

ETUDE THERMIQUE ET THERMODYNAMIQUE DU CYCLOHEXAPHOSPHATE DE LITHIUM $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

O. S. M. Elmokhtar¹, H. Said¹, M.-L. Michel², M. Ganteaume²
et R. Castanet²

¹Laboratoire de Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisie

²Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS, 26, rue du 141^{ème} R.I.A., F-13003, Marseille, France

(Reçu le 4 Juillet 1994)

Abstract

We report in this paper the results of our thermal and thermodynamic investigation on lithium cyclohexaphosphate, $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ between 298 and 1007 K. The different transitions with respect to temperature (successive dehydrations, solid–solid transition and melting) were studied with the help of differential thermal analysis and thermogravimetry. The different phases were characterized by X-ray diffraction and by infrared absorption. Finally, the enthalpy of these phases vs. temperature was measured by isothermal drop calorimetry. Their heat capacities as well as the enthalpies of dehydration, of solid–solid transition and of melting were deduced.

We pointed out that the lithium cyclohexaphosphate loses a molecule of water at 333 K ($54.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), three molecules of water at 413 K ($151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and the last one at 488 K ($50.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The anhydrous lithium cyclohexaphosphate, $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, give the polyphosphate, LiPO_3 , at 708 K (second order transition) and melt at 933 K ($24.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Keywords: calorimetry, enthalpy, infrared spectroscopy, lithium cyclohexaphosphate, thermogravimetry

Introduction

Les phosphates condensés sont des composés dont les anions se présentent sous forme de chaînes hétérogènes de phosphore et d'oxygène. Ces chaînes, dont l'unité principale est le tétraèdre PO_4 , peuvent être linéaires, ramifiées ou cycliques.

Les phosphates à anions cycliques (cyclophosphates) de formule $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$ sont appelés, selon le nombre de tétraèdres PO_4 qu'ils comportent, cyclo- n -phosphates. On connaît des cycles à 3, 4, 5, 6, 8, 10 et 12 tétraèdres.

L'existence du cycle à 6 tétraèdres (cyclohexaphosphate) a été révélée pour la première fois par Jost [1] dans le cas de $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ces dernières années, un bon nombre de cyclohexaphosphates ont été préparés et leurs arrange-

ments atomiques déterminés. Toutefois, l'étude des propriétés de ces composés reste à faire.

Nous nous proposons donc dans ce travail d'étudier le comportement thermique et thermodynamique de $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui est le seul cyclohexaphosphate que l'on sache préparer jusqu'ici en quantité suffisante avec un rendement quasi-théorique [2]. Il est d'ailleurs pour cette raison utilisé comme produit de départ pour la préparation des autres cyclohexaphosphates [3].

Partie expérimentale

Le cyclohexaphosphate de lithium $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été préparé à partir des réactifs LiH_2PO_4 et LiCO_3 selon la méthode de Schülke [2].

L'étude thermodynamique du cyclohexaphosphates de lithium a été effectuée par analyse thermique différentielle (ATD) et par enthalpimétrie. Les pertes de masse constatées sur les échantillons ont été évaluées et caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG). Enfin, les différentes phases obtenues au cours des études calorimétriques ont été analysées par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge.

En ce qui concerne l'ATD, l'évolution thermique du produit a été suivie à l'aide d'un micro-analyseur différentiel de type M5-Setaram très sensible permettant de détecter des phénomènes thermiques très faibles. L'étude par ACD a été réalisée à l'aide d'un microcalorimètre Calvet type haute température [4]. La vitesse de chauffage employée a été de $12 \text{ deg}\cdot\text{h}^{-1}$ afin de se rapprocher au mieux des conditions d'équilibre thermodynamique. Le même appareil a été utilisé en isotherme pour la détermination de l'enthalpie du cyclophosphate de la température ambiante à T compris entre 298 et 1150 K environ. La méthode employée a été la méthode de chute bien connue [5]. Elle consiste à mesurer l'enthalpie d'échauffement, $\Delta H = H(T) - H(T_0)$, du cyclohexaphosphate entre T_0 , température de départ proche de 298 K, et T , température de l'appareil, par chute de l'échantillon (environ 100 mg) dans la cellule du calorimètre. L'enthalpie ainsi mesurée inclue évidemment les réactions (déshydratations, changements de phases...) intervenant entre T_0 et T . L'étalonnage de l'appareil a été effectué par chutes de petites quantités d'alumine α étalon du National Bureau of Standard U. S. dont l'enthalpie est bien connue [6]. Les analyses thermogravimétriques ont été obtenues sous courant d'air grâce à un thermoanalyseur Setaram G 70 piloté par microordinateur. La procédure opératoire est analogue à celle qui a été décrite dans une publication précédente [7]. Enfin, les analyses des produits obtenus à chaque température ont été réalisées à l'aide d'un appareil de diffraction de rayons X Philips W1729 opérant à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre et d'un spectromètre infrarouge Perkin-Elmer 983G sur des échantillons pulvérulents dans KBr.

Résultats

Analyses thermique et thermogravimétrie

La courbe d'ATD obtenue (Fig. 1) montre la présence à basse température de trois pics endothermiques, respectivement à 333, 413 et 488 K. L'analyse

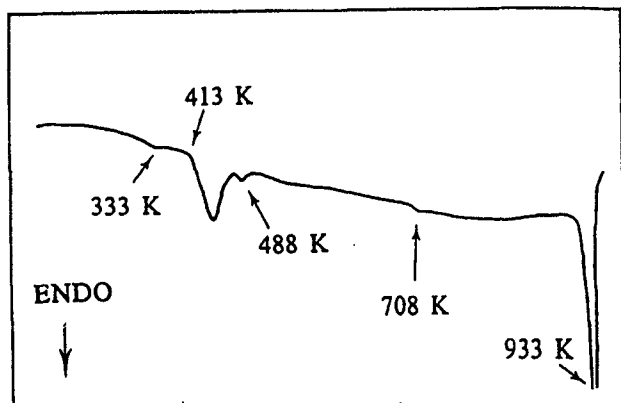


Fig. 1 Analyse thermique différentielle. Flux thermique différentiel lors du chauffage du cyclohexaphosphate $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

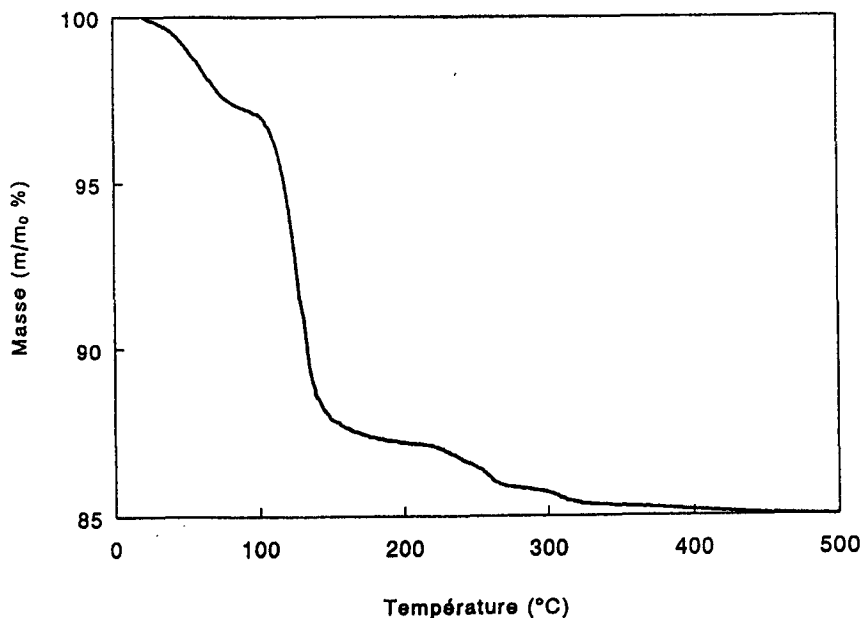


Fig. 2 Thermogravimétrie. Evolution de la masse d'un échantillon de cyclohexaphosphate $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lors du chauffage sous air

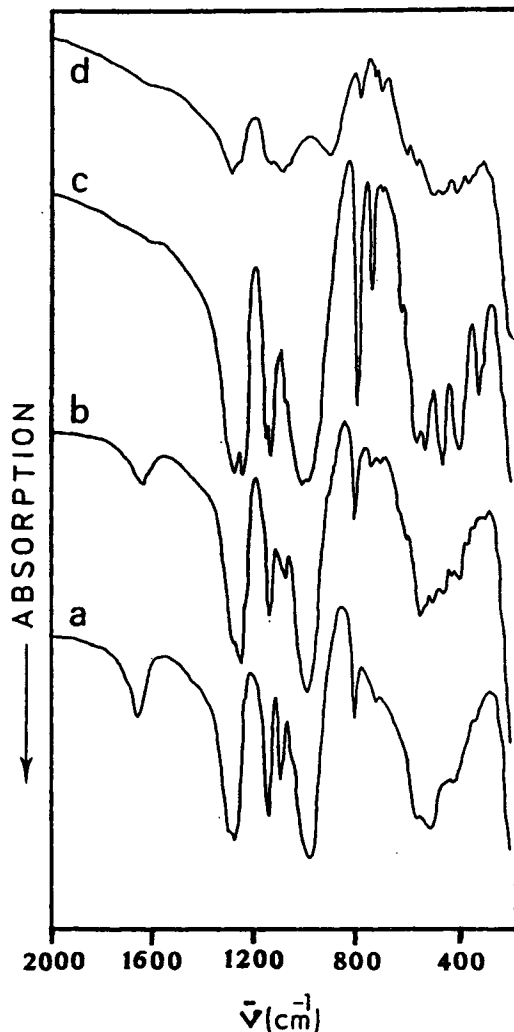
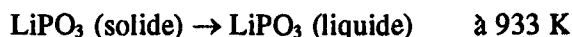


Fig. 3 Absorption infrarouge. Spectres d'absorption infrarouge du cyclohexaphosphate $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) et des produits issus de sa calcination: $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (c) et LiPO_3 (d)

thermogravimétrique (Fig. 2) permet d'attribuer ces pics à la déshydratation du composé: départ d'une molécule d'eau à 333 K, perte de trois molécules d'eau à 413 K et perte de la dernière molécule d'eau à 488 K. Le cyclohexaphosphate de lithium anhydre qui en résulte se décompose à 708 K pour donner le polyphosphate LiPO_3 qui fond à 933 K ainsi que le montrent les deux pics endothermiques visibles sur la figure 1.

Le processus peut être schématisé comme suit:



La première déshydratation est réversible. Le produit reprend au refroidissement son état d'hydratation initial. La déshydratation complète du cyclohexaphosphate est confirmée par la disparition au-dessus de 488 K de la bande de vibration de déformation $\delta(\text{HOH})$ à 1650 cm^{-1} , caractéristique de l'eau (Fig. 3c). La persistance du cycle P_6O_{18} après déshydratation totale est également confirmée par la présence dans les spectres infrarouges réalisés sur les produits traités entre 488 et 708 K des bandes caractéristiques des cyclohexaphosphates entre 1300 et 600 cm^{-1} [8]: (PO_2) entre 1300 et 1100 cm^{-1} et (POP) à 960 cm^{-1} et entre 700 et 800 cm^{-1} (Fig. 3). Le cyclohexaphosphate anhydre et le polyphosphate de lithium ont d'autre part été identifiés à partir de leurs diffractogrammes de rayons X (Fig. 4) et de leurs spectres d'absorption infrarouge (Fig. 3) [9].

Enthalpimétrie

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5 et consignés dans le tableau 1 en fonction de la température. Chaque point correspond à la moyenne de dix mesures environ. Les six droites de lissage correspondent aux six différentes phases observées, à savoir: $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entre 298 et 333 K, $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entre 333 et 413 K, $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot \text{H}_2\text{O}$ entre 413 et 488 K, $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ anhydre entre 488 et 708 K, LiPO_3 solide entre 708 et 933 K et enfin LiPO_3 liquide au-dessus de 933 K.

Les équations de lissage correspondantes, référées à un gramme de produit de départ ($\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sont données ci-dessous:

$$\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}: \Delta H / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} = -0.5582 + 1.873\cdot 10^{-3}T / \text{K}$$

$$\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}: \Delta H / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} = -0.0496 + 0.615\cdot 10^{-3}T / \text{K}$$

$$\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot \text{H}_2\text{O}: \Delta H / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} = -0.1823 + 1.541\cdot 10^{-3}T / \text{K}$$

$$\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \text{ (anhydre)}: \Delta H / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} = 0.0417 + 1.253\cdot 10^{-3}T / \text{K}$$

$$\text{LiPO}_3 \text{ (solide): } \Delta H / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} = -0.1742 + 1.557 \cdot 10^{-3} T / \text{K}$$

$$\text{LiPO}_3 \text{ (liquide): } \Delta H / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} = -1.3531 + 3.082 \cdot 10^{-3} T / \text{K}$$

Le faible nombre de mesures réalisées au-dessous de 413 K ne nous permet pas de considérer comme significatif les pentes concernant les cyclohexaphosphates penta et tetrahydraté. Nous ne donnons donc ci-dessous que les capacités calorifiques des quatre phases haute température (par mole de produit considéré c'est-à-dire compte tenu des pertes d'eau):

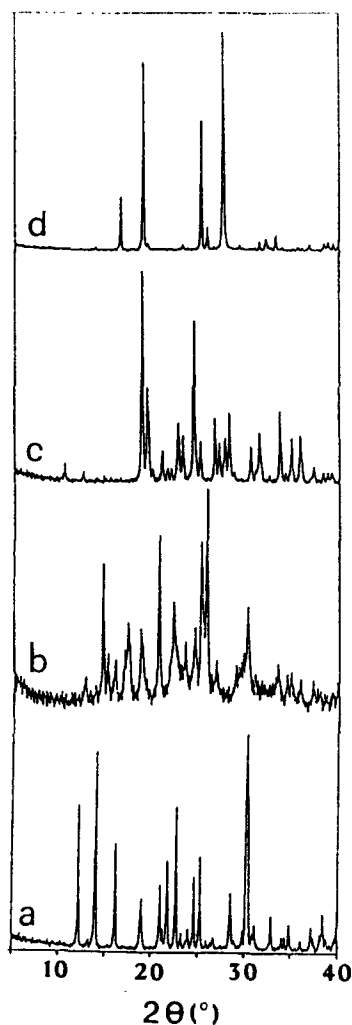


Fig. 4 Diffraction des rayons X. Diagrammes de diffraction X du cyclohexaphosphate $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) et des produits issus de sa calcination: $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (c) et LiPO_3 (d)

$$C_p(\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot\text{H}_2\text{O}) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 933$$

$$C_p(\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}, \text{anhydre}) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 759$$

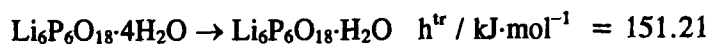
$$C_p(\text{LiPO}_3, \text{solide}) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 157$$

$$C_p(\text{LiPO}_3, \text{liquide}) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 311$$

Tableau 1 Enthalpie d'échauffement du cyclohexaphosphate $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entre 298 et $T(\text{K})$ rapportée à un gramme de produit de départ

$T /$ K	$H(T) - H(298 \text{ K}) /$ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	$T /$ K	$H(T) - H(298 \text{ K}) /$ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
298	0	531	0.701
359	0.114	553	0.750
376	0.173	569	0.761
383	0.199	612	0.806
396	0.189	657	0.857
407	0.452	707	0.931
413	0.461	767	1.033
427	0.473	816	1.065
442	0.486	883	1.208
463	0.535	903	1.237
473	0.539	921	1.261
474	0.543	937	1.538
490	0.575	958	1.581
511	0.608	963	1.630
512	0.613	1007	1.750
525	0.691		

Les enthalpies de déshydratation et de changements de phase, déduites des sauts enthalpiques aux températures considérées, sont les suivantes (par mole de produit initial):



soit 50.40 kJ par molécule d'eau.





On notera que nous avons observé une enthalpie de changement d'état nulle lors de la transition du cyclohexaphosphate anhydre en polyphosphate solide, et seulement un changement de capacité calorifique (+182 J·mol⁻¹). La transition considérée apparaît donc à la lumière de nos résultats comme du deuxième ordre au sens de Ehrenfest. Une telle conclusion est d'ailleurs renforcée par l'examen de la courbe d'ATD qui ne montre pas de pic endothermique à 708 K (Fig. 1) mais seulement une "manivelle" (changement de la ligne de base due à une variation de C_p), caractéristique d'une transition du deuxième ordre. Une telle transformation athermique a déjà été signalée dans le cas de $\text{Cu}_2\text{Li}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ [10].

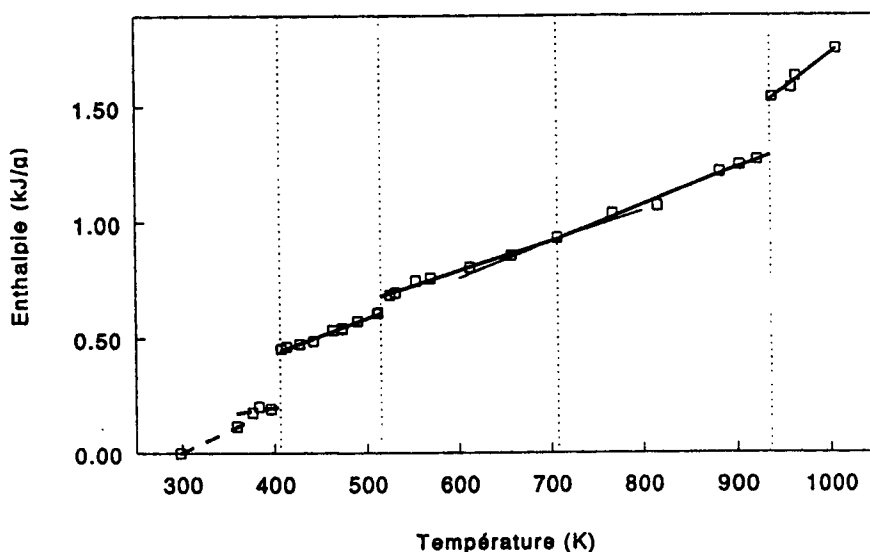


Fig. 5 Enthalpimétrie. Enthalpie d'échauffement du cyclohexaphosphate $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entre 298 et $T(\text{K})$ rapportée à un gramme de produit de départ

Conclusion

Les phosphates condensés sont particulièrement appréciés en raison de leur vaste domaine d'exploitation et d'utilisation aussi bien au plan fondamental qu'appliqué (fabrication de détergents, de produits réfractaires, de matériaux de construction ...). Toutefois, aucune étude thermodynamique de ce type de matériaux n'est relevée dans la littérature à notre connaissance. Nous avons donc entrepris par ce travail l'étude systématique des propriétés thermodynamiques d'une série importante de phosphates condensés afin d'optimiser

leurs méthodes de synthèse et de mieux comprendre leurs comportements thermiques.

Bibliographie

- 1 K. H. Jost, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 555.
- 2 U. Schülke et Kayser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 531 (1985) 167.
- 3 M. T. Averbuch-Pouchot et A. Durif, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 9.
- 4 H. Said et R. Castanet, *High Temp., High Pressure*, 11 (1979) 343.
- 5 T. Kang et R. Castanet, *J. Less-Comm. Met.*, 51 (1977) 125.
- 6 Certificate of Standard Reference Material 720, Synthetic Sapphire, U. S. Dept. of Commerce, Nat. Bur. Stand., Washington D.C., U.S.A., 1982.
- 7 M. Ganteaume, A. Baumer, D. Lapraz, P. Iaconi, J. E. Bokilo, M. Bernat et C. Y. Zahra, *Thermochim. Acta*, 17 (1990) 121.
- 8 M. Rzaigui et M. Bagieu, *J. Solid State Chem.*, 108 (1994) 11.
- 9 A. N. Lazarev et A. Mitgoroski, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 10 (1974) 661.
- 10 M. Laügt, A. Durif et C. Martin, *J. Appl. Cryst.*, 17 (1974) 448.

Zusammenfassung — Vorliegend wird über die Resultate der thermischen und thermodynamischen Untersuchung an Lithiumcyclohexaphosphat, $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich 298–1007 K berichtet. Mittels DTA und TG wurden in Abhängigkeit von der Temperatur die einzelnen Umwandlungen untersucht (in der Reihenfolge: aufeinanderfolgende Dehydratationen, Feststoff-Feststoff-Umwandlungen, Schmelzen). Die einzelnen Phasen wurden durch Röntgendiffraktion und Infrarotabsorption charakterisiert. Letztlich wurde in Abhängigkeit von der Temperatur die Enthalpie dieser Phasen mittels eines isothermen Drop-Kalorimeters vermessen. Abgeleitet wurden für die Feststoff-Feststoff-Umwandlung und für den Schmelzvorgang weiterhin deren Wärmekapazitäten, Dehydratationsenthalpien.

Lithiumcyclohexaphosphat gibt bei 333 K ein Mol Wasser (54.3 kJ/mol), bei 413 K drei Mol Wasser (151 kJ/mol) und bei 488 K das letzte Mol Wasser (50.6 kJ/mol) ab. Das wasserfreie Lithiumcyclohexaphosphat $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ergibt bei 708 K das Polyphosphat LiPO_3 (Umwandlung zweiter Ordnung) und schmilzt bei 933 K (24.6 kJ/mol).