



**HAL**  
open science

# Les Systèmes étain IV-oxygène-potassium et zirconium-oxygène-potassium

Michel Tournoux

► **To cite this version:**

Michel Tournoux. Les Systèmes étain IV-oxygène-potassium et zirconium-oxygène-potassium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1964. Français. NNT : 1965BORUS135 . tel-00159629

**HAL Id: tel-00159629**

**<https://theses.hal.science/tel-00159629>**

Submitted on 3 Jul 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Michel TOURNOUX**

---

**1<sup>re</sup> Thèse - Les systèmes étain IV -oxygène-potassium  
et zirconium-oxygène-potassium.**

**2<sup>e</sup> Thèse - Propositions données par la Faculté.**

---

*Soutenues le 24 octobre 1964, devant la Commission d'Examen*

M. PACAULT,.....	<i>Président</i>
MM. CHAUDRON, Membre de l'Institut.....	} <i>Examineurs</i>
HAGENMULLER,.....	
COLLONGUES,.....	

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE .....	Recteur honoraire de l'Académie de CAEN
M. KASTLER .....	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET .....	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT .....	Professeur à la Sorbonne
M <sup>le</sup> JOSIEN .....	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD .....	Botanique
M. GENEVOIS .....	Chimie biologique et Phys. vég.
M. MILLOUX .....	Calcul infinitésimal
M. CAU .....	Physique expérimentale
M. BRUS .....	Chimie
M. AVEL .....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET .....	Physique générale
M. ROGER .....	Mécanique rationnelle
M. WEILL .....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY .....	Mathématiques générales
M. LAFON .....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL .....	Biologie animale
M. SERVANT .....	Physique
M. CALAS .....	Chimie organique
M. GAY .....	Minéralogie
M. LAMARE .....	Géologie (remplacé par M. EMBER- GER)
M. PACAULT .....	Chimie Physique
M. SCHOELLER .....	Géologie
M. DAVID .....	Biologie végétale
M. COLMEZ .....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR .....	Biologie animale
M. VIGNEAUX .....	Géologie
M. PANOUSE .....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES .....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON ..	Oenologie et chimie agricole
M. RISS .....	Mathématiques
M. GUIZONNIER .....	Physique
M. DIEUZEIDE .....	Biologie générale
M. HAGET .....	Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie  
M. CHASTEL..... Physique nucléaire  
M. HAGENMULLER..... Chimie minérale  
M. ALLARD..... Chimie  
M. CREAC'H..... Biologie animale S.P.C.N.  
M. LOUDETTE..... Mécanique physique  
M. PATY..... Chimie  
M. BORDES..... Préhistoire  
M. SECHET..... Botanique  
M. LAFARGUE..... Physique - C.S.U. de PAU -  
M. BAGANAS..... Mathématiques  
M. VALENTIN..... Radioélectricité  
M. ENNOUCHI..... Géologie (détaché à la Faculté des  
Sciences du Maroc)  
M. EYME..... Botanique  
M. FRAINNET..... Chimie organique  
M. RUAMPS..... Physique électronique  
M. DESCHAMPS..... Chimie  
M. HOARAU..... Chimie physique  
M. LALANDE..... Chimie appliquée  
M. MARCHAND..... Chimie  
Mme TISON..... Calcul des probabilités  
M. GOTTIS..... Géologie approfondie  
M. LEMANCEAU..... Chimie  
M. CLASTRE..... Cristallographie physique  
M. BLONDEL..... Mathématiques  
M. SOURISSEAU..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N.  
M. JOUSSOT-DUBIEN..... Chimie M.P.C. - S.P.C.N.  
M. MAYER..... Physique - C.S.U. de PAU -  
Mlle FAURE-MURET..... Géologie (détachée à la Faculté des  
Sciences du Maroc)  
Mlle LAFFITTE..... Physique M.G.P.  
M. ROCH..... Physique  
M. LOCHET..... Physique  
M. VALADE..... Chimie organique  
M. VINDT..... Biologie végétale  
M. REGNIER..... Mathématiques  
M. DESTRIAU..... Chimie  
M. PETIT..... Physique corpusculaire  
M. CLIN..... Géologie  
M. BARAUD..... Chimie biologique  
M. EMBERGER..... Géologie  
M. CARDO..... Psychophysiologie  
M. SIMONOFF..... Chimie physique  
M. BOTHOREL..... Chimie  
M. CHARRU..... Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire

M. de PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE .....Chimie - C.S.U. de PAU -  
M. LASCOMBE..... Chimie  
M. RIMPAULT..... Mathématiques  
M. VINH MAU..... Physique théorique  
M. BARETS ..... Biologie animale  
M. GROMB ..... Chimie - C.S.U. de PAU -  
M. METTETAL ..... Biologie animale (détaché à la  
Faculté des Sciences du  
Maroc)  
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des  
Sciences du Maroc)  
M. HARDY ..... Chimie - C.S.U. de PAU -  
M. BERTHE ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU -  
Mme VINH MAU ..... Physique théorique  
M. BOUSSEAU..... Physique  
M. RIBEREAU-GAYON Pascal ..... Chimie organique  
M. DUBOST ..... Physique - C.S.U. de PAU -  
M. DUPUY ..... Physique - C.S.U. de PAU -  
M. MENRATH ..... Physique

Conseiller Administratif

M. LLORENS .....

Ce travail a été effectué dans le service de M. le Professeur HAGENMULLER. Nous lui devons d'avoir pu réaliser ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

M. le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut, MM. les Professeurs PACAULT et COLLONGUES ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse. Nous nous permettons de leur exprimer notre très respectueuse reconnaissance.

Nous remercions tout particulièrement M. André LECERF, Chargé de Recherches au C.N.R.S., pour ses conseils judicieux et compétents et M. le Professeur HARDY, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans nos recherches cristallographiques.

Nous remercions aussi toute l'équipe du Laboratoire pour l'aide amicale qu'elle n'a cessé de nous fournir.



La variété monoclinique de la zirconne se transforme en variété quadratique à une température qui, selon le mode de préparation et le degré de pureté de l'échantillon, varie entre 1 000° et 1 100°C. Cette transformation est réversible bien qu'elle s'effectue avec retard au refroidissement. Elle s'accompagne d'une importante anomalie dilatométrique : au chauffage la contraction en volume est de l'ordre de 5 %, elle interdit l'emploi de la zirconne pure comme réfractaire.

La zirconne donne des solutions solides cubiques avec de nombreux oxydes de métaux divalents et trivalents ; certaines d'entre elles possèdent une remarquable stabilité thermique (zircons stabilisées). Elles ont été étudiées par plusieurs auteurs : O. RUFF et F. EBERT (1), A. DIETZEL et H. TOBER (2) et plus récemment R. COLLONGUES et J. STÖCKER (3) (4) (5) (6). Ces derniers ont mis en évidence les règles de stabilisation de  $ZrO_2$  cubique :

1) Les oxydes de formule générale  $MO_n$  forment avec la zirconne des solutions solides cubiques lorsque  $n$  est inférieur à 2 et que le rayon du cation  $M^{2n+}$  est compris entre 0,4 et 1,3 KX. Ces solutions solides se forment selon un mécanisme de substitution. Il en résulte des lacunes dans le réseau des ions oxygène, celles-ci confèrent une grande stabilité à la phase formée.

2) Les zircons cubiques subissent par abaissement de température une transformation de caractère ~~eutect~~ eutectoïdique en zirconne monoclinique et en oxyde  $MO_n$ . Elles sont d'autant plus stables que la température ~~eutect~~ eutectoïdique est plus basse. Les solutions solides formées avec des oxydes de métaux très électropositifs ont une stabilité particulièrement élevée.



La chaux donne avec la zircone des solutions solides cubiques particulièrement stables. La zircone stabilisée préparée industriellement contient 3,5 à 6 % de CaO. Sous cette forme la zircone constitue un excellent réfractaire en raison de :

1°) sa température de fusion élevée (de l'ordre de 2 600°C) qui pour les oxydes réfractaires n'est dépassée que par celle de la thorine (3 050°C).

2°) son inertie chimique vis à vis des oxydes faiblement acides ou basiques et des sels oxygénés correspondants.

3°) sa résistance à de très nombreux agents réducteurs.

La zircone a fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de la conversion magnétohydrodynamique (M.H.D.), c'est-à-dire la conversion en énergie électrique au moyen d'un champ magnétique de l'énergie mécanique de gaz de combustion porteurs d'ions alcalins. Les matériaux des tuyères réactionnelles soumis à des températures de l'ordre de 2 500°C subissent une corrosion importante due à la présence d'ions alcalins en milieu oxydant. Au cours des essais effectués par la Westinghouse Electric International Company, la zircone s'est avérée avec  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  et certains zirconates alcalinoterreux, l'un des matériaux offrant la meilleure résistance à de tels traitements.

C'est dans cette perspective que nous avons été amenés à entreprendre l'étude du système zirconium-oxygène-potassium, qui n'avait pratiquement fait l'objet d'aucun travail antérieur. La proximité des rayons ioniques de l'étain tétravalent et du zirconium ( $r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71$ ,  $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,79 \text{ \AA}$ ) (7) nous a conduits également à l'étude du système étain IV-oxygène-potassium. Notre collaborateur Cl. FOUASSIER a entrepris de son côté un travail sur le système plomb IV-oxygène-potassium ( $r_{\text{Pb}^{4+}} = 0,84 \text{ \AA}$ ) (8).

$\text{SnO}_2$  étant plus acide que  $\text{ZrO}_2$  et susceptible par conséquent de donner naissance à des composés plus riches en  $\text{K}_2\text{O}$ , il nous a paru raisonnable d'étudier tout d'abord les combinaisons de l'étain.

Les composés oxygénés ternaires des métaux alcalins sont généralement assez bien connus lorsque le métal alcalin est le lithium ou le sodium. Ils le sont beaucoup plus rarement dans le cas des composés du potassium.

Ainsi pour les composés oxygénés de l'étain R. SCHOLDER a mis en évidence un stannate de lithium de formule  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  ; G. LANG a préparé les métastannates de lithium et de sodium  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  et en a effectué l'étude structurale, alors qu'aucun auteur ne fait mention d'un stannate de potassium anhydre (9) (10).

Il en est de même des composés correspondants du zirconium. R. SCHOLDER et ses collaborateurs ont préparé  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$  et  $\text{Li}_4\text{ZrO}_4$  (9). Celui-ci avait déjà été signalé par J. SCHENCK en même temps que  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$  (11). L'étude cristallographique de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  a été effectuée par A. DIETZEL et H. TOBER (12).

T. HJORTDALL a préparé  $\text{Na}_4\text{ZrO}_4$  (13), J. D'ANS et J. LOFFLER ont mis en évidence  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  (14). Les zirconates de potassium n'ont été étudiés que de façon fragmentaire et superficielle. En 1896, F. C. VENABLE et Th. CLARKE signalaient l'existence de polyzirconates auxquels ils attribuaient la formule générale  $(\text{ZrO}_2)_n$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , ( $n = 3, 4$  ou  $5$ ) (15) ; plus récemment en 1959, H. A. LEHMANN et P. ERZBERGER ont obtenu par action de la potasse sur la zirconite à  $800^\circ\text{C}$ , un dizirconate  $\text{K}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$ , susceptible, selon eux, d'exister sous trois formes allotropiques (16).

Le fait que les composés métalliques oxygénés du lithium ou du sodium soient beaucoup mieux connus que ceux du potassium, s'explique par la différence de comportement thermique des oxydes alcalins.  $\text{K}_2\text{O}$  est en effet beaucoup plus volatil que  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  ; il en

résulte, pour les composés oxygénés ternaires correspondants, une moindre stabilité thermique et des difficultés de préparation d'autant plus sérieuses que leur teneur en  $K_2O$  est plus forte. Cette faible stabilité thermique excluait le traditionnel recours à l'analyse thermique dans l'étude des systèmes Sn IV - O - K et Zr IV - O - K ; à ces difficultés s'ajoutait le caractère fortement hygroscopique des stannates et des zirconates de potassium dont la tendance à l'hydratation ou à l'hydrolyse était d'autant plus forte que le taux de  $K_2O$  était plus élevé.

La méthode générale de préparation des composés ternaires dans un système de type M - O - K est l'action, sur l'oxyde correspondant à l'élément M, de la potasse ou d'un composé oxygéné du potassium aisément décomposable.

Le choix de ce sel oxygéné a une importance déterminante. C'est en recourant au nitrate de potassium que nous avons préparé les composés les plus riches en  $K_2O$ . Le nitrate présente par rapport à la potasse ou au carbonate l'avantage de donner lors de sa décomposition, de l'azote, de l'oxygène et des vapeurs nitreuses, qui ne sont pas susceptibles, comme  $H_2O$  ou  $CO_2$ , de se substituer à  $SnO_2$  ou à  $ZrO_2$  dans un composé fortement basique et d'entraver ainsi sa formation. Nous avons songé également au nitrite de potassium qu'on obtient d'ailleurs dès  $650^\circ C$  par décomposition thermique de  $KNO_3$  ; nous lui avons préféré le nitrate de potassium, moins hygroscopique et qui ne se carbonate pas à l'air.

E. S. FREEMAN a étudié entre  $650^\circ$  et  $850^\circ C$  la cinétique de la décomposition thermique de  $KNO_3$  sous oxygène (7). De  $650^\circ$  à  $750^\circ C$ , les produits de décomposition sont le nitrite de potassium, l'azote, l'oxygène et des traces de peroxyde d'azote ; cette réaction est équilibrée. A  $800^\circ C$  la réaction est plus rapide, le nitrite se décompose à son tour pour donner naissance à l'azote, à l'oxygène et à l'oxyde de potassium  $K_2O$ .

L'attaque des oxydes  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  a été effectuée sous courant d'azote de manière à prévenir la formation éventuelle du peroxyde de potassium.

Dans cet exposé, nous traiterons successivement les systèmes étain IV-oxygène-potassium et zirconium-oxygène-potassium. Quelques propriétés des composés obtenus seront mises en évidence.

## - CHAPITRE I -

LE SYSTEME ETAIN IV - OXYGENE - POTASSIUM

Le système Sn-O-K n'avait été étudié jusqu'ici que par voie humide ; divers auteurs avaient mis en évidence des hydroxostannates de formules  $K_2Sn(OH)_6$  ;  $K_2Sn(OH)_6, H_2O$  et  $K_2Sn(OH)_6, 2 H_2O$ , (18) (19) (20) (21).

Une étude systématique entreprise par voie sèche nous a permis d'isoler trois phases anhydres :

- l'orthostannate  $K_4SnO_4$
- le métastannate  $K_2SnO_3$
- le tristannate  $K_2Sn_3O_7$

Une quatrième a été mise en évidence le tétrastannate  $K_2Sn_4O_9$ .

La thermolyse de l'hexahydroxostannate  $K_2Sn(OH)_6$  nous a permis d'autre part, de préparer deux nouveaux hydrates :  $K_2SnO_3, H_2O$  et  $3 K_2SnO_3, 2 H_2O$ .

Dans la majorité des réactions étudiées les composés obtenus ne sont pas stables thermiquement à leur température de préparation. Ils ont tendance à se dissocier en donnant naissance à l'oxyde de potassium  $K_2O$  volatil à cette température. Il sera donc indispensable d'interrompre la réaction sitôt obtenue la phase désirée. Le choix des conditions optima de préparation correspondant à l'élaboration d'une phase unique (température, proportion des constituants initiaux, géométrie de l'appareillage, durée de l'opération) imposait dans chaque cas des tâtonnements souvent longs et délicats.

Appareillage utilisé.

La figure 1 représente l'appareil utilisé.

Nous avons utilisé des nacelles d'or, de thorine ou d'alu-

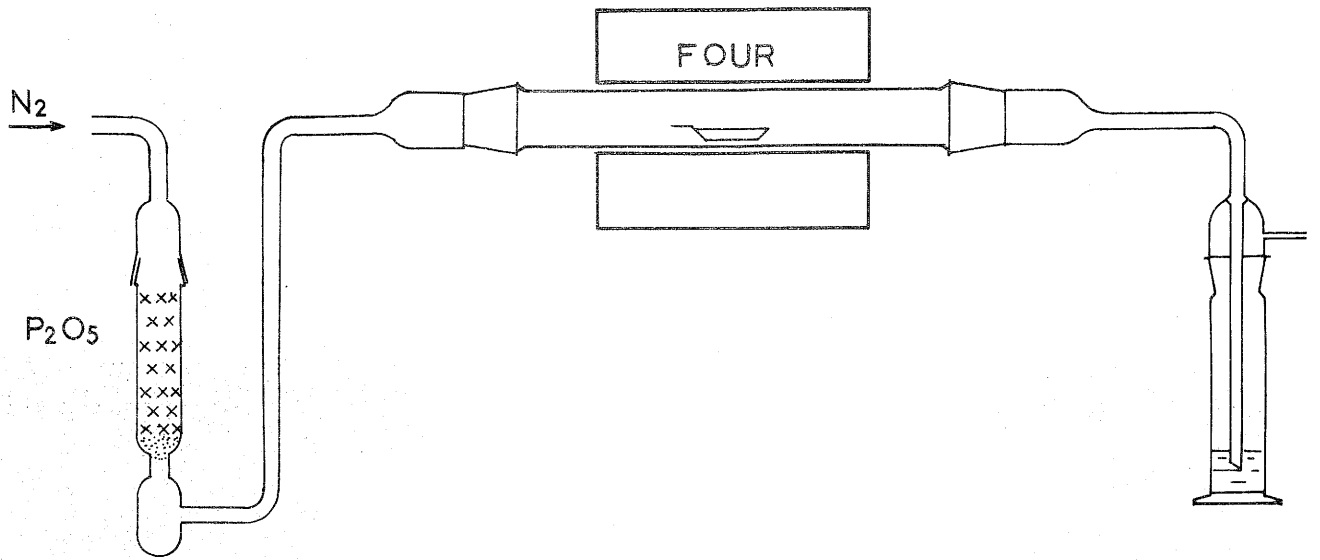
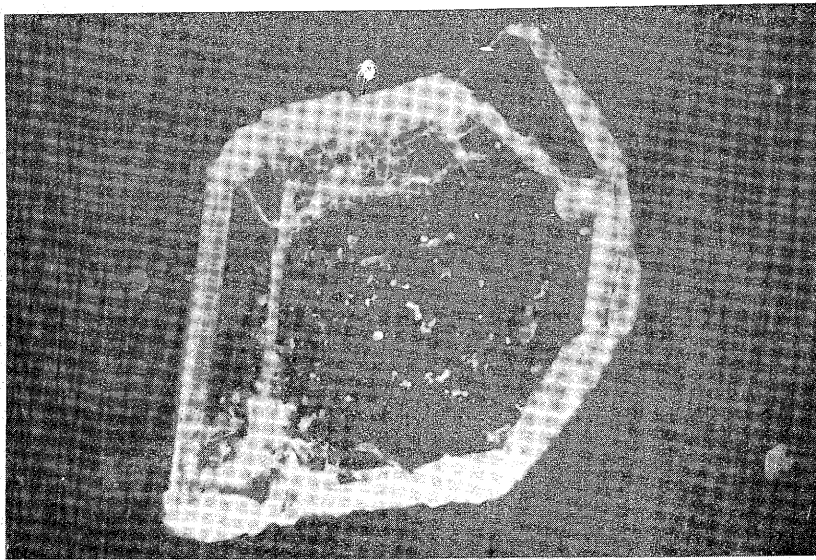


Fig. 1



0,1 mm

Fig. 2

mine frittée. Celles-ci subissent une légère attaque lors de la fusion alcaline, nous avons vérifié que cette attaque n'influçait pas la nature des phases obtenues. Le tube-laboratoire de 40 mm de diamètre est en alumine frittée, il est parcouru par un courant d'azote d'un débit de 10 litres/heure. Celui-ci est obtenu par application d'une surpression d'un  $\text{kg/cm}^2$  à un capillaire de diamètre préalablement ajusté.

Le four comporte un élément chauffant de Kanthal, il est équipé d'une régulation automatique de température. Pour limiter la volatilisation de  $\text{K}_2\text{O}$  dans la préparation de composés très basiques, nous avons été amenés à utiliser un four vertical, le creuset fermé par un couvercle repose alors sur une colonne d'alumine poreuse.

#### - I - L'ORTHOSTANNATE DE POTASSIUM

##### 1°) - Préparation :

L'orthostannate de  $\text{K}_4\text{SnO}_4$  est obtenu par action du nitrate de potassium sur l'oxyde stannique. Le sel de potassium est préalablement séché à  $110^\circ\text{C}$ . Le mélange initial, homogénéisé par agitation mécanique, correspond à un rapport moléculaire  $\text{KNO}_3/\text{SnO}_2$  égal à 6. Cet excès de 50% par rapport aux proportions stoechiométriques est destiné à compenser les pertes par volatilisation.

La réaction est effectuée sous courant d'azote sec, elle commence dès  $800^\circ\text{C}$ , elle est complète après 15 heures à  $900^\circ\text{C}$  et 3 heures à  $950^\circ\text{C}$  pour 5 g  $\text{SnO}_2$ .

Le produit obtenu est stable jusqu'à  $650^\circ\text{C}$ . Au-delà il perd lentement  $\text{K}_2\text{O}$  en donnant naissance à une phase nouvelle. Il convient donc lors de sa préparation de le refroidir sitôt disparues les dernières traces de composé nitré. Il est très hygroscopique. Dès sa sortie du four la nacelle est placée dans un tube de verre soigneusement bouché contenant de l'anhydride phosphorique, ce tube ne sera ouvert qu'en boîte sèche.

Dans la nacelle obtenue, le produit est cristallisé en grandes lamelles incolores qui lui donnent un aspect feuilleté. Il est très dur et difficile à extraire mécaniquement. Nous avons dû, pour pouvoir en récupérer la majeure partie, le pulvériser en boîte à gants à l'aide d'une fraise en carbure de tungstène. Quelques lamelles situées en surface se détachent parfois assez aisément.

2°) - Analyse :

Le produit est entièrement soluble dans l'eau. La dissolution étant très exothermique, il convient d'opérer avec précaution pour éviter les pertes par projection.

L'étain est dosé gravimétriquement. L'hydroxyde est précipité par l'ammoniaque en présence de nitrate d'ammonium, filtré, puis calciné en creuset de porcelaine.

Le potassium est dosé volumétriquement par l'acide chlorhydrique N/10. Le taux d'oxygène est calculé par différence.

	% théor.	% exp.
K	46,13	45,8
Sn	35,00	35,2
O	18,87	19,0
Rapport atomique K/Sn	4,00	3,95

L'analyse effectuée sur des cristaux montre que la phase obtenue répond à la formule  $K_4SnO_4$ .

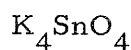
La solubilité dans l'eau de  $K_4SnO_4$  présente un caractère non congruent, la solution laisse déposer par évaporation sous pression réduite des cristaux rhomboédriques d'hexahydroxostannate de potassium  $K_2Sn(OH)_6$ .



3°) - Données cristallographiques :

L'orthostannate de potassium est caractérisé par son diagramme DEBYE-SCHERRER (Tableau I). Le spectre X obtenu à l'aide du rayonnement  $K\alpha$  du cuivre est toujours ponctué en raison de la taille importante des cristallites, aussi nous bornerons-nous dans le tableau ci-après à donner une valeur qualitative des intensités des raies observées.

TABLEAU I



d Å	I	d Å	I	d Å	I
8,40	tf	2,370	f	1,647	tf
5,54	m	2,322	tff	1,632	tf
5,11	m	2,302	tff	1,608	m
4,94	tf	2,226	f	1,584	m
4,84	m	2,186	tf	1,553	tf
4,55	m	2,131	f	1,532	f
4,34	m	2,096	tf	1,512	m
4,03	m	2,066	f	1,492	m
3,53	m	2,030	f	1,472	tf
3,46	tf	2,003	tff	1,463	f
3,17	m	1,968	f	1,449	tf
3,06	F	1,912	m	1,439	f
3,01	F	1,884	F	1,407	m
2,973	TF	1,865	f	1,392	m
2,784	m	1,841	f	1,342	tf
2,698	F	1,821	F	1,333	tf
2,647	F	1,804	tf	1,324	tff
2,595	tf	1,789	F	1,312	f
2,476	F	1,726	m	1,300	f
2,432	tf	1,694	f	1,280	f

Nous avons pu isoler quelques monocristaux de  $K_4SnO_4$ .

La figure 2 représente l'un d'eux, photographié avec un grossissement de

200. Nous avons pu introduire un monocristal dans un tube en verre de LINDEMANN d'un diamètre de 0,5 mm. Ce tube était alors scellé de manière à préserver le cristal de toute altération ultérieure. De nombreux diagrammes de LAUE, correspondant à de multiples orientations du cristal et en particulier aux orientations privilégiées données par sa forme géométrique, n'ont pas permis de préciser ses éléments de symétrie.

Des diagrammes de cristal tournant effectués autour des arêtes et l'examen des rétigrammes correspondants ont permis d'établir que  $K_4SnO_4$  appartient au système triclinique.

La masse spécifique déterminée pycnométriquement dans l'orthophthallate de diéthyle est  $\rho = 2,70 \text{ g/cm}^3$ .

## - II - LE METASTANNATE DE POTASSIUM

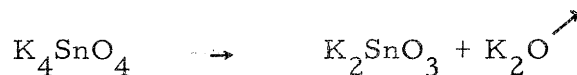
### 1°) - Préparation :

Le métastannate  $K_2SnO_3$  est accessible par diverses voies :

#### a) Dégradation thermique de l'orthostannate :

Lorsque l'orthostannate de potassium  $K_4SnO_4$  est maintenu à température supérieure à  $650^\circ\text{C}$  sous courant d'azote sec, il se dissocie avec départ de  $K_2O$  et formation d'une nouvelle phase.

L'analyse chimique conjuguée avec une étude radiocristallographique montre que cette phase est le métastannate  $K_2SnO_3$ . La réaction s'écrit :



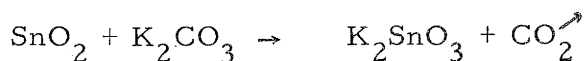
#### b) Action sur l'oxyde stannique du nitrate, du carbonate de potassium ou de la potasse :

L'orthostannate est préparé par action sur  $SnO_2$  du nitrate de potassium. Le même procédé peut évidemment s'appliquer à la pré-

paration du métastannate. L'action à température supérieure à 800°C de  $\text{KNO}_3$  sur  $\text{SnO}_2$  en quantités telles que le rapport moléculaire  $\text{KNO}_3/\text{SnO}_2$  soit compris entre 2 et 4 conduit à un mélange de  $\text{K}_4\text{SnO}_4$  et de  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ , puis à  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  seul lorsque l'expérience se prolonge suffisamment.

Pour 6 g  $\text{SnO}_2$  et un rapport moléculaire  $\text{KNO}_3/\text{SnO}_2$  égal à 3,  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  s'obtient après 15 h de chauffe à 950°C ou 1 h à 1 050°C.

Le métastannate de potassium peut également s'obtenir par action à 1 050°C du carbonate de potassium sur l'oxyde stannique.



Le mélange initial comporte un excès de carbonate de 80 % par rapport aux proportions stœchiométriques, cet excès se volatilise en cours de réaction à 1 050°C. Pour 2 g  $\text{SnO}_2$  celle-ci est totale au bout de 16 heures.  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  est le composé le plus basique accessible par action de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sur  $\text{SnO}_2$ .

Obtenu par ce procédé,  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  se présente sous forme d'une masse blanche contenant des aiguilles incolores. La dégradation thermique de l'orthostannate mène par contre à des aiguilles légèrement colorées.

Nous avons préparé des monocristaux de métastannate par dissolution de  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  dans le carbonate de potassium à 1 100°C et évaporation du solvant.

L'action de la potasse à 600°C mène également à  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ , mais il est difficile d'obtenir par cette voie un produit pur.

$\text{K}_2\text{SnO}_3$  est hygroscopique ; il est soluble dans l'eau, mais sa solubilité n'est pas congruente. La solution laisse déposer par évaporation l'hexahydroxostannate  $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ .

Grâce à sa solubilité dans l'eau,  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  a pu être analysé de la même manière que  $\text{K}_4\text{SnO}_4$ . Les résultats ci-après, obtenus par analyse de cristaux, sont en bon accord avec les pourcentages théoriques.

	% théor.	% exp.
K	31,93	31,8
Sn	48,47	48,3
O	19,60	19,9
Rapport atomique K/Sn	2,00	2,0

c) Déshydratation de l'hexahydroxostannate :

Un procédé simple de préparation de  $K_2SnO_3$  à basse température consiste à pyrolyser l'hexahydroxostannate  $K_2Sn(OH)_6$ . La structure de ce composé a été déterminée par diffraction X et spectroscopie infra-rouge (22) (23).

$K_2Sn(OH)_6$  est généralement obtenu par dissolution dans la potasse d'hydroxyde stannique fraîchement précipité, suivie d'une évaporation et d'une purification du produit obtenu par recristallisation. L'hydroxyde stannique préparé par addition d'ammoniaque à une solution de sel stannique est difficile à laver complètement et retient toujours des anions. Nous avons préparé  $K_2Sn(OH)_6$  par dissolution dans l'eau de métastannate ou d'orthostannate obtenus par voie sèche, suivie d'une évaporation. Dans ce procédé qui garantit l'absence d'ions étrangers, ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ , ...) l'eau-mère ne contient que très peu de potasse, ce qui offre un réel avantage par rapport à la méthode traditionnelle. Nous avons obtenu ainsi des cristaux de grande taille. Nous les avons séchés à l'étuve à  $70^\circ C$  après les avoir soigneusement essorés.

La déshydratation de  $K_2Sn(OH)_6$  a été étudiée par voie thermogravimétrique, soit sous vide dynamique de  $10^{-2}$  mm de Hg, soit sous courant d'azote sec, à des vitesses de chauffe variant de  $20^\circ$  à  $50^\circ$ /heure. Cette étude a été effectuée à l'aide d'une thermobalance D. A. M. de modèle B. 60. Les résultats obtenus ont été confirmés par étude isotherme.

Les expériences effectuées sur des quantités variables de produit et avec des débits gazeux différents ont mis en évidence la formation successive de deux composés de formules  $K_2SnO_3, H_2O$  et  $3 K_2SnO_3, 2 H_2O$ , puis de métastannate anhydre.

A titre d'exemple, la figure 3 donne la courbe de déshydratation de  $K_2Sn(OH)_6$  chauffé à  $40^\circ$ /heure, le débit d'azote étant de 5 litres / heure. Trois paliers successifs apparaissent. Le premier correspond au départ de 2 molécules d'eau par molécule d'hexahydroxostannate, le second à celui de 2 molécules  $1/3$  et le troisième à celui de 3 molécules.

Le spectre X du produit final est celui du métastannate anhydre précédemment identifié. Les deux premiers paliers pouvaient s'interpréter selon trois hypothèses :

a) formation d'hydrates de composition  $K_2SnO_3, H_2O$  et  $3 K_2SnO_3, 2 H_2O$ .

b) présence simultanée de stannates de rapport moléculaire  $K_2O/SnO_2$  inférieur à 1 et de potasse susceptibles de réagir dans un dernier stade pour donner le métastannate  $K_2SnO_3$ .

c) combinaison des deux premières hypothèses, le premier palier correspondant à l'hydrate  $K_2SnO_3, H_2O$  et le second à la présence simultanée de potasse et d'un tristannate  $K_2Sn_3O_7$ .

Les faits expérimentaux contredisent ces deux dernières hypothèses. Des lavages à l'alcool éthylique n'ont permis en effet de mettre en évidence la formation de potasse à aucun des stades intermédiaires. D'autre part les diagrammes DEBYE-SCHERRER caractérisant les produits obtenus ne contiennent ni les raies de la potasse ni celles de stannates plus riches en  $SnO_2$  préparés par ailleurs.

On peut par augmentation de la tension de vapeur d'eau, à  $120^\circ C$  par exemple, passer de  $K_2SnO_3$  à  $K_2Sn(OH)_6$  en observant les divers stades intermédiaires.

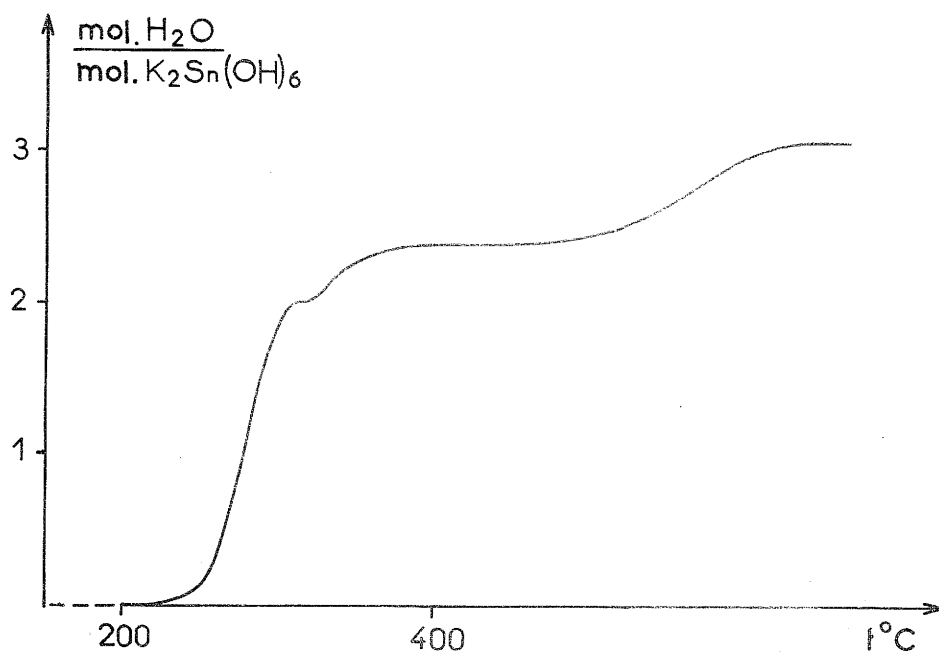
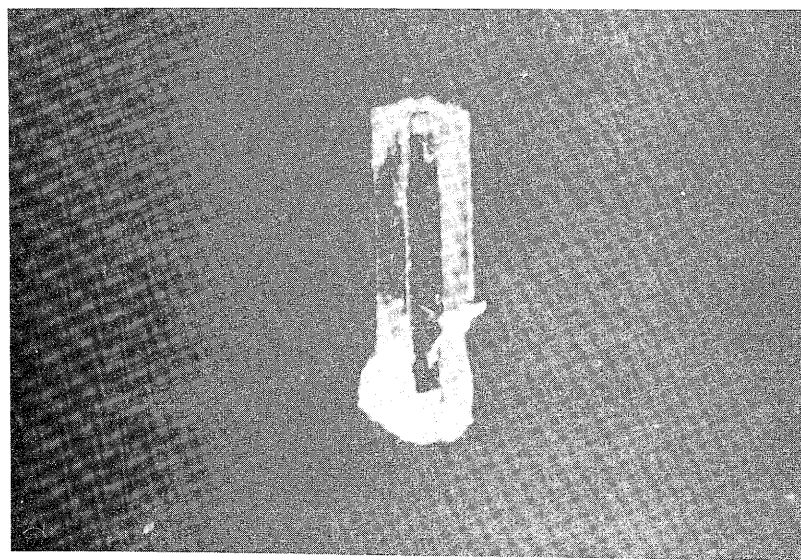


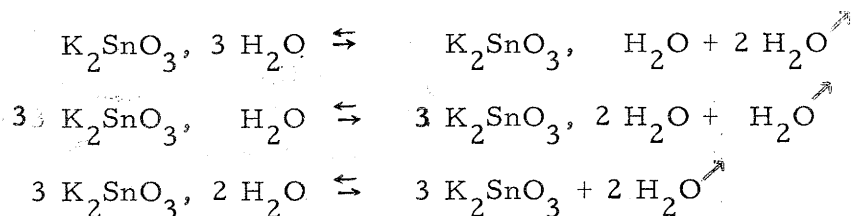
Fig. 3



1 mm

Fig. 4

Les réactions de déshydratation de  $K_2Sn(OH)_6$  s'écrivent :



Les formules dualistiques utilisées ne préjugent bien entendu en rien de la structure de ces composés.

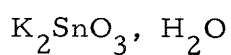
Dans nos conditions expérimentales l'hexahydroxostannate est stable sous courant d'azote jusqu'à 235°C,  $K_2SnO_3, H_2O$  jusqu'à 295°C et  $3 K_2SnO_3, 2 H_2O$  jusqu'à 420°C.  $K_2Sn(OH)_6$  est stable sous vide jusqu'à 187°C,  $K_2SnO_3, H_2O$  jusqu'à 245°C et  $3 K_2SnO_3, 2 H_2O$  jusqu'à 345°C. Les différences entre ces températures observées sous azote et sous vide ne s'expliquent évidemment que par des considérations de cinétique, la vapeur d'eau formée par déshydratation s'éliminant plus rapidement sous vide qu'en courant d'azote.

Le but de ce travail n'étant pas l'étude des hydrates de  $K_2SnO_3$ , nous n'avons pas déterminé les relations entre la température et leur tension de dissociation, au demeurant très faible.

Les tableaux 2 et 3 donnent les spectres DEBYE-SCHERRER des deux nouveaux hydrates. Les intensités des raies observées ont été mesurées au microdensitomètre VASSY C. D. 3.

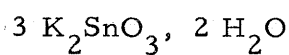
Lorsque  $K_2SnO_3$  est obtenu avec de faibles vitesses de chauffe à partir de  $K_2Sn(OH)_6$ , il est d'une très grande pureté. Quand les vitesses de chauffe dépassent 150°/heure, des réactions d'hydrolyse se superposent aux réactions précédentes. Le produit final est alors constitué non seulement de  $K_2SnO_3$ , mais également de petites quantités de stannates moins riches en  $K_2O$  ou même de traces de  $SnO_2$ . Ces produits d'hydrolyse sont insolubles dans l'eau. Pour déterminer le degré de pureté du métastannate préparé par cette voie, la solubilité dans l'eau est un test beaucoup plus sensible que l'examen radiocristallographique.

TABLEAU 2



d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>
12,71	57	3,16	47	2,484	3	1,979	7	1,612	6
6,54	100	3,01	11	2,358	3	1,929	10	1,580	16
5,90	5	2,933	32	2,313	29	1,884	99	1,567	4
5,35	3	2,813	4	2,270	17	1,838	9	1,546	8
5,16	8	2,779	3	2,225	6	1,805	12	1,523	7
4,10	16	2,694	24	2,195	15	1,763	14	1,485	2
3,68	4	2,662	23	2,151	7	1,730	2	1,471	6
3,60	6	2,595	23	2,107	1	1,694	4	1,444	3
3,37	8	2,563	5	2,080	9	1,670	22	1,423	4
3,27	13	2,528	6	2,052	4	1,645	5	1,413	6

TABLEAU 3



d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>
9,20	35	2,790	89	1,930	11	1,529	12
6,70	100	2,744	27	1,921	9	1,509	43
5,48	28	2,676	17	1,818	18	1,477	24
3,82	7	2,572	33	1,770	5	1,438	10
3,70	2	2,444	5	1,737	12	1,396	22
3,35	2	2,276	81	1,705	22	1,365	5
3,26	2	2,162	49	1,641	38	1,356	20
3,17	14	2,022	9	1,621	7	1,340	4
3,12	6	1,999	4	1,587	10	1,299	13
3,04	38	1,976	18	1,570	20		



2°) - Etude structurale :

Les cristaux de métastannate préparés ont une longueur de l'ordre de 1 ou 2 mm, les deux autres dimensions étant de quelques 1/10 de mm. Les cristaux ont la forme de prismes droits à base rectangle ou losange. La microphotographie représente l'un d'eux grossi 60 fois (fig. 4).

Un monocristal a été introduit en boîte sèche dans un tube de verre de LINDEMANN, qui a ensuite été scellé. Les diagrammes de LAUE effectués par transmission montrent que celui-ci comporte trois axes binaires deux à deux perpendiculaires. Les diagrammes de LAUE effectués selon des angles d'incidence différents de 30° ou de 45° des précédents n'ayant pas révélé d'autres symétries, nous en concluons que le cristal appartient au système orthorhombique.

Les diagrammes de cristal tournant donnent une première approximation des paramètres de la maille. Les diagrammes de cristal oscillant effectués après construction d'un réseau réciproque et indexation de la strate équatoriale permettent de préciser leurs valeurs :

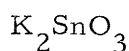
$$\begin{aligned} a &= 10,309 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ b &= 7,106 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 5,72 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse spécifique a été déterminée par pycnométrie dans l'orthophtallate de diéthyle ( $\rho = 3,89 \text{ g/cm}^3$ ). Le rapport  $\frac{V\rho N}{M}$  (V étant le volume de la maille, N le nombre d'Avogadro et M la masse moléculaire) est égal à 4,03 ; il impose quatre motifs  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  par maille.

L'examen des rétigrammes effectués suivant l'axe c conduit aux règles d'extinction suivantes : les taches d'indice de MILLER  $hk0$  n'existent que pour  $h + k = 2n$  et les taches d'indice  $h0l$  uniquement pour  $l = 2n$ . Le groupe d'espace est donc  $D_{2h}^{16}$ , soit  $P\bar{m}cn$  dans la notation HERMANN-MAUGUIN.

Le spectre de poudre a été indexé, les intensités ont été mesurées au microdensitomètre VASSY C.D.3. (tableau 4).

TABLEAU 4



d Å	I/I <sub>0</sub>	h k l	d Å	I/I <sub>0</sub>	h k l
5,77	100	1 1 0	1,508	20	0 4 2
5,09	45	2 0 0	1,499	9	5 3 1
4,06	18	1 1 1			4 1 3
3,47	19	0 2 0	1,488	44	6 2 1
3,07	49	3 1 0			0 3 3
3,01	75	0 2 1	1,470	30	6 0 2
2,910	8	2 2 0			1 3 3
2,844	27	0 0 2	1,428	9	0 0 4
2,772	5	1 0 2			2 3 3
2,704	84	3 1 1	1,416	14	4 4 1
2,597	13	2 2 1			1 0 4
2,556	14	1 1 2	1,406	7	1 5 0
		4 0 0			4 2 3
2,490	15	2 0 2	1,362	24	3 3 3
2,300	8	1 3 0			6 2 2
2,183	2	3 0 2	1,312	15	3 5 0
2,135	35	1 3 1	1,298	14	0 4 3
2,093	53	4 2 0			3 1 4
		3 1 2	1,285	9	1 4 3
2,043	10	2 2 2			2 2 4
1,966	8	4 2 1			8 0 0
		5 1 0			4 3 3
1,944	16	3 3 0			7 1 2
1,907	13	4 0 2	1,263	23	1 5 2
1,863	13	5 1 1			2 4 3
1,842	61	3 3 1	1,233	13	6 4 0
		0 1 3			4 1 4
1,811	7	1 1 3	1,221	14	7 3 1
1,777	17	0 4 0	1,201	25	5 3 3
1,710	18	6 0 0			6 2 3
1,694	6	0 4 1	1,193	22	3 5 2
1,679	31	4 2 2	1,184	6	8 2 1
		0 2 3			0 6 0
		2 4 0	1,172	12	8 0 2
		5 0 2			5 5 0
1,622	20	3 1 3	1,160	11	4 4 3
		5 1 2			0 6 1
1,607	26	2 4 1			5 1 4
		3 3 2			8 1 2
1,596	7	2 2 3			

Pour déterminer la position des atomes dans la maille nous avons projeté la fonction de PATTERSON selon les trois axes à partir des taches relevées sur les rétigrammes.

Sur ces projections les coordonnées des atomes d'étain sont déterminées sans équivoque. Nous pouvons dès lors effectuer un premier calcul des facteurs de structure tenant uniquement compte de l'étain et utiliser ensuite la méthode de l'atome lourd. Cette méthode est basée sur la remarque que l'étain en raison de son numéro atomique élevé apporte une contribution prépondérante aux facteurs de structure  $F_c(hkl)$ , il impose son signe à la majeure partie de ceux-ci.

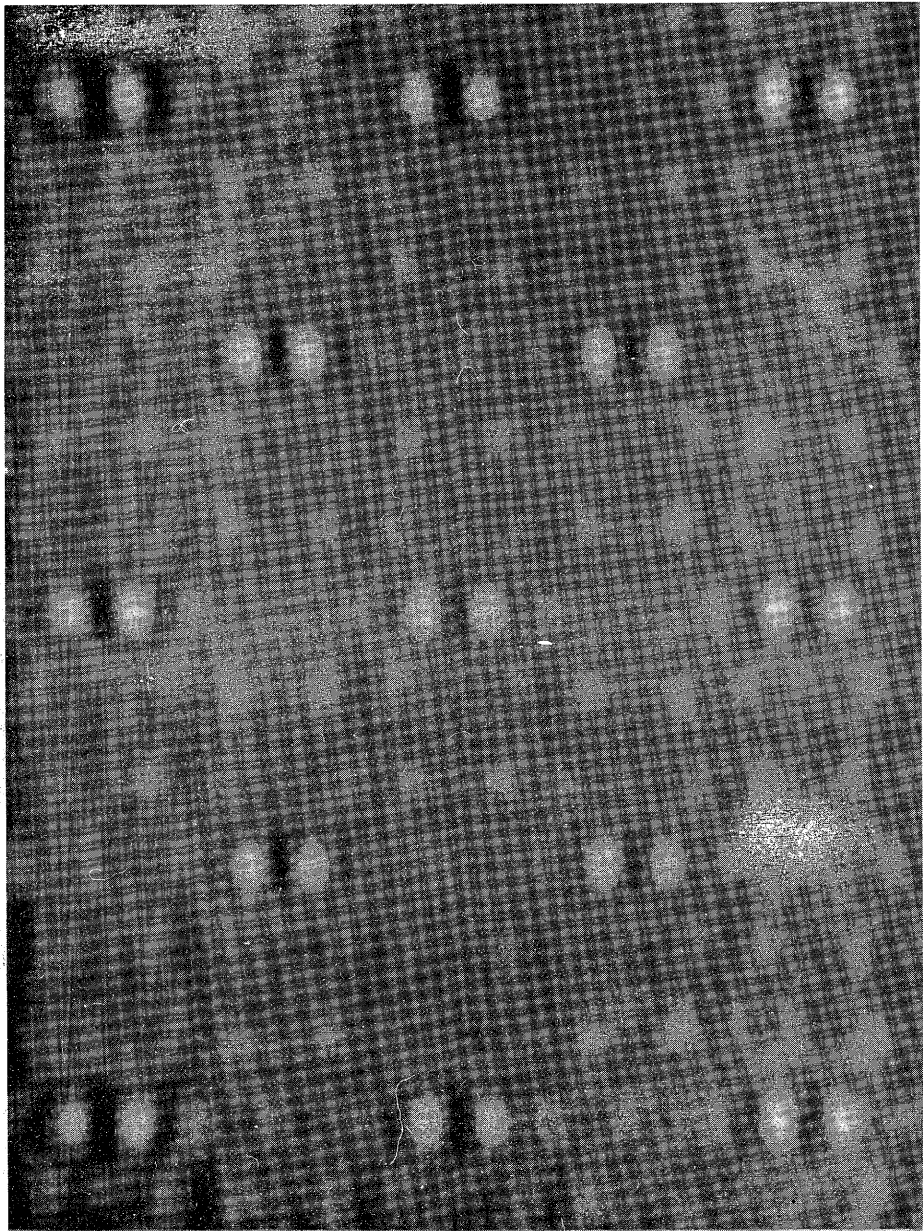
Nous avons déterminé au photosommateur de VON ELLER la transformée de FOURIER des facteurs de structure observés  $F_o(hk0)$ . Nous obtenons ainsi la projection de la densité électronique sur le plan  $(hk0)$ . Sur le cliché obtenu les positions des atomes d'étain sont très nettes, celles des atomes de potassium et surtout celles des atomes d'oxygène sont moins apparentes (fig. 5). Nous avons également effectué une projection de la densité électronique selon le plan  $(h0l)$ . Nous avons relevé les coordonnées des différents atomes sur ces projections.

La qualité médiocre des rétigrammes obtenus n'a pas permis une mesure précise des intensités des taches, excluant ainsi une détermination parfaitement rigoureuse des coordonnées atomiques par des méthodes de raffinement. Après plusieurs cycles de calcul effectués au moyen d'un ordinateur IBM 1620 le coefficient de reliabilité

$R = \frac{\sum |kF_o| - \sum |F_c|}{\sum |F_c|}$  est de 0,38 pour les 113 taches visibles dans les trois plans équatoriaux.

Les positions atomiques obtenues sont les suivantes :

	Position	x	y	z
Sn	4c	1/4	0,343	0,250
K	8d	0,41	0,63	0,77
O <sub>1</sub>	4c	1/4	0,54	0,53
O <sub>2</sub>	8d	0,37	0,37	0,01



**Fig. 5**

La figure 6 représente la projection de la maille selon le plan (h k 0).

Chaque atome d'étain est presque au centre d'un octaèdre déformé dont les sommets sont constitués par des atomes d'oxygène. Ces octaèdres ont une face commune. Ils constituent des files parallèles à l'axe c. Le fait que l'étain soit plus proche de trois oxygènes que des trois autres explique que la distance Sn - Sn soit relativement grande au sein d'une même file. Les files d'octaèdres sont reliées entre elles par l'intermédiaire des atomes de potassium qui assurent la cohésion de l'ensemble. Chaque atome de potassium a pour voisins immédiats trois atomes d'oxygène, deux appartenant à une file et le troisième à une autre. Chaque atome d'oxygène a ainsi pour voisins deux atomes d'étain et deux atomes de potassium.

Les distances interatomiques, déterminées en Å, sont les suivantes :

Sn	{	2 O <sub>2</sub>	1,86	K	{	O <sub>1</sub>	2,24
		O <sub>1</sub>	2,13			O <sub>2</sub>	2,34
		2 O' <sub>2</sub>	2,45			O'' <sub>2</sub>	2,59
		O' <sub>1</sub>	3,00				
O <sub>1</sub>	{	Sn	2,13	Sn - Sn'			3,15
		Sn'	3,00	K - K''			3,33
		2 K	2,24	O <sub>2</sub> - O'''			2,46
				O <sub>1</sub> - O' <sub>2</sub>			3,16
O <sub>2</sub>	{	Sn	1,86				
		Sn''	2,45				
		K	2,34				
		K'	2,59				

LANG a déterminé la structure des stannates de lithium et de sodium, isotopes l'un de l'autre, par similitude avec des silicates : glimmer, talc et muscovite (10).

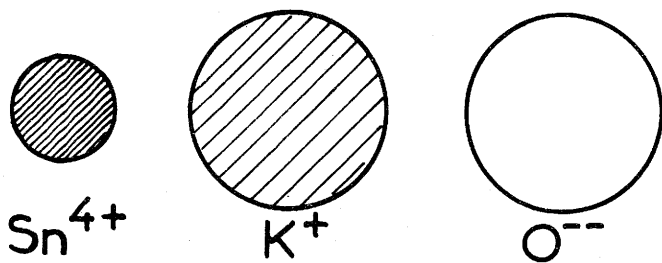
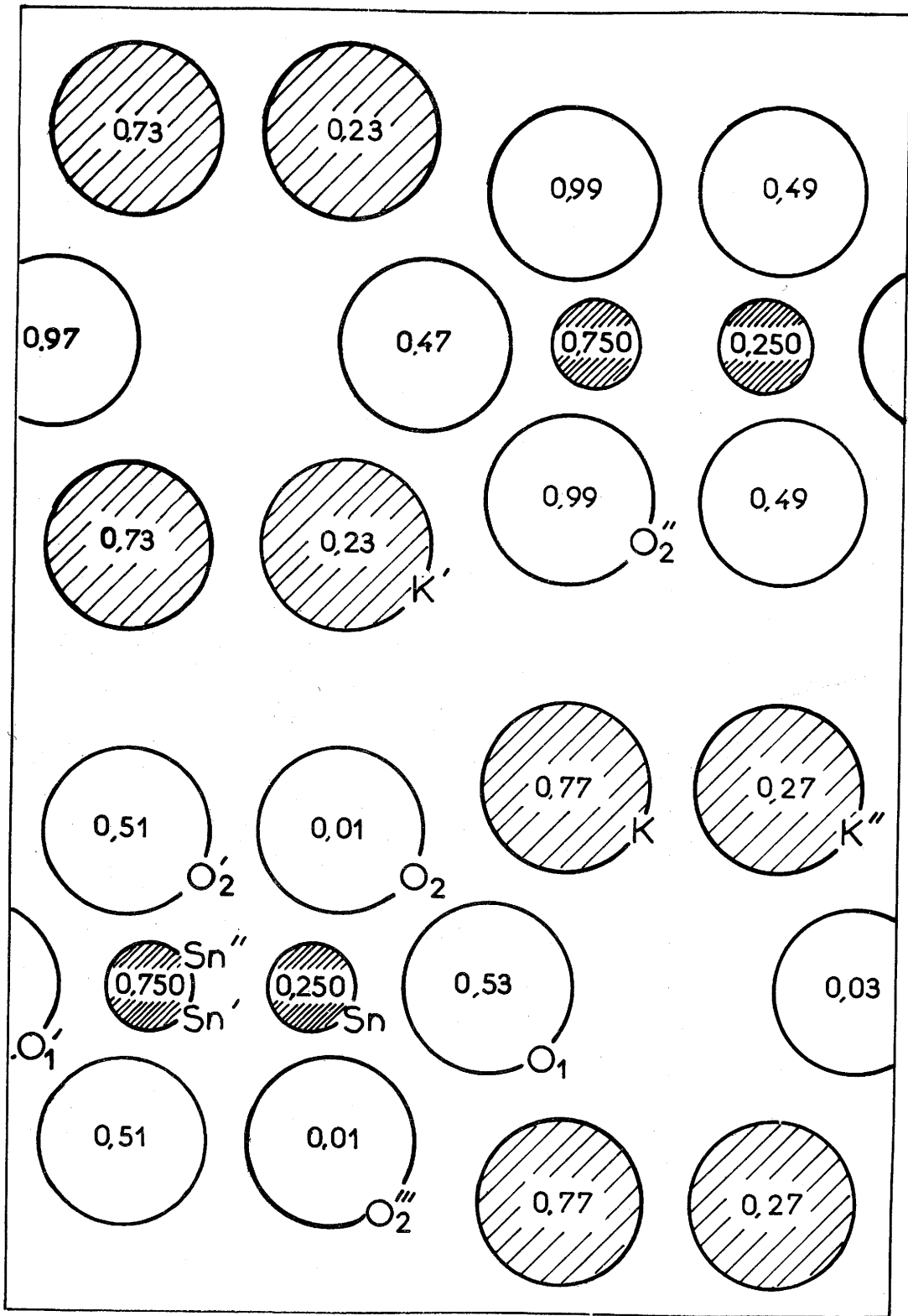


Fig. 6

Le réseau de  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  comporte des couches compactes d'oxygène alternant avec des couches métalliques. Ces dernières sont constituées tout à tour d'atomes d'alcalin seul et d'atomes d'alcalin et d'étain dans la proportion d'un à deux. L'étain et le lithium ou le sodium occupent dans la maille de ces composés des positions équivalentes.  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  présente également une alternance de couches d'atomes d'oxygène et d'atomes métalliques. Mais d'une part le réseau d'oxygène n'est pas compact et d'autre part toutes les couches métalliques ont même composition.

Le fait que  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  présente un autre type de structure que  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  s'explique par la forte différence des rayons ioniques de l'étain et du potassium qui ne peuvent donc avoir le même environnement. Pour l'étain et les divers éléments alcalins considérés, les rapports des rayons ioniques sont en effet respectivement :

$$\frac{r \text{Li}^+}{r \text{Sn}^{4+}} = 0,96 \quad , \quad \frac{r \text{Na}^+}{r \text{Sn}^{4+}} = 1,37 \quad , \quad \frac{r \text{K}^+}{r \text{Sn}^{4+}} = 1,87$$

### - III - LE TRISTANNATE $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$

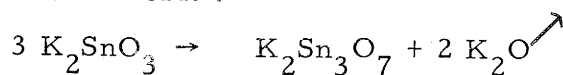
#### 1°) - Préparation :

Les méthodes de préparation du tristannate sont analogues à celles du métastannate, si on fait exception de la préparation par déshydratation.

#### a) Dégradation thermique du métastannate :

Le métastannate est stable thermiquement jusqu'à  $830^\circ\text{C}$ . Au delà de cette température, il perd lentement  $\text{K}_2\text{O}$  pour donner naissance à une phase nouvelle. Celle-ci s'obtient pure par chauffage jusqu'à poids constant entre  $830$  et  $900^\circ\text{C}$ . Elle n'est pas soluble dans l'eau, mais se dissout dans l'acide chlorhydrique. L'analyse montre qu'elle répond à la formule  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$ .

La réaction s'écrit :



	% théor.	% exp.
K	14,31	14,1
Sn	65,19	65,0
O	20,50	20,9
Rapport atomique K/Sn	0,666	0,66

$\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$  s'obtient ainsi à partir de 2 g  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  après 1 h de chauffe à 1 400°C, 17 h à 1 340°C ou 500 h à 850°C. Il se présente sous forme d'une masse blanche recouverte de petits cristaux très fins qui lui donnent un aspect velouté. C'est le lent départ de  $\text{K}_2\text{O}$  qui favorise la croissance de ces cristaux. Leur longueur peut atteindre 5 à 6 mm, mais les deux autres dimensions n'excèdent pas quelques centièmes de mm. La microphotographie donne une idée de la finesse de ces cristaux (fig. 7).

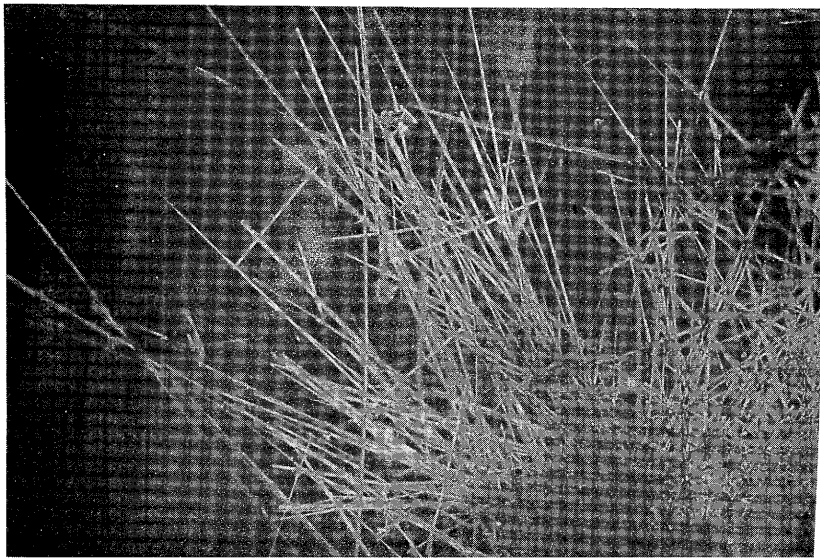
b) Action sur l'oxyde stannique du nitrate ou du carbonate de potassium et de la potasse :

Il est aisé de préparer des quantités importantes de tri-stannate par action du nitrate de potassium sur l'oxyde stannique. La réaction débute à 800°C. Pour 16 g  $\text{SnO}_2$  elle est totale après deux heures de chauffe à 1 000°C, le mélange initial comportant un excès de  $\text{KNO}_3$  de 5 % par rapport aux proportions stoechiométriques.

L'action sur  $\text{SnO}_2$  du carbonate de potassium en léger excès à 1 050°C ou de la potasse à 600°C conduit également à  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$ , mais il est difficile par ces méthodes d'obtenir un produit pur.

$\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$  se présente après broyage sous forme d'une poudre blanche hygroscopique. Les cristaux ne sont que peu sensibles par





1 mm

Fig. 7

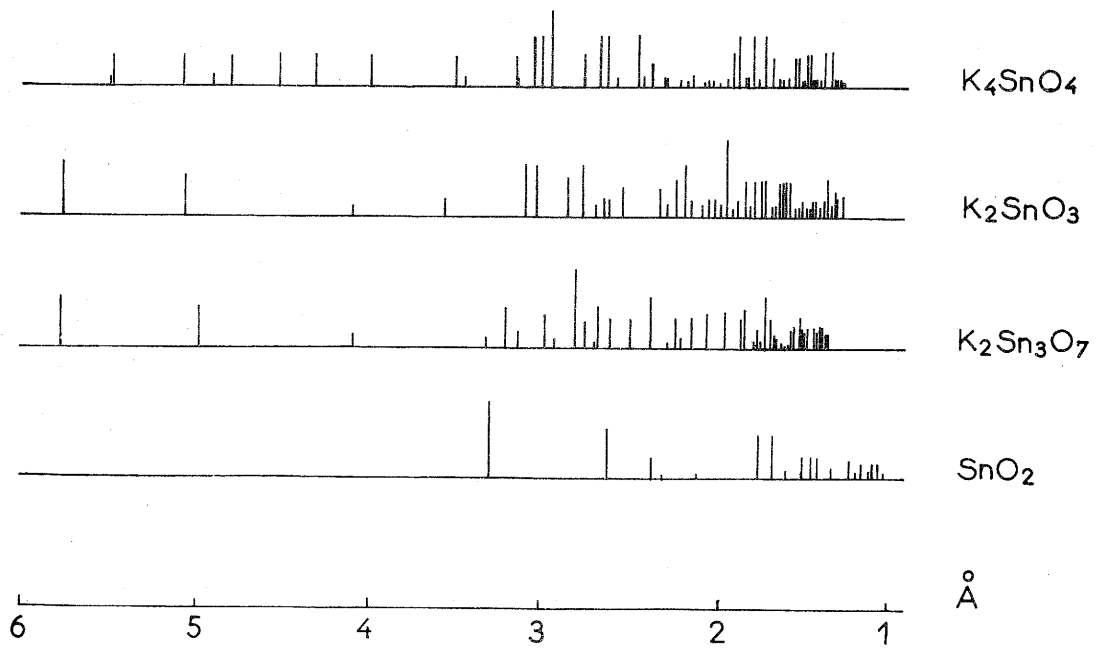


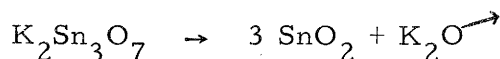
Fig. 8

contre à l'humidité atmosphérique ; il n'est pas nécessaire de les manipuler en boîte sèche pour les introduire dans un tube en verre de LINDEMANN en vue de l'étude cristallographique.

2°) - Stabilité thermique :

$K_2Sn_3O_7$  est relativement stable à la chaleur. Sa dissociation en  $SnO_2$  et  $K_2O$  n'apparaît qu'au delà de  $900^\circ C$  ; à cette température, 12 heures de chauffe ne lui font perdre qu'1 % de  $K_2O$  combiné.

En traitant  $K_2Sn_3O_7$  pendant 17 h à  $1400^\circ C$ , on obtient des cristaux de  $SnO_2$  de petite taille. La réaction s'écrit :



3°) - Etude cristallographique :

Les diagrammes de LAUE effectués par transmission ont montré que  $K_2Sn_3O_7$  cristallise dans le système orthorhombique.

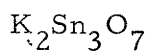
Des diagrammes de cristal tournant ont été effectués suivant les trois axes cristallographiques. Des diagrammes de cristal oscillant ont permis d'obtenir avec une bonne précision les paramètres de la maille élémentaire:

$$\begin{aligned} a &= 16,807 \pm 0,009 \text{ \AA} \\ b &= 12,751 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 3,138 \pm 0,002 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse spécifique déterminée au pycnomètre est  $\rho = 5,35 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ . Elle implique quatre motifs  $K_2Sn_3O_7$  par maille ( $\rho$  théor. =  $5,39 \text{ g/cm}^3$ ).

La qualité médiocre des monocristaux isolés n'a pas permis jusqu'ici d'étude au rétigraphe. Le spectre DEBYE-SCHERRER a été indexé (tableau 5).

TABLEAU 5



$d \text{ \AA}$	I/I <sub>0</sub>	h k l	$d \text{ \AA}$	I/I <sub>0</sub>	h k l
9,82	39	1 1 0	1,720	40	2 6 1
6,25	35	0 2 0	1,694	14	6 6 0
5,83	87	1 2 0	1,676	11	3 6 1
5,01	71	2 2 0			4 7 0
4,14	13	0 3 0	1,654	6	7 4 1
		1 3 0			10 1 0
		3 2 0	1,625	3	4 6 1
		4 0 0			10 2 0
3,35	16	3 3 0	1,606	5	9 0 1
		5 0 0	1,587	21	1 8 0
3,23	62	0 4 0	1,564	26	0 0 2
3,15	19	1 4 0			1 0 2
3,09	45	1 0 1			1 7 1
3,02	6	0 1 1			2 8 0
		1 1 1			10 3 0
2,944	100	2 0 1	1,552	31	0 1 2
		2 4 0			1 1 2
		5 2 0			5 6 1
2,848	29	2 1 1			9 2 1
2,775	8	1 2 1	1,518	24	0 2 2
		3 4 0			1 2 2
2,716	61	6 1 0			3 7 1
2,696	28	2 2 1			11 1 0
		3 1 1	1,496	19	2 2 2
2,610	27	6 2 0			8 6 0
		5 3 0	1,482	25	10 0 1
2,501	81	1 3 1	1,466	24	1 3 2
		4 0 1			3 2 2
		3 2 1			4 0 2
2,399	3	7 0 0	1,439	14	5 3 0
2,290	32	3 3 1			8 5 1
		5 0 1			11 3 0
2,241	8	0 4 1	1,424	19	5 7 1
2,202	30	1 4 1	1,409	20	0 4 2
		4 5 0	1,398	33	2 8 1
2,149	37	2 4 1			2 9 0
		4 3 1			10 3 1
		5 2 1			

d Å	I/I <sub>o</sub>	h k l	d Å	I/I <sub>o</sub>	h k l
2,065	34	2 6 0 } 6 1 1 }	1,386	14	2 4 2 } 5 2 2 }
1,959	23	1 5 1			6 8 0 }
1,874	44	6 3 1	1,367	13	3 4 2 }
1,845	7	7 2 1 } 9 1 0 }			6 0 2 }
1,783	14	2 7 0			11 1 1 }
1,762	9	0 6 1	1,361	16	12 2 0 }
1,739	77	3 7 0 } 6 4 1 } 7 3 1 }			6 1 2 }

- IV - COMPARAISON DES DIVERS MODES DE PREPARATION DES STANNATES ANHYDRES DE POTASSIUM.

Nous avons vu que l'action du nitrate de potassium sur l'oxyde stannique conduit suivant les proportions de départ, la température et le temps de réaction à  $K_4SnO_4$ ,  $K_2SnO_3$ ,  $K_2Sn_3O_7$ ,  $SnO_2$  ou encore au mélange de deux phases adjacentes. Par contre, le composé le plus basique accessible par action du carbonate de potassium ou de la potasse sur  $SnO_2$  est le métastannate  $K_2SnO_3$ , celui-ci s'obtient également par déshydratation de  $K_2Sn(OH)_6$ . La possibilité de préparer la phase la plus riche en  $K_2O$  par action de  $KNO_3$  résulte de ce que les vapeurs nitreuses formées ont un caractère moins acide que  $CO_2$  ou  $H_2O$  libérés à partir de  $K_2CO_3$  ou  $KOH$ . La présence de  $CO_2$  ou  $H_2O$  semble entraver, ainsi qu'on pouvait le prévoir, la formation d'un composé particulièrement basique.

Le tableau ci-après décrit la succession des phases obtenues lors de la dégradation de  $K_4SnO_4$  suivant le domaine de température considéré ; la figure 8 permet de comparer leurs spectres DEBYE-SCHERRER.

650° < t < 830°	$K_4SnO_4 \longrightarrow K_2SnO_3$
830° < t < 900°	$K_4SnO_4 \longrightarrow K_2SnO_3 \longrightarrow K_2Sn_3O_7$
900° < t	$K_4SnO_4 \longrightarrow K_2SnO_3 \longrightarrow K_2Sn_3O_7 \longrightarrow SnO_2$

- V - ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE SUR  
LES STANNATES DE POTASSIUM.

KOHLMULLER signale que  $CO_2$  réagit brutalement avec  $K_2O$  à 70°C pour donner du carbonate de potassium (24). Il était intéressant d'étudier l'action de l'anhydride carbonique sur les stannates obtenus.

1°) - Appareillage utilisé :

Pour effectuer cette étude nous avons employé une thermobalance de CHENEVARD de marque ADAMEL (type : A). Le produit est placé dans un creuset d'alumine reposant sur une hampe solidaire du fléau de la balance.

La manipulation est effectuée sous faible débit d'anhydride carbonique soigneusement desséché, l'air contenu dans l'enceinte ayant été chassé par établissement préalable du vide.

Les thermolyses ont été effectuées à température linéairement croissante, la vitesse de chauffe étant comprise entre 10° et 50°/heure. Les résultats ont été confirmés par études isothermes.

2°) - Résultats obtenus :

La figure 9 représente la courbe thermogravimétrique obtenue par action de l'anhydride carbonique sur l'orthostannate  $K_4SnO_4$  pour une vitesse de chauffe de 40°/heure et un débit gazeux de 5 litres/heure environ. Deux paliers apparaissent, le premier entre 320° et

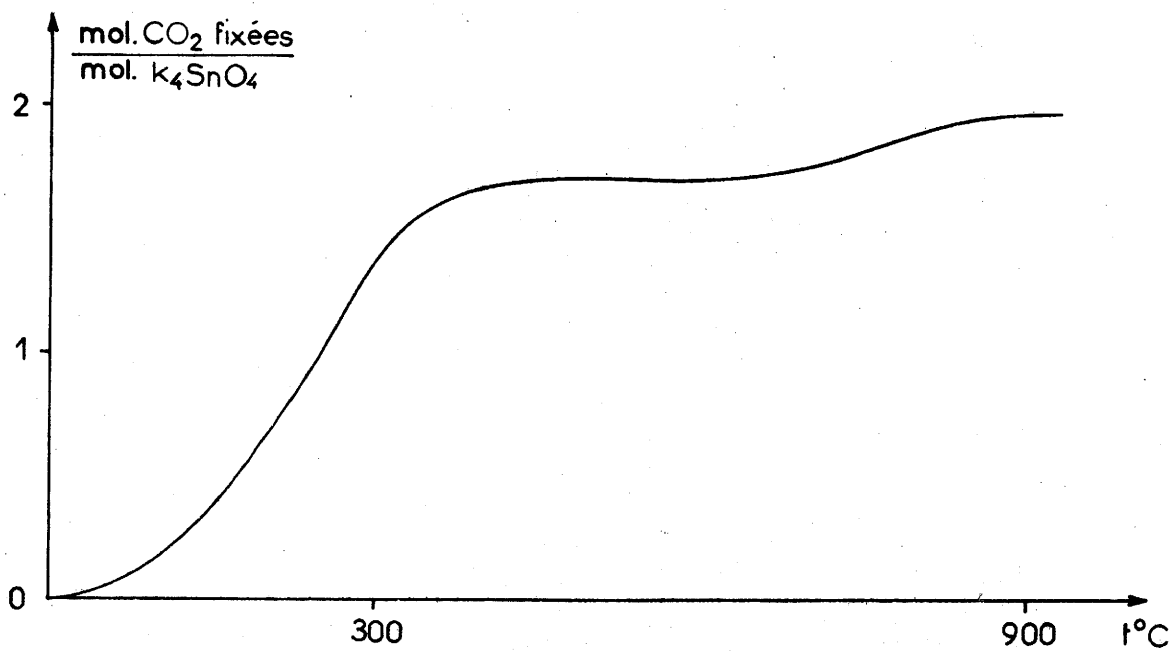


Fig. 9

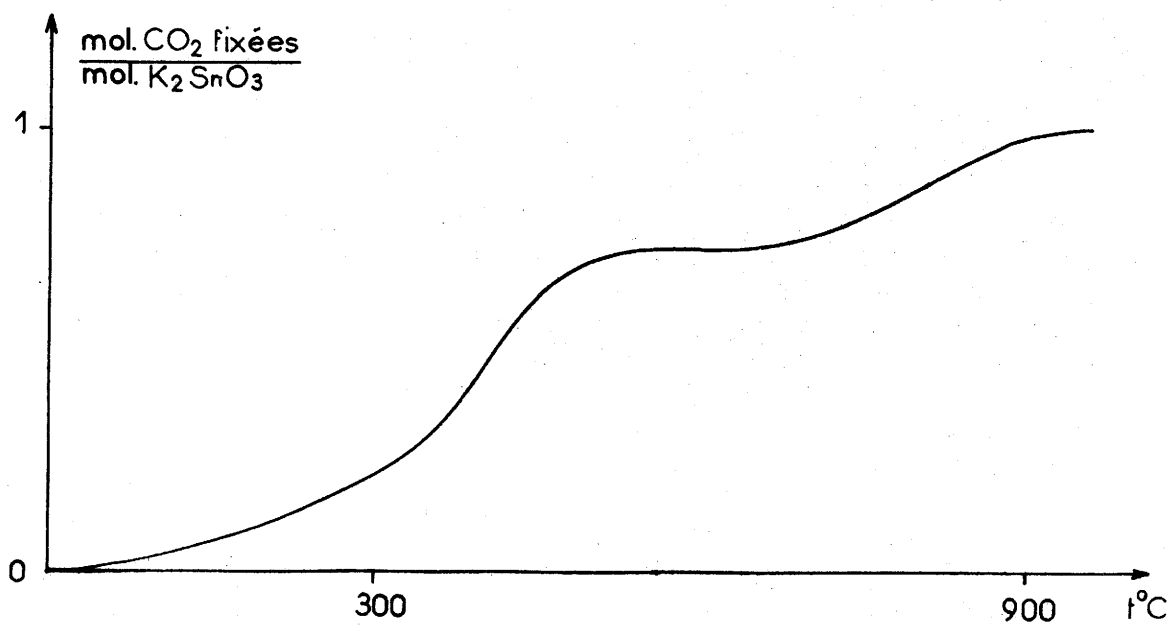
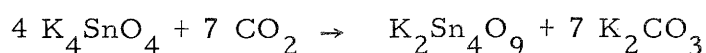


Fig. 10

660°C, le second au-delà de 900°C. Ce dernier correspond à une substitution totale de CO<sub>2</sub> à SnO<sub>2</sub> dans le composé de départ. La position relative du premier palier met en évidence la formation intermédiaire d'un tétrastannate K<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>O<sub>9</sub> stable jusqu'à 660°C sous pression de CO<sub>2</sub> d'une atmosphère.

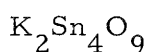
La réaction s'écrit :



Le tétrastannate K<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>O<sub>9</sub> est un produit blanc hygroscopique. Il n'a pas été possible de le séparer du carbonate de potassium formé simultanément.

Nous avons pu toutefois le caractériser à l'aide du spectre de diffraction X du mélange, spectre dans lequel les raies de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> n'apparaissent que très faiblement. Cette propriété s'explique par l'importance du facteur atomique de diffusion de l'étain par rapport à celui du potassium (tableau 6).

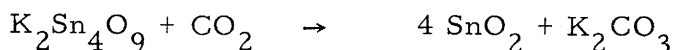
TABLEAU 6



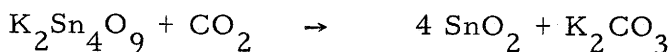
d Å	I	d Å	I	d Å	I
7,10	m	2,738	TF	* 2,089	tf
5,13	f	* 2,629	f	2,020	tf
3,82	tf	2,545	tf	1,908	tf
3,58	m	2,479	tf	1,875	tf
3,46	m	2,330	m	1,846	f
3,31	f	2,300	m	1,798	tf
3,00	F	2,265	f	1,773	tf
2,905	m	2,223	f	1,731	tf
* 2,837	tf	2,179	m	1,709	tf
2,775	TF	2,126	tf	1,691	tf

\* Ces valeurs de d peuvent être considérées comme appartenant à K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Au-delà de 660°C le tétrastannate fixe CO<sub>2</sub> avec formation d'oxyde stannique et de carbonate de potassium.



Sous courant d'anhydride carbonique le métastannate de potassium a un comportement analogue à celui de l'orthostannate. Il conduit successivement au tétrastannate stable jusqu'à 660°C et à l'oxyde stannique. La figure 10 représente la courbe obtenue pour une vitesse de chauffe de 40 degrés/heure et un débit gazeux de 5 litres/heure environ. Les réactions s'écrivent :



Le tristannate K<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ne réagit avec l'anhydride carbonique qu'au-delà de 890°C, mais la formation d'une couche de carbonate fondu empêche la diffusion de CO<sub>2</sub> et inhibe alors la réaction qui ne conduit que très lentement à SnO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3°) - Remarque :

Sur aucune des courbes thermogravimétriques obtenues nous n'avons observé d'accident à 70°C, température à laquelle K<sub>2</sub>O réagit brutalement avec CO<sub>2</sub>. Nous en concluons à l'absence de K<sub>2</sub>O libre dans les produits de départ.

La quantité d'anhydride carbonique fixé, déterminée par la position du dernier palier et par la pesée du creuset avant et après réaction, confirme la formule du composé de départ.

L'étude du système Sn IV - O - K montre l'existence de quatre phases inédites : K<sub>4</sub>SnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Les trois premières ont été isolées.

Deux nouveaux hydrates du métastannate ont également



été mis en évidence :  $K_2SnO_3$ ,  $H_2O$  et  $3 K_2SnO_3$ ,  $2 H_2O$ .

Une étude publiée récemment en collaboration avec Cl. FOUASSIER montre l'analogie du système plomb IV - oxygène-potassium (8) avec le système étain IV - oxygène - potassium : les phases  $K_2PbO_3$  et  $K_2Pb_3O_7$  obtenues sont isotypes de leurs homologues stanniques.

## - CHAPITRE II -

LE SYSTEME ZIRCONIUM-OXYGENE-POTASSIUM

Selon les indications d'OUVRARD et celles de VENABLE et CLARKE, la zircone ne serait que partiellement attaquée par la potasse ; le carbonate de potassium serait sans action (25) (15). Ces auteurs, qui n'ont pu isoler leurs produits de réaction, les considéraient comme des polyzirconates auxquels ils attribuaient les formules  $K_2Zr_3O_7$ ,  $K_2Zr_4O_9$ ,  $K_2Zr_5O_{11}$ .

Dans un travail récent, LEHMANN et ERZBERGER, faisant réagir la potasse sur la zircone dans le rapport moléculaire initial  $KOH/ZrO_2 = 1,5$  à  $800^\circ C$  pendant une heure, annoncent la formation d'un dizirconate qu'ils dénomment  $(K_2Zr_2O_5)_I$  (16). Ces auteurs admettent en avoir obtenu deux variétés allotropiques : l'une  $(K_2Zr_2O_5)_{II}$  par voie sèche pour un rapport initial  $KOH/ZrO_2$  supérieur à 2,25, l'autre  $(K_2Zr_2O_5)_{III}$  par hydrolyse partielle de  $(K_2Zr_2O_5)_{II}$  suivie d'une pyrolyse à  $650^\circ C$ . LEHMANN et ERZBERGER indiquent en outre que l'action du carbonate de potassium sur la zircone à  $1100^\circ C$  conduit à  $K_2Zr_2O_5$ , sans préciser la variété obtenue. Ils ne donnent pas le dépouillement de leurs diagrammes DEBYE-SCHERRER mais se limitent à un tableau à partir duquel nous avons calculé les distances réticulaires (tableau 7, fig. 11).

La principale difficulté rencontrée dans la préparation des zirconates de potassium est le manque de stabilité thermique des composés obtenus. La zircone ayant un caractère nettement plus basique que l'oxyde stannique, les zirconates sont plus dissociables encore que les stannates. Au-delà de  $720^\circ C$  tous les composés du système Zr-O-K se dégradent. Pour chacun d'entre eux il a fallu déterminer les conditions optima d'élaboration (température, composition du mélange initial, temps de réaction) par tâtonnements successifs, la phase obte-

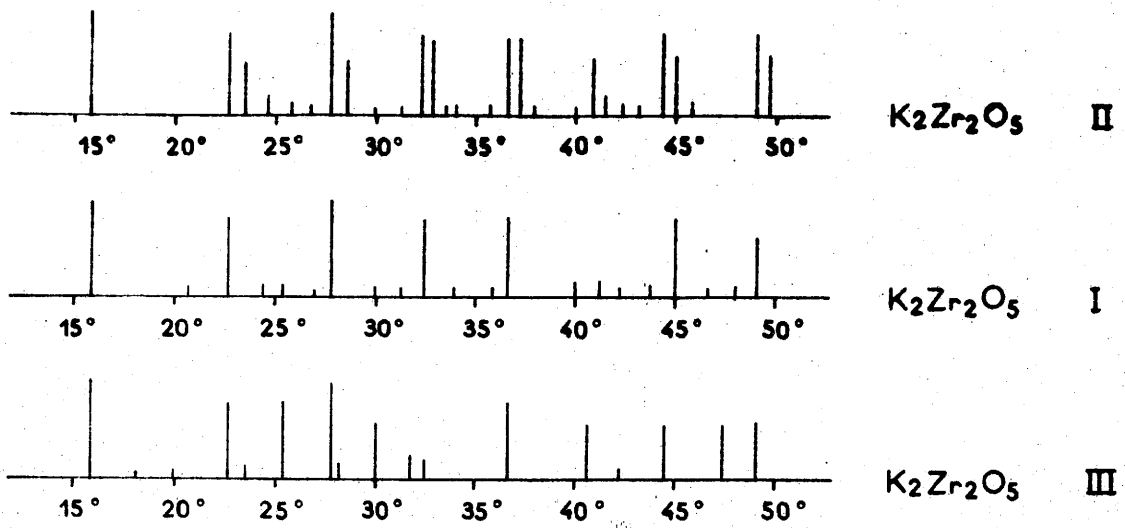


Fig. 11

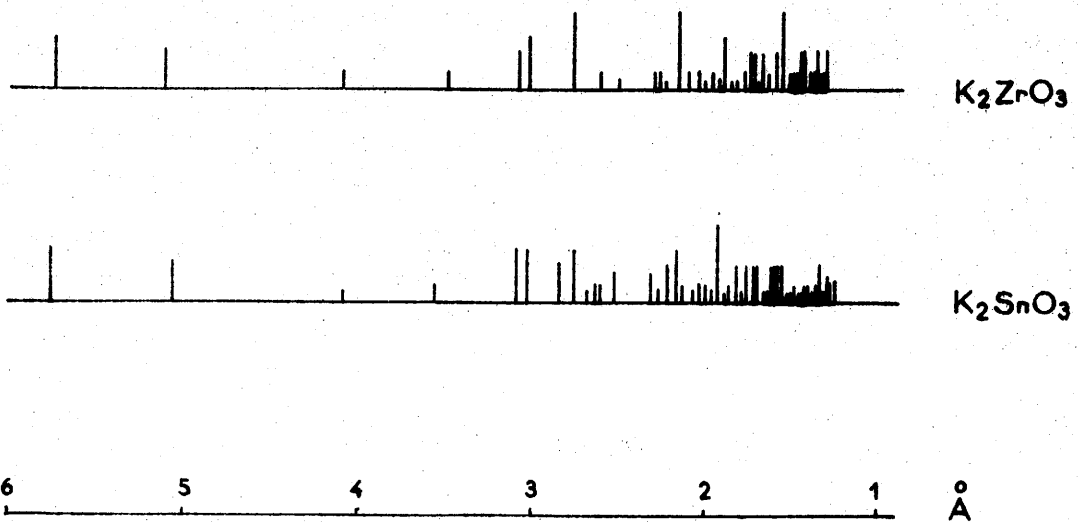


Fig. 12

TABLEAU 7

$(K_2Zr_2O_5)_I$		$(K_2Zr_2O_5)_{II}$		$(K_2Zr_2O_5)_{III}$	
d Å	I	d Å	I	d Å	I
2,81	TF	2,81	TF	2,81	TF
2,21	tf	2,01	F	2,54	tf
2,01	F	1,93	m	2,25	tf
1,87	tf	1,84	f	2,00	F
1,81	tf	1,78	tff	1,92	f
1,80	tf	1,71	tf	1,80	F
1,65	TF	1,65	TF	1,661	TF
1,54	tff	1,62	m	1,64	f
1,48	tf	1,55	tf	1,54	m
1,430	F	1,48	tf	1,46	f
1,373	f	1,44	F	1,430	f
1,312	f	1,416	F	1,287	F
1,283	F	1,401	tf	1,181	m
1,198	f	1,380	tf	1,140	tf
1,172	f	1,322	tf	1,097	m
1,144	tf	1,293	F	1,042	m
1,110	tf	1,270	F	1,019	m
1,087	F	1,224	tf		
1,058	tf	1,198	tf		
1,032	tf	1,178	F		
1,017	m	1,165	f		
		1,144	tf		
		1,125	tf		
		1,091	F		
		1,087	m		
		1,072	tf		
		1,019	F		
		1,010	m		

nue se décomposant dès qu'elle a été préparée, avec départ de  $K_2O$  et formation soit d'un zirconate moins basique, soit de zircone.

Nous nous sommes efforcés de tirer parti de cette difficulté. Nous avons préparé dans un premier temps le composé le plus riche en  $K_2O$ , puis nous avons étudié systématiquement sa dégradation thermique à diverses températures. Nous avons vérifié ensuite qu'il était possible de préparer directement les diverses phases précédemment mises en évidence.

Nous avons isolé ainsi trois composés :

- le métazirconate  $K_2ZrO_3$
- le dizirconate  $K_2Zr_2O_5$  susceptible d'exister sous deux formes allotropiques l'une d'entre elles seulement coïncidant avec l'une des variétés signalées par LEHMANN et ERZBERGER.

- le trizirconate  $K_2Zr_3O_7$ .

L'appareillage et les techniques utilisées ont été décrits au chapitre précédent.

## - I - LE METAZIRCONATE DE POTASSIUM

### 1°) - Préparation :

Nous avons vu que l'orthostannate de potassium  $K_4SnO_4$  s'obtenait par action du nitrate de potassium sur l'oxyde stannique, la potasse ou le carbonate ne permettant d'atteindre que le métastannate  $K_2SnO_3$ . Il était donc logique, pour préparer le composé le plus basique du système Zr-O-K de recourir au nitrate.

Sous courant d'azote sec, l'action du nitrate de potassium sur la zircone débute dès  $800^\circ C$  ; la réaction devient très rapide au-delà de  $950^\circ C$ . Le mélange initial comporte un excès de  $KNO_3$  d'au moins 50 % par rapport aux proportions stoechiométriques. Le mélange réactionnel était pyrolysé jusqu'à disparition, vérifiée analytiquement, de toutes traces de composés nitrés.

Les pyrolysats étaient soumis à l'analyse chimique. Après dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, le zirconium était précipité par l'ammoniaque et calciné à l'état de  $ZrO_2$ . Le potassium était dosé volumétriquement après hydrolyse totale du produit par l'eau à ébullition.

Le rapport moléculaire  $K_2O/ZrO_2$  a été déterminé ainsi pour une série d'expériences effectuées entre  $950^\circ$  et  $1100^\circ C$ , sa valeur maximum était égale à 1.

Le temps de réaction était de 2 heures à  $950^\circ C$ , de 30 minutes à  $1100^\circ C$ , pour 5 g de zircone et un excès de nitrate de 50 %.

Le spectre DEBYE-SCHERRER caractérise une phase unique de formule  $K_2ZrO_3$  (tableau 8). Nous avons vérifié qu'il n'était pas possible de préparer de composé plus basique même en opérant avec un très grand excès de nitrate.

$K_2ZrO_3$  est hygroscopique, l'eau l'hydrolyse totalement à  $100^\circ C$ . Il présente l'aspect d'une poudre blanche, parfois légèrement colorée en raison de la présence de très faibles traces de peroxydes alcalins.

## 2°) - Etude cristallographique :

L'obtention d'une phase unique de composition  $K_2ZrO_3$  est confirmée par l'analogie du spectre de poudre obtenu avec celui de  $K_2SnO_3$  (fig. 12). Nous avons vérifié que  $K_2ZrO_3$  et  $K_2SnO_3$  étaient susceptibles de former des solutions solides en toutes proportions. Ils sont donc isomorphes.

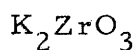
Nous avons précédemment déterminé les paramètres de  $K_2SnO_3$  et indexé son spectre de poudre. L'isomorphie des deux phases nous a permis d'affirmer que  $K_2ZrO_3$  appartenait au système orthorhombique et de calculer ses paramètres.

$$\begin{aligned}
 a &= 10,32 \pm 0,05 \text{ \AA} \\
 b &= 6,97 \pm 0,01 \text{ \AA} \\
 c &= 5,70 \pm 0,01 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Les paramètres  $a$  et  $c$  sont pratiquement égaux à ceux du métastannate ( $a = 10,309 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,72 \text{ \AA}$ ), le paramètre  $b$  est par contre nettement plus faible que celui de  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  ( $b = 7,106 \text{ \AA}$ ).

Le spectre de poudre a été indexé.

TABLEAU 8



d. obs.	I/I <sub>0</sub>	d. calc.	h k l	d. obs.	I/I <sub>0</sub>	d. calc.	h k l
5,71	94	5,78	1 1 0	1,500	100	1,503	3 2 3
5,13	24	5,17	2 0 0			1,500	3 4 1
4,09	14	{ 4,06	1 1 1			1,497	4 1 3
		{ 4,15	2 1 0	1,453	22	1,457	1 3 3
3,45	16	3,48	0 2 0			1,446	7 1 0
3,081	49	3,09	3 1 0	1,408	18	1,403	4 2 3
2,976	68	2,97	0 2 1			1,416	2 3 3
2,884	38	2,890	2 2 0			1,414	1 0 4
2,782	4	{ 2,752	1 0 2	1,385	5	1,385	1 1 4
		{ 2,858	1 2 1			1,385	6 3 1
2,732	81	2,719	3 1 1			1,384	6 3 0
2,590	9	{ 2,578	2 2 1	1,373	19	1,373	3 1 3
		{ 2,588	4 0 0	1,349	7	1,330	2 1 4
2,529	11	{ 2,559	1 1 9	1,329	9	1,332	5 4 0
		{ 2,599	2 0 2	1,296	21	1,296	3 1 4
2,261	16	2,266	1 3 0			1,298	5 4 1
2,226	8	2,233	4 1 1	1,264	12	1,260	3 5 1
2,121	91	{ 2,119	2 3 0			1,272	8 1 0
		{ 2,106	1 3 1	1,252	13	1,252	0 5 2
2,053	11	{ 2,077	4 2 0	1,232	14	1,233	3 2 4
		{ 2,070	5 0 0			1,230	4 1 4
		{ 2,031	2 2 2	1,227	14	1,226	4 5 0
1,928	30	1,927	3 3 0			1,228	7 2 2
1,882	7	1,874	5 1 1	1,215	40	1,216	0 3 4
1,832	65	{ 1,836	0 1 3	1,205	3	1,207	5 4 2
		{ 1,826	3 3 1			1,207	1 3 4
1,742	19	1,742	0 4 0			1,204	3 4 3
1,733	19	{ 1,730	2 1 3	1,198	3	1,199	4 5 1
		{ 1,725	6 0 0			1,199	3 3 3
						1,198	6 4 1

d. obs.	I/I <sub>0</sub>	d. calc.	h k l	d. obs.	I/I <sub>0</sub>	d. calc.	h k l		
1,700	34	1,701	2 3 2	1,185	11	1,183	2 3 4		
		1,699	5 2 1			1,186	8 2 1		
1,675	4	1,670	0 2 3	1,161	15	1,161	0 6 0		
		1,679	4 2 2			1,161	8 1 2		
		1,676	5 0 2			1,141	11	1,143	7 3 2
		1,675	6 1 0			1,136	30	1,138	0 6 1
1,650	29	1,649	1 2 3	1,120	18	1,134	9 1 0		
		1,651	2 4 0			1,120	1 1 5		
1,614	12	1,607	6 1 1	1,078	11	1,119	6 3 3		
		1,621	3 1 3			1,079	1 2 5		
1,579	16	1,586	2 4 1						

Nous avons déterminé pycnométriquement la masse spécifique ( $\rho = 3,47 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ ). Elle implique quatre motifs par maille ( $\rho_x = 3,52 \text{ g/cm}^3$ ). Isomorphes,  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$  et  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  ont le même groupe d'espace :  $D_{2h}^{16}$ .

## - II - DEGRADATION THERMIQUE DU METAZIRCONATE

Le métazirconate de potassium n'est pas stable thermiquement. Il perd  $\text{K}_2\text{O}$  dès  $570^\circ\text{C}$ . En fait sa préparation au-delà de  $800^\circ\text{C}$  n'est possible que parce que la vitesse de réaction du nitrate de potassium avec la zircone est beaucoup plus grande que la vitesse de dissociation de  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$  dans nos conditions expérimentales.

Il est possible de suivre la dégradation thermique de  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$  sous courant d'azote de débit donné et à température déterminée, par mesure de la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps, si toutefois il ne se produit pas de phénomène d'enrobage. Les deux conditions suivantes doivent être remplies :

a) Il faut qu'à la température considérée et sous le courant d'azote imposé, la vitesse de volatilisation de  $\text{K}_2\text{O}$  soit supérieure à la vitesse de dissociation du zirconate qui lui donne nais-



sance.

b) Il est nécessaire également que la vitesse de dissociation du zirconate soit inférieure à la vitesse de diffusion de  $K_2O$  libre formé au sein du résidu solide.

La première condition était remplie dans le domaine de température envisagé, c'est-à-dire entre  $600^\circ$  et  $1100^\circ C$ . Il semble d'ailleurs que la vitesse de volatilisation de  $K_2O$  croisse plus rapidement que la vitesse de dissociation du zirconate par élévation de température.

Lorsque les quantités de produits utilisés étaient trop importantes, la seconde condition n'était vérifiée que pour des températures suffisamment élevées ( $t > 800^\circ C$ ). Nous avons constaté expérimentalement que la dégradation de  $K_2ZrO_3$  ne pouvait être valablement étudiée, à température inférieure à  $800^\circ C$ , que lorsque l'épaisseur de la couche initiale de  $K_2ZrO_3$  au sein de la nacelle était inférieure à 3 mm.

Pour effectuer une étude homogène de la dégradation thermique de  $K_2ZrO_3$  nous avons ainsi été conduits à opérer sur 500 mg de métazirconate, le débit d'azote étant fixé à 10 litres/heure. La figure 13 représente le réseau d'isothermes obtenues dans ces conditions.

La dégradation isotherme était suivie par pesées effectuées après des chauffes de durée croissante. Il a donc fallu utiliser une prise d'essai de métazirconate pour chaque mesure. Après chaque traitement thermique un spectre DEBYE-SCHERRER permettait de préciser la nature des phases présentes, l'analyse chimique vérifiait la composition globale du produit traité.

Le zirconium est dosé gravimétriquement sous forme de zircone. Le potassium est dosé volumétriquement après hydrolyse totale par l'eau à ébullition des produits de dégradation, tant que le rapport moléculaire  $K_2O/ZrO_2$  est supérieur à 0,50. Pour des rapports infé-

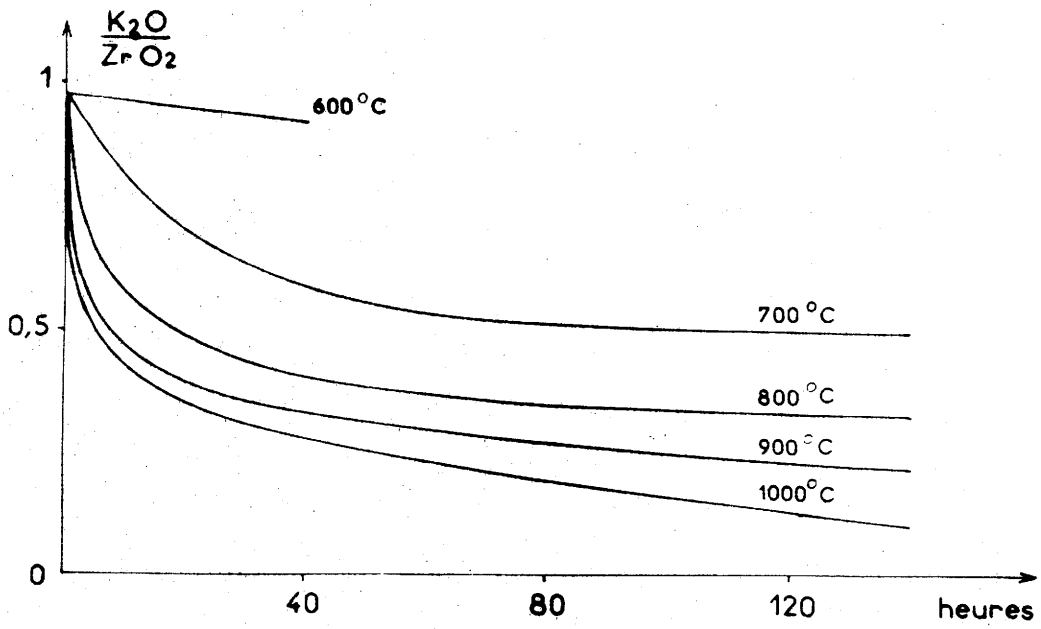


Fig. 13

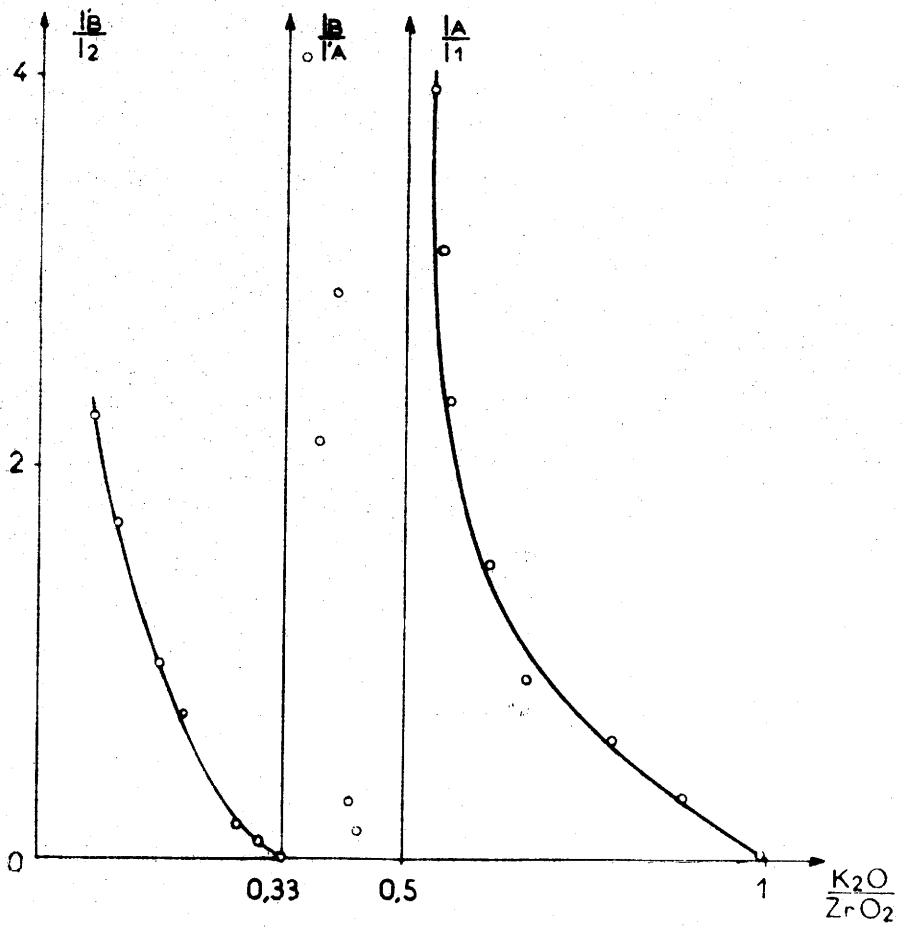


Fig. 14

rieurs à 0,50, l'hydrolyse n'est plus complète, le potassium est alors dosé par spectrométrie de flamme après attaque acide.

L'étude cristallographique a été effectuée au diffractomètre à compteur. Les échantillons sont préparés en boîte à gants, le produit étant soigneusement broyé et passé au tamis de 300. Une chambre de protection a été construite au laboratoire. Elle est munie d'une fenêtre de milar et s'ajuste sur le porte-échantillon du goniomètre. Il était ainsi possible, à l'aide d'une circulation d'azote de maintenir une atmosphère sèche et exempte d'anhydride carbonique autour de l'échantillon.

Pour des pyrolysats de même composition et obtenus à même température le mode de refroidissement, trempe ou recuit, ne modifie généralement pas la nature des phases obtenues. Nous verrons cependant que l'un des produits de dissociation du métazirconate est susceptible d'exister sous deux formes allotropiques mais que la vitesse de transformation de l'une de ces variétés en l'autre est particulièrement lente. Lors de l'étude représentée par la figure 13 les produits ont été trempés à l'air.

- Résultats obtenus :

Nous sommes amenés à distinguer deux cas selon que la dégradation thermique de  $K_2ZrO_3$  est effectuée à température inférieure ou supérieure à  $850^\circ C$ .

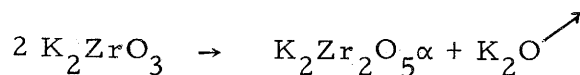
a) Dégradation à température inférieure à  $850^\circ C$  :

La dégradation thermique de  $K_2ZrO_3$  débute à  $570^\circ C$ . Lorsque la température reste comprise entre  $570^\circ$  et  $850^\circ C$  il apparaît une phase nouvelle, stable thermiquement jusqu'à  $720^\circ C$ . Il est donc possible de l'obtenir pure par pyrolyse de  $K_2ZrO_3$  jusqu'à poids constant entre  $570^\circ$  et  $720^\circ C$ . Effectuée sur 500 mg  $K_2ZrO_3$  la réaction exige pour être complète 110 h de chauffe à  $700^\circ C$ .

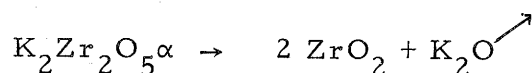
L'analyse chimique de la phase obtenue montre qu'elle répond à la formule  $K_2Zr_2O_5$ , nous l'appellerons  $K_2Zr_2O_5^\alpha$ .

	% théor.	% exp.
K	22,96	22,2
Zr	53,55	53,0
O	23,49	24,8
Rapport atomique K/Zr	1,000	0,98

La réaction de dissociation du métazirconate s'écrit alors :



Lorsque la température est comprise entre  $720^\circ$  et  $850^\circ C$ ,  $K_2Zr_2O_5^\alpha$  se dissocie à son tour pour donner de la zirconite monoclinique :



b) Dégradation à température supérieure à  $850^\circ C$  :

Le terme ultime de la dégradation de  $K_2ZrO_3$  est toujours la zirconite monoclinique. Nous avons montré, en collaboration avec J. LEROY, qu'il se formait deux phases intermédiaires au lieu d'une. Dans le cas précédent. Nous avons appelé A la première, B la seconde.

Une étude systématique par voie chimique et radiocristallographique a permis de les identifier : A est une seconde variété du zirconate ( $K_2Zr_2O_5^\beta$ ), B un trizirconate  $K_2Zr_3O_7$ .

L'étude a été effectuée pour une température déterminée par comparaison des spectres de diffraction X des produits de dégradation, comportant chacun deux phases au maximum. Nous avons choisi deux raies fortes appartenant chacune à une phase différente et n'ayant

pas de voisines immédiates. Nous avons déterminé la variation du rapport des intensités en fonction de la valeur de  $K_2O/ZrO_2$ .

Le tableau ci-dessous donne les distances réticulaires des raies de diffraction choisies et la désignation de leur intensité. Celle-ci était déterminée par mesure planimétrique de la surface des pics obtenus au diffractomètre à compteur.

Domaine biphasé	d Å	I
$K_2ZrO_3$	5,72	$I_1$
Phase A	6,67	$I_A$
Phase A	6,67	$I'_A$
Phase B	4,48	$I_B$
Phase B	4,48	$I'_B$
$ZrO_2$	3,18	$I_2$

Sur la figure 14 nous avons porté successivement en ordonnée les rapports d'intensité  $I_A/I_1$ ,  $I_B/I'_A$ ,  $I_2/I'_B$  relatifs aux phases adjacentes préparées à 1 000°C, et en abscisse les valeurs correspondantes de  $x = K_2O/ZrO_2$ .

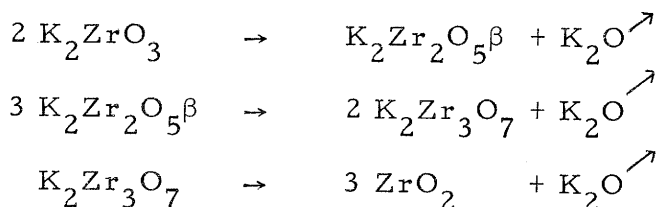
Le rapport  $I_A/I_1$  croît sans discontinuité de zéro à l'infini quand  $x$  varie de 1 à 0,50. Les compositions-limites du mélange métazirconate-phase A sont donc respectivement  $x = 1$  et  $x = 0,50$ . La phase A est une seconde variété de dizirconate :  $K_2Zr_2O_5^\beta$ .

Les compositions-limites du mélange des phases A et B sont  $x = 0,50$  et  $x = 0,33$ , mais les points représentant les rapports  $I_B/I'_A$  sont trop dispersés en raison du mauvais état de cristallisation des produits pour permettre valablement un tracé de courbe.

Le rapport  $I_2/I'_B$  croît régulièrement de zéro à l'infini

quand  $x$  varie de 0,33 à 0. Les compositions-limites du mélange phase B-zircone sont donc respectivement  $x = 0,33$  et  $x = 0$ . La phase B est un trizirconate  $K_2Zr_3O_7$ .

Au-delà de  $850^\circ C$  les réactions se formulent donc :



Le tableau ci-dessous résume la succession des phases obtenues par dégradation isotherme de  $K_2ZrO_3$ . La figure 15 permet de comparer leurs spectres DEBYE-SCHERRER.

$t < 570^\circ$	$K_2ZrO_3$
$570^\circ < t < 720^\circ$	$K_2ZrO_3 \rightarrow K_2Zr_2O_5^\alpha$
$720^\circ < t < 850^\circ$	$K_2ZrO_3 \rightarrow K_2Zr_2O_5^\alpha \rightarrow ZrO_2$
$850^\circ < t$	$K_2ZrO_3 \rightarrow K_2Zr_2O_5^\beta \rightarrow K_2Zr_3O_7 \rightarrow ZrO_2$

Il convenait d'étudier chacune des phases nouvelles obtenues et de vérifier dans le cas du dizirconate que nous avons préparé effectivement deux variétés allotropiques d'un même composé.

### - III - LE DIZIRCONATE $K_2Zr_2O_5$ :

#### 1°) - $K_2Zr_2O_5^\alpha$ :

##### a) Préparation :

Nous avons préparé  $K_2Zr_2O_5^\alpha$  pur entre  $800^\circ$  et  $850^\circ C$  par action sur  $ZrO_2$  de  $KNO_3$  en excès de 15 % par rapport aux proportions stoechiométriques. Pour 7 g  $ZrO_2$  la réaction est complète après 15 heures de chauffe à  $840^\circ C$ .

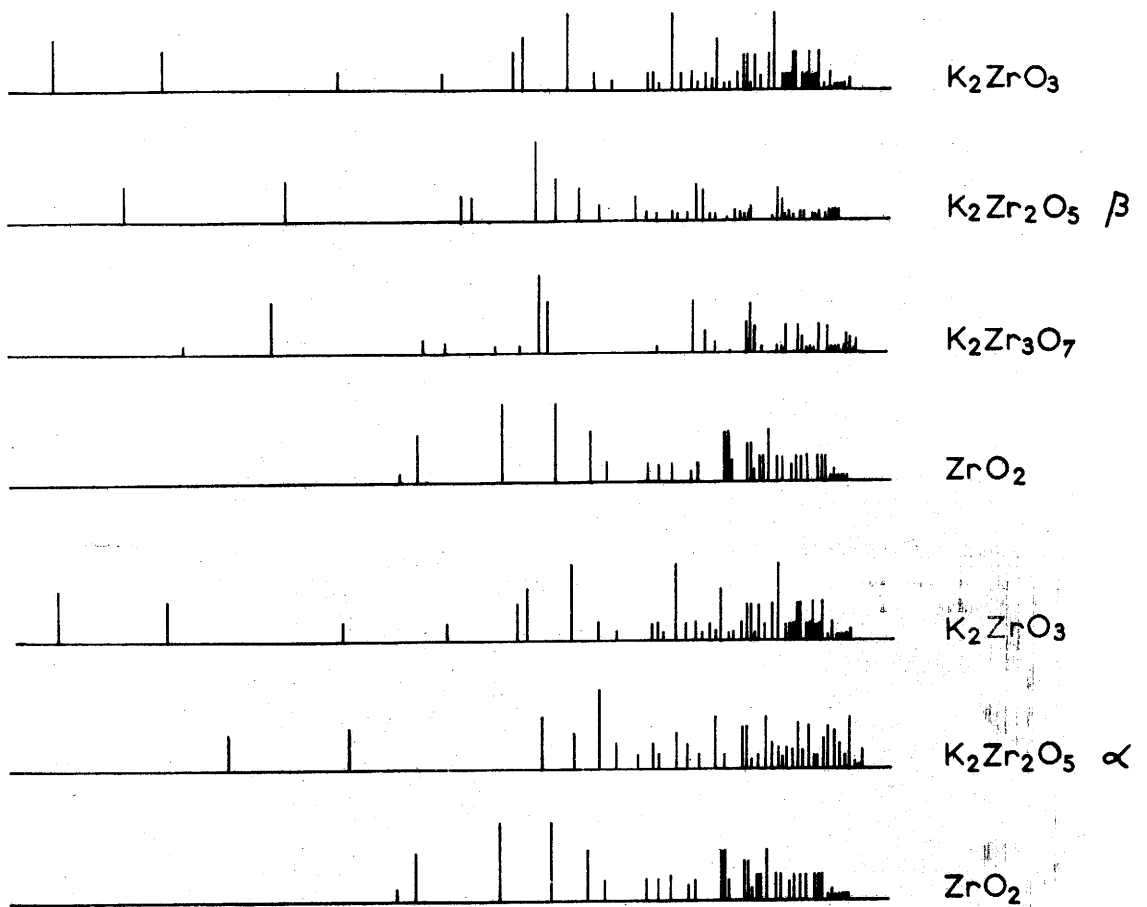


Fig. 15

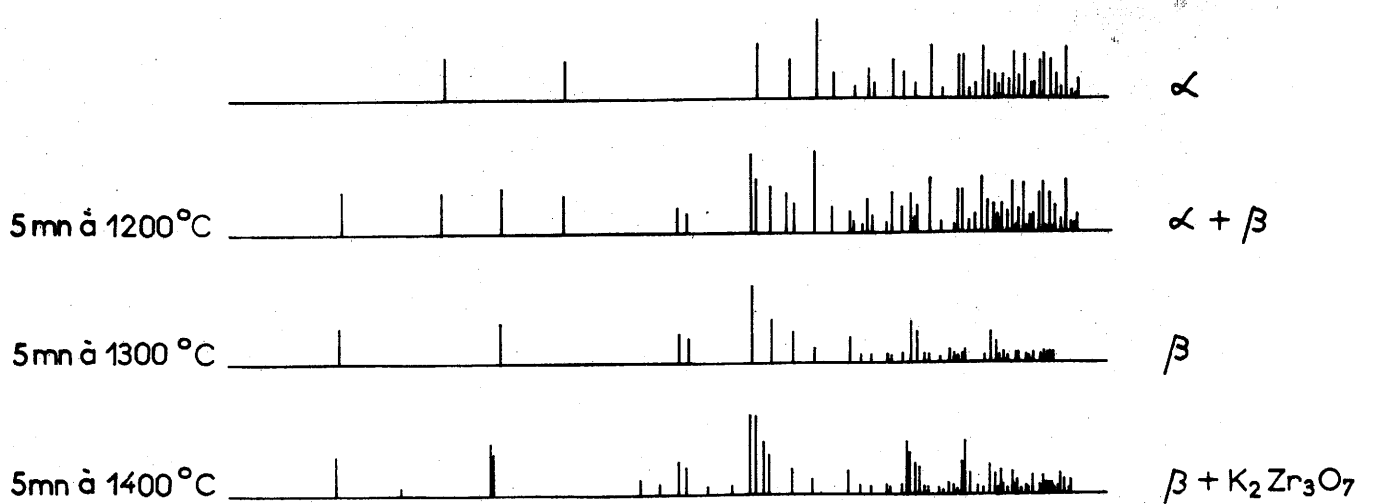
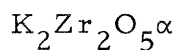


Fig. 16

TABLEAU 9



d. obs.	I/I <sub>0</sub>	d. calc.	hkl	d. obs.	I/I <sub>0</sub>	d. calc.	hkl
14,30	50	14,11	00.2	1,619	2	1,612	21.9
7,08	72	7,06	00.4	1,573	3	1,573	11.15
4,71	28	4,69	10.2	1,541	1	1,532	30.7
4,08	6	{ 4,06	10.4	1,505	3	{ 1,500	30.8
		{ 4,03	00.7			{ 1,502	11.16
2,887	100	2,877	10.8	1,476	1	1,468	21.12
2,702	4	{ 2,745	11.3	1,442	17	1,438	20.16
		{ 2,658	11.4	1,413	1	1,411	00.20
2,555	2	2,565	00.11	1,382	3	{ 1,379	31.0
2,465	2	{ 2,476	20.1			{ 1,380	20.17
		{ 2,450	11.6	1,360	2	1,357	10.20
2,322	1	2,344	20.6	1,334	2	1,329	22.8
2,235	6	2,226	11.8	1,291	8	1,286	21.16
2,204	1	2,197	20.4	1,267	1	1,262	31.9
2,093	1	2,115	20.7	1,246	1	{ 1,243	40.0
2,030	38	2,032	20.8			{ 1,243	30.15
1,954	1	1,948	20.9			{ 1,244	21.17
1,873	6	1,878	21.0	1,211	1	{ 1,208	30.16
1,824	4	1,815	21.4			{ 1,214	31.11
1,774	1	1,782	21.5	1,178	3	1,182	20.11
1,715	1	1,708	20.12	1,145	1	1,141	22.15
1,665	35	{ 1,657	30.0				
		{ 1,658	21.8				
		{ 1,662	10.16				



L'action à 800°C de la potasse en excès sur  $ZrO_2$  conduit aussi à  $K_2Zr_2O_5\alpha$ , mais nous n'avons pu l'obtenir pur par cette méthode, car il n'est pas possible de le séparer de l'excès de potasse nécessaire à une réaction complète.

$K_2Zr_2O_5\alpha$  se présente sous l'aspect d'une poudre blanche hygroscopique, soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique et totalement hydrolysée par l'eau à 100°C.

b) Données radiocristallographiques :

Le spectre X de  $K_2Zr_2O_5\alpha$  est assez simple, il semble correspondre à celui qu'attribuent LEHMANN et ERZBERGER à  $(K_2Zr_2O_5)_1$ , (cf tableau 7).

Ce spectre peut s'indexer dans le système hexagonal avec les paramètres :

$$a = 5,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 28,22 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

ainsi que le montre le tableau 9.

La masse spécifique déterminée par pycnométrie ( $\rho = 4,15 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ ) impose six motifs  $K_2Zr_2O_5$  par maille ( $\rho_x = 4,21 \text{ g/cm}^3$ ).

2°) -  $K_2Zr_2O_5\beta$  :

a) Préparation :

$K_2Zr_2O_5\beta$  pur s'obtient par action sur la zircone de  $KNO_3$  en fort excès par rapport aux proportions stoechiométriques à température supérieure à 850°C. Ainsi pour 5 g  $ZrO_2$  et un excès de  $KNO_3$  de 30 % la réaction s'effectue en 1 h à 1 000°C.

Bien que se volatilissant très rapidement au-dessus de 850°C la potasse en grand excès réagit sur la zircone pour donner  $K_2Zr_2O_5\beta$ , mais il n'est pas possible de l'obtenir pur par cette voie.

De petits cristaux de  $K_2Zr_2O_5\beta$  peuvent s'obtenir par pyrolyse de 10 g  $K_2ZrO_3$  pendant 60 h à 1100°C. Nous avons pu isoler en boîte à gants un monocristal. Il présente l'aspect d'une plaquette incolore de 5/10 de mm de long, de 2/10 de large et de quelques centièmes de mm d'épaisseur. Nous l'avons introduit dans un tube de verre de LINDEMANN afin d'en effectuer l'étude cristallographique.

b) Etude radiocristallographique :

$K_2Zr_2O_5\beta$  est caractérisé par un spectre de diffraction X très différent de ceux des trois phases mentionnées par LEHMANN et ERZBERGER.

L'étude sur monocristal au moyen de diagrammes de LAUE montre qu'il existe trois axes binaires deux à deux perpendiculaires. Le dizirconate  $\beta$  appartient donc au système orthorhombique.

Les diagrammes de cristal tournant et de cristal oscillant ont permis de déterminer avec précision les paramètres :

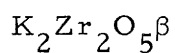
$$\begin{aligned} a &= 10,763 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 8,755 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 5,849 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse spécifique déterminée par pycnométrie ( $\rho = 3,89 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ ) impose quatre motifs  $K_2Zr_2O_5$  par maille ( $\rho_x = 4,11 \text{ g/cm}^3$ ).

L'examen des rétigrammes effectués suivant l'axe c montre que les taches d'indice  $0kl$  existent uniquement pour  $k + l = 2n$ , les taches  $h0l$  pour  $h + l = 2n$ , les taches  $hk0$  pour  $h = 2n$ . Le groupe d'espace est donc  $D_{2h}^6$ .

Le spectre de poudre a été indexé (tableau 10).

TABLEAU 10



d Å	I/I <sub>o</sub>	h k l	d Å	I/I <sub>o</sub>	h k l
6,67	52	1 1 0	1,624	29	( 0 3 3
5,32	25	2 0 0			( 4 4 1
4,39	25	( 0 2 0			( 5 2 2
		( 1 1 1	1,524	6	( 6 3 0
3,36	13	( 1 2 1			( 6 0 2
		( 2 2 0	1,514	33	( 7 1 0
3,29	12	3 1 0			( 3 5 1
2,914	100	0 0 2	1,484	17	( 5 4 1
2,868	48	( 3 1 1			( 1 5 2
		( 1 0 2			( 4 2 3
2,798	31	( 1 3 0	1,462	7	0 0 4
		( 0 1 2	1,441	13	( 1 6 0
2,667	13	1 1 2			( 1 4 3
2,523	17	( 1 3 1			( 5 0 3
		( 3 2 1	1,422	7	4 5 1
2,336	2	2 3 1	1,404	8	2 4 3
2,279	6	( 3 0 2	1,382	3	( 1 6 1
		( 4 2 0			( 1 2 4
		( 3 3 0			( 0 2 4
2,184	12	( 0 4 0	1,357	7	( 5 5 0
		( 3 1 2			( 5 4 2
2,122	13	( 3 3 1	1,342	9	( 2 2 4
		( 4 2 1			( 7 1 2
2,079	12	5 1 0	1,297	15	( 1 3 4
2,020	39	( 3 2 2			( 8 1 1
		( 2 4 0			( 7 2 2
		( 1 4 1			( 1 6 2
		( 1 3 2	1,278	5	( 4 0 4
1,959	28	5 1 1			( 4 1 4
1,926	9	( 2 3 2			( 8 2 0
		( 4 1 2			( 2 3 4
1,905	8	0 1 3	1,267	12	( 2 6 2
1,866	3	( 4 3 1			( 2 5 3
		( 1 1 3	1,252	3	( 4 6 1
1,789	7	( 3 3 2			( 6 4 2
		( 2 1 3	1,232	7	( 6 2 4
		( 2 3 7			( 7 3 2
		( 6 0 0	1,220	13	( 3 5 3
1,746	16	( 5 3 0			( 0 4 4
		( 0 4 2			( 6 5 1

d Å	I/I <sub>0</sub>	h k l	d Å	I/I <sub>0</sub>	h k l
1,723	10	{ 1 5 0	1,173	9	4 6 2
		{ 1 4 2	1,158	11	0 1 5
1,687	17	{ 2 2 3	1,140	8	2 6 3
		{ 6 1 1	1,135	11	{ 2 1 5
1,680	17	{ 3 1 3			{ 6 0 4
		{ 0 5 1			{ 7 5 1
1,652	20	{ 4 3 2	1,121	13	{ 1 2 5
		{ 2 4 2			{ 2 7 2
					{ 6 1 4
					{ 8 4 1
			1,113	9	4 7 1
			1,105	2	{ 3 1 5
					{ 9 3 0
			1,053	16	0 7 3
			1,027	15	{ 1 4 5
					{ 1 6 4
					{ 5 6 3
			1,018	14	{ 6 7 1
					{ 3 7 3
					{ 10 0 2

3°) - Transformation de  $K_2Zr_2O_5\alpha$  en  $K_2Zr_2O_5\beta$  :

L'étude de la dégradation thermique du métazirconate montre que le point de transformation d'une variété de dizirconate en l'autre est très voisin de 850°C. Mais lorsqu'on chauffe  $K_2Zr_2O_5\alpha$  pulvérulent au-dessus de 850°C il n'est pas possible de mettre en évidence la transformation  $K_2Zr_2O_5\alpha \rightarrow K_2Zr_2O_5\beta$ . Les spectres DEBYE-SCHERRER des produits ainsi traités ne comportent pas les raies de  $K_2Zr_2O_5\beta$ , c'est le trizirconate  $K_2Zr_3O_7$  qui apparaît au détriment de  $K_2Zr_2O_5\alpha$ .

Au-dessus de 850°C la vitesse de dissociation de  $K_2Zr_2O_5\alpha$  en  $K_2Zr_3O_7$  et en  $K_2O$  est donc nettement supérieure dans ces conditions à la vitesse de transformation de  $\alpha$  en  $\beta$ . Pour ralentir la dégradation nous avons opéré sur des échantillons de  $K_2Zr_2O_5\alpha$  pastillés à la presse hydraulique sous pression de 5 tonnes par  $cm^2$ . D'autre part pour augmenter sensiblement la vitesse de transformation allotropique nous avons

effectué ce traitement à température nettement supérieure à 850°C. Le fait que la vitesse de dissociation de  $K_2Zr_2O_5$  augmente également avec la température, introduisait une difficulté notable qui ne permettait pas à priori de choisir le domaine de température le plus favorable.

Trois pastilles de 2 g  $K_2Zr_2O_5\alpha$  ont été portées respectivement à 1 200°, 1 300° et 1 400°C pendant 5 minutes. Le produit était introduit dans un four Super-Kanthal préalablement porté à la température choisie. Chaque pastille était placée dans un petit creuset d'alumine poreuse de très faible inertie thermique et apte à supporter les chocs thermiques. Le traitement terminé, le produit était trempé à l'air.

Les résultats sont les suivants :

- Les masses des pastilles portées à 1 200° et 1 300°C n'ont pratiquement pas varié ( $\Delta m/m < 0,4 \%$ ). Il n'en est pas de même de celle portée à 1 400°C ( $\Delta m/m = 4 \%$ ). Nous avons soumis les produits obtenus à l'analyse radiocristallographique (fig. 16).

- Le spectre X du produit traité à 1 200°C présente à la fois les raies de  $K_2Zr_2O_5\alpha$  et de  $K_2Zr_2O_5\beta$ .

- Le spectre X du produit traité à 1 300°C présente uniquement les raies de  $K_2Zr_2O_5\beta$ .

- Le spectre X du produit traité à 1 400°C contient à la fois les raies de  $K_2Zr_2O_5$  et de  $K_2Zr_3O_7$ .

La transformation  $K_2Zr_2O_5\alpha \rightarrow K_2Zr_2O_5\beta$  a donc pu être mise en évidence. Aucun recuit à basse température n'a jamais permis d'obtenir la transformation inverse.

- IV - LE TRIZIRCONATE  $K_2Zr_3O_7$ a) Préparation :

A température supérieure à 850°C le nitrate de potassium en excès réagit avec la zircone pour donner le trizirconate  $K_2Zr_3O_7$ . Pour obtenir un produit homogène il est indispensable toutefois d'interrompre plusieurs fois ce traitement en vue de procéder à un broyage.

L'action de la potasse à 800°C ou du carbonate de potassium à 1100°C sur la zircone peut conduire également au trizirconate. Dans ce dernier cas la réaction est incomplète.

En fait le meilleur moyen d'obtenir un composé pur consiste à dégrader thermiquement un zirconate plus riche en  $K_2O$ . Ainsi  $K_2Zr_3O_7$  s'obtient à partir de  $K_2ZrO_3$  après 110 h à 1100°C, la masse de zirconate traitée étant de 11 g.

$K_2Zr_3O_7$  se dissocie très lentement en zircone et en  $K_2O$  à température supérieure à 750°C.

Le trizirconate est un produit blanc. Mais, au contraire de  $K_2ZrO_3$  et de  $K_2Zr_2O_5$ ,  $K_2Zr_3O_7$  n'est pas hygroscopique. Traité par l'eau à 100°C il ne s'hydrolyse que très lentement.

b) Etude radiocristallographique :

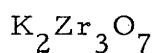
Le diagramme DEBYE-SCHERRER du trizirconate est identique à celui que LEHMANN et ERZBERGER attribuaient à la variété  $(K_2Zr_2O_5)_{II}$  du dizirconate, variété dont ces auteurs admettaient qu'elle était déficitaire en  $K_2O$ .

Le spectre X de  $K_2Zr_3O_7$  (tableau 11) peut s'indexer dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 7,01 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$c = 10,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

TABLEAU 11



d. obs.	I/I <sub>0</sub>	d. calc.	h k l	d. obs.	I/I <sub>0</sub>	d. calc.	h k l
4,99	7	4,94	1 1 0	1,407	11	1,409	2 2 6
4,48	72	4,46	1 1 1	1,381	3	1,382	3 0 6
3,58	12	3,57	1 1 2	1,338	1	1,336	4 2 4
3,44	6	3,43	0 0 3	1,320	1	1,324	5 1 2
3,14	6	3,13	2 1 0	1,293	26	1,295	4 3 3
3,02	3	(2,99	2 1 1			(1,295	5 0 3
		(3,08	1 0 3	1,279	22	(1,273	5 1 3
2,891	100	2,891	2 0 2			(1,285	3 2 6
2,835	83	2,820	1 1 3	1,203	1	1,202	4 4 2
2,213	7	2,210	3 1 0	1,181	15	(1,190	2 1 8
2,028	78	2,031	3 1 2			(1,172	3 2 7
1,931	28	(1,928	3 0 3			(1,190	5 5 1
		(1,938	3 2 0	1,169	9	(1,167	5 3 2
1,863	12	1,858	3 1 3			(1,172	3 2 7
1,777	2	1,774	2 0 5			(1,165	6 0 0
1,671	30	1,673	4 1 1	1,145	5	1,144	0 0 9
1,662	53	(1,667	1 0 6	1,125	4	1,125	4 0 7
		(1,656	4 0 2	1,112	3	1,112	3 1 8
1,635	22	(1,622	1 1 6	1,096	26	1,097	3 3 7
		(1,647	3 3 0	1,085	16	(1,085	5 4 1
		(1,627	3 3 1			(1,087	5 3 4
1,585	7	(1,582	2 2 5			(1,084	5 0 6
		(1,563	4 2 0	1,073	7	1,074	2 1 9
		(1,569	3 3 2	1,048	1	1,049	6 1 4
1,507	2	(1,507	3 1 5	1,017	14	(1,019	1 0 10
		(1,505	2 1 6			(1,016	3 1 9
1,485	4	1,485	3 3 3	1,014	13	(1,014	3 3 8
1,449	28	1,446	4 0 4			(1,014	6 0 5
1,424	28	1,423	4 2 3				

La masse spécifique déterminée pycnométriquement est

$\rho = 4,30 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$ , elle correspondrait à trois motifs  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_7$  par maille ( $\rho_x = 4,57 \text{ g/cm}^3$ ).

L'étude du système zirconium-oxygène-potassium nous a permis d'isoler quatre phases :  $K_2ZrO_3$ ,  $K_2Zr_2O_5^\alpha$ ,  $K_2Zr_2O_5^\beta$ ,  $K_2Zr_3O_7$ .

Au cours de ce travail nous avons eu connaissance de deux publications d'A. A. GRIZIK, V. E. PLYOUCHTCHEV et J. A. PLIESKOVA (26) (27). La première décrit la préparation de  $K_2Zr_3O_7$  par action de la potasse sur la zircone à  $600^\circ C$  suivie d'un lavage à l'eau froide. La seconde annonce la formation d'un dizirconate  $K_2Zr_2O_5$  par action à  $1000^\circ C$  du nitrate de potassium sur la zircone. Ces auteurs, qui ne semblent pas avoir eu connaissance de nos travaux antérieurs, ignorent l'existence du métazirconate et émettent l'hypothèse de l'existence de  $K_2O$  libre lors de la préparation de  $K_2Zr_2O_5$ .

Les seules données cristallographiques qu'ils fournissent sont les spectres DEBYE-SCHERRER de leurs produits qui permettent effectivement de les identifier à  $K_2Zr_2O_5^\beta$  et à  $K_2Zr_3O_7$ . Les densités de leurs produits, mesurées au pycnomètre dans le toluène ( $d = 3,376 \pm 0,003$  pour  $K_2Zr_2O_5$ ,  $d = 4,10 \pm 0,10$  pour  $K_2Zr_3O_7$ ), sont différentes de celles que nous avons nous-mêmes déterminées et nettement plus éloignées des valeurs théoriques.

Nous avons signalé que LEHMANN et ERZBERGER pensaient avoir obtenu une forme (III) du dizirconate par calcination à  $650^\circ C$  du produit obtenu après attaque par l'eau de la forme (II). En fait le spectre (fig. 11) qu'ils ont publié contient à côté de quelques raies de  $K_2Zr_2O_5^\alpha$  les raies de la zircone quadratique ; la variété quadratique de la zircone s'obtient effectivement à l'état métastable par calcination de l'hydroxyde de zirconium à température inférieure à  $700^\circ C$ .



## RESUME ET CONCLUSION

Ce travail comportait l'étude des systèmes étain IV - oxygène - potassium et zirconium - oxygène - potassium. Nous avons mis au point les méthodes de préparation et déterminé les domaines d'existence d'un certain nombre de stannates et de zirconates de potassium : presque tous sont inédits. L'emploi du nitrate de potassium comme agent d'attaque s'est avéré particulièrement efficace et a permis l'élaboration de composés fortement basiques.

Des stannates de composition  $K_4SnO_4$ ,  $K_2SnO_3$  et  $K_2SnO_7$  ont été isolés, ainsi d'ailleurs que deux hydrates du métastannate :  $K_2SnO_3 \cdot H_2O$  et  $3 K_2SnO_3 \cdot 2 H_2O$ . Nous obtenons un tétrastannate  $K_2Sn_4O_9$  par action de l'anhydride carbonique sur l'orthostannate ou le métastannate. Les zirconates  $K_2ZrO_3$ ,  $K_2Zr_2O_5$ ,  $K_2Zr_3O_7$  ont été isolés.

La stabilité thermique de tous ces composés a été précisée. Nous avons mis en évidence l'existence pour le dizirconate  $K_2Zr_2O_5$  de deux variétés allotropiques dont le point de transformation est voisin de  $850^\circ C$  et la vitesse de transformation très faible.

Les éléments de symétrie ont été précisés pour la plupart des phases obtenues. Une étude sur monocristal a pu être effectuée en particulier pour l'orthostannate, le métastannate, le tristannate et la variété  $\beta$  du dizirconate.

Le métastannate de potassium a fait l'objet d'une étude structurale :  $K_2SnO_3$  possède une structure d'un type nouveau. L'étain possède la coordinence 6. Les couches d'oxygène y alternent avec les couches de potassium et d'étain. Le métazirconate est isotype du métastannate.

L'obtention d'une phase de type "ortho"  $K_4SnO_4$  dans le seul cas de l'étain s'explique du fait que  $SnO_2$  est plus acide que  $ZrO_2$ .

Parmi les phases de même formulation obtenues dans les deux systèmes, seuls s'avèrent isostructuraux les composés "méta" particulièrement riches en potassium : ce résultat ne saurait surprendre vu la différence des rayons ioniques de l'étain et du zirconium.

Phases obtenues	Température de début de dissociation	Système cristallin	Paramètres (en Å)		
			a	b	c
$K_4SnO_4$	650°C	triclinique			
$K_2SnO_3$	830°C	orthorhombique	10,309	7,106	5,72
$K_2Sn_3O_7$	900°C	orthorhombique	16,807	12,751	3,138
$K_2ZrO_3$	570°C	orthorhombique	10,32	6,97	5,70
* $K_2Zr_2O_5^\alpha$	720°C	hexagonal	5,74		28,22
$K_2Zr_2O_5^\beta$	720°C	orthorhombique	10,763	8,755	5,849
* $K_2Zr_3O_7$	750°C	quadratique	7,01		10,30

N.B. Les données cristallographiques relatives aux phases marquées d'une astérisque ont été obtenues par indexation de leurs spectres de poudre à l'aide d'abaques de Bunn.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - O. RUFF et F. EBERT, Z. Anorg. Chem. 180, 19, (1929).
- 2 - A. DIETZEL et H. TOBER, Ber. Deut. Keram. Ges. 30, 71, (1953).
- 3 - J. STÖCKER et R. COLLONGUES, C.R. 245, 431, (1957).
- 4 - J. STÖCKER et R. COLLONGUES, C.R. 245, 695, (1957).
- 5 - J. STÖCKER et R. COLLONGUES, XVIIe Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, PARIS, p. 647 (1957).
- 6 - J. STÖCKER et R. COLLONGUES, C.R. 246, 3641, (1958).
- 7 - Handbook of Chemistry and Physics
- 8 - C. FOUASSIER et M. TOURNOUX, J. Inorg. and Nucl. Chem., à paraître.
- 9 - R. SCHOLDER, Ang. Chem. 70, 583, (1958).
- 10 - G. LANG, Z. Anorg. Chem. 276, 77, (1954).
- 11 - J. SCHENCK, Nucleonics, 10, 54, (1952).
- 12 - A. DIETZEL et H. TOBER, Ber. Deut. Keram. Ges. 30, 47, (1953).
- 13 - T. HJORDALL, C.R. 61, 175, (1865).
- 14 - J. D'ANS et J. LOFFLER, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 1446, (1930).
- 15 - F.P. VENABLE et Th. CLARKE, J. Amer. Chem. Soc. 18, 434, (1896).
- 16 - H.A. LEHMANN et O. ERZBERGER, Z. Anorg. Chem. 301, 233, (1959).
- 17 - E.S. FREEMAN, J. Amer. Chem. Soc. 79, 838, (1957).
- 18 - MARIGNAC, Am. Mines, 15, 277, (1859).
- 19 - ZOCHER, Z. Anorg. Chem. 112, 5, (1920).
- 20 - TRONEV et KHRENOVA, C.R. Acad. Sc. U.R.S.S., 54, 611, (1946).
- 21 - M. GUILLOT, Bull. Soc. Chim. 739, 31, (1947).
- 22 - C.O. BJÖRLING, Ark. Min. Geol. 15 B, n° 2, 6, (1941).
- 23 - R.L. WILLIAMS et R. J. PAGE, J. Chem. Soc. 4143, (1957).
- 24 - R. KOHLMULLER, Ann. Chim. 4, 1183, (1959).
- 25 - L. OUVRARD, C.R. 113, 1021, (1891).

26 - A.A. GRIZIK et V.E. PLYOUCHTCHEV, J. Chim. Min. U.R.S.S.,  
7, 2095, (1962).

27 - A.A. GRIZIK, V.E. PLYOUCHTCHEV et I.A. PLIESKOVA, J.  
Chim. Min. U.R.S.S., 7, 2702, (1962).