

SYSTEMES METAUX ALCALINS-OXYGENE

6^{ème} PARTIE*: ANALYSE THERMIQUE DU MONOOXYDE DE CESIUM Cs₂O

Ph. TOUZAIN

*Laboratoire d'Adsorption et Réaction de Gaz sur Solides,
Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie,
Domaine Universitaire — B. P. 44 38401 — Saint-Martin-d'Hères, France*

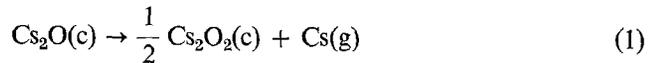
(Reçu le 4 Juillet, 1975; sous forme révisée le 25 Novembre 1975)

The thermal behaviour of cesium monoxide (Cs₂O) was determined by differential thermal analysis, thermogravimetry and X-ray diffraction. The use of several materials as sample holders was necessary to clarify the properties of this oxide. The melting point of Cs₂O was found to be $495 \pm 5^\circ$, and its vapour pressure equal to 10^{-4} torr at 240° . No allotropic transformation was observed.

Le monoxyde de césium Cs₂O, à l'encontre des autres monoxydes alcalins cristallisant dans le système cubique, possède une structure lamellaire du type anti-CdCl₂ [1–3].

Son extrême réactivité vis-à-vis de la plupart des éléments et composés a fait que ses propriétés physiques ou chimiques ont été relativement peu étudiées aux températures élevées, aucun récipient ne pouvant alors le contenir parfaitement sans être corrodé.

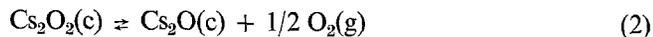
Rengade [4] à qui l'on doit la première préparation de ce produit, observe la sublimation de cet oxyde placé dans des nacelles en argent, platine ou verre et sous vide, à partir de 250° . Vers $350-400^\circ$, toujours sous vide, s'apercevant d'une vaporisation de césium à l'état métallique, il conclut à l'oxydo-réduction interne:



Cette réaction se produit dès 200° si la nacelle est construite en aluminium.

Klemm et Scharf [5] confirment en partie ces réactions en analysant le sublimé obtenu en chauffant Cs₂O sous vide (10^{-5} Torr), dans des creusets de MgO. Au-dessus de 350° , le sublimé est Cs₂O, au-dessus de 450° , le sublimé contient en plus du césium métallique et enfin au-dessus de 500° , il se dépose à la fois Cs₂O, Cs et Cs₂O₂.

Cependant, il est étonnant de retrouver du peroxyde évaporé sans décomposition car, selon Berardinelli et Kraus [6], Cs₂O₂ se décompose sous vide dès 300° selon:



L'équation (1) ne peut donc pas rendre compte à elle seule de la totalité du phénomène de décomposition du monoxyde sous vide.

* Pour la cinquième partie, voir Bull. Soc. Chim. Fr 1972 p. 4515.

La composition de la phase gazeuse* en équilibre avec Cs_2O dans l'intervalle $170 - 730^\circ$ a été calculée par Tower [7] en se basant sur d'anciennes valeurs thermodynamiques et sur celles obtenues par Gusarov et coll. [8] en étudiant par spectrométrie de masse les produits d'évaporation de Cs_2O_2 . La tension de vapeur de Cs_2O représente plus de 99 % de la pression totale. Viennent ensuite celles du césium métallique (0.09 à 0.45 %) et de Cs_2O_2 (0.04 à 0.2 %). Les pressions partielles des autres composés (Cs_2 , CsO , O_2) sont nettement inférieures.

En résumé, le chauffage de Cs_2O conduit principalement à sa volatilisation. La décomposition en césium métal et peroxyde apparaît relativement peu importante.

Du fait probablement de la réaction de Cs_2O avec les matériaux des récipients qui le contiennent et éventuellement de l'abaissement cryoscopique dû aux diverses décompositions, le point de fusion de Cs_2O n'est pas connu avec précision. Rengade [4] observe la fusion entre 350 et 400° (creuset en argent, platine ou verre) mais par analyse thermique en creuset de verre, il note la fusion plutôt à $490^\circ \pm 10^\circ$ [10].

Par analyse thermique différentielle, diffraction X à hautes températures et thermogravimétrie, nous avons essayé de déterminer avec plus de précision le comportement thermique de Cs_2O .

Partie expérimentale

Le monoxyde de césium est préparé selon la méthode indiquée par Rengade [4]: oxydation ménagée du césium par l'oxygène suivie d'une distillation sous vide à $180 - 200^\circ$ du césium en excès jusqu'à l'obtention de Cs_2O rouge (un léger excédent de césium dans l'oxyde lui donne une coloration noire). Toutes les manipulations de transvasement sont conduites dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon anhydre. Cependant, malgré toutes les précautions le monoxyde contient toujours quelques pour cents de peroxyde Cs_2O_2 décelable par quelques raies sur les diagrammes de poudre de rayons X.

Les expériences ont été conduites soit en tubes scellés sous vide ou sous une atmosphère d'argon soit sous vide dynamique.

Expériences effectuées en tubes scellés

a) *Observation visuelle*

Un tube en verre "Pyrex" contenant de un à deux grammes d'oxyde est chauffé sous vide à raison de 10°min^{-1} . Un système permet l'observation visuelle de l'échantillon. La température est déterminée à $\pm 5^\circ$ grâce à un thermocouple placé au centre du produit.

* La composition de la phase gazeuse est en fait inexacte car la molécule gazeuse Cs_2O supposée rectiligne par Gusarov et al. [8] pour les calculs de l'enthalpie de formation, n'est pas linéaire. Buechler et coll. [9] ont déterminé, en effet, par déflexion électrique, une polarisation de la molécule gazeuse qui indique nettement la forme angulaire de Cs_2O .

b) *Analyse thermique différentielle (ATD)*

L'appareil ATD utilisé (*Bureau de Liaison*, modèle M4) a été présenté antérieurement [11]. Les échantillons de Cs_2O (masse voisine de 40 mg) sont introduits dans des tubes à fond conique ou des creusets dont les formes et constitutions sont décrites dans le tableau ci-dessous. Les scellements des tubes métalliques sont effectués au chalumeau sur le sommet du tube préalablement écrasé, le tube étant toujours maintenu froid au niveau de l'échantillon.

Constituant du tube ou creuset	Forme	Diamètre int., mm	Hauteur, mm	Méthode de fermeture
Verre "Pyrex"	tube	2	10	Scellé sous vide ou sous azote
Silice	tube	2	10	Scellé sous vide
Nickel	tube	3.6	20	Scellé sous argon par une brasure à l'argent et replié par enroulement
Argent	tube	2	20	Scellé sous argon par une brasure à l'argent
Platine	creuset	4	5	Serti non hermétiquement sous argon par un couvercle en platine
	tube	3	20	Scellé sous argon par fusion du platine

L'échantillon de référence est un tube ou creuset de même forme que celui de l'échantillon mais rempli d'alumine. L'élévation de température durant l'analyse thermique est maintenue à $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

c) *Diffraction X*

L'oxyde Cs_2O , broyé en poudre fine est placé:

- soit dans des tubes capillaires de verre borosilicaté scellés sous argon (tubes de Lindemann),
- soit dans des tubes en aluminium (\varnothing int 0.8 mm, ext 1 mm) dont les extrémités ont été repliées et serrées fortement.

Ces tubes sont recuits à différentes températures pendant une dizaine d'heures avant d'être examinés aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer dans une chambre de diffraction hautes températures de 190 mm de diamètre. La radiation CuK_α est utilisée pour les tubes en verre, par contre c'est la radiation MoK_α plus pénétrante qui est utilisée pour les tubes d'aluminium.

D'autres examens aux rayons X en tubes de Lindemann ont été effectués sur des échantillons trempés dans l'azote liquide après un recuit de quelques minutes soit dans un tube de verre "Pyrex" scellé sous vide soit dans un creuset de platine serti et enfermé dans un tube de verre scellé sous vide.

*Expériences effectuées sous vide dynamique**Thermogravimétrie*

Un échantillon de Cs_2O en poudre est placé dans un creuset d'alumine suspendu au fléau d'une électrobalance (modèle Cahn). Le vide est maintenu à 10^{-4} Torr à l'intérieur de la thermobalance et le four est programmé pour élever la température de l'échantillon à raison de 4°min^{-1} .

Résultats expérimentaux*Expériences effectuées en tubes scellés*a) *Observation visuelle*

Le phénomène de thermochromisme est dans ce cas particulièrement spectaculaire. Les observations sont résumées dans le tableau suivant:

Température de l'observation	Observation
-195°	Couleur jaune pâle
25°	Couleur rouge orangée
200°	Couleur rouge foncée
250°	Couleur rouge presque noire
300°	Couleur noire
390°	L'oxyde semble fondre le long des parois
25°	Couleur rouge sauf le dépôt resté collé aux parois de verre qui apparaît blanchâtre
(lent refroidissement après recuit à 440°)	
25°	
(trempé après recuit à 440° , en tube verre)	Produit vert collé aux parois et noir à l'intérieur
en creuset de platine	Cristaux marrons noirs légèrement collés entre eux

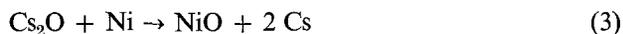
b) *Analyse thermique différentielle*

Les courbes ATD obtenues à l'échauffement avec l'oxyde Cs_2O placé dans divers creusets sont représentées sur la figure 1.

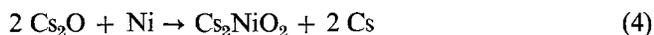
De l'ensemble de ces résultats apparemment disparates, se dégagent les points suivants:

— tubes à base de silice (Pyrex ou silice pure): on remarque un pic endothermique à $390-400^\circ$ suivi d'une réaction exothermique qui est probablement due à la réaction se produisant entre Cs_2O et les constituants du verre (formation de divers silicates de césium [12]). Un pic de faible amplitude mais large est obtenu ensuite vers 495° . Le refroidissement ne donne qu'une série de pics ATD exothermiques peu reproductibles et non identifiables. Des creusets en alumine scellés par du verre ont donné des résultats semblables,

— tubes de nickel: un pic endothermique très net à 357° pouvait faire croire à la fusion de Cs_2O . Mais ce pic ne se produisant pas avec les autres contenants, il est clair qu'il s'agit ici de la réaction endothermique:



ou



Le produit formé par cette dernière réaction a été préparé et étudié par Hoppe et coll. [13],

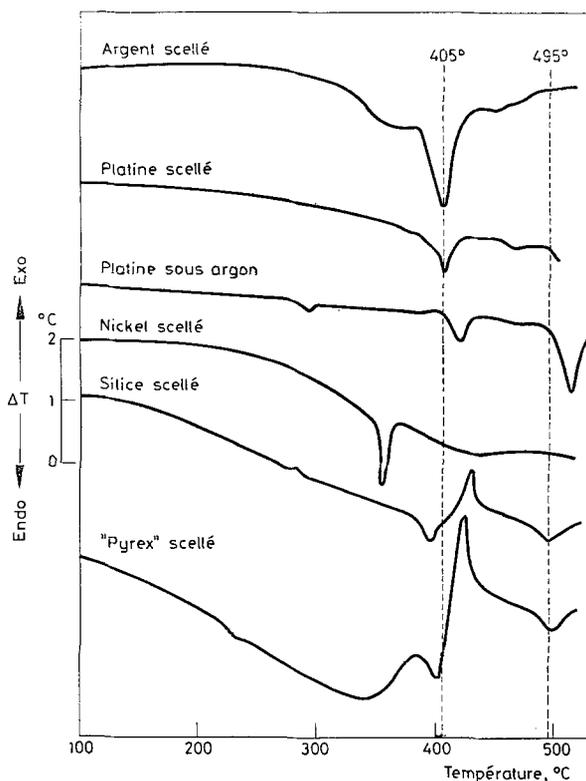


Fig. 1. Courbes d'analyse thermique différentielle du monoxyde de césium Cs_2O placé dans divers contenants (vitesse de chauffe: $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)

— tubes en argent et platine scellés: une reproductibilité certaine se retrouve avec les tubes scellés de ces deux métaux. On observe un pic endothermique à 405° suivi d'un léger pic à 450 ou 465°. Au refroidissement, on obtient deux pics exothermiques bien nets qui indiquent la formation d'un mélange binaire de Cs_2O et d'une autre substance telle qu'un oxyplatinate du type M_2PtO_3 ($\text{M} =$

Métal alcalin) ou l'oxyargentate CsAgO découverts par Hoppe et coll. [14, 15] se formant entre le métal et l'oxyde Cs_2O une fois fondu;

– creuset de platine serti (sous argon): ce creuset contenant beaucoup plus de Cs_2O que les précédents a l'avantage d'offrir moins de contact entre l'oxyde placé en son centre et ses parois. Aussi, après observation du précédent pic à 405° , on observe un pic important débutant à 490° .

c) Diffraction X

Les spectres de diffraction X obtenus à 20° , 100° , 150° et 200° correspondent à la maille rhomboédrique connue [3]. Notons que les quelques raies du peroxyde Cs_2O_2 visibles à température ordinaire, disparaissent par chauffage dès 150° .

Aux températures plus élevées (250 à 400°), les spectres de diffraction obtenus après recuit dans les tubes de Lindemann diffèrent complètement. L'échantillon refroidi conserve ce nouveau spectre ce qui semble confirmer l'attaque définitive du verre par Cs_2O dès 200° . Par contre, si l'expérience est effectuée en tube d'aluminium, la phase rhomboédrique de Cs_2O est conservée au moins jusqu'à 300° et au refroidissement. Au-delà de 300° , les raies de diffraction de l'aluminium devant trop intenses masquent les raies de Cs_2O . Il est possible aussi qu'il y ait alors attaque du métal.

Les échantillons obtenus par trempe et après chauffage pendant quelques minutes à 440° en creuset de platine donnent simplement le spectre de diffraction de

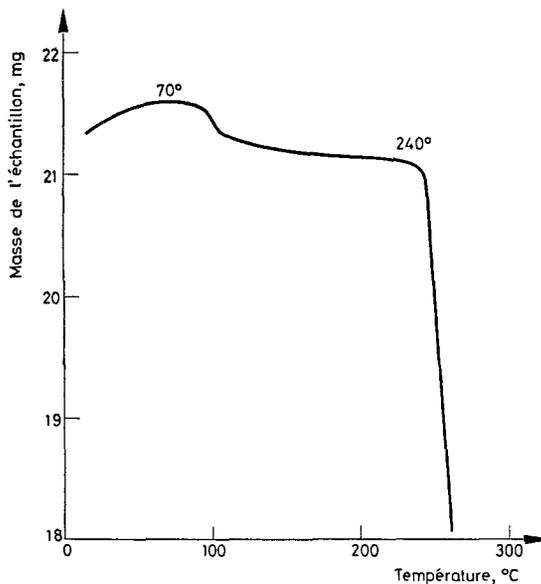


Fig. 2. Courbe thermogravimétrique du monoxyde de césium Cs_2O sous 10^{-4} Torr (vitesse de chauffe: $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)

Cs_2O connu bien que la couleur du produit soit nettement différente. Dans le cas du chauffage en tube de verre, on obtient un produit vert qui ne donne aucun spectre de rayons X (verre au césium).

Expériences effectuées sous vide dynamique

Thermogravimétrie

La courbe thermogravimétrique de Cs_2O sous 10^{-4} Torr est représentée sur la figure 2. De la température ambiante jusqu'à 240° , la masse de l'échantillon reste à peu près constante. A 240° , la volatilisation devient importante et l'on observe sur la partie froide du tube laboratoire non pas un dépôt métallique comme cela avait été le cas lors de la décomposition de Rb_2O et K_2O , mais un dépôt fin blanchâtre. Le creuset se vide pratiquement entièrement de la substance.

Discussion

L'étude expérimentale des propriétés thermiques de Cs_2O s'est trouvée gênée par l'attaque du matériau dans lequel était placé l'oxyde. L'ensemble du travail permet néanmoins de préciser quelques résultats :

Sublimation de Cs_2O

L'analyse thermogravimétrique nous a indiqué que Cs_2O se sublime entièrement à partir de 240° sous 10^{-4} Torr.

Grâce aux valeurs thermodynamiques les plus sûres, un calcul fait en appendice permet de retrouver la pression de Cs_2O gazeux en équilibre avec la phase solide soit :

$$\log P_{\text{Cs}_2\text{O}} \text{ (en Torr)} = - \frac{6008}{T} + 7.71$$

L'équation tirée des résultats numériques de Tower [7]: $\log P_{\text{Cs}_2\text{O}}$ (en Torr) = $-\frac{11\,208}{T} - 8.452 \log T + 38.85$ indique à 240° une pression dix fois plus faible.

Fusion de Cs_2O

L'analyse thermique effectuée dans les tubes scellés en platine ou en argent et corroborée par l'observation visuelle semble donner $405 \pm 5^\circ$ pour température de fusion de Cs_2O , mais la trempe d'un produit chauffé à 440° indique qu'il n'a pas été complètement fondu. La fusion a donc bien lieu à la température de $495 \pm 5^\circ$.

On peut se demander si le phénomène de préfusion si important (390–405°) ne provient pas de l'abaissement cryoscopique dû à l'oxydo-réduction interne (1). Mais les valeurs thermodynamiques [6, 16, 17, 18, 19] permettant de calculer de différentes manières l'enthalpie libre de cet équilibre nous interdisent de supposer que cette réaction puisse avoir lieu tant que le césium ne passe pas à l'état de vapeur métallique. Par contre, la formation d'oxyplatinate, d'oxyargentate ou de silicates de césium peut expliquer facilement cette préfusion. Aucune transformation allotropique de Cs_2O n'a été observée par les rayons X avant et après cette température de 390–405°.

En conclusion, la température de fusion du monoxyde de césium Cs_2O placé dans des creusets scellés de platine ou d'argent a été déterminée par ATD et trouvée égale à $495 \pm 5^\circ$. La relation $\log P_{\text{Cs}_2\text{O}}$ (en Torr) = $-\frac{6008}{T} + 7.71$ donnant la pression de vapeur du monoxyde en fonction de la température a été établie grâce aux valeurs thermodynamiques connues et à nos résultats expérimentaux. L'étude qui s'est avérée fort délicate amène la conclusion suivante: aucun des matériaux utilisés (verre, silice, alumine, nickel, argent, platine) n'est vraiment parfait pour contenir cet oxyde à hautes températures.

Appendice

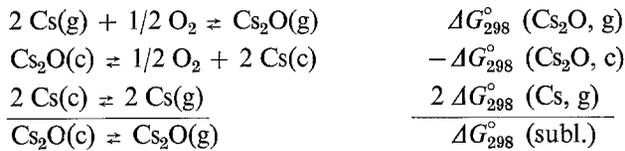
Calcul de la pression de vapeur saturante de Cs_2O

Selon Gusarov [8] l'enthalpie expérimentale de formation de Cs_2O gazeux selon l'équilibre $2 \text{Cs}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cs}_2\text{O}(\text{g})$ est:

$$\Delta H_{1000}^\circ = -78 \pm 8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Mais cette valeur paraît trop imprécise pour être employée ici. Par contre la valeur expérimentale de la constante Kp de cet équilibre pourra être utilisée.

L'addition des équations suivantes donnent l'équation de sublimation de Cs_2O :



Les quatre équations à quatre inconnues:

$$\begin{array}{l} (1) \Delta H_T^\circ (\text{Cs}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_T^\circ (\text{Cs}_2\text{O}, \text{c}) + 2 \Delta H_T^\circ (\text{Cs}, \text{g}) = \Delta H_T^\circ (\text{subl.}) \\ (2) \Delta S_T^\circ (\text{Cs}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta S_T^\circ (\text{Cs}_2\text{O}, \text{c}) + 2 \Delta S_T^\circ (\text{Cs}, \text{g}) = \Delta S_T^\circ (\text{subl.}) \\ (3) -RT \ln Kp = \Delta H_T^\circ (\text{Cs}_2\text{O}, \text{g}) - T \Delta S_T^\circ (\text{Cs}_2\text{O}, \text{g}) \\ (4) \ln P_{\text{Cs}_2\text{O}} = -\frac{\Delta H_T^\circ (\text{subl.})}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ (\text{subl.})}{R} \end{array}$$

peuvent être résolues en première approximation en négligeant les variations d'enthalpie et d'entropie avec la température.

Avec:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cs}_2\text{O}, \text{c}) = -82.69 \text{ kcal.mol}^{-1} [16]$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{Cs}_2\text{O}, \text{c}) = -30.1 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} [17]$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cs}, \text{g}) = 18.30 \text{ kcal.mol}^{-1} [19]$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{Cs}, \text{g}) = 21.60 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} [19]$$

$$K_p(\text{Cs}_2\text{O}, \text{g}) = 10^{6,8} \text{ à } 1118 \text{ K} [8] \quad \text{et}$$

$$P_{\text{Cs}_2\text{O}} = 10^{-4} \text{ Torr à } 513 \text{ K.}$$

On obtient:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{subl.}) = 27.36 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{subl.}) = 22.0 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

et la pression de vapeur saturante de Cs_2O est donnée alors par:

$$\log P_{\text{Cs}_2\text{O}} \text{ (en Torr)} = -\frac{6008}{T} + 7.71.$$

Bibliographie

1. A. HELMS et W. KLEMM, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 242 (1939) 33.
2. V. G. BRAUER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 255 (1947) 101.
3. K. R. TSAI, P. M. HARRIS et E. N. LASSETRE, *J. Phys. Chem.*, 60 (1955) 338.
4. E. RENGAGE, *Ann. Chim. Phys.* 11 (1907) 348; thèse, Paris, 1907.
5. W. KLEMM et H. J. SCHARF, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 303 (1960) 263.
6. S. P. BERARDINELLI et D. L. KRAUSS, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 189.
7. L. K. TOWER, Estimated gas compositions in equilibrium with condensed phases of the Cs-O System. NASA TM X - 52702, 1969.
8. A. V. GUSAROV, L. N. GOROKHOV et A. G. EFIMOVA, *High Temp.*, 5 (1967) 524.
9. A. BUCHLER, J. L. STAUFFER et W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 605.
10. E. RENGAGE, *Bull. Soc. Chim.*, 5 (1909) 994.
11. PH. TOUZAIN, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 2639.
12. M. A. MATVEEV, B. N. FRENKEL et G. M. MATVEEV, *Neorg. Mater.* 1 (1965) 1426.
13. H. RIECK et R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 400 (1973) 311.
14. W. URLAND et R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 392 (1972) 23.
15. H. SABROWSKY et R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 358 (1968) 241.
16. J. L. SETTLE, G. K. JOHNSON et W. N. HUBBARD, *J. Chem. Thermodynamics*, 6 (1974) 263.
17. H. E. FLOTOW et D. W. OSBORNE, *J. Chem. Thermodynamics*, 6 (1974) 135.
18. J. P. COUGHLIN, *Bull.* 542, Bureau des Mines, Washington, 1954.
19. JANAF Thermochemical data, the Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 3rd addendum, 1968.

RÉSUMÉ — Le comportement thermique du monoxyde de césium Cs_2O a été déterminé par analyse thermique différentielle, thermogravimétrie et diffraction X. L'utilisation de différents matériaux pour contenir ce produit a été nécessaire pour cerner les phénomènes propres à cet oxyde. On trouve la température de fusion de $\text{Cs}_2\text{O} = 495 \pm 5^\circ$ et sa pression de vapeur égale à 10^{-4} Torr à 240° . Aucune transformation allotropique n'est mise en évidence.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird über die DTA, TG und röntgenographische Untersuchung des Caesium monoxyds berichtet. Verschiedene Materien als Probenbehälter wurden herangezogen damit die dem Oxyd eigene Eigenschaften klar festgelegt werden können. Der Schmelzpunkt von Cs_2O liegt bei $495 \pm 5^\circ$, der Dampfdruck beträgt 10^{-4} Torr bei 240° . Es fand keine allotrope Umwandlung statt.

Резюме — Было определено термическое поведение окиси цезия Cs_2O с помощью термического анализа, термогравиметрии и дифракции рентгеновых лучей. Представлялось необходимым исследовать несколько материалов, содержащих это вещество, для оценки собственных явлений окиси цезия. Нашли, что точка плавления окиси цезия $495 \pm 5^\circ\text{C}$, а давление паров равно 10^{-4} тор при 240°C . Аллотропных превращений не наблюдали.