

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>

Préparation Chimique, Caractérisation Cristallographique, Etudes Thermique et Vibrationnelle du Cyclotriphosphate Hexahydraté de Manganèse et de Tetra-Argent, MnAg₄(P₃O₉)₂.6H₂O

Kacem Sbai^a, Azzeddine Atibi^a, Ali Abouimrane^a, Mohamed Hliwa^a, Abdelmjid Lahmida^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 , Abouimrane, Ali , Hliwa, Mohamed and Lahmida, Abdelmjid(2002) 'Préparation Chimique, Caractérisation Cristallographique, Etudes Thermique et Vibrationnelle du Cyclotriphosphate Hexahydraté de Manganèse et de Tetra-Argent, MnAg₄(P₃O₉)₂.6H₂O', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 4, 909 — 932

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500210663

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500210663>

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.



PRÉPARATION CHIMIQUE, CARACTÉRISATION CRISTALLOGRAPHIQUE, ÉTUDES THERMIQUE ET VIBRATIONNELLE DU CYCLOTRIPHOSPHATE HEXAHYDRATÉ DE MANGANESE ET DE TETRA-ARGENT, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

*Kacem Sbai, Azzeddine Atibi, Ali Abouimrane,
Mohamed Hliwa, and Abdelmjid Lahmadi*

*Laboratoire de Recherches de Chimie Physique Générale,
Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca, Maroc*

(Received September 4, 2001; accepted October 15, 2001)

The cyclotriphosphate hexahydrate of manganese and silver, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was prepared by Boullé's process. $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the triclinic system, P-1, $Z = 1$ and its structure was determined by Rietveld's method. The refinement of 54 parameters by this method, using 1752 independent reflections leads to $R_{wp} = 0.098$, $R_p = 0.065$ and $R_B = 0.033$ on the basis of its isotype $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The unit cell parameters of this salt are the following $a = 8.824(1)\text{\AA}$, $b = 8.485(1)\text{\AA}$, $c = 6.609(1)\text{\AA}$, $\alpha = 90.30(1)^\circ$, $\beta = 92.89(1)^\circ$ and $\gamma = 107.28(1)^\circ$. The thermal behavior of this new compound was studied, between 25 and 600°C, under atmospheric pressure by infrared spectrometry, X-ray diffraction, thermal analyses TGA and DTA coupled. This study allows us the identification and the crystallographic characterization of a new phase, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ isotype of $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$, obtained between 350 and 450°C, mixed with the long-chain polyphosphate of silver AgPO_3 . The kinetic characteristics of the dehydration of $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the thermal phenomena accompanying this dehydration were determined and discussed on the basis of the proposed crystalline structure. The vibrational spectrum of the, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was examined and interpreted in the domain of the stretching vibrations of the P_3O_9 rings, on the basis of the proposed crystalline structure and in the light of the calculation of the thirty fundamental IR frequencies for the idealized D_{3h} symmetry.

Keywords: Characterization by x-ray diffraction; infrared; $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$; MNDO; thermal behavior; silver manganese cyclotriphosphate

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

Résumé: Le cyclotriphosphate de manganèse et de tétra-argent, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a été préparé par la méthode de Boullé. Il cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1, $Z = 1$ et sa structure a été résolue par la méthode de Rietveld. L'affinement de 54 paramètres par cette méthode, utilisant 1752 réflexions indépendantes, a conduit à $R_{\text{w}} = 0.098$, $R_p = 0.065$ et $R_B = 0.033$, sur la base de celle de son isotype $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les paramètres de maille du sel étudié sont les suivants: $a = 8.824(1)\text{\AA}$, $b = 8.485(1)\text{\AA}$, $c = 6.609(1)\text{\AA}$, $\alpha = 90.30(1)^\circ$, $\beta = 92.89(1)^\circ$, $\gamma = 107.28(1)^\circ$. Le comportement thermique de ce nouveau composé a été étudié, entre 25 et 600°C , sous pression atmosphérique, par spectrométrie de vibration IR, diffraction des rayons X et analyses ATG-ATD couplées. Cette étude a permis l'identification et la caractérisation d'une nouvelle phase, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ isotype de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$, obtenue, entre 350 et 450°C , à côté du polyphosphate d'argent. Ce mélange de polyphosphates à chaînes infinies reste stable jusqu'à la fusion de AgPO_3 . Les étapes cinétiques de la déshydratation de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et les phénomènes thermiques qui les accompagnent ont été précisés et discutés sur la base de la structure cristalline proposée. Le spectre IR du sel étudié a été examiné et interprété, dans le domaine des vibrations de valence des cycles, 1400 – 600 cm^{-1} , sur la base de la structure cristalline proposée et de nos résultats de calcul des trente fréquences IR normales du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de plus haute symétrie D_{3h} .

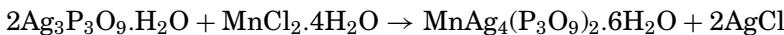
INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude systématique des cyclotriphosphates de manganèse et de cations monovalents ou bivalents, nous avons mis en évidence l'existence de sept nouveaux cyclotriphosphates. 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 $\text{Mn}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dont les caractéristiques cristallographiques ont été publiées¹ et de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dont nous décrivons dans le présent travail la préparation, les caractéristiques cristallographiques et le comportement thermique.

PRÉPARATION ET ANALYSES CHIMIQUES

Le cyclotriphosphate de manganèse-argent: $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est obtenu à l'aide de la méthode de Boullé.² L'introduction de chlorure de manganèse $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans une suspension de tricyclophosphate d'argent $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'eau, provoque la précipitation de chlorure

d'argent et la libération d'ions $P_3O_9^{3-}$ dans la solution suivant la réaction de métathèse suivante:



Après une dizaine d'heures d'agitation mécanique, le chlorure d'argent formé est éliminé par filtration, et à la solution résultante, on ajoute de l'alcool éthylique jusqu'à précipitation d'une poudre très fine. Le contrôle de la pureté du composé, ainsi obtenu, a été réalisé par analyses chimiques des éléments (Mn, Ag et P). Ces analyses ont été réalisées par microanalyse X avec une sonde de type KEVEX implantée sur le microscope électronique à balayage (MEB). Elles ont conduit aux valeurs expérimentales des rapports P/Mn, P/Ag et Ag/Mn respectivement de 5.99, 1.51 et 3.98. Les résultats de l'analyse chimique pour $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ confirment bien cette formule. $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est stable dans les conditions ambiantes du laboratoire. Nous avons étudié par spectrométrie de vibration IR et diffraction des rayons X sa stabilité pendant un an sans constater aucune évolution. Il est également stable entre 25 et 80°C.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les intensités de 1752 réflexions indépendantes, ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens modèle D5000, opérant en géométrie focalisante Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Il est équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière. Le porte échantillon est animé d'un mouvement de rotation (30 tours/min). Un compteur à scintillation assure l'enregistrement. Le pas de mesure est de $0.02^\circ(2\theta)$ pour un domaine angulaire de $10^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ pour le composé étudié. Le temps d'intégration à chaque pas de mesure est de 30s. Le produit très finement broyé, est placé dans un échantillon assez profond (2mm) afin d'absorber de manière pratiquement quantitative le rayonnement X incident. Les cristaux de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été ensuite étudiées par:

- Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD), à l'aide d'un analyseur thermique type Setaram TG-DTA 92 couplé. Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sur des échantillons en poudre de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de masse de l'ordre de 20 mg, entre 25 et 600°C, à différentes vitesses de chauffe ($v = 3, 6, 10$ et $15^\circ\text{C}/\text{min}$) et sous balayage d'air sec;
- Spectrométrie IR, à l'aide d'un spectromètre "ATI Mattson Genesis" par la technique des pastilles avec KBr comme dispersant dans le domaine $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Détermination de la Structure

L'extraction des composantes de Bragg est effectuée au moyen du logiciel U-FIT³ par la déconvolution du diagramme de diffraction des rayons X. La détermination des paramètres de maille initiaux a été effectuée grâce à l'emploi du programme d'indexation automatique TREOR.^{4,5} L'affinement de structure à partir des données de diffraction par la méthode de Rietveld⁶ a ensuite été effectuée à l'aide du logiciel Fullprof. Les paramètres de maille mesurés sont: $a = 8.824(1)\text{\AA}$, $b = 8.485(1)\text{\AA}$, $c = 6.609(1)\text{\AA}$, $\alpha = 90.30(1)^\circ$, $\beta = 92.89(1)^\circ$, $\gamma = 107.28(1)^\circ$, $Z = 1$, $M(20) = 57$ et $F(30) = 73$ (0.0049; 85). Le Tableau I donne le dépouillement du diffractogramme des rayons X de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. L'affinement a été réalisé en partant des positions atomiques de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.⁷ Nous avons alors affiné le facteur d'échelle, puis les paramètres de profil et de maille ainsi que ceux permettant, le calcul du bruit de fond (Tableau II). Le diffractogramme des rayons X de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est présenté sur la Figure 1.

TABLEAU I Dépouillement du Diagramme de Poudre de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$h \ k \ l$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$100I/I_0$	$h \ k \ l$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$100I/I_0$
0 0 1	8.38	8.41	25	2 1 2	2.674	2.673	10
0 1 0	8.08	8.10	33	0 3 2	2.658	2.661	17
1 0 0	6.72	6.60	11	1 0 3	2.634	2.634	10
1 0 1	5.37	5.35	35	2 2 0	2.592	2.585	11
1 1 0	5.09	5.06	24	2 2 2	2.429	2.427	9
1 1 1	4.91	4.85	13	0 3 1	2.378	2.374	6
1 1 1	4.77	4.73	34	2 1 2	2.294	2.291	10
0 2 1	4.20	4.17	40	1 3 1	2.262	2.258	16
1 1 2	3.677	3.672	24	1 3 1	2.212	2.210	6
1 0 2	3.630	3.637	10	3 0 0	2.198	2.200	5
1 1 2	3.521	3.528	23	3 0 1	2.153	2.157	11
1 2 0	3.486	3.485	70	2 0 3	2.082	2.082	12
0 1 2	3.344	3.348	10	2 2 2	2.070	2.070	11
0 2 1	3.285	3.287	78	2 2 3	2.060	2.058	12
2 1 0	3.058	3.079	100	0 4 0	2.023	2.025	12
2 1 1	3.016	3.013	6	1 4 1	2.017	2.021	11
0 1 3	2.939	2.934	11	3 1 2	1.990	1.994	11
1 2 1	2.903	2.898	12	2 2 2	1.974	1.979	12
0 3 1	2.824	2.827	28	1 4 0	1.917	1.925	10
0 0 3	2.802	2.804	30	3 2 0	1.912	1.916	9
2 1 1	2.715	2.717	8				

TABLEAU II Détails de l’Affinement du Modèle Structural du Composé Étudié $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la Méthode de Rietveld

Température (K)	293
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille	$a = 8.824(1)\text{\AA}$, $b = 8.485(1)\text{\AA}$, $c = 6.609(1)\text{\AA}$, $\alpha = 90.30(1)^\circ$, $\beta = 92.89(1)^\circ$, $\gamma = 107.28(1)^\circ$ $Z = 1$, $V = 471.74\text{\AA}^3$
Densité (calculée)	3.762 g/cm ³ $M(20) = 57$, $F30 = 73$ (0.0049; 85)
Longueur d'onde (\text{\AA})	1.5406
Domaine angulaire en $(2\theta)^\circ$	10-45
Pas de mesure $(2\theta)^\circ$	0.02
Temps de comptage (s)	30
Nombre de réflexions	1752
Nombre de paramètres affinés	54
Décalage d'origine $(2\theta)^\circ$	0.033
Paramètres de profil:	
U	0.035
V	-0.018
W	0.006
η_0	-0.0048
Facteur d'asymétrie	-0.0705
R _F	0.080
R _{bragg}	0.033
Chi ²	2.73
R _p	0.065
R _{wp}	0.098
Programme d'affinement	Full Prof
Bruit de fond	Fonction polynomiale
Largeur à mi-hauteur	Utan ² (θ) + V tan(θ) + W
Fonction de profil	Gaussienne

Les facteurs R sont définis par:

$$R_B = \sum_{\kappa} |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \sum_{\kappa} I_{\text{obs}}, \quad R_{\text{wp}} = [\sum_{\tau} \omega_i (y_{i \text{ obs}} - y_{i \text{ cal}})^2 / \sum_{\tau} \omega_i (y_{i \text{ obs}})^2]^{1/2}.$$

$$R_F = \sum_{\kappa} |I_{\text{obs}}^{1/2} - I_{\text{cal}}^{1/2}| / \sum_{\kappa} I_{\text{obs}}^{1/2}, \quad R_p = \sum_{\tau} |y_{i \text{ obs}} - y_{i \text{ cal}}| / \sum_{\tau} y_{i \text{ obs}}.$$

$$\text{Chi}^2 = \sum_{\tau} \omega_i (y_{i \text{ obs}} - y_{i \text{ cal}})^2 / N - P.$$

Description de la Structure de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La répartition de l’ensemble de l’arrangement atomique de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est mise en évidence dans la projection de la structure Figure 2. Chaque tétraèdre PO_4 met en commun deux de ses atomes d’oxygène avec deux voisins. Les tétraèdres sont déformés. En effet, les distances de l’atome P à ces deux oxygènes de liaison sont, en moyenne, de 1.611\text{\AA} dans le cas de P(1), de 1.602\text{\AA} dans le cas de P(2)

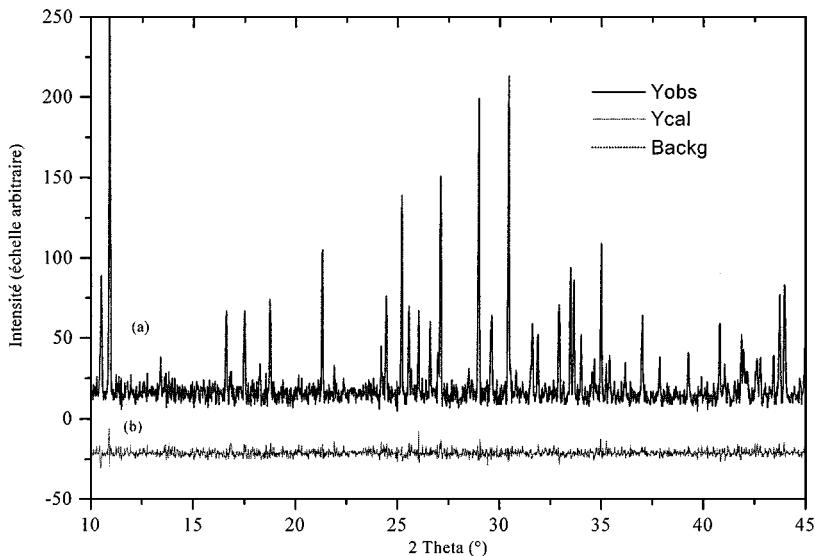


FIGURE 1 Diagramme de diffraction des Rayons X de $MnAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ (a) et courbe différence (b).

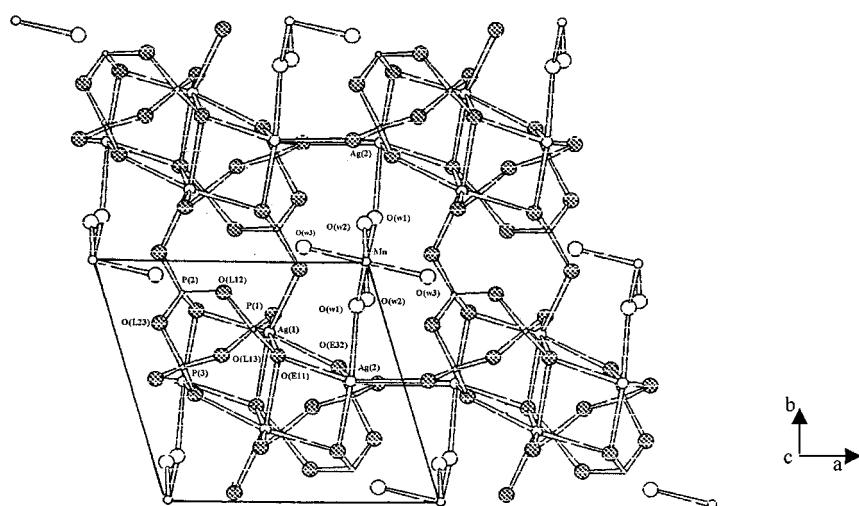


FIGURE 2 Projection de l'arrangement atomique de $MnAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ selon c .

et de 1.603 Å dans le cas de P(3). Elles sont supérieures aux distances P-O relatives aux oxygènes extérieurs [O(E11), O(E12), O(E21), O(E22), O(E31) et O(E32)], dont les moyennes sont de 1.481 Å dans le cas de P(1), de 1.480 Å dans le cas de P(2) et 1.476 Å dans celui de P(3). Cette déformation se trouve aussi dans les angles des liaisons interatomiques (Tableau III). La plus longue des six arêtes inégales d'un tétraèdre PO_4 est celle qui joint les deux oxygènes extérieurs, il lui correspond le plus grand angle O-P-O (environ 120.5° dans le cas de P(1), 119.9° dans le cas de P(2) et de 117.9° dans celui de P(3)) comme le montre le Tableau III. La valeur moyenne des six angles O-P-O inégaux est, cependant, très proche de la valeur idéale du tétraèdre régulier: (109.2°) dans $\text{P}(1)\text{O}_4$, (109.2°) dans $\text{P}(2)\text{O}_4$ et (108.9°) dans $\text{P}(3)\text{O}_4$.

TABLEAU III Coordination du Phosphore Dans $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Distances Interatomiques (Å) et Angles (°). Pour Chacun des Tétraèdres PO_4 , les Distances P-O Sont Soulignées; les Angles O-P-O Sont Indiqués Dans les Triangles Inférieurs à Gauche; les Distances O-O Dans les Triangles Supérieurs à Droite. Les Écarts Standards Sont Indiqués Entre Parenthèses

Tétraèdre $\text{P}(1)\text{O}_4$

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L13)
O(E11)	<u>1.477(4)</u>	2.575(5)	2.515(5)	2.508(5)
O(E12)	120.5(2)	<u>1.485(4)</u>	2.472(5)	2.491(5)
O(L12)	108.7(2)	107.3(2)	<u>1.615(4)</u>	2.486(5)
O(L13)	107.8(2)	109.5(2)	101.4(2)	<u>1.607(4)</u>

Distance moyenne $\text{P}(1)\text{-O} = 1.546$ Å

Tétraèdre $\text{P}(2)\text{O}_4$

P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(L23)
O(E21)	<u>1.479(4)</u>	2.559(6)	2.486(5)	2.489(6)
O(E22)	119.9(3)	<u>1.482(4)</u>	2.524(7)	2.511(6)
O(L12)	108.5(3)	108.9(3)	<u>1.598(3)</u>	2.486(5)
O(L23)	107.7(3)	108.6(3)	101.8(3)	<u>1.607(4)</u>

Distance moyenne $\text{P}(2)\text{-O} = 1.541$ Å

Tétraèdre $\text{P}(3)\text{O}_4$

P(3)	O(E31)	O(E32)	O(L23)	O(L13)
O(E31)	<u>1.483(4)</u>	2.541(6)	2.504(5)	2.459(6)
O(E32)	117.9(3)	<u>1.470(4)</u>	2.522(5)	2.528(6)
O(L23)	107.9(3)	110.1(3)	<u>1.603(4)</u>	2.490(6)
O(L13)	104.8(3)	110.6(3)	102.0(3)	<u>1.602(4)</u>

Distance moyenne $\text{P}(3)\text{-O} = 1.539$ Å

P(1)-P(2)	2.891(2)	P(2)-P(1)-P(3)	59.74(5)
P(1)-P(3)	2.873(2)	P(1)-P(2)-P(3)	59.90(5)
P(2)-P(3)	2.865(2)	P(1)-P(3)-P(2)	60.34(4)
		P(1)-O(L12)-P(2)	128.9(2)
		P(2)-O(L23)-P(3)	125.9(2)
		P(1)-O(L13)-P(3)	126.3(2)

Coordination de l'argent

Les atomes d'argent assurant la cohésion des cycles se trouvent dans un environnement octaédrique très déformé. En effet, les atomes Ag(1) s'entourent de six atomes d'oxygène provenant du groupement anionique et les atomes Ag(2) de cinq oxygènes appartenant au cycle P_3O_9 et d'une molécule d'eau. Le Tableau IV donne les distances Ag-O dans les polyèdres $Ag(1)O_6$ et $Ag(2)O_6$. Elles sont comprises:

- entre 2.407 et 2.717 Å dans les polyèdres $Ag(1)O_6$;
- entre 2.448 et 2.659 Å dans les polyèdres $Ag(2)O_6$.

Ces polyèdres s'enchaînent par des arêtes communes:

- O(E11)-O(E32) pour les polyèdres $Ag(1)O_6$, $Ag(2)O_6$;
- O(E11)-O(E22) pour les polyèdres $Ag'(1)O_6$, $Ag(2)O_6$;
- O(E'11)-O(E'22) pour les polyèdres $Ag(1)O_6$, $Ag'(2)O_6$;
- O(E'32)-O(E'22) pour les polyèdres $Ag'(1)O_6$, $Ag'(2)O_6$.

Coordination du Manganèse

L'octaèdre de coordination du manganèse est constitué uniquement des atomes d'oxygène des molécules d'eau qui sont de trois types. Les distances Mn-O(W) sont comprises entre 2.018 et 2.038 Å, les distances entre molécules d'eau, O(W)-O(W) se situent entre 2.802 et 2.922 Å; et les angles O(W)-Mn-O(W) entre 86.256° et 93.743°. Les polyèdres

TABLEAU IV Principales Distances Interatomiques (Å) et Angles (°) des Liaisons Dans les Polyèdres de Coordination des Cations Associées Dans $MnAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$

Polyèdre $Ag(1)O_6$		Polyèdre $Ag(2)O_6$		
Ag(1)-O(E11)	2.480(6)	Ag(2)-O(E11)	2.431(6)	
Ag(1)-O(E'11)	2.729(6)	Ag(2)-O(E22)	2.610(6)	
Ag(1)-O(E12)	2.402(6)	Ag(2)-O(E31)	2.458(6)	
Ag(1)-O(E21)	2.649(6)	Ag(2)-O(E'31)	2.570(6)	
Ag(1)-O(E22)	2.439(6)	Ag(2)-O(E32)	2.468(6)	
Ag(1)-O(E32)	2.438(6)	Ag(2)-H ₂ O(1)	2.688(6)	
 Octaèdre MnO_6				
2 × Mn-O(W ₁)	2.038(4)	2 × O(W ₁)-O(W ₂)	2.802(6)	2.924(6)
2 × Mn-O(W ₂)	2.032(5)	2 × O(W ₁)-O(W ₃)	2.929(6)	2.872(6)
2 × Mn-O(W ₃)	2.018(5)	2 × O(W ₂)-O(W ₃)	2.922(7)	2.806(7)
 O(W ₁)-Mn-O(W ₂)				
	86.8(4)		93.0(2)	
O(W ₂)-Mn-O(W ₃)				
	92.6(2)		89.3(2)	
O(W ₁)-Mn-O(W ₃)				
	91.6(2)		88.9(2)	

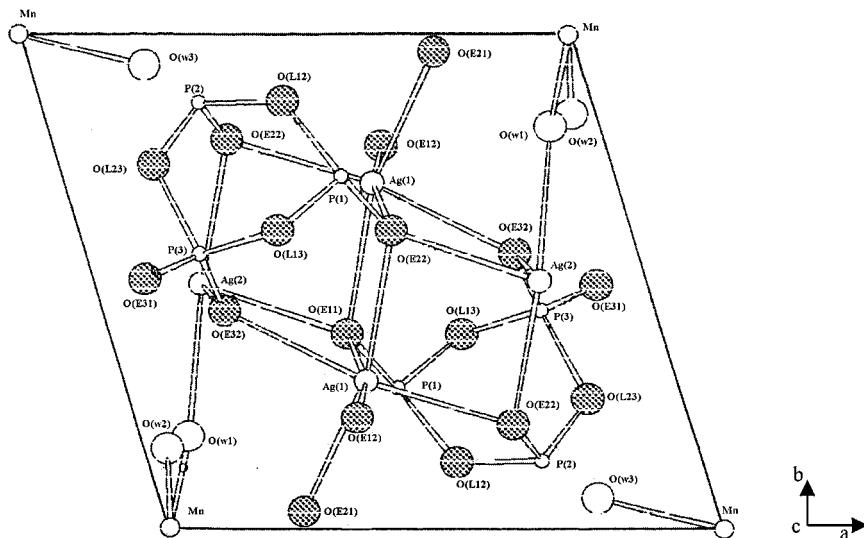


FIGURE 3 Enchaînement des polyèdres de coordination des cations associés selon c.

$\text{Ag}(2)\text{O}_6$, en plus des arêtes communes avec les polyèdres $\text{Ag}(1)\text{O}_6$, possèdent un sommet commun $\text{O}(\text{W}_1)$ avec les octaèdres de coordination des atomes de manganèse $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. L'ensemble ainsi formé par tous les polyèdres de coordination des cations associés constitue un enchaînement bidimensionnel qui se développe selon la direction moyenne a et c. Le schéma de cet enchaînement est représenté sur la Figure 3.

Caractérisation par Spectrométrie de Vibration Ir

Le spectre IR de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figure 4a) présente:

- Dans le domaine, $4000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des bandes de valence O-H, deux bandes l'une fine à 3425 cm^{-1} et l'autre large à 2996 cm^{-1} due probablement aux liaisons hydrogènes;
- Dans le domaine, $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des bandes de déformation de H_2O , une bande d'intensité moyenne à 1600 cm^{-1} ;
- Dans le domaine, $1350\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, 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, 6 bandes intenses dont 4 sont larges, l'une d'entre elles sous forme de triplet, (1282, 1253, 1243), (1107, 1095), 1000 et 767 cm^{-1} , et deux sont fines, 1162 et 667 cm^{-1} . Les bandes

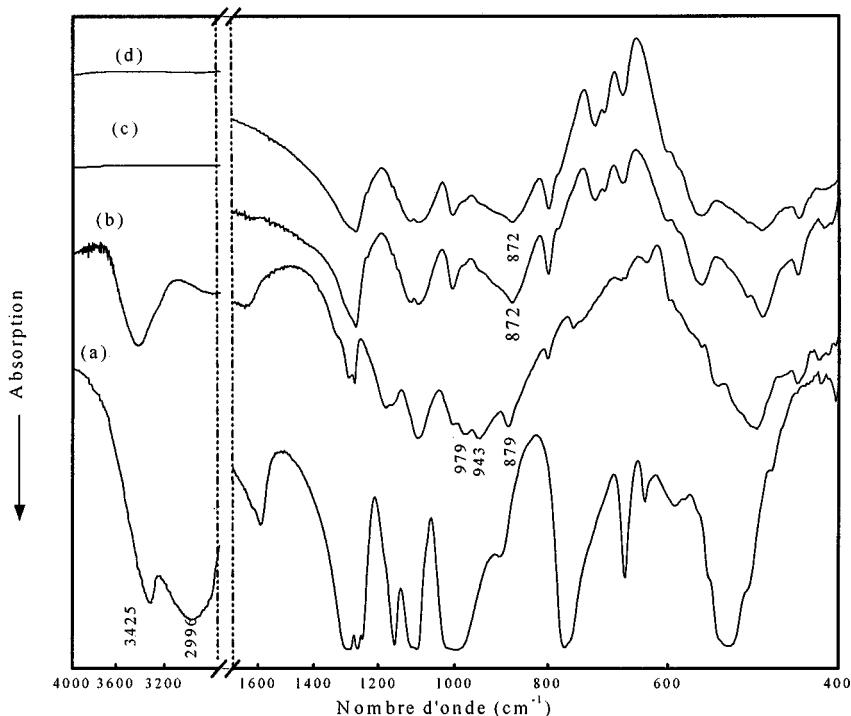


FIGURE 4 Spectres d'absorption IR des phosphates: (a) $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) phase amorphe, (c) $\text{AgPO}_3 + \text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ (évolution), (d) $2\text{AgPO}_3 + \text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$.

larges caractérisant la structure plane d'un cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de symétrie D_{3h} ou C_{3h} , et les deux bandes fines caractérisant toute baisse de symétrie par rapport à C_{3h} .^{8,9}

- Dans le domaine, $650-400\text{ cm}^{-1}$, le spectre présente une bande de forte intensité à 516 cm^{-1} et trois autres bandes de faible intensité à 632 , 590 cm^{-1} qui sont attribuables aux bandes de déformation γ POP, δ POP et δ PO_2 . Le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ déterminé par diffraction des rayons X est donc confirmé par la bande intense, observée à 767 cm^{-1} .⁸

Etude du Comportement Thermique

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

Etude par Montées Lineaires de Température

Les thermogrammes d'ATG (TG-DTG), enregistrés à différentes vitesses de chauffe ($v = 1, 3, 6, 10$ et $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$), présentent tous la même allure comportant deux étapes de perte de masse bien distinctes (Figure 5). Pour $v = 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figure 6), la première étape entre 85°C et 163°C , avec une vitesse de déshydratation maximale à 158°C , correspond à une perte molaire de 6.64% ce qui correspond à 3.5 molécules d'eau par unité formulaire. La seconde étape, entre 190°C et 350°C , avec une vitesse de déshydratation maximale à 212°C , correspond à une perte molaire de 4.74%, ce qui constitue l'équivalent des 2.5 molécules d'eau restantes par unité formulaire.

Ces deux étapes sont séparées par un palier de masse situé entre 160 et 190°C . Les thermogrammes DTG- ATD (Figures 6 et 7) sont similaires lors de la première étape, entre 85 et 160°C , ils présentent un pic, ATD endothermique à 163°C qui correspond à la température de 158°C à laquelle la vitesse de déshydratation est maximale. La dissymétrie du profil de ce pic dans les thermogrammes, DTG et ATD, serait en faveur de l'élimination lors de cette étape de deux types de molécules d'eau, probablement $\text{O}(\text{W}_2)$ et $\text{O}(\text{W}_3)$, d'énergies de liaison voisines. Entre 190 et 350°C , le thermogramme indique seulement un faible effet thermique endothermique à la température, de 217°C ,

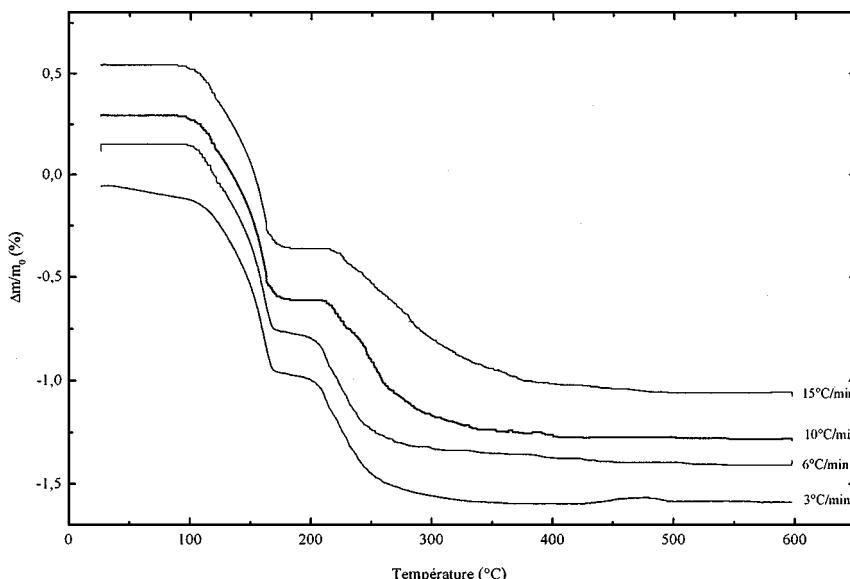


FIGURE 5 Courbes ATG de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9).6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe ($v = 3, 6, 10$, et $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

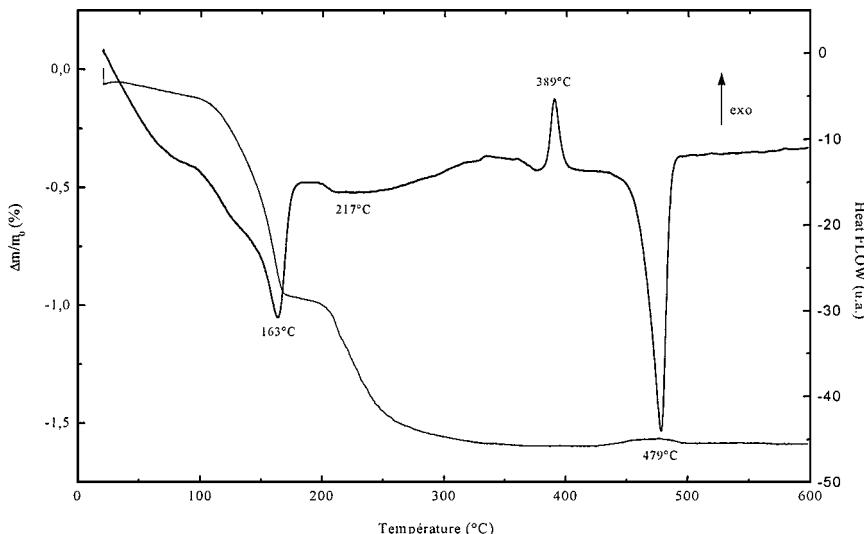


FIGURE 6 Courbes TG-ATD de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$).

voisine de la température de 212°C où la vitesse de déshydratation de la dernière étape est maximale et un faible pic exothermique à 349°C .

Après la déshydratation complète à 350°C , le thermogramme ATD, entre 350 et 600°C , indique un pic exothermique à 389°C et un pic

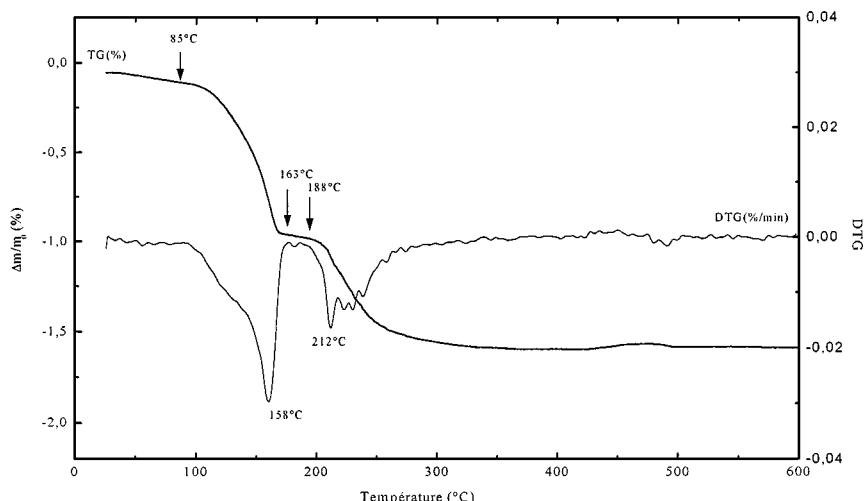


FIGURE 7 Courbes d'ATG (TG-DTG) de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$).

endothermique à 479°C. D'après les résultats de la diffraction des rayons X, il y a d'abord cristallisation du polyphosphate d'argent AgPO_3 et ensuite celle de $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$, à 389°C, qui est une nouvelle phase isotype de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$.¹⁰ L'examen attentif du thermogramme ATD suggère que le départ du troisième type de molécule d'eau s'accompagne d'un réarrangement atomique conduisant successivement à la cristallisation, du polyphosphate d'argent qui semble s'effectuer sans effet thermique appréciable à 349°C, puis celle du polyphosphate mixte de manganèse et d'argent, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$, qui est à l'origine de la forte exothermicité observée à 389°C. Pour la vitesse de chauffe $v = 15^\circ\text{C}/\text{min}$, la courbe ATD (Figure 8) montre de façon claire la première cristallisation à 362°C et la seconde à 407°C. Elle montre aussi que la première étape de déshydratation est relative au départ de 2 types de molécules d'eau, $\text{O}(\text{W}_2)$ et $\text{O}(\text{W}_3)$, qui sont responsables des pics endothermiques distincts observés respectivement à 133 et 186°C (Figure 8). Les thermogrammes ATD de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, réalisés sous pression atmosphérique, à différentes vitesses de chauffe (Figure 8) montrent que les températures des sommets des pics endothermiques attribuables au départ de l'eau, lors de la première et de la seconde étape de déshydratation, varient selon la vitesse de chauffe. Plus cette vitesse est élevée, plus la température au sommet

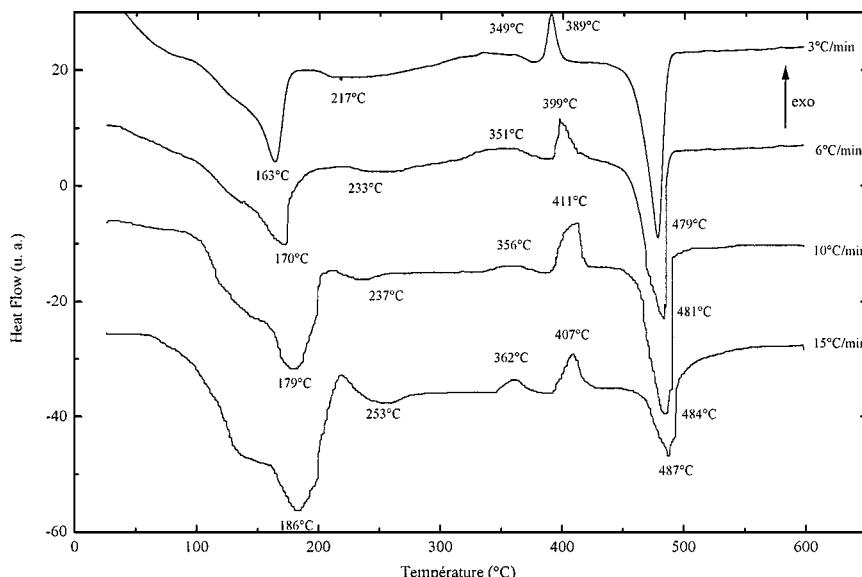


FIGURE 8 Courbes ATD de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe ($v = 3, 6, 10$ et $15^\circ\text{C}/\text{min}$).

du pic endothermique est déplacée vers les hautes températures (Figure 8). En effet, lorsque la vitesse de chauffe passe de 3, 6, 10 à 15°C/min la température au sommet du pic endothermique, due au départ de l'eau de la première étape, passe respectivement de 163, 170, 179 à 186°C et celle due au départ de l'eau de la seconde étape passe de 217, 233, 237 à 253°C. Les caractéristiques cinétiques de la déshydratation thermique de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Kissinger,¹¹ pour les vitesses de chauffe, 3, 6, 10 et 15°C/min, ont été déterminées (Figure 9) à partir des courbes représentant $\ln(v/T_m^2) = f(1/T_m)$.

Les pentes des droites de la Figure 9 illustrant $\ln(v/T_m^2) = f(1/T_m)$ fournissent les énergies d'activation de 90.53 kJ/mol ($A = 1.545 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.99$) pour les 3.5 molécules d'eau qui quittent le solide lors de la première étape et 87.37 kJ/mol ($A = 2.823 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.99$) pour les 2.5 molécules qui partent lors de la seconde étape.

Etude par Paliers Successifs de Température

L'étude de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par paliers successifs de température entre 25 et 600°C, par diffraction des rayons X

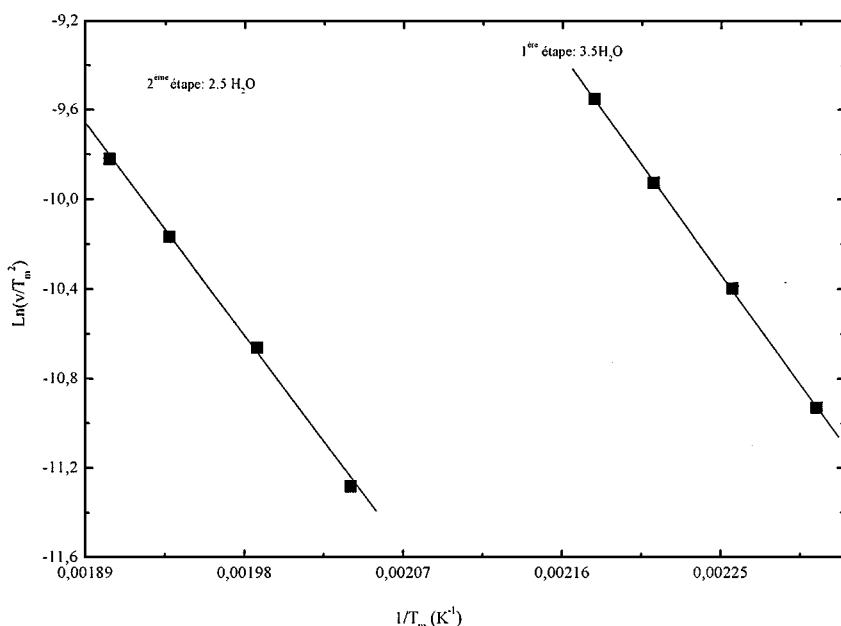


FIGURE 9 Droites $\ln(v/T_m^2) = f(1/T_m)$ pour $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

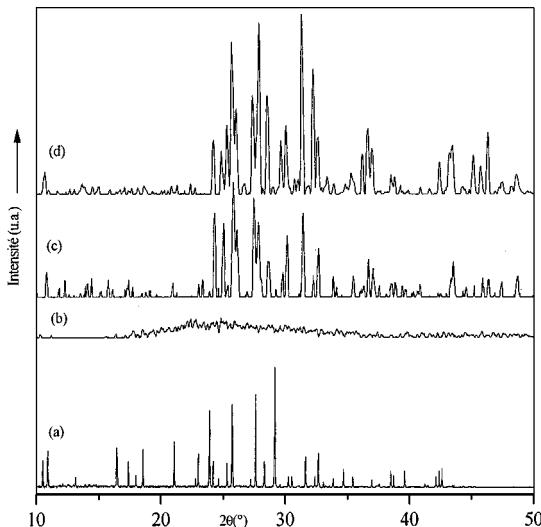


FIGURE 10 Diffractogrammes des rayons X des phosphates: (a) $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_{2.6}\text{H}_2\text{O}$, (b) phase amorphe, (c) $\text{AgPO}_3 + \text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ (évolution), (d) $2\text{AgPO}_3 + \text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$.

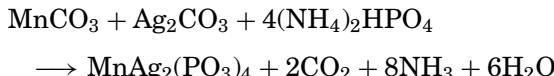
(Figure 10) et absorption IR (Figure 4) a mis en évidence les résultats suivants:

- Les diagrammes des rayons X (Figure 10a) et les spectres IR (Figure 4a) de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_{2.6}\text{H}_2\text{O}$ et ceux de ses produits chauffés entre 25 et 80°C sont identiques. Le composé est donc stable dans ce domaine de température;
- Entre 90 et 150°C, le départ de l'eau provoque une désorganisation structurale du sel étudié conduisant à des phases amorphes aux rayons X (Figure 10b). La décondensation des cycles se manifeste par la modification des bandes IR caractéristiques d'une structure cyclique et particulièrement la disparition de la bande ν_s POP à 767 cm⁻¹ et l'apparition des bandes 879, 979 et 943 cm⁻¹ (Figure 4b). Cette dernière bande caractérise le début de la décondensation des cycles;¹²
- Entre 200 et 300°C, il y a reprise de la cristallinité et formation successive de polyphosphate d'argent AgPO_3 de symétrie monoclinique¹³ et du polyphosphate mixte d'argent et de manganèse, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$, nouvelle phase isotype de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$.¹⁰ Les spectres IR (Figure 4), entre ces températures, montrent la bande large à 873 cm⁻¹ caractéristique des polyphosphates.⁸ $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ a été préparé directement par voie sèche par la méthode de Thilo et Grunze,¹⁴ à

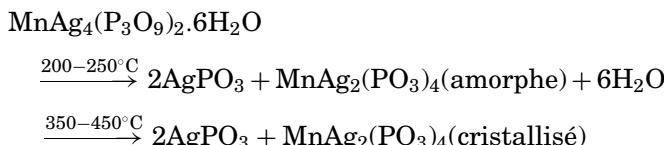
TABLEAU V Dépouillement du Diffractogramme des Rayons X de $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$

h k l	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I/I_{max}	hkl	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I/I_{max}
1 1 0	8.326	8.311	23	4 2 1	2.542	2.545	11
1 1 2	3.671	3.671	29	3 3 1	2.481	2.484	23
3 1 0	3.515	3.520	40	2 1 3	2.452	2.455	38
1 3 1	3.413	3.420	47	4 1 2	2.435	2.432	25
1 1 2	3.255	3.261	54	1 5 1	2.334	2.338	13
0 4 0	3.198	3.203	92	4 3 1	2.323	2.323	11
3 1 1	2.968	2.973	38	0 6 0	2.132	2.132	18
1 3 2	2.850	2.857	100	4 4 1	2.094	2.095	24
3 3 0	2.775	2.780	31	4 2 3	1.984	1.984	16
4 1 0	2.681	2.686	5				

la température de 400°C, selon l'équation de la réaction suivante:



Le dépouillement du diffractogramme des rayons X de $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ est donné dans le Tableau V. $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille suivants $a = 11.215(1)\text{\AA}$, $b = 12.792(1)\text{\AA}$, $c = 7.738(1)\text{\AA}$ et $\beta = 102.08(1)^\circ$, groupe d'espace $P2_1/n$ et $Z = 4$ avec les facteurs de mérite $M(19) = 30$ et $F(19) = 46$ (0.0064; 54). Il est isotype de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$ ¹⁰ qui possède des paramètres de maille, voisins, qui sont les suivants: $a = 11.22(2)\text{\AA}$, $b = 12.81(1)\text{\AA}$, $c = 7.750(3)\text{\AA}$, $\beta = 102.08(5)^\circ$, de groupe d'espace $P2_1/n$ et $Z = 4$. Le mélange de polyphosphates, de AgPO_3 et $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$, reste stable jusqu'au point de fusion de AgPO_3 à 479°C. La température de fusion de $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ est à 720°C. Le comportement thermique de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peut donc être résumé par le schéma suivant:



Etude Vibrionnelle

La structure cristalline de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est décrite dans le groupe d'espace P-1 (Ci) avec $Z = 1$. Les deux cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de la maille occupent chacun un site de symétrie locale C_1 , les deux cycles se déduisent l'un de l'autre par le centre de symétrie. Le spectre IR de

$\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a été examiné dans le domaine des vibrations de valence des cycles, $1400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, sur la base de la structure cristalline proposée et de nos résultats de calcul des trente fréquences IR normales du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de plus haute symétrie D_{3h} .

Pour un cycle P_3O_9 isolé de groupe de symétrie moléculaire D_{3h} la théorie des groupes conduit à $\Gamma = 4A'_1(-, \text{Ra}) + 2A'_2(-, -) + A''_1(-, -) + 3A''_2(\text{IR}, -) + 6E'(\text{IR}, \text{Ra}) + 4E''(-, \text{Ra})$.^{8, 21} Ces vibrations fondamentales se répartissent en vibrations, de valence du cycle, $\Gamma_{\text{val.}} = A''_2(\text{IR}, -) + E''(-, \text{Ra}) + 2A'_1(-, \text{Ra}) + 3E'(\text{IR}, \text{Ra}) + A'_2(-, -)$ et celles de sa déformation, $\Gamma_{\text{def.}} = 2A'_1(-, \text{Ra}) + A'_2(-, -) + A''_1(-, -) + 2A''_2(\text{IR}, -) + 3E'(\text{IR}, \text{Ra}) + 3E''(-, \text{Ra})$. Le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ est constitué, théoriquement, de trois groupements PO_2 extérieurs et du cycle P_3O_{13} . Les six vibrations de valence des groupements PO_2 produisent les modes normaux de vibrations internes ($\Gamma_{\text{PO}_2} = A'_1 + A''_2 + E' + E''$) et les six vibrations de valence du cycle produisent les modes normaux de vibrations internes ($\Gamma_{\text{P}_3\text{O}_{13}} = A'_1 + A'_2 + 2E'$). Pour le cycle de symétrie D_{3h} les trente fréquences normales ont été calculées, par la méthode MNDO (modified neglect differential overlap), et leur attribution a été faite sur la base à la fois des résultats des calculs lors des substitutions isotopiques successives $^{16}\text{O}_i\text{-}^{18}\text{O}_i$, $^{31}\text{P}\text{-}^{33}\text{P}$ et $^{16}\text{O}_e\text{-}^{18}\text{O}_e$ (Tableau VI) et de la symétrie des vecteurs propres de déplacements atomiques, par rapport à leur position à l'équilibre, pour chacune des fréquences normales calculées. Les fréquences des groupements PO_2 sont les plus sensibles à l'effet de la substitution isotopique $^{31}\text{P}\text{-}^{33}\text{P}$ et, principalement, $^{16}\text{O}_e\text{-}^{18}\text{O}_e$ et celles du cycle, P_3O_{13} , sont les plus sensibles à l'effet isotopique $^{31}\text{P}\text{-}^{33}\text{P}$ et, principalement, $^{16}\text{O}_i\text{-}^{18}\text{O}_i$. Sur la base des déplacements des fréquences IR ($\Delta\nu$) les mouvements atomiques principaux ont été donnés (Tableau VI). Nous avons constaté, en accord avec les auteurs²⁰ que certaines fréquences sont dues à la fois aux mouvements des groupements extérieurs au cycle PO_2 et des groupements POiP du cycle. La description des vibrations utilisée, jusqu'à présent, aussi bien pour le cycle d'ordre 3^{8, 9, 20, 21} que celle du cycle d'ordre 4^{22, 23, 24} sont arbitraires. De ce fait, nous avons déterminé la contribution de chaque groupe d'atomes, POiP et/ou PO_2 , à chaque fréquence normale calculée en vue de donner une description réelle des vibrations. Pour ce faire, nous avons supposé que les mouvements purs des groupements POiP doivent laisser les oxygènes extérieurs au cycle fixes et ceux dus à 100% aux groupements PO_2 doivent conserver les atomes d'oxygènes intérieurs, Oi, fixes. Moyennant cette hypothèse le pourcentage de participation de chaque groupement a été déterminé (Tableau VII). Lors du passage de la symétrie D_{3h} du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ au cycle de symétrie C_1 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'' , du groupe

TABLEAU VI Fréquences IR et Déplacements Calculés Pour la Symétrie D_{3h} et Pour les Substitutions des Oxygènes Intérieurs (Oi), des Oxygènes Extérieurs (Oe) par l'Isotope ¹⁸O et les Phosphores par l'Isotope ³³P

³¹ P ₃ ¹⁶ O ₉ ³⁻	³¹ P ₃ ¹⁸ Oi ₃ ¹⁶ Oe ₆ ³⁻			³³ P ₃ ¹⁶ O ₉ ³⁻			³¹ P ₃ ¹⁶ Oi ₃ ¹⁸ Oe ₆ ³⁻			Vibration principale
ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (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	δ_s POP (δ cycle)			
511.25	495.99	15.26	509.05	2.20	501.27	9.98	γ POP			
436.70	433.13	3.57	432.42	4.28	422.94	13.76	δ_{as} PO ₂			
436.68	433.11	3.57	432.41	4.27	422.92	13.76				
420.07	417.52	2.55	413.15	6.92	411.17	8.90	γ_w PO ₂			
418.47	406.18	12.29	416.87	1.60	410.01	8.46	γ POP			
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	δ PO ₂			
298.71	292.63	6.08	298.22	0.49	289.41	9.30	γ_w PO ₂			
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	γ_T PO ₂			
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	γ_w PO ₂			
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	γ_T PO ₂			
49.08	48.30	0.78	49.08	0.00	47.01	2.07	γ_R PO ₂			
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 ($\gamma \perp$ PO₂) et γ_R : rocking ($\gamma //$ PO₂); Oi: oxygène intérieur du cycle; Oe: oxygène extérieur du cycle.

D_{3h}, se transforment, chacun en deux modes A du groupe C₁. Ceci conduit pour un cycle, isolé, C₁ à $\Gamma = 30$ Å, soit 30 modes A actifs à la fois en IR et en Raman, dont 12 modes internes de valence et 18 modes internes de déformation. Lors du passage du cycle isolé, de symétrie C₁, à la maille cristalline de MnAg₄(P₃O₉)₂.6H₂O de groupe facteur C_i, chaque mode interne A du groupe de site se transforme en deux modes internes normaux A_u et A_g du groupe facteur C_i. Au niveau de

TABLEAU VII Attribution des Fréquences Calculées aux Modes Correspondants Pour la Symétrie C₁ du Cycle P₃O₉³⁻ Dans MnAg₄(P₃O₉)₂.6H₂O

Groupe moléculaire D _{3h}				Symétrie de site C ₁		
ν_{cal} (cm ⁻¹)	(I/I _{max}) cal	Mode et activité (IR, Ra)	Mode	MnAg ₄ (P ₃ O ₉) ₂ .6H ₂ O IR	% de participation	
1288	55.3	A'' ₂	(+, -)	A	1282 (F)	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [99]
{1272	0.00	E''	(-, +)	A	1253 (F)	{ $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [100]}
{1272	0.00			A	1243 (F)	
{1225	100	E'	(+, +)	A	—	{ $\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [98] +
{1225	100			A	—	{ $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ [2]}
{1169	0.00	A' ₁	(-, +)	A	1162 (m)	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ [100]
{1108	5.85	E'	(+, +)	A	1107 (F)	{ $\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [18] +
{1108	5.85			A	1095 (F)	{ $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ [82]}
1059	0.00	A' ₂	(-, -)	A	1000 (F) 896 (f)	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [100]
{781	18.35	E'	(+, +)	A	767 (F)	{ $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ [73] +
{781	18.33			A		{ δPO_2 [27]}
671	0.00	A' ₁	(-, +)	A	667 (m) 632 (f)	$\nu_{\text{s}}\text{POP}$ [52] + δPO_2 [48]
559	0.00	A' ₁	(-, +)	A	590 (f)	δPOP (δ cycle) [78] + δPO_2 [22]
511	11.47	A'' ₂	(+, -)	A	516 (F)	γPOP [60] + $\gamma_{\text{R}}\text{PO}_2$ [40]
{ 437	16.92	E'	(+, +)	A	470 (f)	{ δPOP [21] +
{ 437	16.93			A		{ δPO_2 [79]}
420	0.00	A' ₂	(-, -)	A		$\gamma_{\text{w}}\text{PO}_2$ [78]
{ 418	0.00	E''	(-, +)	A		{ γPOP [59] +
{ 418	0.00			A		{ $\gamma_{\text{T}}\text{PO}_2$ [41]}
302	0.00	A' ₁	(-, +)	A		δPO_2 [98]
{ 299	2.85	E'	(+, +)	A		{ δPOP [40] +
{ 299	2.85			A		{ $\gamma_{\text{w}}\text{PO}_2$ [60]}
{ 281	0.00	E''	(-, +)	A		{ γPOP [14] +
{ 281	0.00			A		{ $\gamma_{\text{T}}\text{PO}_2$ [86]}
{ 256	0.08	E'	(+, +)	A		{ δPOP [26] +
{ 256	0.08			A		{ $\gamma_{\text{w}}\text{PO}_2$ [74]}
214	0.00	A' ₁	(-, -)	A		$\gamma_{\text{T}}\text{PO}_2$ [100]
49	0.23	A'' ₂	(+, -)	A		γPOP [27] + $\gamma_{\text{R}}\text{PO}_2$ [73]
{ 36	0.00	E''	(-, +)	A		{ γPOP [33] +
{ 34	0.00			A		{ $\gamma_{\text{R}}\text{PO}_2$ [68]}

Symboles (vibration): 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 ($\gamma // \text{PO}_2$).

Symboles (intensité): TF: très forte, F: forte, m: moyenne, f: faible, tf: très faible.

la maille cristalline, de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la représentation réduite des modes internes des deux cycles est $\Gamma = 30\text{ A}_u + 30\text{A}_g$. Les modes A_u sont actifs seulement en IR et les modes A_g sont actifs seulement en Raman et aucune coïncidence n'est possible dans le groupe facteur centrosymétrique C_i . Le tableau 7 précise la façon dont les modes de vibration de valence (les seuls que nous considérons ici) se correspondent pour le cycle isolé de groupe moléculaire D_{3h} et le cycle isolé de symétrie C_1 et lorsque s'établissent les couplages entre les deux cycles dans la maille cristalline. Il ressort de cette analyse théorique des vibrations que lorsqu'on passe du cycle isolé de symétrie C_1 à la maille de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ le nombre de fréquences attendues est le même. Les valeurs des fréquences calculées, pour la symétrie D_{3h} , sont voisines de celles observées dans le spectre IR de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à cycle de syétrie C_1 , dont l'attribution est donnée au Tableau 7. Nous donnons 3 arguments principaux en faveur de cette attribution:

1. Les paramètres géométriques du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de symétrie D_{3h} optimisés par le programme MNDO¹⁵ sont comparables à ceux obtenus, par diffraction des rayons X, pour les composés à cycle de symétrie voisine C_{3h} ($\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ G.E. C_{2h}^1 , $Z = 1$ ^{8,9} et $\text{KM}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ de structure bénitoïte, G.E. D^2_{3h} , $Z = 2$ ¹⁶) et à ceux des autres symétries connues, à savoir, C_3 , C_2 , C_s et C_1 ¹⁸ (Tableau VIII). Les angles intérieurs du cycle, POiP et OiPOi, sont les seuls paramètres pour lesquels on constate un écart, au plus de 5.5%, relativement significatif, entre leurs valeurs à l'équilibre obtenues par MNDO¹⁵ et celles obtenues par diffraction des rayons X.
2. Tous les spectres Raman disponibles dans la littérature des composés, à cycle de symétrie C_{3h} , de $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{8,9} et $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ ¹⁷ de type bénitoïte et à cycle de symétrie C_s de type $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{7,25} se caractérisent par trois bandes intenses situées entre, 1153–1180, 640–680 et 297–313 cm^{-1} confirmant les résultats de nos calculs (Tableau IX). En effet, la théorie des groupes prévoit au total 4 bandes de modes A'_1 , pour le cycle P_3O_9 de symétrie D_{3h} qui sont attendues, d'après nos résultats à, 1169 pour $\delta_s\text{P-Oe}$, 671, pour $\delta_s\text{P-Oi}$, 559 pour $\delta_s\text{POP}$ ou “cycle” et 302 pour $\delta_s\text{PO}_2$. Ces 4 fréquences sont prévues les plus intenses dans tout spectre Raman d'un cyclotriphosphate (à cycle de symétrie C_{3h} , C_3 , C_s , C_2 ou C_1).¹⁸
3. Les déplacements des fréquences calculées lors de la substitution isotopique théorique du ^{31}P par ^{33}P , $\Delta\nu = 15\text{ cm}^{-1}$, pour le cyclotriphosphate à cycle de symétrie D_{3h} , sont comparables à ceux obtenus dans le cas des silicates de type bénitoïte $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$, à cycle de symétrie C_{3h} , lors de la substitution isotopique expérimentale $^{28}\text{Si}-^{30}\text{Si}$ $\Delta\nu = 14\text{ cm}^{-1}$.¹⁹ On note que la différence des valeurs calculés pour les

TABLEAU VIII Comparaison des Paramètres Géométriques (Distances en (\AA) et angles en ($^\circ$)), à l'Équilibre du Cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de Symétrie D_{3h} , Obtenus par MNDO, Avec Ceux de la Diffraction des Rayons X des Cyclotriphosphates à Cycle de Symétrie C_{3h} et Leurs Valeurs Limites Pour Toutes les Autres Structures Connues

Paramètres d(\AA) et $\theta(^{\circ})$	Diffraction des rayons X				Ecart en % (d et θ) RX par rapport à MNDO%
	MNDO D_{3h}	$\text{LaP}_3\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}^{8,9}$	$\text{KM}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9^{16}$	Moyenne des paramètres	
P-Oe	1.52	1.50	1.43	1.47	1.43-1.50 +3.4
P-Oi	1.61	1.57	1.60	1.59	1.55-1.63 -1.3
OePOi	109	109	108	109	100-109 +0.0
OePOe	116	111	117	114	111-123 +1.9
POiP	139	131	133	132	123-135,3 +4.5
OiPOi	103	109	107	108	99-109 -5.5

TABLEAU IX Comparaison des 4 Fréquences IR Calculées des Modes A'₁ de la Symétrie D_{3h} Avec Leur Homologues Dans les Spectres Raman des Composés, LaP₃O₉.3H₂O (I), KM^{II}P₃O₉(II), Na₃P₃O₉(III), M^{II}M₄^I(P₃O₉)₂.6H₂O(IV), et Leur Attribution

(I) ^{8,9} C _{3h}	(II) ⁹ C _{3h}	(III) ^{20,21}	(IV) ²⁵ C _s	ν_{cal}	D _{3h}	Mouvements
1172 TF	1180 TF	1158 TF	1166 TF	1169		ν_s P-Oe
656 m	650 m	665 F	644 F	671		1/2 ν_s P-O _i + 1/2 ν_s PO ₂
554 tf	503 f	534 tf	550 f	559	4/5 δ_s POP (δcycle) + 1/5 δ_s PO ₂	
303 m	313 m	304 m	303 m	302		δ_s PO ₂

TF: très forte, F: forte, m: moyenne, f: faible et, tf: très faible.

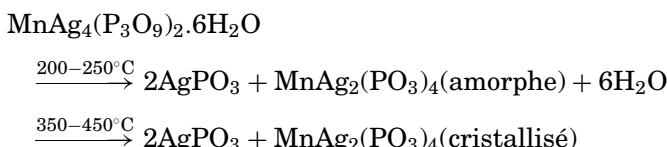
fréquences des modes doublement dégénérés, E' et E'' de la symétrie D_{3h}, ne dépasse pas 1.4 cm⁻¹.

La littérature fournit peu de travaux relatifs aux tentatives d'attributions des fréquences de vibration de déformation du cycle P₃O₉³⁻.^{8,9,20,21,24} Ces tentatives ne sont fondées sur aucun critère et sont discordantes. Une attribution correcte des fréquences exige la possibilité d'identifier le groupe d'atomes responsable de chaque fréquence. La méthode MNDO offre cette possibilité. Nous en avons fait une exploitation originale par la mesure et la programmation des variations des paramètres géométriques relatifs aux déplacements atomiques, par rapport à leur valeur à l'équilibre, pour chaque fréquence fondamentale. Ceci permet de donner des informations précieuses sur la distortion d'un cycle. En effet, théoriquement, toute baisse de symétrie du cycle devrait s'accompagner à la fois d'une augmentation des valeurs des six fréquences, trois dues aux vibrations ν_{as} PO₂ et trois dues aux vibrations ν_s POP, et d'une baisse des six autres dont trois dues aux vibrations ν_s PO₂ et trois dues aux vibrations ν_{as} POP.

CONCLUSION

Le présent travail fait partie d'une étude systématique des cyclotriphosphates M^{II}M₄^I(P₃O₉)₂.xH₂O et concerne une contribution à la caractérisation physico-chimique du cyclotriphosphate hexahydraté de manganèse et de tétra-argent, MnAg₄(P₃O₉)₂.6H₂O isotype de NiAg₄(P₃O₉)₂.6H₂O. Le comportement thermique, de ce nouveau sel, a été étudié par diffraction des rayons X, spectrométrie de vibration IR et analyses ATG-ATD. Ces techniques ont permis l'identification et la caractérisation, de la phase initiale, hexahydratée, des phases intermédiaires et finales de sa déshydratation et de sa calcination.

Conformément à la structure cristalline proposée, les molécules d'eau de constitution, de trois types, ne partent successivement, qu'après désorganisation de sa structure cristalline, en deux étapes distinctes, avec des énergies d'activation apparentes respectivement de 90.54 kJ/mol pour O(W₂) et O(W₃) et de 87.37 kJ/mol pour O(W₁). Après élimination totale de l'eau il y a réorganisation structurale conduisant à la cristallisation, d'abord, de AgPO₃ et, ensuite de MnAg₂(PO₃)₄. Ce dernier polyphosphate est une nouvelle phase qui a été caractérisée cristallographiquement après avoir été synthétisée seule directement par voie sèche. Le mélange de polyphosphates à chaînes infinies MnAg₂(PO₃)₄ et AgPO₃ reste stable jusqu'à la fusion de ce dernier. Les résultats obtenus à l'aide des techniques utilisées peuvent être résumés par le schéma récapitulatif suivant:



Enfin, nous avons calculé, par la méthode MNDO, les trente fréquences IR normales du cycle P₃O₉³⁻, de symétrie D_{3h}, et identifié le groupe d'atomes, POP et/ou PO₂, responsable de chacune d'entr'elles. Ceci permet d'en déduire une interprétation des spectres vibrationnels de tous les cyclotriphosphates actuellement connus, à cycle de symétrie réelle, C_{3h}, C₃, C_s, C₂ ou C₁ (celle du composé étudié). La démarche utilisée relative aux calculs des élongations et des variations angulaires, par rapport à leurs valeurs à l'équilibre, pour chaque fréquence fondamentale, servira de point de départ à l'établissement de la filiation entre les vibrations du cycle plan (D_{3h} ou C_{3h}) et celui déformé dans le plan (C_{2v}) ou à l'extérieur du plan (C_{3v}, C₃, C₂, C_s, et C₁). De même nous pensons qu'il serait possible de déterminer la filiation entre les vibrations d'un tétraèdre et celles d'un anneau cyclique et définir des critères spectroscopiques de distortion d'un tétraèdre avec une précision meilleure que ceux de la diffraction des rayons X.^{28,29}

REFERENCES

- [1] M. Tridane, S. Belaaouad, and K. Sbai, *Solid State Sciences*, **2**, 701 (2000).
- [2] A. Bouillé, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **206**, 517 (1938).
- [3] M. Evain, U-FIT: A cell parameter refinement program, I. M. N. Nantes. France (1992).
- [4] D. Louer et M. Louer, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 271 (1972).
- [5] D. Louer et R. Vargas, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 542 (1982).

- [6] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cristallogr.*, **2**, 65 (1969).
- [7] A. Jouini, Thèse d'Etat. Tunisie (1988).
- [8] K. Sbai, Thèse d'Etat. Dijon. France (1984).
- [9] P. Tarte, A. Rulmont, K. Sbai et M. H. Simonot-Grange, *Spectrochim. Acta*, **43A**, 337 (1987).
- [10] M. T. Averbuch-Pouchot, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **95**, 558 (1972).
- [11] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
- [12] M. H. Simonot Grange, *J. Solid State. Chem.*, **46**, 76 (1983).
- [13] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.*, **14**, 779 (1961).
- [14] E. Thilo et I. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **290**, 230 (1957).
- [15] M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
- [16] R. Andrieu, R. Diamant, A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot, and D. Tranqui, *C. R. Acad. Sci.*, **262**, 718 (1966).
- [17] M. Bagieu-Beucher and A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.*, **94**, 140 (1971).
- [18] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, Topics in phosphate chemistry. Word Scientific (1996).
- [19] J. Choisnet, A. Dechanvers, and P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, **31A**, 1023 (1975).
- [20] N. Lazarev and I. S. Ignat'ev, *Opt. Spect.*, **28**, 526 (1970).
- [21] A. Simon et E. Steger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **277**, 209 (1954).
- [22] E. Steger et A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **291**, 76 (1957).
- [23] E. Steger et A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **294**, 1 (1958).
- [24] G. Foumakoye, R. Cahay et P. Tarte, *Spectrochimica Acta*, **46A**, 1245 (1990).
- [25] A. Abouimrane, Thèse de Doctorat, Casablanca Maroc (2000).
- [26] R. J. Gillespie and E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, **39**, 2194 (1961).
- [27] W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, **A** 905 (1967).
- [28] W. Baur, *Acta Cryst.*, **B30**, 1195 (1974).
- [29] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates* (Plenum Press, London, 1995).