

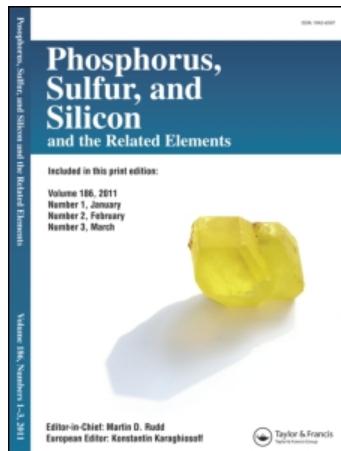
This article was downloaded by:

On: 28 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>

Etude Des Proprietes Physico-Chimiques du Cyclotriphosphate Mixte de Nickel et D'argent Hexahydrate, NiAg₄(P₃O₉)₂·6H₂O

Kacem Sbai^a; Azzeddine Atibi^a; Saïd Belaaouad^a; Mohamed Moutaabid^a

^a Faculté des Sciences Ben M'Sik, Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale, Casablanca, Maroc

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Sbai, Kacem , Atibi, Azzeddine , Belaaouad, Saïd and Moutaabid, Mohamed(2002) 'Etude Des Proprietes Physico-Chimiques du Cyclotriphosphate Mixte de Nickel et D'argent Hexahydrate, NiAg₄(P₃O₉)₂·6H₂O', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 10, 2345 — 2362

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500214290

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500214290>

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.



ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CYCLOTRIPHOSPHATE MIXTE DE NICKEL ET D'ARGENT HEXAHYDRATE, $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kacem Sbai, Azzeddine Atibi, Saïd Belaaouad,
et Mohamed Moutaabid

Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale,
Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc

(Received September 25, 2001; accepted October 25, 2001)

We have studied the dehydration and the calcination under atmospheric pressure of cyclotriphosphate hexahydrate of nickel and silver, $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, between 25 and 600°C by infrared spectrometry, x-ray diffraction, thermal analyses TGA, and DTA. This study led us to the identification and the crystallographic characterization of a new phase, $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$, obtained between 250 and 350°C. $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$ crystallizes in the triclinic system, P_{-1} , with the following unit cell parameters $a = 6.100(2)\text{\AA}$, $b = 6.783(1)\text{\AA}$, $c = 10.764(2)\text{\AA}$, $\alpha = 78.66(3)^\circ$, $\beta = 96.85(3)^\circ$, $\gamma = 113.36(2)^\circ$, $Z = 1$, $V = 401\text{\AA}^3$, $M(20) = 133$, and $F(30) = 88$ (0.0017; 197). The calcination of $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$, between 400 and 500°C, leads to a mixture of long-chain polyphosphates $\text{NiAg}(\text{PO}_3)_3$ and AgPO_3 . The kinetic characteristics of the dehydration of $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were determined and discussed. The vibrational spectrum of the title compound, $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was interpreted in the domain of the stretching vibrations of the P_3O_9 rings, on the basis of its crystalline structure and in the light of the calculation of the normal IR frequencies of the P_3O_9 ring with the idealized D_{3h} symmetry.

L'étude de la déshydratation et de la calcination, sous pression atmosphérique, du cyclotriphosphate de nickel tétra-argent, $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a été effectuée, entre 25 et 600°C, par spectrométrie IR, diffraction des rayons x, ATG, et ATD. Elle a permis l'identification et la caractérisation cristallographique d'une nouvelle phase, $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$, obtenue entre 250 et 350°C. $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$ cristallise dans le système triclinique, de groupe d'espace P_{-1} avec $Z = 1$. Les paramètres de maille sont: $a = 6.100(2)\text{\AA}$, $b = 6.783(1)\text{\AA}$,

K. Sbai remercie vivement A. Durif pour, l'aide bibliographique qu'il lui a apportée, les discussions fructueuses qu'il a eues avec lui, ses conseils et ses encouragements l'incitant à publier les résultats des travaux de son Laboratoire.

Address correspondence to K. Sbai, Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale, Faculté des Sciences Ben M'sik. Université Hassan II-Mohammedia, B. P. 7955, Casablanca, Maroc. E-mail: kacemsbai@mailcity.com

$c = 10.764(2)\text{\AA}$, $\alpha = 78.66(3)^\circ$, $\beta = 96.85(3)^\circ$, $\gamma = 113.36(2)^\circ$, $V = 401\text{\AA}^3$ et les facteurs de mérite sont: $M(20) = 133$, et $F(30) = 88$ (0.0017; 197). La calcination du composé, entre 400 et 500°C, conduit au mélange de polyphosphates à chaînes infinies $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_3$ et AgPO_3 . Les caractéristiques cinétiques de la déshydratation de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été déterminées et discutées. Le spectre IR du sel étudié a été interprété, dans le domaine des vibrations de valence des cycles, sur la base de la structure cristalline connue de son isotype $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nos résultats de calcul des fréquences IR fondamentales du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de symétrie idéale D_{3h} .

Keywords: DTA; infrared; long chain polyphosphate $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$; nickel silver cyclotriphosphate $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; TGA; thermal behavior; x-ray diffraction

INTRODUCTION

Le cyclotriphosphate mixte de nickel et d'argent hexahydraté $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ n'a fait l'objet d'aucune étude physico-chimique, à notre connaissance, à l'exception de sa caractérisation cristallographique¹ et de sa résolution structurale.² Il a été obtenu par la méthode de A. Boullé.³ Ce sel cristallise dans le système triclinique, $Z = 1$, avec les paramètres de maille: $a = 9.209(3)\text{\AA}$, $b = 8.053(3)\text{\AA}$, $c = 6.841(2)\text{\AA}$, $\alpha = 89.15(2)^\circ$, $\beta = 102.94(1)^\circ$, $\gamma = 97.24(1)^\circ$ et son groupe d'espace est P_{-1} . Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés physico-chimiques des cyclotriphosphates mixtes de manganèse et de cations M^I ou M^{II} ($M^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ et $M^{II} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) nous avons mis en évidence neuf nouveaux composés. Il s'agit de $\text{MnCa}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2$, $\text{MnCa}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnBa}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSr}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ et $\text{Mn}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,⁴ $\text{MnNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ ⁵ et $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.⁶ Le présent travail concerne la caractérisation physico-chimique, le comportement thermique et vibrationnel du cyclotriphosphate hexahydraté de nickel-tétraargent, $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La méthode de préparation de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est la même que celle décrite par A. Jouini et M. Dabbabi.^{1,2} Le contrôle de la pureté du composé, ainsi obtenu sous forme de poudre polycristalline a été réalisé, par analyses chimiques des éléments (Ni, Ag et P), pertes au feu à 500°C et diffractométrie des rayons x. Ces analyses ont été réalisées par

microanalyse x avec une sonde de type Kevex implantée sur le microscope électronique à balayage. Elles ont conduit aux valeurs expérimentales des rapports P/Ni, P/Ag et Ag/Ni respectivement de 6.02, 1.54, et 3.88 pour les valeurs théoriques 6, 1.5, et 4. Les pertes au feu réalisées, entre 400 et 500°C, confirment le degré d'hydratation 6. Nos préparations ont toutes conduit au composé pur et bien cristallisé de même diagramme de poudre que celui donné par A. Jouini et M. Dabbabi.^{1,2}

Les cristaux de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été étudiés par:

- Spectrométrie IR, à l'aide d'une spectromètre Perkin-Elmer 983G, par la technique des pastilles avec KBr comme dispersant, dans le domaine 4000–400 cm^{-1} ;
- Diffraction des rayons x effectuée à l'aide d'une diffractographe, Siemens D5000 équipé d'une tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{ka}} = 1.5418\text{\AA}$), pour tous les composés examinés, soit pour le contrôle de la pureté, soit pour l'identification des composés intermédiaires et finaux de la déshydratation thermique et de la calcination du produit étudié;
- Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD), à l'aide d'une analyseur thermique type Setaram TG-ATD 92 couplé. Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sur des échantillons en poudre de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de masse de l'ordre de 20 mg, entre 25 et 600°C, à différentes vitesses de chauffe ($v = 1, 3, 6, 10$, et 15°C/min) et sous balayage d'air sec.

RESULTATS

Stabilité

Le cyclotriphosphate hexahydraté de nickel-tétra-argent est stable dans les conditions ambiantes du laboratoire. On a suivi, par IR et diffraction des rayons x, son évolution périodiquement pendant un an, jusqu'à épuisement des souches; aucune évolution n'a été constatée. Il est également stable entre 25 et 70°C (Figures 1a et 2a).

Etude du Comportement Thermique

Deux conditions ont été retenues pour l'étude du comportement thermique, entre 25 et 600°C, de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sous pression atmosphérique, par montées linéaires de température (à $v = 5, 6, 10$, et 15°C/min) et par paliers successifs de température.

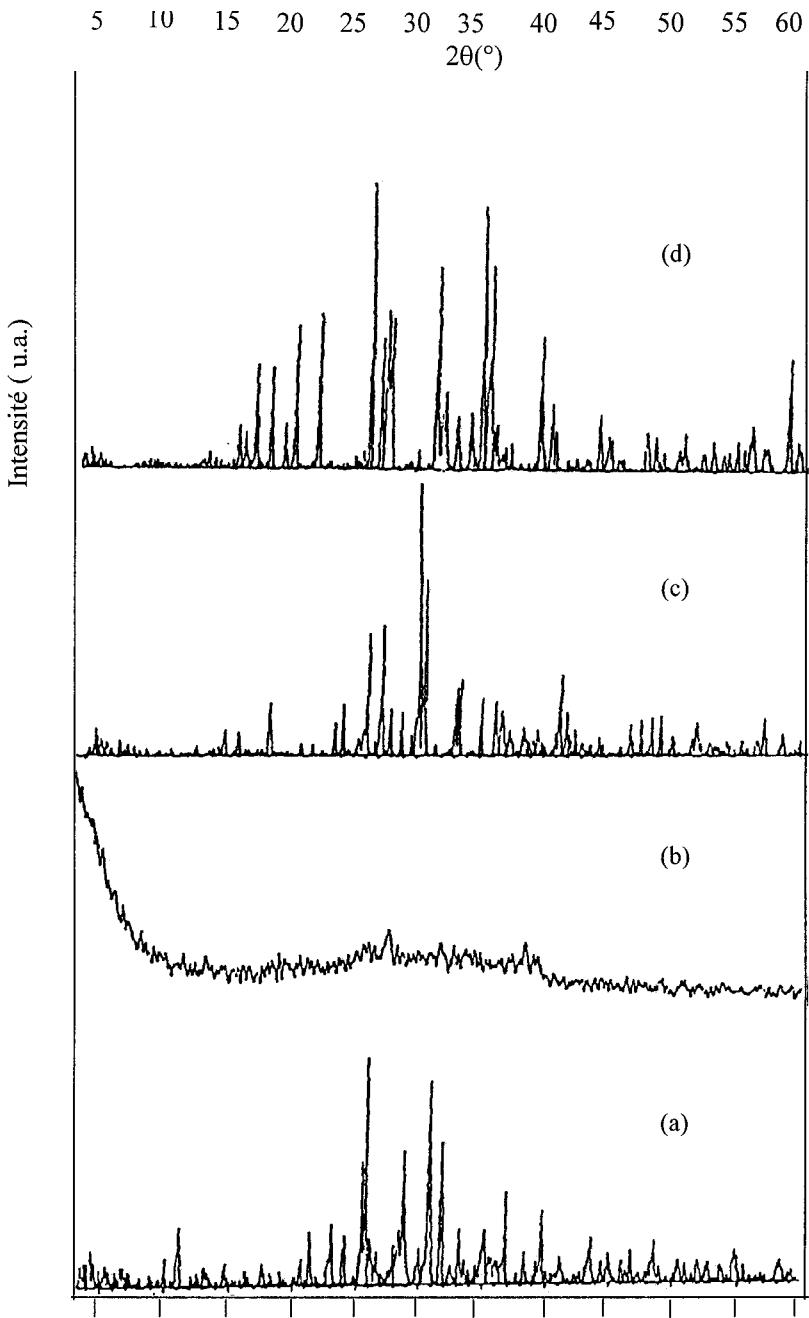


FIGURE 1 Diffractogrammes des rayons x des phosphates: (a) $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) phase amorphe; (c) $\text{NiAg}_4(\text{PO}_4)_6$; et (d) mélange $\text{NiAg}(\text{PO}_4)_3\text{-AgPO}_4$.

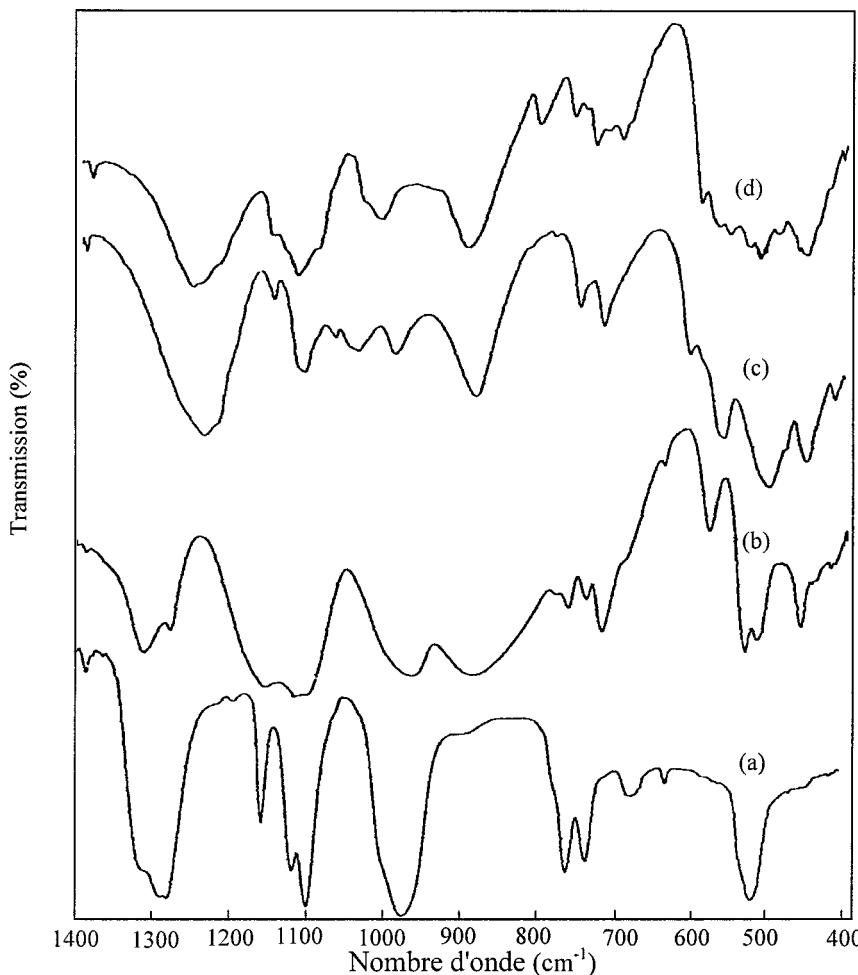


FIGURE 2 Spectres IR des phosphates: (a) $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) phase amorphe; (c) $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$; et (d) mélange $\text{NiAg}(\text{PO}_3)_3\text{-AgPO}_3$.

Etude par Montées Lineaires de Température

Tous les thermogrammes ATG, réalisés à différentes vitesses de chauffe (Figure 3) sont de même allure et présentent tous trois étapes de perte massique correspondant à six molécules d'eau par unité formulaire. Pour toutes les courbes les températures du début et de la fin de chaque étape de déshydratation sont d'autant plus faibles que la vitesse de chauffe est faible. Pour la vitesse de chauffe $3^\circ\text{C}/\text{min}$, la courbe ATG-DTG (Figure 4) comporte une première étape, entre 75°C et 120°C , correspondant à une perte de l'équivalent de 0.7 molécule d'eau (1.2%)

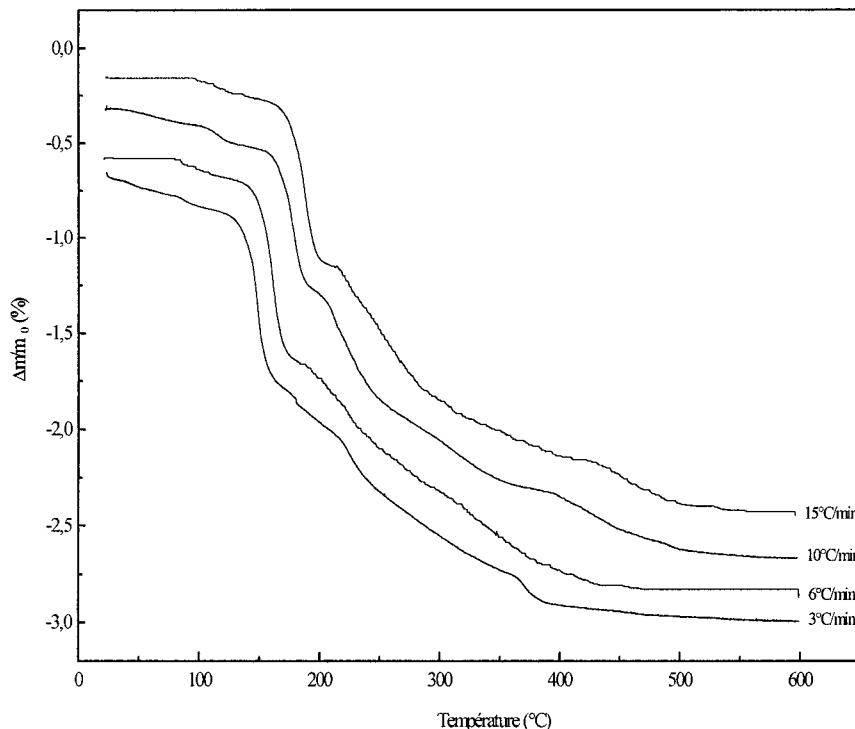


FIGURE 3 Courbes ATG de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe ($v = 3, 6, 10$, et $15^\circ\text{C}/\text{min}$).

avec une vitesse de déshydratation maximale à 88°C , sur la courbe DTG et un faible pic endothermique, à 90°C , sur la thermogramme ATD (Figure 5). Une deuxième étape, entre 120 et 207°C , correspond à un départ rapide de l'équivalent de 3 molécules d'eau (5.25%), avec un maximum de vitesse de déshydratation à 149°C , sur la courbe DTG, et un pic endothermique ATD (Figure 4) intense à 148°C . Une troisième étape, entre 207 et 390°C , correspond au départ progressif des 2.3 molécules d'eau restantes (4.03%). Ce départ s'accompagne d'une pic DTG, à 227°C , et un pic endothermique ATD à 225°C . Juste avant la fin de cette étape, le thermogramme ATD réalisé à $v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$, montre un pic exothermique à 364°C . D'après la diffraction des rayons x, ce pic est dû à la cristallisation de $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$, nouvelle phase, que nous avons caractérisée cristallographiquement. Le pic endothermique, fin et intense, observé à 476°C correspond, d'après le diagramme de phase du système $\text{AgPO}_3\text{-Ni}(\text{PO}_3)_2$ ⁷ à la fusion de l'eutectique $\text{AgPO}_3\text{-NiAg}(\text{PO}_3)_3$ liquide. On note que la cristallisation de $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$ n'est plus mise en

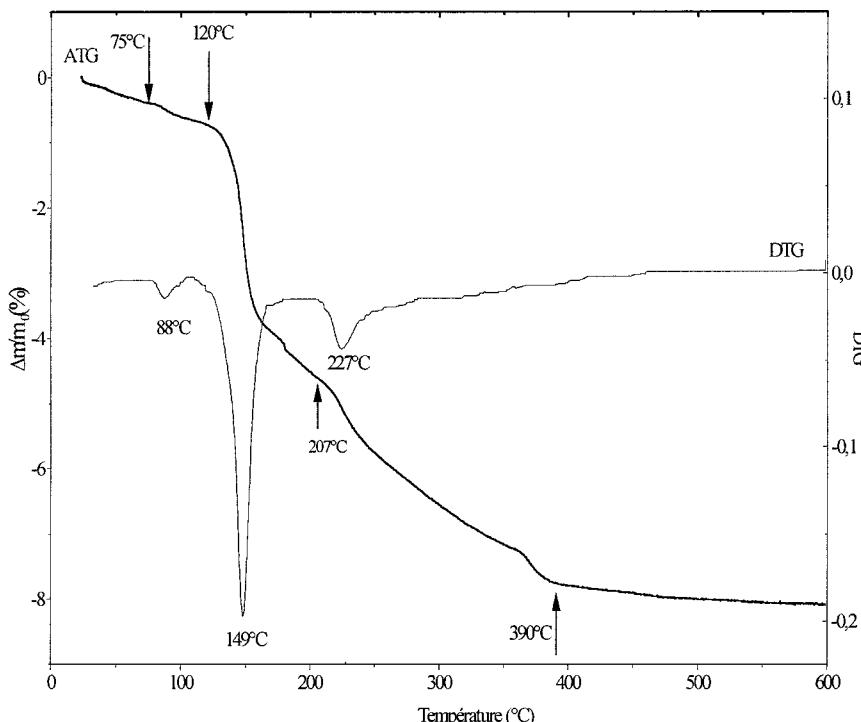


FIGURE 4 Courbes ATG-DTG de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$).

évidence par ATD pour les vitesses de chauffe $v = 6, 10$ et $15^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 6). On y observe, entre 300 et 500°C , seulement des pics endothermiques de faible intensité. L'augmentation de la vitesse de chauffage conduit probablement directement aux produits de la décomposition de $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$ qui sont le mélange de polyphosphate $\text{NiAg}(\text{PO}_3)_3$ et AgPO_3 .

Tous les thermogrammes ATG, réalisés à différentes vitesses de chauffe présentent trois étapes de perte massique. Lorsque la vitesse de chauffe passe de $v = 3, 6, 10$, à $v = 15^\circ\text{C}/\text{min}$, les températures (T_m) des sommets des pics endothermiques dues à la déshydratation de la première, seconde et troisième étape, passent respectivement, de 90°C , 104 , 119 à 127°C , de 148 , 162 , 180 à 191°C , et de 225 , 239 , 240 à 257°C (Figure 6). Les caractéristiques cinétiques de la déshydratation de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Kissinger⁸ ont été déterminées à partir des courbes représentant $\ln(v/T_m^2) = f(1/T_m)$ (Figure 7) où v est la vitesse de chauffe ($^\circ\text{C}/\text{min}$) et T_m est la température (K) de l'échantillon au maximum du pic

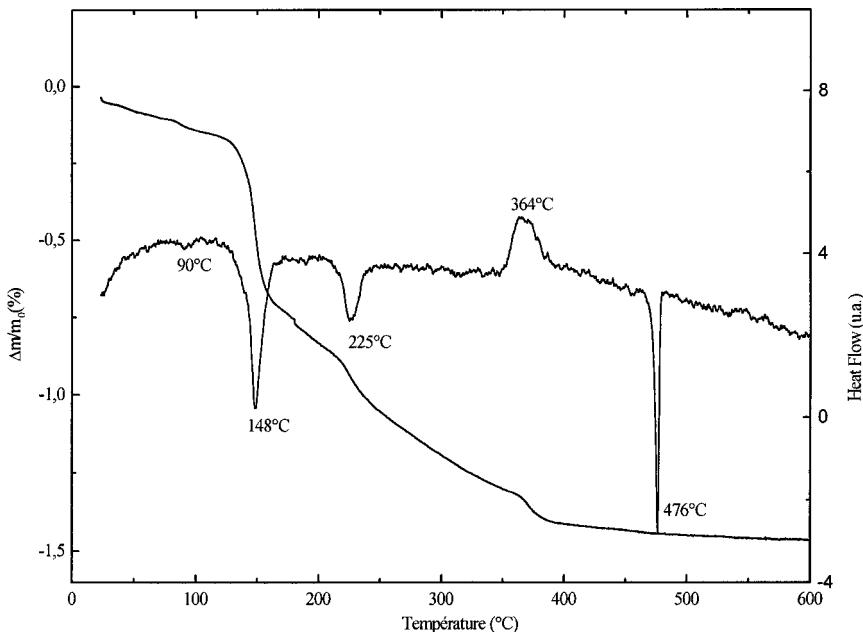


FIGURE 5 Courbes ATG-DTG de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$).

ATD de déshydratation. La pente de cette droite, égale à $-\text{Ea}/\text{R}^8$ permet de déduire l'énergie d'activation apparente de la déshydratation relative à chaque étape. Pour le départ de 0.7 molécule d'eau, de la première étape, de 3 H_2O de la seconde étape et de 2.3 H_2O de la troisième étape, les énergies d'activation apparentes sont respectivement de $44.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (facteur préexponentiel $A = 3.33 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.96$), $51.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($A = 2.77 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.99$), et $101.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($A = 6.88 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.99$).

Etude par Paliers Successifs de Température

Les Figures 1 et 2 donnent respectivement les diffractogrammes des rayons x et les spectres IR de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porté, pendant 36 heures, à différentes températures, sous pression atmosphérique. Elles montrent que le composé est stable entre 25 et 70°C . La déshydratation commence à 75°C et elle s'accompagne d'une désorganisation de la structure et d'une décondensation des cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$. Cette décondensation des cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, se traduit d'abord sur le spectre IR par l'apparition d'une bande à 889 cm^{-1} ,⁹ elle devient ensuite totale entre 100 et 200°C . En effet, les diffractogrammes des rayons x ne permettent aucune caractérisation (Figure 1b) et

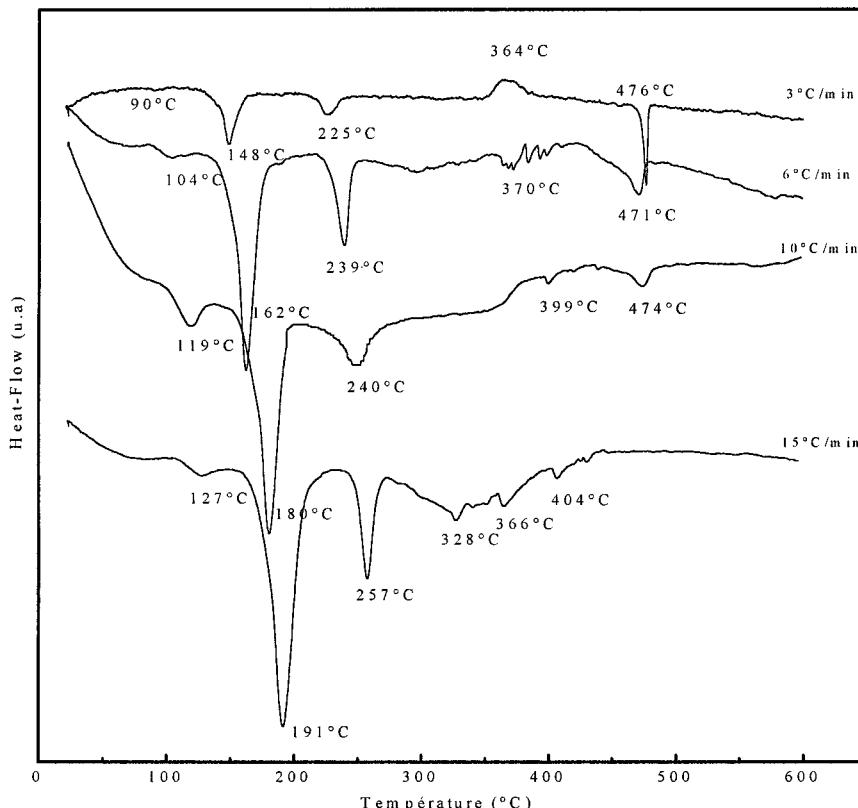


FIGURE 6 Courbes ATD de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe ($v = 3, 6, 10$, et $15^\circ\text{C}/\text{min}$).

le spectre IR fait apparaître des bandes nouvelles, 889, 720, et 580 cm^{-1} caractéristiques d'un polyphosphate.¹⁰ Entre 250 et 350°C , la déshydratation est totale, et il y a reprise de la cristallinité conduisant à une nouvelle phase anhydre. Celle-ci a été caractérisée, par son spectre IR (Figure 2c) contenant les bandes intenses: (1247, 1225), (1156, 1112), (1044, 994), et 898 cm^{-1} qui est caractéristique, d'un polyphosphate à chaîne infinie. Ce dernier est caractérisé, par son diagramme de poudre des rayons x (Figure 1c) comme étant le polyphosphate de tétra-argent, $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$. L'indexation de son diagramme (Tableau I) de poudre utilisant le programme TREOR^{11,12} suivi d'un affinement par la méthode des moindres carrés, moyennant le programme U-FIT¹³ montre que ce composé cristallise dans le système triclinique, de groupe d'espace P-1 avec $Z=1$. Les paramètres de maille sont les suivants: $a = 6.100(2)\text{\AA}$, $b = 6.783(1)\text{\AA}$, $c = 10.764(2)\text{\AA}$, $\alpha = 78.66(3)^\circ$,

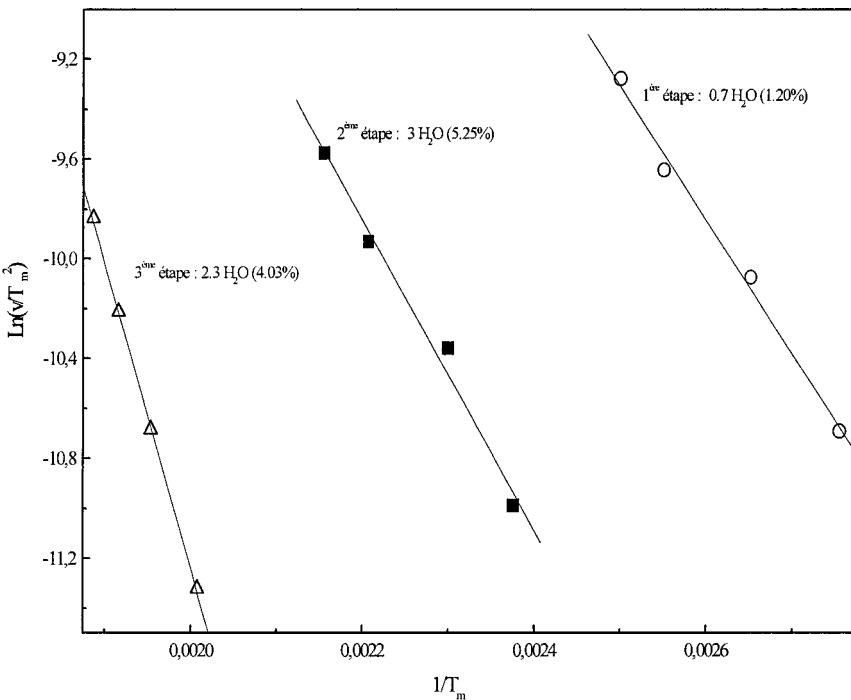


FIGURE 7 Droites $\ln(v/T_m^2) = f(T_m)$ pour $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$\beta = 96.85(3)^\circ$, $\gamma = 113.36(2)^\circ$, $V = 401\text{\AA}^3$, $M(20) = 133$, et $F(30) = 88$ (0.0017, 197). Le diagramme de poudre indexé (Tableau I), de cette nouvelle phase est similaire à celui donné pour la phase déshydratée de $\text{CoNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴ et non indexé. Ceci nous a amené à synthétiser et caractériser cristallographiquement le polyphosphate $\text{CoNa}_4(\text{PO}_3)_6$ (Tableau II) qui s'est avéré isotype de $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$. La calcination de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entre 400 et 450°C, conduit au mélange de polyphosphates $\text{NiAg}(\text{PO}_3)_3$, de symétrie orthorhombique, $\text{Pcc}\bar{a}$, $Z = 8^7$ et de AgPO_3 , de symétrie monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_1/n$ et $Z = 8^{15}$ (Figure 1d et 2d). Le spectre IR de ce mélange montre sept fréquences (813, 768, 750, 738, 719, 700, et 688 cm^{-1}) qui le font, à la fois distinguer du sel hexahydraté étudié (Figure 2a) et de son précurseur $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$ (Figure 2c) qui ne contient que trois fréquences 788, 756, et 722 cm^{-1} . Ce mélange est stable entre 400 et 450°C et à 476°C il conduit, conformément au diagramme de phase $\text{AgPO}_3\text{-Ni}(\text{PO}_3)_2$,⁷ à la fusion de l'eutectique $\text{NiAg}(\text{PO}_3)_3(\text{s})\text{-AgPO}_3(\text{s})$. Mais, comme ce diagramme a été établi à partir des mélanges, AgPO_3 et $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ ayant subi un long recuit à 450°C, il n'a pas mis en évidence, la formation du polyphosphate, $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$, qui se décompose à partir de 400°C.

TABLEAU I Dépouillement du Diffractogramme des Rayons X du Polyphosphate à Chaîne Infinie $\text{NiAg}_4(\text{PO}_3)_6$ $a = 6.100(2)\text{\AA}$, $b = 6.783(1)\text{\AA}$, $c = 10.764(2)\text{\AA}$, $\alpha = 78.66(3)^\circ$, $\beta = 96.85(3)^\circ$, $\gamma = 113.36(2)^\circ$, $M(20) = 133$, et $F(30) = 88$ (0.0017, 197)

h	k	l	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$100I/I_0$	h	k	l	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$100I/I_0$
0	1	1	6.18	6.15	12	2	0	2	2.632	2.630	6
0	1	0	5.76	5.73	6	2	3	1	2.243	2.241	13
1	0	1	5.27	5.26	4	1	2	3	2.219	2.217	4
1	0	0	5.09	5.10	8	1	2	1	2.204	2.205	3
0	1	2	4.97	4.96	4	2	3	0	2.202	2.202	3
1	1	1	4.84	4.85	3	1	0	5	2.199	2.199	4
1	0	2	4.40	4.39	32	2	0	4	2.196	2.197	6
1	0	1	4.15	4.12	3	1	2	3	2.178	2.179	3
1	1	2	3.753	3.750	4	0	2	5	2.143	2.144	3
1	2	0	3.404	3.404	32	1	2	1	1.893	1.890	11
1	1	1	3.324	3.323	12	3	0	2	1.786	1.784	23
1	1	0	3.075	3.075	32	1	3	4	1.653	1.651	12
2	1	1	3.019	3.027	100	1	0	7	1.582	1.581	8
2	2	0	2.797	2.796	13	3	0	5	1.580	1.579	11
2	2	1	2.674	2.672	6	3	3	4	1.566	1.557	5
2	0	1	2.672	2.671	6						

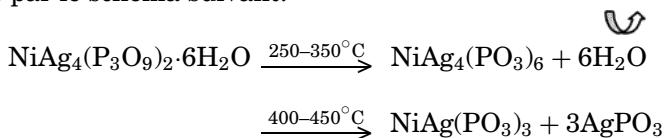
Domaine de mesure (2θ): 2–60°, Pas de comptage: 0.02° (2θ), temps de comptage par pas: 30s.

TABLEAU II Dépouillement du Diffractogramme des Rayons X du Polyphosphate à Chaîne Infinie $\text{CoNa}_4(\text{PO}_3)_6$ $a = 6.159(9)\text{\AA}$, $b = 6.822(1)\text{\AA}$, $c = 10.920(9)\text{\AA}$, $\alpha = 80.19(9)^\circ$, $\beta = 97.82(8)^\circ$, $\gamma = 113.52(3)^\circ$, $M(20) = 27$ et $F(27) = 26$ (0.0118, 102)

h	k	l	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$100I/I_0$	h	k	l	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$100I/I_0$
0	1	1	6.20	6.22	12	1	3	1	3.074	3.075	48
0	1	0	5.69	5.70	35	1	3	2	3.011	3.012	47
0	0	2	5.36	5.36	37	1	0	0	2.993	2.993	15
1	2	1	5.14	5.15	45	1	1	2	2.923	2.924	100
0	1	2	5.10	5.10	30	0	2	1	2.507	2.507	15
1	1	0	4.83	4.84	48	1	3	3	2.298	2.298	59
1	2	1	4.45	4.45	51	1	1	4	2.270	2.271	24
1	1	3	4.04	4.04	29	1	1	7	1.713	1.714	12
1	1	1	3.745	3.746	47	1	2	2	1.694	1.695	25
0	0	3	3.576	3.577	15	1	1	5	1.668	1.668	8
1	0	2	3.545	3.545	18	0	1	7	1.661	1.661	5
1	0	1	3.392	3.392	27	1	1	2	1.642	1.643	5
1	3	0	3.335	3.335	45	1	0	4	1.614	1.614	2
1	1	4	3.127	3.128	44						

Domaine de mesure (2θ): 2–60°, Pas de comptage: 0.02° (2θ), temps de comptage par pas: 30s.

Le comportement thermique de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peut donc être résumé par le schéma suivant:



Etude par Spectrométrie de Vibration IR

Le spectre IR de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figure 8) présente dans le domaine, 4000–3000 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence O–H, deux bandes l'une fine à 3475 et l'autre large à 3225 cm^{-1} due aux liaisons hydrogènes. Le domaine, 1700–1600 cm^{-1} , caractéristique des bandes de déformation de H_2O , montre une bande fine à 1656 cm^{-1} et un épaulement à 1700 cm^{-1} . Ceci est en accord avec la structure cristalline de son isotype $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶ indiquant l'existence de trois types de molécules d'eau qui sont toutes liées au nickel, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, dont 1/3 est lié au nickel et au cation M^{I} . Le domaine, 1400–650 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ et éventuellement de l'interaction eau-cycle et des librations de l'eau sera examiné sur la base, de nos résultats de calcul des trente fréquences IR du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de haute symétrie $\text{D}_{3\text{h}}$, de nos résultats des substitutions

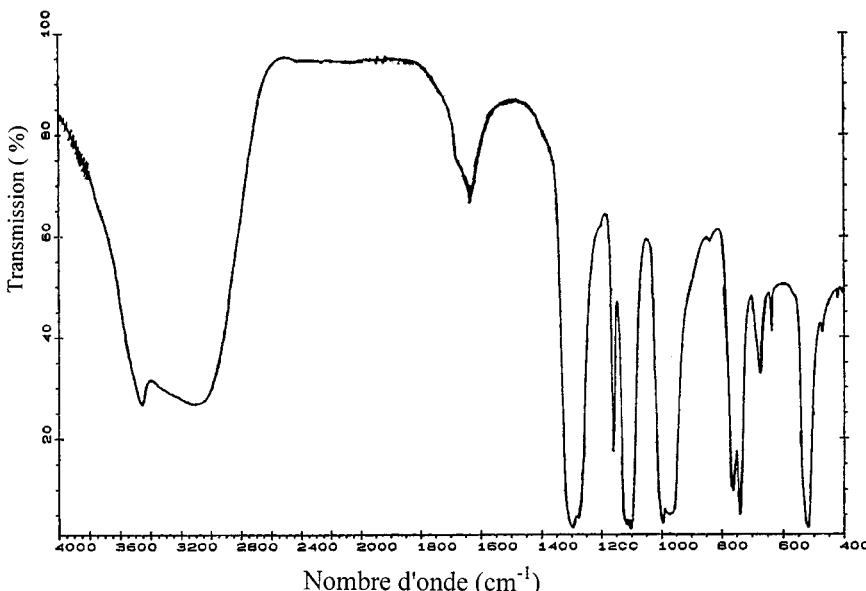


FIGURE 8 Spectre d'absorption IR de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

isotopiques successives des atomes équivalents ($3P$, $3O_i$, et $6O_e$) du cycle $P_3O_{13}O_{e6}$ et des spectres vibrationnels des composés $M^{II}M^{I_4}(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ isotypes en relation avec la structure cristalline. La structure cristalline des composés isomorphes, $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$,¹⁶ $NiAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$,^{1,2} et de $MnAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ ⁶ que nous avons caractérisée récemment, est décrite dans le groupe d'espace P_{-1} (Ci) avec $Z=1$. Les deux cycles $P_3O_9^{3-}$ de la maille occupent chacun un site de symétrie locale C_1 , ils se déduisent l'un de l'autre par le centre de symétrie.

La représentation réduite des modes internes du cycle $P_3O_9^{3-}$ isolé de symétrie D_{3h} est $\Gamma_{int} = 4A'_1(-,Ra) + 2A'_2(-,-) + A''_1(-,-) + 3A''_2(IR,-) + 6E'(IR,Ra) + 4E''(-,Ra)$. Il est constitué, théoriquement, de trois groupements PO_2 extérieurs et du cycle P_3O_{i3} . La théorie des groupes conduit, pour les vibrations de valence (les seules que nous considérons ici), à $\Gamma_{PO_2} = A'_1(-,Ra) + A''_2(IR,-) + E'(IR,Ra) + E''(-,Ra)$ et $\Gamma_{P_3O_{i3}} = A'_1(-,Ra) + A'_2(-,-) + 2E'(IR,Ra)$. Elle prévoit, six vibrations de valence pour les groupements PO_2 , six vibrations de valence pour le cycle P_3O_{i3} et 18 vibrations de déformation pour le cycle P_3O_9 , $\Gamma_{def.} = 2A'_1(-,Ra) + A'_2(-,-) + A''_1(-,-) + 2A''_2(IR,-) + 3E'(IR,Ra) + 3E''(-,Ra)$. Les trente fréquences fondamentales du cycle, D_{3h} , ont été calculées et leur attribution a été faite à l'aide des substitutions isotopiques successives, $^{16}O_i - ^{18}O_i$, $^{31}P - ^{33}P$, $^{16}O_e - ^{18}O_e$ (Tableau III). A partir des effets isotopiques ($\Delta\nu$), la contribution de chaque groupe d'atomes, $POiP$ et/ou PO_2 , à chaque fréquence normale calculée a été déterminée. Ceci a permis une attribution des trente fréquences fondamentales du cycle D_{3h} , sur des bases théoriques valables dont 12 fréquences de vibration de valence et 18 fréquences de vibration de déformation (Tableau IV). La corrélation groupe $D_{3h} \rightarrow$ groupe de site C_1 montre que les modes normaux simples, du groupe D_{3h} , (A'_1 , A'_2 , A''_1 , et A''_2) se transforment chacun en mode A du groupe C_1 et les modes doublement dégénérés, E' et E'' , se transforment en deux modes A actifs en IR et en Raman. Les spectres vibrationnels des composés isotypes $M^{II}M^{I_4}(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ montrent, au plus, 12 fréquences de valence (dans le domaine $1400-640\text{ cm}^{-1}$). Ce nombre est celui attendu aussi bien pour le cycle isolé de symétrie C_1 qu'au niveau de la maille cristalline, de ces composés, renfermant deux cycles, $\Gamma_{val} = 12A_u(IR,-) + 12A_g(-,Ra)$ (Tableau IV). La comparaison des spectres IR/Raman de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ (Tableau IV) montre, au moins, trois coïncidences de fréquences fondamentales (1155, 1083, et à 750 cm^{-1}). Ceci exclut le groupe facteur centrosymétrique, les couplages intermoléculaires ne sont pas effectifs, et nous autorise à considérer les spectres des trois composés seulement sur la base de la symétrie de site C_1 . On constate que, les valeurs des fréquences calculées sont voisines de celles observées pour les trois composés et que les 12 molécules

TABLEAU III Fréquences IR et Déplacements Calculés Pour la Symétrie D_{3h} et Pour Les Substitutions des Oxygènes Intérieurs (O_i), des Oxygènes Extérieurs (O_e) Par L'Isotope ^{18}O et Des Phosphores Par L'Isotope ^{33}P

$^{31}\text{P}_3^{16}\text{O}_9^{3-}$	$^{31}\text{P}_3^{18}\text{O}_i_3^{16}\text{Oe}_6^{3-}$	$^{33}\text{P}_3^{16}\text{O}_9^{3-}$	$^{31}\text{P}_3^{16}\text{O}_i_3^{18}\text{Oe}_6^{3-}$	Vibration principale		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
1287.75	1287.52	0.23	1269.04	18.71	1249.67	38.08
1271.80	1271.77	0.03	1253.83	17.97	1233.02	38.78
1271.79	1271.76	0.03	1253.81	17.98	1233.01	38.78
1225.00	1179.05	45.95	1215.39	9.61	1223.98	1.02
1224.94	1178.99	45.95	1215.23	9.71	1223.92	1.02
1168.89	1168.79	0.10	1156.02	12.87	1127.56	41.33
1108.24	1098.42	9.82	1102.00	6.24	1062.75	45.49
1108.21	1098.39	9.82	1101.97	6.24	1062.72	45.49
1059.25	1011.03	48.22	1052.97	6.28	1059.01	0.24
780.69	768.59	12.10	765.37	15.32	776.16	4.53
780.68	768.57	12.11	765.37	15.31	776.14	4.54
670.86	659.43	11.43	663.10	7.76	660.19	10.67
558.95	536.78	22.17	555.05	3.90	552.77	6.18
511.25	495.99	15.26	509.05	2.20	501.27	9.98
436.70	433.13	3.57	432.42	4.28	422.94	13.76
436.68	433.11	3.57	432.41	4.27	422.92	13.76
420.07	417.52	2.55	418.15	6.92	411.17	8.90
418.47	406.18	12.29	416.87	1.60	410.01	8.46
418.41	406.12	12.29	416.81	1.60	409.96	8.45
301.96	301.61	0.35	301.36	0.60	285.89	16.07
298.71	292.63	6.08	298.22	0.49	289.41	9.30
298.67	292.59	6.08	298.18	0.49	289.37	9.30
280.95	279.15	1.80	279.08	1.87	269.77	11.18
280.92	279.11	1.81	279.05	1.87	269.74	11.18
256.50	253.00	3.50	255.02	1.48	246.50	10.00
256.49	252.98	3.51	255.01	1.48	246.49	10.00
214.13	214.13	0.00	214.13	0.00	201.88	12.25
49.08	48.30	0.78	49.08	0.00	47.01	2.07
35.78	35.11	0.67	35.77	0.01	34.39	1.39
34.40	33.75	0.65	34.40	0.00	33.00	1.40

ν_s : allongement symétrique; ν_{as} : allongement asymétrique; δ : déformation; γ_T : twisting; γ_w : wagging ($\gamma \perp \text{PO}_2$); et γ_R : rocking ($\gamma \parallel \text{PO}_2$).

O_i: oxygène intérieur du cycle; O_e: oxygène extérieur du cycle.

d'eau de la maille ne perturbent pas le spectre IR. Le tableau donne l'attribution des fréquences observées, (1400–500 cm^{-1}) du cycle P_3O_9 , de symétrie C_1 , des composés isotypes $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU IV Attributions des Fréquences du Cycle P_3O_9 (C_1) Dans des Composés Isotypes $M^{II}M_4^{I}(P_3O_9)_{12} \cdot 6H_2O$ ($M^{II} = Mn^{2+}$, $M^{I} = Ag^{+}$ (I); $M^{II} = Ni^{2+}$, $M^{I} = Ag^{+}$ (II) et Na^{+} (III))

ν_{cal} (cm ⁻¹)	$(I/I_{cal})_{cal}$	Groupe moléculaire D_{3h}		Symétrie de site C_1					
		Mode et activité (IR, Ra)	Mode	I IR	II IR	III IR	III Raman	Mouvement principal	
1288	55.3	$A''_2 (+, -)$	\rightarrow	A	1282(F)	1298(F)	1279(TF)	$\nu_{as}PO_2$	
{1272	0.00	$E'' (-, +)$	$\nearrow \searrow$	A	1253(F)	1275(F)	—	{ $\nu_{as}PO_2$	
{1272	0.00			A	1243(F)	1245(F)			
{1225	100	$E' (+, +)$	$\nearrow \searrow$	A	1225(F)		1235(f)	{ $\nu_{as}POP$	
{1225	100			A					
1169	0.00	$A'_1 (-, +)$	\rightarrow	A	1162(m)	1155(m)	1155(m)	ν_sPO_2	
{1108	5.85	$E' (+, +)$	$\nearrow \searrow$	A	1107(F)	1100(F)	1103(F)	—	
{1108	5.85			A	1095(F)		1084(F)	{ ν_sPO_2	
1059	0.00	$A' (-, -)$	\rightarrow	A	1000(F)	1000(F)	1018(F)	{ $\nu_{as}POP$	
					975(f)	972(f)	1000(f)		
					896(f)	876(f)	922(f)	{Combinations	
{781	18.35	$E' (+, +)$	$\nearrow \searrow$	A	767(F)	756(F)	771(F)	ν_sPOP	
{781	18.33			A	733(F)	750(F)	750(f)		
671	0.00	$A'_1 (-, +)$	\rightarrow	A	667(m)	678(m)	685(m)	ν_sPOP	
				A	632(f)	650(f)	627(f)	$2bPO_2$	
558	0.00	$A'_1 (-, +)$	\rightarrow	A	590(f)	529(F)	550(f)	$\delta_sPOP^*\delta$ cycle*	
511	11.47	$A''_2 (+, -)$	\rightarrow	A	516(F)	522(F)	505(F)	γPOP	
					475(F)	—	—		

(Continued on next page)

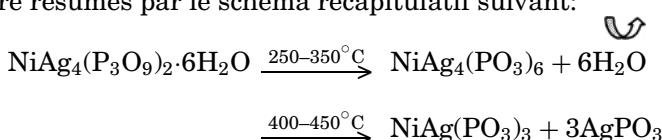
TABLEAU IV Attribution des Fréquences du Cycle $P_3O_9(C_1)$ Dans des Composés Isotypes $M^{II}M_4^{I}(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ ($M^{II} = Mn^{2+}$, $M^I = Ag^{(I)}$; $M^{II} = Ni^{2+}$, $M^I = Ag^{+}$ (II) et Na^{+} (III)) (Continued)

ν_{cal} (cm ⁻¹)	$(\nu_{cal})_{cal}$	Mode et activité (IR, Ra)	Mode	Symétrie de site C_1			
				I IR	II IR	III IR	Raman
$\begin{cases} 437 \\ 437 \end{cases}$	$\begin{cases} 16.92 \\ 16.93 \end{cases}$	$E' (+, +)$		A	470(f)	—	$\begin{cases} \delta PO_2 \\ \gamma PO_2 \end{cases}$
420	0.00	$A'_2 (-, -)$		A	422(m)	—	$\gamma_w PO_2$
$\begin{cases} 418 \\ 418 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.00 \\ 0.00 \end{cases}$	$E'' (-, +)$		A	415(m)	$\begin{cases} 388(f) \\ 324(tf) \end{cases}$	$\begin{cases} \gamma POP \\ \delta_s PO_2 \end{cases}$
302	0.00	$A'1 (-, +)$		A	—	297(m)	$\delta_s PO_2$
$\begin{cases} 299 \\ 299 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.85 \\ 2.85 \end{cases}$	$E' (+, +)$		A	—	—	$\begin{cases} \delta_w PO_2 \\ \gamma' PO_2 \end{cases}$
281	0.00	$E'' (-, +)$		A	—	—	$\begin{cases} \gamma' PO_2 \\ \gamma PO_2 \end{cases}$
$\begin{cases} 256 \\ 256 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.08 \\ 0.08 \end{cases}$	$E' (+, +)$		A	—	—	$\begin{cases} \gamma' w PO_2 \\ \gamma w PO_2 \end{cases}$
214	0.00	$A''_1 (-, -)$		A	—	—	$\gamma_T PO_2$
49	0.23	$A''_2 (+, -)$		A	—	—	$\gamma_R PO_2$
$\begin{cases} 36 \\ 34 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.00 \\ 0.00 \end{cases}$	$E'' (-, +)$		A	—	—	$\begin{cases} \gamma' R PO_2 \\ \gamma R PO_2 \end{cases}$

Symboles (vibration) = ν_s : allongement symétrique; ν_{as} : allongement asymétrique; δ : déformation; γ_T : twisting; γ_w : wagging ($\gamma \perp PO_2$); et γ_R : rocking ($\gamma \parallel PO_2$).
 Symboles (intensité) = TF: très forte, F: forte, m: moyenne, f: faible, tf: très faible.

CONCLUSION

Le présent travail fait partie d'une étude systématique des propriétés physico-chimiques des cyclotriphosphates $M^{II}M^I_4(P_3O_9)_2 \cdot xH_2O$ et concerne une contribution à la caractérisation de $NiAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$. Le comportement thermique de ce sel a été étudié, entre 25 et 600°C par ATG-ATD, RX et IR. Il a permis l'identification et la caractérisation, de la phase initiale, des phases intermédiaires et finales de sa déshydratation et de sa calcination. Conformément à sa structure cristalline, ses six molécules d'eau toutes liées au nickel, $Ni(H_2O)_6^{2+}$, ne partent qu'après sa désorganisation structurale avec des énergies d'activation apparentes de 44.71, 51.62, et 101.86 $kJ \cdot mol^{-1}$. Le départ de la dernière fraction de molécules d'eau s'accompagne d'une cristallisation d'une nouvelle phase, qui a été caractérisée cristallographiquement comme étant le polyphosphate $NiAg_4(PO_3)_6$ de structure inconnue. Ce polyphosphate est isotype de $CoNa_4(PO_3)_6$ que nous avons également caractérisé par la mesure de ses paramètres de maille. $NiAg_4(PO_3)_6$ est stable, entre 250 et 350°C, sa calcination thermique, entre 400 et 500°C, conduit au mélange de polyphosphates $NiAg(PO_3)_3$ et $AgPO_3$. Les résultats obtenus, à l'aide des techniques utilisées, peuvent être résumés par le schéma récapitulatif suivant:



Enfin, nous avons examiné et interprété le spectre IR du sel étudié sur la base, de nos résultats de calcul des trente fréquences IR du cycle $P_3O_9^{3-}$ de haute symétrie D_{3h} , des résultats des substitutions isotopiques successives des atomes équivalents (3P, 3O_i, et 6O_e) du cycle $P_3O_{13}O_{e6}$ et des spectres vibrationnels des composés $M^{II}M^I_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ isotypes en relation avec sa structure cristalline.

REFERENCES

- [1] A. Jouini and M. Dabbabi, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, **301 II**, 1347 (1985).
- [2] A. Jouini, Thèse d'Etat, Tunisie (1988).
- [3] A. Boulle, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **206**, 517 (1938).
- [4] M. Tridane, S. Belaaouad, and K. Sbai, *Solid State Sciences*, **2**, 701 (2000).
- [5] S. Belaaoud and K. Sbai, *Powder Diffraction* (accepté).
- [6] K. Sbai, A. Atibi, K. El Kababi, and S. Belaaoud, *Powder Diffraction* (accepté).
- [7] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, *J. Solid State Chem.*, **49**, 341 (1983).
- [8] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
- [9] M. H. Simonot-Grange, *J. Solid State Chem.*, **46**, 76 (1983).

- [10] K. Sbai, Thèse d'Etat Dijon, France (1984).
- [11] D. Louer et M. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 271 (1972).
- [12] D. Louer et R. Vargas, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 542 (1982).
- [13] M. Evain, U-FIT: A Cell Parameter Refinement Program, I. M. N. Nantes, France (1992).
- [14] M. Salah Belkhiria, Thèse de troisième cycle, Monastir, Tunisie (1988).
- [15] K. H. Jost, Die Struktur des Silber-Polyphosphats $(\text{AgPO}_3)_x$, *Acta Crystallogr.*, **14**, 779 (1961).
- [16] A. Jouini and M. Dabbabi, *Acta Crystallogr.*, **C42**, 268 (1986).