

# Etudes spectrométrique IR, calorimétrique et RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}$ , $^7\text{Li}$ du cyclotetraphosphate: $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

M. Bdiri,\* A. Jouini,\* G. Villeneuve,† et G. Le Flem†

\*Laboratoire de Chimie du Solide, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie  
 et †Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received October 12, 1992; in revised form January 29, 1993; accepted May 7, 1993

According to the previous single-crystal X-ray structure determination the cyclotetraphosphate  $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  belongs to the  $Pcca$  ( $D_{2h}^8$ ) space group (M. Bdiri and A. Jouini, *J. Solid State Chem.* 83, 350 (1989)); there are four anions per unit cell at a  $C_2$  symmetry site. A vibrational spectroscopy is expected to give real information about the geometry of the  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  group since its symmetry determines the number of normal vibration modes and their IR and Raman activities. According to the IR spectrum and a theoretical group analysis, symmetry of the ring anion  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$  is found to be idealized from  $C_2$  to  $C_{2v}$  symmetry site. An assignment of observed bands at room temperature is proposed. Thermodynamic parameters of dehydration,  $\Delta H$  and  $E_a$ , are determined by differential scanning calorimetry (DSC). Experimental NMR absorption lineshapes, for  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , and  $^7\text{Li}$  nuclei in the solid state, at temperatures between 170 and 300 K, have been carefully examined. Analysis of  $^1\text{H}$  data indicates the rigid character of  $\text{CH}_2$  groups and the reorientation motion of proton in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$ . Analysis of static and MAS absorption lineshapes for the  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ) and  $^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ) resonance in the title compound leads to two tetrahedral atomic sites for phosphorous and to one for lithium, in agreement with the X-ray crystallographic studies. The  $^7\text{Li}$  NMR spectrum obtained at low temperature suggests a static distribution so that only half of the Li general positions is occupied. © 1994 Academic Press, Inc.

## I. INTRODUCTION

La structure de  $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  de symétrie orthorhombique (1) peut être décrite par une succession de couches parallèles au plan ( $a, b$ ) et placées à des cotes  $z \approx 0,16$  et  $0,66$ . Les groupements éthylène diammonium, les molécules d'eau et les carrés  $\text{P}_4$  du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  appartiennent à ces couches. La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogène faibles du type  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  et  $\text{O}(\text{W})-\text{H} \cdots \text{O}$ . Les atomes de sodium et de lithium constituent des enchaînements monodimensionnels d'octaèdres  $\text{NaO}_6$  et de tétraèdres  $\text{LiO}_4$  mettant en commun soit un sommet soit une arête. Cette étude s'inscrit dans un travail d'ensemble consacré à la détermination des structures locales de matériaux à

base de phosphates pour lesquels l'encapsulation de cations organiques dans une matrice minérale est confirmée par diffraction X. Nous décrivons dans ce travail une investigation par spectrométrie IR accompagnée d'une analyse par la théorie des groupes des modes normaux de vibrations de valence du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Nous apportons, également, les caractéristiques thermodynamiques de la déshydratation de  $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  par analyse calorimétrique différentielle. Une caractérisation par RMN du solide est abordée en vue d'apporter des éléments complémentaires sur la structure "dynamique" de l'eau et de l'éthylènediammonium, ainsi que sur le comportement du phosphore et du lithium en site tétraédrique dans ce matériau.

## II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La préparation chimique, les caractéristiques cristallographiques et structurales du cyclotetraphosphate de sodium-lithium éthylènediammonium trihydraté ont été précédemment décrites (1). Les spectres d'absorption IR sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 983G à partir d'échantillons dispersés dans le nujol. La soustraction des bandes du nujol est faite d'une manière automatique. Le domaine spectral s'étend de 4000 à 200  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution d'environ 3  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'analyse calorimétrique différentielle nous avons utilisé le DSC 92 type Setaram. Les thermogrammes sont obtenus dans les conditions opératoires suivantes: vitesse de balayage variant de 3 à 15°C/mn, domaine de balayage 25–300°C, poids moyen d'échantillon 10 mg en cellule sertie. Les spectres RMN sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre haute puissance à transformée de Fourier Bruker MSL 200 associé à une bobine supraconductrice délivrant un champ de 4,7 T. La résonance du proton ( $I = 1/2$ ) est obtenue à 200 Mhz à partir de la séquence classique à une impulsion. Les caractéristiques d'enregistrement des spectres sont: durée d'impulsion 1  $\mu\text{s}$ , temps mort 8  $\mu\text{s}$ , temps de recyclage 15 s, largeur spectrale 1 Mhz, résolution 244 Hz/point. Les spectres du  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ) sont

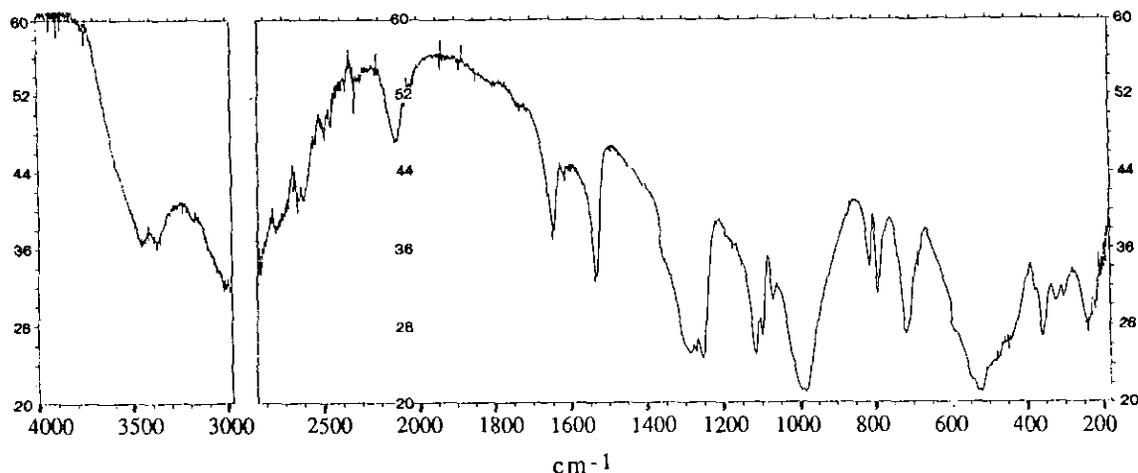


FIG. 1. Spectre d'absorption IR de  $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

enregistrés à 80,9 MHz en utilisant la séquence classique d'échos de Hahn:  $(90^\circ)-\tau-(180^\circ)$ . La durée d'une impulsion de  $90^\circ$  vaut  $2,15 \mu\text{s}$ , une valeur de  $\tau = 15 \mu\text{s}$  a été utilisée. La résonance du  $^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ) fait appel à une séquence d'échos quadripolaires:  $(90^\circ)-\tau-(90^\circ)$ . La durée d'une impulsion de  $90^\circ$  est de  $4 \mu\text{s}$ ,  $\tau$  est égal à  $20 \mu\text{s}$ . La technique de MAS (Magic Angle Spinning) a été également utilisée pour observer le  $^{31}\text{P}$  et le  $^7\text{Li}$  en haute résolution. Les vitesses de rotation varient entre 2 et 5 KHz.

### III. RESULTATS

#### III.1. Absorption IR

$\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristallise avec le groupe spatial  $Pcca$  ( $D_{2h}^8$ ). Le cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  a été localisé autour de l'axe binaire  $C_2$  et l'admet pour symétrie locale (1). La théorie des groupes prévoit, dans ce cas, 16 modes de vibrations de valence ( $8A + 8B$ ) actifs en IR. Le spectre IR (fig. 1) ne présente que 12 bandes réparties en groupes de 3, 3, 2 et 4 bandes attribuables aux 4 domaines distincts des vibrations de valence de  $\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Cette constatation semble indiquer que la symétrie de l'anion cyclique est plus élevée que  $C_2$ . Un retour à l'examen des coordonnées des 16 atomes du groupement  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  montre, en effet, que le cycle admet deux pseudo-miroirs, pratiquement perpendiculaires, ayant l'axe binaire en commun. De ce fait, nous idéalisons la symétrie locale de  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  au groupe de site  $C_{2v}$  au lieu de la symétrie effective  $C_2$ . L'analyse par la théorie des groupes, avec cette nouvelle symétrie  $C_{2v}$ , conduit aux 42 modes normaux donnés par les représentations irréductibles:

$$\Gamma_{\text{int}} = 12A_1 + 10A_2 + 10B_1 + 10B_2.$$

Le mode  $A_2$  est inactif en IR, les modes  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  sont

actifs, à la fois, en IR et en Raman. Les corrélations de groupe à sous groupe permettent la séparation de ces modes en 26 vibrations de déformation ( $8A_1 + 6A_2 + 6B_1 + 6B_2$ ) et 16 vibrations de valence ( $4A_1 + 4A_2 + 4B_1 + 4B_2$ ).  $A_2$  étant inactif en IR, ces 16 vibrations se réduisent à 12 modes ( $4A_1 + 4B_1 + 4B_2$ ) actifs en IR. Leurs attributions aux différents types de vibrations de valence sont effectuées de la façon suivante:

—3 modes:  $A_1 + B_1 + B_2$  pour chacun des groupes de vibrations antisymétriques et symétriques  $\nu_{\text{as}} \text{OPO}^-$  et  $\nu_s \text{OPO}^-$ ;

—2 modes:  $B_1 + B_2$  pour les vibrations antisymétriques  $\nu_{\text{as}} \text{POP}$ ;

—4 modes:  $2A_1 + B_1 + B_2$  pour les vibrations symétriques  $\nu_s \text{POP}$ .

Le spectre IR, présentant 4 groupes à 3, 3, 2 et 4 bandes est ainsi expliqué dans le domaine des vibrations de valence de l'anion  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ . Les attributions ainsi que les fréquences observées, propres aux modes de vibrations de valence, sont consignées dans le tableau I où nous indiquons également les fréquences observées, propres aux modes de valence du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  dans  $\text{Na}_2[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de symétrie identique (2). Parmi les cyclotétraphosphates de structure connue, seuls  $\text{SrK}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  ( $S_4$ ) et  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$  ( $C_{2h}$ ) ont fait l'objet d'une étude vibrationnelle appuyée par un calcul des fréquences, propres aux vibrations de valence du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  de groupes de symétrie  $S_4$  et  $C_{2h}$  (3, 4). Ces données bibliographiques nous sont particulièrement utiles pour les attributions des fréquences IR caractéristiques des cycles  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  présents dans le matériau étudié. En outre, se basant sur les données bibliographiques d'études spectrométriques de cations organiques associés à des anions minéraux de type perovskite ou phosphates condensés

TABLEAU 1  
Distribution des modes normaux des vibrations de valence du groupement  $P_4O_{12}$  dans  $NaLi[NH_3-(CH_2)_2-NH_3]P_4O_{12} \cdot 3H_2O$

M <sup>vt</sup>	G.M.		G.S.		Fréquences IR observées		Fréquences calculées (3)			
	$D_{4h}$	IR	$C_{2v}$	IR	Sel de Na-Li	Sel de Na (2)	$K_2SrP_4O_{12}$ (G.S.: $S_4$ )		$(NH_4)P_4O_{12}$ (G.S.: $C_{2h}$ )	
							IR	R	IR	R
$\nu_{as} OPO^-$ + $\nu(C-N)$ + $\nu(C-C)$	$A_{2u}$	+ →	$A_1$	+	1285 F	1285 F	1275		1272	
	$B_{1u}$	- →	$A_2$	-	—	—				
	$E_g$	- ↙	$B_1$ $B_2$	+ +	1270 F 1255 F	1270 F 1250 F	1270			1271 1242
$\nu_s OPO^-$	$A_{1g}$	- →	$A_1$	+	1115 F	1115 F		1128		1130
	$B_{2g}$	- →	$A_2$	-	—	—				
	$E_u$	+ ↘	$B_1$ $B_2$	+ +	1095 F 1070 m	1095 F 1075 m	1121		1128 1087	
		$A_{2g}$	- →	$A_2$	-	—	—			
	$\nu_{as} POP$	$B_{2g}$	- →	$A_2$	-	—	—			
$E_u$		+ ↘	$B_1$ $B_2$	+ +	995 TF 983 TF	985 TF	994		993 982	
$\nu_s POP$ + $\nu(C-C)$	$A_{1g}$	- →	$A_1$	+	687 ép	635 m		686		
	$B_{1g}$	- →	$A_1$	+	810 F	810 F	813			
$\nu_s POP$ + $\nu(C-C)$	$E_u$	+ ↘	$B_1$ $B_2$	+ +	790 F 715 F	790 F 720 F	739		752 689	

Note. TF, très forte; F, forte; m, moyenne; ép, épaulement.

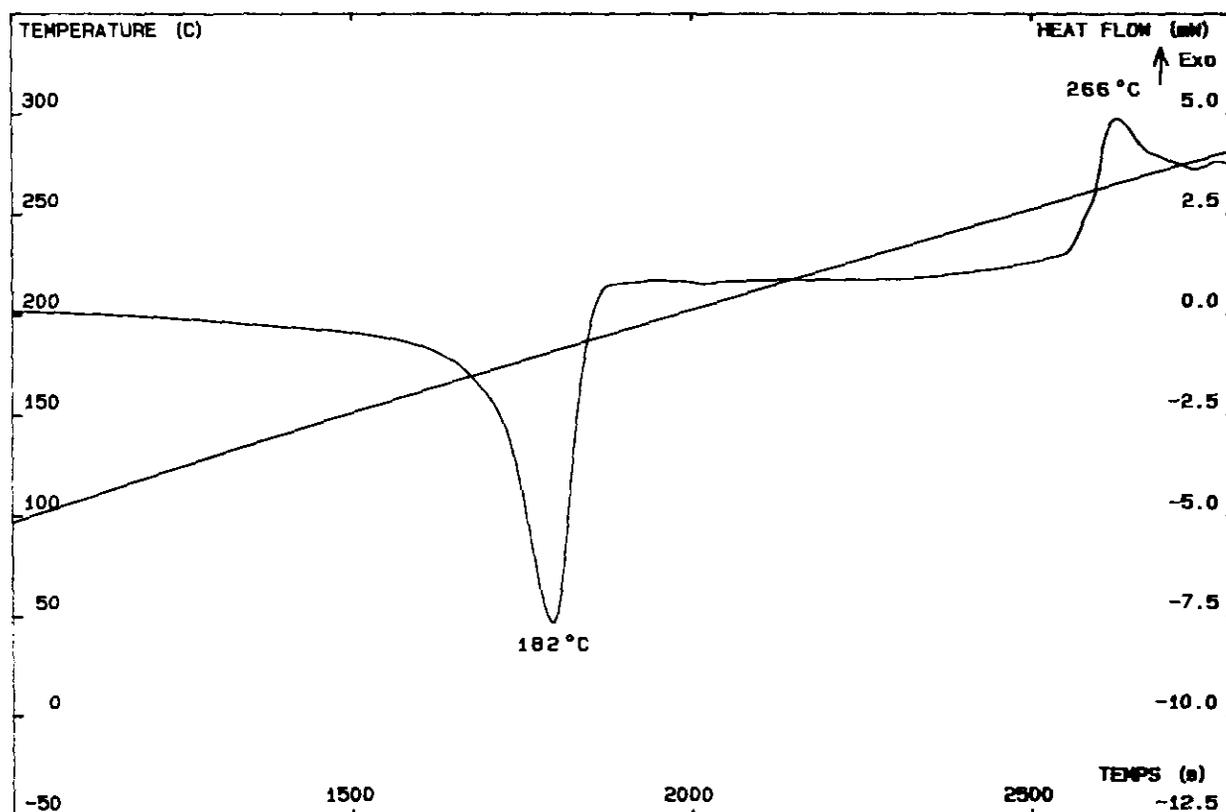


FIG. 2. Thermogramme "DSC" de  $NaLi[NH_3-(CH_2)_2-NH_3]P_4O_{12} \cdot 3H_2O$ .

**TABLEAU 2**  
Tentative d'attribution des fréquences IR extérieures au domaine des vibrations de valence de  $P_4O_{12}$  dans  $NaLi[NH_3-(CH_2)_2-NH_3]P_4O_{12} \cdot 3H_2O$

$NaLi[NH_3-(CH_2)_2-NH_3]P_4O_{12} \cdot 3H_2O$	
$\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	Attributions
3450 F	$\nu OH_2 + \nu NH_3^+$ + $\nu CH_2$
3370 F	
3180 ép	
3000 F	
2745 m	
2620 m	bandes de combinaisons et harmoniques
2595 m	
2535 ép	
2490 f	
2455 f	
2380 tf	
2330 f	
2300 f	
2115 F	$\delta OH_2 + \delta NH_3^+$ + $\delta CH_2$
1645 F	
1615 f	
1535 F	vibrations de déformations + modes externes
580 ép	
545 ép	
525 TF	
480 ép	
450 ép	
375 ép	
355 F	
320 m	
300 m	
235 F	

Note. TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ép, épaulement.

(5-10), nous permettent de proposer une tentative d'attributions des fréquences signalées dans le tableau 2.

### III.2. Calorimétrie Différentielle

L'analyse thermogravimétrique (ATG) nous a permis de déterminer trois molécules d'eau par unité formulaire qui partent en deux étapes entre 150 et 240°C (1). En revanche les courbes DSC montrent un seul pic endothermique de déshydratation dont le maximum se situe à des températures variant de 172 à 200°C lorsqu'on fait varier la vitesse de balayage de 3 à 15°C/mn. L'enthalpie moyenne de déshydratation calculée à partir des aires des différents pics relevés sur les thermogrammes obtenus avec différentes vitesses de balayage est de 42,17  $Kj \cdot mol^{-1}$ . La figure 2 représente le thermogramme du sel obtenu avec une vitesse de 6°C/mn. Outre le pic endo-

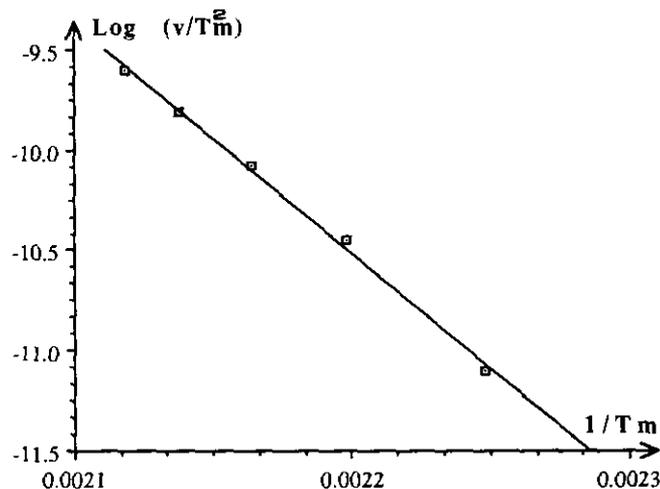


FIG. 3. Droite  $Ln[v/(T_m)^2] = f(1/T_m)$  pour  $NaLi[NH_3-(CH_2)_2-NH_3]P_4O_{12} \cdot 3H_2O$ .

thermique relatif à la déshydratation du composé, un mode large exothermique est observé à 265°C. Ce dernier correspond à la cristallisation de phosphates linéaires insolubles dans l'eau. La figure 3 représente la droite  $Ln[v/(T_m)^2] = f(T_m)$  où  $v$  est la vitesse de balayage ( $^{\circ}C/mn$ ) et  $T_m$  est la température (K) de l'échantillon au maximum du pic de déshydratation. La pente de cette droite, égale à  $-E_a/R$  (11), permet de déduire l'énergie d'activation correspondant au départ des molécules d'eau:  $E_a = 94,77 KJ \cdot mol^{-1}$ .

### III.3. RMN du Proton

Le cyclotétraphosphate de sodium-lithium éthylènediammonium trihydraté présente trois types de protons: les protons de  $CH_2$  et de  $H_2O$  formant des paires et ceux de  $NH_3$  constituant des triangles. A température ambiante, le spectre semble être constitué d'un doublet auquel se superpose une raie centrale (fig. 4a). Le spectre n'évolue pas lorsque la température est abaissée jusqu'à 173 K. Or on sait qu'un système rigide de protons conduit à un

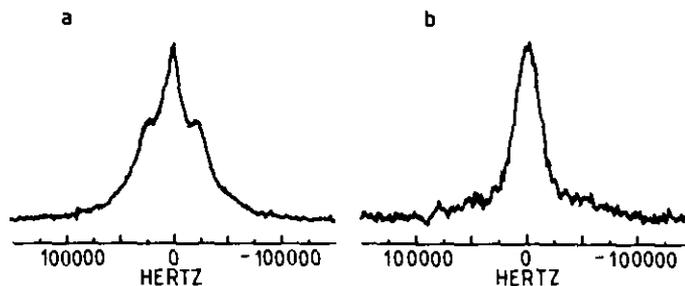


FIG. 4. Spectre de RMN  $^1H$  dans  $NaLi[NH_3-(CH_2)_2-NH_3]P_4O_{12} \cdot 3H_2O$ : (a) à 295 K, temps de répétition des séquences d'impulsion de 15 s; (b) à 173 K, temps de répétition des séquences d'impulsion de 1 s.

spectre appelé "doublet de Pake" lorsque les protons sont arrangés en paires ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2$ ) (12) et un spectre constitué d'un triplet quand ils sont disposés en triangles ( $\text{NH}_3$ ) (13). Lorsque les paires ou les triangles sont animés de mouvements de réorientation moléculaire (rotation isotrope ou autour d'un axe) les doublets ou les triplets coalescent pour constituer une raie unique relativement étroite. On se trouve alors face à une ambiguïté quant à l'analyse du spectre expérimental: Il pourrait correspondre soit à un doublet superposé à une raie de protons en mouvement, soit à un triplet dû aux groupements  $\text{NH}_3$  rigides qui masquerait la contribution des protons de  $\text{CH}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Pour trancher entre ces deux hypothèses nous avons diminué le temps de répétition des séquences d'impulsions de 15 à 1 s. La figure 4b montre que la raie centrale subsiste, alors que le doublet a pratiquement disparu. En utilisant la méthode de Pake (12) pour une paire de protons rigides, nous déterminons la distance  $\text{H}-\text{H} = 1,61 \text{ \AA}$  à partir de l'éclatement du doublet de  $47 \pm 3 \text{ kHz}$ , observé sur le spectre (cf. fig. 4a). La comparaison de cette valeur aux distances  $\text{H}-\text{H} = 1,58 \text{ \AA}$  pour  $\text{CH}_2$  et  $\text{H}-\text{H} = 1,04$  et  $1,22 \text{ \AA}$  pour les deux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  (1) indique que seul le groupement  $\text{CH}_2$  peut être considéré comme un système rigide. Nous attribuons, alors, le doublet aux protons de  $\text{CH}_2$  (rigide) dont le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  est plus long que celui des protons de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  qui seraient soumis à des mouvements de réorientation moléculaire autour d'un pseudo-axe de symétrie ( $C_3$  ou  $C_2$ ). La raie centrale, de largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2} = 29,4 \text{ kHz}$  à 173 K (cf. fig. 4b) peut être attribuée aux protons appartenant aux groupements  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  tous deux animés de mouvements rapides de réorientation. En effet, la valeur expérimentale,  $M_2 = (\Delta\nu_{1/2}/2,36)^2 \approx 155 \text{ kHz}^2$ , dénote une réduction d'un facteur voisin de 4 par rapport aux valeurs obtenues par application de la formule de Van Vleck relative au second moment  $M_2$  de la raie de résonance des protons en réseau

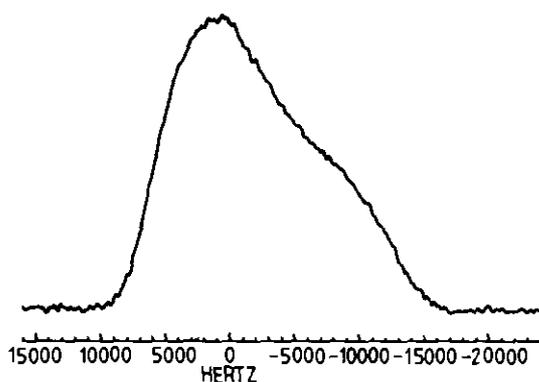


FIG. 5. Spectre RMN statique de  $^{31}\text{P}$  dans  $\text{NaLi}[(\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3)\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  à 293 K.

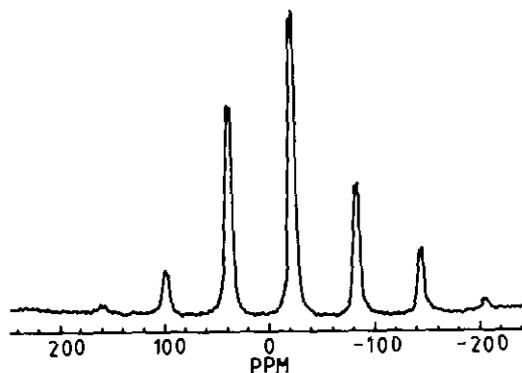


FIG. 6. Spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  en MAS (4,9 KHz) dans  $\text{NaLi}[(\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3)\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  à 293 K.

rigide. Cette réduction est due aux mouvements de réorientation (14-16). La rigidité de  $\text{CH}_2$  peut être associée à la chaîne du groupement organique où l'atome de carbone est lié à un autre atome de carbone et un atome d'azote. Les facteurs d'agitation thermique élevés des atomes H de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et les liaisons hydrogène faibles (1) plaident en faveur des mouvements de réorientation de ces groupements.

#### III.4. RMN du $^{31}\text{P}$

La figure 5 représente le spectre statique du  $^{31}\text{P}$  à la température ambiante. Il est constitué d'une bande dont la forme suggère une symétrie pseudo-axiale de l'environnement local du noyau de phosphore.

Le spectre MAS obtenu à la vitesse de rotation de 2,2 KHz, tout en conservant la forme caractéristique d'un déplacement chimique anisotrope, montre des bandes de rotation qui semblent être des doublets. En augmentant la fréquence jusqu'à 4,9 KHz, on observe clairement deux raies distinctes ayant pratiquement la même intensité et séparées de 2,82 ppm avec  $\sigma_{\text{iso}} = -21,72$  et  $-24,54$  ppm (fig. 6). Les déplacements, exprimés par rapport à la position de la raie d'une solution d'acide orthophosphorique à 85%, sont en accord avec ceux habituellement observés dans les phosphates condensés, qu'ils soient linéaires ou cycliques (17, 18). En outre, le dédoublement des raies implique la présence de deux types de phosphore, confirmant ainsi les données structurales: Les deux tétraèdres  $\text{P}(1)\text{O}_4$  et  $\text{P}(2)\text{O}_4$  sont cristallographiquement indépendants. Les indices de distorsion, déterminés par la méthode de Baur (19), des liaisons P-O dans ces tétraèdres valent respectivement 0,0420 et 0,0399 et sont en accord avec le faible éclatement des doublets.

#### III.5. RMN du $^7\text{Li}$

À température ambiante, le spectre statique de  $^7\text{Li}$  caractérise un effet quadripolaire du premier ordre pour un

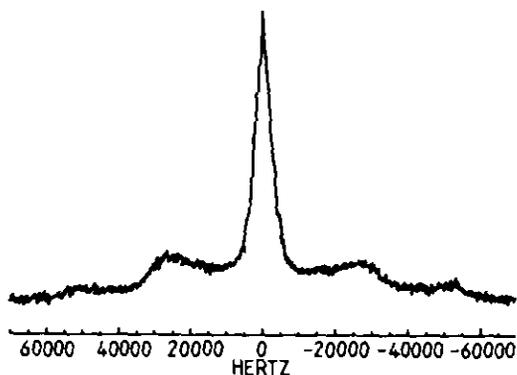


FIG. 7. Spectre RMN statique de  ${}^7\text{Li}$  dans  $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à 293 K.

échantillon polycristallin dans lequel le site du lithium est distordu (fig. 7). Le pic central n'est pas déplacé par rapport à la raie d'une solution de  $\text{LiCl}$  (1M) prise comme référence. De part et d'autre du pic central, on peut observer deux épaulements situés respectivement à  $\pm\nu_Q/2$  et  $\pm\nu_Q$ , avec:

$$\nu_Q = (1/2) \cdot e^2qQ/h.$$

Dans cette expression  $eQ$  représente le moment quadripolaire du noyau  ${}^7\text{Li}$  et  $eq$  la composante selon l'axe principal  $z$  du gradient de champ électrique vu par le noyau.

Du spectre expérimental on déduit une valeur de  $\nu_Q \approx 50$  KHz, ordre de grandeur fréquemment observé pour ce noyau (20). Le pic central présente une légère dissymétrie qui pourrait être due à l'occupation de deux sites distincts par les atomes de lithium, ce qui contredirait les résultats de l'étude par diffraction X. Afin de vérifier la validité de cette observation, nous avons utilisé la MAS avec une fréquence de rotation de 4 kHz. La figure 8 montre un spectre rétréci qui ne manifeste aucun dédou-

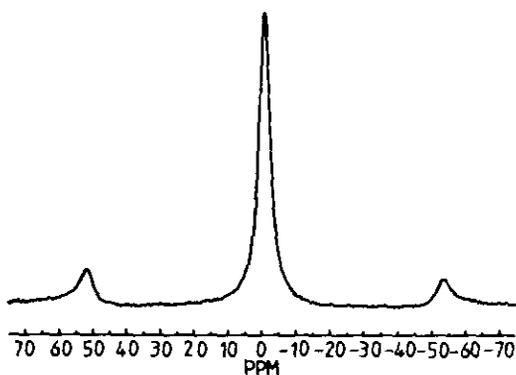


FIG. 8. Spectre RMN de  ${}^7\text{Li}$  en MAS (4 KHz) dans  $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à 293 K.

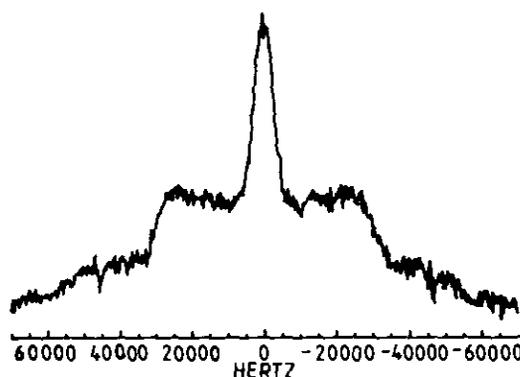


FIG. 9. Spectre RMN statique de  ${}^7\text{Li}$  dans  $\text{NaLi}[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3]\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à 193 K.

blement, conformément à ce que l'on attendait à partir des données structurales.

Le taux d'occupation du site du lithium étant de 50%, on pouvait envisager la possibilité d'une distribution aléatoire statique ou dynamique. Dans le second cas, on devrait observer une raie étroite s'élargissant par abaissement de la température. La figure 9 ne fait pas apparaître de différence notable de largeur de raie entre 293 et 193 K, ce qui nous permet de conclure à un désordre statique.

#### IV. CONCLUSION

L'analyse par la théorie des groupes permet de prévoir les représentations réduites des modes internes du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  dans sa symétrie locale. Le dénombrement, la description des vibrations et l'attribution des fréquences caractéristiques sont effectués par exploitation du spectre IR. La spectrométrie IR corrige la symétrie effective  $C_2$  (RX), du cycle  $\text{P}_4\text{O}_{12}$  associé aux cations monovalents-éthylènediammonium. Le spectres IR de ce composé s'interprète plus aisément lorsque cette symétrie est idéalisée à  $C_{2v}$ . Contrairement à l'analyse thermogravimétrique, l'analyse calorimétrique différentielle révèle un seul pic endothermique de déshydratation. L'enthalpie et l'énergie d'activation valent respectivement 42,17 et 94,77  $\text{Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'étude par RMN  ${}^1\text{H}$  du solide relative au sel triple a permis de détecter, entre l'ambiante et 173 K, des mouvements de réorientation des atomes d'hydrogène de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ces mouvements expliquent d'une part, les forces faibles des liaisons hydrogène de la structure, d'autre part les facteurs d'agitation thermique élevés des atomes d'hydrogène de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , observés lors de l'étude structurale (1). En revanche, aucune différence de comportement entre les deux molécules d'eau cristallographiquement indépendantes n'a pu être observée. La RMN du  ${}^{31}\text{P}$  en haute résolution a permis de distinguer les deux types de phosphore à déplacements chimiques

anisotropes très peu différents. La RMN du  $^7\text{Li}$  a montré que le désordre du lithium, en site tétraédrique, est du type statique.

#### REFERENCES

1. M. Bdiri et A. Jouini, *J. Solid State Chem.* **83**, 350 (1989).
2. M. Bdiri, "Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle." Faculté des Sciences de Tunis, 1991.
3. Kh. Kh. Muldagaliev, A. N. Lazarev et A. P. Mirgorodskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **10**(4), 661 (1974).
4. G. Fomakoye, R. Cahay et P. Tarte, *Spectrochimica Acta* **46A**, 1245 (1990).
5. S. Skaarup et R. W. Berg, *J. Solid State Chem.* **26**, 59 (1978).
6. Z. Iqbal, H. Arend et P. Wachter, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 1497 (1981).
7. D. Philip et G. Aruldas, *J. Solid State Chem.* **83**, 198 (1989).
8. S. Kamoun, A. Jouini et A. Daoud, *J. Solid State Chem.* **99**, 18 (1992).
9. F. Scheinmann, *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Determination of Organic Compounds*, Vol. 1, Pergamon, Elmsford, NJ, 1970.
10. N. B. Colthup, L. H. Daly et S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2nd ed., Academic Press, New York, 1975.
11. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
12. G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **16**, 327 (1948).
13. E. R. Andrew et R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **18**, 159 (1950).
14. H. S. Gutowsky, G. B. Kistiakowsky, G. E. Pake et E. M. Purcell, *J. Chem. Phys.* **17**, 972 (1949).
15. C. M. Deeley et R. E. Richards, *J. Chem. Soc.*, 3697 (1954).
16. H. S. Gutowsky et G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **18**, 162 (1950).
17. S. Prabhaker, K. J. Rao et C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 96 (1987).
18. A. R. Grimmer, *Chem. Phys. Lett.* **99**, 487 (1983).
19. W. H. Baur, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 1195 (1974).
20. G. Villeneuve, T. Rojo, C. Demazeaux et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **99**, 23 (1988).