

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 Propriétés Physico-Chimiques De $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A. Abouimrane^a; K. Sbai^a; K. El Kababi^a; A. Lahmidi^a; A. Atibi^a; Serge Vilminot^b

^a Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale, Faculté des Sciences Ben M'sik, Université Hassan II, Casablanca, Maroc ^b Groupe des Matériaux Inorganiques, IPCMS, UMR 7504, Strasbourg, France

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Abouimrane, A. , Sbai, K. , Kababi, K. El , Lahmidi, A. , Atibi, A. and Vilminot, Serge(2002) 'Etude Des Propriétés Physico-Chimiques De $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 3, 605 — 619

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500210263

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500210263>

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 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A. Abouimrane,^a K. Sbai,^a K. El Kababi,^a A. Lahmidi,^a
A. Atibi,^a and Serge Vilminot^b

Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale,
Faculté des Sciences Ben M'sik, Université Hassan II,
Mohammedia, B.P. 7955, Casablanca, Maroc^a and Groupe des
Matériaux Inorganiques, IPCMS, UMR 7504, 23 rue du Loess,
67037 Strasbourg, France^b

(Received May 11, 2001)

The dehydration of $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was investigated, between 25 and 600°C, by TG-DTA, X-ray diffraction, IR. It leads, between 300 and 500°C, to a mixture of long chain polyphosphates RbPO_3 and $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$ which stays stable until its melting point. The IR (1400–30 cm^{-1}) and Raman spectra (1400–100 cm^{-1}) of $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are reported and assignments of fundamental modes proposed and compared with theoretical results obtained via the MNDO method for P_3O_9 ring with C_s symmetry. (La déshydratation, sous pression atmosphérique, du cyclotriphosphate $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a été effectuée, entre 25 and 600°C, par spectrométrie IR, diffraction des rayons X, ATG et ATD. Elle conduit, entre 300 and 500°C, au mélange de polyphosphates RbPO_3 et $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$ qui reste stable jusqu'à la fusion. Les spectres vibrationnels IR (1400–30 cm^{-1}) et Raman (1400–100 cm^{-1}) du sel étudié ont été interprétés dans le domaine des vibrations de valence et de déformation du cycle P_3O_9 et comparés avec les résultats des calculs théoriques par la méthode MNDO pour un cycle isolé de symétrie C_s .)

Keywords: Cyclotriphosphate; ZnRb-salt; rubidium polyphosphate dehydration; IR and Raman spectra.

INTRODUCTION

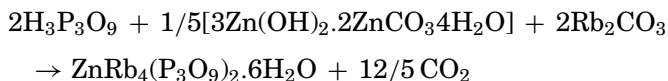
Le cyclotriphosphate hexahydraté de zinc rubidium, $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, n'a fait l'objet d'aucune étude physico-chimique, à l'exception

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.

de sa caractérisation cristallographique.¹ Il a été obtenu par la méthode de Boullé² et sa structure a été résolue sur celle de son isotype $\text{CoRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.³ $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace C2/m (C_{2h}^2), $Z = 2$, avec les paramètres de maille suivants: $a = 13,211(5)\text{\AA}$, $b = 11,048(5)\text{\AA}$, $c = 10,006(5)\text{\AA}$, $\beta = 126,95(5)^\circ$. Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des propriétés physico-chimiques des cyclotriphosphates hydratés $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ et NH_4^+).⁴⁻⁷ Dans le présent travail nous décrivons la préparation chimique, la caractérisation physico-chimique et l'étude du comportement thermique et vibrationnelle du premier cyclotriphosphate hydraté contenant l'ion zinc.

EXPERIMENTATION

Pour préparer le cyclotriphosphate hexahydraté de zinc et de rubidium, nous avons utilisé la technique des résines échangeuses d'ions de type Amberlite IR 120.⁸ On fait écouler lentement à travers une colonne de résine cationique, une solution aqueuse du cyclotriphosphate de sodium $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, l'acide cyclotriphosphorique est versé goutte à goutte dans un bécher contenant un mélange stoechiométrique de carbonate de zinc basique et de carbonate de rubidium. L'acide est ainsi neutralisé au fur et à mesure de sa formation durant l'addition de $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$. La solution obtenue, de pH neutre, est abandonnée à l'air à la température ambiante. Après 3 mois d'évaporation, $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est obtenu sous forme d'une poudre. $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par la réaction suivante:



Le contrôle de la pureté du composé, ainsi obtenu sous forme de poudre polycristalline, a été réalisé par analyses chimiques des éléments: Zn, Rb 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 $2\text{Zn}/\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Rb}/2\text{P}_3\text{O}_9$ respectivement de 1,09 et 0,96. Ces deux rapports sont théoriquement de 1. Les pertes au feu réalisées, entre 400 et 500°C , confirment le degré d'hydratation 6. Les cristaux de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été étudiées par:

- Diffraction des rayons X qui a été effectuée à l'aide d'un diffractographe, Siemens D5000 équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.5418\text{\AA}$), 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'un analyseur thermique type Setaram TG-ATD 92 couplée. Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sur des échantillons en poudre de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de masse de l'ordre de 20 mg, entre 25 et 700°C, à différentes vitesses de chauffe ($v = 1, 3, 6, 10$ et 15°C/min) et sous balayage d'air sec.
- Spectrométrie IR, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 983G par la technique des pastilles avec KBr comme dispersant dans le domaine 4000–400 cm^{-1} et sur un spectrophotomètre de type Bruker IF S66V/S, en utilisant des pastilles de polyéthylène dans le domaine 600–30 cm^{-1} .
- Spectrométrie Raman dans le domaine 1400–100 cm^{-1} à l'aide d'un Multicanal XY-Dilor avec une détection CCD refroidis à l'azote liquide. La source est un laser ionisé. La longueur d'onde utilisée est égale à 457,9 nm.

RESULTS

Stabilité

Le cyclotriphosphate hexahydraté de rubidium et de zinc 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 50°C.

Caractérisation Par Spectrométrie De Vibration IR

Le spectre IR de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figure 1) présente:

- Dans le domaine, 4000–3000 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence O–H, trois bandes observées respectivement à 3504, 3454, et 3254 et un épaulement à 3132 cm^{-1} ;
- Dans le domaine, 1700–1600 cm^{-1} , caractéristique des bandes de déformation de H_2O , deux bandes d'intensité moyenne à 1665 et à 1628 cm^{-1} , suggérant l'existence de deux type de molécules d'eau, conformément à la structure cristalline;

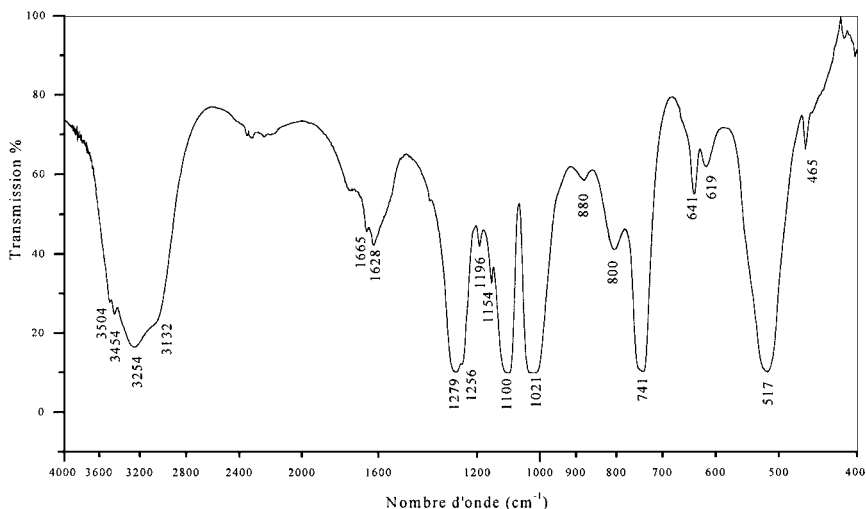


FIGURE 1 Spectre d'absorption IR de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- Dans le domaine, $1400\text{--}640\text{ cm}^{-1}$, 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, 4 bandes de forte intensité, dont une dédoublée, observées à ($1279, 1256\text{ cm}^{-1}$), 1100 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} , et à 741 cm^{-1} . À côté de ces bandes, le spectre présente 2 autres bandes dont deux fines et d'intensité moyenne à 1154 et à 641 caractérisant toute symétrie du cycle plus basse que $\text{C}_{3h}^{9,10}$ et trois autres bandes de faibles intensités à $1196, 881$, et 800 cm^{-1} . Le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ dans $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est de symétrie C_s . La structure cyclique proposée par diffraction des rayons X pour $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est confirmée par la bande intense observée à 741 cm^{-1} ⁹ du fait que la structure à chaîne infinie donne une bande large à 900 cm^{-1} .¹⁰

Etude Du Comportement Thermique

Deux conditions ont été retenues pour l'étude de la déshydratation thermique, entre 25 et 600°C , de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sous pression atmosphérique, par montées linéaires de température et par paliers successifs de température.

Etude Par Montee Lineaire De Temperature

Tous les thermogrammes ATG, réalisés à différentes vitesses de chauffe sont de même allure. Ils présentent tous trois étapes de perte en masse correspondant à une perte globale de six molécules d'eau par unité formulaire.

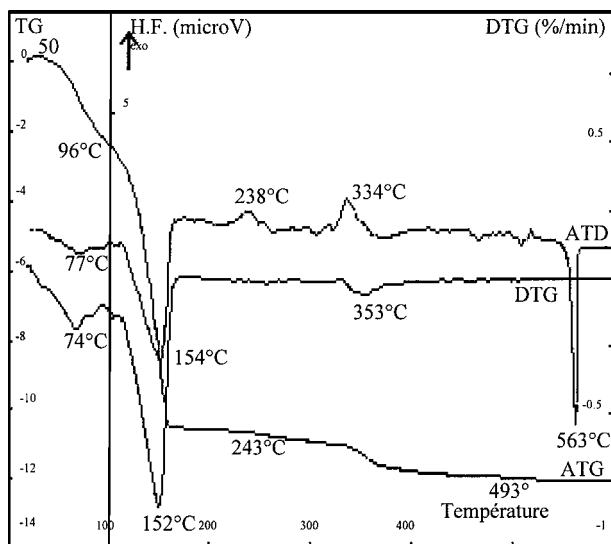


FIGURE 2 Courbes d' ATG, de DTG et d' ATD de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($v = 3^\circ\text{C/min}$, $P = 1 \text{ atm}$).

Pour toutes les courbes les températures du début et de la fin de la déshydratation sont d'autant plus faibles que la vitesse de chauffe est faible. Pour la vitesse de chauffe 3°C/min , la courbe ATG (Figure 2) présentent trois étapes de perte massique. La première étape entre 50 et 96°C correspond à la perte d'une molécule d'eau, bien confirmée en ATD par un pic endothermique à 77°C . La deuxième étape entre 96 et 243°C correspond à la perte de 4 molécules d'eau, confirmée en ATD par un pic endothermique à 152°C . La troisième étape entre 243 et 493°C correspond au départ d'une molécule d'eau. Les deux pic exothermiques observés en ATD à 238 et à 334°C sont attribués respectivement à la cristallisation du polyphosphate à chaîne infinie RbPO_3 ¹¹ et du polyphosphate à chaîne infinie $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$.¹² Le dernier pic endothermique à 563°C correspond au liquidus du diagramme de phase $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\text{--RbPO}_3$.¹²

Les thermogrammes ATD de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, réalisés sous pression atmosphérique, à différentes vitesses de chauffe: $v = 1, 3, 6, 10$ et 15°C/min (Figure 3) montrent que les températures des sommets des pics endothermiques attribuables au départ de l'eau sont d'autant plus faibles que la vitesse de chauffe est faible.

Les courbes ATD permettent la mesure des paramètres cinétiques de la déshydratation thermique de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Kissinger¹³ pour les différentes vitesses de chauffe utilisées, ont

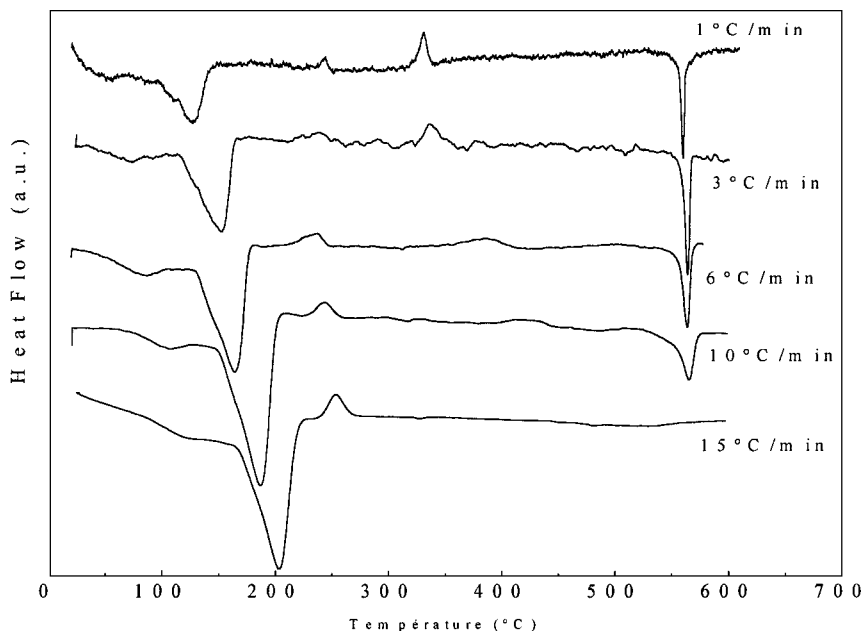


FIGURE 3 Courbes d' ATD de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe.

été déterminées à partir de la courbe représentant $\ln(v/T_m^2) = f(1/T_m)$ (Figure 4) 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 de déshydratation. La pente de cette droite, égale à $-E_a/R$ permet de déduire l'énergie d'activation apparente de la déshydratation:

- 1^{er} pic endothermique départ de $1\text{H}_2\text{O}$: $E_a = 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le facteur préexponentiel, $A = 1,73 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$;
- 2^{ème} pic endothermique départ de $4\text{H}_2\text{O}$: $E_a = 48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le facteur préexponentiel, $A = 7,41 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$.

Etude Par Paliers Successifs De Temperature

Les Figures 5 et 6 donnent respectivement les diffractogrammes des rayons X et les spectres IR de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porté, pendant 36 heures, à différentes températures, sous pression atmosphérique. Elles montrent que le composé est stable entre 25 et 50°C. La déshydratation commence à partir de 60°C et elle s'accompagne d'une désorganisation de la structure et d'une décondensation des cycles

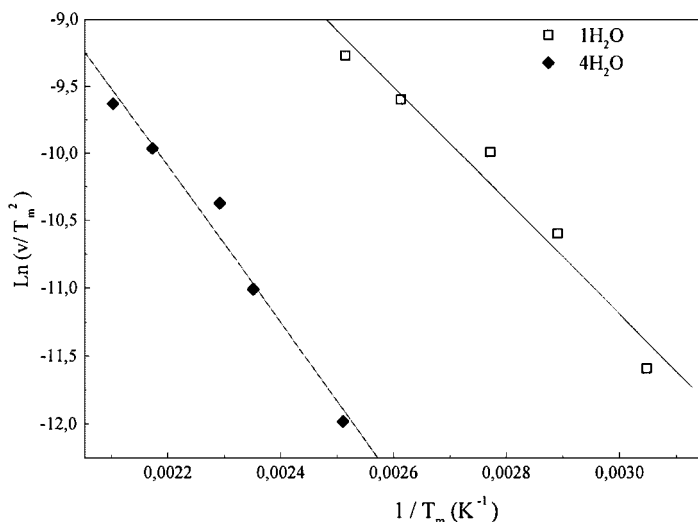
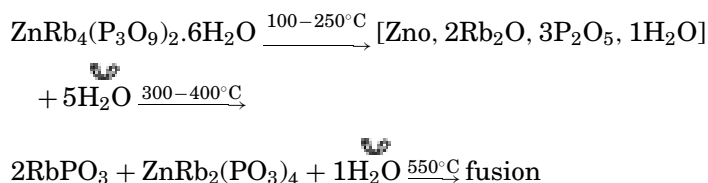


FIGURE 4 $\ln(v/T_m^2) = f(1/T_m)$ pour $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ (Figures 5 et 6). Cette décondensation, se traduit d'abord sur le spectre IR par l'apparition d'une bande à 945 cm^{-1} ¹¹⁴ elle devient ensuite totale entre 100 et 250°C . En effet, les diffractogrammes des rayons X ne permettent aucune caractérisation entre ces deux températures (Figures 5 et 6). Entre 300 et 400°C , la déshydratation est totale, et il y a reprise de la cristallinité conduisant au mélange de polyphosphates à chaînes infinies RbPO_3 et $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$ (Figure 5 et 6). Ce dernier mélange reste stable jusqu'à la température de fusion de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$ à 550°C . Le comportement thermique de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peut donc être résumé par le schéma suivant:



Etude Vibrationnelle

Plusieurs auteurs ont étudié les spectres IR des cyclotriphosphates P_3O_9 ,^{9,10,15–17} mais dans peu de travaux ces spectres ont été interprétés dans le domaine de l'infrarouge lointain.^{10,15,17} Toutes les études ultérieures sont basées sur deux types d'approximation:

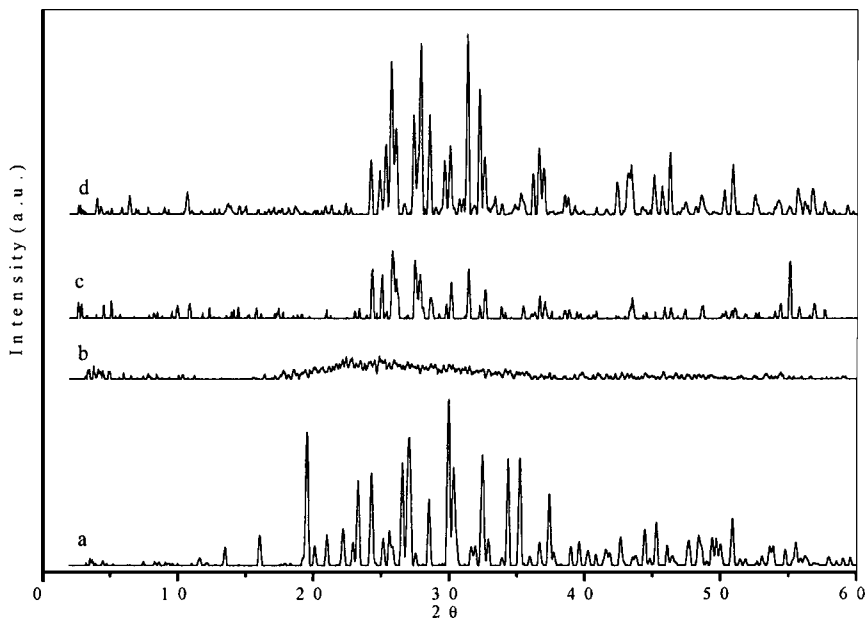


FIGURE 5 Diffractogrammes X de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porté à différentes températures.

- La séparation des modes de valence et de déformation du cycle P_3O_9 ;
- Dans la région des modes de valence, les niveaux d'énergie augmentent selon la séquence suivante: $\nu_s \text{ POP} < \nu_{as} \text{ POP} < \nu_s \text{ PO}_2 < \nu_{as} \text{ PO}_2$. Cet ordre a été justifié par le fait que les distances des groupements extérieurs PO_2 , $\text{P-Oe} = 1,48\text{\AA}$, sont plus courtes que celles des groupements intérieurs, POiP , $\text{P-Oi} = 1,60\text{\AA}$.

Ainsi, nous nous sommes proposés de calculer les fréquences théoriques du cycle P_3O_9 de symétrie C_s en utilisant une méthode semi-empirique de calcul. Il s'agit de la méthode MNDO¹⁸ qui nous a permis de calculer les fréquences, les intensités et les déplacements atomiques lors de chaque fréquence. L'optimisation de la géométrie du cycle à l'aide de cette méthode a donné les paramètres du Tableau I.

Le calcul a permis d'obtenir, pour chacune des trente fréquences normales du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, les valeurs des composantes des vecteurs propres correspondants aux déplacements propres de chaque atome par rapport à sa position d'équilibre. Ceci a donc rendu possible l'accès aux variations géométriques des élongations et des déformations angulaires, des 12 atomes du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$. Le comportement des vecteurs

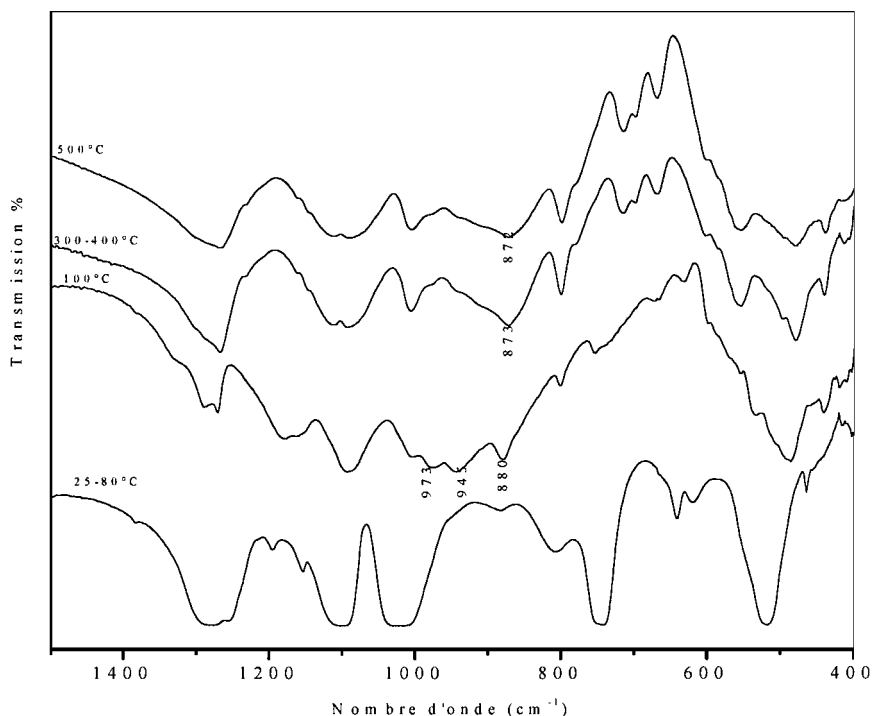


FIGURE 6 Spectres IR de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porté à différentes températures.

propres, déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre, donc des mouvements atomiques relatifs à chaque fréquence normale, par rapport au plan de symétrie du groupe C_s a permis de préciser leur type de symétrie qui sont les modes normaux A' ou A'' , correspondant. L'attribution des trente fréquences fondamentales du cycle est faite sans aucune hypothèse a priori et sans spectres vibrationnels (Tableau II).

Nos calculs ont montré que les hypothèses^{10,15-17} relatives aux fréquences des vibrations de valence du cycle, sont en parti inexactes. En effet, les trois fréquences normales les plus élevées, 1299, 1280, et 1280 sont bien dues aux vibrations de valence assymétriques ν_{as} PO_2 , ν_{as} P-Oe , et les trois fréquences: 698, 792, et 793 sont bien dues aux vibrations de valence symétriques ν_s POiP , ν_s P-Oi . Par contre l'ordre des fréquences ν_s $\text{PO}_2 > \nu_{as}$ POP n'est pas tout à fait exact (Tableau II). Nous avons remarqué qu'il y a des fréquences composées de déplacements à la fois des atomes des groupements extérieurs PO_2 et des atomes intérieurs du cycle, POiP . Pour chaque fréquence, le

TABLEAU I Comparaison des Paramètres Géométriques (Distances en Å et angles en °), du Cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de Symétrie C_s , Obtenus par MNDO Avec Ceux de la Diffraction des Rayons X

Paramètres d (Å) et θ (°)	MNDO	Diffraction des rayons X		Ecart en % (d et θ) MNDO par rapport à RX
		$\text{CoRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^3$	Valeurs limites d et θ ¹⁹	
P-Oe	1.515	1.482	1.43–1.50	+2,2%
P-Oi	1.605	1.608	1.55–1.63	–0,2%
OePOi	110	106,8	105–111	+3%
OePOe	119	120	111–123	–0,8%
POiP	134	128,1	122,6–137,2	+4,6%
OiPOi	100,5	100,95	99–109	–0,5%

TABEAU II Attribution des Fréquences et Pourcentage de Participation des Groupements Intérieur (POP) et Extérieur (PO₂) Pour la Symétrie C_s

IR	$\nu_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$	(%) de	Participation	Mode	IR	$\nu_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$	(%) de	Participation	Mode
	Raman							Raman					
1278	1284	1299			$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [98]	A'	369						
1267	1259	1280			$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [100]	A'	331	341					
	1243	1280			$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [100]	A''	319	321					
1196		1200		$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [98]	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ [2]	A''	299	294	305	δPOP [11]		δPO_2 [89]	A'
		1188		$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [96]	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ [4]	A'			303	γPOP [16]		$\gamma_{\text{T}}\text{PO}_2$ [84]	A''
1154	1164	1155			$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ [98]	A'			297	δPOP [30]		$\gamma_{\text{W}}\text{PO}_2$ [70]	A'
1100	1090	1099		$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [18]	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ [82]	A''	286		287	γPOP [14]		$\gamma_{\text{T}}\text{PO}_2$ [86]	A'
	1084	1095		$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [21]	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ [79]	A'	269	262	268	δPOP [33]		$\gamma_{\text{W}}\text{PO}_2$ [67]	A''
1021	1002	1032		$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [94]		A''			255	δPOP [24]		$\gamma_{\text{W}}\text{PO}_2$ [76]	A'
881									252	δPOP [20]		$\gamma_{\text{W}}\text{PO}_2$ [80]	A'
808		794		$\nu_{\text{s}}\text{POP}$ [77]	δPO_2 [23]	A''	236		214			$\gamma_{\text{T}}\text{PO}_2$ [99]	A''
741	774	792		$\nu_{\text{s}}\text{POP}$ [76]	δPO_2 [24]	A'		214			(Zn ²⁺)		
641	644	698		$\nu_{\text{s}}\text{POP}$ [64]	δPO_2 [36]	A'	183						
541	548	563		δPOP [71]	δPO_2 [29]	A'	152	140					
514	501	513		γPOP [63]	$\gamma_{\text{R}}\text{PO}_2$ [37]	A'	127	131					
487	484							123					
455		447		γPOP [62]	$\gamma_{\text{T}}\text{PO}_2$ [38]	A''		116					
		447		γPOP [49]	$\gamma_{\text{T}}\text{PO}_2$ [51]	A'	95	108(Rb ⁺)	104	γPOP [22]		$\gamma_{\text{R}}\text{PO}_2$ [78]	A'
		427		δPOP [24]	δPO_2 [76]	A''			89	γPOP [31]		$\gamma_{\text{R}}\text{PO}_2$ [69]	A''
		420		δPOP [44]	δPO_2 [56]	A'	75						
		415			$\gamma_{\text{W}}\text{PO}_2$ [77]	A''	55		59	γPOP [31]		$\gamma_{\text{R}}\text{PO}_2$ [69]	A'
384	390												

où ν_{s} : allongement symétrique; ν_{as} : allongement asymétrique; δ : déformation (bending); γ_{R} : rocking; γ_{T} : twisting; γ_{W} : wagging; γ : hors du plan P₃O₃; O_i: oxygène intérieur; O_e: oxygène extérieur.

pourcentage de participation des vibrations qui y ont attribuées a été précisée. Les pourcentages des deux groupements P—Oi—P, du cycle, et PO₂, terminaux ont été déterminés à partir des résultats des calculs des substitutions isotopiques successives des atomes équivalents ³¹P par ³³P, ¹⁶Oi par ¹⁸Oi, et ¹⁶Oe par ¹⁸Oe. Il a été admis que les oxygènes intérieurs, Oi, ne sont pas impliqués dans les mouvements POe₂ et que les oxygènes extérieurs au cycle ne sont pas impliqués dans les mouvements POiP. Ces calculs montrent que trois fréquences de valence du cycle parmi 12, ν_s P—Oi à 698, 792, et 794 cm⁻¹, sont composées de 25% de mouvements de déformation, δ PO₂, des groupements extérieurs. Les deux fréquences 1095 et 1099 cm⁻¹ des vibrations de valence ν_s P—Oe des groupements extérieurs sont constituées à 20% des mouvements, ν_{as} P—Oi, des atomes du cycle. Ces fréquences théoriques ont été comparées avec les spectres expérimentaux (Figures 7 et 8).

Dans ZnRb₄(P₃O₉)₂·6H₂O, le cycle P₃O₉ possède la symétrie C_s. Un atome de phosphore, deux oxygènes terminaux et un oxygène de liaison sont situés dans le miroir m. Pour un cycle isolé de symétrie C_s, les règles de sélection prévoient trente vibrations fondamentales (17 A' + 13 A''). Les modes A' et A'' sont actifs à la fois en IR et en Raman. L'analyse du groupe facteur C_{2h} conduit aux résultats suivants: (13 Au + 17 Bu) actifs

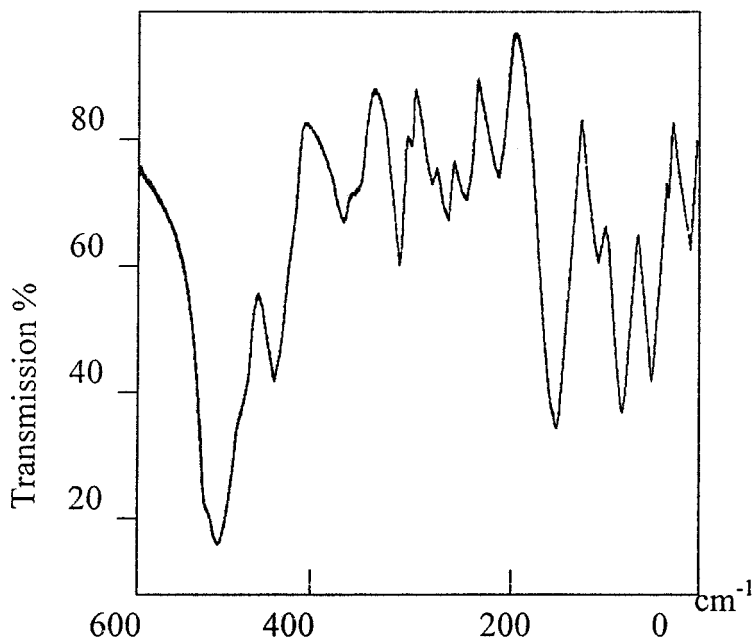


FIGURE 7 Spectre IR lointain de ZnRb₄(P₃O₉)₂·6H₂O.

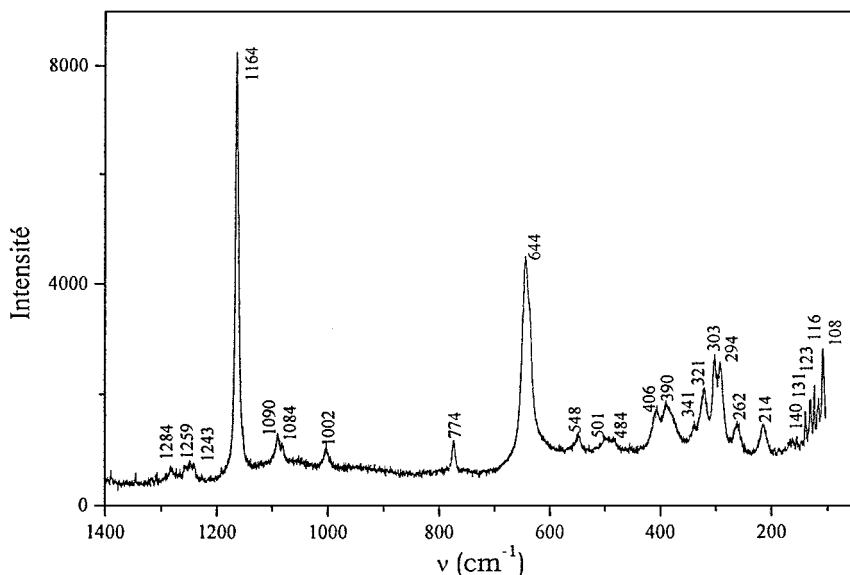


FIGURE 8 Spectre Raman de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

en IR et (17 Ag + 13 Bg) actifs en Raman sans aucune coïncidence. Pour le cycle P_3O_9 de symétrie C_s , les trente modes internes sont séparées en 12 modes de valence, $\Gamma_{\text{valence}} = 7 \text{ A}' + 5 \text{ A}''$ et 18 modes de déformation, $\Gamma_{\text{déformation}} = 10 \text{ A}' + 8 \text{ A}''$. Les vibrations de valence et de déformation ne sont pas toutes pures (Tableau 2). Les fréquences calculées, à 1155 ($\nu_s \text{ P-Oe}$), 698 ($\nu_s \text{ P-Oi}$), 563 ($\delta \text{ POP}$), et 305 cm^{-1} ($\delta \text{ PO}_2$), attribuées aux modes A' de la symétrie C_s du cycle et attendues les plus intenses du spectre Raman, sont effectivement observées les plus intenses (Figure 8) respectivement à 1164, 644, 548 et 294 cm^{-1} . Ces 4 fréquences sont issues des modes A'_1 de la symétrie D_{3h} et se transforment en modes A' de la symétrie C_{3h} , du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ isolé, $Z = 1$, dans les composés $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ et Pr^{3+})^{9,10,20} dont les spectres IR et Raman confirment nos résultats de calcul et son exploitation. Ces 4 fréquences ne sont pas observables en IR pour les symétries D_{3h} et C_{3h} et sont attendues les plus intenses dans tous les spectres Raman d'un cyclotriphosphate. Dans le domaine des vibrations de valence, 1400–640 cm^{-1} , l'apparition de deux bandes IR fines, l'une à 1160 et l'autre 640–700 cm^{-1} , caractérisent toute symétrie d'un cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ plus basse que C_{3h} .⁹ Ce travail a montré que les hypothèses utilisées jusqu'à maintenant, concernant les valeurs des fréquences des vibrations de valence sont en partie inexactes. En effet, les trois fréquences les plus hautes sont bien dues aux vibrations $\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ et celles situées entre 650 et 800 cm^{-1} sont dues aux vibrations $\nu_s \text{ POP}$. Mais les fréquences des

vibrations ν_{as} POP, provenant du mode E' dans la symétrie idéale D_{3h} du cycle, pour lesquels nous avons aussi fait le calcul, sont compris entre 1175 et 1230 cm^{-1} . Les fréquences des vibrations ν_{as} POP à 1200 cm^{-1} (mode A''), 1188 cm^{-1} (mode A') et 1032 cm^{-1} (mode A'') sont pures, par contre les fréquences situées entre 670 et 800 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations ν_s POP qui impliquent les oxygènes extérieurs (Tableau 2). La bande à 1154 cm^{-1} dans le spectre IR et à 1164 cm^{-1} dans le spectre Raman de $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est $\nu_s \text{PO}_2$ ($\nu_s \text{P—Oe}$) de mode A' , elle est inactive en IR et polarisée en Raman pour un cycle de symétrie C_{3h} .^{9,10}

Dans le spectre IR lointain, les fréquences calculées à 415 et 214 cm^{-1} sont respectivement un pur twisting et un pur wagging du groupement extérieur PO_2 .

Dans la région des basses fréquences ($<150 \text{ cm}^{-1}$), les fréquences calculées à 100, 89 et 59 cm^{-1} sont attribuées au rocking du groupement extérieur PO_2 .

A notre connaissance, c'est pour la première fois que la méthode MNDO a été appliquée pour le calcul des fréquences théoriques d'un cycle P_3O_9 . En plus, de l'attribution des fréquences aux modes et mouvements correspondants, nous avons corrigé quelques attributions erronées:

- La bande à 695 cm^{-1} dans le spectre IR de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶ est ν_s POP (A_1) pour la forme C_{3v} et non un breathing selon Griffith;¹⁶
- IGNAT'EV et coll.¹⁷ ont attribué la bande à 532 cm^{-1} dans le spectre IR de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ à la déformation extérieur du groupement PO_2 de mode E (C_{3v}). Cette bande est inactive en IR pour $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à cycle de symétrie C_{3h} ^{9,10}. Il s'agit d'un breathing du cycle, calculé pour la symétrie C_s d'un cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ à 541 cm^{-1} . Elle est observée pour $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 548 cm^{-1} et elle est active en IR et polarisée en Raman.

CONCLUSION

Nous avons préparé le cyclotriphosphate $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et étudié son comportement thermique par spectrométrie de vibration IR, diffraction des rayons X, ATG-DTG et ATD. Cette étude nous a permis d'identifier et de caractériser les phases initiales, intermédiaires et finales de la déshydratation et de la calcination du sel étudié. Les caractéristiques thermodynamiques de l'eau contenue dans ce sel ont été déterminées et les paramètres cinétiques ont été mesurés.

La méthode MNDO a été appliquée pour le calcul des fréquences théoriques d'un cycle P_3O_9 . Elle nous a permis d'identifier le groupe

d'atomes, POiP et/ou POe₂, responsable de chaque fréquence fondamentale calculée du cycle P₃O₉³⁻ et donc de proposer une attribution des fréquences de valence et de déformation du cycle. Nos spectres expérimentaux IR et Raman confirment les attributions que nous avons proposées à priori.

REFERENCES

- [1] M. T. Averbuch-Pouchot et A. Durif, *Eur. J. Solide State Inorg. Chem.*, **30**, 71–76 (1993).
- [2] A. Bouille, *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **206**, 517 (1938).
- [3] M. S. Belkhiria, M. Dabbabi, and M. Ben-Amara, *Acta Crystallogr.*, **Sect. C43**, 2270–2272 (1987).
- [4] M. Tridane, S. Belaaouad, and K. Sbai, *Solid State Sciences.*, **2**, 701–704 (2000).
- [5] K. Sbai, A. Abouimrane, A. Lahmidi, K. El Kababi, M. Hliwa, and S. Vilminot, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **25**, (supp. 1) S 139–S 143 (1999).
- [6] A. Abouimrane, Doctorat National, Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca, Maroc (2000).
- [7] K. El Kababi, Doctorat National, Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca, Maroc (2000).
- [8] A. Jouini et A. Durif, *Comptes Rendus*, **297-II**, 573–575 (1983).
- [9] K. Sbai, Thèse d'état, Dijon, France (1984).
- [10] P. Tarte, A. Rulmont, K. Sbai, et M. H. Simonot-Grange, *Spectrochim. Acta.*, **43A(3)**, 337–345 (1987).
- [11] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.*, **17**, 681–682 (1964).
- [12] M. T. Averbuch-Pouchot, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **95**, 558–564 (1972).
- [13] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **21**, 1702–1711 (1957).
- [14] M. H. Simonot-Grange, *J. Solid State. Chem.*, **46**, 76–86 (1983).
- [15] W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **288**, 307 (1956).
- [16] W. P. Griffith, *J. Amer. Chem. Soc.* (**A**), 905–908 (1967).
- [17] I. S. Ignat'ev and A. N. Lazarev, *Doklady Akademii Nauk SSSR.*, **191(3)**, 596–599 (1970).
- [18] M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
- [19] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, *Topics in Phosphate Chemistry* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [20] M. Bagieu-Beucher et A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, **94**, 440 (1971).