

## PROPRIETES ZEOLITHIQUES DES FERROCYANURES MIXTES: ISOTHERMES D'ADSORPTION ET CARACTERISATION DE $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9 H_2O$

ARLETTE RENAUD, PIERRE CARTRAUD

*Laboratoire de Chimie-Physique, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex (France)*

PIERRE GRAVEREAU ET EMMANUEL GARNIER

*Laboratoire de Cristalchimie Minérale, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex (France)*

(Reçu le 19 juillet 1978)

### ABSTRACT

$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9 H_2O$  crystallises in the rhombic system. Lattice parameters are:  $a = 12.941 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 58.01^\circ$ . Thermal behaviour of this compound, studied by differential thermal analysis, thermogravimetric analysis and X-ray diffractometry, permitted the determination of the conditions for activation. The adsorption isotherms confirm the zeolitic character of this iron cyanide with a relative important adsorption capacity. The water is released in two steps with a contraction of the lattice.

### RÉSUMÉ

$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9 H_2O$  cristallise dans le système rhomboédrique avec une maille de paramètres  $a = 12.941 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 58.01^\circ$ . L'étude du comportement thermique du produit par analyse thermique différentielle, thermogravimétrie et diffractométrie R-X, nous a permis de déterminer les conditions d'activation. Le tracé des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau confirme le caractère zéolithique de ce ferrocyanure avec une capacité d'adsorption relativement importante. Le départ des molécules d'eau se fait en deux étapes et s'accompagne d'une contraction de la maille.

### INTRODUCTION

Les propriétés zéolithiques des ferrocyanures simples et doubles ont été signalées dans la littérature. Seifer<sup>1, 2</sup> a testé la capacité d'adsorption d'eau et de vapeurs organiques (alcool, benzène, toluène) pour les ferrocyanures de types  $M_2(II)Fe(CN)_6$ ,  $Cs_2M(II)Fe(CN)_6$  et  $Cs_4M_4(II)[Fe(CN)_6]_3$ . Ces études, effectuées dans des dessiccateurs sur des quantités de poudre de 0,1 à 0,3 g, ont permis de mettre en évidence une capacité d'adsorption importante (jusqu'à 10 moles d'eau par mole de produit) mais avec des cinétiques lentes (plusieurs jours).

Le caractère échangeur d'ions<sup>3-5</sup> des ferrocyanures a également été étudié

ainsi que leur utilisation en tant que membranes semi-perméables<sup>6</sup>. En ce qui concerne les composés  $M_2(I)Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ , avec  $M(I) = Na, K, Cs$ , l'échange de l'ion alcalin est rapide et complet.

D'une manière générale la cristallographie des ferrocyanures est mal connue. En effet un mélange de sel métallique et de ferrocyanure d'alcalin conduit à des composés très insolubles. Aussi peu d'études sur monocristaux ont-elles été faites<sup>7-9</sup>. Par contre, d'assez nombreuses caractérisations par diffractométrie R-X sur poudre ont été réalisées. Nous signalerons l'étude systématique et comparative de Kusnetsov et al.<sup>10-12</sup> sur les composés hydratés et anhydres préparés par Seifer, celle de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  par Kawamura et al.<sup>3</sup>, et celle de Cola et Ganzerli<sup>13</sup> sur les ferro- et ferricyanures de zinc.

Notre travail a eu pour but de déterminer les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau et de préciser la caractérisation cristallographique de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2, 9 H_2O$ .

## PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION

### Préparation

Le produit étudié a été préparé selon la méthode préconisée par Vlasselaer et al.<sup>5</sup>, en mélangeant goutte à goutte des solutions molaires de ferrocyanure de potassium et de sulfate de zinc dans un rapport de volume 1/4.

Le précipité blanc est laissé reposer 7 jours, séparé par centrifugation et lavé à l'eau distillée. Il est ensuite séché à l'étuve à  $+70^\circ C$  pendant 7 jours.

L'analyse faite par le service de micro-analyse du C.N.R.S.<sup>14</sup> a donné les résultats suivants:

	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$K^+$	$Zn^{2+}$	$H_2O$
% en poids	49,41	8,98	23,74	17,87
Rapport molaire	2,00	1,97	3,11	8,52

Ces résultats correspondent à la formule attendue:  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2, 9 H_2O$ .

### Caractérisation cristallographique

Parallèlement au mode de préparation précédent qui permet d'obtenir du produit en quantité suffisante, diverses méthodes de croissance cristalline par diffusion lente ont été entreprises. Des monocristaux de petites dimensions (valeur moyenne  $50 \mu$ ) ont pu être obtenus et la détermination de la structure cristalline de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2, nH_2O$  est en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure. Néanmoins nous le signalons ici car c'est ce travail parallèle qui nous a permis de compléter l'étude proposée par Kawamura et al.<sup>3</sup> concernant le spectre de poudre R-X du ferrocyanure de zinc et de potassium. C'est ainsi que nous avons pu déterminer la maille cristalline rhomboédrique et attribuer des indices de Miller aux diverses raies de diffraction.

Le diffractogramme R-X du produit analysé (Fig. 2a) a été réalisé à l'aide du goniomètre G 2000 C.G.R. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes:

sous air et à température ambiante ( $\theta \simeq 21^\circ\text{C}$ );

longueur d'onde  $\lambda K_{\alpha} = 1,54182 \text{ \AA}$  du Cuivre, obtenue par un filtre au Nickel;

analyse en  $\theta-2\theta$  avec une vitesse en  $2\theta$  de  $1/8^\circ \text{ mn}^{-1}$ .

La silice  $\text{SiO}_2\alpha$  a été incorporée au produit comme étalon interne pour effectuer les corrections nécessaires.

Nous avons estimé les valeurs relatives des intensités de diffraction simplement à partir des hauteurs de pics, en effectant la valeur  $I_0 = 100$  à la raie la plus haute.

Toutes les raies de diffraction observées ont pu être attribuées à des plans réticulaires du système rhomboédrique. Les paramètres  $a$  et  $\alpha$  de la maille cristalline ont été optimisés à partir des 25 valeurs de  $2\theta$  les plus précises et à l'aide du programme de M. Tournarie référencé sous le vocable S.P.S.R.M. 379 E dans la 3ème édition de World List of Computers Programs<sup>15</sup>. Les résultats obtenus sont:

$$\begin{array}{l} \text{maille rhomboédrique} \\ \text{de } \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2, 9 \text{ H}_2\text{O} \\ (\text{écarts-types entre parenthèses}) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = 12.941 (3) \text{ \AA} \\ \alpha = 58.01 (2)^\circ \\ V = 1463 \pm 1 \text{ \AA}^3 \end{array} \right.$$

Le Tableau 1 récapitule les caractéristiques du diffractogramme obtenu.

TABLEAU 1

DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2, 9\text{H}_2\text{O}$

$h$	$k$	$l$	$d$			$h$	$k$	$l$	$d$		
			<u>Calc.</u>	<u>Obs.</u>	$100 \frac{I}{I_0}$				<u>Calc.</u>	<u>Obs.</u>	$100 \frac{I}{I_0}$
1	1	0	9.005	9.007	3	4	2	0	2.708	2.708	14
2	1	1	6.465	6.464	12	4	4	4	2.681	2.680	7
1	$\bar{1}$	0	6.275	6.277	10	2	2	$\bar{2}$	2.679		
2	1	0	5.416	5.415	94	4	0	0	2.574	2.574	3
2	2	0	4.503	4.502	46	5	3	2	2.533	2.533	11
3	2	1	4.076	4.077	100	4	3	0	2.521	2.522	16
2	$\bar{1}$	0	4.075								
3	3	2	3.771	3.770	8	5	4	3	2.465	2.467	3
3	1	0	3.658	3.655	28	3	$\bar{2}$	1	2.464		
2	$\bar{1}$	$\bar{1}$	3.623	3.625	39	5	2	1	2.412	2.414	3
3	2	0	3.462	3.462	12	4	1	$\bar{1}$	2.382	2.381	7
2	$\bar{2}$	0	3.137	3.134	10	5	3	1	2.358	2.360	5
4	3	2	3.106	3.106	27	4	2	$\bar{1}$	2.325	2.321	7
4	2	1	3.063	3.066	5	4	$\bar{1}$	0	2.316		
4	1	1	3.002	3.002	13	3	2	$\bar{2}$	2.316		
3	$\bar{1}$	0	2.963	2.965	5	4	4	0	2.251	2.252	5
4	3	1	2.874	2.874	3	5	4	1	2.199	2.198	13

## STABILITÉ THERMIQUE

La stabilité thermique du produit obtenu a été étudiée par analyse thermique différentielle (A.T.D.), par thermogravimétrie (A.T.G.) et par diffractométrie R-X.

Les vitesses de chauffage sont lentes ( $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). Les expériences d'A.T.D. et d'A.T.G. ont été faites sous pression de vapeur d'eau constante égale à 15 torrs et les courbes obtenues sont représentées sur la même Fig. 1.

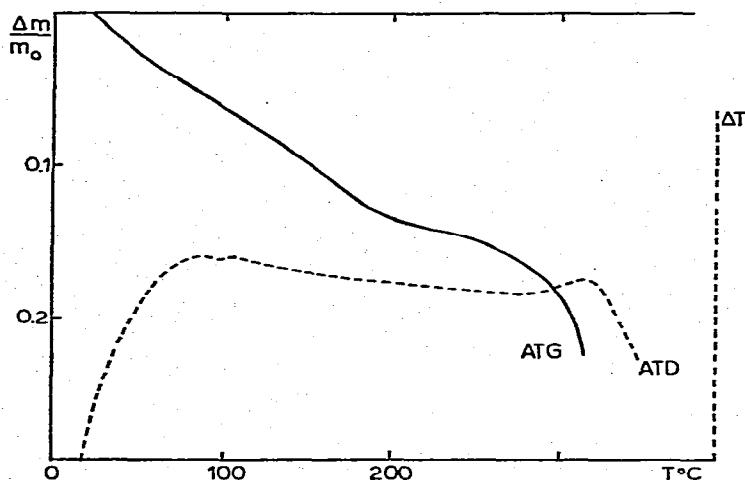


Fig. 1. Thermogrammes de  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2, 9 \text{H}_2\text{O}$ .

### (1) Analyse thermogravimétrique

De la température ambiante jusqu'à  $+220^{\circ}\text{C}$ , une perte de masse continue et régulière est observée. De  $+220^{\circ}\text{C}$  à  $+250^{\circ}\text{C}$ , la courbe présente un palier traduisant l'obtention d'un produit stable dans ce domaine. A  $+250^{\circ}\text{C}$  la perte de masse est de l'ordre de 14,5% par rapport à la masse initiale. Elle correspond au départ de molécules d'eau.

La courbe obtenue en descente de température est superposable à la courbe initiale, ce qui traduit la réversibilité du phénomène.

Le départ et la reprise des molécules d'eau, suivant un processus réversible, sont caractéristiques des molécules d'eau contenues dans les zéolithes.

### (2) Analyse thermique différentielle

De la température ambiante jusqu'à  $+250^{\circ}\text{C}$ , la courbe présente un massif important, dû au départ des molécules d'eau. Cet effet est également observé dans le cas des zéolithes<sup>16</sup>.

A partir de  $+300^{\circ}\text{C}$ , un nouvel effet apparaît parallèlement à la variation de masse importante qui se produit également à cette température. Cet effet semble donc lié à la décomposition du produit.

### (3) *Diffraction R-X*

L'étude de diffraction R-X de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9 H_2O$  en montée de température a été faite sous air à l'aide du four haute température de Barret et Gérard<sup>17</sup> adapté au goniomètre G 2000 C.G.R. Pendant le chauffage, nous avons enregistré des diffractogrammes d'oscillations autour de la raie (210) qui nous a semblé présenter les modifications les plus intéressantes et, à intervalles réguliers, nous avons effectué des paliers de températures durant lesquels des diffractogrammes complets ont été réalisés. Nous distinguons deux phases dans l'évolution du diffractogramme.

De la température ambiante ( $\approx \pm 21^\circ C$ ) jusqu'à  $+220 \pm 10^\circ C$ . L'évolution importante et continue du spectre initial qui correspond au départ d'eau zéolithique est illustrée par les diffractogrammes a, b, c de la Fig. 2. On y observe un déplacement des raies dû à la modification de la maille cristalline. C'est ainsi que la raie la plus forte à la température ambiante et qui correspond à la superposition des raies d'indices (321) et (2 1 0), diminue rapidement d'intensité et s'élargit de par la séparation des deux raies. Les valeurs des paramètres de la maille ont été déterminées à  $95^\circ C$  et à  $215^\circ C$ . Les résultats obtenus sont respectivement les suivants:

$$\text{à } 95^\circ C \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 12.796 (8) \text{ \AA} \\ \alpha = 58.49 (6)^\circ \\ V = 1430 \pm 3 \text{ \AA}^3 \end{array} \right.$$

$$\text{à } 215^\circ C \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 12.745 (12) \text{ \AA} \\ \alpha = 58.42 (7)^\circ \\ V = 1411 \pm 4 \text{ \AA}^3 \end{array} \right.$$

La Fig. 3 montre l'évolution du volume de la maille en fonction de la température. L'effet de contraction dû au départ des molécules d'eau l'emporte très nettement sur la dilatation normale de la maille.

On remarque également une perte de cristallinité du produit chauffé sous air. C'est ainsi que dans cette gamme de température on observe une certaine réversibilité avec une cinétique lente (plusieurs jours), mais uniquement sur le spectre résiduel. La Fig. 2(c') montre le diffractogramme obtenu plusieurs jours après avoir ramené à la température ambiante du produit chauffé à  $+215^\circ C$ .

A noter l'apparition vers  $+90^\circ C$  d'une raie de diffraction en  $2\theta \approx 15,80^\circ$ , qui ne correspond pas à un plan réticulaire de la maille rhomboédrique, dont l'intensité croît en montée de température et qui subsiste sur le diffractogramme du produit ramené à la température ambiante (cette raie est observée également après activation sous pression de vapeur d'eau).

De  $+220 \pm 10^\circ C$  à  $250^\circ C$ . Au delà de  $+220^\circ C$  le spectre initial s'atténue très vite et des raies faibles nouvelles apparaissent (Fig. 2d). Ces raies nouvelles sont ensuite les seules à être décelées (Fig. 2e) pour disparaître à leur tour vers  $250^\circ C$ . D'autre part, dans ce domaine de température, il n'y a plus aucune réversibilité.

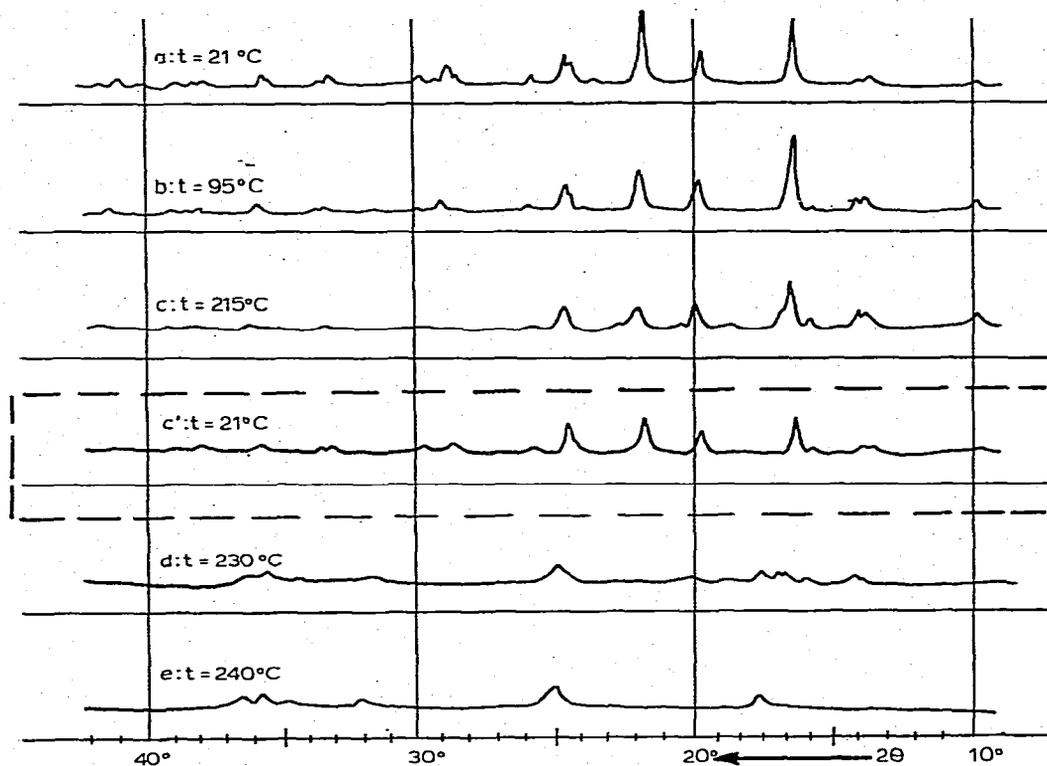


Fig. 2. Evolution du diffractogramme de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9 H_2O$  en montée de température.

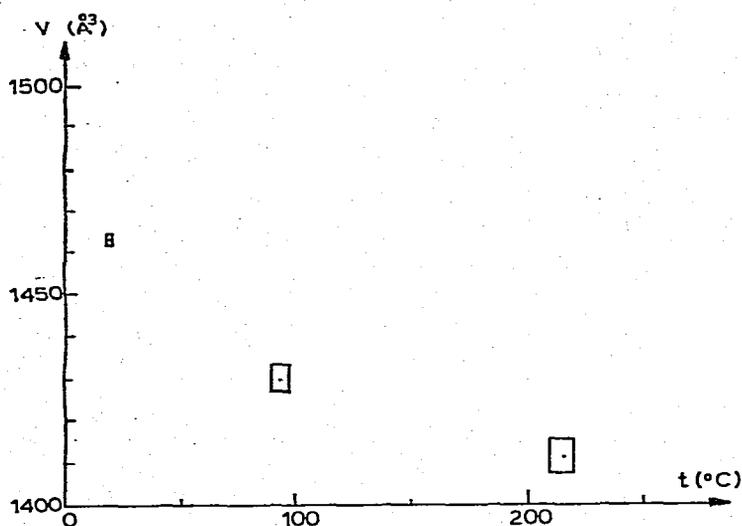


Fig. 3. Variation du volume de la maille rhomboédrique en fonction de la température.

#### (4) Conditions d'activation

Les analyses précédentes permettent de déterminer les conditions d'activation du produit.

Les échantillons sont chauffés à une vitesse de  $0,5^{\circ}C \text{ min}^{-1}$  jusqu'à  $+220^{\circ}C$ , sous pression de vapeur d'eau de l'ordre de 15 torrs.

Les nombreuses activations réalisées dans ces conditions permettent d'obtenir des résultats reproductibles. Pour une activation à une température supérieure à  $+220^{\circ}\text{C}$  aucune reproductibilité n'est assurée.

#### ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau ont été réalisés par thermogravimétrie sur une thermobalance de type Mac Bain. Les variations de masse sont suivies à l'aide d'un cathétomètre au 1/100 de mm.

Les échantillons sont activés suivant les conditions indiquées précédemment, mis sous vide, puis sous pression de vapeur d'eau. Le domaine de pression s'étend de quelques torr jusqu'à la pression de vapeur saturante à  $+20^{\circ}\text{C}$ ,  $+30^{\circ}\text{C}$  et  $+40^{\circ}\text{C}$ . L'équilibre d'adsorption est atteint pour des temps inférieurs à 15 mn. Les masses adsorbées sont indiquées en gramme par gramme de produit activé.

Les isothermes présentent une allure identique au type I de la classification de Brunauer et al.<sup>18</sup>, et comparable à ceux obtenus pour les zéolithes<sup>19</sup> (Fig. 4).

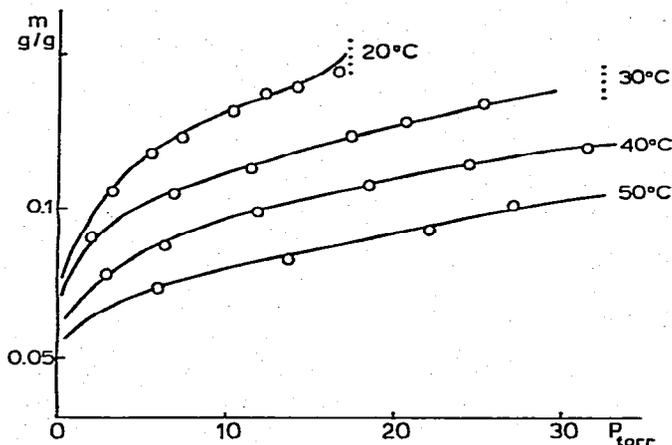


Fig. 4. Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau.

La capacité d'adsorption est déterminée à partir de la quantité adsorbée au voisinage de la pression de vapeur saturante (méthode du point A<sup>20</sup>). Cette capacité est égale à  $0,145 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Elle est voisine de celle obtenue pour une zéolithe synthétique comme la mordénite synthétique ( $0,16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )<sup>21</sup>. Cette capacité correspond à l'adsorption de 6 molécules d'eau pour 1 molécule de produit. L'analyse du produit initial indiquait la présence de 9 molécules d'eau. En conséquence les isothermes d'adsorption montrent que le produit présente seulement 6 molécules d'eau de type zéolithique. Le produit activé a donc pour formule  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$ . Ces remarques permettent d'expliquer l'effet thermique observé en analyse thermique différentielle à partir de  $+300^{\circ}\text{C}$ : il pourrait correspondre au départ des trois dernières molécules d'eau et à la décomposition du produit.

## CONCLUSION

La maille rhomboédrique de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 9 H_2O$  a été précisée et l'observation de son évolution lors du départ des molécules d'eau zéolithiques montre la nécessité de lier les données d'un spectre R-X à la connaissance du degré d'hydratation. En ce qui concerne les questions d'ordre cristallographique restées en suspens (possibilités de transformations ordre-désordre ou de changement de phase), les réponses devront être recherchées dans une étude plus fine sur monocristaux.

Le tracé des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau de ce ferrocyanure confirme son caractère zéolithique. La capacité d'adsorption est importante et comparable à celle de la mordénite synthétique. Par contre la réversibilité du phénomène n'est observée que pour des températures d'activation relativement basses, ne dépassant pas 220°C. Une étude du comportement thermique du produit sous azote pourrait nous permettre d'améliorer ces conditions.

Le départ des molécules d'eau se produit en deux étapes et il sera intéressant d'en observer les conséquences sur les possibilités d'adsorption d'autres gaz ( $CO_2$ ,  $CH_4$ , etc.).

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. B. Seifer, *Zh. Neorg. Khim.*, 8 (1959) 1860.
- 2 G. B. Seifer, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7 (7) (1962) 899.
- 3 S. Kawamura, K. Kurotaki et M. Izawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 3003.
- 4 S. Kawamura, H. Kuraku et K. Kurotaki, *Anal. Chim. Acta*, 49 (1970) 317.
- 5 S. Vlasselaer, W. D'Olieslager et M. D'Hont, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 327.
- 6 W. O. Milligan, M. Uda, M. L. Beasley, D. R. Dillin, W. E. Bailey et J. J. McCoy, Office of Saline Water, Res. Dev. Prog. Rep. No 594, 1970.
- 7 B. I. Swanson et R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 12 (2) (1973) 283.
- 8 B. I. Swanson, S. I. Hamburg et R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, 13 (7) (1974) 1685.
- 9 G. W. Beall, D. F. Mullica, W. O. Milligan, J. Korp et I. Bernal, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 1446.
- 10 V. G. Kuznetsov, Z. V. Popova et G. B. Seifer, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (7) (1970) 956.
- 11 V. G. Kuznetsov, Z. V. Popova et G. B. Seifer, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (8) (1970) 1071.
- 12 V. G. Kuznetsov, Z. V. Popova et G. B. Seifer, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (8) (1970) 1084.
- 13 M. Cola et M. T. Ganzerli Valentini, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 5.
- 14 Centre National de la Recherche Scientifique, Service Central de Microanalyse, 43 Bd. du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France.
- 15 World List of Crystallographic Computer Programs. *J. Appl. Crystallogr.*, 6 (1973) 309.
- 16 M. Murat, M. Mange, J. L. Thomas et C. Eyraud, *Chim. Anal. (Paris)*, 52 (1970) 312.
- 17 P. Barret et N. Gérard, brevet C.N.R.S. (France) No. PU 921 010.
- 18 S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1940) 1723.
- 19 A. Cointot, P. Cartraud et C. Clavaud, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 279 (1974) 9.
- 20 L. Gurvitsch, *J. Phys. Chim. Soc. Russ.*, 47 (1915) 805.
- 21 A. Cointot, P. Cartraud et M. C. Veysiere, *Bull. Soc. Chim.*, 1 (1973) 21.