

Etude structurale et comportement thermique d'un nouveau cyclotriphosphate hexahydrate de manganese et de tetra-argent, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kacem Sbai^{*}, Azzeddine Atibi, Khadija El Kababi

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

Received 20 September 2001; received in revised form 17 December 2001; accepted 14 January 2002

Abstract

The cyclotriphosphate hexahydrate of manganese and silver, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was prepared by Boullé's process. $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the triclinic system, P_{-1} , $Z = 1$ and its structure was determined by Rietveld's method. The refinement of 54 parameters by this method, using 1752 independent reflections leads to $R_{\text{wp}} = 0.098$, $R_{\text{p}} = 0.065$ and $R_{\text{B}} = 0.033$ on the basis of its isotype $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The unit cell parameters of this salt are the following $a = 8.824(1) \text{ \AA}$, $b = 8.485(1) \text{ \AA}$, $c = 6.609(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.30(1)^\circ$, $\beta = 92.89(1)^\circ$ and $\gamma = 107.28(1)^\circ$. The thermal behaviour of this new compound was studied, between 25 and 600 °C, under atmospheric pressure by infrared spectrometry, X-ray diffraction, thermal analyses TGA and DTA coupled. This study allows us the identification and the crystallographic characterization of a new phase, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ isotype of $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$, obtained between 350 and 450 °C, mixed with the long-chain polyphosphate of silver AgPO_3 . The kinetic characteristics of the dehydration of $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the thermal phenomena accompanying this dehydration were determined and discussed on the basis of the proposed crystalline structure. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Résumé

Le cyclotriphosphate de manganèse et de tétra-argent, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a été préparé par la méthode de Boullé. Il cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P_{-1} , $Z = 1$ et sa structure a été résolue par la méthode de Rietveld. L'affinement de 54 paramètres par cette méthode, utilisant 1752 réflexions indépendantes, a conduit à $R_{\text{wp}} = 0.098$, $R_{\text{p}} = 0.065$ et $R_{\text{B}} = 0.033$, sur la base de celle de son isotype $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les paramètres de maille du sel étudié sont les suivants: $a = 8.824(1) \text{ \AA}$, $b = 8.485(1) \text{ \AA}$, $c = 6.609(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.30(1)^\circ$, $\beta = 92.89(1)^\circ$, $\gamma = 107.28(1)^\circ$. Le comportement thermique de ce nouveau composé a été étudié, entre 25 et 600 °C, sous pression atmosphérique, par spectrométrie de vibration IR, diffraction des rayons X et analyses ATG–ATD couplées. Cette étude a permis l'identification et la caractérisation d'une nouvelle phase, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ isotype de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$, obtenue, entre 350 et 450 °C, à côté du polyphosphate d'argent. Ce mélange de polyphosphates à chaînes infinies reste stable jusqu'à la fusion de AgPO_3 . Les étapes cinétiques de la déshydratation de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et les phénomènes thermiques qui les accompagnent ont été précisés et discutés sur la base de la structure cristalline proposée. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Silver manganese cyclotriphosphate $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Structure; Thermal behaviour; TGA; $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$

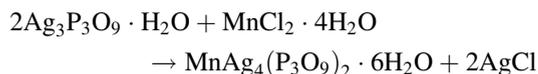
^{*} Corresponding author. Tel.: +212-22-70-46-75; fax: +212-22-70-46-75.
E-mail address: kacemsbai@mailcity.com (K. Sbai).

1. Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique des cyclotriphosphates de manganèse et de cations monovalents ou bivalents, sept nouveaux cyclotriphosphates ont été mis en évidence au Laboratoire. Il s'agit de $\text{MnCa}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2$, $\text{MnCa}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnBa}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSr}_2(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ et $\text{Mn}(\text{NH}_4)_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour lesquels leurs caractéristiques cristallographiques ont été publiées [1] et de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour lequel nous décrivons dans le présent travail sa préparation, sa structure cristalline et son comportement thermique.

2. Préparation et analyses chimiques

Le cyclotriphosphate de manganèse-argent, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est obtenu à l'aide de la méthode de Boullé [2]. L'introduction de chlorure de manganèse $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans une suspension de cyclotriphosphate d'argent $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'eau, provoque la précipitation de chlorure d'argent et la libération d'ions $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ dans la solution suivant la réaction de métathèse suivante:



Après une dizaine d'heures d'agitation mécanique, le chlorure d'argent formé est éliminé par filtration, et à la solution résultante, on ajoute de l'alcool éthylique jusqu'à précipitation d'une poudre très fine. Le contrôle de la pureté du composé, ainsi obtenu, a été réalisé par analyses chimiques des éléments (Mn, Ag et P). Ces analyses ont été réalisées par microanalyse X avec une sonde de type KEVEX implantée sur le microscope électronique à balayage (MEB). Elles ont conduit aux valeurs expérimentales des rapports P/Mn, P/Ag et Ag/Mn, respectivement de 5.99, 1.51 et 3.98. Les résultats de l'analyse chimique pour $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ confirment bien cette formule. $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est stable dans les conditions ambiantes du Laboratoire. Nous avons suivi par spectrométrie de vibration IR, diffraction des rayons X sa stabilité pendant un an et aucune évolution n'a été constatée au cours du temps. Il est également stable entre 25 et 80 °C.

3. Techniques expérimentales

Les intensités de 1752 réflexions indépendantes, ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens modèle D5000, opérant en géométrie focalisante Bragg–Brentano ($\theta/2\theta$). Il est équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière. Le porte échantillon est animé d'un mouvement de rotation (30 tours mm^{-1}). Un compteur à scintillation assure l'enregistrement. Le pas de mesure est de $0.02^\circ(2\theta)$ pour un domaine angulaire de $10^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ pour le composé étudié. Le temps d'intégration à chaque pas de mesure est de 30 s. Le produit très finement broyé, est placé dans un échantillon assez profond (2 mm) afin d'absorber de manière pratiquement quantitative le rayonnement X incident. Les cristaux de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été ensuite étudiées par:

- Analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG–ATD), à l'aide d'un analyseur thermique type Setaram TG–DTA 92 couplée. Les analyses ATG–ATD ont été effectuées sur des échantillons en poudre de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de masse de l'ordre de 20 mg, entre 25 et 600 °C, à différentes vitesses de chauffe ($\beta = 3, 6, 10$ et 15 K mm^{-1}) et sous balayage d'air sec.
- Spectrométrie IR, à l'aide d'un spectromètre "ATI Mattson Genesis" par la technique des pastilles avec KBr comme dispersant dans le domaine $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

4. Resultats et discussions

4.1. Détermination de la structure

L'extraction des composantes de Bragg est effectuée au moyen du logiciel U-FIT [3], par la déconvolution du diagramme de diffraction des rayons X. La détermination des paramètres de maille initiaux a été effectuée grâce à l'emploi du programme d'indexation automatique TREOR [4,5]. L'affinement de structure à partir des données de diffraction par la méthode de Rietveld [6] a ensuite été effectuée à l'aide du logiciel Fullprof. Les paramètres de maille mesurés sont: $a = 8.824(1) \text{ \AA}$, $b = 8.485(1) \text{ \AA}$, $c = 6.609(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.30(1)^\circ$, $\beta = 92.89(1)^\circ$, $\gamma = 107.28(1)^\circ$, $Z = 1$, avec de bons facteurs de mérite $M(20) = 57$ et

Tableau 1
 Détails de l'affinement du modèle structural du composé étudié
 $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode de Rietveld

Température (K)	293
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P_{-1}
Paramètres de maille	$a = 8.824(1) \text{ \AA}$, $b = 8.485(1) \text{ \AA}$, $c = 6.609(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.30(1)^\circ$, $\beta = 92.89(1)^\circ$, $\gamma = 107.28(1)^\circ$, $Z = 1, V = 471.74 (\text{ \AA})^3$
Densité (calculée)	3.762 g cm^{-3}
Facteurs de mérite	$M(20) = 57$, $F(30) = 73(0.0049; 85)$
Longueur d'onde (Å)	1.5406
Domaine angulaire en (2θ)°	10–45
Pas de mesure (2θ)°	0.02
Temps de comptage (s)	30
Nombre de réflexions	1752
Nombre de paramètres affinés	54
Décalage d'origine (2θ)°	0.033
Paramètres de profil:	
U	0.035
V	−0.018
W	0.006
η	−0.0048
Facteur d'asymétrie	−0.0705
R_F	0.080
$R_B = R_{\text{bragg}}$	0.033
χ^2	2.73
R_P	0.065
R_{wp}	0.098
Programme d'affinement	Fullprof
Bruit de fond	Fonction polynomiale
Largeur à mi-hauteur	$U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$
Fonction de profil	Gaussienne

Les facteurs R sont définis par: $R_B = \sum_{\kappa} |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \sum_{\kappa} I_{\text{obs}}$;
 $R_{\text{wp}} = \left[\sum_i \omega_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{cal}})^2 / \sum_i \omega_i (y_{i\text{obs}})^2 \right]^{1/2}$; $R_F = \sum_{\kappa} |I_{\text{obs}}^{1/2} - I_{\text{cal}}^{1/2}| / \sum_{\kappa} I_{\text{obs}}^{1/2}$;
 $R_P = \sum_i |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{cal}}| / \sum_i y_{i\text{obs}}$; $\chi^2 = \sum_i \omega_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{cal}})^2 / N - P$.

$F(30) = 73(0.0049; 85)$. L'affinement a été réalisé en partant des positions atomiques de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7]. Nous avons alors affiné le facteur d'échelle, puis les paramètres de profil et de maille ainsi que ceux permettant le calcul du bruit de fond (Tableau 1). Le diffractogramme des rayons X de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est présenté sur la Fig. 1.

4.2. Description de la structure de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La répartition de l'ensemble de l'arrangement atomique de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est mise en évidence

Tableau 2
 Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (B) de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Atomes	X	Y	Z	$B (\text{ \AA})^2$
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.91(1)
Ag(1)	0.4378(2)	0.2986(2)	0.6319(1)	T.9T(1)
Ag(2)	0.1920(1)	0.4961(1)	0.2173(1)	2.06(1)
P(1)	0.5087(2)	0.7158 (2)	0.8452(2)	1.08(2)
P(2)	0.7T09(2)	0.1370(1)	0.4582(1)	0.99(2)
P(3)	0.2058(2)	0.5570(2)	0.7313(2)	0.96(2)
O(E11)	0.4306(3)	0.3943(7)	0.2933(7)	1.90(8)
O(E12)	0.4010(3)	0.2231(4)	0.9672(7)	1.59(7)
O(L12)	0.4424(3)	0.8671(7)	0.7219(7)	1.33(7)
O(L13)	0.3619(5)	0.6059(6)	0.8872(7)	1.72(6)
O(E21)	0.2523(4)	0.0334(4)	0.5424(8)	1.62(7)
O(E22)	0.3202(4)	0.7891(6)	0.3653(7)	1.53(7)
O(L23)	0.1720(5)	0.7371(4)	0.6343(7)	1.12(6)
O(E31)	0.0935(5)	0.5060(7)	0.8539(7)	1.71(7)
O(E32)	0.2202(5)	0.4415(4)	0.5772(7)	1.54(7)
$\text{H}_2\text{O}(1)$	0.0846(3)	0.1845(4)	0.2225(7)	1.30(6)
$\text{H}_2\text{O}(2)$	0.9612(4)	0.84145(4)	0.2273(5)	1.56(7)
$\text{H}_2\text{O}(3)$	0.2107(3)	0.9385(4)	0.0194(7)	1.36(7)

dans la projection de la structure Fig. 2. Les valeurs des paramètres de position des atomes sont données dans le Tableau 2. Chaque tétraèdre PO_4 met en commun deux de ces atomes d'oxygène avec deux voisins. Les tétraèdres sont déformés. En effet, les distances de l'atome P à ces deux oxygènes de liaison sont, en moyenne, de 1.611 Å dans le cas de P(1), de 1.602 Å dans le cas de P(2) et de 1.603 Å dans le cas de P(3). Elles sont supérieures aux distances P–O relatives aux oxygènes extérieurs [O(E11), O(E12), O(E21), O(E22), O(E31) et O(E32)], dont les moyennes sont de 1.481 Å dans le cas de P(1), de 1.480 Å dans le cas de P(2) et 1.476 Å dans celui de P(3). Cette déformation se trouve aussi dans les angles des liaisons interatomiques. La plus longue des six arêtes inégales d'un tétraèdre PO_4 est celle qui joint les deux oxygènes extérieurs, il lui correspond le plus grand angle O–P–O (environ 120.5° dans le cas de P(1), 119.9° dans le cas de P(2) et de 117.9° dans celui de P(3)). La valeur moyenne des six angles O–P–O inégaux est, cependant, très proche de la valeur idéale du tétraèdre régulier: (109.2°) dans P(1) O_4 , (109.2°) dans P(2) O_4 et (108.9°) dans P(3) O_4 .

4.2.1. Coordination de l'argent

Les atomes d'argent assurant la cohésion des cycles se trouvent dans un environnement octaédrique très

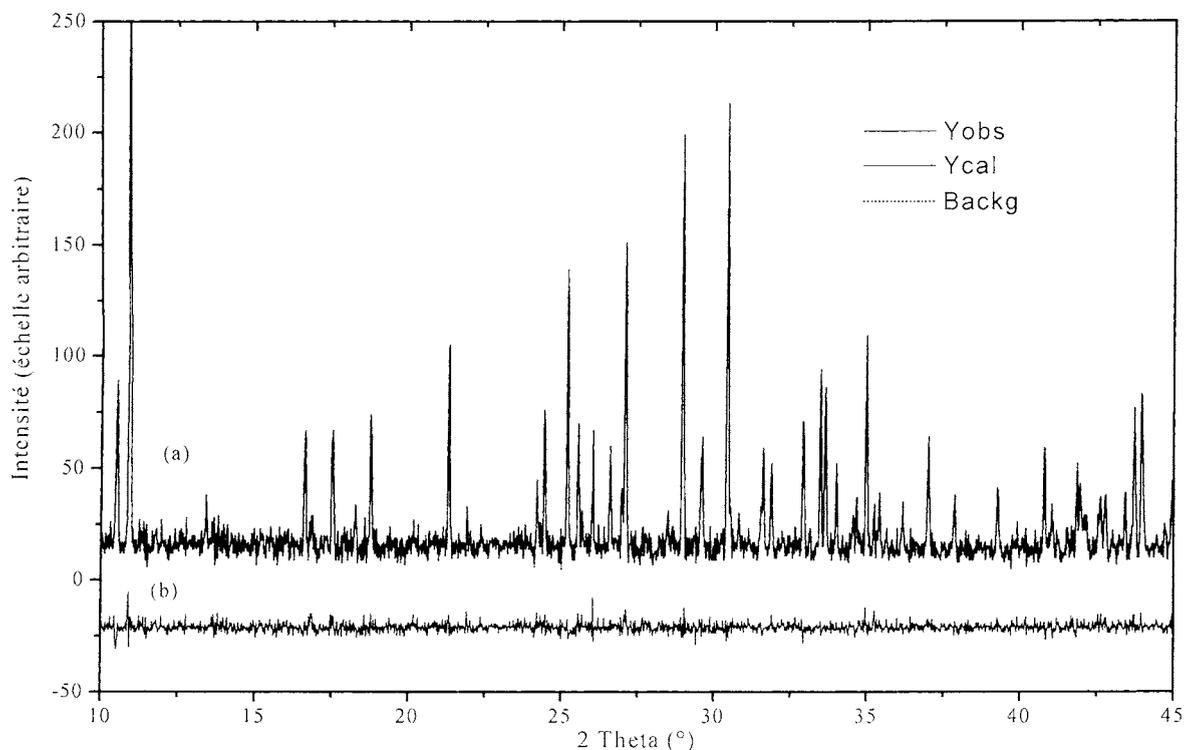


Fig. 1. Diagramme de diffraction des Rayons X de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a), et courbe différence (b).

déformé. En effet, les atomes Ag(1) s'entourent de six atomes d'oxygène provenant du groupement anionique et les atomes Ag(2) de cinq oxygènes appartenant au cycle P_3O_9 et d'une molécule d'eau. Le Tableau 3

donne les distances Ag–O dans les polyèdres $\text{Ag}(1)\text{O}_6$ et $\text{Ag}(2)\text{O}_6$. Elles sont comprises:

- entre 2.402 et 2.729 Å dans les polyèdres $\text{Ag}(1)\text{O}_6$;

Tableau 3

Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) des liaisons dans les polyèdres de coordination des cations associés dans $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Polyèdre $\text{Ag}(1)\text{O}_6$		Polyèdre $\text{Ag}(2)\text{O}_6$		
Ag(1)–O(E11)	2.480(6)	Ag(2)–O(E11)	2.431(6)	
Ag(1)–O(E'11)	2.729(6)	Ag(2)–O(E22)	2.610(6)	
Ag(1)–O(E12)	2.402(6)	Ag(2)–O(E31)	2.458(6)	
Ag(1)–O(E21)	2.649(6)	Ag(2)–O(E'31)	2.570(6)	
Ag(1)–O(E22)	2.439(6)	Ag(2)–O(E32)	2.468(6)	
Ag(1)–O(E32)	2.438(6)	Ag(2)–H ₂ O(1)	2.688(6)	
Octaèdre MnO_6				
2Mn–O(W ₁)	2.038(4)	2O(W ₁)–O(W ₂)	2.802(6)	2.924(6)
2Mn–O(W ₂)	2.032(5)	2O(W ₁)–O(W ₃)	2.929(6)	2.872(6)
2Mn–O(W ₃)	2.018(5)	2O(W ₂)–O(W ₃)	2.922(7)	2.806(7)
O(W ₁)–Mn–O(W ₂)	86.8(4)		93.0(2)	
O(W ₂)–Mn–O(W ₃)	92.6(2)		89.3(2)	
O(W ₁)–Mn–O(W ₃)	91.6(2)		88.9(2)	

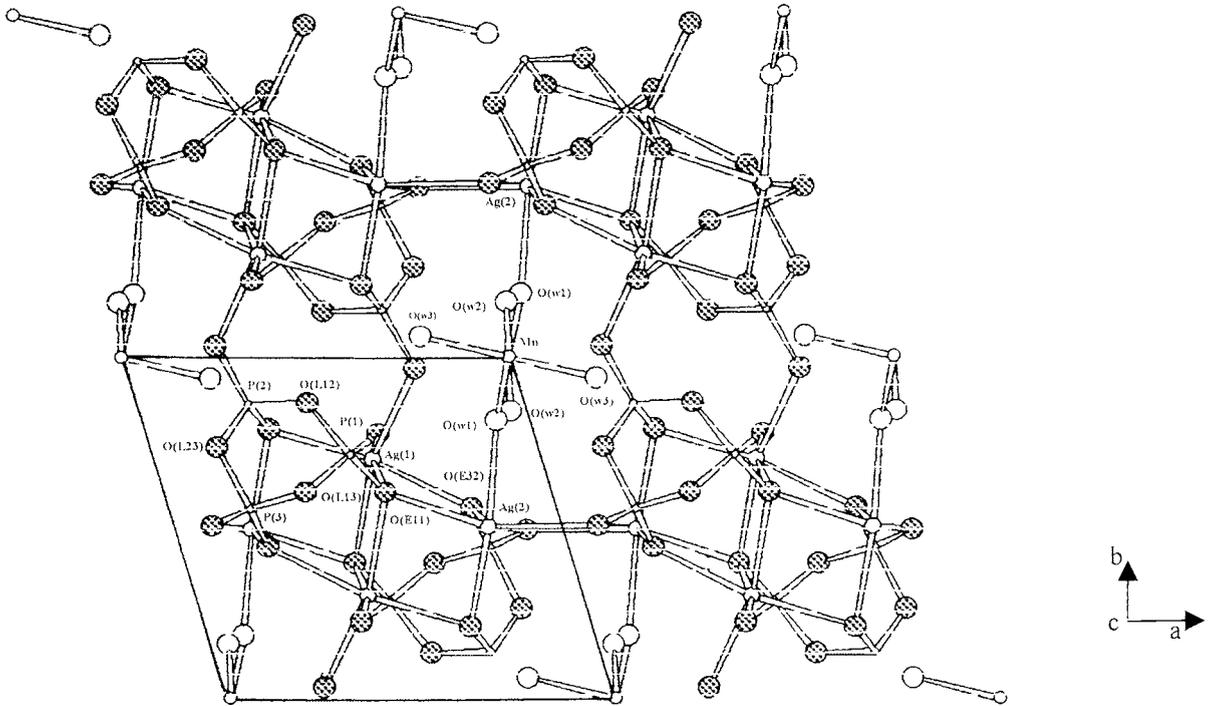


Fig. 2. Projection de l'arrangement atomique de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ selon c .

- entre 2.431 et 2.688 Å dans les polyèdres $\text{Ag}(2)\text{O}_6$.

Ces polyèdres s'enchaînent par des arêtes communes:

- $-\text{O}(\text{E}11)-\text{O}(\text{E}32)$ pour les polyèdres $\text{Ag}(1)\text{O}_6$, $\text{Ag}(2)\text{O}_6$;
- $-\text{O}(\text{E}11)-\text{O}(\text{E}22)$ pour les polyèdres $\text{Ag}'(1)\text{O}_6$, $\text{Ag}(2)\text{O}_6$;
- $-\text{O}(\text{E}'11)-\text{O}(\text{E}'22)$ pour les polyèdres $\text{Ag}(1)\text{O}_6$, $\text{Ag}'(2)\text{O}_6$;
- $-\text{O}(\text{E}'32)-\text{O}(\text{E}'22)$ pour les polyèdres $\text{Ag}'(1)\text{O}_6$, $\text{Ag}'(2)\text{O}_6$.

4.2.2. Coordination du manganèse

L'octaèdre de coordination du manganèse est constitué uniquement des atomes d'oxygène des molécules d'eau qui sont de trois types. Les distances $\text{Mn}-\text{O}(\text{W})$ sont comprises entre 2.018 et 2.038 Å, les distances entre molécules d'eau, $\text{O}(\text{W})-\text{O}(\text{W})$ se situent entre 2.802 et 2.929 Å; et les angles $\text{O}(\text{W})-\text{Mn}-\text{O}(\text{W})$ entre 86.8 et 93.0°. Les polyèdres $\text{Ag}(2)\text{O}_6$, en plus des arêtes communes avec les polyèdres $\text{Ag}(1)\text{O}_6$, possèdent un sommet commun $\text{O}(\text{W}_1)$ avec

les octaèdres de coordination des atomes de manganèse $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. L'ensemble ainsi formé par tous les polyèdres de coordination des cations associés constitue un enchaînement bidimensionnel qui se développe selon la direction moyenne a et c (Fig. 2).

4.3. Caractérisation par spectrométrie de vibration IR

Le spectre IR de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3a) présente:

- Dans le domaine, 4000–2900 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence O–H, deux bandes l'une fine à 3425 cm^{-1} et l'autre large à 2996 cm^{-1} due probablement aux liaisons hydrogènes;
- Dans le domaine, 1700–1600 cm^{-1} , caractéristique des bandes de déformation de H_2O , une bande d'intensité moyenne à 1600 cm^{-1} ;
- Dans le domaine, 1350–650 cm^{-1} , caractéristique des bandes de valence du cycle P_3O_9 et éventuellement de l'interaction eau-cycle et des librations de l'eau, 6 bandes intenses dont 4 sont larges, l'une

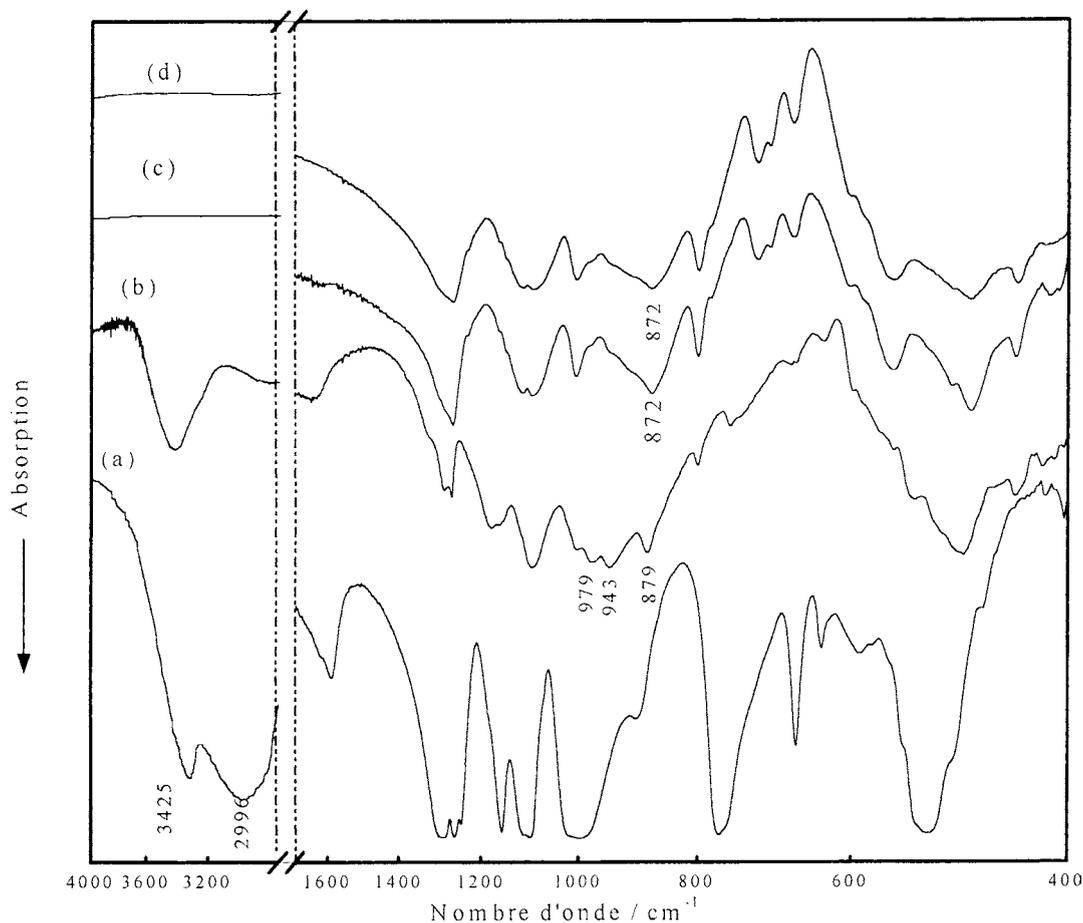


Fig. 3. Spectres d'absorption IR des phosphates (a) $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) phase amorphe, (c) $\text{AgPO}_3 + \text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ (évolution), (d) $2\text{AgPO}_3 + \text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$.

d'entre elles sous forme de triplet, (1282, 1253, 1243), (1107, 1095), 1000 et 767 cm^{-1} , et deux sont fines, 1162 et 667 cm^{-1} . Les bandes larges caractérisant la structure plane d'un cycle P_3O_9 de symétrie D_{3h} ou C_{3h} , et les deux bandes fines caractérisant toute baisse de symétrie par rapport à C_{3h} [8,9];

- Dans le domaine, $650\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, le spectre présente une bande de forte intensité à 516 cm^{-1} et trois autres bandes de faible intensité à 632, 590 cm^{-1} qui sont attribuables aux bandes de déformation γPOP , δPOP et δPO_2 . Le cycle P_3O_9 déterminé par diffraction des rayons X est donc confirmé par la bande intense, observée à 767 cm^{-1} [8].

On note que les fréquences IR observées, dans le domaine de vibration du cycle $1400\text{--}660 \text{ cm}^{-1}$, sont

voisines de celles calculées au laboratoire, pour la symétrie D_{3h} [10,11,12]. $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été trouvé isotype de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7], dont la structure est décrite dans le groupe d'espace P_{-1} (C_i) avec $Z = 1$. Les deux cycles P_3O_9 de la maille occupent chacun un site de symétrie locale C_1 , et se déduisent l'un de l'autre par le centre de symétrie. Compte tenu de la corrélation groupe D_{3h} -groupe de site C_1 , le Tableau 4 donne l'attribution des vibrations de valence du cycle sur la base de la structure cristalline proposée pour $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nos résultats de calcul des trente fréquences IR normales du cycle $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ de plus haute symétrie D_{3h} . Les douze molécules d'eau et les deux cycles de la maille cristalline ne perturbent pas le spectre IR du sel hexahydraté.

Tableau 4

Attribution des fréquences calculées aux modes correspondants pour la symétrie C_1 du cycle $P_3O_9^{3-}$ dans $MnAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$

Groupe moléculaire D_{3h} [10,11]				Symétrie de site C_1		
ν_{cal}/cm^{-1}	$(III_{max})_{cal}$	Mode et activité	(IR,Ra)	Mode	$MnAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$ IR	Mouvement
1288	55.3	A''_2	(+, -)	A	1282 (F)	$\nu_{as}PO_2$
1272	0.00	E''	(-, +)	A	1253 (F)	$\nu_{as}PO_2$
	1272				0.00	
1225	100	E'	(+, +)	A	-	$\nu_{as}POP$
	1225				100	
1169	0.00	A'_1	(-, +)	A	1162 (m)	ν_sPO_2
1108	5.85	E'	(+, +)	A	1107 (F)	ν_sPO_2
	1108				5.85	
1059	0.00	A'_2	(-, -)	A	1000 (F)	$\nu_{as}POP$
781	18.35	E'	(+, +)	A	896 (f)	ν_sPOP
	781				18.33	
671	0.00	A'_1	(-, +)	A	667 (m)	ν_sPOP
					632 (f)	
559	0.00	A'_1	(-, +)	A	590 (f)	$\delta POP(\delta \text{ cycle})$
511	11.47	A''_2	(+, -)	A	516 (F)	γPOP
437	16.92	E'	(+, +)	A	470 (f)	δPO_2
	437				16.93	
420	0.00	A'_2	(-, -)	A		$\gamma_w PO_2$
418	0.00	E''	(-, +)	A		γPOP
	418				0.00	
302	0.00	A'_1	(-, +)	A		δPO_2
299	2.85	E'	(+, +)	A		$\gamma_w PO_2$
	299				2.85	
281	0.00	E''	(-, +)	A		$\gamma_T PO_2$
	281				0.00	
256	0.08	E'	(+, +)	A		$\gamma_w PO_2$
	256				0.08	
214	0.00	A''_1	(-, -)	A		$\gamma_T PO_2$
49	0.23	A''_2	(+, -)	A		$\gamma_R PO_2$
36	0.00	E''	(-, +)	A		$\gamma_R PO_2$
	34				0.00	

Symboles (vibration): ν_s : allongement symétrique; ν_{as} : allongement asymétrique; δ : déformation; γ_T : twisting; γ_w : wagging ($\gamma \perp PO_2$) et γ_R : rocking ($\gamma // PO_2$). Symboles (intensité): TF: très forte, F: forte, m: moyenne, f: faible, tf: très faible.

4.4. Etude du comportement thermique

Deux conditions ont été retenues pour l'étude de la déshydratation thermique, entre 25 et 600 °C, de $MnAg_4(P_3O_9)_2 \cdot 6H_2O$, sous pression atmosphérique, par montées linéaires de température et par paliers successifs de température.

4.4.1. Etude par montées linéaires de température

Les thermogrammes ATG, enregistrés à différentes vitesses de chauffe ($\beta = 1, 3, 6, 10$ et 15 K min^{-1}), présentent tous la même allure et présentent deux

étapes de perte en masse bien distinctes (Fig. 4). Pour $\beta = 3 \text{ K min}^{-1}$, la première étape entre 85 et 163 °C, avec une vitesse de déshydratation maximale à 158 °C, correspond à une perte molaire de 6.64% ce qui correspond à 3.5 molécules d'eau par unité formulaire. La seconde étape, entre 190 et 350 °C, avec une vitesse de déshydratation maximale à 212 °C, correspond à une perte molaire de 4.74%, ce qui constitue l'équivalent des 2.5 molécules d'eau restantes par unité formulaire. Ces deux étapes sont séparées par un palier de masse situé entre 160 et 190 °C. Les thermogrammes DTG-ATD (Figs. 5 and 6)

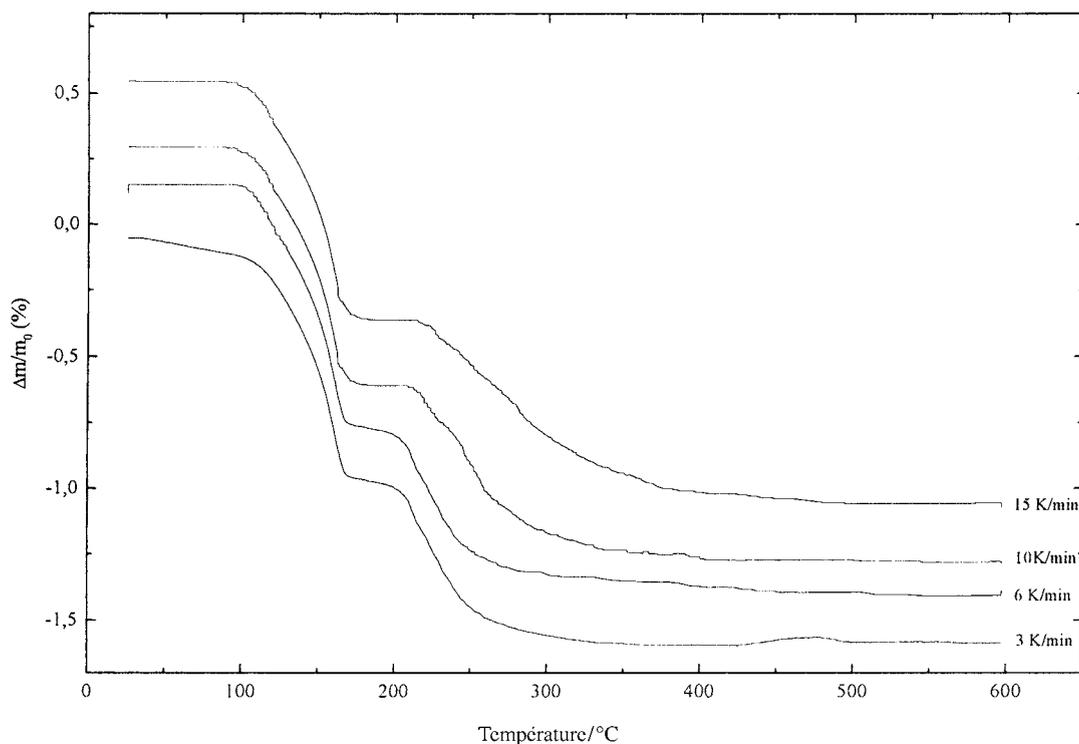


Fig. 4. Courbes ATG de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe $\beta = 3, 6, 10, \text{ et } 15 \text{ K min}^{-1}$.

pour cette même vitesse, sont similaires lors de la première étape, entre 85 et 160 °C, ils présentent un pic, ATD endothermique à 163 °C qui correspond à la température de 158 °C à laquelle la vitesse de déshydratation est maximale. La dissymétrie du profil de ce pic dans les thermogrammes, DTG et ATD, serait en faveur de l'élimination lors de cette étape de deux types de molécules d'eau, probablement $\text{O}(\text{W}_2)$ et $\text{O}(\text{W}_3)$, d'énergies de liaison voisines. Entre 190 et 350 °C, le thermogramme ATD indique seulement un faible effet thermique endothermique à la température, de 217 °C, voisine de la température où la vitesse maximale de déshydratation de la dernière étape qui est de 212 °C et un faible pic exothermique à 349 °C.

Après la déshydratation complète à 350 °C, le thermogramme ATD, entre 350 et 600 °C, indique un pic exothermique à 389 °C et un pic endothermique à 479 °C. D'après les résultats de la diffraction des rayons X, il y a d'abord cristallisation du polyphosphate d'argent AgPO_3 et ensuite celle de $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$, à 389 °C, qui est isotype de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$ [13,14]. L'examen attentif du thermogramme ATD suggère

que le départ du troisième type de molécule d'eau s'accompagne d'un réarrangement atomique conduisant successivement à la cristallisation, du polyphosphate d'argent qui semble s'effectuer sans effet thermique appréciable à 349 °C, puis celle du polyphosphate mixte de manganèse et d'argent, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$, qui est à l'origine de la forte exothermicité observée à 389 °C. Pour la vitesse de chauffe $\beta = 15 \text{ K min}^{-1}$, la courbe ATD (Fig. 7) montre de façon claire la première cristallisation à 362 °C et la seconde à 407 °C. Elle montre aussi que la première étape de déshydratation est relative au départ de 2 types de molécules d'eau, $\text{O}(\text{W}_2)$ et $\text{O}(\text{W}_3)$, qui sont responsables des pics endothermiques distincts observés respectivement à 133 et 186 °C (Fig. 7).

Les thermogrammes ATD de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, réalisés sous pression atmosphérique, à différentes vitesses de chauffe (Fig. 8) montrent que les températures des sommets des pics endothermiques attribuables au départ de l'eau, lors de la première et de la seconde étape de déshydratation, varient selon la vitesse de chauffe. Plus cette vitesse est élevée, plus

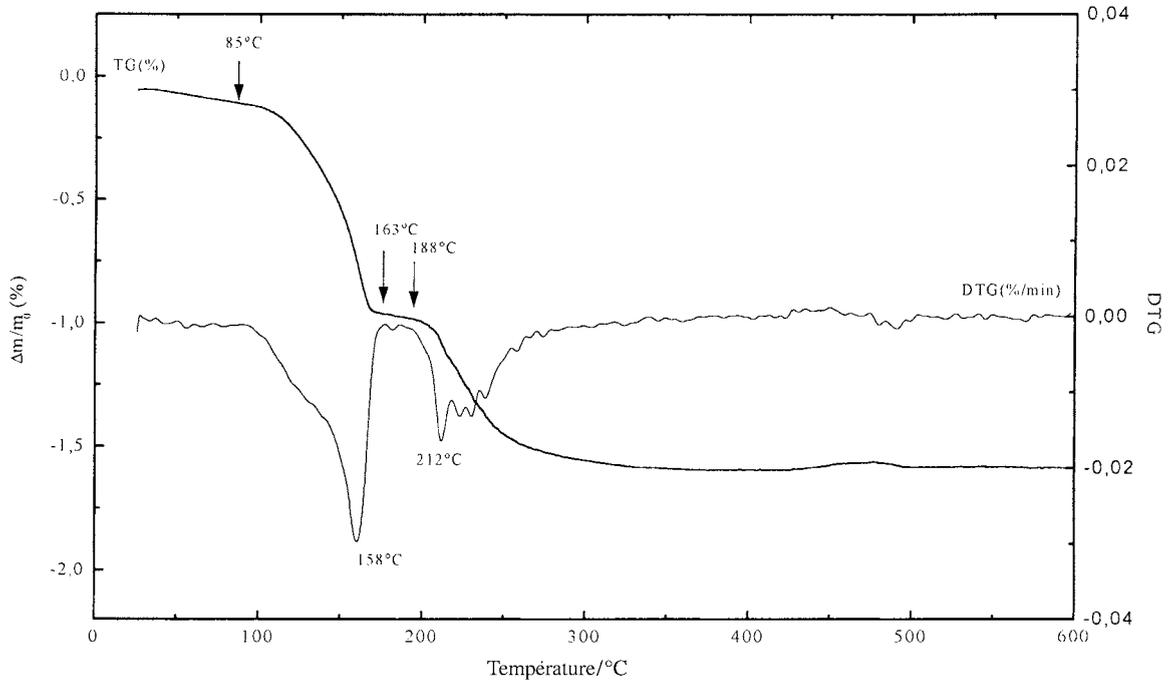


Fig. 5. Courbe ATG–DTG de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\beta = 3 \text{ K min}^{-1}$).

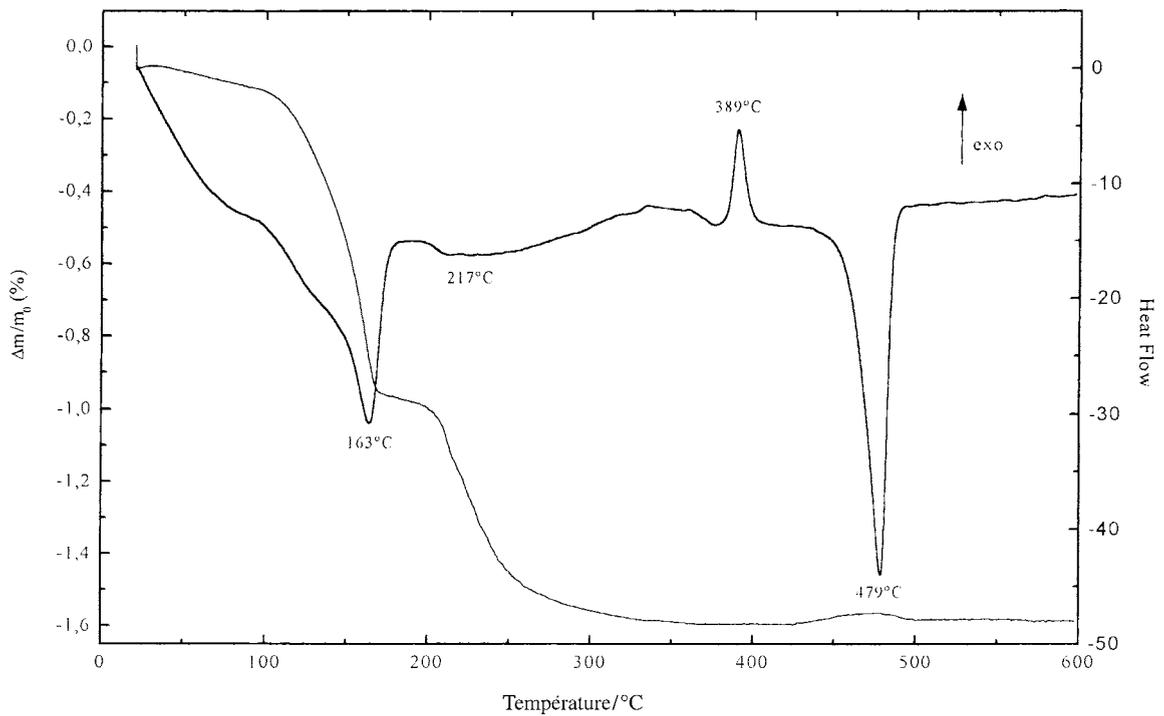


Fig. 6. Courbe ATG–ATD de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\beta = 3 \text{ K min}^{-1}$).

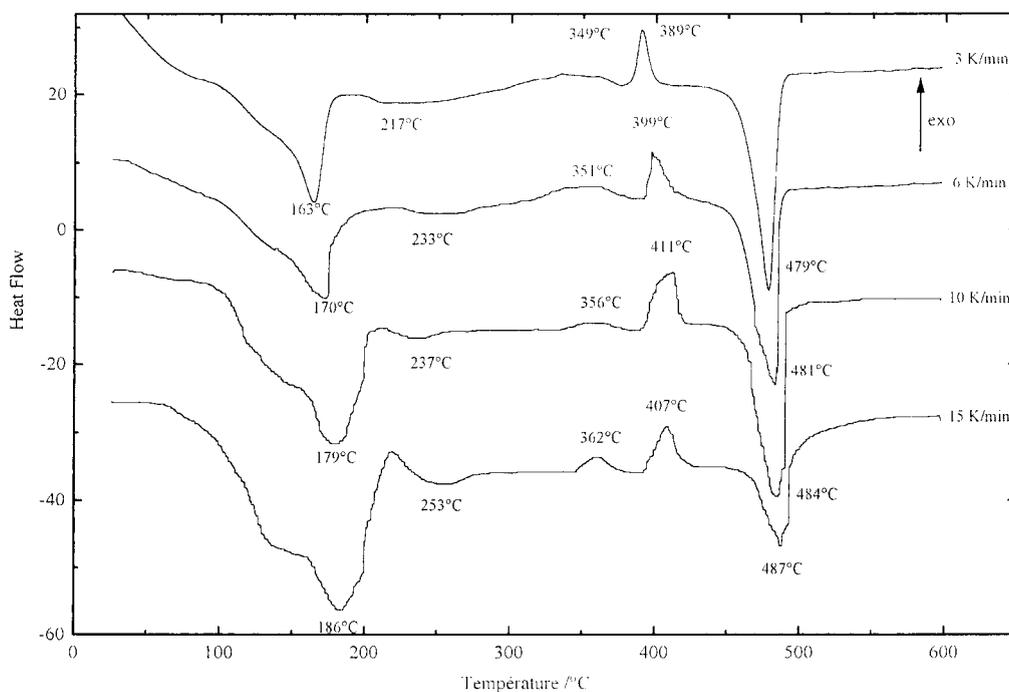


Fig. 7. Courbes ATD de $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes vitesses de chauffe ($\beta = 3, 6, 10$ et 15 K min^{-1}).

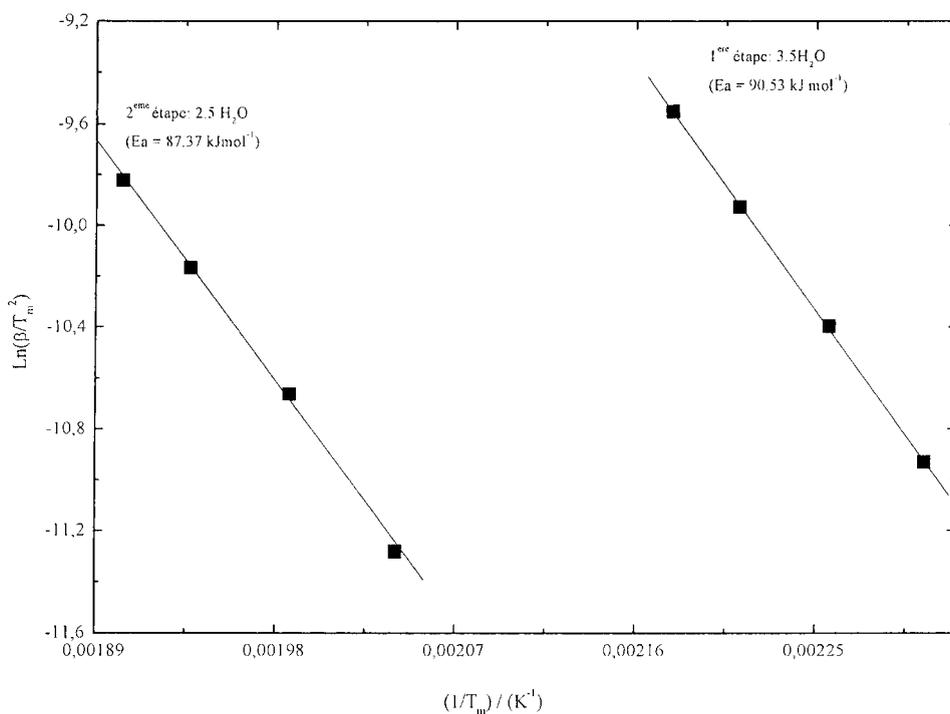


Fig. 8. Droites $\ln(\beta/T_m^2) = f(1/T_m)$ pour $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

la température au sommet du pic endothermique est déplacée vers les hautes températures. En effet, lorsque la vitesse de chauffe passe de 3, 6, 10 à 15 K min⁻¹ la température au sommet du pic endothermique, due au départ de l'eau de la première étape passe respectivement de 163, 170, 179 à 186 °C et celle due au départ de l'eau de la seconde étape passe de 217, 233, 237 à 253 °C. Les caractéristiques cinétiques de la déshydratation thermique de MnAg₄(P₃O₉)₂·6H₂O par la méthode de Kissinger [15], pour les vitesses de chauffe 3, 6, 10 et 15 (K min⁻¹), ont été déterminées à partir des courbes représentant $\ln(\beta/T_m^2) = f(1/T_m)$ (Fig. 8) où β est la vitesse de chauffe (K min⁻¹) et T_m est la température (K) de l'échantillon au maximum du pic ATD de déshydratation.

Les pentes des droites de la Fig. 8 illustrant $\ln(\beta/T_m^2) = f(1/T_m)$ fournissent les énergies d'activation de 9053 kJ mol⁻¹ ($A = 1.545 \times 10^{10}$ min⁻¹,

$r^2 = 0.99$) pour les 3.5 molécules d'eau qui quittent le solide lors de la première étape et 87.37 kJ mol⁻¹ ($A = 2.823 \times 10^8$ min⁻¹, $r^2 = 0.99$) pour les 2.5 molécules qui partent lors de la seconde étape.

4.4.2. Etude par paliers successifs de température

L'étude de MnAg₄(P₃O₉)₂·6H₂O par paliers successifs de température entre 25 et 600 °C, par diffraction des rayons X (Fig. 9) et absorption IR (Fig. 3) a mis en évidence les résultats suivants:

- Les diagrammes des rayons X (Fig. 9a) et les spectres IR (Fig. 3a) de MnAg₄(P₃O₉)₂·6H₂O et ceux de ses produits chauffés entre 25 et 80 °C sont identiques. Le composé est donc stable dans ce domaine de température;
- Entre 90 et 150 °C, le départ de l'eau provoque une désorganisation structurale, du sel étudié, conduisant

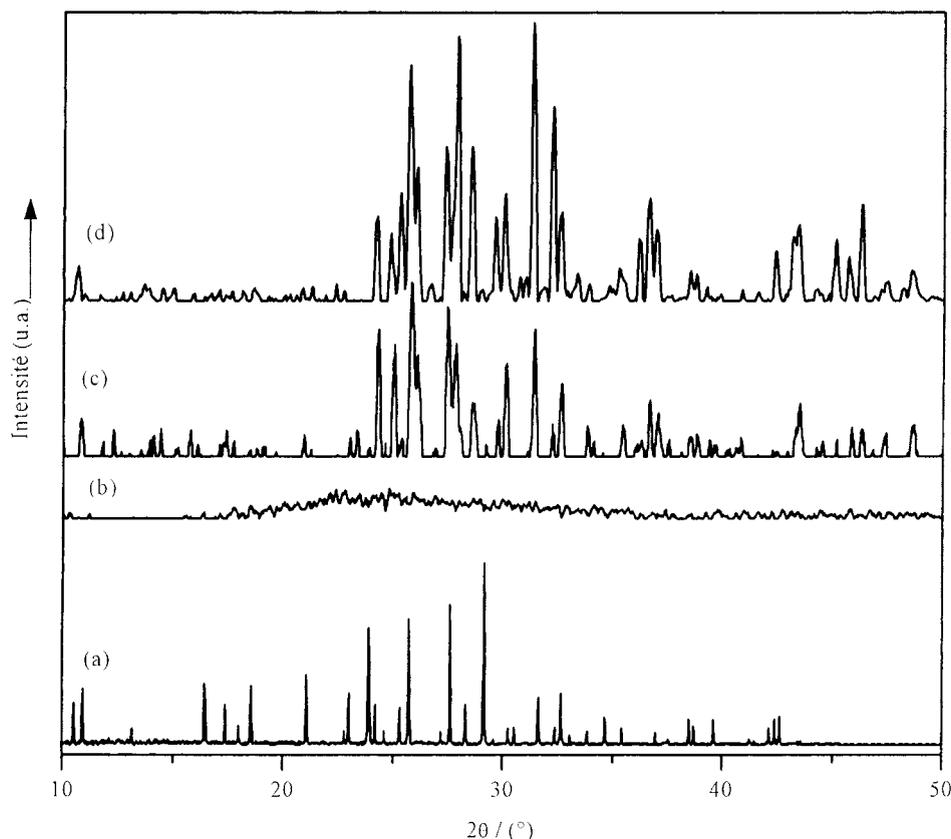
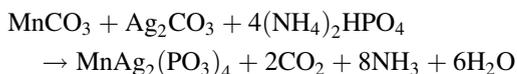


Fig. 9. Diffractogrammes des rayons X des phosphates: (a) MnAg₄(P₃O₉)₂·6H₂O, (b) phase amorphe, (c) AgPO₃+MnAg₂(PO₃)₄ (évolution), (d) 2AgPO₃+MnAg₂(PO₃)₄.

à des phases amorphes aux rayons X (Fig. 9b). La décondensation des cycles se manifeste par la modification des bandes IR caractéristiques d'une structure cyclique et particulièrement la disparition de la bande ν_s POP à 767 cm^{-1} et l'apparition des bandes 879, 979 et 943 cm^{-1} (Fig. 3b). Cette dernière bande caractérise le début de la décondensation des cycles [16];

- Entre 200 et $300\text{ }^\circ\text{C}$, il y a reprise de la cristallinité et formation successive de polyphosphate d'argent AgPO_3 de symétrie monoclinique [17] et du polyphosphate mixte d'argent et de manganèse, $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$, nouvelle phase isotype de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$ [13,14]. Les spectres IR (Fig. 3), entre ces températures, montrent la bande large à 872 cm^{-1} caractéristique des polyphosphates [8]. $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ a été préparé directement par voie sèche par la méthode de Thilo et Grunze [18], à la température de $400\text{ }^\circ\text{C}$, selon l'équation de la réaction suivante:

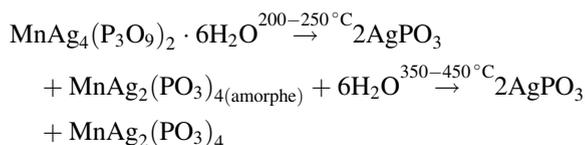


Les paramètres de maille proposés pour ce nouveau composé ont été obtenus par indexation automatique en utilisant le programme TREOR [4,5] suivi d'un affinement par la méthode des moindres carrées, à l'aide du programme U-FIT [3]. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, le groupe d'espace étant $P2_1/n$. Les paramètres de maille sont: $a = 11.215(1)\text{ \AA}$, $b = 12.792(1)\text{ \AA}$, $c = 7.738(1)\text{ \AA}$ et $\beta = 102.08(1)^\circ$, et $Z = 4$ avec les facteurs de mérite $M(19) = 30$ et $F(19) = 46(0.0064; 54)$. Il est isotype de $\text{ZnRb}_2(\text{PO}_3)_4$ [13,14] possédant les paramètres de maille, voisins, suivants: $a = 11.22(2)\text{ \AA}$, $b = 12.81(1)\text{ \AA}$, $c = 7.750(3)\text{ \AA}$ et $\beta = 102.08(5)^\circ$. Le mélange de polyphosphates, AgPO_3 et $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$, reste stable jusqu'au point de fusion de AgPO_3 à $479\text{ }^\circ\text{C}$. La température de fusion de $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ est à $720\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Conclusion

Le présent travail fait partie d'une étude systématique des cyclotriphosphates $M(\text{II})M_4(\text{I})(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et concerne une contribution à la caractérisation

physico-chimique du cyclotriphosphate hexahydraté de manganèse et de tétra-argent, $\text{MnAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, isotype de $\text{NiAg}_4(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le comportement thermique, de ce nouveau sel, a été étudié par diffraction des rayons X, spectrométrie de vibration IR et des analyses ATG-ATD. Ces techniques ont permis l'identification et la caractérisation, de la phase initiale, hexahydratée, des phases intermédiaires et finales de sa déshydratation et de sa calcination. Conformément à la structure cristalline proposée, ses molécules d'eau de constitution, de trois types, ne partent successivement, qu'après désorganisation de sa structure cristalline, en deux étapes distinctes, avec des énergies d'activation apparentes respectivement de 90.54 kJ mol^{-1} pour $\text{O}(\text{W}_2)$ et $\text{O}(\text{W}_3)$ et de 87.37 kJ mol^{-1} pour $\text{O}(\text{W}_1)$. Après élimination totale de l'eau il y a réorganisation structurale conduisant à la cristallisation, d'abord, de AgPO_3 et, ensuite de celle, de $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$. Ce dernier polyphosphate est une nouvelle phase qui a été caractérisée cristallographiquement après avoir été synthétisée seule directement par voie sèche. Le mélange de polyphosphates à chaînes infinies $\text{MnAg}_2(\text{PO}_3)_4$ et AgPO_3 reste stable jusqu'à la fusion de ce dernier. Les résultats obtenus à l'aide des techniques utilisées peuvent être résumés par le schéma récapitulatif suivant:



References

- [1] M. Tridane, S. Belaouad, K. Sbai, *Solid State Sci.* 2 (2000) 701.
- [2] A. Boule, C.R. Acad. Sci. 206 (1938) 517.
- [3] M. Evain, U-FIT: A Cell Parameter Refinement Program, I.M.N. Nantes, France, 1992.
- [4] D. Louer, M. Louer, *J. Appl. Cryst.* 5 (1972) 271.
- [5] D. Louer, R. Vargas, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 542.
- [6] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [7] A. Jouini, Thèse d'Etat, Dijon, Tunisie, 1988.
- [8] K. Sbai, Thèse d'Etat, Dijon, France, 1984.
- [9] P. Tarte, A. Rulmont, K. Sbai, M.H. Simonot-Grange, *Spectrochim. Acta, Part A* 43 (3) (1987) 337.
- [10] A. Abouimrane, Thèse de Doctorat, Casablanca, Maroc, 2000.

- [11] K. Sbai, A. Abouimrane, A. Lahmidi, K. El Kababi, M. Hliwa, S. Vilminot, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 25 (1) (1999) S139.
- [12] K. Sbai, A. Atibi, A. Charaf, M. Radid, A. Jouini, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 26 (6) (2001) 45.
- [13] M.T. Averbuch-Pouchot, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 95 (1972) 558.
- [14] K. Sbai, A. Atibi, K. El Kababi, S. Belaouad, *Powder Diffraction*. 17 (1), March 2002.
- [15] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
- [16] M.H. Simonot Grange, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 76.
- [17] K.H. Jost, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 779.
- [18] E. Thilo, I. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 290 (1957) 230.