

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 CuK 4 (P 3 O 9 ) 2 .4H 2 O

Kacem Sbai<sup>a</sup>, Khadija El Kababi<sup>a</sup>, et Mohamed Hliwa<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale, Faculté des Sciences Ben M'sik, Université Hassan II, Casablanca, Maroc

Online publication date: 27 October 2010

**To cite this Article** Sbai, Kacem , Kababi, Khadija El and Hliwa, et Mohamed(2002) 'Etude des Propriétés Physico-Chimiques de CuK 4 (P 3 O 9 ) 2 .4H 2 O', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 4, 957 — 971

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500210675

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500210675>

## 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 $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

*Kacem Sbai, Khadija El Kababi, et Mohamed Hliwi  
Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale,  
Faculté des Sciences Ben M'sik, Université Hassan II,  
Mohammedia, Casablanca, Maroc*

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

*The dehydration of  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was investigated, between 25 and 700°C, by TG-DTA, x-ray diffraction, and IR. It leads, at 500°C, to a mixture of long chain polyphosphates  $\text{KPO}_3$  and  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  which remains stable until its melting point. The kinetic characteristics of the dehydration of  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  were determined and discussed. The vibrational spectrum of the title compound,  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , was interpreted in the domain of the stretching vibrations of the  $\text{P}_3\text{O}_9$  rings on the basis of its crystalline structure and in the light of the calculation of the normal IR frequencies of the  $\text{P}_3\text{O}_9$  ring with the idealized  $D_{3h}$  symmetry.*

**Keywords:** Copper potassium cyclotriphosphate  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; infrared spectrometry; long chain polyphosphate; TGA and DTA analyses; thermal behavior; x-ray diffraction

**Résumé** La déshydratation, sous pression atmosphérique, du cyclotriphosphate  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a été étudiée, entre 25 and 700°C, par spectrométrie IR, diffraction des rayons X, ATG et ATD. Elle conduit, à 500°C, au mélange de polyphosphates  $\text{KPO}_3$  et  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  qui restent stable jusqu'à la fusion. Les caractéristiques cinétiques de la déshydratation de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ont été déterminées et discutées. Le spectre IR du sel étudié a été interprété dans le domaine des vibrations de valence des cycles sur la base de sa structure cristalline et de nos résultats de calcul des fréquences IR fondamentales du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  de symétrie idéale  $D_{3h}$ .

Address correspondence to Kacem 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

## INTRODUCTION

Le cyclotriphosphate hexahydraté de cuivre potassium,  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , n'a fait l'objet d'aucune étude physico-chimique, à l'exception de sa caractérisation cristallographique.<sup>1</sup>  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été obtenu par la méthode de Boullé.<sup>2</sup> 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>3-11</sup> Dans le présent travail nous décrivons la caractérisation physico-chimique et l'étude du comportement thermique et vibrationnel du premier cyclotriphosphate connu contenant du cuivre, à savoir le cyclotriphosphate tétrahydraté de cuivre-potassium  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## EXPERIMENTATION

La méthode de préparation de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  est la même que celle décrite par A. Durif et coll.<sup>1</sup> Le contrôle de la pureté du composé, ainsi obtenu sous forme de poudre polycristalline a été réalisé, par analyses chimiques des éléments (Cu, K et P), pertes au feu à 500°C et diffractométrie des rayons X. Ces analyses ont été réalisées par micro-analyse X avec une sonde de type Kevex implantée sur le microscope électronique à balayage. Elles ont conduit aux valeurs expérimentales des rapports P/Cu, P/K et K/Cu respectivement de 6.08, 1.62 et 3.75 pour les valeurs théoriques 6, 1.5 et 4. Les pertes au feu réalisées, entre 500 et 600°C, confirment le degré d'hydratation 4. Nos préparations ont toutes conduit au composé pur et bien cristallisé de même diagramme de poudre que celui donné par A. Durif et coll.<sup>1</sup>  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  est étudié par:

- Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD), à l'aide d'un analyseur thermique type Setaram TG-ATD 92 couplé. Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sur des échantillons en poudre de masse de l'ordre de 20 mg, entre 25 et 700°C, à différentes vitesses de chauffe ( $v = 1, 3, 6, 10$  et  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et sous balayage d'air sec;
- 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;

- Spectrométrie IR, à l'aide d'un spectromètre "ATI Mattson Genesis" à transformée de Fourier par la technique des pastilles avec KBr comme dispersant dans le domaine 4000–400 cm<sup>-1</sup>.

## RESULTATS

### Stabilité

Le cyclotriphosphate tétrahydraté de cuivre-potassium est stable dans les conditions ambiantes de température et de pression. En effet, on a suivi, par diffraction des rayons X et spectrométrie de vibration infrarouge, son évolution pendant 30 mois sans constater aucune modification.

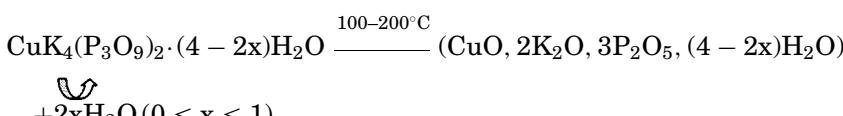
### Etude du Comportement Thermique

Deux conditions ont été retenues pour l'étude de la déshydratation thermique, entre 25 et 700°C, de CuK<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, sous pression atmosphérique, à savoir par montées linéaires de température (ATG-ATD) et par paliers successifs de température (RX et IR).

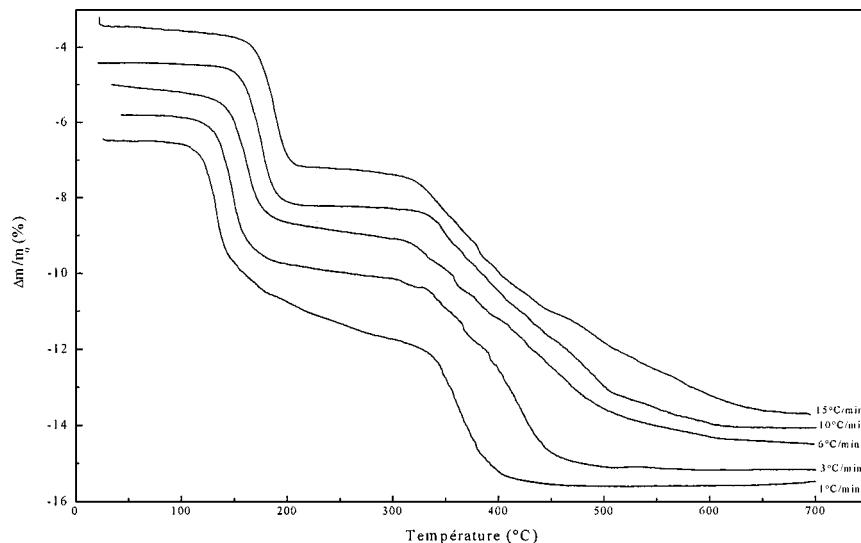
### Etude par Montées Linéaires de Température

Tous les thermogrammes ATG, obtenus à différentes vitesses de chauffe, sont de même allure (Figure 1). Ils présentent tous deux étapes, bien distinctes, de perte en masse correspondant à une perte globale de quatre molécules d'eau par unité formulaire. De ce fait, nous donnons seulement les résultats des analyses ATG-DTG et ATG-ATD (Figure 2) pour la vitesse de chauffe la plus faible (1°C/min).

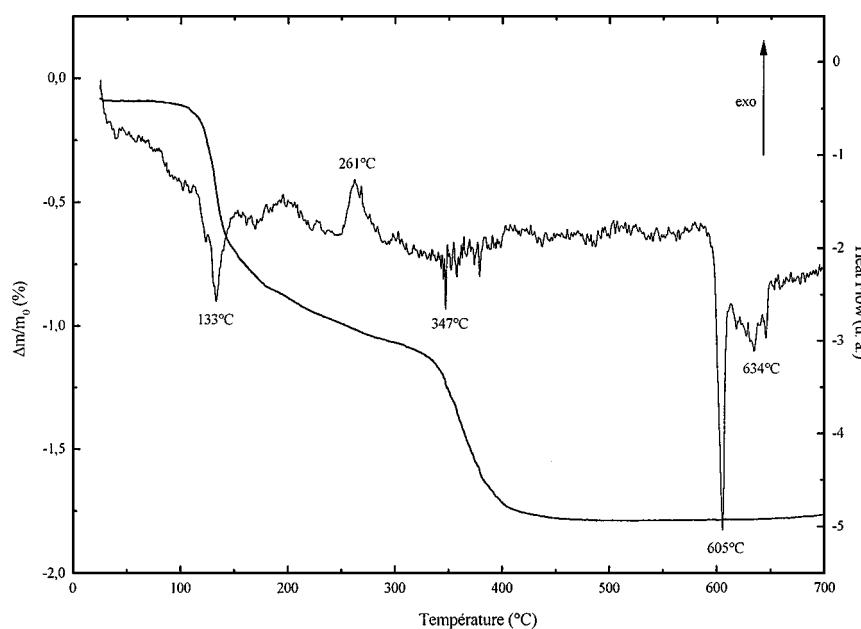
Pour  $v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ , la première étape, entre 100 et 200°C, correspond à 4.69% de perte en masse; soit l'équivalent de deux molécules d'eau par unité formulaire. Lors de cette étape, la vitesse de déshydratation est maximale à 132°C, elle correspond à la température du sommet du pic ATD à 133°C (Figure 2), le schéma réactionnel est le suivant:



Entre 200 et 300°C, pour toutes les vitesses de chauffe, la déshydratation s'effectue d'une manière lente avec une vitesse de déshydratation pratiquement constante pour les faibles vitesses de chauffe ( $v = 1$  et  $v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ ), alors que pour les vitesses  $v = 6$ , 10 et

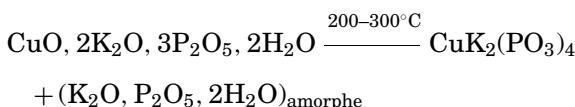


**FIGURE 1** Courbes ATG de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à différentes vitesses de chauffe.

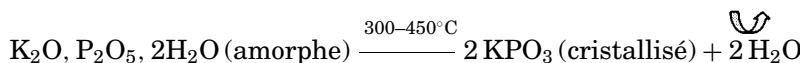


**FIGURE 2** Courbes ATG-ATD de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ).

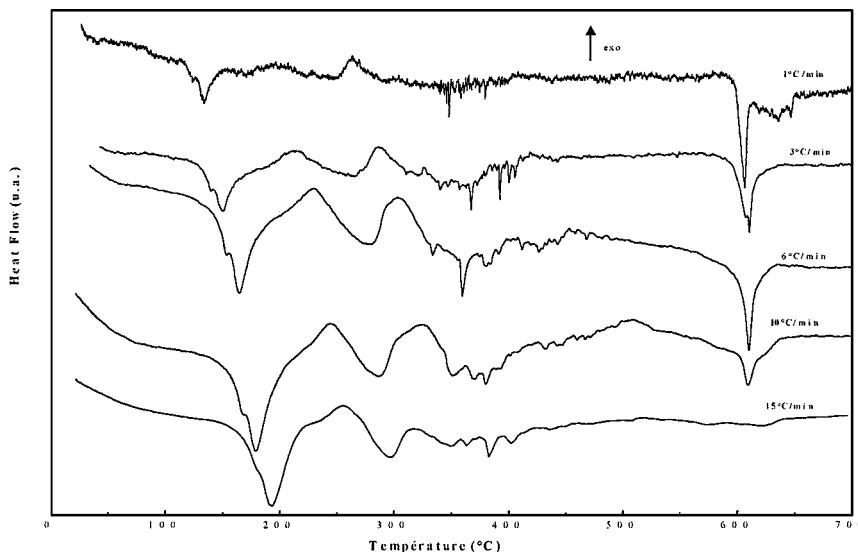
15°C/min les deux étapes sont très bien distinctes. Elles sont séparées par un palier de masse indiquant un blocage total de la réaction de déshydratation dans un domaine de température d'autant plus restreint que la vitesse de chauffe est grande. Le thermogramme ATD indique un pic exothermique à 261°C qui est dû, d'après la diffraction des rayons X, à la cristallisation de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  de symétrie monoclinique (Cc).<sup>12</sup> Le réarrangement des espèces chimiques qui intervient, entre les deux étapes de perte massique serait à l'origine du ralentissement ou même du blocage de la réaction de déshydratation pour les fortes vitesses de chauffe (Figure 1). Il peut être ainsi schématisé conformément à l'hypothèse de Van Wazer et coll:<sup>13</sup>



La deuxième étape débute à 300°C et s'achève à 450°C et correspond à une perte massique de 4.7% l'équivalent des deux molécules d'eau restantes. Le thermogramme ATD (Figure 2) indique seulement de très faibles accidents thermiques vers la température, 347°C, à laquelle la vitesse de déshydratation, de la 2<sup>ème</sup> étape, est maximale. Il semble que la perte de l'eau résiduelle, de la deuxième étape, et le réarrangement des espèces chimiques se font simultanément et ce d'autant plus que la vitesse de chauffe est faible. Au fur et à mesure que la vitesse de chauffe augmente, départ d'eau et réarrangement entre espèces deviennent plutôt deux processus consécutifs. Ainsi, les thermogrammes ATD (Figure 3) révèlent les effets thermiques endothermiques correspondant au départ de l'eau et ensuite, à des températures plus élevées, un pic exothermique large (pour  $v = 6, 10^\circ\text{C/min}$ ) dû au réarrangement des espèces résiduelles conduisant, d'après la diffraction des rayons X, à la cristallisation de  $\text{KPO}_3$  de symétrie monoclinique (P2<sub>1</sub>/a).<sup>14</sup> Dans ce domaine de température la réaction d'élimination de l'eau peut être ainsi schématisée:



Entre 500 et 650°C, le thermogramme ATD montre, un pic endothermique fin et intense à 605°C et un pic large à 634°C. D'après le diagramme de phase  $\text{KPO}_3-\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ ,<sup>15</sup> le premier pic à 605°C correspond à la fusion de l'eutectique et le second à 634°C à la fusion de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ .

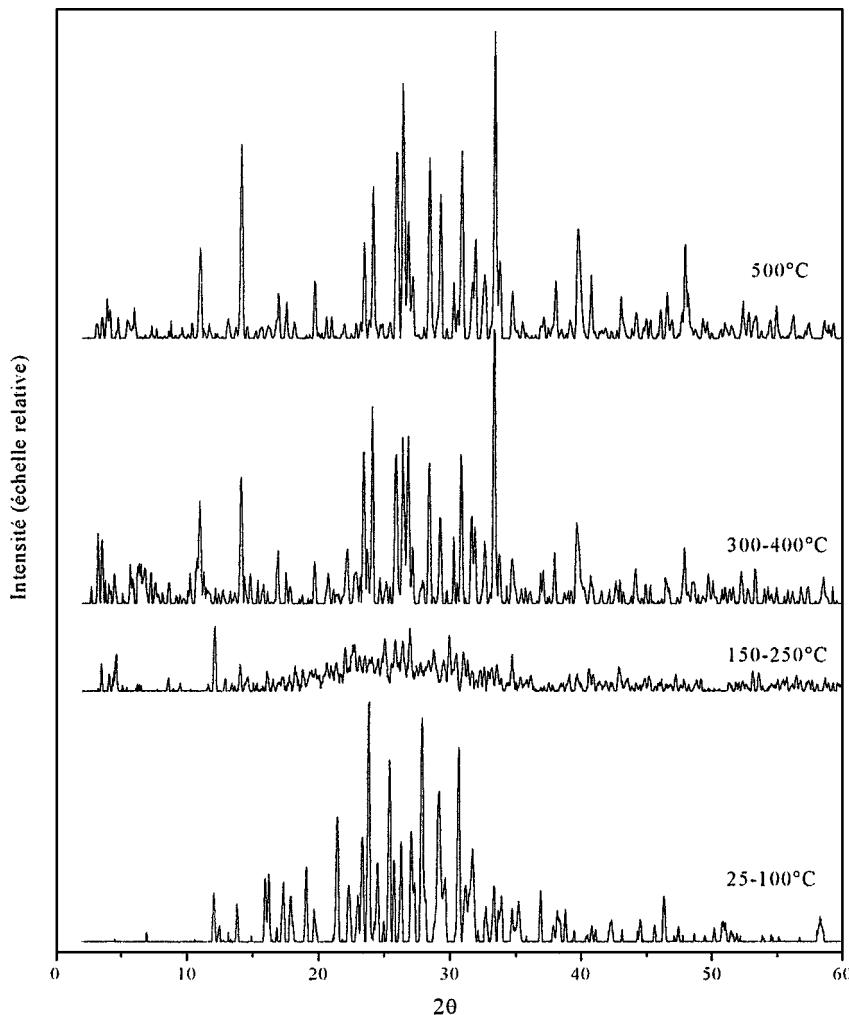


**FIGURE 3** Courbes ATD de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à différentes vitesses de chauffe.

### ***Etude par Paliers de Température***

L'étude de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par paliers successifs de température, entre 25 et 600°C, par diffraction des rayons X (Figure 4) et spectrométrie IR (Figure 5) a mis en évidence les résultats suivants:

- Le diagramme des rayons X et le spectre IR de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et ceux de ses produits chauffés entre 25 et 100°C sont identiques. Le composé est donc stable dans ce domaine de température;
- Entre 150 et 250°C, les produits présentent un diffractogramme des rayons X mal résolu et un spectre IR pratiquement plat traduisant une décondensation des cycles;<sup>16,17</sup>
- A 260°C, la diffraction des rayons X indique les raies de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ , cristallisant dans le système monoclinique, qui est le seul composé défini signalé dans le diagramme de phase du système  $\text{KPO}_3$ - $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ .<sup>15</sup>
- Entre 300 et 500°C, les produits obtenus présentent le même diffractogramme des rayons X, qui devient de plus en plus résolu lorsque la température de chauffe augmente et le spectre IR montre les bandes (681, 725, 766, 1024 et 1151  $\text{cm}^{-1}$  plus une bande large à 900  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques des polyphosphates à chaînes infinies. Les diffractogrammes des rayons X révèlent la présence du polyphosphate de

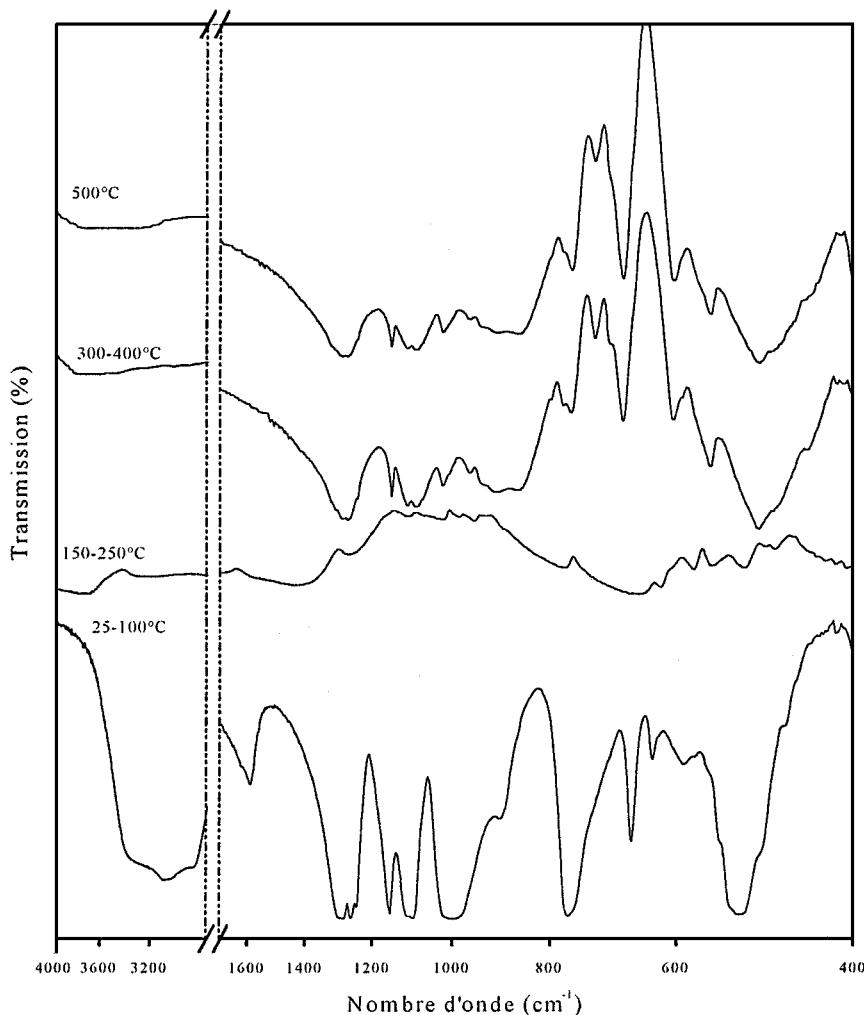


**FIGURE 4** Diffractogrammes des rayons X de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  porté à différentes températures.

cuivre et de dipotassium,  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ , et celle du polyphosphate de potassium  $\text{KPO}_3$  (de symétrie monoclinique).<sup>14</sup>

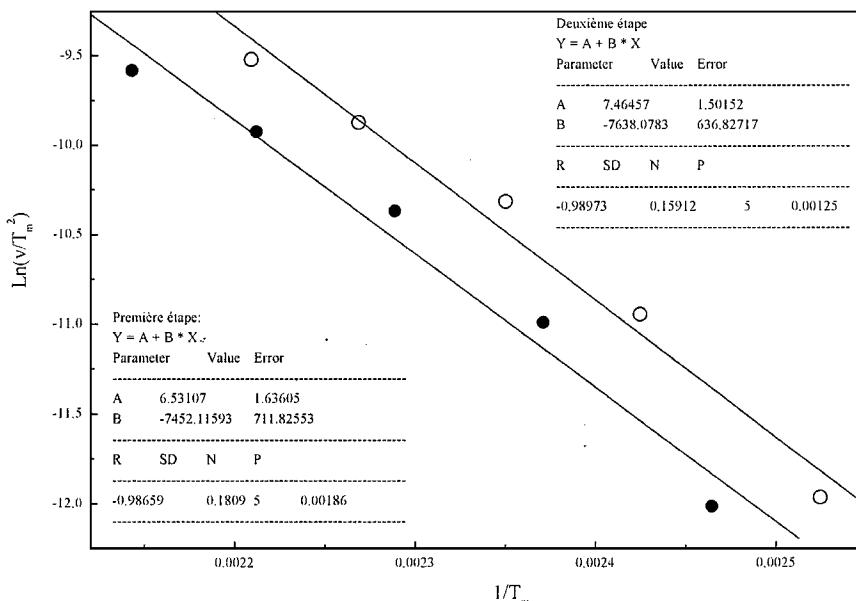
### Etude Cinétique en Régime Non Isotherme

Les thermogrammes ATD présentent tous la même allure dans les domaines de températures de perte de masse (Figure 3). Plus cette vitesse est élevée, plus la température au sommet du pic endothermique est



**FIGURE 5** Spectres IR de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  porté à différentes températures.

déplacée vers les hautes températures. En effet, lorsque la vitesse de chauffe passe de 1, 3, 6, 10 à  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , la température au sommet du pic ATD, dû au départ de l'eau de la première étape, passe respectivement de 133, 149, 164, 179 à  $194^\circ\text{C}$  et celle due au départ de l'eau de la seconde étape passe de 347, 355, 359, 369 à  $382^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques cinétiques de la déshydratation thermique de



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

$\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par la méthode de Kissinger<sup>18</sup> pour ces vitesses de chauffe, ont été déterminées à partir des courbes représentant  $\ln[v/(T_m^2)] = f(1/T_m)$  (Figure 6) où  $v$  est la vitesse de balayage ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) et  $T_m$  est la température (K) de l'échantillon au maximum du pic de déshydratation.

Les pentes des droites de la Figure 6, fournissent les énergies d'activation apparentes de la déshydratation de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $64.7 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $A = 5.34 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ ,  $r^2 = 0.99$ ) de la première étape et  $63.5 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $A = 1.33 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ ,  $r^2 = 0.99$ ) de la deuxième étape. Ce résultat est en accord avec la structure cristalline du composé qui indique l'existence de deux molécules d'eau cristallographiquement indépendantes (Tableau I).

**TABLEAU I** Séparation des Modes Normaux de Vibration et Activité IR et Raman du Cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  de Symétrie de Site  $\text{C}_1$

Cycle $\text{P}_3\text{O}_9$ de symétrie $\text{C}_1$	IR	Raman
Modes de vibration internes du cycle	30 A	30 A
Modes de valence	12 A	12 A
Modes de déformation	18 A	18 A

## Etude Vibrationnelle

Dans le domaine spectral 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des bandes de valence de l'eau, deux bandes sont observées à 3318  $\text{cm}^{-1}$  et à 3098  $\text{cm}^{-1}$ . Entre 3000 et 1900  $\text{cm}^{-1}$ , trois bandes sont observées à, 2885  $\text{cm}^{-1}$ , 2277  $\text{cm}^{-1}$  et 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont probablement dues aux liaisons hydrogène (Figure 7).

Le domaine 1400-650  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des fréquences de valences du cycle correspondant aux vibrations de valence du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  et éventuellement de l'interaction eau—cycle et des librations  $\text{H}_2\text{O}$ , sera examiné sur la base de nos résultats des calculs des fréquences IR du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  de symétrie  $\text{D}_{3h}$ .<sup>11</sup>

Le cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  dans les cristaux du cyclotriphosphate  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  possède la symétrie de site  $\text{C}_1$ . La représentation réduite des modes internes d'un cycle de symétrie  $\text{C}_1$  est  $\Gamma_{\text{cycle}} = 30 \text{ \AA}$ , ce qui conduit à 30 modes normaux actifs à la fois en IR et en Raman (Tableau 1). Les 12 bandes de valence attendues pour un cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  de symétrie  $\text{C}_1$  sont réparties équitablement entre les 4 domaines de vibration de valence à raison de 3 fréquences pour chacun des quatre domaines:  $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{POP}$  et  $\nu_{\text{s}}\text{POP}$ . La théorie des groupes conduit aux résultats du tableau 2 moyennant les hypothèses de travail simplificatrices suivantes:<sup>16</sup>

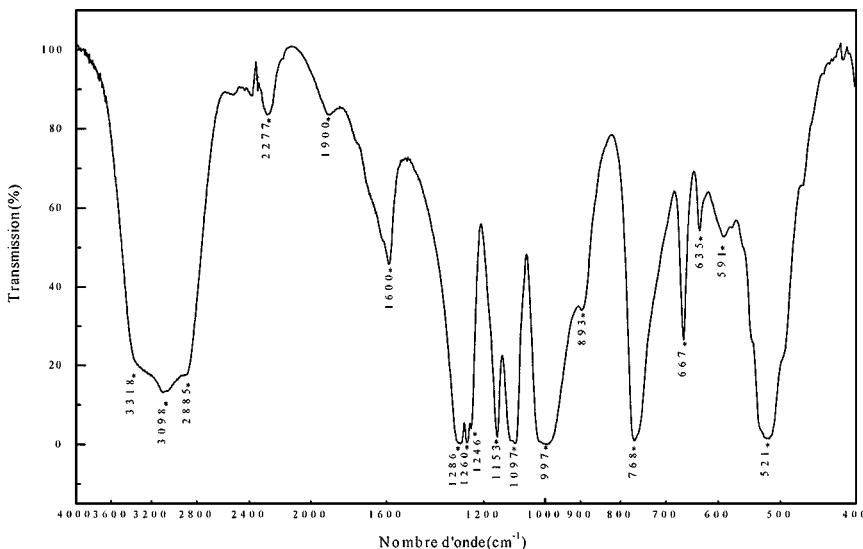


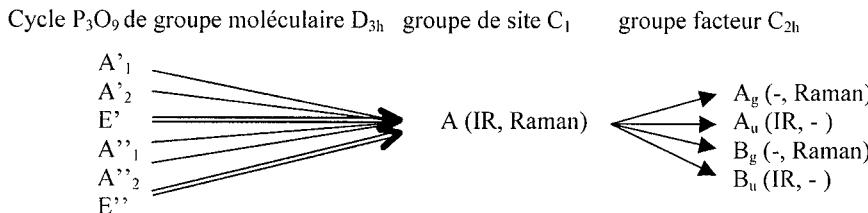
FIGURE 7 Spectre d'absorption IR de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**TABLEAU II** Séparation des Modes Normaux de Vibration et Activité IR et Raman des 4 Cycles  $P_3O_9$  dans  $CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$

Modes de vibration internes des 4 cycles	30 Ag + 30 Au + 30 Bg + 30 Bu	
	IR	Raman
Modes internes actifs (total)	30 Au + 30 Bu	30 Ag + 30 Bg
Modes de valence	12 Au + 12 Bu	12 Ag + 12 Bg
Modes de déformation	18 Au + 18 Bu	18 Ag + 18 Bg

- La molécule d'eau est supposée un ion ponctuel et les modes de vibration internes de  $H_2O$  sont séparés des autres modes normaux de vibration;
- Au cours des modes de basses fréquences, les cycles se déplacent sans se déformer, c'est-à-dire qu'il y a possibilité de séparer les modes de vibration de réseau ( $\Gamma_{\text{réseau}}$ ) des modes de vibrations internes des 4 cycles contenus dans la maille;
- Enfin, au sein des modes de vibration internes des 4 cycles ( $\Gamma_{\text{vibration}}$ ) sont séparés les vibrations de valence des vibrations de déformation des cycles.

Lorsque l'analyse est effectuée sur la base du groupe facteur  $C_{2h}$ , c'est-à-dire en tenant compte des couplages vibrationnels possibles entre les 4 cycles de la maille, elle conduit à l'existence de 60 modes actifs en IR (30  $A_u$  + 30  $B_u$ ) et autant en Raman (30  $A_g$  + 30  $B_g$ ) (Tableau 2). Par suite de l'existence d'un centre de symétrie du groupe facteur  $C_{2h}$  aucun mode actif en IR ne l'est en Raman et inversement. Lors du passage du cycle isolé de symétrie  $C_1$  à la maille cristalline chaque bande de mode A devrait conduire à un doublet aussi bien en IR ( $A_u + B_u$ ) qu'en Raman ( $A_g + B_g$ ) conformément au schéma de corrélation suivant:



Il est utile d'avoir une idée précise de la façon dont les modes vibratoires de valence se correspondent pour le cycle,  $P_3O_9^{3-}$ , libre de groupe moléculaire  $D_{3h}$  pour lequel les fréquences normales ont été calculées au laboratoire,<sup>3</sup> le cycle dans le cristal de  $CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$  de symétrie de site  $C_1$  et ensuite lorsque s'établissent les couplages,

**TABLEAU III** Comparaison des Modes Vibratoires de Valence du Cycle, Libre de Groupe Moléculaire  $D_{3h}$  ( $\nu$  Calculées), de Symétrie Locale  $C_1$  et des 4 Cycles Dans la Maille Cristalline de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\nu_{\text{cal}}$ (cm $^{-1}$ )	Groupe moléculaire	$D_{3h}$	I	Vibration principale	Mode Activité	Symétrie de site $C_1$	Mode Activité	Groupe facteur $C_{2h}$	
								Mode Activité	CuK <sub>4</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
1288	55.3	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$		$\text{A}''_2$ (IR, -)	→	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)	1286 (TF)	
{ 1272	0.00	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$		$\text{E}''$ (-, Ra)		A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)	1260 (TF)	
{ 1272	0.00					A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)	1246 (f)	
{ 1225	100	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$		$\text{E}'$ (IR,Ra)		A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)		
{ 1225	100					A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)		
1169	0.00	$\nu_s\text{PO}_2$		$\text{A}'_1$ (-, Ra)	→	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)	1153 (F)	
{ 1108	5.85	$\nu_s\text{PO}_2$		$\text{E}'$ (IR,Ra)		A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)	1097 (F)	
{ 1108	5.85					A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)		
1059	0.00	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$		$\text{A}'_2$ (-, -)	→	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)	997 (TF)	
{ 781	18.35	$\nu_s\text{POP}$		$\text{E}'$ (IR,Ra)		A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)	893 (tf)	
{ 781	18.35					A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-) Ag (-,Ra)	768 (TF)	
671	0.00	$\nu_s\text{POP}$		$\text{A}'_1$ (-, Ra)	→	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	667 (F)	

éventuellement, entre les 4 cycles de la maille cristalline (Tableau 3). Il ressort de cette analyse théorique que l'interaction éventuelle (ou les couplages vibrationnels) entre les 4 cycles  $P_3O_9$  d'une maille de cyclotriphosphate tétrahydraté  $CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$  devrait se manifester sur le spectre IR et le spectre Raman par l'existence de 6 bandes dans chacun des 4 domaines de vibration de valence.

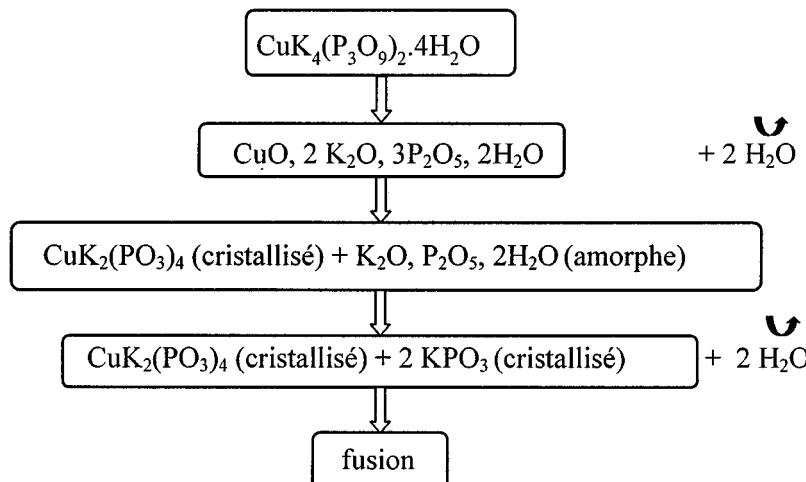
Le spectre IR expérimental du cyclotriphosphate  $CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$  (Figure 7) montre trois fréquences, (1286, 1260, 1246  $cm^{-1}$ ), dans le domaine des vibrations  $\nu_{as}POe_2$ , deux fréquences de vibration  $\nu_sPOe_2$ , (1153, 1097  $cm^{-1}$ ), deux fréquences de vibration  $\nu_{as}POP$ , observée à 997 et 893  $cm^{-1}$ , et deux fréquences de vibration  $\nu_sPOP$ , observées à 768 et 667  $cm^{-1}$ . Le nombre de fréquences observées, 9, est inférieur à celui prévu, 12, pour le cycle isolé de symétrie de site  $C_1$ . Les couplages intermoléculaires ne sont pas effectifs et les, valeurs des fréquences observées sont voisines des fréquences fondamentales, calculées pour la symétrie  $D_{3h}$ .

Sur la base de nos résultats des calculs, à l'aide de la méthode MNDO,<sup>19</sup> des fréquences fondamentales du cycle  $P_3O_9$  de plus haute symétrie du cycle  $D_{3h}$  et de la corrélation groupe  $D_{3h}$ -groupe de basse symétrie  $C_1$ , une attribution, des fréquences de valence du cycle, est proposée au Tableau 3.

## CONCLUSION

Nous avons préparé le cyclotriphosphate  $CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$  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. Conformément à sa structure cristalline,  $CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$  possède deux types de molécules d'eau qui sont différemment retenues dans les édifices cristallins mais pratiquement de même énergies d'activation apparente ( $64 \pm 1$  kJ/mol), toutes liées au cuivre et au potassium. Dès le début de la déshydratation il y a ouverture des cycles  $P_3O_9$  et effondrement de la structure. Après la perte des deux molécules d'eau il y a réarrangement conduisant au polyphosphate à chaîne infinie  $CuK_2(PO_3)_4$  et d'un résidu thermique qui est stoechiométriquement équivalent à un mélange d'oxyde  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $2H_2O$  amorphe. Le départ des deux molécules d'eau résiduelles conduit au mélange de polyphosphates à chaînes infinies  $KPO_3$  et  $CuK_2(PO_3)_4$  qui est le seul

composé prévu dans le diagramme de phase  $\text{KPO}_3-\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ . En accord avec ce diagramme, nous avons également trouvé que l'élévation de température du mélange  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  et  $\text{KPO}_3$  conduit successivement à la fusion de l'eutectique à  $605^\circ\text{C}$  et ensuite à la fusion de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  à  $634^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus à l'aide des techniques utilisées, peuvent être résumés par le schéma récapitulatif de la déshydratation, sous pression atmosphérique, du sel étudié, suivant:



Enfin, nous avons calculé, par la méthode MNDO, les trente fréquences IR fondamentales d'un cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  de symétrie  $\text{D}_{3h}$  et identifié le groupe d'atomes,  $\text{POiP}$  et /ou  $\text{POe}_2$ , responsable de chaque fréquence calculée. Ceci a rendu possible l'interprétation du spectre expérimental IR de  $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2.4\text{H}_2\text{O}$ , à cycle sans symétrie interne, sur des bases théoriques rigoureuses.

## RÉFÉRENCES

- [1] A. Durif et M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Cryst.*, **C43**, 819 (1987).
- [2] A. Bouillé, *C.R. Acad. Sci.*, **206**, 517 (1941).
- [3] A. Abouimrane, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (2000).
- [4] K. El Kababi, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (2000).
- [5] K. Sbai, A. Abouimrane, K. El Kababi, et S. Vilminot, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (sous presse, 67, 2002).
- [6] A. Abouimrane, K. Sbai, K. El Kababi, A. Lahmidi, A. Atibi, et S. Vilminot, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **179**, 69 (2001).
- [7] K. Brouzi, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (1996).

- [8] M. Tridane, S. Belaaouad, and K. Sbai, *Solid State Sciences*, **2**, 701 (2000).
- [9] K. Sbai, A. Atibi, K. El Kababi, and S. Belaaoud, *Powder Diffraction* (accepté, 2001).
- [10] S. Belaaouad and K. Sbai, *Powder Diffraction*, **17**(1), March 2002.
- [11] K. Sbai, A. Abouimrane, A. Lahmudi, K. El Kababi, M. Hliwa, and S. Vilminot, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **25**(supp. 1), S 139 (1999) 16(4), December 2001.
- [12] M. Laügt, J. C. Guitel, A. Durif, et C. Martin, *C. R. Séances Acad. Sci., Ser. C*, **265**, 741 (1967).
- [13] J. R. Van Wazer et K. A. Holst, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 639 (1950).
- [14] V. Koval' and P. Nagornyi, *J. Appl. Chem. USSR*, **62**, 2373 (1990).
- [15] M. Laügt, Thèse d'Etat, no A. O. 10056, Grenoble, France (1974).
- [16] K. Sbai, Thèse d'Etat, Dijon, France (1984).
- [17] M. H. Simonot-Grange, *J. Solid State. Chem.*, **46**, 76 (1983).
- [18] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957).
- [19] M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).