

DECOMPOSITION THERMIQUE ET ETUDE VIBRATIONNELLE DE $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

K. Sbai^{1*}, *A. Atibi*¹, *A. Charaf*¹, *M. Radid*¹ et *A. Jouini*²

¹Laboratoire de Recherches de Chimie-Physique Générale, Faculté des Sciences Ben M'Sik, B.P. 7955, Casablanca, Maroc

²Laboratoire de l'Etat Solide, Faculté des Sciences et Techniques, 5000, Route de Kairouan, Monastir, Tunisie

(Reçu le 22 Décembre, 2001; article révisée le 12 Mai, 2002)

Abstract

We have studied the dehydration and the calcination under atmospheric pressure of cyclotriphosphate tetrahydrate of nickel and sodium, $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, between 25 and 700°C by thermal analyses (TG, DTA) infrared spectrometry and X-ray diffraction. This study allows us the identification and the crystallographic characterization of a new phase, $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$, obtained between 350 and 450°C. $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$ crystallizes in the triclinic system, $P_{\bar{1}}$, with the following unit cell parameters $a=6.157(3)$ Å, $b=6.820(6)$ Å, $c=10.918(6)$ Å, $\alpha=80.21(5)^\circ$, $\beta=97.80(9)^\circ$, $\gamma=113.49(3)^\circ$, $V=409.8$ Å³, $Z=1$, $M(19)=25$ and $F(19)=48$ (0.0095; 42). The calcination of $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$, between 500 and 600°C, leads to a mixture of long-chain polyphosphates $\text{NiNa}(\text{PO}_3)_3$ and NaPO_3 . The kinetic characteristics of the dehydration of $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were determined and discussed. The vibrational spectrum of the title compound, $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 D_{3h} symmetry.

Keywords: decomposition, IR, nickel sodium cyclotriphosphate, thermal behaviour, X-ray diffraction

Introduction

A notre connaissance, le cyclotriphosphate mixte de nickel et de sodium hexahydraté, $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, n'a fait l'objet d'aucune étude physico-chimique antérieure à l'exception de sa caractérisation cristallographique [1, 2]. Il a été obtenu par mélange, dans les proportions stœchiométriques, d'une solution de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ et d'une solution de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système triclinique, $Z=1$, avec les paramètres de maille : $a=9.186(2)$ Å, $b=8.020(2)$ Å, $c=6.838(1)$ Å, $\alpha=89.17(1)^\circ$, $\beta=102.89(1)^\circ$, $\gamma=98.03(1)^\circ$ et son groupe d'espace est $P_{\bar{1}}$. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des propriétés physico-chimiques des cyclotriphos-

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

phates hydratés $M^II M^I_4(P_3O_9)_2 \cdot xH_2O$ ($M^II = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ et $M^I = Na^+, K^+, Rb^+$ et Cs^+) [3–7]. Il porte sur la caractérisation physico-chimique et l'étude des comportements thermique et vibrationnel de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$.

Techniques expérimentales

La méthode de préparation de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ est la même que celle décrite par Jouini et Dabbabi [1, 2]. Le contrôle de la pureté du composé, ainsi obtenu sous forme de poudre polycristalline, a été réalisé par analyses chimiques des éléments (Ni, Na et P), pertes au feu à 500°C et diffractométrie des rayons X. Ces analyses ont été réalisées par microanalyse X avec une sonde de type Kevex implantée sur le microscope électronique à balayage. Elles ont conduit aux valeurs expérimentales des rapports P/Ni, P/Na et Na/Ni respectivement de 5.90, 1.5 et 3.98. Ces rapports sont théoriquement de 6, 1.5 et 4. Les pertes au feu réalisées, entre 400 et 550°C, confirment le degré d'hydratation 6. Nos préparations ont toutes conduit au composé pur et bien cristallisé de même diagramme de poudre que celui donné par Jouini et Dabbabi [1].

Les cristaux de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ ont été étudiés par :

- spectrométrie IR, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 983G, par la technique des pastilles avec KBr comme dispersant, dans le domaine 4000–400 cm^{-1} ;
- spectrométrie Raman à l'aide d'un double monochromateur Coderg PHO. La puissance de la source utilisée (laser Ar^+) est de 100 mW sur la raie 5145 Å;
- diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1.5418$ Å), et ceci pour tous les composés examinés;
- analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (TG-ATD), à l'aide d'un analyseur thermique type Setaram TG-ATD 92 couplées. Les analyses TG-ATD ont été effectuées sur des échantillons en poudre de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ de masse de l'ordre de 20 mg, entre 25 et 700°C, à différentes vitesses de chauffe ($v=1, 3, 6, 10$ et $15^\circ C \text{ min}^{-1}$) et sous balayage d'air sec.

Résultats

Stabilité

Le cyclotriphosphate hexahydraté de nickel-tétrasodium est stable dans les conditions ambiantes du laboratoire. On a suivi, par IR et diffraction des rayons X, son évolution périodiquement pendant un an aucune évolution n'a été constatée. Il est également stable entre 25 et 100°C (figures 1a et 2a).

Caractérisation par spectrométrie de vibration IR

Le spectre IR de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ (figure 2a) présente :

– dans le domaine, $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des bandes de valence O–H, deux bandes intenses l’une à 3512 cm^{-1} et l’autre à 3225 cm^{-1} ;

– dans le domaine, $1700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des bandes de déformation de H_2O , une bande à 1664 cm^{-1} et un épaulement à 1700 cm^{-1} ; La présence de la bande à 3225 cm^{-1} suggère l’existence de liaison hydrogène. En effet, la structure cristalline de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2] montre que les molécules d’eau, de trois types sont toutes liées au nickel, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, dont 1/3 est lié au nickel et au sodium. Dans cette structure la distance oxygène–oxygène entre les molécules d’eau, comprise entre 2.83 et 3 Å, est favorable à l’établissement de liaison hydrogène [8].

– dans le domaine, $1400\text{--}640\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des bandes de valence du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ et éventuellement de l’interaction eau-cycle et des librations de l’eau, 7 bandes. Les quatre bandes intenses sous forme de doublets, (1279, 1245), (1103, 1084), (1018, 972) et (771, 750) caractérisent la structure cyclique d’un phosphate et les deux bandes fines d’intensité moyenne à 1155 cm^{-1} et à 685 cm^{-1} caractérisent toute symétrie du cycle plus basse que C_{3h} [9, 10]. En effet, d’après la diffraction des rayons X, le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ dans $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est sans symétrie propre.

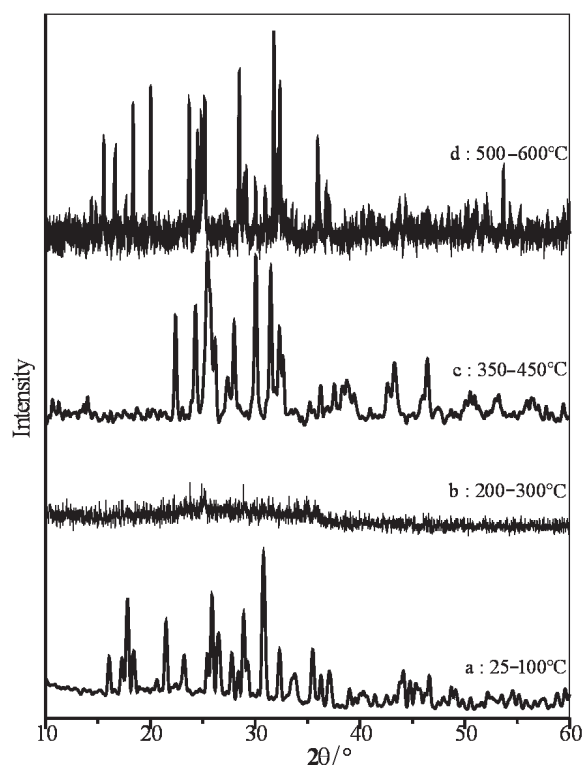


Fig. 1 Diffractogrammes des rayons X de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ chauffé 36 h à différentes températures : a – $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b – phase amorphe; c – $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$ et d – mélange $\text{NiNa}(\text{PO}_3)_3\text{--NaPO}_3$

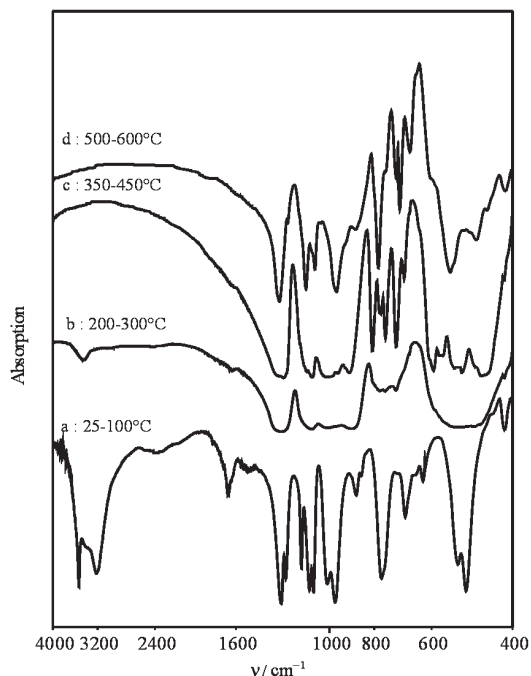


Fig. 2 Spectres IR de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ chauffé 36 h à différentes températures : a – $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b – phase amorphe; c – $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$ et d – mélange $\text{NiNa}(\text{PO}_3)_3$ – NaPO_3

Etude du comportement thermique

Deux conditions ont été retenues pour l'étude de la déshydratation thermique, entre 25 et 700°C, de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sous pression atmosphérique. Ce sont le chauffage par montée linéaire de température et le recuit par paliers successifs de température.

Etude par montée linéaire de température

Tous les courbes TG, réalisés à différentes vitesses de chauffe (figure 3) sont de même allure. Ils présentent tous une seule étape de perte de masse qui correspond à six molécules d'eau par unité formulaire. Pour toutes les courbes les températures du début et de la fin de la déshydratation sont d'autant plus faibles que la vitesse de chauffe est faible. Pour la vitesse de chauffe $10^\circ\text{C min}^{-1}$, la courbe TG-ATD (figure 4) présente une seule étape de perte massique qui commence à 148°C et se termine à 450°C avec un maximum de vitesse de déshydratation vers 200°C. Cette étape correspond à une perte en masse de 14.7% de la masse de l'hydrate soit l'équivalent de 6 molécules d'eau par unité formulaire.

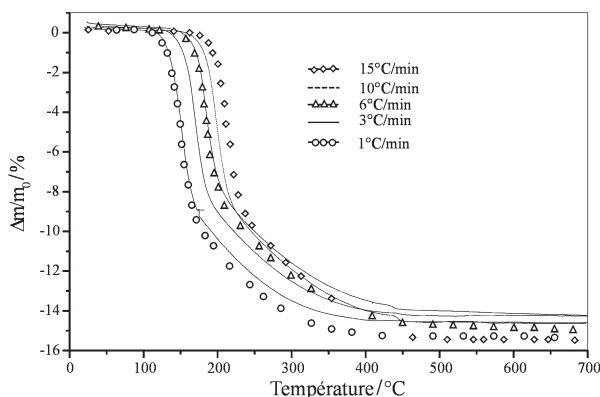


Fig. 3 Courbes TG de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe ($v=1, 3, 6, 10$ et $15^\circ\text{C min}^{-1}$)

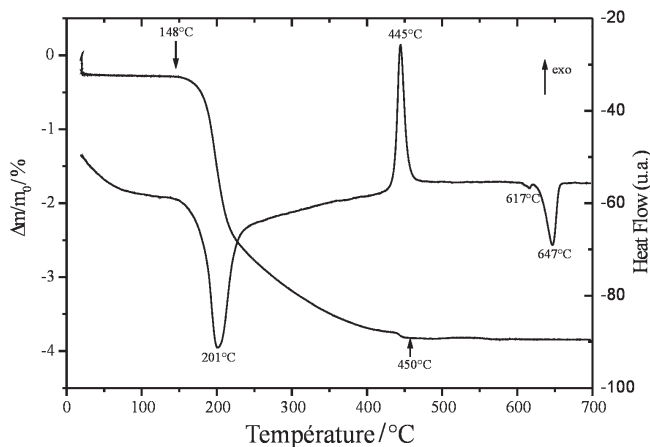


Fig. 4 Courbes ATG-ATD de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par montée linéaire de température ($v=10^\circ\text{C min}^{-1}$)

Les courbes ATD réalisés à différentes vitesses de chauffe (figure 5) et de façon couplées avec les analyses TG (figure 4) sont similaires entre 25 et 600°C. Ils présentent tous un pic endothermique dû à la déshydratation, dont la température au sommet apparaît à une valeur d'autant plus faible que la vitesse de chauffe est faible, et un pic exothermique qui apparaît entre 440 et 451°C, après la fin de la déshydratation. Ce pic est attribué, sur la base des résultats de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie de vibration IR, à la cristallisation d'une phase nouvelle, $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$, que nous avons caractérisée cristallographiquement.

$\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, porté à des températures comprises entre 500 et 600°C, conduit d'après les résultats de la diffraction des rayons X, au mélange de polyphosphates à chaînes infinies $\text{NiNa}(\text{PO}_3)_3$ [11] et NaPO_3 [12] qui sont de symétrie orthorhombique. Sur la base de ces résultats et de ceux du diagramme

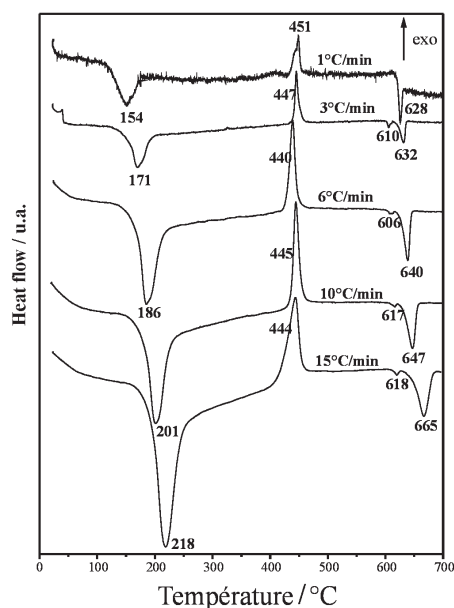


Fig. 5 Courbes ATD de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe ($\nu=1, 3, 6, 10$ et $15^\circ\text{C min}^{-1}$)

d'équilibre du système $\text{NaPO}_3\text{-Ni}(\text{PO}_3)_2$ [13] on peut expliquer les deux pics endothermiques, observés entre 600 et 700°C , des courbes ATD réalisés à des vitesses plus fortes que $\nu=1^\circ\text{C min}^{-1}$. Le premier pic endothermique de faible intensité, observé à 617°C , (figures 4 et 5) correspond à la température du palier eutectique ($\text{NaPO}_3\text{-NiNa}(\text{PO}_3)_3$) et le second pic endothermique intense correspond à la température du liquidus (fusion de $\text{NiNa}(\text{PO}_3)_3$). On note que le diagramme d'équilibre du système $\text{NaPO}_3\text{-Ni}(\text{PO}_3)_2$ ne met en évidence que la formation d'un polyphosphate à longues chaînes à fusion incongruente de formule $\text{NiNa}(\text{PO}_3)_3$, il ne prévoit pas $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$ du fait qu'il a été établi à partir de constituants portés à des températures supérieures à celle du domaine de stabilité de ce dernier.

Les courbes ATD de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, réalisés sous pression atmosphérique, à différentes vitesses de chauffe : $\nu=1, 3, 6, 10$ et $15^\circ\text{C min}^{-1}$ (figure 5) montrent que les températures des sommets des pics endothermiques attribuables au départ de l'eau sont d'autant plus faibles que la vitesse de chauffe est faible. Ils permettent la mesure des paramètres cinétiques de la déshydratation thermique de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Kissinger [14]. Pour les différentes vitesses de chauffe utilisées, ces paramètres ont été déterminés à partir de la courbe représentant $\ln(\nu/T_m^2)=f(1/T_m)$ (figure 6) où ν est la vitesse de chauffe ($^\circ\text{C min}^{-1}$) et T_m est la température (K) de l'échantillon au maximum du pic de déshydratation. La pente de cette droite, égale à $-E_a/R$ [14] permet de déduire l'énergie d'activation apparente de la déshydratation $E_a=66.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ et le facteur préexponentiel, $A=6.255 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ (corrélation

$r^2=0.964$). Cette valeur de l'énergie d'activation est comparable à celle mesurée pour la déshydratation de $\text{NiRb}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6] qui est de $67.17 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Etude par paliers successifs de température

Les figures 1 et 2 donnent respectivement les diffractogrammes des rayons X et les spectres IR de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ porté, pendant 36 h, à différentes températures, sous pression atmosphérique. Elles montrent que le composé est stable entre 25 et 100°C (figures 1a et 2a). La déshydratation commence à partir de 100°C et elle s'accompagne d'une désorganisation de la structure et d'une décondensation des cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ (figures 1b et 2b). Cette décondensation, se traduit d'abord sur le spectre IR par l'apparition d'une bande à 904 cm^{-1} [9, 15], elle devient ensuite totale entre 200 et 300°C. En effet, les diffractogrammes et les spectres IR ne permettent aucune caractérisation entre ces deux températures (figures 1b et 2b). Entre 350 et 450°C, la déshydratation est totale, et il y a reprise de la cristallinité conduisant à une nouvelle phase anhydre. Celle-ci a été caractérisée par son spectre IR (figure 2c) contenant les bandes intenses ($904, 808$ et 717 cm^{-1}) caractéristiques d'un polyphosphate à chaînes infinies. Cette phase est identifiée par son diffractogramme (figure 1c) comme étant le polyphosphate de tétrasodium, $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$. L'indexation de son diagramme de poudre (tableau 1) utilisant le programme TREOR [16, 17] suivi d'un affinement par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme U-FIT [18], montre que ce composé cristallise dans le système triclinique, de groupe d'espace P_{-1} avec $Z=1$. Les paramètres de maille sont : $a=6.157(3) \text{ \AA}$, $b=6.820(6) \text{ \AA}$, $c=10.918(6) \text{ \AA}$, $\alpha=80.21(5)^\circ$, $\beta=97.80(9)^\circ$, $\gamma=113.49(3)^\circ$, $V=409.8 \text{ \AA}^3$ avec $M(19)=25$ et $F(19)=48$ (0.0095, 42).

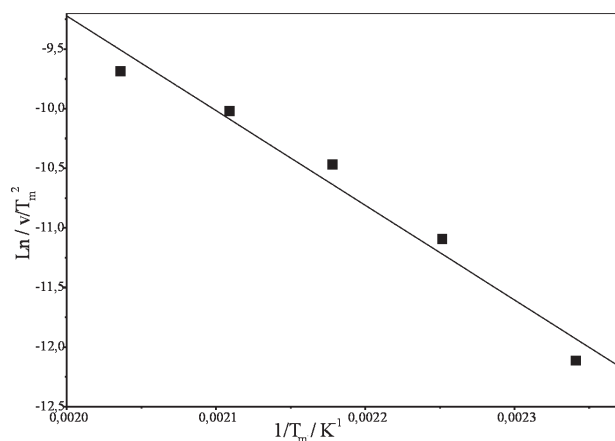


Fig. 6 Droite $\ln(v/T_m^2)=f(T_m)$ pour la déshydratation de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tableau 1 Dépouillement du diffractogramme des rayons X de $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$; $a=6.157(3)$ Å, $b=6.820(6)$ Å, $c=10.918(6)$ Å, $\alpha=80.21(5)^\circ$, $\beta=97.80(9)^\circ$, $\gamma=113.49(3)^\circ$, $M(19)=25$ et $F(19)=48$ (0.0095, 42)

hkl	$d_{\text{cal}}/\text{Å}$	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	100 I/I_0	hkl	$d_{\text{cal}}/\text{Å}$	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	100 I/I_0
0 1 0	6.20	6.21	18	$\bar{1}$ 2 1	3.333	3.335	27
0 1 1	5.69	5.70	45	$\bar{1}$ 0 3	3.127	3.132	50
0 0 2	5.36	5.36	33	1 2 2	3.073	3.076	54
0 $\bar{1}$ 1	5.07	5.10	48	1 1 2	2.992	3.001	48
1 0 1	4.83	4.84	48	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2	2.924	2.930	57
1 $\bar{1}$ 1	4.44	4.45	57	2 $\bar{1}$ 1	2.829	2.823	15
1 0 2	3.743	3.744	51	2 0 0	2.816	2.818	100
0 0 3	3.577	3.577	39	2 2 $\bar{1}$	2.770	2.772	69
1 1 0	3.543	3.545	57	2 1 $\bar{3}$	2.512	2.499	24
1 1 1	3.390	3.392	18	3 0 $\bar{3}$	1.712	1.707	25
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	3.339	3.341	18	$\bar{1}$ 1 6	1.707		

Domaine de mesure (2θ) : 2–60°, Pas de comptage : 0.02°(2 θ), temps de comptage par pas : 30s

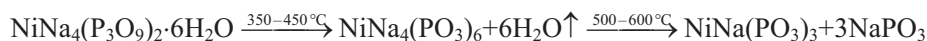
Tableau 2 Dépouillement du diffractogramme des rayons X de $\text{CoNa}_4(\text{PO}_3)_6$; $a=6.159(9)$ Å, $b=6.822(1)$ Å, $c=10.920(9)$ Å, $\alpha=80.19(9)^\circ$, $\beta=97.82(8)^\circ$, $\gamma=113.52(3)^\circ$, $M(20)=27$ et $F(27)=26$ (0.0118, 102)

hkl	$d_{\text{cal}}/\text{Å}$	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	100 I/I_0	hkl	$d_{\text{cal}}/\text{Å}$	$d_{\text{obs}}/\text{Å}$	100 I/I_0
0 1 1	6.20	6.22	12	1 3 1	3.074	3.075	48
0 1 0	5.69	5.70	35	$\bar{1}$ 3 2	3.011	3.012	47
0 0 2	5.36	5.36	37	1 0 0	2.993	2.993	15
$\bar{1}$ 2 1	5.14	5.15	45	$\bar{1}$ 1 2	2.923	2.924	100
0 1 2	5.10	5.10	30	0 $\bar{2}$ 1	2.507	2.507	15
$\bar{1}$ 1 0	4.83	4.84	48	1 $\bar{3}$ 3	2.298	2.298	59
$\bar{1}$ 2 1	4.45	4.45	51	1 1 4	2.270	2.271	24
1 1 3	4.04	4.04	29	1 1 7	1.713	1.714	12
$\bar{1}$ 1 1	3.745	3.746	47	1 2 2	1.694	1.695	25
0 0 3	3.576	3.577	15	$\bar{1}$ 1 5	1.668	1.668	8
1 0 2	3.545	3.545	18	0 1 7	1.661	1.661	5
1 0 1	3.392	3.392	27	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2	1.642	1.643	5
$\bar{1}$ 3 0	3.335	3.335	45	$\bar{1}$ 0 4	1.614	1.614	2
1 $\bar{1}$ 4	3.127	3.128	44	–	–	–	–

Domaine de mesure (2θ) : 2–60°, Pas de comptage : 0.02°(2 θ), temps de comptage par pas : 30s

Le diagramme de poudre indexé est similaire à celui donné par Belkhiria [19] pour $\text{CoNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ chauffé à 350°C. Pour le confirmer, nous avons synthétisé

la phase hexahydraté au cobalt dont la déshydratation thermique, sous pression atmosphérique entre 200 et 450°C, conduit bien au polyphosphate $\text{CoNa}_4(\text{PO}_3)_6$ cristallisant dans le système triclinique de paramètres de maille suivants $a=6.159(9)$ Å, $b=6.822(1)$ Å, $c=10.920(9)$ Å, $\alpha=80.19(9)^\circ$, $\beta=97.82(8)^\circ$, $\gamma=113.52(3)^\circ$, $Z=1$, $V=412.13$ Å³, $M(20)=27$ et $F(27)=26$ (0.0118, 102). Ces paramètres sont voisins de ceux de son isotype $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$ (tableau 2). La calcination de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entre 500 et 600°C conduit au mélange de polyphosphates $\text{NiNa}(\text{PO}_3)_3$ et NaPO_3 (figures 1d et 2d) qui sont de symétrie orthorhombique [11, 12]. Le spectre IR de ce mélange (figure 2d) montre les bandes intenses, à 704, 780 et à 880 cm^{-1} , qui le font à la fois distinguer du sel hexahydraté étudié et de son précurseur $\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$ (figure 2c). Le comportement thermique de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peut donc être résumé par le schéma suivant :



Etude vibrationnelle

La structure cristalline de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2] est décrite dans le groupe d'espace $P_{-1}(C_i)$ avec $Z=1$. Les deux cycles $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de la maille occupent chacun un site de symétrie locale C_1 , les deux cycles se déduisent l'un de l'autre par le centre de symétrie. Les spectres IR et Raman de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (figures 2 et 7) ont été examinés dans le domaine exploré (1400–400 cm^{-1}) sur la base, de sa structure cristalline, de nos résultats de calculs théoriques des trente fréquences IR normales, du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de symétrie D_{3h} et de ceux de la substitution isotopique des atomes équivalents (3P, 3O_i et 6O_e du cycle $\text{P}_3\text{O}_{13}\text{O}_{e6}$).

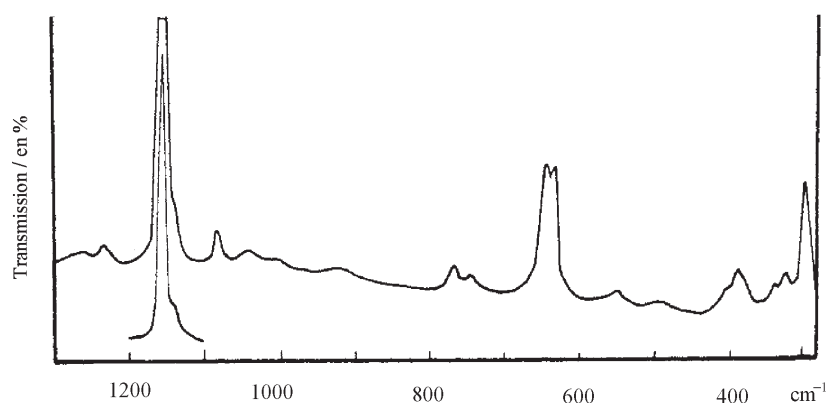


Fig. 7 Spectre Raman de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Pour un cycle P_3O_9 isolé de groupe de symétrie moléculaire D_{3h} la théorie des groupes conduit à

$$\Gamma = 4A'_1(-, \text{Ra}) + 2A'_2(-, -) + A''_1(-, -) + 3A''_2(\text{IR}, -) + 6E'(\text{IR}, \text{Ra}) + 4E''(-, \text{Ra}) \quad [9, 20, 21].$$

Ces vibrations fondamentales se répartissent en vibrations de valence du cycle,

$$\Gamma_{\text{val}} = A_2''(\text{IR}, -) + E''(-, \text{Ra}) + 2A_1'(-, \text{Ra}) + 3E'(\text{IR}, \text{Ra}) + A_2'(-, -),$$

et celles de sa déformation,

$$\Gamma_{\text{déf}} = 2A_1'(-, \text{Ra}) + A_2'(-, -) + A_1''(-, -) + 2A_2''(\text{IR}, -) + 3E'(\text{IR}, \text{Ra}) + 3E''(-, \text{Ra}) \quad [4, 9, 21, 31-34].$$

Tableau 3 Caractéristiques cristallographiques des composés isotypes $M^{\text{II}}\text{Na}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $M^{\text{II}}\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)

Formule	$a/\text{Å}$ $\alpha/^\circ$	$b/\text{Å}$ $\beta/^\circ$	$c/\text{Å}$ $\gamma/^\circ$	S.G.	Z
$\text{CoNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.195(3) 89.25(2)	8.038(2) 102.78(2)	6.841(3) 98.11(2)	P_{-1}	1
$\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.186(2) 89.17(1)	8.020(2) 102.89(1)	6.838(1) 98.03(1)	P_{-1}	1
$\text{CoNa}_4(\text{PO}_3)_6$	6.159(9) 80.19(9)	6.822(1) 97.82(8)	10.920(9) 113.52(3)	P_{-1}	1
$\text{NiNa}_4(\text{PO}_3)_6$	6.157(3) 80.21(5)	6.820(6) 97.80(9)	10.918(6) 113.49(3)	P_{-1}	1

Lors du passage de la symétrie D_{3h} du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ au cycle de symétrie C_1 les modes normaux simples du groupe D_{3h} , A_1' , A_2' , A_1'' et A_2'' se transforment chacun en mode A du groupe C_1 et les modes doublement dégénérés E' et E'' du groupe D_{3h} se transforment chacun en deux modes simples A du groupe C_1 . Ceci conduit pour un cycle isolé C_1 à $\Gamma=30 A$, soit 30 modes A actifs à la fois en IR et en Raman dont 12 modes internes de valence et 18 modes internes de déformation. Lors du passage du cycle de symétrie C_1 à la maille cristalline de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de groupe facteur C_i , chaque mode interne A du groupe de site se transforme en deux modes internes normaux A_u et A_g du groupe facteur C_i . Au niveau de la maille cristalline de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la représentation réduite des modes internes des deux cycles est $\Gamma=30 A_u+30 A_g$. Les modes A_u sont actifs seulement en IR et les modes A_g sont actifs seulement en Raman et aucune coïncidence n'est possible dans le groupe facteur centrosymétrique C_i . Or, la comparaison des spectres expérimentaux IR/Raman (tableau 4) montre trois coïncidences de fréquences fondamentales (1155, 1083 et à 750 cm^{-1}). Ceci exclut le groupe C_i (les couplages vibrationnels intermoléculaires ne sont donc pas effectifs) et nous autorise à considérer les spectres seulement sur la base de la symétrie de site C_1 du cycle P_3O_9 . L'attribution des fréquences que nous donnons pour le cycle P_3O_9 isolé de symétrie D_{3h} nous permet d'en déduire celle relative à sa basse symétrie C_1 .

Le cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ est constitué théoriquement de trois groupements PO_2 extérieurs et du cycle P_3O_{13} . Les six vibrations de valence des groupements PO_2 produisent les modes normaux de vibration internes ($\Gamma_{\text{PO}_2} = A_1' + A_2'' + E' + E''$) et les six vibrations de valence du cycle produisent les modes normaux de vibration internes

Tableau 4 Fréquences IR calculées (en cm^{-1}) pour la symétrie D_{3h} et attributions pour le cycle $\text{P}_3\text{O}_3^{3-}$ (C_1) de $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ν/cm^{-1} calc.	Groupe moléculaire D_{3h}			Symétrie de site C_1			
	$I/I_{\text{max}}/\%$ calculées	Mode	Activité (IR, Ra)	Mode	IR	Raman	Participation/%
1288	55.3	A_2''	(+,-)	A	1279(TF)	-	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [99]
1272	0.00	E''	(-,+)	A	-	1270(tf)	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ [100]
1272	0.00	E''	(-,+)	A	-	-	
1225	100	E'	(+,+)	A	1245(F)	1235(f)	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [98] $\nu_s\text{PO}_2$ [2]
1225	100	E'	(+,+)	A	-	-	
1169	0.00	A_1'	(-,+)	A	1155(m)	1155(TF)	$\nu_s\text{PO}_2$ [100]
1108	5.85	E'	(+,+)	A	1103(F)	-	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [18]+ $\nu_s\text{PO}_2$ [82]
1108	5.85	E'	(+,+)	A	1084(F)	1083(f)	
1059	0.00	A_2'	(-,+)	A	1018(F)	1042(tf) 1 1000(tf)	$\nu_{\text{as}}\text{POP}$ [100]
					972(F)	922(tf)	
					876(f)	-	Combinaisons
					856(f)	-	
781	18.35	E'	(+,+)	A	771(F)	768(tf)	$\nu_s\text{POP}$ [73]+ δPO_2 [27]
781	18.33	E'	(+,+)	A	750(F)	750(f)	
671	0.00	A_1'	(-,+)	A	685(m)	660(F)	$\nu_s\text{POP}$ [52]+ δPO_2 [48]
559	0.00	A_1'	(-,+)	A	627(f)	632(F)	($2\delta_s\text{PO}_2$)
511	11.47	A_2'	(-,+)	A	529(F)	550(tf)	δPOP (δ_{excl}) [78]+ δPO [22]
437	16.92	E'	(+,+)	A	505(F)	497(tf)	γPOP [60]+ $\gamma_{\text{R}}\text{PO}_2$ [40]
437	16.93	E'	(+,+)	A	415(m)	-	δPOP [21]+ δPO_2 [79]
					-	-	

Tableau 4 Suite

v/cm ⁻¹ calc.	Groupe moléculaire D _{3h}		Symétrie de site C ₁			
	I/I _{max} % calculées	Mode	Activité (IR, Ra)	NiNa ₄ (P ₃ O) ₂ ·6H ₂ O		
				IR	Raman	
420	0.00	A ₂ '	(-, -)	-	-	γ _w PO ₂ [78]
418	0.00	E''	(-, +)	-	-	γPOP[59]+γ _T PO ₂ [41]
418	0.00	E''	(-, +)	-	388(f)	γPOP[59]+γ _T PO ₂ [41]
302	0.00	A ₁ '	(-, +)	-	324(tf)	δPO ₂ [98]
299	2.85	E'	(+, +)	-	297(m)	δPOP[40]+γ _{as} PO ₂ [60]
299	2.85	E'	(+, +)	-	-	δPOP[40]+γ _{as} PO ₂ [60]
281	0.00	E''	(-, +)	-	-	γPOP[14]+γ _T PO ₂ [86]
281	0.00	E''	(-, +)	-	-	γPOP[14]+γ _T PO ₂ [86]
256	0.08	E'	(+, +)	-	-	δPOP[26]+γ _{as} PO ₂ [74]
256	0.08	E'	(+, +)	-	-	δPOP[26]+γ _{as} PO ₂ [74]
214	0.00	A ₁ ''	(-, -)	-	-	γ _T PO ₂ [100]
49	0.23	A ₂ ''	(+, -)	-	-	γPOP[27]+γ _R PO ₂ [73]
36	0.00	E''	(-, +)	-	-	γPOP[33]+γ _R PO ₂ [68]
34	0.00	E''	(-, +)	-	-	γPOP[33]+γ _R PO ₂ [68]

Symboles (vibration) : v_s : allongement symétrique; v_{as} : allongement asymétrique; δ : déformation; γ_T : twisting; γ_w : wagging (γ_TPO₂)
 et γ_R : rocking (γ_TPO₂)

Symboles (intensité) : TG : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible

($\Gamma_{P_3O_3} = A'_1 + A'_2 + 2E'$). Pour le cycle de symétrie D_{3h} ses trente fréquences normales ont été calculées (tableau 4), par la méthode MNDO (modified neglect differential overlap), et leur attribution a été faite sur la base à la fois des résultats des calculs lors des substitutions isotopiques successives $^{16}O_i-^{18}O_i$, $^{31}P-^{33}P$ et $^{16}O_e-^{18}O_e$ (tableau 5) et de la symétrie des vecteurs propres de déplacements atomiques, par rapport à leur position à l'équilibre, pour chaque fréquence normale calculée.

Le tableau 5 montre que les valeurs des fréquences IR calculées pour la symétrie D_{3h} sont voisines de celles observées pour la symétrie C_1 de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$. Les fréquences des groupements PO_2 sont les plus sensibles à l'effet de la substitution isotopique $^{31}P-^{33}P$ et principalement $^{16}O_e-^{18}O_e$ et celles du cycle P_3O_{i3} sont les plus sensibles à l'effet isotopique $^{31}P-^{33}P$ et principalement $^{16}O_i-^{18}O_i$. Sur la base des déplacements des fréquences IR ($\Delta\nu$) les mouvements atomiques principaux ont été donnés (tableau 5).

Nous avons constaté, en accord avec les auteurs [22] que certaines fréquences sont dues à la fois aux mouvements des groupements extérieurs au cycle PO_2 et des groupements PO_iP du cycle. La description des vibrations utilisée, jusqu'à présent, aussi bien pour le cycle d'ordre 3 [9, 10, 20, 21, 23] que celle du cycle d'ordre 4 [24–26] est arbitraire. En effet, le calcul montre que les fréquences des modes A'_1 et E' sont mélangées. Il est possible de préciser quantitativement le pourcentage des mélanges des fréquences de vibrations, soit à partir des variations relatives des paramètres géométriques (distances et angles) à la vibration soit à partir des effets des substitutions isotopiques. De ce fait, ces deux points de vue ont été examinés. A partir des effets isotopiques, nous avons déterminé la contribution de chaque groupe d'atomes, PO_iP et/ou PO_2 , à chaque fréquence normale calculée pour donner une description réelle des mouvements. Pour ce faire, nous avons supposé que les mouvements purs des groupements PO_iP doivent laisser les atomes d'oxygène extérieurs au cycle fixes et ceux dus à 100% aux groupements PO_2 doivent conserver les atomes d'oxygène intérieurs, O_i , fixes. Moyennant cette hypothèse, le pourcentage de participation de chaque groupement a été déterminé (tableau 4).

Les variations relatives des paramètres géométriques du cycle montrent que, parmi les 12 fréquences de valence du cycle, $661 \leq \nu \leq 1289 \text{ cm}^{-1}$, seules les trois fréquences normales des vibrations asymétriques $\nu_{as}P-O_e$ (1289 de mode A''_2 et 1272 de mode E'') et celle de la vibration $\nu_{as}P-O_i$ (1059 cm^{-1} de mode A''_2) sont des mouvements purs. Les 8 autres fréquences sont constituées de mouvements composées de valence ($\nu P-O_i$ et $\nu P-O_e$) et de déformations. Les fréquences 781 cm^{-1} de mode doublement dégénéré E' et 671 cm^{-1} de mode simple A''_1 , sont constituées de $4/5\nu_sP-O_i + 1/5\nu_sP-O_e$, les premières sont associées principalement à la déformation angulaire PO_iP et la seconde à celle de O_ePO_e . Les fréquences à 1169 cm^{-1} de mode A'_1 et 1108 cm^{-1} de mode E' sont constituées de $3/4\nu_sP-O_e + 1/4\nu_sP-O_i$, celle de mode simple implique principalement des déformations angulaires O_ePO_e et O_iPO_i et la seconde dépend de l'angle O_ePO_e . La fréquence double à 1225 cm^{-1} de mode E' est constituée de $3/4\nu_{as}P-O_i + 1/4\nu_{as}P-O_e$, elle implique aussi l'angle O_iPO_i au même degré que celle à 781 cm^{-1} implique l'angle PO_iP .

Tableau 5 Fréquences IR et déplacements calculés pour la symétrie D_{3h} et pour les substitutions des oxygènes intérieurs (O_i), des oxygènes extérieurs (O_e) par l'isotope ^{18}O et les phosphores par l'isotope ^{33}P

$^{31}P_3^{16}O_9^{3-}$			$^{31}P_3^{18}O_{i3}^{16}O_{e6}^{3-}$			$^{33}P_3^{16}O_9^{3-}$			$^{31}P_3^{18}O_{i3}^{16}O_{e6}^{3-}$			Vibration principale
v/	v/	$\Delta v/$	v/	$\Delta v/$	v/	$\Delta v/$	v/	$\Delta v/$	v/	$\Delta v/$		
cm^{-1}												
1287.75	1287.52	0.23	1269.04	18.71	1249.67	38.08					$\nu_{as}P-O_e$	
1271.80	1271.77	0.03	1253.83	17.97	1233.02	38.78						
1271.79	1271.76	0.03	1253.81	17.98	1233.01	38.78						
1225.00	1179.05	45.95	1215.39	9.61	1223.98	1.02					$\nu_{as}P-O_i$	
1224.94	1178.99	45.95	1215.23	9.71	1223.92	1.02						
1168.89	1168.79	0.10	1156.02	12.87	1127.56	41.33					ν_sP-O_e	
1108.24	1098.42	9.82	1102.00	6.24	1062.75	45.49						
1108.21	1098.39	9.82	1101.97	6.24	1062.72	45.49						
1059.25	1011.03	48.22	1052.97	6.28	1059.01	0.24					$\nu_{as}P-O_i$	
780.69	768.59	12.10	765.37	15.32	776.16	4.53					ν_sP-O_i	
780.68	768.57	12.11	765.37	15.31	776.14	4.54						
670.86	659.43	11.43	663.10	7.76	660.19	10.67					$\delta POP(\delta_{cycle})$	
558.95	536.78	22.17	555.05	3.90	552.77	6.18						
511.25	495.99	15.26	509.05	2.20	501.27	9.98					γPOP	
436.70	433.13	3.57	432.42	4.28	422.94	13.76					δPO_2	
436.68	433.11	3.57	432.41	4.27	422.92	13.76						
420.07	417.52	2.55	413.15	6.92	411.17	8.90					$\gamma_w PO_2$	
418.47	406.18	12.29	416.87	1.61	410.01	8.46					γPOP	
418.41	406.12	12.29	416.81	1.60	409.96	8.45						
301.96	301.61	0.35	301.36	0.60	285.89	16.07					δPO_2	
298.71	292.63	6.08	298.22	0.49	289.41	9.30					$\gamma_w PO_2$	
298.67	292.59	6.08	298.18	0.49	289.37	9.30						
280.95	279.15	1.80	279.08	1.87	269.77	11.18					$\gamma_T PO_2$	
280.92	279.11	1.81	279.05	1.87	269.74	11.18						
256.50	253.00	3.50	255.02	1.48	246.50	10.00					$\gamma_w PO_2$	
256.49	252.98	3.51	255.01	1.48	246.49	10.00						
214.13	214.13	0.00	214.13	0.00	201.88	12.25					$\gamma_T PO_2$	
49.08	48.30	0.78	49.08	0.00	47.01	2.07					$\gamma_R PO_2$	
35.78	35.11	0.67	35.77	0.01	34.39	1.39						
34.40	33.75	0.65	34.40	0.00	33.00	1.40						

ν_s : allongement symétrique; ν_{as} : allongement asymétrique; δ : déformation; γ_T : twisting;

γ_w : wagging ($\gamma_{\perp} PO_2$) et γ_R : rocking ($\gamma_{\parallel} PO_2$)

O_i : oxygène intérieur du cycle; O_e : oxygène extérieur du cycle

On note que les fréquences à 1169 et à 671 cm^{-1} des modes A'_1 sont dues aux vibrations symétriques respectivement $\nu_s P-O_e$ et $\nu_s P-O_i$ au cours desquelles les trois groupements PO_2 et les trois groupements PO_i (du cycle P_3O_{i3}) vibrent en phase.

Tableau 6 Comparaison des paramètres géométriques (distances en Å) et angles en ($^{\circ}$), à l'équilibre du cycle $P_3O_6^{3-}$ de symétrie D_{3h} , obtenus par MNDO, avec ceux des cyclotriphosphates à cycle de symétrie C_{3h} et des valeurs limites pour les autres symétries d'après les études des structures cristallines

Paramètres $d/\text{Å}$ et $\theta/^{\circ}$	MNDO D_{3h}	Diffraction des rayons X				Ecart en % (d et θ) RX par rapport à MNDO
		$LaP_3O_9 \cdot 3H_2O$ [29]	$KMgP_3O_9$ [30]	Moyenne des paramètres	Valeurs limites d et θ [27]	
P-O _e	1.52	1.50	1.43	1.47	1.43–1.50	+3.4%
P-O _i	1.61	1.57	1.60	1.59	1.55–1.63	-1.3%
O _e PO _i	109	109	108	109	100–109	+0.0%
O _e PO _e	116	111	117	114	111–123	+1.9%
PO _i P	139	131	133	132	123–135.3	+4.5%
O _i PO _i	103	109	107	108	99–109	-5.5%

Théoriquement, les bandes Raman, vers 1169 cm^{-1} ($\nu_s\text{P-O}_e$) et vers 671 cm^{-1} ($\nu_s\text{P-O}_i$) sont caractéristiques d'un cyclophosphate, $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$. Elles sont observables, intenses et polarisées pour toutes les symétries possibles d'un cycle $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$ ($n=3, 4, 5, 6, 8, 10$ et 12) [27]. Pour mieux situer nos résultats par rapport à ceux acquis jusqu'à présent quant à l'interprétation des spectres vibrationnels des cyclophosphates, nous donnons 3 arguments principaux en leur faveur :

1. Les paramètres géométriques du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de symétrie D_{3h} , optimisés par le programme MNDO [28], sont comparables à ceux obtenus, par diffraction des rayons X, pour les composés à cycle de symétrie voisine C_{3h} ($\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ G.E. C_{3h}^1 , $Z=1$ [29]) et ($\text{KM}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$, $M^{\text{II}}=\text{Mg, Ca, Zn, Mn, Cd}$, de structure bénitoïte, G.E. D_{3h}^2 , $Z=2$ [30]) et à cycles de symétries connues, à savoir, C_3 , C_2 , C_s et C_1 [27] (tableau 6). Les angles intérieurs du cycle, PO_iP et O_iPO_i , sont les seuls paramètres pour lesquels on constate un écart, au plus de 5.5%, relativement significatif, entre leurs valeurs à l'équilibre obtenues par MNDO [28] et celles obtenues par diffraction des rayons X;

2. Tous les spectres Raman disponibles dans la littérature des composés à cycle de symétrie C_{3h} , de $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10] et $M^{\text{I}}M^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ [10] de type bénitoïte, à cycle de symétrie C_s de type $M^{\text{I}}M_4^{\text{I}}(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4, 31] et à cycle de symétrie C_1 $\text{Ni-Na}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se caractérisent par trois bandes intenses situées entre $1153\text{--}1180$, $640\text{--}680$ et $297\text{--}313\text{ cm}^{-1}$ et confirmer les résultats de nos calculs (tableau 7). En effet, la théorie des groupes prévoit au total 4 bandes de modes A_1' pour le cycle P_3O_9 de symétrie D_{3h} qui sont attendues, d'après nos résultats à 1169 cm^{-1} pour $\nu_s\text{P-O}_e$, 671 cm^{-1} pour $\nu_s\text{P-O}_i$, 559 cm^{-1} pour $\delta_s\text{POP}$ ou ' δ_{cycle} ' et 302 cm^{-1} pour $\delta_s\text{PO}_2$. Ces 4 fréquences sont prévues non observables en IR pour la symétrie D_{3h} (ou C_{3h}) conformément à nos calculs des intensités IR. Elles sont prévues les plus intenses dans tout spectre Raman d'un cyclophosphate (à cycle de symétrie C_{3h} , C_{3v} , C_s , C_2 ou C_1). Les valeurs calculées par la méthode MNDO pour ces 4 raies Raman correspondent mieux aux valeurs expérimentales que celles obtenues par la méthode du champ de force, utilisée par Lazarev [25] pour le calcul des fréquences IR du cycle de symétrie C_{3v} (tableau 7);

3. Les déplacements des fréquences calculées lors de la substitution isotopique théorique du ^{31}P par ^{33}P , $\Delta\nu=15\text{ cm}^{-1}$, pour le cyclophosphate à cycle de symétrie D_{3h} (tableau 5), sont comparables à ceux obtenus dans le cas des silicates de type bénitoïte $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$, à cycle de symétrie C_{3h} , lors de la substitution isotopique expérimentale $^{28}\text{Si}\text{--}^{30}\text{Si}$ $\Delta\nu=14\text{ cm}^{-1}$ [23].

L'interprétation proposée des spectres vibrationnels du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ reposent sur des bases valables. En effet, d'après nos résultats (tableau 4), les modes inactifs en IR de la symétrie D_{3h} (A_1' , A_2' , A_1'' , et E'') ont une intensité calculée nulle. D'autre part, la différence des valeurs calculées pour les fréquences des modes doublement dégénérés, E' et E'' , ne dépasse pas 1.4 cm^{-1} . Il reste à tenter d'expliquer les fréquences IR et Raman qui n'ont pas d'équivalents calculées. La raie Raman observée à 632 cm^{-1} pourrait être attribuée à la bande de combinaison $2\delta_s\text{PO}_2$ ($302 \times 2 = 604\text{ cm}^{-1}$) de symétrie A_1' pour D_{3h} , A' pour C_{3h} ou C_s et A pour C_3 , C_2 et C_1 . Elle est prévue intense pour tout spectre Raman d'un cyclophosphate et active en IR pour toute symétrie plus basse que C_{3h} (C_{3v} , C_3 , C_{2v} , C_2 , C_s et C_1). C'est

probablement pour cette raison que certains auteurs [20–22, 25] ont attribué la fréquence observée à 634 cm^{-1} , dans les spectres de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, à la vibration fondamentale du cycle (ν_{cycle} [21], δ_{cycle} [22] et ring breathing [32]). La fréquence calculée à 559 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique de déformation du cycle $\delta\text{PO}_i\text{P}$ ' δ_{cycle} ' de mode A'_1 , elle est la plus sensible à l'effet isotopique de l'oxygène intérieur, $\Delta\nu=22\text{ cm}^{-1}$, après les 3 fréquences des vibrations $\nu_{\text{as}}\text{P}-\text{O}_i$ ($\nu_{\text{as}}\text{POP}$), 1225 cm^{-1} de mode E' et 1059 cm^{-1} de mode A'_1 . Etant donné que ces dernières fréquences sont fortement couplées, il est probable qu'il y a permutation de ces deux modes. Dans ce cas, la bande large, intense, dédoublée (à 1018 et 972 cm^{-1}) serait de mode E' et celle à 1225 cm^{-1} serait de mode A'_1 . Autrement, les fréquences comprises entre 970 et 856 cm^{-1} devront être attribuées aux modes de combinaison A'_1+E' [(IR, Ra); $559+299=856\text{ cm}^{-1}$] et $A'_1+A'_2+E'$ [(IR, Ra); $302+420+256=978\text{ cm}^{-1}$].

Tableau 7 Comparaison des 4 fréquences IR calculées des modes A'_1 de la symétrie D_{3h} avec leur homologues, calculées pour la symétrie C_{3v} , observées dans les spectres Raman des composés, $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{KM}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ (II), $\text{NiNa}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{M}^{\text{II}}\text{M}'_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV) et leur attribution

$\nu_{\text{observées}}/\text{cm}^{-1}$				$\nu_{\text{calculées}}\text{ cm}^{-1}$			Mouvements
(I) [9, 10] C_{3h}	(II) [10] C_{3h}	(III) [ce travail] C_1	(IV) [4] C_s	(IV) [22] C_{3v}	[ce travail] D_{3h}		
1172 TF	1180 TF	1155 TF	1166 TF	1137	1169	$\nu_s\text{P}-\text{O}_e$	
656 m	650 m	660 F	644 F	697	671	$1/2\nu_s\text{P}-\text{O}_i+$ $1/2\delta_s\text{PO}_2$	
554 tf	503 f	550 tf	550 f	607	559	$4/5\delta_s\text{POP}(\delta_{\text{cycle}})+$ $1/5\delta_s\text{PO}_2$	
303 m	313 m	297 m	303 m	332	302	$\delta_s\text{PO}_2$	

TF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible et tf : très faible

La littérature fournit peu de travaux relatifs aux tentatives d'attributions des fréquences de vibration de déformation du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ [10, 20–22, 24, 25, 32] qui sont discordantes. Une attribution correcte des fréquences exige la possibilité d'identifier le groupe d'atomes responsable de chaque fréquence. La méthode MNDO offre cette possibilité. Nous en avons fait une exploitation originale par la mesure et la programmation des variations des paramètres géométriques relatifs aux déplacements atomiques, par rapport à leur valeur à l'équilibre, pour chaque fréquence fondamentale. Ceci permet de donner des informations précieuses sur la distorsion d'un cycle. En effet, théoriquement toute baisse de symétrie du cycle devrait s'accompagner à la fois d'une augmentation des valeur de six fréquences, trois dues aux vibrations $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$ et trois dues aux vibrations $\nu_s\text{POP}$, et d'une baisse de six autres dont trois sont dues aux vibrations $\nu_s\text{PO}_2$ et trois aux vibrations $\nu_{\text{as}}\text{POP}$.

Conclusions

Le présent travail fait partie d'une étude systématique des propriétés physico-chimiques des cyclotriphosphates $M^II M^I_4(P_3O_9)_2 \cdot xH_2O$ et concerne une contribution à la caractérisation de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$. Le comportement thermique de ce sel a été étudié entre 25 et 700°C par TG-ATD, RX et IR nous a permis l'identification et la caractérisation de la phase initiale, des phases intermédiaires et finale, de sa déshydratation et de sa calcination. Conformément à sa structure cristalline, ses six molécules d'eau toutes liées au nickel, $Ni(H_2O)_6^{2+}$ ne partent qu'après désorganisation de la structure cristalline, en une seule étape, avec une énergie d'activation apparente de $66.10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Après élimination totale de l'eau, il y a cristallisation d'une nouvelle phase, le polyphosphate $NiNa_4(PO_3)_6$, que nous avons caractérisé cristallographiquement. Ce polyphosphate demeure stable entre 450 et 500°C. Sa décomposition thermique, entre 500–600°C, conduit au mélange de polyphosphates $NiNa(PO_3)_3$ et $NaPO_3$. Les résultats obtenus à l'aide des techniques utilisées peuvent être résumés par le schéma récapitulatif suivant :



Nous avons calculé par la méthode MNDO les trente fréquences IR fondamentales du cycle $P_3O_9^{3-}$, de plus haute symétrie D_{3h} , et identifié le groupe d'atomes POP et/ou PO_2 responsable de chacune d'entr'elles. Ceci a rendu possible l'interprétation du spectre IR ($1400-400 \text{ cm}^{-1}$) de $NiNa_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$, à cycle de basse symétrie C_1 , sur des bases théoriques valables.

Enfin, nous pensons que la mesure des variations relatives des paramètres géométriques d'une molécule par rapport à leur valeur à l'équilibre constitue un moyen pédagogique permettant de mieux visualiser la classe de symétrie de la vibration. Elle permettra, sans doute, la détermination de corrélations fréquences-paramètres géométriques et l'établissement de la filiation entre vibrations des différents anions phosphates.

* * *

Sbai remercie vivement A. Durif pour, l'aide bibliographique qu'il lui a apportée, les discussions fructueuses qu'il a eues avec lui, ses conseils et ses encouragements l'incitant à publier les résultats des travaux de son Laboratoire.

Références

- 1 A. Jouini and M. Dabbabi, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 301 (1985) 1347.
- 2 A. Jouini and M. Dabbabi, *Acta Crystallogr.*, C42 (1986) 268.
- 3 K. Brouzi, Thèse de troisième cycle, Université Hassan II-Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc 1995.
- 4 A. Abouimrane, Thèse de Doctorat, Université Hassan II-Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc 2000.

- 5 K. El Kababi, Thèse de Doctorat, Université Hassan II-Mohammedia, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc 2000.
- 6 K. Sbai, A. Abouimrane, A. Lahmidi, K. El Kababi, M. Hliwa and S. Vilminot, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 25, suppl. 1, 2000, S139.
- 7 M. Tridane, S. Belaouad and K. Sbai, *Solid State Sciences*, 2 (2000) 701.
- 8 P. A. Kollman and L. C. Aller, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 283.
- 9 K. Sbai, Thèse d'Etat, Dijon, France 1984.
- 10 P. Tarte, A. Rulmont, K. Sbai et M. H. Simonot-Grange, *Spectrochim. Acta*, 43A (1987) 337.
- 11 F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel and E. M. Holt, *Acta Crystallogr.*, C54 (1998) 1746.
- 12 A. Immirzi and W. Porzio, *Acta Crystallogr.*, B38 (1982) 2788.
- 13 P. de Pontchara, Thèse de 3ème cycle, Université de Grenoble, France 1972.
- 14 H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 21 (1957) 1702.
- 15 M. H. Simonot-Grange, *J. Solid State Chem.*, 46 (1983) 76.
- 16 D. Louer and M. Louer, *J. application Cryst.*, 5 (1972) 271.
- 17 D. Louer and R. Vargas, *J. application Cryst.*, 15 (1982) 542.
- 18 M. Evain, U-FIT : A cell parameter refinement program, I. M. N. Nantes, France 1992.
- 19 M. S. Belkhiria, Thèse de troisième cycle, Monastir, Tunisie 1988.
- 20 A. Simon und E. Steger, *Z. anorg. allg. Chem.*, 277 (1954) 209.
- 21 W. Bues and H. W. Gehrke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 288 (1956) 301.
- 22 I. S. Ignatev'ev i A. N. Lazarev, *Doklady Chemistry*, 191 (1970) 596.
- 23 J. Choisnet and A. Dechanvres, *Spectrochim. Acta*, 31A (1975) 1023.
- 24 E. Steger und A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.*, 291 (1957) 76.
- 25 N. Lazarev, *Opt. Spectr.*, 12 (1962) 60.
- 26 G. Foumakoye, R. Cahay and P. Tarte, *Spectrochimica Acta*, 46A (1990) 1245.
- 27 M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, *Topics in Phosphate Chemistry*, World Scientific 1996.
- 28 M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4899.
- 29 M. Bagieu-Beucher, I. Tordjman and A. Durif, *Rev. Chim. Minéral.*, 8 (1971) 753.
- 30 R. Masse, J. C. Grenier, M. T. Averbuch-Pouchot, D. Tranqui et A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, 90 (1967) 158.
- 31 A. Abouimrane, K. Sbai, K. El Kababi, A. Lahmidi, A. Atibi and S. Vilminot, *Phosphorus, sulfur, silicon and related elements*, 177 (2002) 605.
- 32 W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, (1967) A905.
- 33 K. Sbai, A. Atibi and K. El Kababi, *Thermochim. Acta*, (in press).
- 34 K. Sbai, A. Abouimrane, K. El Kababi and S. Vilminot, *J. Therm. Anal. Cal.*, 68 (2002) 109.