapeur

g (%)	50°C			60°C			70°C			80°C			90°C		
	P(torr)	log P	P(torr)	log P	P(torr)	log P	P(torr)	log P	P(torr)	log P	P(torr)	log P	P(torr)	log P	
58,21	39,04	3,6646	64,40	4,1651	102,69	4,6317	159,88	5,0744	239,21	5,4773					
60,52	34,80	3,5496	57,40	4,0500	92,03	4,522	142,12	4,9567	217,18	5,3807					
61,54	32,00	3,4657	52,53	3,9613	85,18	4,4448	132,42	4,8859	202,72	5,3118					
62,73	29,18	3,3735	48,32	3,8779	77,68	4,3526	121,43	4,7993	182,06	5,2044					
66,48	26,48	3,2764	42,54	3,7503	68,03	4,22	104,08	4,6452	152,71	5,0286					
76,48	25,96	3,2566	41,84	3,7339	67,14	4,2068	102,60	4,6308	150,88	5,0165					
80,52	21,50	3,0681	37,59	3,6267	55,07	4,0086	82,42	4,4118	122,04	4,8043					
81,16	20,49	3,0199	33,24	3,5037	51,23	3,9363	76,21	4,3334	104,34	4,6477					
85,04	4,26	1,4493	7,72	2,0433	13,94	2,6349	23,46	3,1552	41,61	3,7283					
85,83	3,43	1,2326	6,46	1,8655	11,98	2,4830	21,88	3,0856	39,54	3,6773					
89,60	2,42	0,8888	4,88	1,5845	9,48	2,2491	14,29	2,6596	24,00	3,1781					
90,34	1,88	0,6313	2,67	0,9824	3,55	1,2683	4,63	1,5331	6,20	1,8245					
94,91	0,80	-0,2231	1,01	0,010	1,23	0,2105	1,48	0,3910	1,84	0,6098					

TABLEAU 4

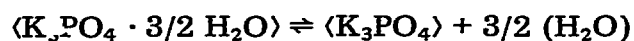
Liquidus de $K_3PO_4 \cdot 3 H_2O$

Temp. (°C)	Solubilités: K_3PO_4 (g%)	
	Ce travail	Bibliographie
50	63,80	63,80 [1]
60	64,15	64,08 [1]
70	64,35	
80	64,55	
90	64,80	

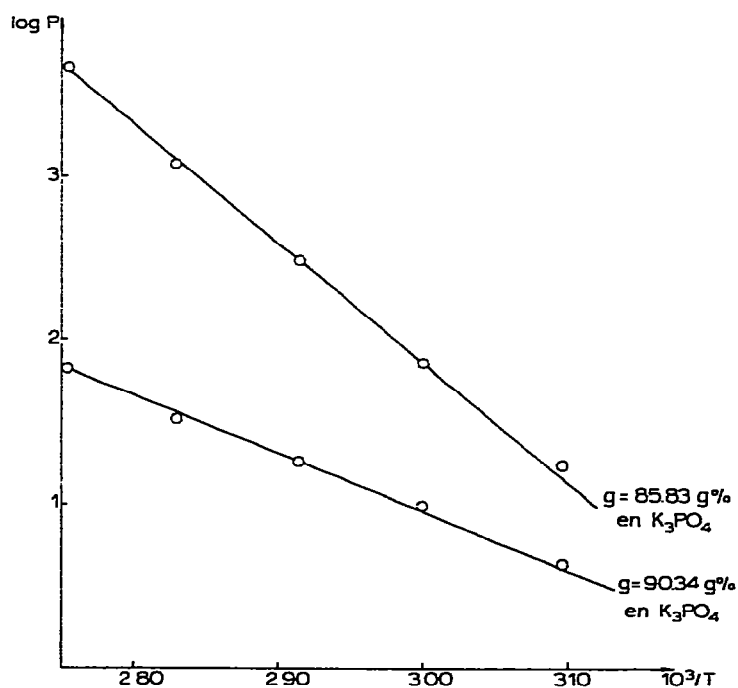
2 et 3 et représentés sur la Fig. 4. Pour chaque température nous observons trois paliers de pression:

Le premier palier correspond à la tension de vapeur de la solution saturée;

les deux autres paliers correspondent respectivement aux équilibres suivants



Les mesures effectuées à 21, 25, 30, 35 et 40°C concernent l'équilibre suivant

Fig. 5. Système $K_3PO_4-H_2O$.

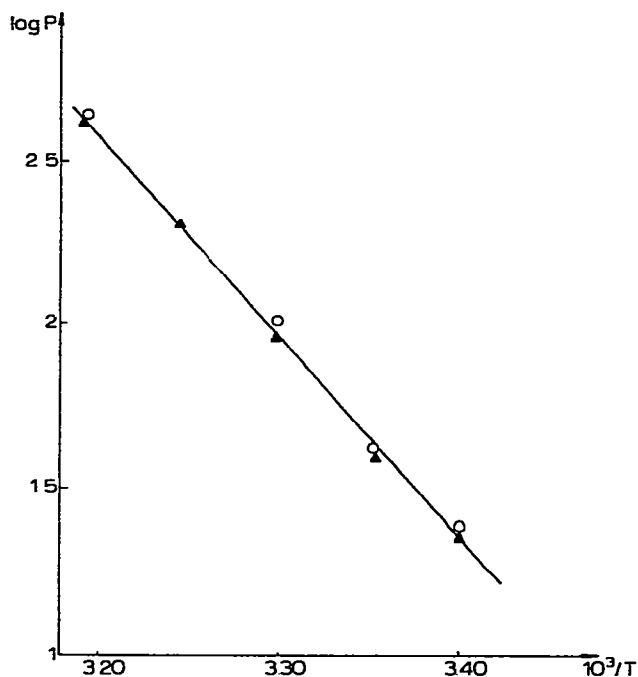
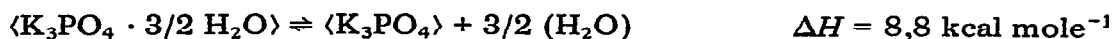
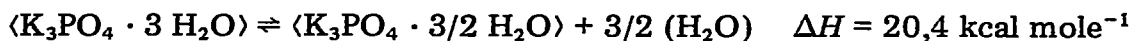
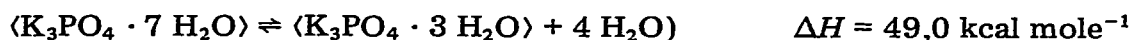


Fig. 6. Système $K_3PO_4-H_2O$. ▲, $g = 76,48$ g% en K_3PO_4 ; ○, $g = 66,48$ g% en K_3PO_4 .

Nous avons déterminé la solubilité de K_3PO_4 dans l'eau par extrapolation des courbes de tension de vapeur des solutions diluées et des paliers correspondant à la solution saturée (Fig. 4). Le Tableau 4 regroupe les résultats obtenus.

Nous avons déterminé les enthalpies de dissociations des hydrates du phosphate de potassium. Sur les figures 5 et 6, nous représentons l'ensemble des courbes $\log P = f(1/T)$ correspondant aux équilibres solide—vapeur. Ce sont des droites qui permettent le calcul de ces enthalpies. Dans le domaine de température considéré, l'application de l'équation de Clapeyron conduit aux résultats suivants



Diffraction des rayons X

Nous avons systématiquement caractérisé les hydrates du diagramme par leurs spectres de poudre. L'analyse des diffractogrammes de poudre des mélanges dont la composition est comprise entre celle du sesquihydrate et l'orthophosphate de potassium anhydre, montre que l'ensemble des raies sont celles des composés de départ: $K_3PO_4 \cdot 3/2 H_2O$ et K_3PO_4 anhydre, ce qui nous permet de conclure à l'absence de l'orthophosphate de potassium monohydraté signalé dans le commerce.

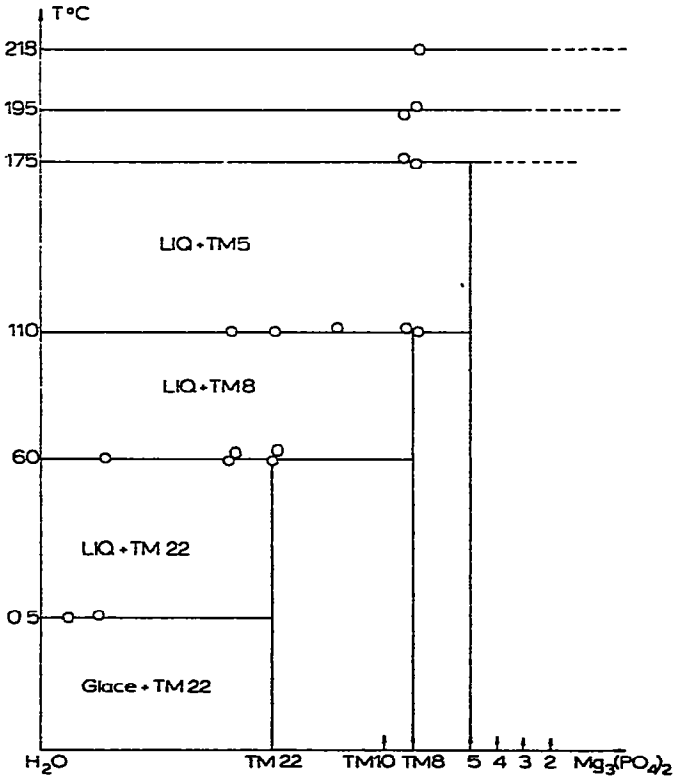
TABLEAU 5

Système binaire $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$: Analyse thermique en bombe et en tube scellé

g	t(°C)					
	1er palier	2ème palier	3ème palier	4ème palier	5ème palier	6ème palier
4,7	-0,5	60				
7,71	-0,55	60				
31,57		61	110			
39,98		59	110			
50,4			111			
64,02			109,5	176	194	
64,59			110	174	196	218

g = composition pondérale en $Mg_3(PO_4)_2$ pour 100 g de mélange binaire.*Système binaire $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$*

Les résultats expérimentaux obtenus par analyse thermique directe en bombe et en tube fermé sont réunis dans le Tableau 5 et présentés sur la Fig. 7. Les courbes d'analyse thermique effectuée dans le domaine allant de

Fig. 7. Système binaire $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$. Diagramme d'ensemble.

0 à 35,4 g% en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ présentent plusieurs paliers que nous attribuons successivement aux transformations:

à $-0,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$, palier eutectique

$\langle \text{H}_2\text{O} \rangle + \langle \text{TM22} \rangle \rightleftharpoons \text{liquide}$

à $60 \pm 1^\circ\text{C}$, décomposition péritectique du TM22

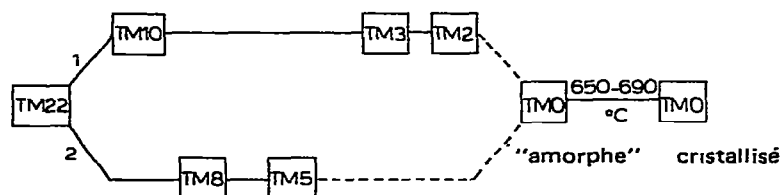
$\langle \text{TM22} \rangle \rightleftharpoons \langle \text{TM8} \rangle + \text{liquide}$

à $110 \pm 1^\circ\text{C}$, décomposition péritectique du TM8

$\langle \text{TM8} \rangle \rightleftharpoons \langle \text{TM5} \rangle + \text{liquide}$

à $176 \pm 1^\circ\text{C}$, décomposition péritectique du TM5.

Le taux d'hydratation des espèces retrouvées ou mises en évidence a été variable selon le mode opératoire: la caractérisation des espèces s'est faite conjointement par ATG (Fig. 8), ATD et diffraction des rayons X.



Le trajet 1 a été décrit lors du chauffage en tube ouvert sous courant d'hélium humide, la vitesse de chauffage étant de 1°C min^{-1} en ATG (Fig. 8);

le trajet 2 a été obtenu par chauffage en tube scellé et en bombe, la vitesse de chauffage est de 1°C min^{-1} , en analyse thermique directe.

En raison de la très faible solubilité des hydrates de l'orthophosphate trimagnésien, le liquidus se trouve pratiquement confondu avec l'axe correspondant à l'eau pure.

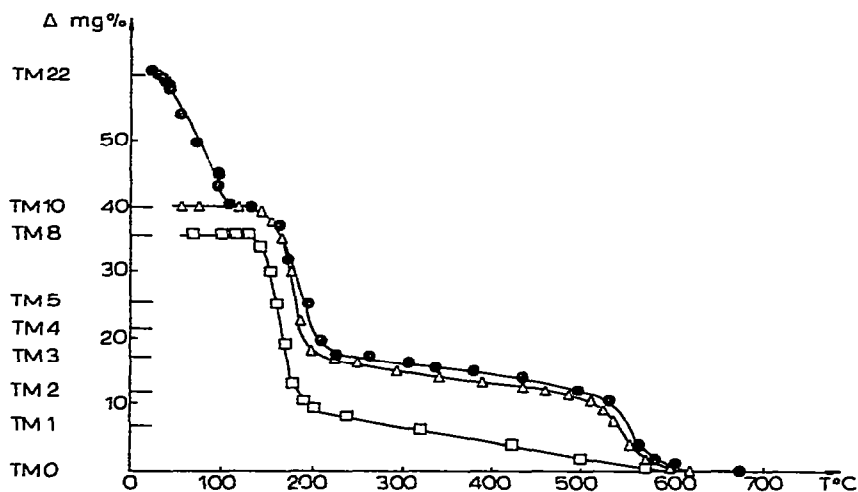


Fig. 8. ATG sous courant d'hélium humide. ●, TM22; △, TM10; □, TM8.

TABLEAU 6

Distances réticulaires de TM5

d (Å) observé	I/I_0	d (Å) observé	I/I_0
8,68	50	2,65	5
7,19	10	2,58	18
6,50	100	2,54	15
4,88	15	2,46	20
4,21	18	2,38	2
3,82	50	2,34	2
3,72	5	2,20	20
3,62	6	2,10	10
3,60	2	2,06	6
3,18	18	1,94	7
3,02	45	1,91	5
2,89	20	1,84	7
2,87	25	1,80	10
2,83	50	1,75	5
2,70	10		

Nous avons établi pour la première fois les diagrammes de poudre correspondants aux espèces TM10 et TM5 dont nous donnons les distances réticulaires (Tableaux 6 et 7). Les diffractogrammes concernant les espèces TM0 et TM8 concordent avec ceux de la bibliographie [4,8,9]. Le sel TM4 n'a pas été retrouvé [10]. Certaines espèces sont métastables notamment le TM10 qui a été caractérisé mais n'apparaît pas dans le diagramme. Le TM2 et le TM3 qui semblent exister (Figs. 7 et 8) n'ont pu être caractérisés par leur spectre de poudre compte tenu de leur mauvaise cristallisation.

TABLEAU 7

Distances réticulaires de TM10

d (Å) observé	I/I_0
7,89	30
7,12	60
6,92	100
6,66	40
4,85	20
4,28	5
3,81	6
3,32	3
3,18	6
3,14	8
3,00	20
2,93	20
2,38	12
2,84	12
2,52	10
2,42	16
2,39	15
2,33	8

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.I. Ravich, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 12 (1938) 137, 167.
- 2 L.E. Holt, Jr., J.A. Pierce and C.N.J. Kadji, *Colloid Sci.*, 9 (1954) 409.
- 3 L. Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1952, p. 397.
- 4 L.W. Schroeder, M. Matew et W.E. Brown, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 2335.
- 5 A.P. Rollet et R. Bouaziz, *L'Analyse Thermique, Les Changements de Phases*, Tome I, Edition Gauthier-Villars, Paris, 1972, pp. 238–248.
- 6 R. Cohen-Adad, A. Tranquard et A. Marchand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1 (1968) 65; *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 57 (1968) 69.
- 7 J.P. Vallet, D.E.A., Lyon, 1979.
- 8 A.G. Nord and P. Kirkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1466, cité sur fiche ASTM 25-1373.
- 9 A.W. Frazier, J.R. Lehr et J.P. Smith, *Ann. Mineral.*, 48 (1963) 635, cité sur fiche ASTM 16-330.
- 10 J.D. Hanawalt Hadj W. Zinn et L.K. Frevel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10 (1938) 475; cité sur fiche ASTM 1-0428.