

DEGRADATION THERMIQUE ET ETUDE VIBRATIONNELLE DE $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$)

K. Sbai^{1*}, A. Abouimrane¹, K. El Kababi¹ et S. Vilminot²

¹Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale, Faculté des Sciences Ben M'sik,
Université Hassan II-Mohammedia, B.P. 7955, Casablanca, Maroc

²Groupe des Matériaux Inorganiques, IPCMS, UMR 7504, 23 rue du Loess, 67037, Strasbourg,
France

(Reçu le 9 Mars 2001; la forme révisée le 6 Novembre 2001)

Abstract

We have studied the thermal behaviour under atmospheric pressure of isotopic tetrahydrate cyclotriphosphates $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II} = \text{Cu}, \text{Ni}$ and Co), between 25 and 1400°C, by X-ray diffraction, thermal analyses (TG and DTA) and infrared spectrometry. This study shows that the series of the compounds $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II} = \text{Cu}, \text{Ni}$ and Co) after elimination of water, in two different stages, and ammonia leads, at 400°C to cyclotetraphosphate $M_2^{II}\text{P}_4\text{O}_{12}$ crystallized and to a thermal residue with a formula $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ which undergoes under a thermal degradation by evolving water and pentoxide phosphorus. The kinetic characteristics of the dehydration and elimination of ammonia have been determined. The vibrational spectra of $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were examined and interpreted, in the domain of the valency frequencies, on the basis of the crystalline structure of its isotopic compound $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ whose cycle has the site symmetry C_1 , of our results of the calculation of the IR frequencies and the successive isotopic substitutions of the equivalent atoms (3P, 3O_i and 6O_e belonging to the $\text{P}_3\text{O}_i\text{O}_e$ ring) of the $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ cycle with high symmetry D_{3h} .

Keywords: attribution, cyclotriphosphates $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II} = \text{Cu}, \text{Ni}$ et Co), dégradation, DTA, IR, Raman, X-ray, TG

Introduction

Le présent travail se situe dans le cadre d'une recherche systématique sur l'étude des propriétés physico-chimiques de cyclotriphosphates associés à l'ammonium [1, 2]. Les cyclotriphosphates isomorphes $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II} = \text{Cu}, \text{Ni}$ et Co) [3–5] cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_{1/c}$ (C_{2h}^5) avec $Z=2$. L'originalité de ce travail réside au fait qu'aucune étude du comportement thermique sur les cyclotriphosphates associés à l'ammonium n'a été effectuée. Nous nous

* Author for correspondence: E-mail: kacemsbai@mailcity.com

proposons d'étudier le comportement thermique de ces composés, sous pression atmosphérique, par spectrométrie de vibration IR, diffraction des rayons X, analyses thermogravimétrique-thermodifférentielle couplées et d'interpréter des spectres IR et Raman de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Expérimentale

Les cyclotriphosphates $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II}=\text{Cu}, \text{Ni}$ et Co) ont été préparés par la méthode décrite par Boullé [6]. La réaction d'échange est la suivante :



Le contrôle de la pureté de ces composés, ainsi obtenu sous forme de poudre polycristalline, a été réalisé par diffractométrie des rayons X, spectrométrie IR et analyses chimiques en utilisant une microanalyse X avec une sonde de type Kevex implantée sur le microscope électronique à balayage.

Cette étude a été effectuée moyennant les techniques suivantes:

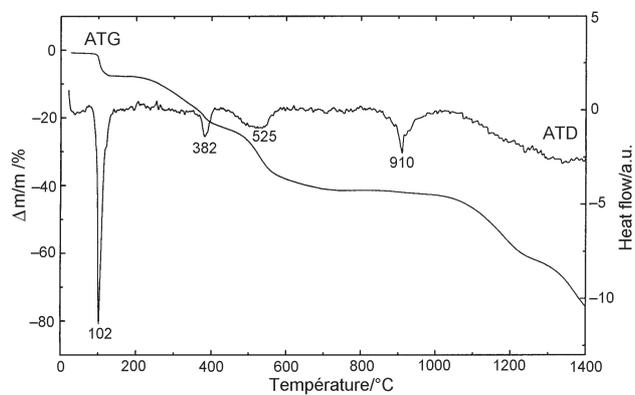
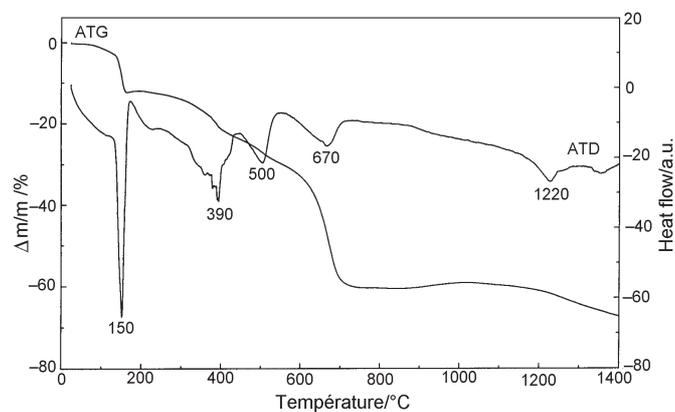
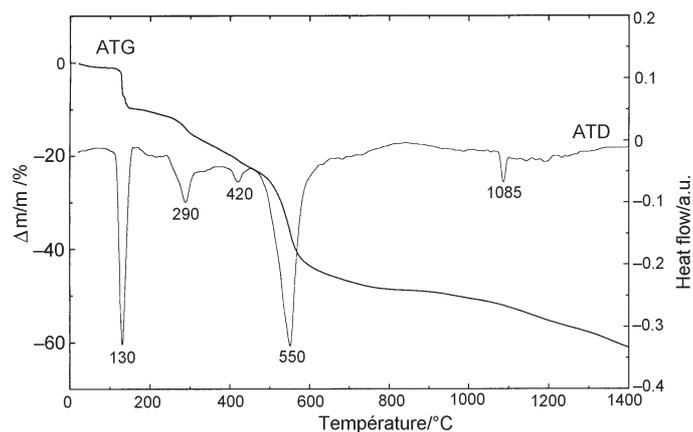
- Diffraction des rayons X qui a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre, Siemens D5000 équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$) ;
- Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG-ATD), à l'aide d'un analyseur thermique type Setaram TG-ATD 92 couplée. Les analyses ATG-ATD ont été effectuées sur des échantillons en poudre de masse de l'ordre de 20 mg, entre 25 et 1400°C, à différentes vitesses de chauffage ($v=1, 3, 6, 10$ et $15^\circ\text{C min}^{-1}$) et sous balayage d'air sec;
- Spectrométrie IR, à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 983G, par la technique des pastilles avec KBr comme dispersant dans le domaine $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$;
- Spectrométrie Raman, dans le domaine $1400\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$, à l'aide d'un Multi-canal XY-Dilor avec une détection CCD refroidis à l'azote liquide. La source est un laser ionisé. La longueur d'onde utilisée est égale à 457,9 nm.

Etude du comportement thermique

Le comportement thermique des cyclotriphosphates $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II}=\text{Cu}, \text{Ni}$ et Co) est similaire (Figures 1, 2 et 3). Nous présentons les résultats détaillés relatifs au cyclotriphosphate de cuivre ammonium.

Pour la vitesse de chauffe 1°C min^{-1} , la courbe ATG-ATD de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1) montre que la perte en masse s'effectue en quatre étapes dans le domaine de température 25–1400°C.

- La première étape s'effectue rapidement entre 80 et 136°C et correspond à la perte de deux molécules d'eau, avec un pic endothermique observé sur la courbe ATD à 102°C. La spectrométrie de vibration IR (Fig. 4) montre qu'à partir de 100°C, les bandes de l'eau diminuent d'intensité, tandis que celles attribuées à l'ammonium persistent. Ce qui confirme le départ de l'eau et non pas de l'ammoniac qui ont des masses molaires voisines.

**Fig. 1** Courbes ATG-ATD de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($v=1^\circ\text{C min}^{-1}$)**Fig. 2** Courbes ATG-ATD de $\text{Ni}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($v=1^\circ\text{C min}^{-1}$)**Fig. 3** Courbes ATG-ATD de $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($v=1^\circ\text{C min}^{-1}$)

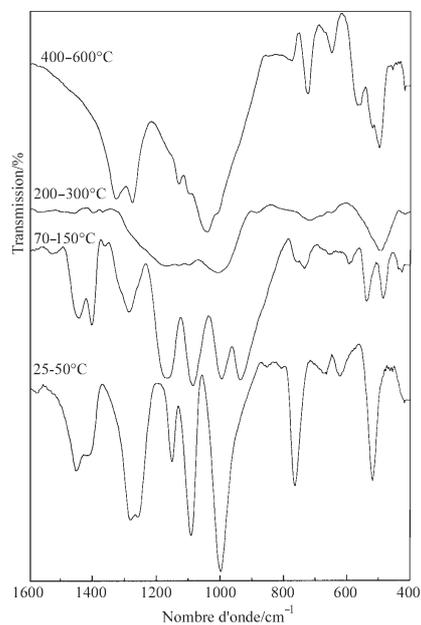


Fig. 4 Spectres IR de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ porté à différentes températures

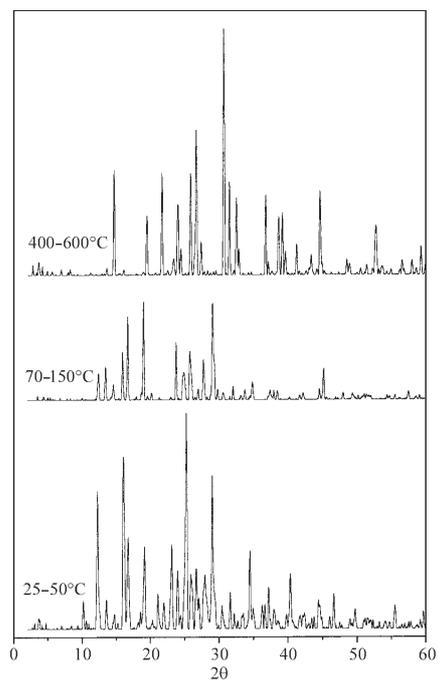
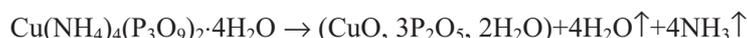
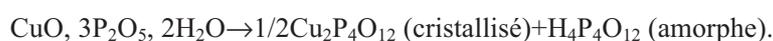


Fig. 5 Diffractogrammes des rayons X de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ porté à différentes températures

– La deuxième étape entre 136 et 400°C correspond à 13,9% de perte en masse, ce qui constitue l'équivalent de deux molécules d'eau et quatre molécules d'ammoniac, avec un pic endothermique observé sur la courbe ATD à 382°C.



– La troisième étape de perte commence à 400 et se termine à 750°C, avec un pic endothermique large observé sur la courbe ATD aux alentours de 525°C. Cette étape correspond à la perte en masse de 20,2%. La diffraction des rayons X (Fig. 5) montre que $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ chauffé entre 400 et 600°C correspond au cyclotétra-phosphate $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, comme seule phase cristallisée. La réaction chimique est la suivante:



Elle laisse prévoir la présence d'une entité chimique, amorphe aux rayons X, qui vaut l'équivalent de $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. La perte en masse enregistrée (20,2%) correspond à la décomposition de l'équivalent de la moitié de $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, formé lors de cette réaction, en libérant l'eau et le pentaoxyde de diphosphore. Aucune perte en masse n'a été signalée entre 750 et 1000°C. Le pic endothermique observé sur la courbe ATD à 910°C (Fig. 1) est attribué à la fusion de la phase cristallisée $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. En effet, lors de l'étude des propriétés physiques de $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [7], il s'est avéré que ce composé fond à 927°C.

– Le palier de masse qui s'établit lors de la troisième étape et jusqu'à 1000°C, sans que l'équivalent de la totalité des molécules $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, sous forme de H_2O et P_2O_5 , ne quitte le mélange, nous a incité à élever la température de chauffe jusqu'à 1400°C (température maximale que l'appareil permet d'atteindre). La courbe ATG-ATD (Fig. 1) montre effectivement une perte en masse entre 1000 et 1400°C de 22% correspondant à la décomposition de la moitié de $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ restante.

Cependant, il est à noter que la dernière perte s'effectue après la fusion du composé, signalé sur la courbe ATD par un pic endothermique à 910°C. Ceci met en doute l'origine de la perte massique éliminée entre 1000 et 1400°C. En effet, cette perte provient soit du dégagement issu de la décomposition de $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ liquide, soit du reste de la décomposition de $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ lors de la troisième étape. Afin de dissiper ce doute, nous avons réalisé une montée suivie d'une descente linéaire de température de 25 à 1400°C avec une vitesse de chauffe de 6°C min^{-1} (Fig. 6) pour mettre en évidence l'absence ou la présence du pic de recristallisation de $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ à 920°C après refroidissement. On note sur la Fig. 6 un pic exothermique observé à 920°C dû à la recristallisation, pendant le refroidissement, de $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. On peut donc affirmer que la perte ayant lieu entre 1000 et 1400°C provient du reste de la décomposition du résidu thermique de $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$.

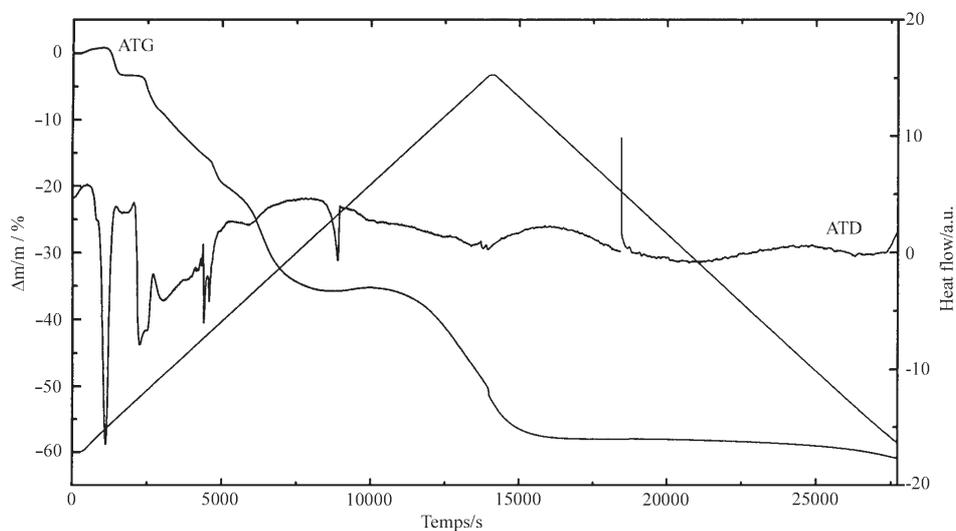


Fig. 6 Courbes ATG-ATD de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en montée et descente de température ($v=6^\circ\text{C min}^{-1}$, $P=1 \text{ atm}$)

Mesure des paramètres cinétiques

Le Tableau 1 regroupe les principales températures des sommets des pics endothermiques relatifs à la perte de l'eau ou de l'ammoniac relevées sur les courbes ATD (Fig. 7) de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffage.

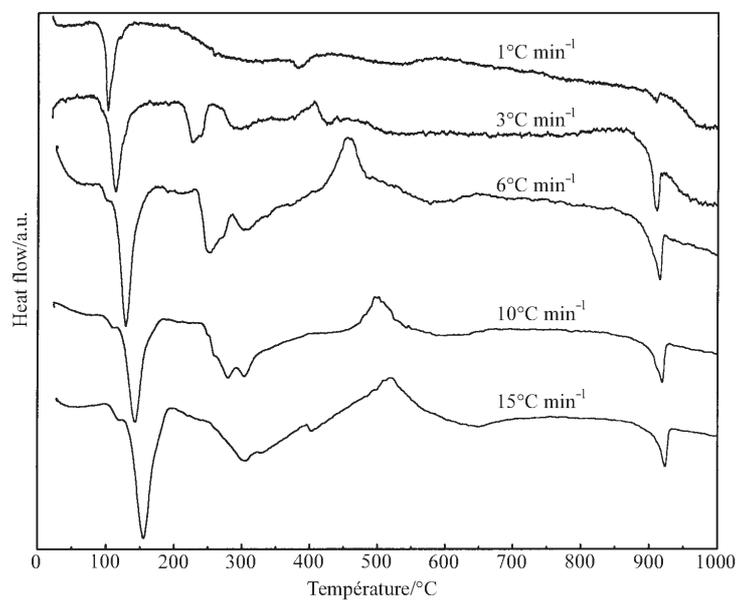


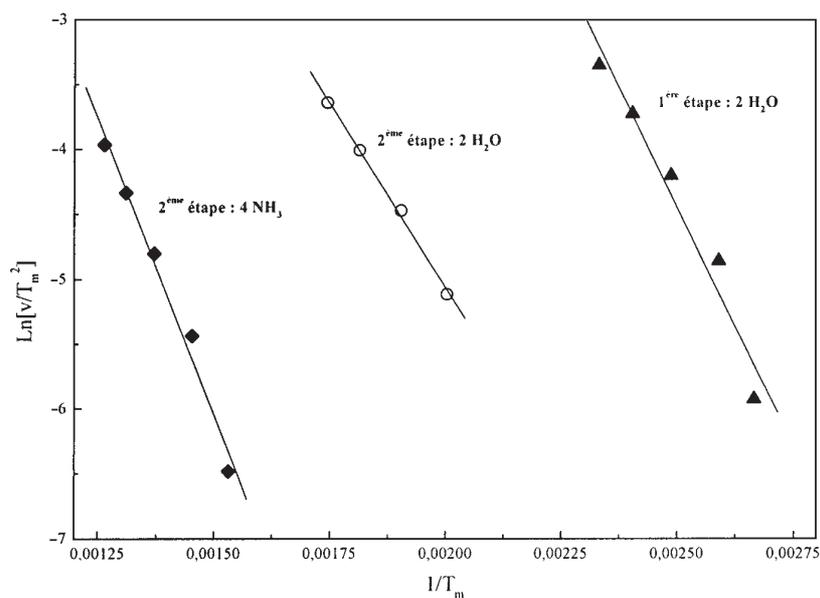
Fig. 7 Courbes ATD de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses

Tableau 1 Températures des sommets des pics endothermiques relatifs au départ de H_2O et NH_3 pour $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	Vitesse de chauffage/ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$					Nature de perte
	1	3	6	10	15	
1ère étape	102	113	129	143	156	$2\text{H}_2\text{O}$
2ème étape	–	226	252	278	300	$2\text{H}_2\text{O}$
étape	–	295	300	303	329	4NH_3

On remarque d'après la Fig. 7 un pic exothermique aux alentours de 400°C qui s'établit juste après le départ des quatre molécules d'eau et quatre molécules d'ammoniac. Il est attribué à la cristallisation du cyclotétraphosphate $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ de symétrie monoclinique ($C2/c$), mis en évidence par spectrométrie IR et par diffraction des rayons X. On note également qu'au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente les pics relatifs au départ de l'eau et l'ammoniac sont mieux séparés.

Les caractéristiques cinétiques de la déshydratation thermique de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Kissinger [8] pour les vitesses de chauffe 1, 3, 6, 10 et $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ont été déterminées à partir des courbes représentant $\ln[v/(T_m^2)] = f(1/T_m)$ (Fig. 8) où v est la vitesse de balayage ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) et T_m est la température (K) de l'échantillon au maximum du pic de déshydratation.

**Fig. 8** Droites $\ln[v/(T_m^2)] = f(1/T_m)$ pour $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Les pentes des droites de la Fig. 8, fournissent les résultats regroupés sur le Tableau 2.

Tableau 2 Energies d'activation apparentes de la déshydratation et de dégagement de NH_3 de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	A/min^{-1}	Corrélation, r^2
Départ de $2\text{H}_2\text{O}$ lors de la 1ère étape	60.83	$7.51 \cdot 10^6$	0.98
Départ de $2\text{H}_2\text{O}$ lors de la 2ème étape	46.98	$2.90 \cdot 10^3$	0.99
Départ de 4NH_3 lors de la 2ème étape	75.95	$1.94 \cdot 10^4$	0.99

Contrôle de l'avancement de la réaction et étude vibrationnelle de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Nous avons examiné, au préalable, le spectre IR de $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ cristallisant dans le système monoclinique, $Z=4$, groupe spatial $\text{P}2_1/n$ (C_{2h}^5) de structure, résolue par diffraction des rayons X, sur celle de son isotype $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ [9]. Cette démarche a été entreprise en vue de faire la distinction entre le dégagement de l'eau et/ou l'ammoniac susceptibles de se produire lors du chauffage de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En effet, les analyses ATG-ATD couplées ne permettent pas, à priori, une attribution de la perte en masse enregistrée étant donné que les masses molaires de l'eau et de l'ammoniac sont voisines. Dans $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ l'ion NH_4^+ possède la symétrie de site C_1 . Le spectre IR de ce sel anhydre montre les fréquences 3127 et 3030 cm^{-1} , (1662 et 1613 cm^{-1}) et (1460 , 1402 cm^{-1}) qui sont respectivement d'origine ν_3 , $\nu_{\text{as}}\text{N-H}$ (3145 cm^{-1}) de mode T_2 , ν_1 , $\nu_s \text{N-H}$ (3040 cm^{-1}) de mode A_1 , $\nu_2 \delta \text{HNH}$ (1680 cm^{-1}) de mode E et $\nu_4 \delta \text{HNH}$ (1400 cm^{-1}) de mode T_2 , de la symétrie T_d de NH_4^+ dans le cristal de NH_4Cl [10]. Les doublets de fréquences à (1460 , 1402 cm^{-1}) et (1662 , 1613 cm^{-1}), dans le spectre IR de $(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$, sont dus à la levée de dégénérescences des modes respectivement triplement et doublement (T_2 et E) dégénérés de la symétrie T_d par effet de site C_1 . La théorie des groupes prévoit, au moins, une bande observable en IR et en Raman dans le domaine $1400\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$, pour toutes les symétries de site possibles de l'ion NH_4^+ engagé dans une matrice solide. Ce domaine des fréquences est, à la fois, distinct du domaine des vibrations de l'eau et celui des vibrations de valence, $1350\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$, du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$. De ce fait, l'apparition des fréquences IR entre $1400\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ a été utilisée comme témoin de la présence d'ions NH_4^+ engagés dans les composés étudiés $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II}=\text{Cu}, \text{Ni}$ et Co), soumis à l'effet de la température, permettant ainsi le contrôle de l'avancement de la réaction.

La structure cristalline de la série isomorphe $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été résolue, par diffraction des rayons X, sur celle de $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4]. Cette structure est décrite dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/c$ (C_{2h}^5), $Z=2$, avec une maille renfermant 4 cycles de symétrie de site C_1 . Les spectres vibrationnels de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été examinés, dans le domaine des vibrations de valence des cycles, $1350\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$, sur la base de la structure cristalline de son isotype $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de nos résultats de calcul, par la méthode MNDO (modified neglect of differential overlap) [11], des fréquences IR normales et des substitutions

Tableau 3 Attribution des fréquences (cm^{-1}) de valence du cycle P_3O_9 de symétrie de site C_1 dans $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Groupe moléculaire D_{3h}			Effet isotopique $\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$			Groupe de site C_1			Mouvement
$\nu_{\text{cal}}/\text{cm}^{-1}$	I/I_{max}	Mode (IR, Ra)	$^{16}\text{O}_i-^{18}\text{O}_i$	$^{31}\text{P}-^{33}\text{P}$	$^{16}\text{O}_e-^{18}\text{O}_e$	Mode (IR, Ra)	IR	Ra	
1287.75	55.3	$\text{A}_2''(+,-)$	0.23	18.71	38.80	$\text{A}(+,+)$	–	1292	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$
1271.80	0.00	$\text{E}''(-,+)$	0.03	17.97	38.78	$\text{A}(+,+)$	1272	–	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$
1271.79	0.00		0.03	17.98	38.78	$\text{A}(+,+)$	–	1258	
1168.89	0.00	$\text{A}_1'(-,+)$	0.10	12.87	41.33	$\text{A}(+,+)$	1151	1154	$\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$
1108.24	5.85	$\text{E}'(+,+)$	9.82	6.24	45.49	$\text{A}(+,+)$	1092	1103	
1108.21	5.85		9.82	6.24	45.49	$\text{A}(+,+)$	–	1183	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$
1225.00	100	$\text{E}'(+,+)$	45.95	9.61	1.02	$\text{A}(+,+)$	–	1183	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$
1224.94	100		45.95	9.71	1.02	$\text{A}(+,+)$	–	1183	
1059.25	0.00	$\text{A}_2'(-,-)$	48.22	6.28	0.24	$\text{A}(+,+)$	997	1066 923?	
780.69	18.35	$\text{E}'(+,+)$	12.10	15.32	4.53	$\text{A}(+,+)$	756	776	$\nu_{\text{s}}\text{POP}$
780.68	18.35		12.11	15.32	4.54	$\text{A}(+,+)$	–	–	
670.86	0.00	$\text{A}_1'(-,+)$	11.43	7.76	10.67	$\text{A}(+,+)$	665	666	

$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$: différence entre la valeur d'une fréquence avant et après substitution isotopique
 + : actif, - : inactif

isotopiques successives des trois atomes équivalents (3P, 3Oi et 6Oe du cycle $\text{P}_3\text{O}_{13}\text{O}_6$) du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de plus haute symétrie D_{3h} [12–14].

Le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ isolé de symétrie D_{3h} sa représentation réduite des modes internes est selon [15, 16]:

$$\Gamma_{\text{int}} = 4A'_1(-, \text{Ra}) + 2A'_2(-, -) + A''_1(-, -) + 3A''_2(\text{IR}, -) + 6E'(\text{IR}, \text{Ra}) + 4E''(-, \text{Ra})$$

Il est constitué, théoriquement, de trois groupements PO_2 extérieurs et du cycle P_3O_{13} . La théorie des groupes conduit, pour les vibrations de valence (les seules que nous considérons ici), à

$$\Gamma_{\text{PO}_2} = A'_1(-, \text{Ra}) + A''_2(\text{IR}, -) + E'(\text{IR}, \text{Ra}) + E''(-, \text{Ra}) \text{ et}$$

$$\Gamma_{\text{P}_3\text{O}_3} = A'_1(-, \text{Ra}) + A'_2(-, -) + 2E'(\text{IR}, \text{Ra}).$$

Elle prévoit, six vibrations de valence pour les groupements PO_2 , six vibrations de valence pour le cycle P_3O_{13} et 18 vibrations de déformation, pour le cycle P_3O_9 .

$$\Gamma_{\text{def.}} = 2A'_1(-, \text{Ra}) + A'_2(-, -) + A''_1(-, -) + 2A''_2(\text{IR}, -) + 3E'(\text{IR}, \text{Ra}) + 3E''(-, \text{Ra}).$$

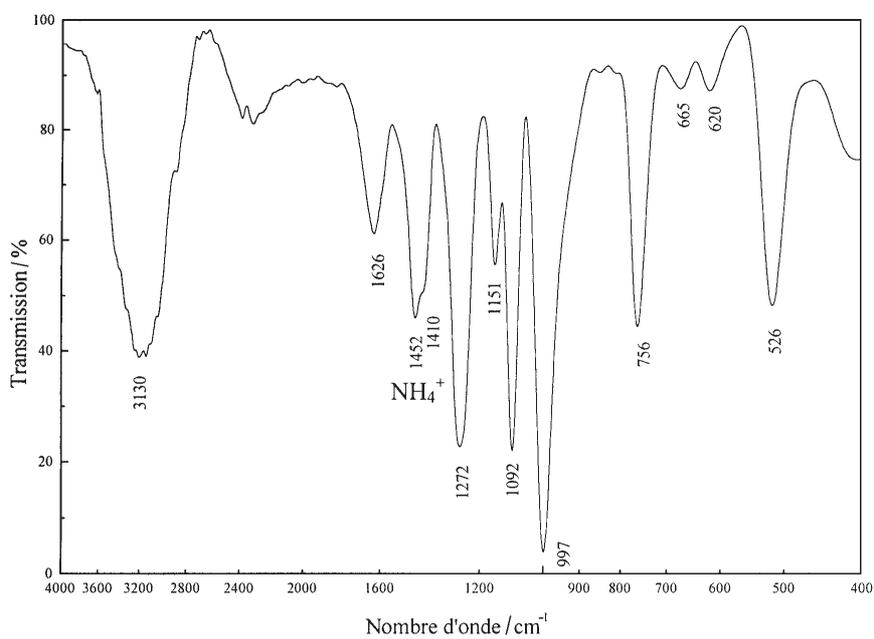
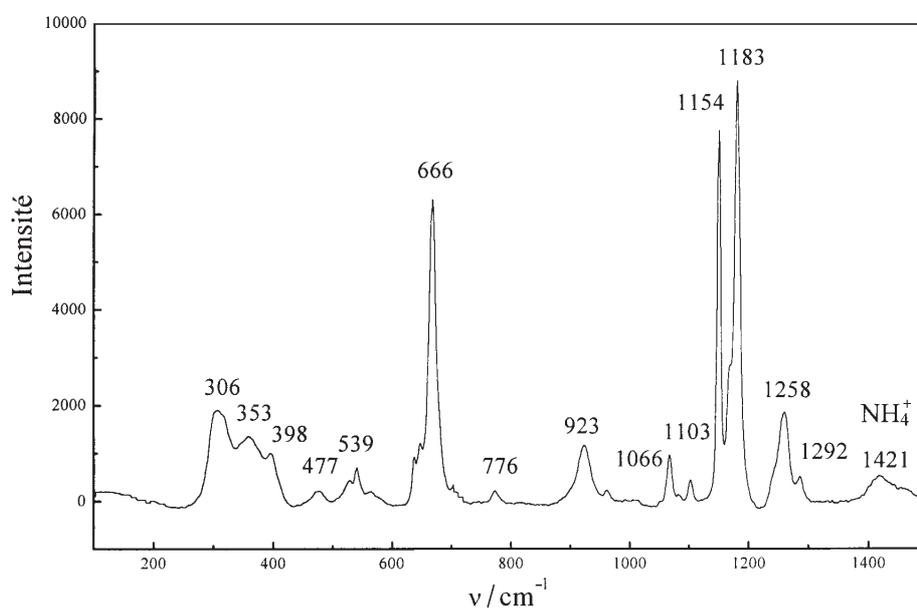
Les trente fréquences fondamentales du cycle, D_{3h} , ont été calculées et leur attribution a été faite à l'aide des substitutions isotopiques successives, $^{16}\text{O}_i$ – $^{18}\text{O}_i$, ^{31}P – ^{33}P , $^{16}\text{O}_e$ – $^{18}\text{O}_e$ (Tableau 3). Ceci a permis une attribution des trente fréquences fondamentales du cycle D_{3h} , sur des bases théoriques valables dont 12 fréquences de vibration de valence (Tableau 3) et 18 fréquences de vibration de déformation. La corrélation groupe D_{3h} groupe de site C_1 montre que 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'' , se transforment en deux modes A actifs en IR et en Raman. Lors du passage du cycle isolé, de symétrie C_1 , à la maille cristalline de $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de groupe facteur C_{2h} , chaque mode A du groupe de site (C_1) se transforme en

$$A_u(\text{IR}, -) + B_u(\text{IR}, -) + A_g(-, \text{Ra}) + B_g(-, \text{Ra}).$$

Au niveau de la maille cristalline on doit s'attendre à 24 fréquences de valence et autant en Raman sans aucune coïncidence IR/Raman dans le groupe facteur centrosymétrique C_{2h} .

Le spectre IR (Fig. 9) de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans le domaine 4000–3000 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence OH et d'allongement symétrique N–H, montre une bande, de forte intensité, qui est large à 3130 cm^{-1} . Il montre deux bandes, à 2388 et 2365 cm^{-1} , qui sont dues aux liaisons hydrogène conformément à la structure du sel [4]. Dans le domaine, 1700–1600 cm^{-1} , caractéristique des bandes de déformation de l'eau et éventuellement de déformation de l'ion NH_4^+ une bande de moyenne intensité est observée sur le spectre IR à 1626 cm^{-1} . Dans le domaine, 1500–1400 cm^{-1} , propre aux bandes de déformation, d'après ce qui précède, de l'ion NH_4^+ , le spectre IR montre une bande d'intensité moyenne à 1452 cm^{-1} et un épaulement à 1410 cm^{-1} et le spectre Raman montre une bande large de faible intensité à 1421 cm^{-1} .

Les spectres expérimentaux IR (Fig. 9) et Raman (Fig. 10) montrent dans le domaine, 1350–640 cm^{-1} , respectivement six (1272, 1151, 1092, 997, 756 et

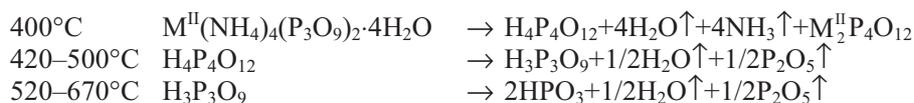
**Fig. 9** Spectre IR de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **Fig. 10** Spectre Raman de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

665 cm^{-1}) et neuf bandes (1292, 1258, 1183, 1154, 1103, 1066, 923, 776 et 666 cm^{-1}) ; soit un nombre inférieur à celui, douze, prévu pour un cycle isolé de symétrie C_1 . D'autre part, on note que les fréquences issues des modes A_1' totalement symétriques, des vibrations $\nu_s\text{PO}_2$ et $\nu_s\text{POP}$, de la symétrie D_{3h} calculées à 1169 et 671 cm^{-1} sont observées, à la fois, en IR et Raman. Ces deux bandes sont prévues les plus intenses en Raman et leur apparition dans un spectra IR d'un cyclotriphosphate est caractéristique d'une symétrie du cycle plus basse que C_{3h} [13–15]. Les coïncidences, IR/Raman de fréquences fondamentales observées excluent le groupe de facteur C_{2h} . Les couplages vibrationnels ne sont donc pas effectifs, les quatre cycles de la maille, les huit molécules d'eau ne perturbent pas les spectres expérimentaux et la symétrie de site C_1 du cycle est suffisante pour leur interprétation. Les fréquences calculées pour la symétrie D_{3h} sont voisines de celle observées, (Figs 8 et 9), et permettent une attribution des fréquences de valence du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ supposé isolé, de symétrie de site C_1 (Tableau 3). Les douze vibrations attendues sont de modes A dont six sont, les plus sensibles à l'effet de substitution isotopique $^{16}\text{Oe}-^{18}\text{Oe}$, dues aux mouvements $\nu_{as}\text{PO}_2$ et $\nu_s\text{PO}_2$ des groupements extérieurs du cycle et six, les plus sensibles à l'effet de substitution isotopique $^{16}\text{Oi}-^{18}\text{Oi}$, dues aux mouvements $\nu_{as}\text{POP}$ et $\nu_s\text{POP}$ des atomes du cycle P_3O_{13} . Le Tableau 3 donne l'attribution des fréquences de valence du cycle isolé de symétrie de site C_1 du sel étudié. Il reste à examiner le domaine des fréquences de déformation du cycle. Les fréquences observées en IR et en Raman respectivement à 526 et 539 cm^{-1} sont attribuables à la vibration $\delta_s\text{POP}$. Les fréquences Raman à 477, 398 et 306 cm^{-1} sont respectivement dues aux mouvements $\delta_{as}\text{PO}_2$, calculée à 437 cm^{-1} , $\gamma_w\text{PO}_2$, calculée à 420 cm^{-1} et $\delta_s\text{PO}_2$, calculée à 302 cm^{-1} pour la symétrie D_{3h} [12–14].

Discussion

Les trois composés isomorphes $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II}=\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ et Co^{2+}) ont le même comportement thermique, sous pression atmosphérique. Ils obéissent au même schéma de la déshydratation et de la calcination et conduisent aux mêmes phases homologues et isotypes. Par montées linéaires de température, il y a d'abord élimination de deux molécules d'eau, par unité formulaire, qui s'accompagne d'un pic endothermique à la température de 102, 130 et 150°C, respectivement pour Cu^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} et puis départ des deux molécules d'eau restantes et quatre molécules de NH_3 qui quittent le solide à des températures comprises entre 290 et 390°C. A 400°C, les 3 composés conduisent au cyclotétraphosphate $M_2^{II}\text{P}_4\text{O}_{12}$ bien cristallisé à cycle de symétrie S_4 , mis en évidence par diffraction des rayons X et spectrométrie IR [17, 18], et un phosphate acide amorphe mis en évidence, seulement, par ATG qui est probablement $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ alors que les cyclotétraphosphates de cation M^{II} restent stables jusqu'à la température de fusion qui est à une température d'autant plus élevée que le rayon du cation M^{II} est petit, 910, 1085, 1220°C respectivement pour Cu, Co et Ni. Pour les trois composés la phase acide résiduelle, à côté du cyclotétraphosphate $M_2^{II}\text{P}_4\text{O}_{12}$, se décompose à une température d'autant plus faible que le rayon du cation M^{II} est fort.

En effet, on observe sur les courbes ATD des trois composés un pic endothermique intense, qui correspond à une libération d'eau et de P_2O_5 . Ce pic ATD apparaît à 523, 550, et 670°C respectivement pour $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Entre 400 et 800°C, et pour tous les composés, il y a une perte de gaz équivalente à la moitié de la phase résiduelle. Mais les courbes ATD indiquent un autre pic ATD de faible intensité, entre 420 et 500°C, qui suggère que l'entité acide résiduelle $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ subit une première décomposition avant la seconde très intense qui serait dû à l'entité plutôt $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Dans ce cas :



Conclusions

Nous avons préparé les cyclotriphosphates tétrahydratés isotypes, $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M^{II}=\text{Cu}, \text{Ni}$ et Co) et étudié leur comportement thermique par spectrométrie de vibration IR, diffraction des rayons X, ATG-DTG et ATD. Les trois composés ont le même comportement thermique, sous pression atmosphérique, ils obéissent aux mêmes schéma de la déshydratation et de la diammoniation et conduisent aux mêmes phases homologues et isotypes. L'étude cinétique, en régime non isotherme, a montré qu'il y a d'abord élimination de deux molécules d'eau, par unité formulaire, puis départ de deux molécules d'eau restantes et ensuite 4 molécules de NH_3 conduisant à 400°C au cyclotétraphosphate $M^{II}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ cristallisé à cycle de symétrie S_4 , et un phosphate acide, comme résidu thermique, $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$. Un mécanisme de déshydratation de ce dernier a été proposé. Les caractéristique thermodynamiques de l'eau et de l'ammoniac ont été déterminées et les paramètres cinétiques ont été mesurés. La spectrométrie de vibration a été utilisée, avec succès, pour le contrôle de l'avancement de la réaction, sous l'effet thermique des sels étudiés, par l'identification entre les gaz dégagés, H_2O et NH_3 . Les spectres vibrationnels, IR et Raman, ont été enregistrés et interprétés dans le domaine des vibrations de valence du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ sur la base de la structure cristalline de son isotype $M^{II}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de nos résultats de calcul des fréquences fondamentales et des substitutions isotopiques des trois atomes équivalents du cycle (3P, 3Oi et 6Oe du cycle $\text{P}_3\text{O}_{13}\text{O}_{e6}$) du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de plus haute symétrie D_{3h} .

Références

- 1 S. Belaouad, K. Sbai and A. Jouini, *Solid State Sci.*, 2 (2000) 655.
- 2 S. Belaouad, K. Sbai, A. Kenz and M. Pierrot, *Mater. Res. Innov.*, 3 (2000) 352.
- 3 A. Durif and M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Cryst.*, C43 (1987) 819.
- 4 M. S. Belkhiria, M. Ben Amara et M. Dabbabi, *Acta Cryst.*, C43 (1987) 609.
- 5 A. Jouini et M. Dabbabi, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, Vol. II (1987) 29.

- 6 A. Boullé, C. R. Acad. Sci., 206 (0941) 517.
- 7 M. Laügt, J. C. Guitel, I. Tordjman and G. Bassi, Acta Crystallogr., B28 (1972) 201.
- 8 H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29 (1957) 1702.
- 9 M. Bagieu-Beucher, I. Tordjman, A. Durif and J. C. Guitel, Acta Crystallogr., B32 (1976) 1427.
- 10 Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 2 Teil, (1951).
- 11 M. J. S. Dewar and W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 4899.
- 12 K. Sbai, A. Abouimrane, A. Lahmidi, K. El Kababi, M. Hliwa and S. Vilminot, Ann. Chim. Sci. Mater., 25 (1999) S139.
- 13 A. Abouimrane, Thèse de doctorat, Casablanca, Maroc 2000.
- 14 K. Sbai, A. Atibi, A. Abouimrane, M. Hliwa and A. Lahmidi, Phosphor, Sulfur and Silicon and the Related elements (à paraître).
- 15 K. Sbai, Thèse d'Etat, Dijon 1984.
- 16 P. Tarte, A. Rulmont, K. Sbai and M. H. Simonot-Grange, Spectrochim. Acta, 43A (1987) 337.
- 17 K. El Kababi, K. Sbai and S. Vilminot, C. R. Acad. Sci. Paris, série IIc., (2000) 693.
- 18 F. Gado, R. Cahay and P. Tarte, Spectrochim. Acta, 46A (1990) 1245.