

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Etude des Propriétés Physico-Chimiques de $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kacem Sbai^a; Khadija El Kababi^a; et Mohamed Hliwa^a

^a 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 $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ', 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 Hliwa
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 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 P_3O_9 rings on the basis of its crystalline structure and in the light of the calculation of the normal IR frequencies of the P_3O_9 ring with the idealized D_{3h} symmetry.

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 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 P_3O_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.¹ $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu par la méthode de Boullé.² 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 NH_4^+).³⁻¹¹ 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.¹ 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.¹ $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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⁻¹.

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.

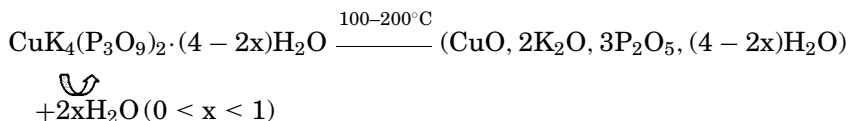
Etude du Comportement Thermique

Deux conditions ont été retenues pour l'étude de la déshydratation thermique, entre 25 et 700°C, de CuK₄(P₃O₉)₂·4H₂O, 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

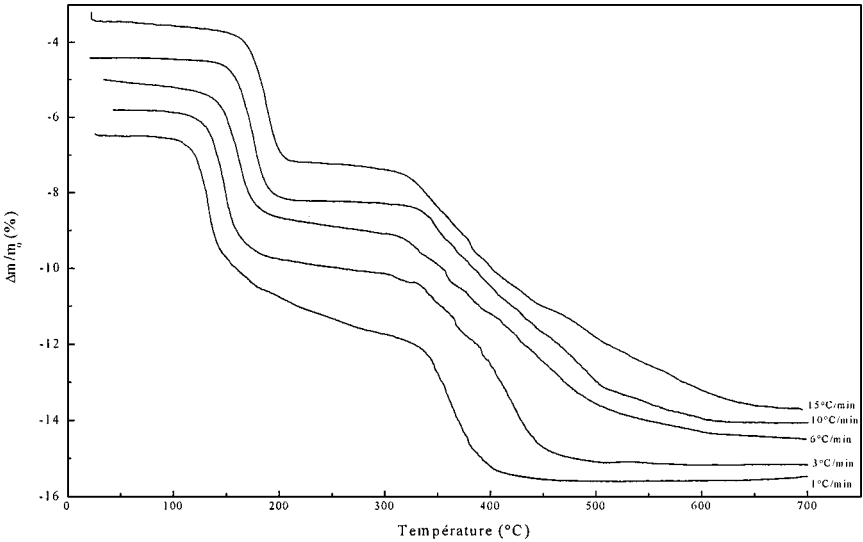


FIGURE 1 Courbes ATG de $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe.

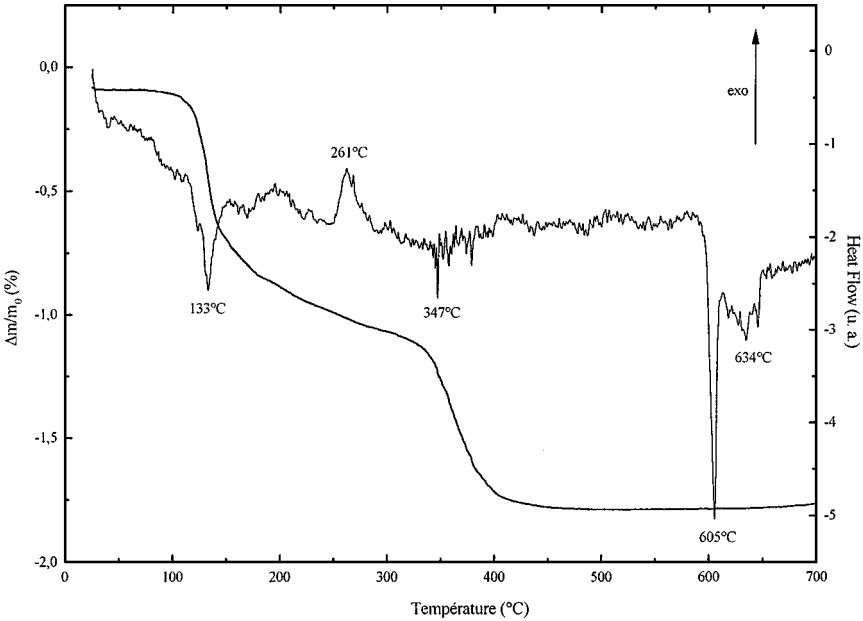
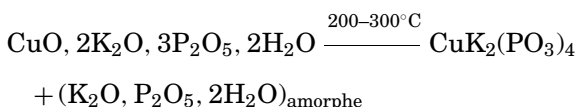
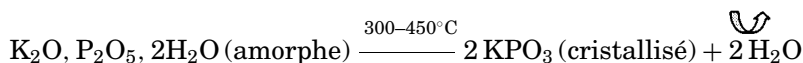


FIGURE 2 Courbes ATG-ATD de $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($v = 1^\circ\text{C}/\text{min}$, $P = 1 \text{ atm}$).

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).¹² 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.¹³



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^{ème} 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 $v = 6, 10^\circ\text{C}/\text{min}$) dû au réarrangement des espèces résiduelles conduisant, d'après la diffraction des rayons X, à la cristallisation de KPO_3 de symétrie monoclinique ($\text{P}2_1/\text{a}$).¹⁴ 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 $\text{KPO}_3\text{—Cu}(\text{PO}_3)_2$,¹⁵ le premier pic à 605°C correspond à la fusion de l'eutectique et le second à 634°C à la fusion de $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$.

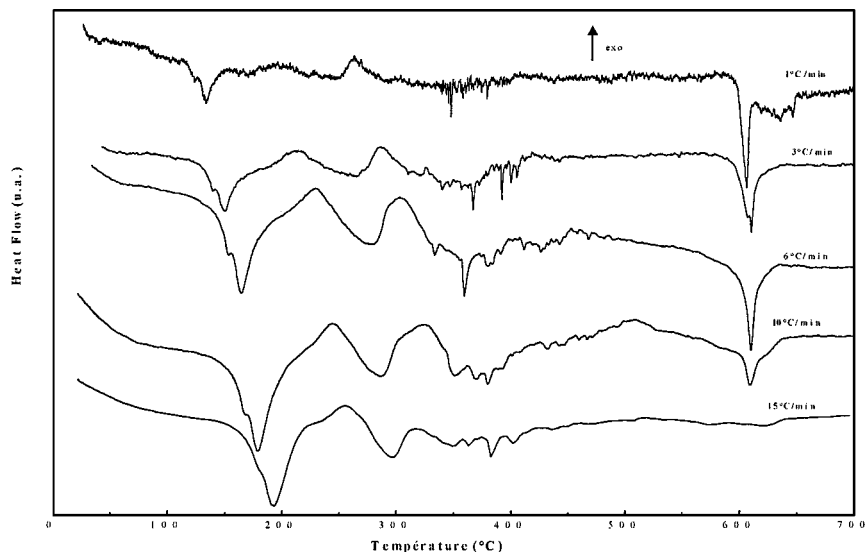


FIGURE 3 Courbes ATD de $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe.

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;^{16,17}
- 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 $\text{KPO}_3\text{-Cu}(\text{PO}_3)_2$;¹⁵
- 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 cm^{-1} plus une bande large à 900 cm^{-1}) caractéristiques des polyphosphates à chaînes infinies. Les diffractogrammes des rayons X révèlent la présence du polyphosphate de

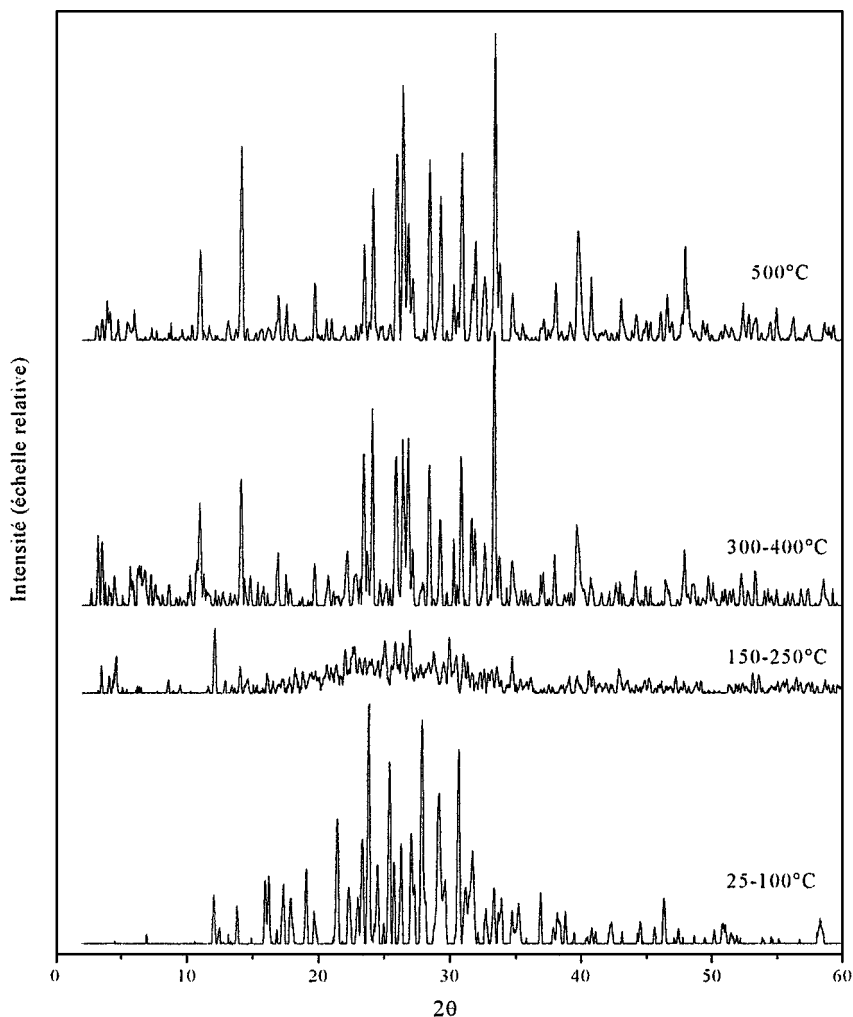


FIGURE 4 Diffractogrammes des rayons X de $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ porté à différentes températures.

cuivre et de dipotassium, $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$, et celle du polyphosphate de potassium KPO_3 (de symétrie monoclinique).¹⁴

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

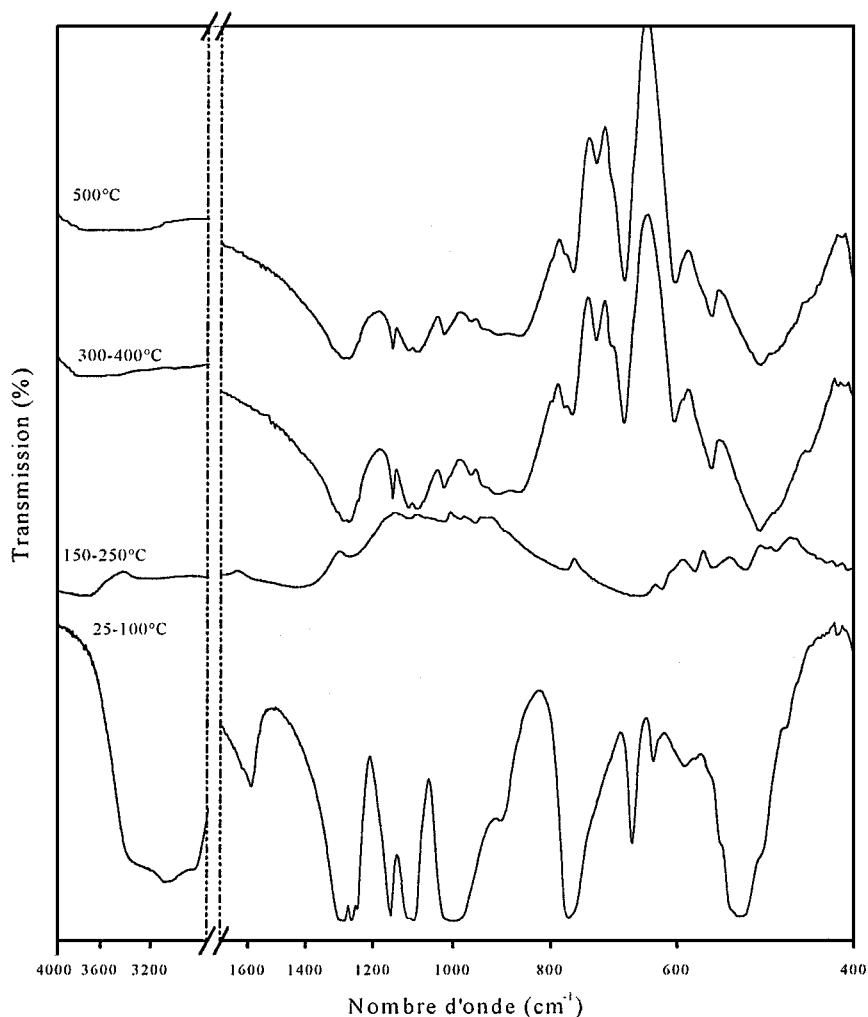


FIGURE 5 Spectres IR de $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ porté à différentes températures.

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°C et celle due au départ de l'eau de la seconde étape passe de 347, 355, 359, 369 à 382°C . Les caractéristiques cinétiques de la déshydratation thermique de

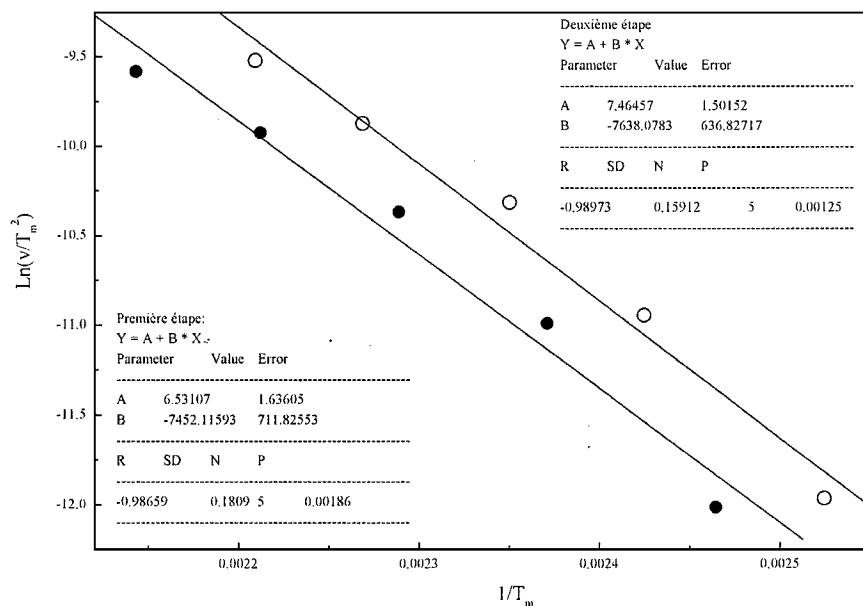


FIGURE 6 Droite $\text{Ln}[v/(T_m^2)] = f(1/T_m)$ pour $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Kissinger¹⁸ pour ces vitesses de chauffe, ont été déterminées à partir des courbes représentant $\text{Ln}[v/(T_m^2)] = f(1/T_m)$ (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 kJmol^{-1} ($A = 5.34 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$, $r^2 = 0.99$) de la première étape et 63.5 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 P_3O_9 de Symétrie de Site C_1

Cycle P_3O_9 de symétrie 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 Vibratoire

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

Le domaine 1400-650 cm^{-1} , caractéristique des fréquences de valences du cycle correspondant aux vibrations de valence du cycle P_3O_9 et éventuellement de l'interaction eau—cycle et des librations H_2O , sera examiné sur la base de nos résultats des calculs des fréquences IR du cycle P_3O_9 de symétrie D_{3h} .¹¹

Le cycle P_3O_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 C_1 . La représentation réduite des modes internes d'un cycle de symétrie C_1 est $\Gamma_{\text{cycle}} = 30 A$, 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 P_3O_9 de symétrie 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:¹⁶

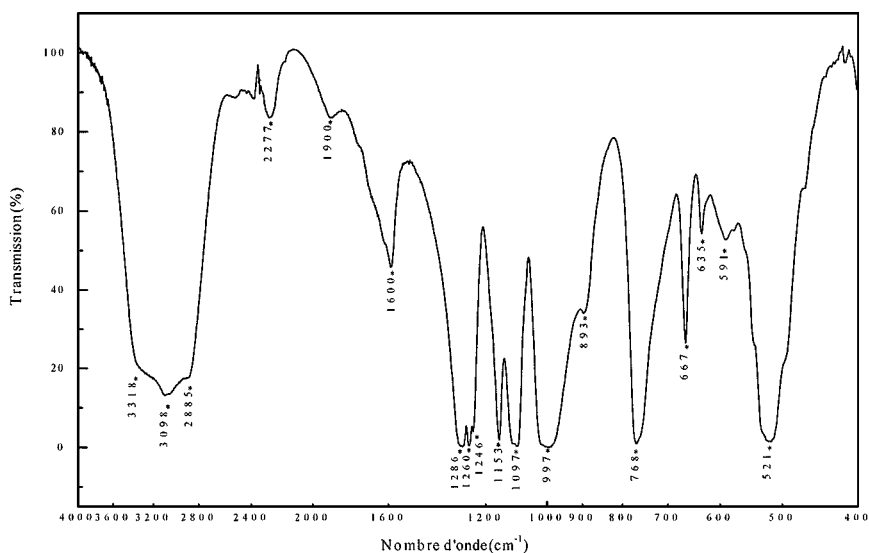


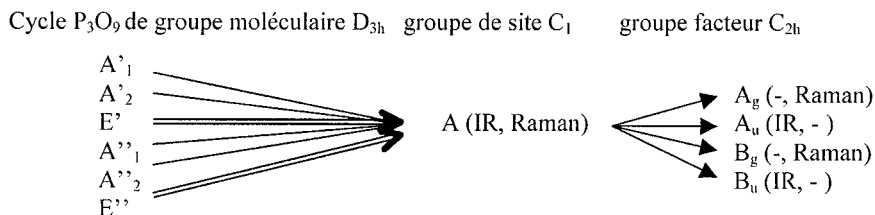
FIGURE 7 Spectre d'absorption IR de $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

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 A _u + 30 B _u	30 A _g + 30 B _g
Modes de valence	12 A _u + 12 B _u	12 A _g + 12 B _g
Modes de déformation	18 A _u + 18 B _u	18 A _g + 18 B _g

- 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,³ 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} (ν Calculées), de Symétrie Locale C_1 et des 4 Cycles Dans la Maille Cristalline de $CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$

Groupe moléculaire D_{3h}				Symétrie de site C_1		Groupe facteur C_{2h}	
ν_{cal} (cm^{-1})	I	Vibration principale	Mode Activité	Mode	Activité	Mode Activité	$CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$
1288	55.3	$\nu_{as}PO_2$	A''_2 (IR, -)	→	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	1286 (TF)
{ 1272 1272	0.00 0.00	$\nu_{as}PO_2$	E'' (-, Ra)	↙ ↘	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	1260 (TF)
					A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	1246 (f)
{ 1225 1225	100 100	$\nu_{as}POP$	E' (IR,Ra)	↙ ↘	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	
					A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	
1169	0.00	ν_sPO_2	A'_1 (-, Ra)	→	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	1153 (F)
{ 1108 1108	5.85 5.85	ν_sPO_2	E' (IR,Ra)	↙ ↘	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	1097 (F)
					A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	
1059	0.00	$\nu_{as}POP$	A'_2 (-, -)	→	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	997 (TF)
{ 781 781	18.35 18.35	ν_sPOP	E' (IR,Ra)	↙ ↘	A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	893 (tf)
					A (IR,Ra)	Ag (-,Ra) Au (IR,-) Bg (-,Ra) Bu (IR,-)	768 (TF)
671	0.00	ν_sPOP	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.

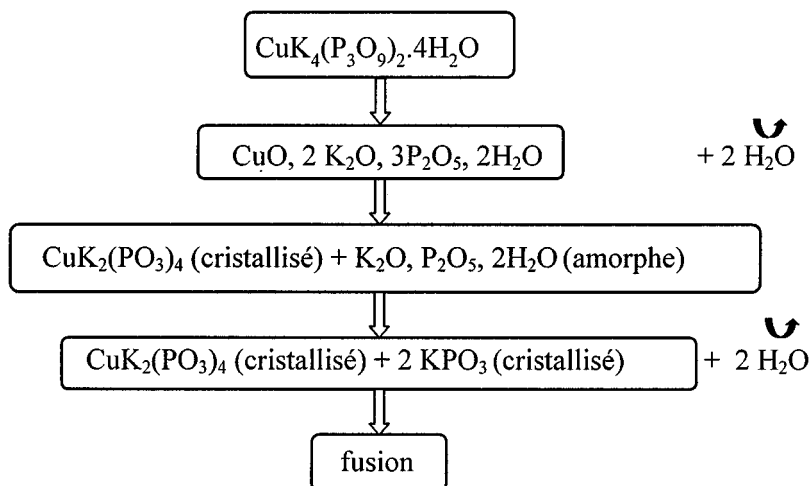
Le spectre IR expérimental du cyclotriphosphate $CuK_4(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$ (Figure 7) montre trois fréquences, (1286, 1260, 1246 cm^{-1}), dans le domaine des vibrations $\nu_{as}POe_2$, deux fréquences de vibration ν_sPOe_2 , (1153, 1097 cm^{-1}), deux fréquences de vibration $\nu_{as}POP$, observée à 997 et 893 cm^{-1} , et deux fréquences de vibration ν_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,¹⁹ 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 ± 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 KPO_3 conduit successivement à la fusion de l'eutectique à 605°C et ensuite à la fusion de $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$ à 634°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 P_3O_9 de symétrie D_{3h} et identifié le groupe d'atomes, POiP et /ou POe_2 , responsable de chaque fréquence calculée. Ceci a rendu possible l'interprétation du spectre expérimental IR de $\text{CuK}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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. Boullé, *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^{ème} 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. Lahmidi, 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).