

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ . I—INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU SUR LA DESHYDRATION THERMIQUE

M. H. Simonot-grange<sup>a</sup>; D. Michot<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S. Faculté des Sciences  
Mirande, Dijon, France

**To cite this Article** Simonot-grange, M. H. and Michot, D.(1978) ' $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ . I—INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU SUR LA DESHYDRATION THERMIQUE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 1, 35 — 38

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647808079961

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808079961>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . I—INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU SUR LA DESHYDRATION THERMIQUE

M. H. SIMONOT-GRANGE et D. MICHOT

*Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S.  
Faculté des Sciences Mirande, Dijon (21000) France*

(Received May 13, 1977)

Under vacuum the  $8\text{H}_2\text{O}$ 's of  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  loosely linked to the crystal arrangement leave the lattice reversibly without affecting it. However, during the release of these  $8\text{H}_2\text{O}$ 's, the water vapor brings about  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  ring decondensation. Thermal dehydration causes  $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  to form under vacuum and  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  under water vapor pressure.

Sous vide les  $8\text{H}_2\text{O}$  de  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  faiblement liés à l'édifice cristallin quittent réversiblement le réseau sans l'affecter. Par contre, au cours du départ de ces  $8\text{H}_2\text{O}$ , la vapeur d'eau provoque la décondensation des cycles  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ . La déshydratation thermique conduit à la formation de  $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  sous vide, et  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  sous pression de vapeur d'eau.

### INTRODUCTION

Dans une précédente note relative au trimétaphosphate de cadmium tétradécahydraté,<sup>1</sup> ont été reportés sa transformation spontanée, dans les conditions ambiantes, en dihydrogénomonophosphate, et les résultats préliminaires de sa déshydratation thermique confirmant l'existence de 2 types d'eau,  $6\text{H}_2\text{O}$  liés et  $8\text{H}_2\text{O}$  ne participant pas à la stabilité de l'édifice cristallin, mis en évidence lors de la détermination de sa structure.<sup>2,3</sup>

Une étude plus approfondie de l'influence de la vapeur d'eau, a permis depuis de préciser le mécanisme de déshydratation de ce composé, les techniques expérimentales employées étant les mêmes que celles précédemment citées.<sup>1</sup>

### DESHYDRATATION PAR PALIERS SUCCESSIFS DE TEMPERATURE

Sous vide dynamique de  $10^{-4}$  torr, à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  perd rapidement  $8\text{H}_2\text{O}$  tout en conservant sa structure (on remarque seulement une diminution de l'intensité des pics de diffraction X). Ce trimétaphosphate en  $6\text{H}_2\text{O}$ , placé alors sous pression de vapeur d'eau, reprend le degré d'hydratation  $14\text{H}_2\text{O}$  (Figure 1). De  $25^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se déshydrate de manière continue, en provoquant une destruction irréversible des cycles  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ . A  $55^\circ\text{C}$ , le spectre X du trimétaphosphate ayant disparu, le composé se présente

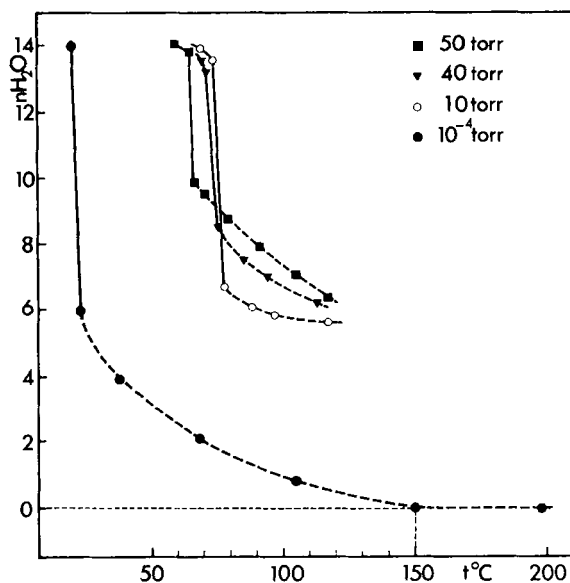


FIGURE 1 Déshydratation de  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sous diverses conditions de pression et par paliers successifs de température. ——— réversibilité ——— irréversibilité

sous forme d'un mélange mal cristallisé, laissant apparaître quelques pics de diffraction X de  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ . A  $90^\circ\text{C}$  les analyses CCM révèlent la présence des anions  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  en quantité notable,  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$  en faible quantité et  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  à l'état de trace. A  $150^\circ\text{C}$  l'état anhydre est atteint et le mélange recristallise sous forme de  $\text{Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ .

Sous une pression de vapeur d'eau de 16 torr notre précédent travail (1) avait fait apparaître que la déshydratation thermique s'effectuait par le départ de  $8\text{H}_2\text{O}$  en 2 étapes ( $7,5\text{H}_2\text{O}$  vers  $72^\circ\text{C}$  avec disparition du diffractogramme X du trimétaphosphate et  $0,5\text{H}_2\text{O}$  de manière continue entre  $72^\circ\text{C}$  et  $110^\circ\text{C}$ ) et de  $6\text{H}_2\text{O}$  au-delà de  $110^\circ\text{C}$  (avec perte simultanée de pentoxyde de phosphore et apparition de  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

Des déshydratations effectuées depuis, sous des pressions de vapeur d'eau de 10 torr à 62 torr, ont montré que, quelle que soit la pression imposée le même processus de déshydratation se retrouve (Figure 1). Cependant le degré d'hydratation limitant les 2 étapes observées pendant le départ des 8 premiers  $\text{H}_2\text{O}$  varie avec la pression, la quantité d'eau libérée pendant la première étape étant d'autant plus grande que la pression est faible (Tableau 1). Des analyses par CCM des produits obtenus

TABLEAU 1

$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ torr	62	50	40	34	25	20	16	10	$10^{-4}$
nombre $\text{H}_2\text{O}$ libérées	3,9	4,2	5,5	6,4	6,9	7	7,2	7,3	8

Quantité d'eau que l'on peut retirer de  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sans provoquer la décondensation de l'anions  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$

à la fin de cette première étape ont alors révélé, qu'à ce niveau, se produisait une ouverture totale des cycles  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  avec formation d'un mélange mal cristallisé d'anions mono et diphosphate. Puisque en absence de vapeur d'eau les 8 premiers  $\text{H}_2\text{O}$  quittent le réseau sans que se produise une destruction du trimétaphosphate, cette décondensation de l'anion est le résultat d'une hydrolyse due à la vapeur d'eau (phénomène également rencontré dans le cas des systèmes  $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  et  $\text{NaCaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ).<sup>4,5</sup> Les mécanismes de déshydratation sous  $10^{-4}$  torr et sous pression de vapeur d'eau sont schématisés dans le Tableau 2.

#### DESHYDRATATION PAR MONTEE LINEAIRE DE TEMPERATURE

Par montée linéaire de température ( $250^\circ\text{C}/\text{heure}$ ), les méthodes couplées ATD et ATG ont permis de situer les effets thermiques par rapport aux pertes de masse.

Sous vide dynamique de  $10^{-4}$  torr (Figure 2; montée de température mise lorsque le produit a perdu  $8\text{H}_2\text{O}$ ) sont observés:

—un double pic exothermique au moment où se produit la décondensation des cycles,

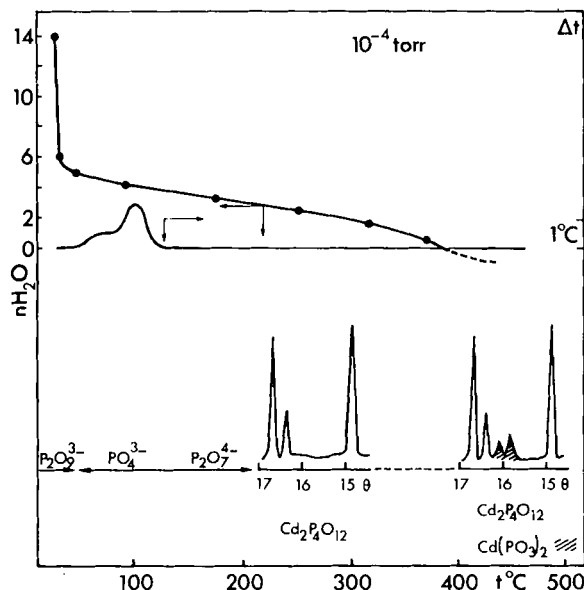


FIGURE 2 Déshydratation de  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sous vide relatif et par montée linéaire de température

—au-delà de l'état anhydre théorique, vers  $350^\circ\text{C}$ , une perte de masse, due à un départ de pentoxyde de phosphore simultané à celui de l'eau. Il est donc impossible d'affirmer que l'état anhydre est effectivement atteint à cette température

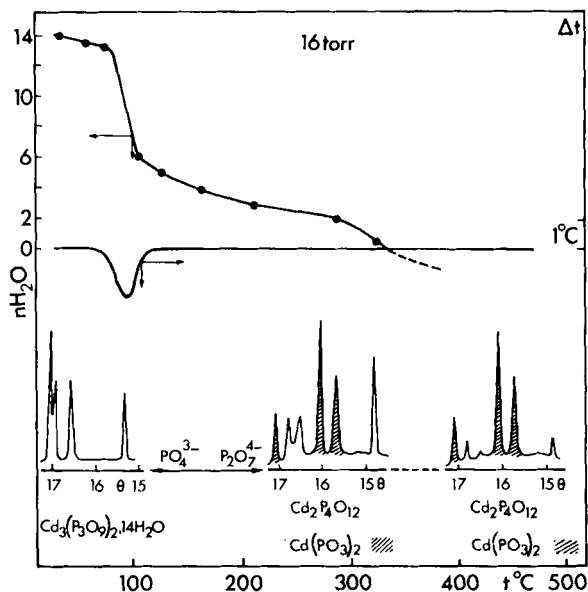
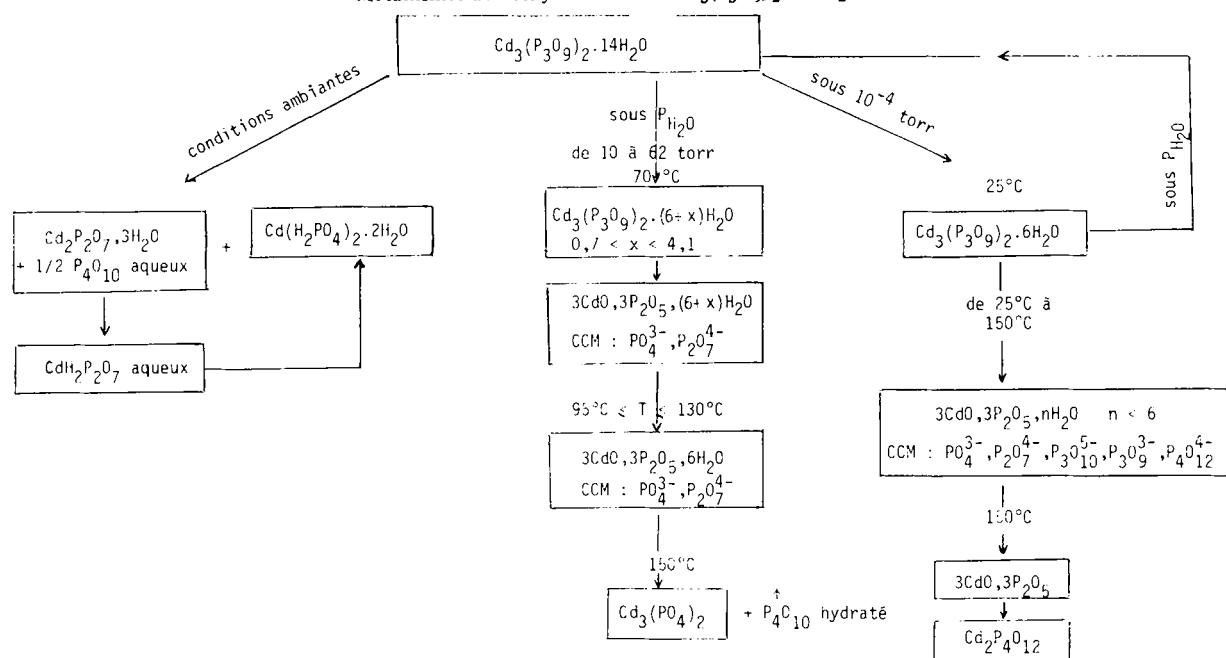


FIGURE 3 Déshydratation de  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sous pression de vapeur d'eau et par montée linéaire de température

TABLEAU 2  
Mécanismes de déshydratation de Cd<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> · 14H<sub>2</sub>O.



—vers 220°C la formation de tétramétaphosphate Cd<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub> stable jusque vers 500°C, température à laquelle débute sa transformation en polyphosphate forme basse température [Cd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>.

Sous pression de vapeur d'eau de 16 torr (Figure 3):

—le départ des 8 premiers H<sub>2</sub>O est accompagné d'un double effet endothermique probablement dû au départ de l'eau et à l'effondrement de la structure,

—une perte de pentoxyde de phosphore est aussi enregistrée dans ce cas, empêchant de situer avec exactitude l'état anhydre,

—dès 200°C apparaissent le tétramétaphosphate et le polyphosphate, ce dernier devenant prépondérant vers 500°C.

#### INSTABILITE DANS LES CONDITIONS AMBIANTES

La transformation de Cd<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> · 14H<sub>2</sub>O, sous l'influence de l'humidité atmosphérique, en un mélange visqueux au sein duquel précipitent des cristaux de Cd(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (1) a été suivi sous microscope optique et visualisée (photographie). Le nouveau fait



PHOTOGRAPHIE Formation de Cd(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O à partir de Cd<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> · 14H<sub>2</sub>O en transformation

TABLEAU 3  
Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 3H<sub>2</sub>O

d <sub>A</sub> obs.	I/I <sub>0</sub>
7,32	44
4,78	100
4,71	90
3,20	26
3,12	26
3,03	45
2,94	67
2,87	53
2,77	40
2,73	46
2,49	20

observé est la formation intermédiaire d'un diphosphate trihydraté  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , identifié par analyse totale et dont les distances interréticulaires, non données à notre connaissance dans la littérature, sont rassemblées dans le tableau 3. Le nouveau mécanisme de transformation proposé est schématisé dans le Tableau 2.

## CONCLUSION

La vapeur d'eau joue un rôle important vis-à-vis de la stabilité du trimétaphosphate de cadmium tétradécahydraté. Elle a pour effet de provoquer la décondensation des cycles  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  pendant le départ des  $8\text{H}_2\text{O}$  ne participant pas à la stabilité de l'édifice cristallin et qui, en absence de vapeur d'eau peuvent quitter réversiblement le réseau sans l'affecter.

L'étude par résonance magnétique protonique, qui fait l'objet de la partie II de ce travail, montre que cette décondensation est vraisemblablement liée à une hydrolyse interne des molécules d'eau de constitution (6).

## BIBLIOGRAPHIE

1. M. H. Simonot-Grange et D. Michot, *Phosphorus*, **6**, 103 (1976).
2. M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et I. Tordjman, *Cryst. Struct. commun.* **2**, 89 (1973).
3. M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J. G. Guitel, *Acta Cryst.* **B32**, 1533 (1976).
4. M. H. Simonot-Grange et D. Gobled, *Less-common Metals*, **38**, 2-3, 167 (1974).
5. M. H. Simonot-Grange et P. Jamet, *Phosphorus and Sulfur* (sous presse).
6. C. Doremieux-Morin, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 39 (1978).