

**ÉTUDE STRUCTURALE, MAGNÉTIQUE ET DE SPECTROMÉTRIE
DE VIBRATION IR DU BIS (CYCLOTRIPHOSPHATE)
DE TÉTRAAMMONIUM DE NICKEL (II) TÉTRAHYDRATÉ
 $\text{Ni}(\text{NH}_4)_4 (\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.**

A. JOUINI et M. DABBABI

Faculté des sciences et techniques, Département de chimie, 5000 Monastir, Tunisie

RÉSUMÉ : Les caractéristiques cristallographiques d'un nouveau bis (cyclotriphosphate) de tétraammonium et de nickel (II) tétrahydraté : $\text{Ni}(\text{NH}_4)_4 (\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cristallisant dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P}2_1/c$ sont : $a = 8,645 (2)$; $b = 14,698 (3)$; $c = 8,774 (2) \text{ \AA}$; $\beta = 95,89 (2)^\circ$. La résolution de la structure cristalline par la méthode de l'atome lourd montre que l'anion cyclique $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ admet un pseudo-miroir m comme symétrie propre. L'octaèdre de coordination des atomes de nickel, assez régulier, est constitué de deux oxygènes appartenant à deux cycles P_3O_9 et des quatre molécules d'eau. Cet ensemble forme un anion complexe de formule $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4 (\text{P}_3\text{O}_9)_2]^{4-}$. L'étude magnétique de ce sel nous permet le calcul du moment magnétique μ_{eff} , du facteur d'éclatement spectroscopique g_{eff} et du champ cristallin $10Dq$. Une étude détaillée par spectrométrie I.R et analyse par la théorie des groupes nous permet d'attribuer aux bandes les fréquences de vibration de valence du cycle P_3O_9 et de confirmer la symétrie locale C_2 de son groupe de site, déterminée par rayons X.

1. Introduction.

Dans le cadre d'une étude systématique des cyclotriphosphates de nickel et de métaux monovalents, nous avons récemment décrit les structures cristallines des sels de nickel-sodium $\text{NiNa}_4 (\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1] et de nickel-argent $\text{NiAg}_4 (\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2]. La présente étude concerne le bis (cyclotriphosphate) de tétraammonium et de nickel (II) tétrahydraté $\text{Ni}(\text{NH}_4)_4 (\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ isotype du sel de cobalt $\text{Co}(\text{NH}_4)_4 (\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3] dont l'affinement de la structure conduit à un facteur de fiabilité $R = 5,3 \%$. Une étude structurale complète a toutefois été entreprise dans le but de déterminer avec précision les distances interatomiques dans le sel de nickel, d'autant plus que celui-ci donne des cristaux de très bonne qualité. Des investigations magnétiques et spectrométriques (IR, Raman) accompagnent cette étude structurale. L'étude magnétique permet le calcul du facteur d'éclatement spectroscopique g_{eff} et de l'éclatement des orbitales : $10Dq$ dans le champ cristallin octaédrique du cation Ni^{2+} . La spectrométrie IR confirme la symétrie locale de l'anion cyclique $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$.

2. Étude structurale.

2.1. Résolution de la structure.

La préparation chimique et les caractéristiques cristallographiques ont déjà été signalées [4, 5]. Nous rappelons simplement que la maille monoclinique $a = 8,648 (2)$; $b = 14,698 (3)$; $c = 8,774 (3) \text{ \AA}$; $\beta = 95,89 (1)^\circ$; $\text{P}2_1/c$, renferme deux unités formulaires. Le cristal utilisé a la forme d'un cube tronqué d'arête 0,12 mm. Les intensités de 5078 réflexions sont mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 utilisant la longueur d'onde K_α (0,7107 Å) du molybdène. Les mesures sont effectuées en balayage ω dans un domaine angulaire de 3 à $30^\circ (2\theta)$. Chaque réflexion est mesurée sur un domaine de balayage de $1,2^\circ (2\theta)$ à la vitesse de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$. À chaque extrémité de ce domaine, le fond continu est mesuré durant 10 à 88 s. Aucune variation significative des trois raies de référence (140, 321, 232) n'est observée durant les mesures. En raison de la longueur d'onde utilisée et des dimensions du cristal, aucune correction d'absorption n'est nécessaire. La correction de Lorentz-Polarisation est effectuée. La

moyenne sur l'ensemble des deux réflexions équivalentes mesurées : hkl et hkl conduit à un facteur de consistance interne de 0,032 pour 2473 réflexions indépendantes. 2171 raies uniques pour lesquelles $F_o > 3\sigma_F$ sont retenues pour la résolution de la structure. Celle-ci est déterminée par la méthode de Patterson et Fourier tridimensionnelles successives utilisant les programmes SDP [6]. En fin d'affinement à matrice complète le facteur de confiance s'établit à 0,035. Les facteurs de diffusion sont ceux des atomes neutres [7].

2.2. Discussion des résultats.

2.2.1. Géométrie du cycle.

La figure 1 représente la projection de l'ensemble de l'arrangement atomique dans le plan (a, b) parallèlement à l'axe c, elle met en évidence la répartition des quatre cycles P_3O_9 dans la maille. Ceux-ci se déduisent les uns des autres par les éléments de symétrie du groupe. Les coordonnées atomiques finales et les coefficients isotropes de température sont rassemblés dans le tableau I. Le tableau II résume les coefficients anisotropes de température, le tableau III les distances (Å) et angles (°) des liaisons dans les trois tétraèdres PO_4 du cycle P_3O_9 . L'anion cyclique $P_3O_9^{3-}$ a comme symétrie locale le pseudo-miroir (40I) sur lequel se trouve l'atome de phosphore P (3) et ses deux atomes d'oxygène extérieur O(E31) et O(E32) ainsi que l'atome d'oxygène O(L12) qui lie les deux

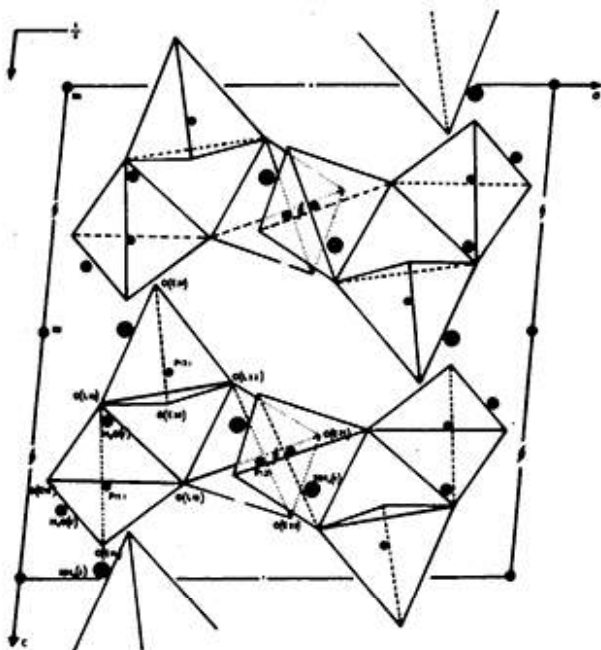


Fig. 1 - Projection sur le plan (a, b) de la structure de $Ni(NH_4)_2(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$.

Atomes	x (σ)	y (σ)	z (σ)	B_{eq} (σ)
Ni	0,0000	0,0000	0,0000	1,28 (1)
P(1)	0,1529 (1)	0,3361 (1)	0,3105 (1)	1,34 (2)
P(2)	0,4802 (1)	0,3385 (1)	0,2594 (1)	1,53 (2)
P(3)	0,2558 (1)	0,4493 (1)	0,0683 (1)	1,77 (3)
O(E11)	0,1627 (4)	0,4041 (2)	0,4377 (4)	1,77 (6)
O(E13)	0,1321 (4)	0,3875 (2)	0,1474 (4)	1,81 (6)
O(L12)	0,3233 (3)	0,2913 (4)	0,3074 (4)	1,60 (5)
O(E12)	0,0368 (4)	0,2619 (2)	0,3023 (4)	2,10 (6)
O(E21)	0,5827 (4)	0,2652 (3)	0,2129 (5)	2,49 (7)
O(E31)	0,2168 (5)	0,0562 (3)	0,4008 (4)	2,95 (8)
O(E22)	0,5426 (4)	0,4034 (3)	0,3789 (4)	2,75 (7)
O(E32)	0,7318 (4)	0,0401 (3)	0,3565 (4)	2,67 (7)
O(L23)	0,4149 (4)	0,3934 (3)	0,1072 (4)	2,39 (6)
H ₂ O (1)	0,8440 (4)	0,4455 (2)	0,3343 (4)	1,85 (6)
H ₂ O (2)	0,9248 (4)	0,0951 (2)	0,1504 (4)	2,03 (6)
NH ₄ (1)	0,5714 (5)	0,5989 (3)	0,3211 (5)	2,24 (7)
NH ₄ (2)	0,8155 (5)	0,2129 (4)	0,5054 (5)	2,61 (8)

TABLEAU I : Coordonnées atomiques et coefficients isotropes de température de $Ni(NH_4)_2(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$.

Atomes	β_{11} (σ)	β_{22} (σ)	β_{33} (σ)	β_{12} (σ)	β_{13} (σ)	β_{23} (σ)
Ni	1,12(2)	1,56(2)	1,16(2)	-0,09(2)	0,12(2)	0,01(3)
P(1)	1,07(3)	1,51(3)	1,47(3)	0,05(3)	0,31(3)	0,05(3)
P(2)	1,18(3)	1,55(4)	1,92(4)	0,01(3)	0,47(3)	0,04(4)
P(3)	1,95(4)	2,02(4)	1,42(3)	0,13(4)	0,55(3)	0,35(4)
O(E11)	1,4 (1)	2,1 (1)	1,7 (1)	0,4 (1)	0,06(9)	-0,3 (1)
O(L13)	1,4 (1)	2,4 (1)	1,6 (1)	-0,2 (1)	0,13(9)	0,4 (1)
O(L12)	1,19(9)	1,5 (1)	2,2 (1)	0,08(9)	0,47(8)	0,2 (1)
O(E12)	1,7 (1)	2,0 (1)	2,7 (1)	-0,4 (1)	0,6 (1)	0,2 (1)
O(21)	1,8 (1)	2,1 (1)	3,9 (2)	0,2 (1)	1,2 (1)	-0,1 (1)
O(E31)	3,6 (2)	3,7 (2)	1,6 (1)	-0,3 (2)	0,7 (1)	-0,5 (1)
O(E22)	2,5 (1)	3,2 (2)	2,6 (1)	-1,0 (1)	0,6 (1)	-0,6 (1)
O(E32)	3,0 (1)	2,2 (1)	3,0 (1)	0,2 (1)	1,2 (1)	-0,1 (1)
O(L23)	1,8 (1)	3,0 (1)	2,5 (1)	0,3 (1)	0,8 (1)	1,0 (1)
H ₂ O (1)	1,5 (1)	2,3 (1)	1,7 (1)	-0,0 (1)	-0,24(9)	-0,2 (1)
H ₂ O (2)	2,2 (1)	2,0 (1)	2,0 (1)	-0,2 (1)	0,67(9)	-0,4 (1)
NH ₄ (1)	2,6 (1)	2,0 (1)	2,1 (1)	0,3 (1)	0,4 (1)	-0,1 (1)
NH ₄ (2)	2,4 (1)	3,0 (1)	2,6 (1)	-0,1 (1)	0,9 (1)	-0,0 (2)

TABLEAU II : Coefficients de températures anisotropes $\beta_{ij} \times 10^3$ de $Ni(NH_4)_2(P_3O_9)_2 \cdot 4H_2O$. La formule utilisée pour le calcul est : $T = \exp[-\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl]$.

atomes de phosphore P(1) et P(2) symétriques par rapport à ce pseudo-miroir (figure 2-a). Le cycle est de configuration trans, les angles dièdres, des deux plans extrêmes, avec le plan équatorial sont signalés sur le schéma de la figure 2-b.

2.2.2. Coordination des cations associés.

L'octaèdre de coordination des atomes de nickel est constitué des quatre molécules d'eau et de deux atomes d'oxygène provenant de deux groupements P_3O_9 . L'ensemble forme une entité anionique complexe de formule $[Ni(H_2O)_4(P_3O_9)_2]^{4-}$. L'environnement octaédrique est assez régulier : les distances

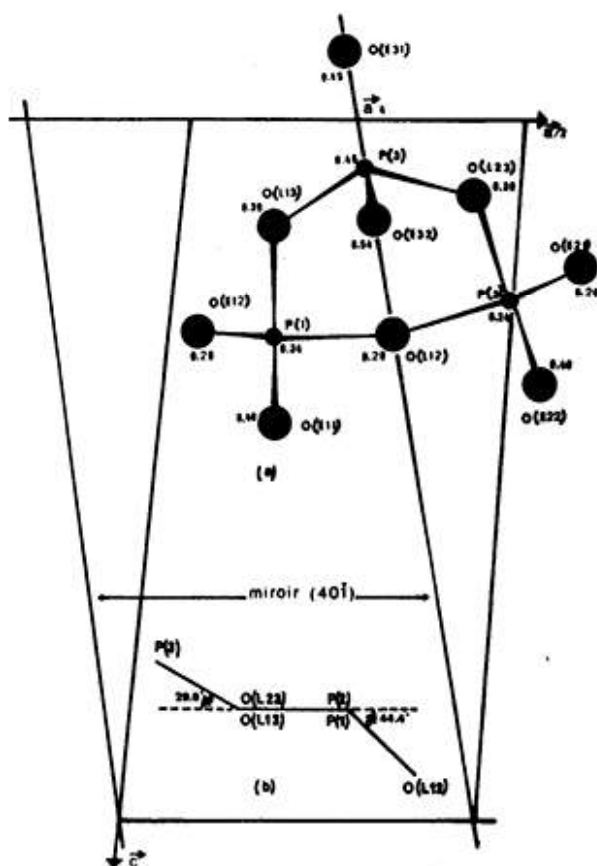


Fig. 2 - Projection de P_3O_8 sur le plan (a,c) : (a) symétrie locale, (b) angles dièdres entre plans de la configuration trans de P_3O_8 .

Ni-O (Å) varient de 2,04 à 2,10 ; O-O (Å) de 2,88 à 2,99 (tableau IV). Les polyèdres de coordination des ions ammonium assurent la cohésion entre les anions complexes formant ainsi un réseau tridimensionnel (figure 3). Les polyèdres $NH_4(1) O_8$ partagent l'arête O(E22) - O'(E22) au niveau de la symétrie centrale, alors que les polyèdres $NH_4(2) O_7$ mettent en commun la face O(E21) - O'(E21) - O(E12) - O'(E12) au niveau des miroirs translatifs. Les polyèdres $NH_4(1) O_8$ et $NH_4(2) O_7$ partagent entre eux, d'une part, le sommet O(E21) et, d'autre part, le sommet O(E32). Le tableau IV rapporte les principales distances et angles des liaisons dans l'octaèdre NiO_6 ainsi que les distances NH_4-O (Å) incluses dans une sphère de coordination de rayon 3,5 Å.

3. Étude magnétique.

En symétrie octaédrique la configuration $3d^8$ de Ni^{2+} admet pour terme fondamental $^3A_{2g}$, singulet orbital, triplet de spin. Les fonctions d'onde de ce terme sont modifiées par l'action du couplage spin-

Tétraèdre P (1) O_4				
P (1)	O (E11)	O (E12)	O (L12)	O (L13)
O (E11)	1,494 (4)	2,588 (5)	2,512 (5)	2,545 (4)
O (E12)	121,0 (2)	1,479 (4)	2,510 (4)	2,483 (5)
O (L12)	107,6 (2)	108,3 (2)	1,617 (3)	2,496 (4)
O (L13)	109,9 (2)	106,8 (2)	101,2 (2)	1,621 (3)
Moyenne P (1) -O = 1,550 Å				
Tétraèdre P (2) O_4				
P (2)	O (E21)	O (E22)	O (L12)	O (L23)
O (E21)	1,478 (4)	2,543 (6)	2,499 (5)	2,498 (5)
O (E22)	118,7 (2)	1,478 (4)	2,542 (5)	2,523 (5)
O (L12)	107,6 (2)	110,3 (2)	1,617 (3)	2,501 (5)
O (L23)	107,7 (2)	109,6 (2)	101,5 (2)	1,613 (4)
Moyenne P (2) -O = 1,547 Å				
Tétraèdre P (3) O_4				
P (3)	O (E31)	O (E32)	O (L13)	O (L23)
O (E31)	1,475 (4)	2,557 (5)	2,495 (5)	2,475 (5)
O (E32)	119,3 (2)	1,488 (4)	2,534 (5)	2,537 (5)
O (L13)	107,7 (2)	109,5 (2)	1,614 (4)	2,507 (5)
O (L23)	106,7 (2)	110,0 (2)	102,2 (2)	1,608 (4)
Moyenne P (3) -O = 1,546 Å				
P (1) - P (2)		2,910 (2)		
P (1) - P (3)		2,910 (2)		
P (2) - P (3)		2,926 (2)		
P (2) - P (1) - P (3)		60,35 (4)		
P (1) - P (2) - P (3)		59,82 (4)		
P (1) - P (3) - P (2)		59,83 (4)		
P (1) - O (L12) - P (2)		128,3 (2)		
P (2) - O (L23) - P (3)		130,6 (2)		
P (1) - O (L13) - P (3)		128,9 (2)		

TABLEAU III : Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans l'anion cyclique $P_3O_8^{2-}$. Les écarts standards sont entre parenthèses. Les distances P-O (Å) sont dans les triangles supérieurs, les angles O-P-O (°) dans les triangles inférieurs.

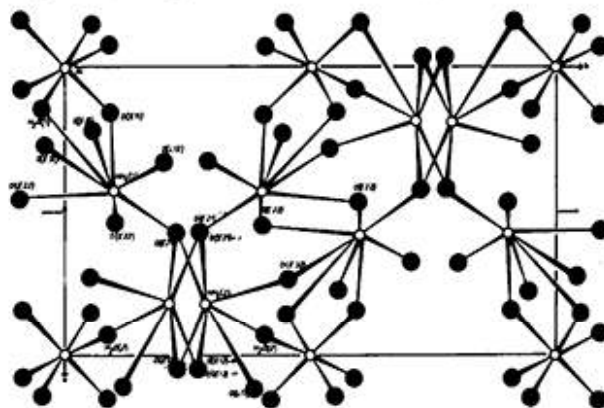


Fig. 3 - Réseau tridimensionnel des cations associés dans $Ni(NH_4)_2(P_3O_8)_2 \cdot 4H_2O$.

Polyèdre NH ₄ (1) O ₉	
NH ₄ (1)-O (E11)	2,961 (5)
NH ₄ (1)-O (L12)	3,211 (5)
NH ₄ (1)-O (E21)	2,786 (6)
NH ₄ (1)-O (E31)	2,876 (6)
NH ₄ (1)-O (E22)	2,933 (6)
NH ₄ (1)-O' (E22)	2,904 (6)
NH ₄ (1)-O (E32)	3,034 (6)
NH ₄ (1)-H ₂ O (1)	3,254 (6)
Polyèdre NH ₄ (2) O ₇	
NH ₄ (2)-O (E12)	2,838 (6)
NH ₄ (2)-O' (E12)	3,092 (5)
NH ₄ (2)-O (E21)	3,189 (6)
NH ₄ (2)-O' (E21)	2,867 (6)
NH ₄ (2)-O (L13)	3,243 (5)
NH ₄ (2)-O (E32)	2,914 (6)
NH ₄ (2)-H ₂ O (2)	3,198 (6)
Octaèdre NiO ₆	
2 × Ni-H ₂ O (1)	2,043 (3)
2 × Ni-H ₂ O (2)	2,072 (3)
2 × Ni-O (E11)	2,103 (3)
2 × H ₂ O (1)-H ₂ O (2)	2,853 (5) ; 2,965 (5)
2 × H ₂ O (1)-O (E11)	2,876 (4) ; 2,986 (5)
2 × H ₂ O (2)-O (E11)	2,916 (5) ; 2,988 (5)
2 × H ₂ O (1)-Ni-H ₂ O (2)	87,8 (1) ; 92,2 (1)
2 × H ₂ O (1)-Ni-O (E11)	92,1 (1) ; 87,9 (1)
2 × H ₂ O (2)-Ni-O (E11)	88,6 (1) ; 91,4 (1)

TABLEAU IV : Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) des liaisons dans les polyèdres de coordinations des cations associés de Ni (NH₄)₄ (P₃O₉)₂·4H₂O.

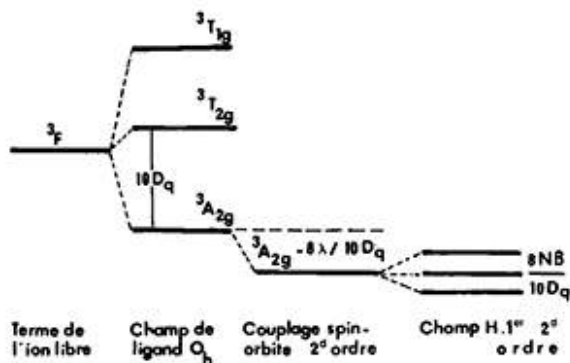


Fig.4 - États et niveaux d'énergie orbitaux d'un ion d⁸ dans un champ cristallin de symétrie octaédrique, en présence d'un couplage spin-orbite [8].

orbite. Cette modification se manifeste par une faible contribution des fonctions d'onde des états excités. La contribution du terme ³T_{2g} et le couplage spin-orbite au second ordre [8] abaissent le niveau ³A_{2g} qui reste dégénéré. L'application d'un champ magnéti-

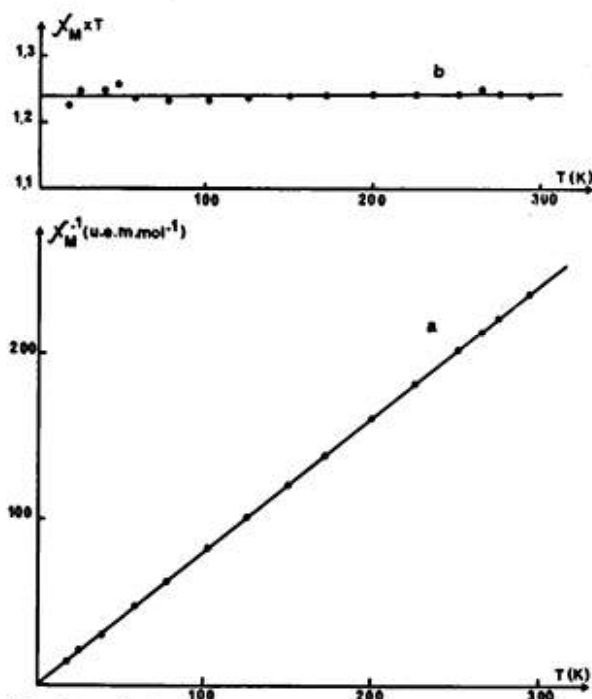


Fig. 5 (a) - Évolution de l'inverse de susceptibilité magnétique en fonction de T.

Fig. 5 (b) - Évolution du produit χ_M × T en fonction de T pour Ni (NH₄)₄ (P₃O₉)₂·4H₂O.

que lève, au premier ordre, la dégénérescence de spin du triplet et introduit, au second ordre, une composante appelée paramagnétisme indépendant de la température (P.I.T.) (figure 4). En enlevant le P.I.T. des valeurs de la susceptibilité magnétique calculée selon la formule de Van Vleck [9], on peut exprimer le moment magnétique (u.e.m. CGS) par la relation

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{s,0} \left(1 - \frac{4\lambda}{10Dq}\right) \text{ où } \mu_{s,0} = \sqrt{4s(s+1)}$$

est le moment magnétique spin-seul. Dans ces conditions, μ_{eff} est indépendant de la température et on observe une loi de Curie avec superposition du P.I.T. Il revient au même de dire que μ_{eff} = g_{eff} √s(s+1) β

$$\text{avec } g_{\text{eff}} = g_c \left(1 - \frac{4\lambda}{10Dq}\right).$$

Les mesures de la susceptibilité magnétique statique de Ni (NH₄)₄ (P₃O₉)₂·4H₂O ont été effectuées, sur poudres, par la méthode de Faraday, entre 18 et 300 K pour différents champs magnétiques compris entre 4000 et 7800 Gauss. Les valeurs de cette susceptibilité ne dépendent pas de l'intensité du champ et confirment le comportement paramagnétique du nickel. La susceptibilité molaire a été corrigée du diamagnétisme atomique. L'évolution de sa réciproque χ_M⁻¹ en fonction de la température a été tracée sur la figure 5. La courbe obtenue est pratiquement une

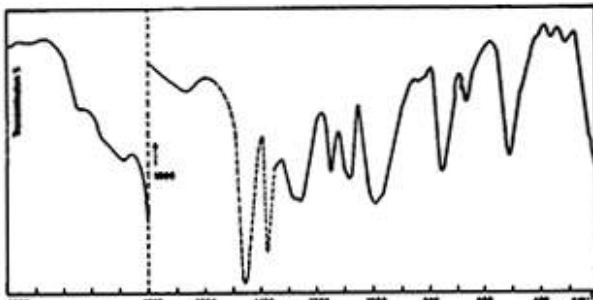


Fig. 6 - Spectre IR de Ni(NH₄)₄(P₃O₉)₂.4H₂O.

C _s	E	σ _v	N _i	Activité IR, Ra
A'	1	1	16	+ +
A''	1	-1	14	+ +
χ _M (R)	3	1	Γ _{int} = 16 A' + 14 A''	
χ _a (R)	6	2		
μ _R	12	2		
E(R)	30	2		

+ actif

- o χ_M(R) est le caractère de la transformation du moment dipolaire : χ_M(R) = ±1 + 2cosφ_R, φ_R étant l'angle associé à la rotation propre (+) ou impropre (-).
- o χ_a(R) est le caractère de polarisabilité : χ_a(R) = 2 ± 2cosφ_R + 2cos2φ_R.
- o μ_R est le nombre d'atomes invariants par l'opération R.
- o La quantité E(R) vaut :
 (μ_R-2)(1+2cosφ_R) pour les rotations propres.
 μ_R(-1+2cosφ_R) pour les rotations impropres.

TABLEAU V : Dénombrement des modes normaux de vibration pour le cycle P₃O₉³⁻ de symétrie C_s.

droite passant par l'origine. La variation de la susceptibilité magnétique obéit à une loi de Curie du type

$$\chi_M = \frac{C}{T} + N_a \text{ où } N_a \text{ désigne le P.I.T., } C \text{ étant la}$$

constante de Curie. En traçant le produit χ_M. T en fonction de T nous obtenons une droite (figure 5) dont la pente donne N_a = 1,1.10⁻⁵ et l'ordonnée à l'origine correspondant à la constante de Curie C = 1,235. À l'aide de la valeur de C nous calculons le moment effectif par la relation μ_{eff} = √8C = 3,14. La valeur de g_{eff}, calculée à partir de la relation μ_{eff} = g_{eff} √s(s+1) β β est une valeur moyenne (g_{eff} = 2,22). g_{eff} permet de déduire 10 Dq = 11459 cm⁻¹, en choisissant la constante de couplage, du terme ³F d'où est issu le terme ³A_{2g} égale à -315 (valeur couramment admise pour Ni²⁺).

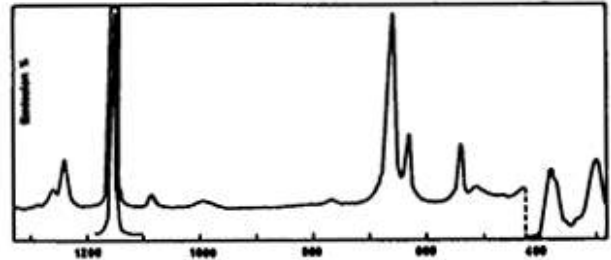


Fig. 7 - Spectre Raman de Ni(NH₄)₄(P₃O₉)₂.4H₂O.

Cycle plan C _{2h}			Cycle C _s dans Ni(NH ₄) ₄ (P ₃ O ₉) ₂ .4H ₂ O				Fréquences observées	
Mouvement	IR	Ra	Mode	Mode	IR	RA	IR	Ra
γ _{aa} OPO'	+	-	A''	A'	+	+	1280F	1290F
	-	+	E''	A''	+	+	1260F	1260F
γ _{ab} OPO'	-	+	A'	A''	+	+	1148F	1155F
	-	+	E'	A'	+	+	1106ép	-
γ _{ba} OPO	+	+	E'	A''	+	+	990F	994tF
	-	+	A'	A'	+	+	835F	-
γ _{bb} POP	+	+	E'	A	+	+	755F	764tF
	-	+	A'	A	+	+	680ép.	-
							660	666m

Légende : F : forte ; f : faible ; m : moyenne ; tF : très faible ; ép : épaulement.

TABLEAU VI : Comparaison des modes vibratoires de valence des cycles de symétrie C_s et C_{2h} et fréquences IR, Ra observées dans Ni(NH₄)₄(P₃O₉)₂.4H₂O.

4. Étude IR, Raman.

Le spectre IR (figure 6) est enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman 4250. Le domaine spectral s'étend de 200 à 4000 cm⁻¹. Le produit étudié est broyé dans la paraffine et placé entre 2 pastilles de KRS-5 (solution solide d'iodure de potassium 58 % et de bromure de thallium 42 %).

Le cycle P₃O₉³⁻ dans Ni(NH₄)₄(P₃O₉)₂.4H₂O admet comme symétrie locale le pseudo-miroir (σ_h) (cf. figure 2). La théorie des groupes prévoit dans ce cas 30 modes normaux actifs en IR et en Raman (16 A' + 14 A''). Le tableau V rapporte le dénombre-

ment de ces modes normaux de vibration pour le cycle $P_3O_9^{3-}$ de symétrie C_s .

Le spectre IR présente, dans le domaine des fréquences de valence du cycle $P_3O_9^{3-}$, dix bandes et deux épaulements. Ce nombre de bandes correspond à celui prévu pour un cycle $P_3O_9^{3-}$ isolé, d'où l'on déduit l'absence de couplage vibrationnel entre les 4 cycles de la maille. Les fréquences observées en IR et en Raman (figure 7) sont rassemblées dans le tableau VI. Ce tableau indique aussi la correspondance entre les modes de vibrations de valence pour le cycle $P_3O_9^{3-}$ de symétrie C_{3h} , observés dans $LnP_3O_9 \cdot 3H_2O$ [10-12], et celui de symétrie C_s . Il en ressort que le nombre des modes de valence actifs en IR passe de 4 pour la symétrie C_{3h} à 12 (7 A' + 5 A'') pour la symétrie C_s . Cette multiplicité provient, d'une part, de la levée de dégénérescence des modes E' du cycle de symétrie C_{3h} , et, d'autre part, par le fait que certains modes inactifs dans la symétrie C_{3h} (A' et E'') deviennent actifs dans le cas du cycle déformé de symétrie C_s .

Ainsi la spectrométrie IR confirme la symétrie locale C_s du cycle $P_3O_9^{3-}$ déterminée par diffraction X, comme nous l'avions déjà montré pour le cycle $P_4O_{12}^{4-}$ [13]. Toutefois dans le cas de $P_3O_9^{3-}$ le groupe facteur étant C_{2h} , le groupe de site peut être C_s ou C_1 . Or la théorie des groupes prévoit 12 modes de valences (7 A' + 5 A'') pour la symétrie C_s et 12 A pour la symétrie C_1 , actifs à la fois en IR et en Raman, d'où

l'ambiguïté de déduction de la symétrie locale du cycle par spectrométrie de vibration.

soumis en octobre 1987
accepté en décembre 1987

RÉFÉRENCES

1. A. Jouini et M. Dabbabi : *Acta Crystallogr.*, 1986, **C42**, 268.
2. A. Jouini et M. Dabbabi : *Rev. Chim. Minér.*, 1987, **23**, (6), 776.
3. M.S. Belkhiria, M. Ben Amara et M. Dabbabi : *Acta Crystallogr.*, 1987, **C43**, 609.
4. A. Jouini et A. Durif : *C.R. Acad. Sci.*, 1983, **297**, Sér. II, 573.
5. A. Jouini et M. Dabbabi : *C.R. Acad. Sci.*, 1985, **301**, Sér. 1347.
6. Enraf-Nonius : *Structure Determination Package*, Enraf-Nonius, Delft, 1980.
7. *International Tables for X-ray Crystallogr.* 1974, tome IV. Birmingham : Kynoch-Press (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
8. F.E. Mabbs et D.J. Machin : *Magnetism and transition metal complex*, Ed. Chapman & Hall, London, 1973.
9. J.H. Van Vleck : *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1932.
10. O.A. Sierra et E. Giesbrecht : *J. Inorg. Chem.*, 1968, **70**, 793.
11. J. Choisnet, A. Dechanvres et P. Tarte : *Spectrochim. Acta*, 1975, **31A**, 1023.
12. E. Steger : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1958, **296**, 305.
13. A. Jouini, M. Soua et M. Dabbabi : *J. Solid State Chem.*, 1987, **69**, 135.