

Le polymorphisme du sulfate de sodium anhydre et les phases intermédiaires, glaserite et aphtitalite, dans le binaire $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$

Nadine Mofaddel, Roger Bouaziz et Michel Mayer

*Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale, Faculté des Sciences, B.P. 118,
76134 Mont Saint Aignan Cédex, (France)*

(Reçu le 27 novembre 1990)

Abstract

During studies on the evaluation of the by-products, the phase diagram of the binary system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ was reinvestigated. While the dimorphism of the potassium salt is obvious, the polymorphism of Na_2SO_4 is subject to discussion: the compound $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$, glaserite, forms a large solid solution, and the mineral NaKSO_4 , aphtitalite, does not appear in the equilibrium diagram.

In this study, these two compounds appear with stoichiometric compositions. Glaserite gives a peritectic reaction at 444°C ; aphtitalite has a congruent transformation at 470°C . At high temperatures, the hexagonal modifications of Na_2SO_4 (form I) and K_2SO_4 (α -form) show total miscibility.

Résumé

Au cours d'études devant conduire à une valorisation de co-produits, les équilibres entre phases condensées du binaire $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ ont été repris. Si le dimorphisme du sel de potassium est bien établi, le polymorphisme du sulfate de sodium fait l'objet de controverses. Les phases intermédiaires: glaserite ($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$) admise comme réalisant une solution solide étendue et, aphtitalite (NaKSO_4) absente des équilibres hétérogènes, apparaissent dans ce travail avec des compositions stoechiométriques. La première est l'objet d'un invariant péritectique à 444°C , la seconde conduit à une transformation congruente vers 470°C . Aux températures plus élevées, l'arrangement hexagonal commun aux deux sulfates est observé.

INTRODUCTION

Le sulfate de potassium est le siège d'une transformation énantiotropique bien définie; située à 583°C , elle est un repère thermométrique secondaire. Pour les cinq variétés du sel de sodium les caractères de réversibilité des réarrangements structuraux sont, par contre, diversement interprétés; de ce fait, les domaines de stabilité de chacune des variétés sont mal établis.

L'aphtitalite, de composition équimolaire des deux sulfates, reste décrite comme un minéral rare. En présence des solutions aqueuses, la glaserite

participe, avec une composition variable, aux équilibres dans un large domaine de températures; sa composition semble converger aux environs de 100 °C vers le rapport molaire $3\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$. Selon une étude récente de Eysel [1] réalisée en milieu anhydre, ce réseau cristallin accepterait une substitution importante des cations K^+ par le Na^+ ; la composition molaire atteindrait 70% à 195 °C.

PRODUITS DE DEPART ET PREPARATIONS

Les sulfates alcalins anhydres, produits commerciaux de bonne pureté, n'ont pas nécessité de recristallisation.

Le sulfate de sodium, forme V, s'identifie au minéral (thénardite) avec un arrangement orthorhombique, de groupe spatial F_{dd} [1]. Le sel de potassium constitue la variété β , dite basse température, avec une maille orthorhombique, de groupe spatial P_{nam} [2].

Après de nombreux essais, seule la forme III, orthorhombique [1] (C_{cmm}) de Na_2SO_4 , a pu être isolée et maintenue à 25 °C pendant deux à trois jours, après un passage rapide de quelques minutes à 250 °C et retour à la température ambiante. Pour des séjours plus longs, elle évolue vers la variété V.

Les mixtes mis en oeuvre pour la recherche des équilibres en milieu anhydre sont préparés:

— par voie sèche: homogénéisation des poudres, compression et traitement thermique renouvelés. Des recuits de 10 jours, vers 300 °C, sont nécessaires pour les mélanges riches en sel de potassium et de plus de 30 jours au voisinage de 150 °C pour les zones de concentration à forte teneur en sodium. L'obtention de l'espèce cristalline pure, aphtitalite, impose des recuits importants en durée, au voisinage de 150 °C.

— par voie humide: en partant de solutions aqueuses, il est possible, par évaporation lente, d'atteindre des mélanges de compositions variables; un dosage ultérieur fixe la composition. La phase glasérite est ainsi isolée avec une bonne pureté.

DOSAGE ET METHODES D'INVESTIGATION

Par suite des étroits domaines d'existence en température, délimitant les stabilités des édifices cristallins du sulfate de sodium, plusieurs techniques d'investigation thermique sont mises en oeuvre.

Analyses radiocristallographiques sur poudre

- à température ambiante, sur chambre Guinier-De Wolf;
- à température croissante, sur chambre Guinier-Lenné, avec une vitesse d'échauffement et de refroidissement de 2 °C h⁻¹;
- à température constante, sur diffractomètre Philips, type PW 1120.

Analyses enthalpimétrique et thermique

Les équilibres invariants et les courbes monovariantes faisant intervenir les variétés polymorphiques du Na_2SO_4 sont dressés à partir des thermogrammes établis sur un appareil Sétaram, modèle DSC 101. Les masses sont de l'ordre de 50 mg et les vitesses de montée en température de 30 ou 120 °C h^{-1} . Les examens sont suivis jusqu'à l'apparition de la variété I hexagonale.

Les changements de phases s'établissant pour les mélanges compris entre 50 et 100% molaires de K_2SO_4 , ont été relevés à partir de l'examen des courbes d'analyse directe et différentielle (appareil Adamel, modèle ATD 63).

Analyse dilatométrique

Des prismes, à section droite ($25 \times 5 \times 4$ mm), sont réalisés par compression (200 kg cm^{-2}) d'environ 1 g de poudre cristalline, finement broyée et identifiée après élaboration du barreau. La vitesse d'échauffement est de 10 °C h^{-1} . Un appareillage Adamel (modèle Chevenard) fournit une mesure de la dilatation vraie du barreau. Cette technique est utilisée en vue de suivre essentiellement les domaines de coexistence de deux variétés cristallines du sulfate de sodium.

Dosage par chromatographie ionique

Les phases cristallines isolées par voie aqueuse sont soumises à une analyse par chromatographie ionique. Le dispositif comporte une pompe Perkin-Elmer série 10, un détecteur conductimétrique Perkin-Elmer LC 21 et une colonne Wescan pour le dosage du cation monovalent (éluant: HNO_3 (3.2 mM); débit: 1 ml mn^{-1} ; volume: 100 μl).

LES VARIETES DU SULFATE DE SODIUM

Dans le Tableau 1, sont rassemblés les travaux antérieurs donnant les caractéristiques cristallines de cinq variétés polymorphiques identifiées et des conditions de stabilité. La succession des arrangements et le caractère, réversible ou non, des transitions, font l'objet de diverses interprétations. De plus, la présence de traces d'eau ou l'effet des pressions exercées favoriserait la cinétique de certains réarrangements [1].

La publication récente de Wiedemann [4] fait état des transformations suivantes

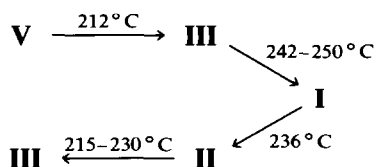


TABLEAU 1

Arrangements cristallins de Na_2SO_4

Variétés	V	IV	III	II	I
Maille	ortho.	mono.	ortho.	ortho.	hexag.
Paramètres	a 5,861		8,946	9,510	5,326
(Å)	b 9,815		5,608	5,330	
	c 12,31		6,963	7,160	7,125
Volume (Å ³)	708		349	435	183
Z	8		4	4	2
G.E.	<i>Fddd</i>		<i>Ccmm</i>	<i>Pnam</i>	<i>P6₃/mmc</i>
Stabilité	$T < 241$	$170 < T < 185$	inerte à T ambiante	métast. à P ord.	$T > 241$
T (°C)					
Référence	1	3	1	1	1

Ce schéma ne révèle, a priori, aucune énantiotropie.

Par la suite, nous tenterons de suivre, aux vues des enregistrements réalisés, l'évolution des variétés cristallines.

Notons aussi que les diffractogrammes réalisés sur poudre (Tableaux 2–4) montrent quelques différences dans l'attribution des intensités des raies, mesurées sur goniomètre Philips, avec celles présentées dans les fiches A.S.T.M.

TABLEAU 2

Distances réticulaires de la variété V de Na_2SO_4

h k l	Selon [5]		Ce Travail	
	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
1 1 1	4,66	73	4,67	90
0 2 2	3,84	18	3,83	15
1 3 1	3,178	51	3,17	55
0 4 0	3,075	47	3,07	50
1 1 3	2,783	100	2,76	60
2 2 0	2,646	48	2,63	90
2 2 2	2,329	21	2,32	35
1 5 1	2,211	5	2,20	10
0 4 4	1,919	4	1,91	5
3 1 1	1,891	4	1,88	7
1 5 3	1,864	31	1,85	30
1 1 5	1,841	6	1,83	5
2 2 4	1,798	4	1,79	5
2 6 0	1,680	12	1,67	20
3 1 3	1,662	8	1,65	10

TABLEAU 3

Distances réticulaires de la variété III de Na_2SO_4

h k l	Selon [6]		Ce travail	
	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
0 1 1	4,759	9	4,74	85
0 2 0	4,476	4	4,46	5
1 1 1	3,929	35	3,91	35
1 2 0	3,768	30	3,75	15
2 0 0	3,485	25	3,48	5
2 1 1	2,809	100	2,79	95
0 3 1	2,636	45	2,62	90
1 3 1	2,465	2		
0 2 2	2,377	20	2,37	35
0 4 0	2,238	4	2,23	10
2 2 2	1,963	18	1,95	2

Evolution de la forme V

Elle semble dépendre étroitement de la vitesse de montée en température et sans doute de la compacité des échantillons.

La Fig. 1 fournit le cliché photographique obtenu à partir de cristaux de la forme V (thénardite); il est très voisin de celui présenté par Wiedemann et coll. [4]. Toutefois, le passage V \rightarrow III, signalé par ces auteurs, dans un étroit domaine de température, n'est pas très significatif.

TABLEAU 4

Distances réticulaires de la variété I de Na_2SO_4

h k l	Selon [1]		Ce travail	
	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
1 0 0	4,71	20	4,69	70
1 0 1	3,94	100	3,93	25
0 0 2	3,61	30	3,62	5
1 0 2	2,865	90	2,86	20
1 1 0	2,703	90	2,70	15
2 0 0	2,346	20	2,34	25
2 0 1	2,226	20	2,23	5
1 0 3	2,145	3		
0 0 2	1,966	30	1,96	10
0 0 4	1,809	10		
2 1 1	1,722	2		
2 1 2	1,592	20	1,59	3
3 0 0	1,563	15	1,56	10

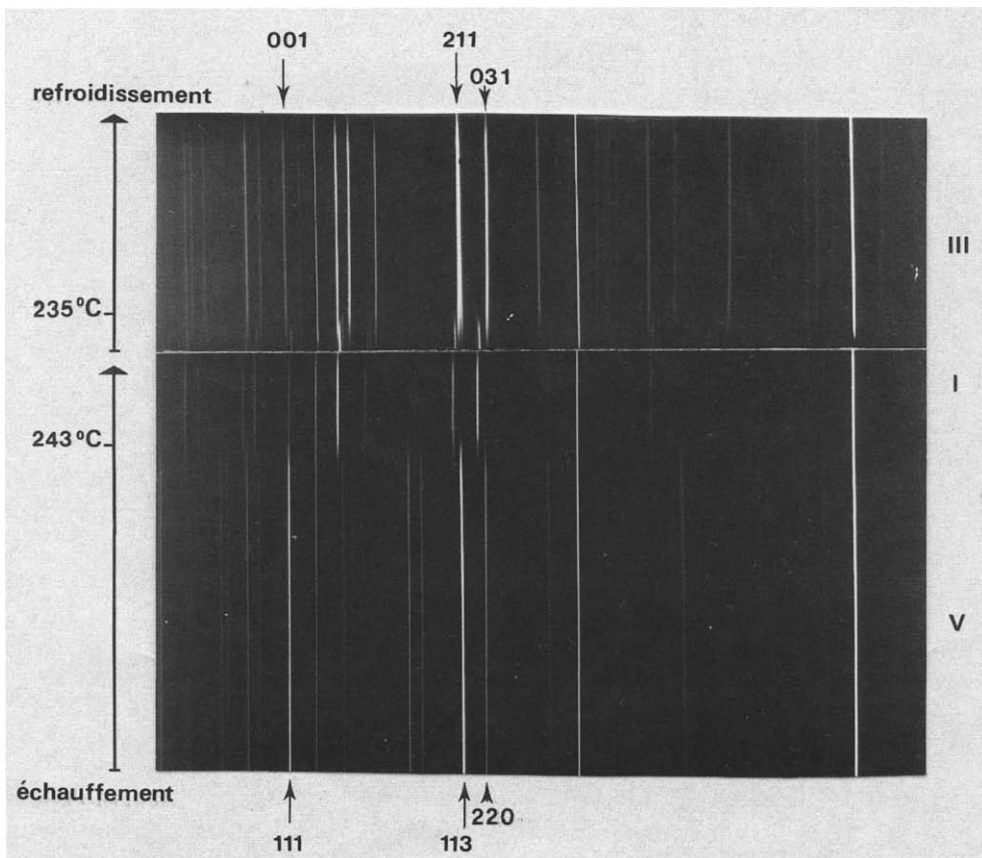


Fig. 1. Diagramme de diffraction X, à l'échauffement et au refroidissement, du sulfate de sodium variété V ($v = 2^\circ \text{C h}^{-1}$).

La Fig. 2 (courbe a) donne un thermogramme indiquant la transition $V \rightarrow I$, située à 235°C , avec une reproductibilité de 4 à 5°C ; l'enthalpie de cette transformation est de $10.2 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Le refroidissement du même échantillon (courbe c) montre que la forme hexagonale subsiste pour des températures inférieures à 235°C , pour conduire, de manière brutale, à la forme II. Cette dernière se maintient dans un étroit domaine de température. L'exotherme, situé à 230°C , traduit l'apparition de la forme III. L'enthalpie relevant de la transformation $V \rightarrow III$, déterminée à partir d'une série de thermogrammes, donne des valeurs très reproductibles, elle s'élève à $4,1 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

L'examen dilatométrique de l'échantillon, au départ constitué par la forme V, montre très clairement sur la courbe a (Fig. 3), la coexistence des deux variétés V et III. Le mélange biphasé se maintient à 236°C . Au-delà, une nouvelle loi de dilatation s'établit et la forme III est l'objet d'un réarrangement vers la variété I hexagonale, dite haute température, à 242°C .

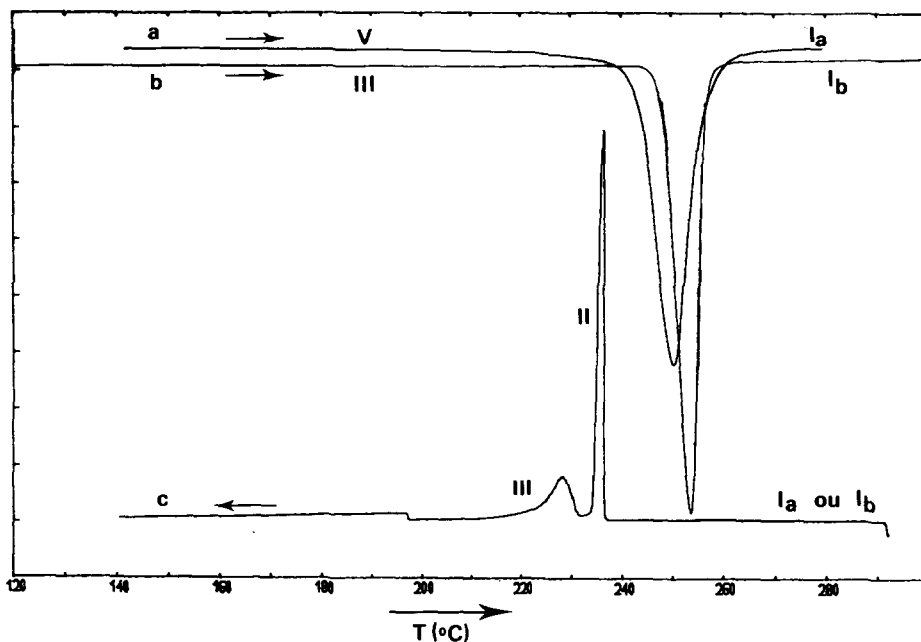


Fig. 2. Thermogrammes, à l'échauffement et au refroidissement, des variétés V et III du sulfate de sodium ($c = 0,5 \text{ mV}$; $v = 120^\circ \text{C h}^{-1}$).

Au refroidissement, la courbe b interdit la réversibilité du phénomène précédent; la variété II prend naissance à 229°C et conduit enfin à 214°C , à la forme III.

Ces examens confirment le mode de préparation indiqué plus haut pour isoler la variété III.

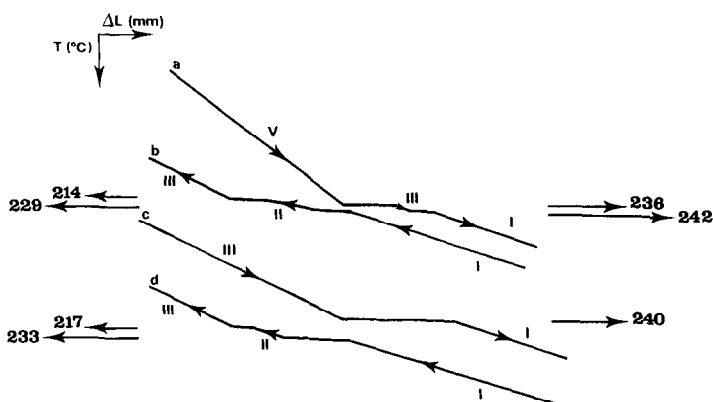


Fig. 3. Courbes de dilatométrie des variétés V et III du sulfate de sodium, à l'échauffement et au refroidissement, ($v = 10^\circ \text{C h}^{-1}$).

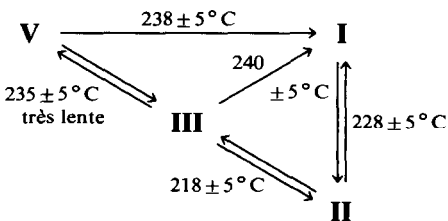
Evolution de la variété III

Réalisé à partir de cristaux ayant subi le traitement mentionné, l'examen des spectres de diffraction X confirme une cinétique de conversion vers la forme V très lente: après quatre mois aux environs de 20 °C, les raies caractéristiques de la variété III sont encore nettes.

L'enregistrement enthalpimétrique d'un échantillon de la forme III (Fig. 2, courbe b) accuse une transition vers 243 °C, température à laquelle le réseau hexagonal s'installe; l'enthalpie attachée à cette transition vaut $6.1 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette valeur est nettement supérieure à celle correspondant à la transition V → I.

Au refroidissement, le processus enregistré est décrit par une courbe identique à celle définie par la courbe c (Fig. 2) et établi dans l'évolution précédente. Ainsi le passé thermique du réseau hexagonal ne semble pas orienter l'établissement d'une variété. Après refroidissement vers 210 °C, l'échantillon est à nouveau soumis à un échauffement; les thermogrammes font alors état du caractère réversible des réarrangements: I → II à 236 °C d'une part, puis II → III à 229 °C. Les courbes dilatométriques (Fig. 3) établies à l'échauffement (courbe c) et au refroidissement (courbe d) confirment les interprétations précédentes.

En conclusion, la variété IV, monoclinique, ne s'est pas manifestée dans cette étude; la forme II, décrite comme métastable ou instable, n'a pu être isolée mais sa participation aux équilibres est bien établie. Les réarrangements polymorphiques sont mieux décrits à partir du schéma donné ci-dessous.



LES EQUILIBRES DANS LE BINAIRE $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$

La détermination des équilibres entre les deux sulfates a fait l'objet de publications anciennes par Van't Hoff et Barschall [7], Nacken [8], Perrier et Bellanca [9], et plus récemment par Eysel [1,10]. Ce dernier travail est donné sur la Fig. 4. Les interprétations s'accordent sur l'établissement, sous le liquidus (minimum à 823 °C pour 19% molaire en K_2SO_4) d'une solution solide formée à partir des variétés hexagonales isotypes ($P6_3/mmc$), haute température, des deux sulfates. Les coordonnées de l'extremum sont confirmées par le calcul des courbes de liquidus et solidus donné par Bale et Pelton [11].

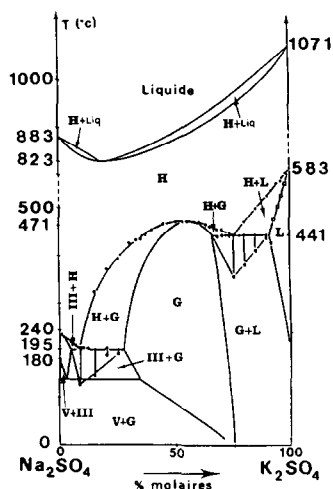


Fig. 4. Diagramme des équilibres binaires, en milieu fondu, entre les sulfates de sodium et de potassium, établi par Eysel [1].

La mise en évidence de réarrangements réversibles observés lors de l'étude du sulfate de sodium nous a engagés à reprendre l'examen des équilibres, en nous limitant en température.

Les échantillons solides subissent, avant toute investigation, des recuits variables en durée et en température. L'étude des nombreux enregistrements réalisés sur l'enthalpimètre ou sur l'appareillage d'ATD nous conduit aux résultats suivants:

- intervention de la phase cristalline, aphtitalite, qui conserve la composition molaire de 50% jusqu'à la température de $470 \pm 2^\circ\text{C}$. Elle est alors le siège d'une transformation congruente conduisant à la formation de la solution solide hexagonale. L'aphtitalite isolée s'identifie à celle décrite (Tableau 7) par Okada et Ossaka [12].

- confirmation de la phase intermédiaire, glasérite qui, contrairement aux interprétations précédentes, n'établit pas de solution solide et donne lieu à une réaction de type péritectoïde vers $444 \pm 2^\circ\text{C}$. Le spectre de poudre du composé correspond à la maille (Tableau 7) présentée par ailleurs [12].

- la solution solide hexagonale, au voisinage de 454°C et pour une composition molaire de 78%, prend naissance lors d'un équilibre eutectoïde faisant intervenir l'aphtitalite et la forme basse température de K_2SO_4 .

- établissement de trois invariants, de type eutectoïde, faisant intervenir chacune des variétés polymorphiques du Na_2SO_4 caractérisées lors de l'étude précédente.

Ces conclusions (15) s'appuient sur:

- les examens radiocristallographiques: les spectres de diffraction des poudres, obtenus sur l'appareillage Philips, présentés dans les Tableaux 5 et 6, sont comparés aux indications fournies par ailleurs [13,14]; — la pré-

TABLEAU 5

Distances réticulaires de l'aphthalite NaKSO_4

h k l	Selon [13]		Ce travail	
	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
1 0 0	4,86	10	4,78	10
1 0 1	4,03	50	3,97	40
0 0 2	3,59	20	3,56	80
1 0 2	2,889	70	2,868	60
1 1 0	2,804	100	2,786	100
1 1 1	2,614	6	2,592	6
2 0 0	2,431	8		
0 0 3	2,393	14	2,389	40
2 0 1	2,302	10	2,344	10
1 0 3	2,147	4	2,141	4
2 0 2	2,011	40	2,009	30

sence, dans le domaine de concentrations concerné, d'endothermes caractérisant l'existence d'équilibres invariants: des exemples d'enregistrement de courbes de DSC sont donnés sur la Fig. 5. Bien que les signaux exigent une grande sensibilité du dispositif de mesure (de 0,1 à 0,5 mV), ils restent très significatifs.

TABLEAU 6

Distances réticulaires de la glasérite $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$

h k l	Selon [14]		Ce travail	
	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
1 0 0	4,92	10	4,88	30
1 0 1	4,09	30	4,07	30
0 0 2	3,67	20	3,65	50
1 0 2	2,940	75	2,93	60
1 1 0	2,839	100	2,83	100
1 1 1	2,646	4	2,64	3
2 0 0	2,458	10	2,45	20
0 0 3	2,443	16	2,44	80
2 0 1	2,330	14	2,33	10
1 0 3	2,189	4	2,18	5
2 0 2	2,042	45	2,04	100
1 1 3	1,852	6	1,85	5
0 0 4	1,833	4	1,83	7

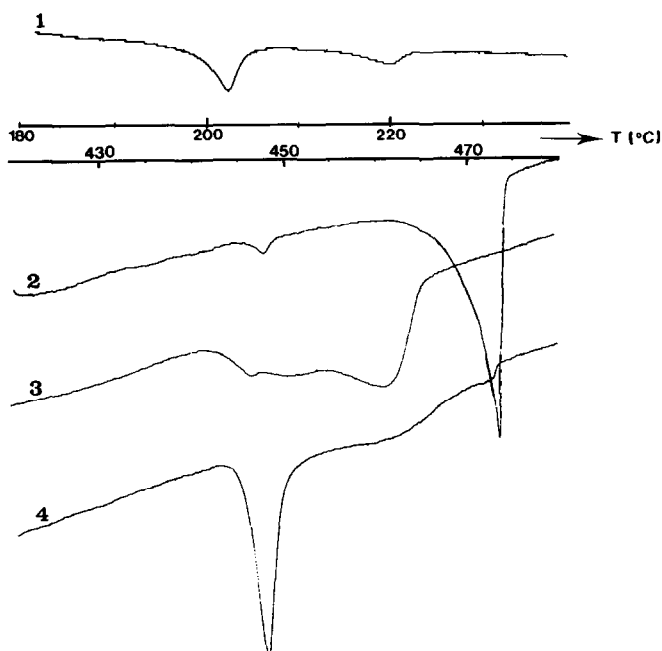
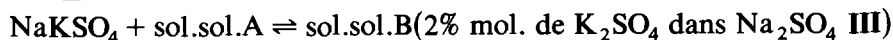


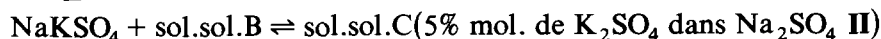
Fig. 5. Courbes enthalpimétriques, à l'échauffement ($c = 0,1 \text{ mV}$; $v = 30^\circ \text{C h}^{-1}$), de mélanges binaires sulfate de sodium-sulfate de potassium: 1, 41,32% molaire de K_2SO_4 ; 2, 58,33% molaire de K_2SO_4 ; 3, 66,66% molaire de K_2SO_4 ; 4, 71,42% molaire de K_2SO_4 .

L'interprétation des phénomènes thermiques conduit à la Fig. 6. Les équilibres invariants sont rassemblés ci-dessous

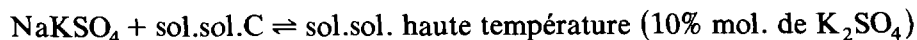
$$200 \pm 2^\circ \text{C}$$



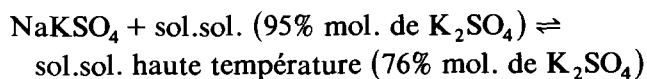
$$212 \pm 2^\circ \text{C}$$



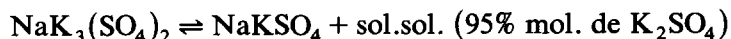
$$226 \pm 2^\circ \text{C}$$



$$454 \pm 2^\circ \text{C}$$



$$444 \pm 2^\circ \text{C}$$



Les compositions des solutions solides terminales établies par les variétés cristallines du sulfate de sodium, en équilibre avec l'aphtitalite, restent peu précises par suite de la superposition des phénomènes. La zone des concentrations riches en K_2SO_4 (plus de 96%) n'a pas fait l'objet d'examen, les équilibres semblant bien établis.

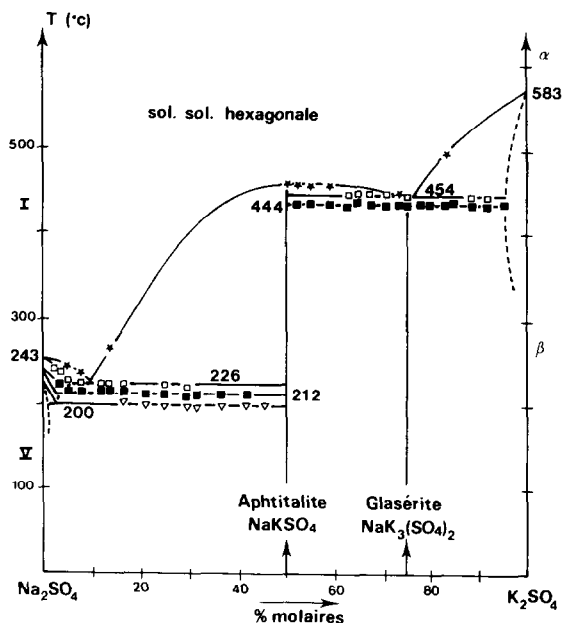


Fig. 6. Diagramme des équilibres binaires, en milieu fondu, entre les sulfates de sodium et de potassium, établi dans ce travail.

TABLEAU 7

Caractéristiques cristallographiques des deux composés définis, aphantalite et glasérite selon Okada et Ossaka [12]

NaKSO_4	$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$
Maille hexagonale	Maille hexagonale
$a = 5,607 \text{ \AA}$	$a = 5,680 \text{ \AA}$
$c = 7,177 \text{ \AA}$	$c = 7,309 \text{ \AA}$
$Z = 2$	$Z = 1$
P_{3m1}	P_{3m1}

REFERENCES

- 1 W. Eysel, *Am. Mineral.*, 58(7-8) (1973) 736.
- 2 M. Miyake, H. Morikawa et S.I. Iwai, *Acta Crystallogr.*, B36 (1980) 532.
- 3 C.N.R. Rao, *Nat. Bur. Stand. Ref. Data Ser.*, USA, 56 (1975) 33.
- 4 H.G. Wiedemann, W. Smykatz-Kloss et W. Eysel, *Proc. 6th Int. Conf. Thermal Analysis*, Bayreuth, Allemagne, July 6-12, 1980.
- 5 H.E. Swanson et R.K. Fuyat, *NBS Circular No. 539*, Vol. II, 1953, p. 59.
- 6 U.S. NBS Monograph 25, Sect. 11, 1973.
- 7 J. van't Hoff et H. Barschall, *Sitz. der Konigl. Preuss., Akad. Wissensch.*, 18 (1903) 359.
- 8 R. Nacken, *Sitz der Konigl. Preuss. Akad. Wissensch.*, 51 (1910) 1016.
- 9 C. Perrier et A. Bellanca, *Periodico di Mineralogia*, 11 (1940) 169.
- 10 W. Eysel, *Thermal Analysis*, 2 (1971) 179.

- 11 C.W. Bale et A.D. Pelton, *Calphad*, 6(4) (1982) 255.
- 12 K. Okada et J. Ossaka, *Acta Crystallogr.*, B36 (1980) 919.
- 13 U.S. NBS Monograph 25, (6), 1968, p. 50.
- 14 U.S. NBS Monograph 25, (6), 1968, p. 52.
- 15 N. Mofaddel, R. Bouaziz et M. Mayer, 16e J.E.E.P., Marseille, mars 1990.