

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 ZnRb<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

A. Abouimrane<sup>a</sup>; K. Sbai<sup>a</sup>; K. El Kababi<sup>a</sup>; A. Lahmidi<sup>a</sup>; A. Atibi<sup>a</sup>; Serge Vilminot<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale, Faculté des Sciences Ben M'sik, Université Hassan II, Casablanca, Maroc <sup>b</sup> 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 ZnRb<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>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 $ZnRb_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$

A. Abouimrane,<sup>a</sup> K. Sbai,<sup>a</sup> K. El Kababi,<sup>a</sup> A. Lahmidi,<sup>a</sup>  
A. Atibi,<sup>a</sup> and Serge Vilminot<sup>b</sup>

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

(Received May 11, 2001)

The dehydration of  $ZnRb_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$  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  $ZnRb_2(PO_3)_4$  which stays stable until its melting point. The IR (1400–30 cm<sup>-1</sup>) and Raman spectra (1400–100 cm<sup>-1</sup>) of  $ZnRb_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$  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  $ZnRb_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ , a été effectuée, entre 25 et 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  $ZnRb_2(PO_3)_4$  qui reste stable jusqu'à la fusion. Les spectres vibrationnels IR (1400–30 cm<sup>-1</sup>) et Raman (1400–100 cm<sup>-1</sup>) 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

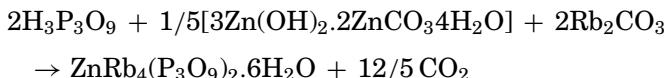
Le cyclotriphosphate hexahydraté de zinc rubidium,  $ZnRb_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ , n'a fait l'objet d'aucune étude physico-chimique, à l'exception

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.<sup>1</sup> Il a été obtenu par la méthode de Bouillé<sup>2</sup> et sa structure a été résolue sur celle de son isotype  $\text{CoRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>3</sup>  $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace  $\text{C}2/\text{m}$  ( $\text{C}_{2h}^2$ ),  $Z = 2$ , 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  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{NH}_4^+$ ).<sup>4-7</sup> 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.<sup>8</sup> 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 bêcher contenant un mélange stochiométrique 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  $500^\circ\text{C}$  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  $500^\circ\text{C}$ , 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 ( $\lambda_{K\alpha} = 1.5418\text{\AA}$ ), 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  $700^\circ\text{C}$ , à différentes vitesses de chauffe ( $v = 1, 3, 6, 10$  et  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 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  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  et sur un spectrophotomètre de type Bruker IF S66V/S, en utilisant des pastilles de polyéthylène dans le domaine  $600\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ .
- Spectrométrie Raman dans le domaine  $1400\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  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

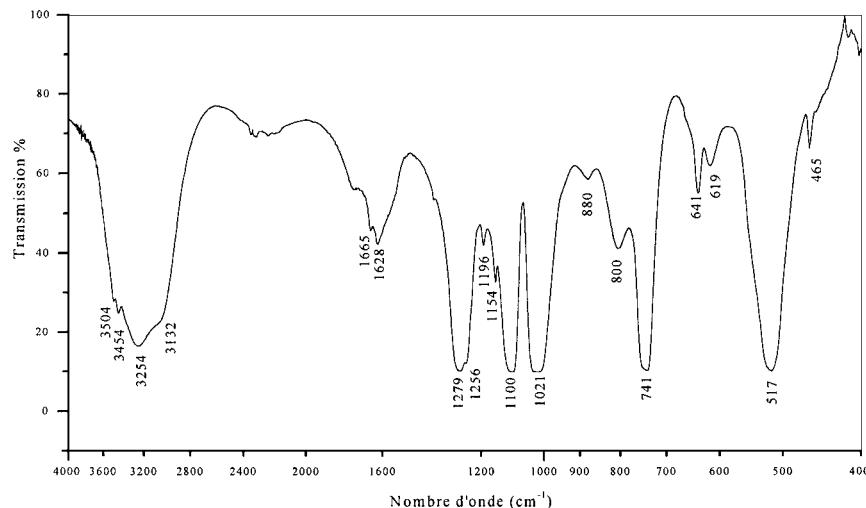
### Stabilité

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  $50^\circ\text{C}$ .

### 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,  $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des bandes de valence O—H, trois bandes observées respectivement à 3504, 3454, et 3254 et un épaulement à  $3132\text{ cm}^{-1}$ ;
- Dans le domaine,  $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des bandes de déformation de  $\text{H}_2\text{O}$ , deux bandes d'intensité moyenne à 1665 et à  $1628\text{ cm}^{-1}$ , suggérant l'existence de deux types de molécules d'eau, conformément à la structure cristalline;



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

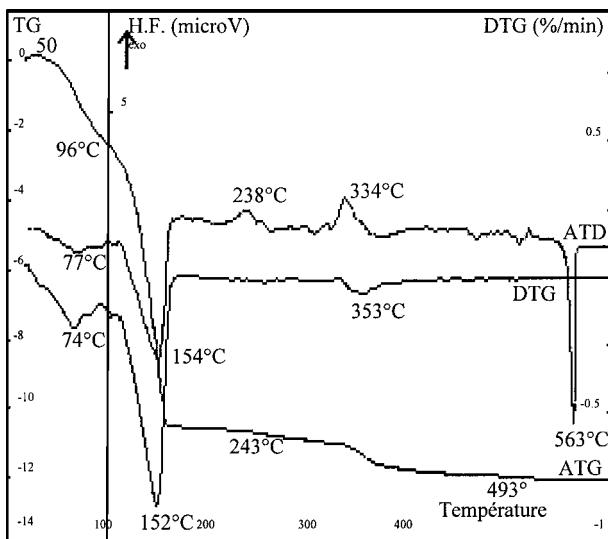
- Dans le domaine,  $1400\text{--}640\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des bandes de valence du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  et éventuellement de l'interaction eau–cycle et des librations de l'eau, 4 bandes de forte intensité, dont une dédoublée, observées à ( $1279, 1256\text{ cm}^{-1}$ ),  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1021\text{ cm}^{-1}$ , et à  $741\text{ cm}^{-1}$ . A 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  $800\text{ cm}^{-1}$ . 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  $\text{C}_s$ . 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  $741\text{ cm}^{-1}$ <sup>9</sup> du fait que la structure à chaîne infinie donne une bande large à  $900\text{ cm}^{-1}$ <sup>10</sup>.

## Etude Du Comportement Thermique

Deux conditions ont été retenues pour l'étude de la déshydratation thermique, entre  $25$  et  $600^\circ\text{C}$ , 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.

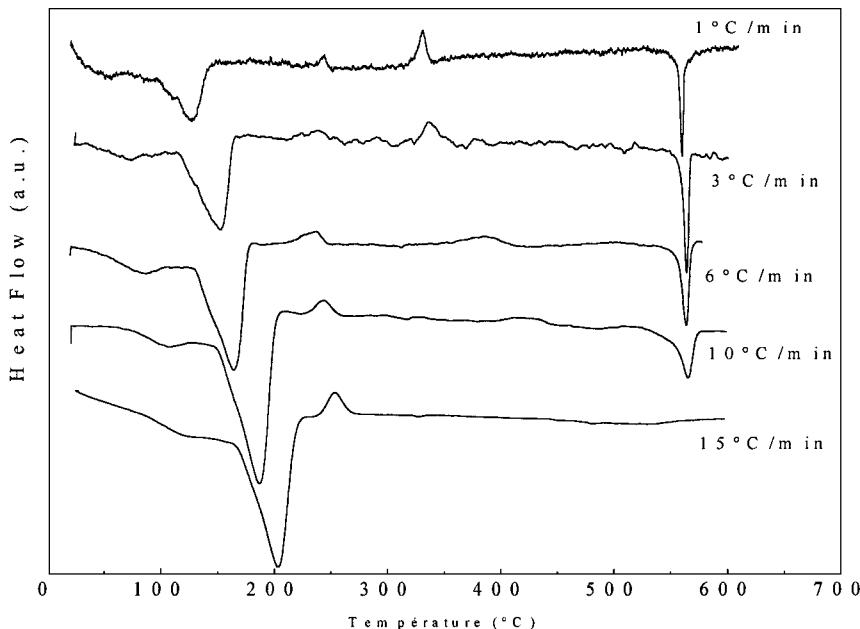


**FIGURE 2** Courbes d' ATG, de DTG et d' ATD de  $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ).

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  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , la courbe ATG (Figure 2) présentent trois étapes de perte massique. La première étape entre 50 et  $96^\circ\text{C}$  correspond à la perte d'une molécule d'eau, bien confirmée en ATD par un pic endothermique à  $77^\circ\text{C}$ . La deuxième étape entre  $96$  et  $243^\circ\text{C}$  correspond à la perte de 4 molécules d'eau, confirmée en ATD par un pic endothermique à  $152^\circ\text{C}$ . La troisième étape entre  $243$  et  $493^\circ\text{C}$  correspond au départ d'une molécule d'eau. Les deux pic exothermiques observés en ATD à  $238$  et à  $334^\circ\text{C}$  sont attribués respectivement à la cristallisation du polyphosphate à chaîne infinie  $\text{RbPO}_3^{11}$  et du polyphosphate à chaîne infinie  $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4^{12}$ . Le dernier pic endothermique à  $563^\circ\text{C}$  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  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  (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 Kissinger<sup>13</sup> 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  $\ln(v/T_m^2) = f(l/T_m)$  (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  $-E_a/R^{13}$  permet de déduire l'énergie d'activation apparente de la déshydratation:

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

### **Etude Par Paliers Successifs De Température**

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  $50^{\circ}\text{C}$ . La déshydratation commence à partir de  $60^{\circ}\text{C}$  et elle s'accompagne d'une désorganisation de la structure et d'une décondensation des cycles

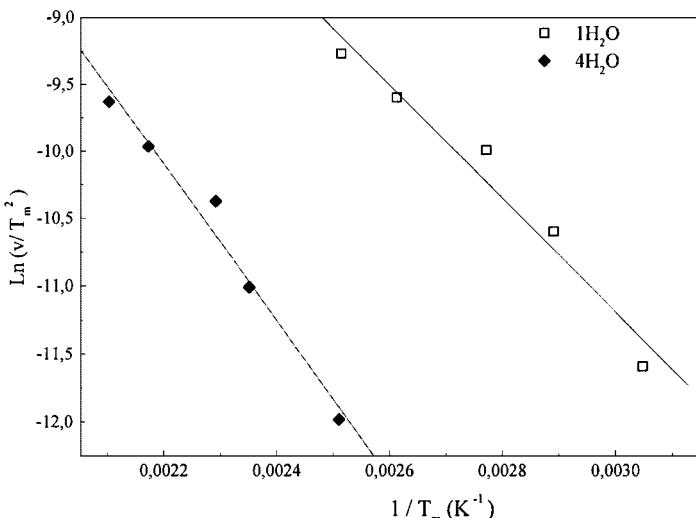
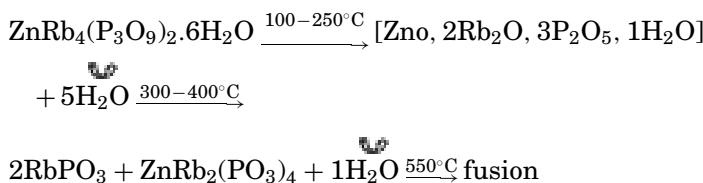


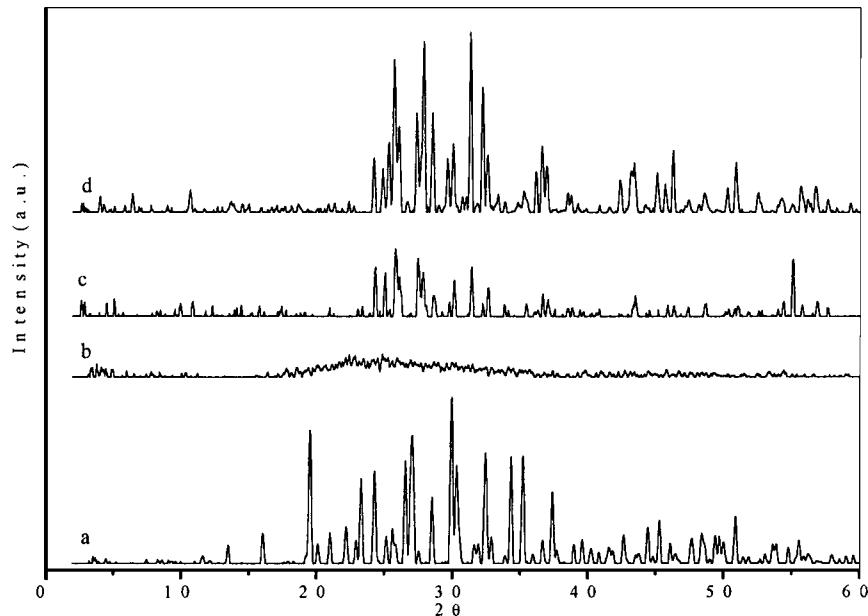
FIGURE 4  $\ln(v/T_m^2) = f(1/T_m)$  pour  $ZnRb_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ .

$P_3O_9^{3-}$  (Figures 5 et 6). Cette décondensation, se traduit d'abord sur le spectre IR par l'apparition d'une bande à  $945\text{ cm}^{-1}$ , elle devient ensuite totale entre  $100$  et  $250^\circ\text{C}$ . En effet, les diffractogrammes des rayons X ne permettent aucune caractérisation entre ces deux températures (Figures 5 et 6). Entre  $300$  et  $400^\circ\text{C}$ , la déshydratation est totale, et il y a reprise de la cristallinité conduisant au mélange de polyphosphates à chaînes infinies  $RbPO_3$  et  $ZnRb_2(PO_3)_4$  (Figure 5 et 6). Ce dernier mélange reste stable jusqu'à la température de fusion de  $ZnRb_2(PO_3)_4$  à  $550^\circ\text{C}$ . Le comportement thermique de  $ZnRb_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$  peut donc être résumé par le schéma suivant:



### Etude Vibrationalle

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

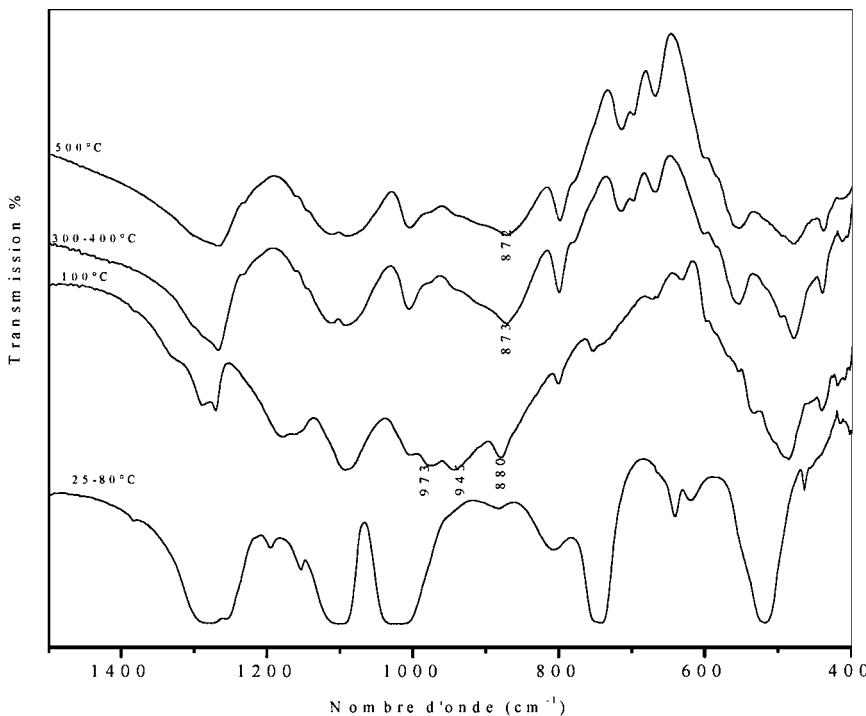


**FIGURE 5** Diffractogrammes X de  $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  porté à différentes températures.

- La séparation des modes de valence et de déformation du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$ ;
- 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  $\text{PO}_2$ ,  $\text{P}-\text{Oe} = 1,48\text{\AA}$ , sont plus courtes que celles des groupements intérieurs,  $\text{POiP}, \text{P}-\text{Oi} = 1,60\text{\AA}$ .

Ainsi, nous nous sommes proposés de calculer les fréquences théoriques du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  de symétrie  $C_s$  en utilisant une méthode semi-empirique de calcul. Il s'agit de la méthode MNDO<sup>18</sup> 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<sup>10,15-17</sup> 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  $\nu_{as}$   $\text{PO}_2$ ,  $\nu_{as}$  P—Oe, et les trois fréquences: 698, 792, et 793 sont bien dues aux vibrations de valence symétriques  $\nu_s$  POiP,  $\nu_s$  P—Oi. Par contre l'ordre des fréquences  $\nu_s$   $\text{PO}_2 > \nu_{as}$  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  $\text{PO}_2$  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  $P_3O_9^{3-}$  de Symétrie  $C_s$ , Obtenu par MNDO Avec Ceux de la Diffraction des Rayons X

Paramètres d (Å) et $\theta$ (°)	MNDO	Diffraction des rayons X		Ecart en % (d et $\theta$ ) MNDO par rapport à RX
		$CoRb_4(P_3O_9)_2.6H_2O^3$	Valeurs limites d et $\theta^{19}$	
P–Oe	1.515	1.482	1.43–1.50	+2.2%
P–Oi	1.605	1.608	1.55–1.63	-0.2%
OePo <sub>i</sub>	110	106.8	105–111	+3%
OePOe	119	120	111–123	-0.8%
POiP	134	128.1	122.6–137.2	+4.6%
OiPO <sub>i</sub>	100,5	100.95	99–109	-0.5%

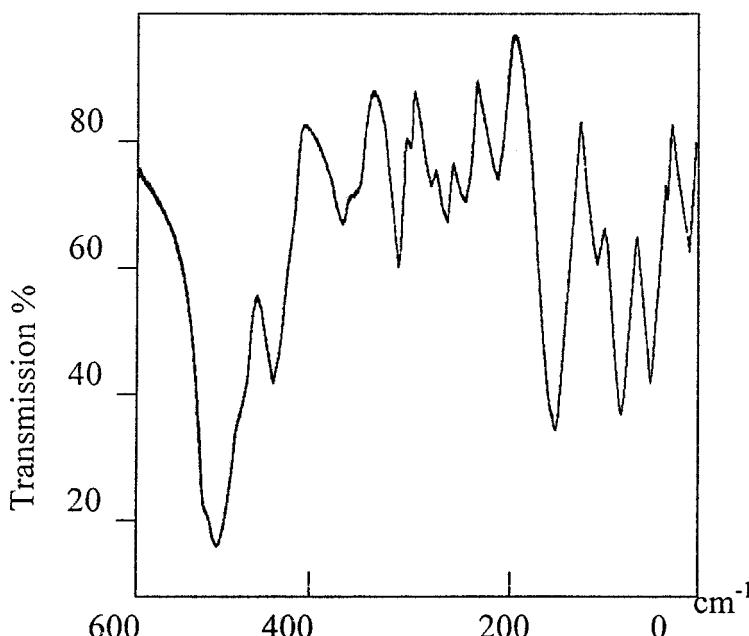
**TABLEAU II** Attribution des Fréquences et Pourcentage de Participation des Groupements Intérieur (POP) et Extérieur ( $\text{PO}_2$ ) Pour la Symétrie  $\text{C}_s$

IR	$\nu_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$	(%) de	Participation	Mode	IR	$\nu_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{Raman}}$	$\nu_{\text{calc}}(\text{cm}^{-1})$	(%) de	Participation	Mode
1278	1284	1299		$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [98]	A'		369					
1267	1259	1280		$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [100]	A'		331					
1243	1280	1200		$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [100]	A''		319					
1196		1188	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [98]	$\nu_s\text{PO}_2$ [2]	A''		294					
		1155	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [96]	$\nu_s\text{PO}_2$ [4]	A'		299					
1154	1164	1099	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [18]	$\nu_s\text{PO}_2$ [98]	A'							
1100	1090	1095	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [21]	$\nu_s\text{PO}_2$ [82]	A''		286					
		1084	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [21]	$\nu_s\text{PO}_2$ [79]	A'		269					
1021	1002	1032	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [94]		A''							
881												
808		794	$\nu_s\text{POP}$ [77]	$\delta\text{PO}_2$ [23]	A''		236					
741	774	792	$\nu_s\text{POP}$ [76]	$\delta\text{PO}_2$ [24]	A'							
641	644	698	$\nu_s\text{POP}$ [64]	$\delta\text{PO}_2$ [36]	A'		183					
541	548	563	$\delta\text{POP}$ [71]	$\delta\text{PO}_2$ [29]	A'		152					
514	501	513	$\gamma\text{POP}$ [63]	$\gamma_R\text{PO}_2$ [37]	A'		127					
487	484											
455		447	$\gamma\text{POP}$ [62]	$\gamma_T\text{PO}_2$ [38]	A''							
		447	$\gamma\text{POP}$ [49]	$\gamma_T\text{PO}_2$ [51]	A'		95	108( $\text{Rb}^+$ )		104	$\gamma\text{POP}$ [22]	$\gamma_R\text{PO}_2$ [78]
		427	$\delta\text{POP}$ [24]	$\delta\text{PO}_2$ [76]	A''					89	$\gamma\text{POP}$ [31]	$\gamma_R\text{PO}_2$ [69]
		420	$\delta\text{POP}$ [44]	$\delta\text{PO}_2$ [56]	A'		75					
	406	415		$\gamma_W\text{PO}_2$ [77]	A''		55			59	$\gamma\text{POP}$ [31]	$\gamma_R\text{PO}_2$ [69]
384	390											

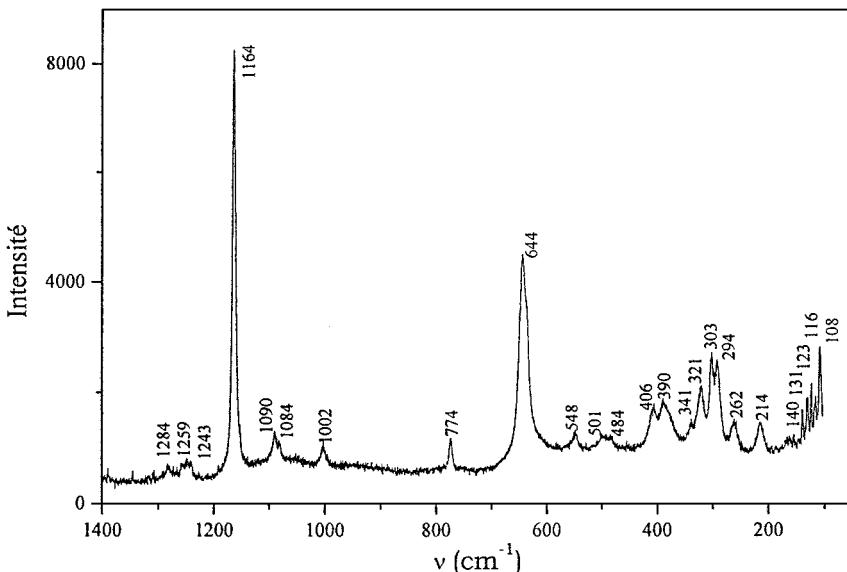
où  $\nu_s$ : allongement symétrique;  $\nu_{\text{as}}$ : allongement assymétrique;  $\delta$ : déformation (bending);  $\gamma_R$ : rocking;  $\gamma_T$ : twisting;  $\gamma_W$ : wagging;  $\gamma$ : hors du plan  $\text{P}_3\text{O}_3$ ; Oi: oxygène intérieur; Oe: oxygène extérieur.

pourcentage de participation des vibrations qui y ont attribuées a été précisée. Les pourcentages des deux groupements P—O<sub>i</sub>—P, du cycle, et PO<sub>2</sub>, terminaux ont été déterminés à partir des résultats des calculs des substitutions isotopiques successives des atomes équivalents <sup>31</sup>P par <sup>33</sup>P, <sup>16</sup>O<sub>i</sub> par <sup>18</sup>O<sub>i</sub>, et <sup>16</sup>Oe par <sup>18</sup>Oe. Il a été admis que les oxygènes intérieurs, O<sub>i</sub>, ne sont pas impliqués dans les mouvements PO<sub>2</sub>e 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,  $\nu_s$  P—O<sub>i</sub> à 698, 792, et 794 cm<sup>-1</sup>, sont composées de 25% de mouvements de déformation,  $\delta$  PO<sub>2</sub>, des groupements extérieurs. Les deux fréquences 1095 et 1099 cm<sup>-1</sup> des vibrations de valence  $\nu_s$  P—Oe des groupements extérieurs sont constituées à 20% des mouvements,  $\nu_{as}$  P—O<sub>i</sub>, des atomes du cycle. Ces fréquences théoriques ont été comparées avec les spectres expérimentaux (Figures 7 et 8).

Dans ZnRb<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, le cycle P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> possède la symétrie C<sub>s</sub>. 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<sub>s</sub>, 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<sub>2h</sub> conduit aux résultats suivants: (13 Au + 17 Bu) actifs



**FIGURE 7** Spectre IR lointain de ZnRb<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.



**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  $\text{P}_3\text{O}_9$  de symétrie  $\text{C}_s$ , 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  $1155$  ( $\nu_s$  P—Oe),  $698$  ( $\nu_s$  P—Oi),  $563$  ( $\delta$  POP), et  $305 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  PO<sub>2</sub>), attribuées aux modes A' de la symétrie  $\text{C}_s$  du cycle et attendues les plus intenses du spectre Raman, sont effectivement observées les plus intenses (Figure 8) respectivement à  $1164$ ,  $644$ ,  $548$  et  $294 \text{ cm}^{-1}$ . Ces 4 fréquences sont issues des modes A'\_1 de la symétrie  $\text{D}_{3h}$  et se transforment en modes A' de la symétrie  $\text{C}_{3h}$ , 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  $\text{Pr}^{3+}$ )<sup>9,10,20</sup> 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  $\text{D}_{3h}$  et  $\text{C}_{3h}$  et sont attendues les plus intenses dans tous les spectres Raman d'un cyclotriphosphate. Dans le domaine des vibrations de valence,  $1400$ – $640 \text{ cm}^{-1}$ , l'apparition de deux bandes IR fines, l'une à  $1160$  et l'autre  $640$ – $700 \text{ cm}^{-1}$ , caractérisent toute symétrie d'un cycle  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  plus basse que  $\text{C}_{3h}$ .<sup>9</sup> 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  $\nu_{as}$  PO<sub>2</sub> et celles situées entre  $650$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations  $\nu_s$  POP. Mais les fréquences des

vibrations  $\nu_{as}$  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  $\text{cm}^{-1}$ . Les fréquences des vibrations  $\nu_{as}$  POP à 1200  $\text{cm}^{-1}$  (mode A''), 1188  $\text{cm}^{-1}$  (mode A') et 1032  $\text{cm}^{-1}$  (mode A') sont pures, par contre les fréquences situées entre 670 et 800  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations  $\nu_s$  POP qui impliquent les oxygènes extérieurs (Tableau 2). La bande à 1154  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IR et à 1164  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman de  $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2.6\text{H}_2\text{O}$  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  $C_{3h}$ .<sup>9,10</sup>

Dans le spectre IR lointain, les fréquences calculées à 415 et 214  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement un pur twisting et un pur wagging du groupement extérieur  $\text{PO}_2$ .

Dans la région des basses fréquences (<150  $\text{cm}^{-1}$ ), les fréquences calculées à 100, 89 et 59  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées au rocking du groupement extérieur  $\text{PO}_2$ .

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  $\text{P}_3\text{O}_9$ . En plus, de l'attribution des fréquences aux modes et mouvements correspondants, nous avons corrigé quelques attributions erronées:

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

## CONCLUSION

Nous avons préparé le cyclotriphosphate  $\text{ZnRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2.6\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{P}_3\text{O}_9$ . Elle nous a permis d'identifier le groupe

d'atomes, POiP et/ou PO<sub>2</sub>, responsable de chaque fréquence fondamentale calculée du cycle P<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup> 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. Boulle, *C. R. Acad. Sci. Paris.*, **206**, 517 (1938).
- [3] M. S. Belkhiria, M. Dabbabi, and M. Ben-Amara, *Acta Crystallogr., Sect. C* **43**, 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).