

Etude par spectrométrie de vibration infrarouge du processus de décondensation des cycles $P_3O_9^{3-}$ du tricyclophosphate de cadmium tétradécahydrate solide, $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$

MARIE-HÉLÈNE SIMONOT-GRANGE

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au CNRS, Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138 - 21004 Dijon Cedex, France

Received April 8, 1982; in revised form August 2, 1982

Une étude par spectrométrie de vibration infrarouge apporte des informations complémentaires à la compréhension du processus de décondensation du tricyclophosphate de cadmium tétradécahydrate solide, $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$. Cette décondensation est le résultat d'une hydrolyse interne due à l'action de l'eau mobile du cristal sur les cycles $P_3O_9^{3-}$. Une autoprotolyse des molécules d'eau de constitution, intimement liée à la préparation du solide, et les paramètres pression de vapeur et température ont pour effet d'accélérer cette décondensation. La spectrométrie de vibration infrarouge rend bien compte de l'évolution du composé.

A study of infrared vibration spectrometry brings complementary information to the knowledge of decondensation of solid cadmium cyclotriphosphate tetradecahydrate, $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$. This decondensation results from internal hydrolysis due to the action of free water molecules on the $P_3O_9^{3-}$ cycles. A self-protolysis of constitution water molecules, intimately tied to the solid preparation, and the water vapor and temperature parameters result in a decondensation acceleration. The infrared vibration spectrometry accounts well for the substance evolution.

I. Introduction

Les molécules d'eau du tricyclophosphate de cadmium tétradécahydrate de symétrie rhomboédrique (1) sont situées dans un canal centré sur l'axe c et de diamètre moyen 7 Å; 6 d'entr'elles font partie du polyèdre de coordination du cadmium, et les 8 autres, très mobiles, n'ont été que partiellement localisées ($2H_2O$ non localisés). Les cycles $P_3O_9^{3-}$ sont quasi plans de type bénitoïte (2) (Fig. 1).

Les précédents travaux (3) ont montré que dans les conditions ambiantes de pression et de température, ce tricyclophosphate se transforme en quelques mois en dihydrogénomonophosphate dihydraté

$Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, après passage par un état plus ou moins pâteux correspondant probablement au dihydrogénodiphosphate hygroscopique $CdH_2P_2O_7(aq)$. Dans sa période de stabilité, des études conjointes (4) effectuées à partir des techniques ATG et ATD, et par analyses diffractométrique RX et chromatographie sur couche mince (CCM) ont montré que dans un domaine de pression de vapeur d'eau variant de 83 à 13 mbar, l'eau mobile commence à quitter brutalement le réseau vers 70°C, la quantité d'eau libérée étant d'autant plus grande que la pression de vapeur d'eau est plus faible (Tableau I). Pendant ce départ, l'intensité des pics de diffraction RX diminue progressivement, et à l'issue de ce départ une ouver-

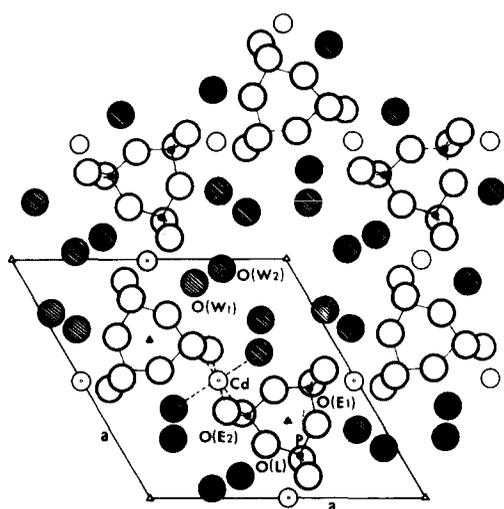


FIG. 1. Projection de la structure de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$ selon c d'après (1) et (2). O(W₁): H₂O liés; O(W₂): H₂O mobiles.

ture des cycles, quantitativement de moins en moins importante lorsque la pression décroît, est mise en évidence par analyse CCM (appréciation qualitative des taches). A la limite, lorsque la pression de vapeur d'eau est très faible, c'est-à-dire que la déshydratation est effectuée sous vide dynamique (10^{-3} mbar), les 8H₂O mobiles quittent le réseau dès la température ambiante sans provoquer de décondensation très appréciable en analyse CCM (trace). Les résultats de ces études font donc apparaître que la décondensation est influencée par la présence de vapeur d'eau, phénomène déjà rencontré dans le cas des systèmes $LaP_3O_9 \cdot 3H_2O - H_2O_{(g)}$ et $NaCaP_3O_9 \cdot 3H_2O - H_2O_{(g)}$ (5, 6).

Des études complémentaires réalisées

par résonance magnétique protonique (7) ont mis en évidence une dissociation partielle des 6H₂O de constitution du tricyclophosphate de cadmium, cette dissociation étant le résultat du transfert sur un oxygène extérieur au cycle $P_3O_9^{3-}$ d'un des protons appartenant initialement à la molécule d'eau. Le taux de dissociation varie avec la température et la formule du composé doit s'écrire: $Cd_3(OH)_n(P_3O_9)_2H_n \cdot (14 - n)H_2O$, n variant de 0 à 6. A $-191^\circ C$ et $-8^\circ C$ (basses températures), n prend respectivement les valeurs 2 et 2,7, et l'eau de constitution est en majorité sous forme moléculaire, tandis qu'à $60^\circ C$ (haute température) n devient égal à 6, et l'eau de constitution est en totalité sous forme dissociée.

La décondensation peut alors s'expliquer par la formation progressive de l'entité $(P_3O_9)_2H_n$, comparable lorsque $n = 6$ à l'acide tricyclophosphorique connu pour être très instable en présence d'eau. L'eau responsable de la transformation est probablement l'eau mobile contenue dans le cristal. Cette hydrolyse, appelée interne, serait à l'origine de l'instabilité de nombreux tricyclophosphates hydratés (8).

Dans le but d'apporter des éléments complémentaires à la compréhension du processus de décondensation, une étude par spectrométrie de vibration infrarouge a été entreprise.

II. Préparation et stabilité

L'identification des composés a été faite par analyse CCM, la méthode employée (9, 10) ayant spécialement été conçue pour

TABLEAU I
QUANTITÉ D'EAU MOBILE QUITTANT
 $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$ À $70^\circ C$ SANS PROVOQUER LA DÉCONDENSATION DE L'ANION $P_3O_3^-$

p_{H_2O} (mbar)	83	67	53	45	33	27	20	13
Nombre H ₂ O mobiles libérés	3,9	4,2	5,5	6,4	6,9	7	7,2	7,3

éviter toute décondensation des phosphates au contact de l'eau lors de leur dissolution. En effet les échantillons sont dissous dans une solution d'E.D.T.A., ce qui a pour conséquence de complexer les ions phosphates et de les conserver sous leur identité initiale.

La diffractométrie RX sur poudre est venue compléter cette méthode d'analyse chaque fois que des phases bien cristallisées étaient obtenues, le cas de mélange ne donnant rien aux rayons X étant fréquemment rencontré dans la famille des phosphates.

La présence dans le solide de molécules d'eau très mobiles conduit à la plus grande prudence quant au choix du milieu dispersif à adopter pour l'étude des spectres infrarouge (11). A la suite de nombreux essais, la mise en suspension dans le nujol entre deux pastilles de KRS-5 s'est avérée le conditionnement le mieux adapté.

Le tricyclophosphate de cadmium, préparé par la méthode d'échange dite "à l'argent" (12) est obtenu par précipitation soit spontanée, soit forcée par l'alcool éthylique. Quel que soit le mode de précipitation, le spectre de vibration infrarouge présente (Fig. 2):

—dans le domaine 4000–3000 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence OH,

un doublet à 3500–3545 cm^{-1} et une large bande à 3325 cm^{-1} avec un épaulement à 3240 cm^{-1} ;

—dans le domaine 1700–1600 cm^{-1} , caractéristique des bandes de déformation H_2O , deux bandes à 1687 et 1650 cm^{-1} ;

—dans le domaine 1300–500 cm^{-1} , les bandes caractéristiques du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ (voir IV) (13–17) et des librations et rotations H_2O .

Les spectres infrarouge d'échantillons obtenus par précipitation spontanée présentent en plus un aplatissement dans le domaine 2000–900 cm^{-1} , son importance étant fonction de l'âge de l'échantillon. Si cet effet est peu apparent pour un échantillon fraîchement préparé, il s'accroît au cours du temps. Ce phénomène et son évolution ne se retrouvent pas toujours sur les spectres infrarouge d'échantillons préparés par précipitation à l'alcool (Figs. 3a, b, c).

Une étude systématique des spectres de vibration infrarouge en fonction du mode de précipitation et de l'âge de l'échantillon s'est donc avérée nécessaire.

La précipitation spontanée conduit à la formation de magnifiques cristaux de forme hexagonale de 0,5 mm d'épaisseur et de 3 à 4 mm de longueur au bout de 4 à 5 jours, et, la précipitation forcée d'un composé pulvérulent en quelques minutes si la solu-

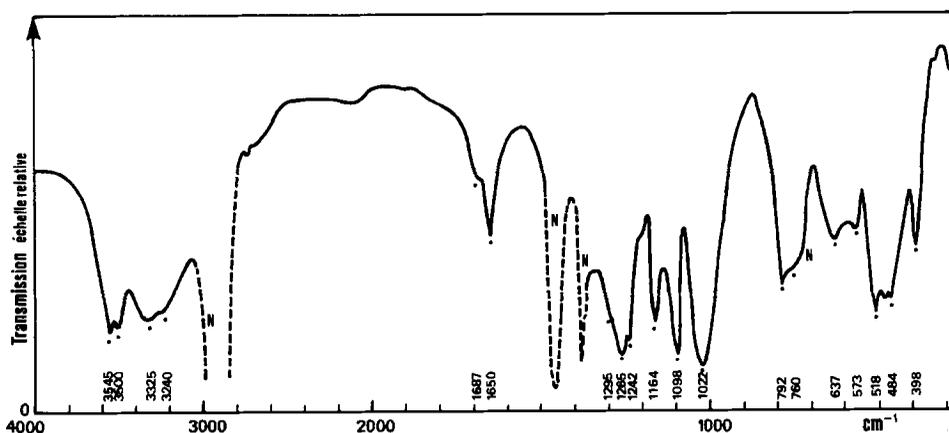


FIG. 2. Spectre de vibration infrarouge de $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

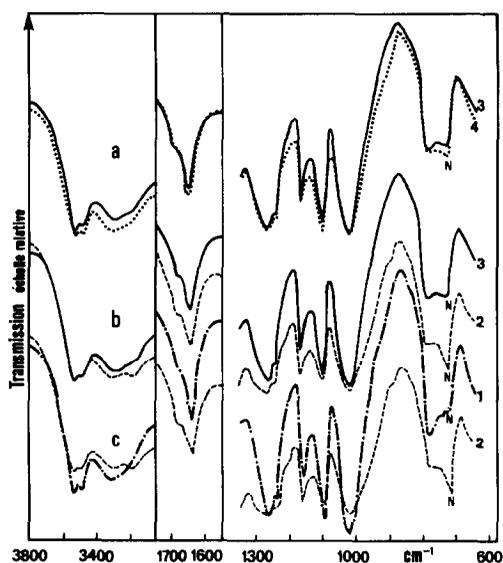


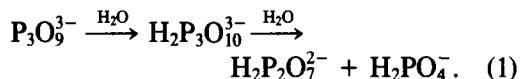
FIG. 3. Evolution du spectre de vibration infrarouge de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$ en fonction du mode de préparation et du temps. (1) Précipitation immédiate par l'éthanol. Age: 3,5 mois. (2) Précipitation retardée par l'éthanol (9 jours). Age: 5,5 mois. (3) Précipitation retardée par l'éthanol (7 jours). Age: 10 jours. (4) Précipitation spontanée dans l'eau. Age: 1 mois.

tion est agitée, et de cristaux de taille comparable aux précédents au bout de 24 heures en l'absence d'agitation.

Si par la méthode de précipitation à l'alcool éthylique le tricyclophosphate de cadmium est chaque fois obtenu, par la méthode de précipitation spontanée le composé ne se forme pas toujours. En effet la

précipitation spontanée se fait dans une solution de 4 à 5 jours d'âge. Passé ce délai, elle n'intervient plus.

Or il est bien connu que les tricyclophosphates ne sont pas en véritable équilibre en milieu aqueux, les espèces stables étant les monophosphates. Si, à température ambiante, l'ion $P_3O_3^-$ en solution aqueuse est stable en milieu neutre, par contre, il est instable en milieu acide ou basique (8). Il s'hydrolyse par ouverture du cycle en triphosphate, cet ion s'hydrolysant à son tour en diphosphate et monophosphate suivant le schéma:



L'évolution d'une solution aqueuse de tricyclophosphate de cadmium, suivie simultanément par pH-métrie et chromatographie sur couche mince, montre que des traces de triphosphate sont décelables dès 48 heures après la préparation de la solution, et que, la solution mère acide devient de plus en plus acide en fonction du temps (Fig. 4).

La première étape de la décomposition du tricyclophosphate en solution débute donc dès sa formation, son évolution étant relativement lente.

Ainsi suivant le moment où intervient la précipitation, le tricyclophosphate solide est préparé à partir d'une solution possé-

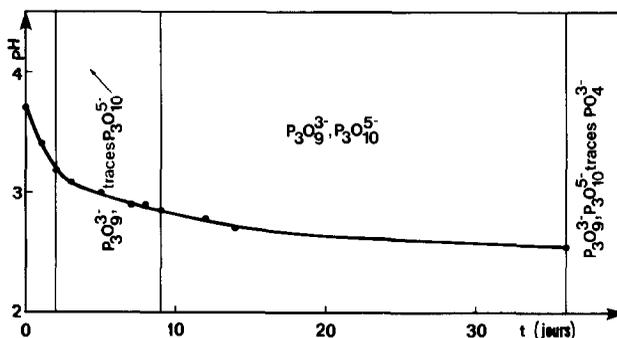


FIG. 4. Evolution d'une solution aqueuse de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$.

TABLEAU II
EVOLUTION (IR ET CCM) DE $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$ EN FONCTION DE SA PRÉPARATION

Âge de la solution au moment de la précipitation par l'alcool	Temps			
	4 jours	1 mois $\frac{1}{2}$	5 mois	6 mois $\frac{1}{2}$
0 à 6 jours	Spectre IR normal $P_3O_9^{3-}$			
7 à 9 jours				
14 jours	Spectre IR aplatis $P_3O_9^{3-}$	Spectre IR aplati avec bandes à 975 et 920 cm^{-1} $P_3O_9^{3-}$ traces $\left\{ \begin{array}{l} P_3O_{10}^{5-} \\ P_2O_7^{4-} \\ PO_4^{3-} \end{array} \right.$	Spectre IR aplati $P_3O_9^{3-}, PO_4^{3-}$ traces $\left\{ \begin{array}{l} P_3O_{10}^{5-} \\ P_2O_7^{4-} \end{array} \right.$	

dant un taux de décondensation des cycles $P_3O_9^{3-}$ plus ou moins important. La cristallisation intervient à des pH différents de telle sorte que l'incorporation dans le solide d'ions H^+ va croissant en fonction du temps.

Pour étudier l'influence de cette décondensation en solution sur les propriétés du tricyclophosphate solide, l'expérience suivante a été réalisée. Dans une solution de tricyclophosphate de cadmium, des prélèvements sont effectués toutes les 24 heures et dans chaque prélèvement un volume égal d'alcool éthylique est immédiatement ajouté sans aucune agitation. Les cristaux recueillis au bout de 24 heures sont analysés, en fonction du temps, par analyse CCM et IR. Les résultats, comparés à ceux obtenus à partir d'un échantillon préparé par précipitation spontanée, traduisent les faits suivants (Tableau II):

—Le tricyclophosphate de cadmium est d'autant plus stable que la précipitation a eu lieu à partir de solution mère plus jeune. Un échantillon préparé par précipitation à l'alcool éthylique à partir d'une solution fraîche est stable plus d'un an, tandis que celui obtenu par précipitation spontanée n'est stable que 3 à 4 mois.

—L'évolution du spectre infrarouge montre qu'au cours du temps apparaît un aplatissement dans la région 2000–900 cm^{-1} (excepté dans le cas d'un composé précipité immédiatement après la préparation de la solution). Cette déformation du spectre a lieu d'autant plus rapidement que le composé a été précipité plus tardivement, et elle se retrouve dans le cas d'un échantillon préparé par précipitation spontanée. Lorsque ce phénomène devient relativement important, un nouvel aplatissement se manifeste dans le domaine des bandes de valence OH. L'apparition de ces deux déformations ne s'accompagne d'aucune décondensation (CCM).

On est donc tout naturellement amené à penser que la décondensation du cycle $P_3O_9^{3-}$ amorcée dans la solution mère, l'instabilité du tricyclophosphate solide et la déformation de son spectre infrarouge sont trois phénomènes intimement liés.

III. Transformation

L'évolution spontanée du tricyclophosphate de cadmium en dihydrogénomono-phosphate dihydraté a été suivie sur

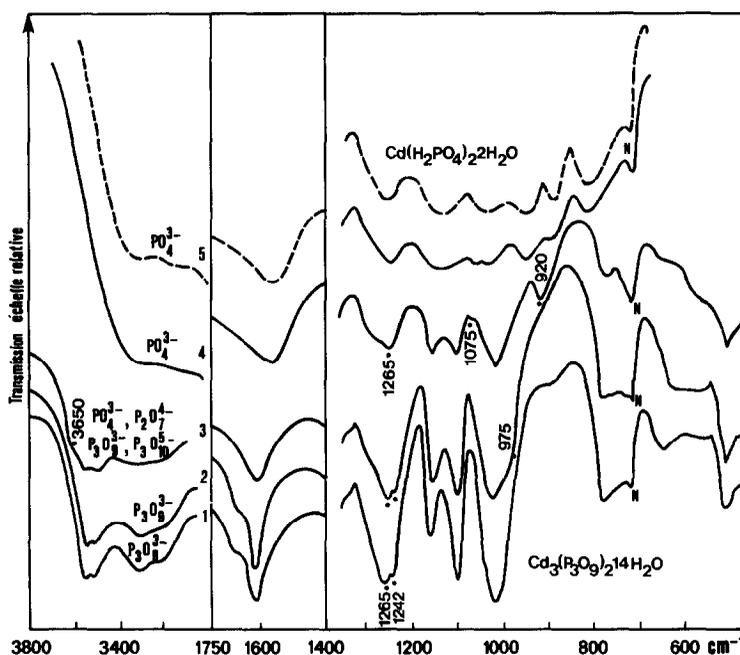


FIG. 5. Transformation spontanée de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$ en $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ en un temps variable suivant la préparation (3 mois à 1 an).

plusieurs souches. Quel que soit le mode de préparation et indépendamment des phénomènes d'aplatissement observés sur certaines préparations, le spectre de vibration infrarouge se modifie de la manière suivante (Fig. 5):

—la première modification se traduit par l'apparition d'épaulements, tout d'abord à 975 cm^{-1} puis à 920 cm^{-1} , ce dernier évoluant rapidement sous forme de bande;

—la modification du spectre se poursuit par l'apparition d'une bande à 1075 cm^{-1} , d'un épaulement vers 3650 cm^{-1} et par la diminution de l'intensité de la bande à 1242 cm^{-1} ;

—après passage par un "état plat" l'ensemble du spectre évolue vers celui du dihydrogénomonophosphate (CCM-RX).

Le résultat des analyses CCM montrent que l'apparition de l'épaulement à 975 cm^{-1} précède toute décondensation, tandis que l'apparition de la bande vers 920 cm^{-1} est caractéristique d'un début de décondensation.

IV. Deshydratation et rehydratation

L'étude de la déshydratation sous vide dynamique (10^{-3} mbar) montre qu'à 25°C le composé en $6H_2O$ est obtenu au bout de 6 heures, des déshydratations en des temps plus courts permettant d'obtenir, par départ continu d'eau, un composé de degré d'hydratation intermédiaire quelconque compris entre $14H_2O$ et $6H_2O$. Ces déshydratations ont été réalisées dans une cellule en verre reliée à une rampe à vide, spécialement conçue pour être isolée et transportée dans une boîte à gants afin que le solide soit conditionné en l'absence de vapeur d'eau.

Le départ progressif des $8H_2O$ mobiles se traduit sur le spectre infrarouge (Fig. 6):

—dans le domaine des bandes de valence OH, par la disparition progressive du doublet tandis qu'une bande caractéristique de liaisons OH beaucoup plus libres apparaît à 3650 cm^{-1} ; la bande à 3325 cm^{-1} se déplace à 3375 cm^{-1} et l'épaulement à 3240 cm^{-1} s'accroît vers 3250 cm^{-1} ;

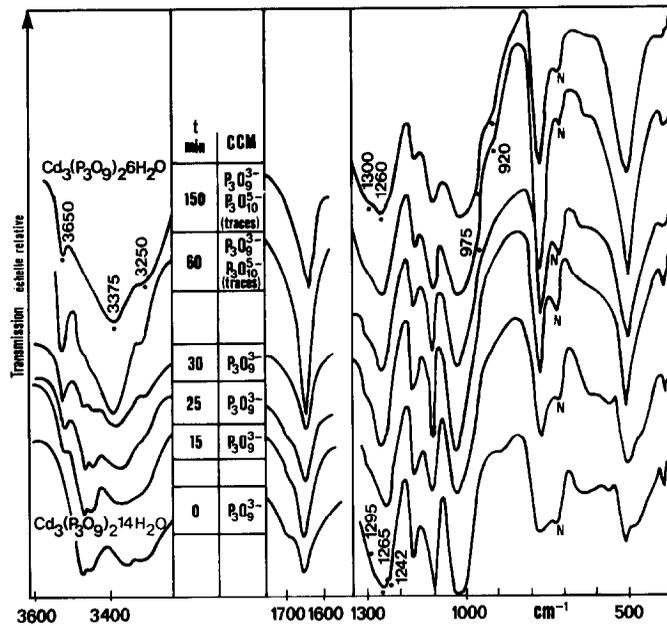


FIG. 6. Déshydratation de $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$ sous vide dynamique de 10^{-3} mbar en fonction du temps.

—dans le domaine des bandes de déformation H_2O , par la disparition de la bande à 1687 cm^{-1} tandis que celle à 1650 cm^{-1} se déplace vers 1635 cm^{-1} ;

—dans le domaine $1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, par la modification du spectre bien que les positions des bandes principales attribuables aux vibrations du cycle $P_3O_9^{3-}$ restent in-

changées ou subissent de légères translations (Tableau III). On remarque la disparition de la bande à 1242 cm^{-1} tandis que le plus grand changement se situe entre 792 et 518 cm^{-1} , domaine dans lequel disparaissent de nombreuses bandes, probablement attribuables aux librations et rotations H_2O .

Tandis que le composé partiellement

TABLEAU III

FRÉQUENCES IR OBSERVÉES ET ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION INTERNES DU CYCLE

Fréquences IR (cm^{-1})		Attribution cycle type bénitoite (17)
$Cd_3(P_3O_9)_2$, $14H_2O$	$Cd_3(P_3O_9)_2$, $6H_2O$	
1295 épaulement	1300 épaulement	
1265	1260	$\nu(P_3O_9)$
1242		
1164	1160	$\nu(P_3O_9)$
1098	1100	$\nu(P_3O_9)$
1022	1020	$\nu(P_3O_9)$
$\left\{ \begin{array}{l} 792 \\ \text{à} \\ 518 \end{array} \right.$	775	ν P—O—P cycle plan
	510	$\delta(P_3O_9)$

déshydraté ne subit pas de décondensation, l'analyse CCM révèle des traces de monophosphate et de triphosphate lorsque le degré d'hydratation atteint $6H_2O$. Cette décondensation se traduit sur le spectre infrarouge par l'apparition de la bande à 920 cm^{-1} .

Comme l'étude thermogravimétrique le prouve, la phase en $6H_2O$ se réhydrate en reprenant $8H_2O$ (4). Le spectre infrarouge de cette phase réhydratée montre que l'allure du spectre du composé en $14H_2O$ se retrouve dans les domaines des bandes de valence OH et de déformation H_2O , malgré une différence d'intensité se traduisant par un aplatissement du spectre. Cependant dans le domaine des vibrations du cycle, le spectre ne reprend pas son état initial et conserve la forme de celui de la phase en $6H_2O$ (Fig. 7). Au cours du temps, il s'aplatit, phénomène traduisant la transformation en $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Par contre, la réhydratation d'un échantillon partiellement déshydraté entre $14H_2O$ et $6H_2O$ semble réversible, le spectre du composé réhydraté étant semblable à celui de la phase en $14H_2O$ malgré un aplatissement du spectre dans le domaine $2000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 8).

Dans tous les cas, le phénomène déshydratation-réhydratation accélère la décondensation, celle-ci intervenant d'autant plus rapidement que la quantité d'eau éliminée est plus grande.

Dans le domaine de pression de vapeur d'eau $83\text{--}13\text{ mbar}$, la perte des $8H_2O$ mobiles se produit brutalement vers 70°C . En adaptant sur la rampe à vide un réservoir à eau et disposant d'un thermostat, des échantillons de tricyclophosphate de cadmium ont été chauffés à $60, 70$ et 80°C sous une pression de 21 mbar . Les échantillons ont été ensuite préparés dans la boîte à gants de manière analogue à celle précédemment décrite. Le mode opératoire suivi est donc tel que le spectre infrarouge enregistré n'est pas celui du produit maintenu à une température voisine de 70°C mais celui du produit revenu à la température ambiante et partiellement réhydraté en présence de la vapeur d'eau enfermée dans la cellule lors de son isolement. Les résultats montrent que si le spectre du produit chauffé à 60°C n'est pratiquement pas modifié, le spectre du produit chauffé à 70°C est caractéristique de celui obtenu par réhydratation de la phase en $6H_2O$, et celui de l'é-

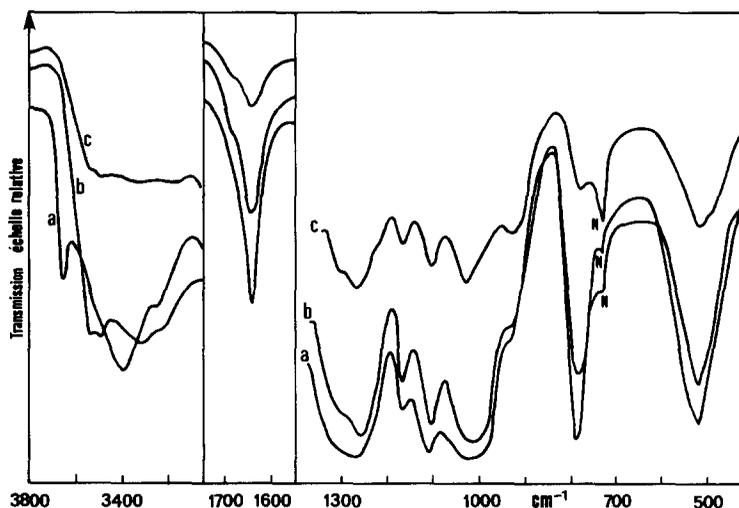


FIG. 7. Réhydratation de la phase en $6H_2O$. (a) $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$; (b) réhydratation à l'air ambiant pendant 8 heures; (c) réhydratation à l'air ambiant pendant 5 jours.

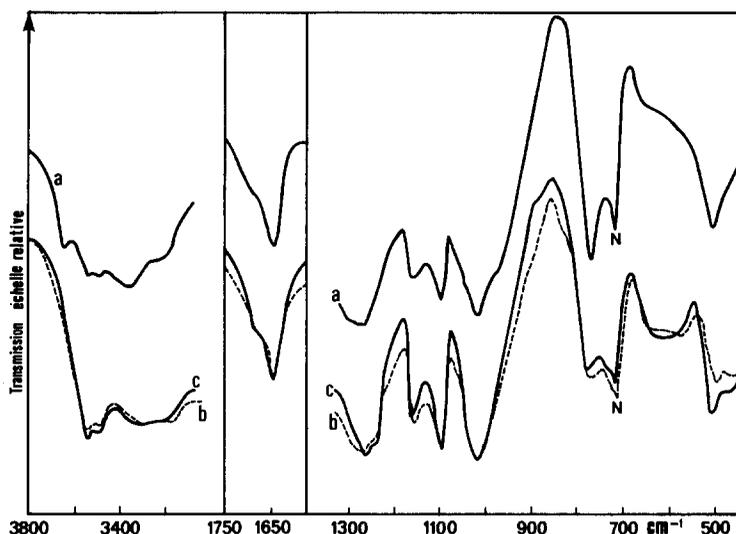


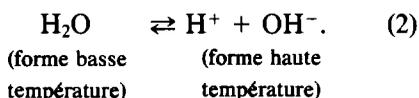
FIG. 8. Réhydratation de la phase $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot (6+x)\text{H}_2\text{O}$. (a) $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot (6+x)\text{H}_2\text{O}$; (b) réhydratation à l'air ambiant; (c) $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ normal.

chantillon chauffé à 80°C caractéristique du produit ayant subi une décondensation et évoluant vers la formation de $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ces résultats sont tout à fait conformes à ceux obtenus par l'étude thermogravimétrique.

V. Analyse des résultats

Au stade actuel des recherches, les explications suivantes sont envisageables.

Dans le tricyclophosphate de cadmium solide, les 6 molécules d'eau de constitution sont partiellement dissociées. A chaque instant la réaction de dissociation peut être considérée comme équilibrée puisqu'elle se déplace dans le sens de la formation des molécules H_2O sous l'effet d'une diminution de température, et dans le sens de leur dissociation lorsque la température augmente:



Par contre, au cours du temps on peut supposer qu'il se produit au sein du cristal une

autoprotolyse spontanée:



le taux de dissociation augmentant en fonction du temps.

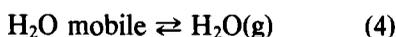
La fixation des protons formés par les oxygènes extérieurs au cycle conduit à la formation de l'entité $(\text{P}_3\text{O}_9)_2\text{H}_n$, cause de l'instabilité du composé en présence d'eau. La migration des ions, entraînant une réorientation des liaisons hydrogènes, se manifeste expérimentalement par un aplatissement du spectre infrarouge dans le domaine $2000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, et la décondensation qui suit se traduit par l'apparition d'une bande vers 920 cm^{-1} (CCM).

Suivant l'état d'avancement de la réaction d'autoprotolyse, plusieurs mécanismes de transformation du tricyclophosphate de cadmium sont possibles.

(1) La réaction d'autoprotolyse est totale

Ce cas se présente lorsque la transformation du tricyclophosphate intervient à 70°C . En effet, lorsque la température augmente l'équilibre (2) se déplace dans le sens de la réaction (3) et à 70°C les H_2O de constitu-

tion sont entièrement dissociés. Il se produit alors le départ de l'eau mobile et la décondensation, la vapeur d'eau exerçant une influence prédominante sur la chronologie de ces deux réactions. Une explication peut être avancée par la considération de l'équilibre:



et de la réaction de décondensation (1).

Lorsque la pression de vapeur d'eau est importante, l'équilibre (4) est déplacé vers la gauche. Les H_2O mobiles ne quittent pas le réseau et la réaction (1) intervient seule. A l'inverse lorsque la pression de vapeur d'eau devient très faible, l'équilibre (4) se déplace vers la droite et la totalité de l'eau mobile quitte le réseau. La réaction (1) n'a pas lieu. Pour une pression de vapeur d'eau intermédiaire à celle de ces deux cas limites, une partie seulement de l'eau mobile quitte le réseau et la réaction (1) se produit partiellement. Il apparaît ainsi, que la décondensation ne peut avoir lieu que si l'eau mobile, en quantité plus ou moins importante, est présente dans le cristal. Elle est donc le résultat d'une hydrolyse interne due à l'action de l'eau mobile du cristal sur l'entité $(P_3O_9)_2H_n$ suivant la réaction (1). Le rôle de la température intervient au niveau de la réaction d'autoprotolyse et celui de la pression au niveau de la réaction de décondensation.

(2) La réaction d'autoprotolyse se produit

Ce cas se présente lorsque le tricyclophosphate de cadmium est préparé à partir d'une solution plus ou moins vieillie et que la transformation a lieu spontanément dans les conditions ambiantes de pression et de température. Ce travail expérimental montre que le solide ainsi préparé précipite à partir d'une solution de tricyclophosphate en cours de transformation et que sa décondensation intervient d'autant plus rapidement que le taux de dissociation du tricyclophosphate en solution est plus

grand, c'est-à-dire que la solution mère est plus acide. On peut donc supposer que le solide précipite avec une quantité d'ions H^+ qui va croissant en fonction du temps et que la réaction d'autoprotolyse est d'autant plus avancée que la précipitation a lieu plus tardivement.

Le départ partiel de l'eau mobile et sa réintégration provoquent l'apparition de l'aplatissement du spectre infrarouge et par conséquent, accélèrent la réaction (3). Ce phénomène peut alors s'expliquer par le fait que, les H_2O qui réintègrent le réseau ne retrouvent pas leurs positions et leurs liaisons primitives, leur départ ayant entraîné un petit déplacement irréversible d'un ou plusieurs atomes environnants. A la limite, lorsque le départ de l'eau mobile est totale, la modification irréversible du spectre de vibration dans le domaine caractéristique des vibrations du cycle et des interactions H_2O —cycle montre que les liaisons H_2O mobiles—atomes du cycle ne se reforment plus lors de la réhydratation (disparition de la bande à 1242 cm^{-1}).

L'aplatissement spontané du spectre infrarouge, quelle que soit son origine (vieillesse, déshydratation), traduit vraisemblablement la rupture des liaisons H_2O mobiles— H_2O de constitution, entraînant un déplacement de certains atomes responsable de l'autoprotolyse et de la formation de l'entité $(P_3O_9)_2H_n$. Pendant ce déplacement, les H_2O mobiles acquièrent probablement une mobilité supplémentaire et la décondensation est le résultat d'une hydrolyse interne due à l'action de cette eau relativement libre suivant la réaction (1). Les résultats du cas précédent sont conformes à ce schéma. En effet l'augmentation de la température a pour effet d'accélérer l'autoprotolyse, et lorsqu'à 70°C elle devient totale, les H_2O mobiles ont acquis une mobilité telle qu'ils sont susceptibles de quitter le réseau. La vapeur d'eau empêche leur départ et cette eau très libre provoque la décondensation.

(3) *La réaction d'autoprotolyse ne se produit pas*

Ce cas se présente lorsque l'obtention du tricyclophosphate suit immédiatement la préparation de la solution mère et que la transformation a lieu spontanément dans les conditions ambiantes de pression et de température.

Ce travail montre que le tricyclophosphate obtenu de cette manière est très stable et que la décondensation intervient sans que le spectre de vibration IR ne présente d'aplatissement. On peut supposer que, dans ce cas, la décondensation est encore le résultat d'une hydrolyse interne due à l'eau mobile. L'autoprotolyse observée dans les deux autres cas apparaît alors comme une étape intermédiaire accélératrice de la décomposition, l'ouverture des cycles étant favorisée par la présence d'ions H^+ comme ions compensateurs de charges du cycle $P_3O_9^{3-}$.

Pour vérifier cette hypothèse, une étude par résonance magnétique du proton d'échantillons de tricyclophosphate préparé à partir de solutions fraîche et vieillie est actuellement réalisée. Elle sera éventuellement complétée par une étude fine en diffractométrie RX sur monocristal.

Remerciements

Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur P. Tarte, Professeur à l'Université de Liège, pour l'ac-

cueil chaleureux qu'il m'a réservé dans son laboratoire et les nombreux conseils qu'il m'a donnés.

Références

1. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET I. TORDJMAN, *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 89 (1973).
2. M. T. AVERBUCH-POUCHOT, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1533 (1976).
3. M. H. SIMONOT-GRANGE ET D. MICHOT, *Phosphorus* **6**, 103 (1976).
4. M. H. Simonot-Grange et D. Michot, *Phosphorus Sulfur* **4**, 35 (1978).
5. M. H. SIMONOT-GRANGE ET D. GOBLED, *J. Less-Common Met.* **38**, (2-3), 167 (1974).
6. M. H. SIMONOT-GRANGE ET P. JAMET, *Phosphorus Sulfur* **3**, 197 (1977).
7. C. DOREMIEUX-MORIN, *Phosphorus Sulfur* **4**, 39 (1978).
8. I. HAIDUC, "The Chemistry of Inorganic Ring Systems," Part 2, pp. 832-833, Wiley-Interscience, New York (1970).
9. J. P. EBEL, *Bull. Soc. Chim.* **20**, 998 (1953).
10. J. AURENGE, M. DEGEORGES, ET J. NORMAND, *Bull. Soc. Chim.* 508 (1964).
11. P. C. TARTE, 3ème Réunion Internationale sur la Réactivité des Solides, Avril 1956, Madrid, Espagne.
12. A. BOULLE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **206**, 517 (1938).
13. D. E. C. CORBRIDGE ET E. J. LOWE, *J. Chem. Soc.*, 493 (1954).
14. A. SIMON ET E. STEGER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **277**, 209 (1954).
15. W. BUES ET H. W. GEHRKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **288**, 307 (1956).
16. L. VAN DER MAREN, Thèse annexe, Liège, Belgique (1973).
17. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET P. TARTE, *A* **31**, 1023 (1975).