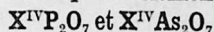




Spectre d'absorption infra-rouge des pyrophosphates et pyroarséniates cubiques d'éléments tétravalents



R. HUBIN et P. TARTE

Université de Liège, Institut de Chimie, Liège, Belgique

(Received 19 October 1966)

Abstract—The i.r. absorption spectrum of a series of cubic pyrophosphates $\text{X}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{U}$) and of a few corresponding pyroarsenates and pyrovanadates has been studied in the 1300–250 cm^{-1} region. The spectrum is consistent with a D_{3d} symmetry of the P_2O_7 group (linear P—O—P bridge) and most of the bands have been assigned, either to the different vibrational modes of the P_2O_7 (or As_2O_7 or V_2O_7) anion, or to the stretching frequency of the $\text{X}^{\text{IV}}\text{O}_6$ octahedron (metal–oxygen vibration). The vibrational frequencies of the P_2O_7 anion depend on the ionic radius of the cation, but the observed relationships are drastically different according as we consider the cations of the principal ($\text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$) or of the secondary ($\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) family. Some of the observed relationships exhibit a quite unexpected upward trend, some P_2O_7 vibrational frequencies being higher for higher ionic radii.

INTRODUCTION

LES travaux de recherches relatifs au spectre infra-rouge des composés cubiques du type $\text{X}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ sont peu nombreux; les résultats publiés sont d'ailleurs très fragmentaires, et certaines interprétations sont discutables. Cependant, l'étude vibrationnelle des composés de cette famille se présente *a priori* de manière très favorable: les spectres doivent être relativement simples, étant donné la symétrie élevée du groupe P_2O_7 et de l'ensemble de la maille, et une solution au moins partielle des problèmes d'interprétation doit pouvoir être fournie par l'étude de composés isotypes convenablement choisis; enfin, la série des composés cubiques $\text{X}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ comportant tous les éléments de la famille IV (à l'exclusion cependant du carbone), on dispose d'une occasion exceptionnelle pour faire une étude comparée du comportement vibrationnel des liaisons $\text{X}^{\text{IV}}\text{—O}$.

Cet article est essentiellement consacré à l'examen des points suivants: attribution des bandes aux différents modes normaux de vibration du groupe P_2O_7 , identification des fréquences correspondant aux vibrations $\text{X}^{\text{IV}}\text{—O}$, influence de la nature de X^{IV} sur les fréquences P_2O_7 .

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les conditions opératoires figurant déjà dans la littérature, nous nous contenterons de rappeler brièvement l'essentiel de chaque préparation, accompagné de la référence bibliographique correspondante (Tableau 1); dans ces différentes préparations, les substances de départ sont intimement mélangées dans un mortier d'agate avant de subir un traitement thermique en creuset de platine. La nature des phases cristallographiques obtenues est contrôlée au moyen des diagrammes de diffraction des rayons X.

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés dans le domaine de 250 à 1300 cm^{-1}

Tableau 1. Synthèse des composés

Composé obtenu	Substances de départ	Traitement thermique	Références
ZrP ₂ O ₇	ZrOCl ₂ .8H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄	10 hr à 1000°C	[1]
ZrAs ₂ O ₇	ZrOCl ₂ .8H ₂ O + (NH ₄) ₂ H ₂ AsO ₄	5 hr à 750°C	
ZrV ₂ O ₇	ZrOCl ₂ .8H ₂ O + NH ₄ VO ₃ (sol. nitrique amenée à sec)	150 hr à 700°C	[2]
HfP ₂ O ₇	HfO ₂ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	10 hr à 850°C	
HfAs ₂ O ₇	HfO ₂ + (NH ₄) ₂ H ₂ AsO ₄	8 hr à 675°C	
TiP ₂ O ₇	TiO ₂ + H ₃ PO ₄ à 85 %	5 hr à 1100°C	[3]
SnP ₂ O ₇	SnCl ₄ .5H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄	5 hr à 620°C	
PbP ₂ O ₇	PbO ₂ + H ₃ PO ₄ à 85 %	10 hr à 300°C	[4]
UP ₂ O ₇	(CH ₃ COO) ₂ UO ₂ .2H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄	6 hr à 1100°C	[5]
SiP ₂ O ₇	SiO ₂ (aérosil) + (NH ₄) ₂ HPO ₄	3 hr à 1050°C	[6]

à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 112, à simple faisceau, équipé d'un prisme en CsI pour le domaine de 250 à 420 cm⁻¹ et d'un appareil à double faisceau Unicam SP 100 équipé d'un prisme en KBr pour la région 380-650 cm⁻¹ et d'un prisme en NaCl pour la région allant de 650 à 1300 cm⁻¹.

Pour tous les échantillons, nous avons utilisé la méthode des pastilles de KI (0,6 à 1,5 mg de substance dispersés dans environ 0,5 g de KI).

STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La structure des composés de la série Me^{IV} P₂O₇ avec Me^{IV} = Si, Sn, Ti, Zr a été étudiée par LÉVI et PEYRONEL [7] qui, par l'examen des radiogrammes X de poudre, ont prouvé l'isotypie de la série dont ils ont rattaché les termes au système cubique à faces centrées; ils ont proposé un modèle de structure de type pyrite, de groupe spatial T_h^6 , avec une maille unitaire comportant 40 atomes (28 oxygène, 8 phosphore et 4 ions métalliques).

De l'étude de Lévi et Peyronel découlent deux conclusions importantes: l'hexacoordination de Me^{IV} par rapport à l'oxygène et l'existence d'un groupe P₂O₇ avec un angle P—O—P de 180°; ce qui entraîne une symétrie D_{3d} pour le groupement P₂O₇. (Il est à noter que cette symétrie D_{3d} est peu fréquente chez les groupes X₂O₇: ainsi, un angle P—O—P différent de 180° doit être envisagé dans le cas des pyrophosphates d'éléments bivalents et des pyrophosphates de silicium monoclinique et pseudo-hexagonal.)

Cependant, WITTMANN et coll. [6] ont récemment été amenés à envisager, pour les pyrophosphates Me^{IV} P₂O₇ cubiques, l'existence d'une maille élémentaire cubique plus grande, ayant un paramètre triple de celui de la maille élémentaire de Lévi et Peyronel. En effet, le diagramme X de poudre de ces composés a révélé, à côté des raies intenses déjà observées par Lévi et Peyronel et caractéristiques de la maille

- [1] D. E. HARRISON, H. A. MACKINSTRY et F. A. HUMMEL, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 277 (1954).
- [2] A. BURDESE et M. L. BORLERA, *Ann. Chim.* **50**, 1570 (1960).
- [3] D. E. HARRISON et F. A. HUMMEL, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 487 (1959).
- [4] G. PEYRONEL, *Gazz. Chim. Ital.* **69**, 254 (1939).
- [5] A. BURDESE et M. L. BORLERA, *Ann. Chim.* **53**, 344 (1963).
- [6] A. WITTMANN, H. VÖLLENKLE et H. NOWOTNY, *Mh. Chem.* **94**, 956 (1963).
- [7] G. R. LÉVI et G. PEYRONEL, *Z. Krist.* **92**, 190 (1935).

inférieure, la présence de raies d'intensité beaucoup plus faible, (nous les avons également observées), que Wittmann *et coll.* attribuent à la grande maille. Cette existence d'une grande maille cubique repose la question de la valeur de l'angle $\widehat{\text{P—O—P}}$ dans le groupement P_2O_7 . En effet, les raisons de symétrie imposant le caractère rectiligne de la liaison P—O—P dans la petite maille de Lévi et Peyronel n'existent plus dans la grande maille de Wittmann *et coll.*

SYMÉTRIE DU GROUPEMENT P_2O_7 ET MODES NORMAUX DE VIBRATION

Deux symétries sont possibles pour le groupement P_2O_7 : une symétrie D_{3d} si l'angle $\widehat{\text{P—O—P}}$ vaut 180° ou une symétrie C_{2v} si cet angle est différent de 180° . A la suite des arguments vus plus haut, cet angle n'est donc plus nécessairement linéaire; nous avons cependant plusieurs arguments qui nous permettent de continuer à considérer un angle $\widehat{\text{P—O—P}}$ de 180° pour ces composés.

Si nous comparons les spectres infra-rouges des pyrophosphates cubiques des éléments tétravalents et celui de la Thortveitite (qui est un pyrosilicate de scandium dont le groupement Si_2O_7 possède un angle $\widehat{\text{Si—O—Si}}$ proche de 180°), nous pouvons constater que tous ces spectres présentent un nombre très réduit de bandes d'absorption; de plus, il est possible d'expliquer l'augmentation du nombre de bandes d'absorption dans le spectre infra-rouge du pyrophosphate de magnésium (ou d'un autre élément bivalent) par rapport au spectre d'un des pyrophosphates cubiques étudiés dans ce travail, par le passage de la symétrie D_{3d} à la symétrie C_{2v} .

L'interprétation des spectres infra-rouges sera donc basée sur une symétrie D_{3d} pour le groupement P_2O_7 et sur l'approximation suivante: Bues et Gehrke [8] ont montré par le calcul que les liaisons P—O dans les groupements PO_3 étaient 33 pour cent plus fortes que les liaisons P—O dans le pont P—O—P ; en première approximation, ces deux ensembles peuvent être considérés comme indépendants: ceci permettra de décomposer le schéma $\text{O}_3\text{P—O—PO}_3$ en deux parties:

le pont P—O—P donnant les modes normaux de vibration d'un groupe XO_2 ,

les pyramides PO_3 avec les modes normaux de vibration d'ensembles XO_3 possédant la symétrie C_{2v} .

Le dénombrement des vibrations de ces ensembles permet de trouver le nombre de fréquences de vibration du groupement P_2O_7 dont un certain nombre seulement seront actives en infra-rouge. L'examen des représentations de symétrie [9] conduit à la conclusion suivante: pourront être observées dans le spectre les bandes suivantes, caractéristiques de:

la vibration de valence antisymétrique ν_{as} du chaînon P—O—P

la vibration de déformation symétrique δ_s du chaînon P—O—P

la vibration de valence symétrique ν_s' du groupement PO_3

la vibration de valence antisymétrique ν_{as} du groupement PO_3

la vibration de déformation symétrique δ_s' du groupement PO_3

la vibration de déformation antisymétrique δ_{as} du groupement PO_3

[8] W. BUES et H. W. GEHRKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **288**, 291 (1956).

[9] B. LELONG, Thèse de doctorat, Paris (1964).

Le couplage des vibrations des deux pyramides PO_3 de chaque groupement P_2O_7 occasionne un dédoublement de chacune des fréquences de vibration des groupements PO_3 : les unes pour lesquelles les deux groupes PO_3 sont en opposition de phase (affectées d'un indice' suivant la notation de Bues et Gehrke), les autres pour lesquelles les deux groupe PO_3 sont en phase (affectées d'aucun indice particulier).

A ces bandes caractéristiques du groupement P_2O_7 , nous devons ajouter les bandes caractéristiques des vibrations métal-oxygène et les éventuelles bandes de combinaisons ou harmoniques.

Il est bien évident qu'on ne pourra pas observer la totalité de ces bandes; certaines se marqueront, en effet, en dehors du domaine spectral étudié, d'autres pourront être masquées par des bandes plus intenses.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET ATTRIBUTION DES FRÉQUENCES OBSERVÉES

Nous avons rassemblé dans les Tableaux 2 et 3 les valeurs des fréquences observées et les attributions essentielles. Les notations FF, F, f, ff, se rapportent aux intensités des bandes et possèdent la signification habituelle; la notation as signifie que la bande est asymétrique. Dans le cas des quelques composés de ce type déjà étudiés par STEGER et LEUKROTH [10] et par LELONG [9], la concordance des valeurs numériques

Tableau 2. Fréquences, en cm^{-1} , des pyrophosphates $\text{X}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ et attributions

Attributions	SiP_2O_7	SnP_2O_7	PbP_2O_7	TiP_2O_7	ZrP_2O_7	HfP_2O_7	UP_2O_7
Me—O	682 m	306 m 368 ff	<250	410 FF	310 F	276 m	<250
$\delta_s'\text{PO}_3$	460 ff	470 ff	376 f 398 ff 417 ff	449 FF 539 ff	370 f 412 f 444 ff	350 f	334 m 435 ff
$\delta_{a1}\text{PO}_3$	507 F 713 m 741 ff	536 m 572 ff	514 m 549 ff	562 m 583 f 618 m	546 m 561 ff 647 ff	542 F	531 m
$\nu_{\text{as}}\text{O—P}$	753 f	748 f	732 f	744 f	747 f	750 f	743 f
$\nu_s'\text{PO}_3$	1030 F 1103 ff 1134 ff	1017 F	972 m	958 m 979 ff	980 m	991 F	959 m 1010 ff
$\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$	1186 FF,as	1181 FF,as	1117 FF,as	1091 FF,as	1116 FF,as	1132 FF,as	1094 FF,as

Tableau 3. Fréquences, en cm^{-1} , des pyroarsénates et pyrovanadate et attributions

Attributions	ZrAs_2O_7	ZrV_2O_7	HfAs_2O_7
Me—O	281 F	262 F	264 m
$\delta_{\text{as}}\text{XO}_3$	432 m 469 ff	383 m	
$\nu_{\text{as}}\text{X—O—X}$	520 ff ou 610 ff		
$\nu_s'\text{XO}_3$	832 m	701 F	840 m
$\nu_{\text{as}}\text{XO}_3$	898 FF 912	812 FF,as	918 FF,as 930
		980 ff	

[10] E. STEGER et G. LEUKROTH, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **303**, 169 (1960).

est généralement bonne; quelques divergences significatives se manifestent cependant dans le cas de bandes larges et asymétriques.

L'attribution des fréquences observées sera discutée tout d'abord dans le cas du *pyrophosphate de zirconium*: le spectre de ce composé est relativement simple, comparé à celui du pyrophosphate de silicium ou de titane, par exemple; de plus, nous disposons des spectres du pyroarséniate et du pyrovanadate correspondants, ce qui sera d'une très grande utilité pour mettre en évidence les bandes qui correspondent aux vibrations Zr—O.

Dans le domaine 500–1300 cm^{-1} , le spectre de ce composé (Fig. 1a) comporte essentiellement 4 bandes pour lesquelles STEGER et LEUKROTH [10] proposent les attributions suivantes (attributions qui sont reprises par Lelong):

1116 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$
980 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}\text{P—O—P}$
747 cm^{-1}	$\delta_{\text{as}}\text{PO}_3$
546 cm^{-1}	$\nu\text{Zr—O}$

Mais l'ensemble de nos propres résultats indique que certaines au moins de ces attributions sont extrêmement discutables: ainsi, il paraît très improbable que la bande intense observée à 546 cm^{-1} corresponde à la vibration du zirconium par rapport à l'oxygène: en effet, si cette attribution était correcte, on devrait trouver une bande équivalente dans les spectres du pyroarséniate et du pyrovanadate de zirconium. Or, il n'en est rien: dans aucun de ces deux spectres, on n'observe de bande, même peu intense, dans le domaine spectral allant de 500 à 600 cm^{-1} (Fig. 1b et Tableau 3).

Cette absence de bande d'absorption dans les environs de 550 cm^{-1} pour le pyroarséniate et le pyrovanadate de zirconium établit donc que la bande 546 cm^{-1} du pyrophosphate de zirconium est caractéristique du groupement P_2O_7 . Cette conclusion est confirmée par le fait qu'on retrouve une bande intense entre 500 et 600 cm^{-1} dans le spectre de chacun des pyrophosphates cubiques que nous avons étudiés (Tableau 2). Cette bande doit correspondre à la vibration de déformation anti-symétrique du groupement PO_3 ; cette attribution est compatible avec le fait que, pour les phosphates normaux, la vibration de déformation antisymétrique du groupement PO_4 apparaît aux environs de 500 cm^{-1} , et elle est en accord avec les calculs de BUES et GEHRKE [8] qui prévoient ce domaine pour cette vibration dans le cas du pyrophosphate de sodium.

La vibration de valence antisymétrique du groupement PO_3 se marquerait effectivement à 1116 cm^{-1} comme l'avaient conclu Steger et Leukroth; en effet, il est généralement observé que les vibrations conservant la symétrie la plus faible de la molécule sont celles qui se marquent dans le spectre d'absorption infra-rouge par les bandes les plus intenses; cet argument d'intensité, ajouté au fait que cette bande est la plus haute en fréquence comme on doit s'y attendre pour la vibration de valence antisymétrique du groupe PO_3 , ne laisse guère de doute sur l'attribution de cette bande.

Par contre, il est nécessaire de rediscuter l'attribution de la bande 747 cm^{-1} . L'examen des graphiques de la position des différentes bandes d'absorption en fonction du rayon ionique des ions Me^{4+} que nous discutons plus loin (Fig. 5) montre nettement l'analogie qualitative existant entre le comportement de la bande 747

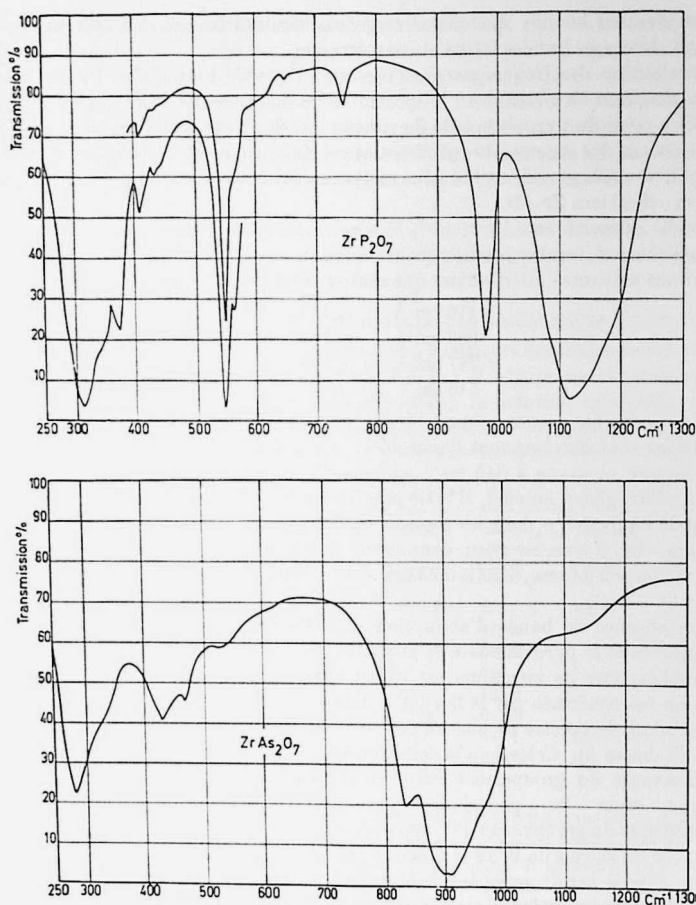


Fig. 1. Spectres IR comparés du ZrP_2O_7 et du $ZrAs_2O_7$.

cm^{-1} et celui des bandes caractéristiques des vibrations de valence. Ceci limite l'attribution de la bande 747 cm^{-1} soit à la vibration de valence symétrique du groupe PO_3 , soit à la vibration de valence antisymétrique du chaînon $P-O-P$. S'il peut paraître, à première vue, improbable que la vibration de valence antisymétrique de $P-O-P$ puisse apparaître à une fréquence aussi basse—ainsi, GILLESPIE et ROBINSON [11] ont déterminé, par l'étude de toute une série de composés, le domaine d'absorption de cette vibration aux environs de 950 cm^{-1} —on ne peut toutefois trop se laisser influencer par cet argument, car il n'est pas possible de prévoir l'éventuel

[11] R. J. GILLESPIE et E. A. ROBINSON, *Can. J. Chem.* **42**, 2496 (1964).

affaiblissement de la liaison centrale par rapport aux liaisons extrêmes. De plus, si la bande apparaissant à 980 cm^{-1} était attribuée à la vibration de valence antisymétrique du chaînon P—O—P, il n'y aurait plus d'attribution possible pour la bande située à 747 cm^{-1} qui n'a été attribuée, d'une façon peu vraisemblable, par STEGER et LEUKROTH [10] à la vibration de déformation antisymétrique du groupe PO_3 que sous l'influence de leur attribution erronée de la bande 556 cm^{-1} à la vibration du zirconium par rapport à l'oxygène.

Quantitativement, la position en fréquence de la bande 746 cm^{-1} varie beaucoup moins en fonction du rayon ionique de Me^{4+} que celle des autres bandes attribuées à des vibrations du groupement PO_3 , ce qui ressort des graphiques (Figs. 5 et 6): ceci est un argument très important en vue de l'attribution de cette bande à la vibration de valence antisymétrique du chaînon P—O—P; en effet, il est normal que les bandes caractéristiques du groupement PO_3 soient beaucoup plus influencées par les variations de rayon ionique de l'ion Me^{4+} qui est directement lié à ces groupements PO_3 .

Ces derniers arguments suffisent pour attribuer la bande située à 747 cm^{-1} à la vibration de valence antisymétrique du chaînon P—O—P; cette attribution entraîne donc nécessairement l'attribution de la bande d'absorption située à 980 cm^{-1} à la vibration de valence symétrique du groupement PO_3 . Ces attributions trouvent une excellente confirmation dans l'examen des spectres des pyrophosphates d'éléments bivalents (groupement P_2O_7 de symétrie C_{2v}): alors que, lors du passage de la symétrie D_{3d} à la symétrie C_{2v} ; la vibration de valence antisymétrique du chaînon P—O—P reste non dédoublée, la vibration ν_s' de PO_3 donne deux bandes correspondant à ν_s et ν_s' de PO_3 ; or, dans le spectre de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, par exemple, apparaissent une seule bande aux environs de 740 cm^{-1} et deux bandes à 975 et 990 cm^{-1} . De plus, cette attribution explique, de façon satisfaisante, l'analogie de comportement très marquée qui existe entre les bandes 980 et 1116 cm^{-1} qui seraient donc respectivement caractéristiques des vibrations de valence symétrique ν_s' et antisymétrique ν_{as} du groupement PO_3 .

Il nous reste à discuter l'attribution des bandes de basse fréquence (domaine 500 – 250 cm^{-1}).

La vibration de valence Zr—O doit se marquer dans le spectre par la bande d'absorption très intense située à 310 cm^{-1} . Cette bande est légèrement déplacée vers les basses fréquences dans le cas du pyroarséniate et du pyrovanadate: ainsi, elle se situe à 281 cm^{-1} dans le pyroarséniate et à 262 cm^{-1} dans le pyrovanadate. Il est normal que la position de la bande Zr—O varie, car elle n'est pas rigoureusement indépendante de l'anion; dans le cas du pyroarséniate et du pyrovanadate, les masses de l'anion sont plus lourdes et les distances interatomiques sont plus longues, ce qui entraîne dans l'ensemble, des fréquences plus basses. De plus, les variations de dimension de la maille cristallographique peuvent influencer la distance séparant le zirconium de l'oxygène. Des phénomènes du même genre ont été observés lors de l'étude des silicate et germanate d'un même cation: la fréquence de la vibration métal-oxygène est plus haute dans le cas du silicate que dans le cas du germanate [12].

La bande d'absorption observée à 370 cm^{-1} a pu être rapprochée de bandes

[12] P. TARTE, *Mém. Acad. Roy. Belg.* **35**, fasc. 4a et 4b (1965).

équivalentes observées dans les spectres des autres pyrophosphates étudiés (Tableau 2); le graphique de la position de cette bande en fonction du rayon ionique de Me^{4+} (Fig. 6) présente l'allure identique à celle d'une bande de déformation et, comme la variation de la position de cette bande est importante, il est très probable que cette bande traduise la vibration de déformation symétrique du groupe PO_3 . Il est assez intéressant de noter que l'intensité de cette bande est beaucoup plus forte dans les spectres des pyrophosphates des éléments de la famille secondaire que dans ceux des éléments de la famille principale.

Le spectre d'absorption infra-rouge du pyrophosphate de zirconium présente encore quelques bandes, d'intensité beaucoup plus faible et situées à 412, 444; 561 et 647 cm^{-1} ; ces bandes correspondent probablement à des effets de réseau cristallin ou, peut-être à des vibrations de combinaison ou à des harmoniques.

INTERPRÉTATION DU SPECTRE DES AUTRES PYROPHOSPHATES CUBIQUES $\text{X}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$

(a) *Pyrophosphates de Hf, Sn, Pb et U* (Figs. 2a et 2b)

L'attribution des fréquences du pyrophosphate de zirconium peut être étendue immédiatement au cas des pyrophosphates repris ci-dessus (Tableau 2). La vibration de valence des groupes octaédriques $\text{X}^{\text{IV}}\text{O}_6$ apparaît à 306 cm^{-1} dans le cas de Sn, 276 dans le cas de Hf, et n'est pas observée dans le cas de Pb et U; cependant les spectres de ces deux derniers composés indiquent le début d'une bande d'absorption intense vers 250 cm^{-1} , ce qui laisse fortement supposer, étant donné le poids atomique élevé de ces deux éléments, qu'il s'agit là des bandes d'absorption correspondant aux liaisons Pb—O et U—O.

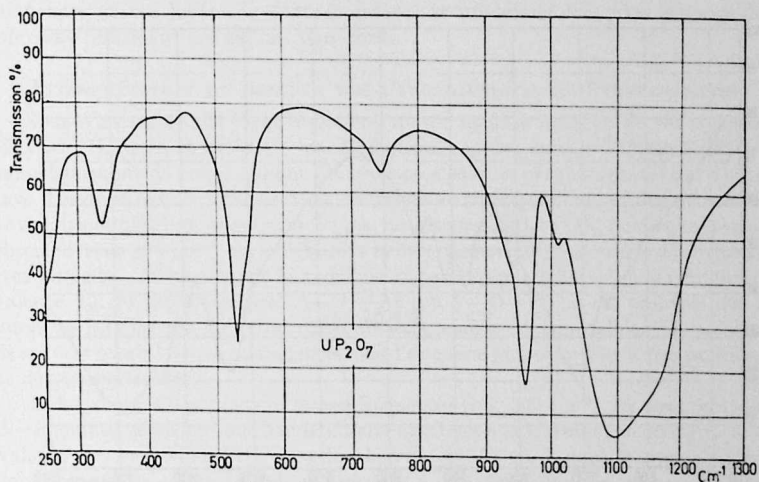
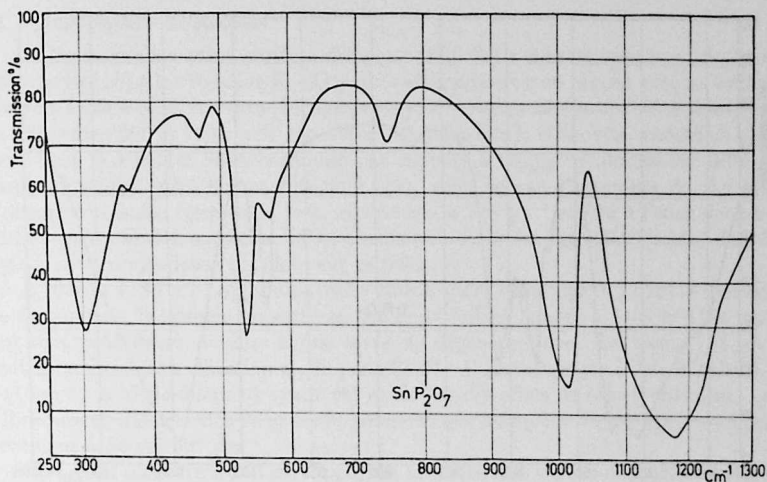
Comme dans le cas du pyrophosphate de zirconium, l'origine de certaines bandes faibles ou très faibles ne peut être établie avec certitude.

(b) *Pyrophosphate de titane*

Le spectre de ce composé (Fig. 3a) est déjà notablement plus compliqué que ceux des pyrophosphates que nous venons d'étudier: la raison en vient sûrement des dimensions réduites de l'ion Ti^{4+} , pouvant déjà créer des tensions dans le réseau cubique et, ainsi, provoquer la levée de certaines dégénérescences, ce qui provoquerait l'apparition de bandes supplémentaires dans le spectre.

Pour certaines bandes, l'attribution sera cependant encore aisée par la comparaison du spectre de TiP_2O_7 et celui de ZrP_2O_7 ; ainsi, les bandes observées à 958 et 1091 cm^{-1} caractérisent les vibrations de valence symétrique et antisymétrique du groupe PO_3 et la bande 744 cm^{-1} , la vibration de valence antisymétrique du pont P—O—P; à 979 cm^{-1} se marque une bande qui pourrait être due au dédoublement de ν_3' de PO_3 .

L'attribution d'une bande à la vibration Ti—O sera plus délicate que dans les cas précédents: il semble cependant très probable que cette vibration se marque dans le spectre par la bande d'absorption située à 410 cm^{-1} , ce qui serait compatible avec le fait que le spectre du TiO_2 révèle un groupe de bandes de 440 à 650 cm^{-1} et qui serait confirmé par l'allure même de cette bande, de largeur et d'intensité comparables à celles des bandes des vibrations $\text{Me}^{\text{IV}}\text{—O}$, observées jusqu'ici. L'attribution des autres bandes comprises dans l'intervalle de fréquences 400–650 cm^{-1} confirme aussi

Fig. 2. Spectres IR de SnP_2O_7 et UP_2O_7 .

cette conclusion.

La vibration δ'_s du groupe PO_3 doit se marquer dans le spectre par la bande 449 cm^{-1} : cette bande a, d'ailleurs, pu être rapprochée des bandes similaires des autres pyrophosphates par son intensité et par le fait qu'elle s'intègre bien dans la courbe $\delta'_s \text{ PO}_3$ en fonction du rayon ionique de Me^{4+} (Fig. 6). La bande 562 cm^{-1} doit caractériser la vibration δ_{as} de ce groupe PO_3 ; il pourrait en être de même pour la bande 618 cm^{-1} : pour cette bande, paraissent possibles diverses hypothèses dont

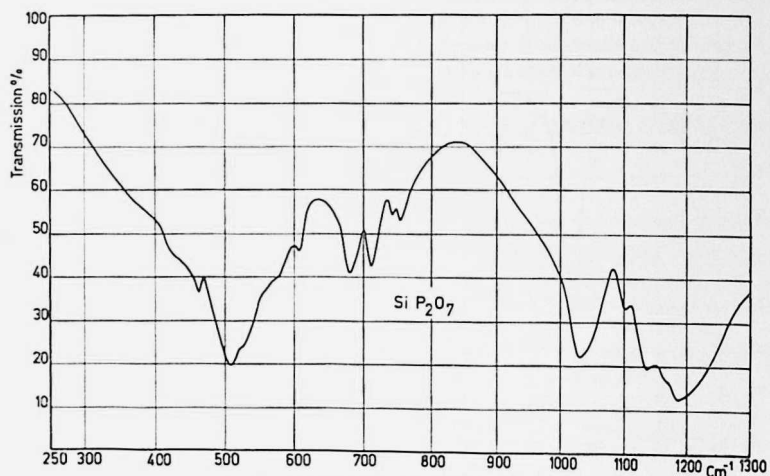
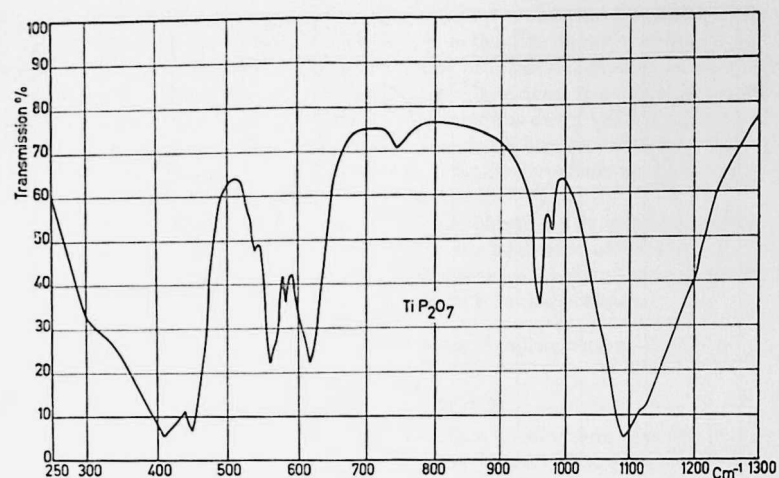


Fig. 3. Spectres IR de TiP_2O_7 et SiP_2O_7 .

la plus vraisemblable semble être qu'il s'agit d'un dédoublement de la vibration δ_{as} du groupe PO_3 ; ce dédoublement paraît possible, car il ne serait pas le seul dans le spectre (979 cm^{-1}); mais l'écart entre les deux composantes 562 et 618 cm^{-1} est assez important: faute d'éléments plus complets, aucune attribution certaine n'est possible.

(c) *Pyrophosphate de silicium*

La bande d'absorption située à 682 cm^{-1} (Fig. 3b) a été attribuée par STEGER et LEUKROTH [10] à la vibration Si—O: cette attribution est en accord avec les estimations de TARTE et RINGWOOD [14] qui prévoyaient le domaine probable d'absorption de SiO_6 entre 600 et 700 cm^{-1} . On notera en outre que la stishovite, variété de silice contenant le silicium hexacoordonné par rapport à l'oxygène, donne une série de bandes intenses entre 600 et 900 cm^{-1} [13]; dans ce cas, l'extension du domaine d'absorption à des fréquences bien supérieures à 700 cm^{-1} est dû à l'enchaînement tridimensionnel des octaèdres SiO_6 , tandis que ces octaèdres sont "isolés" dans $\text{Si P}_2\text{O}_7$: nous reviendrons plus loin sur ce point.

À 1030 et 1186 cm^{-1} apparaissent les vibrations ν_s' et ν_{as} de PO_3 ; dans ce domaine de fréquences, le spectre présente encore deux faibles bandes à 1103 et 1134 cm^{-1} qui sont probablement dues à une levée de dégénérescence. La bande 753 cm^{-1} doit caractériser la vibration ν_{as} du pont P—O—P, de même que la bande voisine, à 741 cm^{-1} : le dédoublement ayant été causé par des effets de réseau cristallin. Les vibrations de déformation δ_s' et δ_{as} du groupe PO_3 se marquent dans le spectre respectivement à 460 et 507 cm^{-1} .

La bande observée à 710 cm^{-1} pourrait très bien être due au dédoublement de la fréquence de vibration Si—O. Il est à remarquer que tous ces dédoublements de fréquences et ces levées de dégénérescences se produisent lorsqu'on envisage des composés possédant des cations plus petits.

INTERPRÉTATION DU SPECTRE DES PYROARSÉNIATES ET PYROVANADATES

Nous n'avons étudié jusqu'à présent qu'un nombre restreint de ces composés (ZrAs_2O_7 , HfAs_2O_7 et ZrV_2O_7): les attributions reprises dans le Tableau 3 dérivent immédiatement de celles qui ont été proposées pour les pyrophosphates correspondants. Les deux bandes intenses de haute fréquence correspondent aux deux vibrations de valence, symétrique et antisymétrique, des groupes AsO_3 et VO_3 , tandis que la bande observée vers 400 cm^{-1} est attribuée à la déformation antisymétrique de ces mêmes groupements. Aucune bande bien définie ne paraît être attribuable à la vibration de valence ν_{as} du groupe central As—O—As (ou V—O—V): il est probable que l'intensité intrinsèque de l'absorption correspondante est trop faible. Ce problème devra être repris lorsque nous disposerons d'une série plus complète de pyroarséniates et de pyrovanadates.

Enfin, dans le domaine des basses fréquences ($\nu < 300\text{ cm}^{-1}$), les deux composés de zirconium possèdent une bande intense attribuée à la vibration antisymétrique de valence des octaèdres ZrO_6 (bande observée à 310 cm^{-1} dans le pyrophosphate correspondant); cette vibration apparaît à 264 cm^{-1} dans le pyroarséniate de hafnium (à 276 cm^{-1} dans le pyrophosphate).

La Figure 4 représente schématiquement l'évolution des spectres des composés du zirconium (du pyrovanadate au pyroarséniate et enfin au pyrophosphate) à ceux de quelques autres termes de la série des pyrophosphates cubiques.

[13] R. J. P. LYON, *Nature* **196**, 4851, 266 (1962).[14] P. TARTE et A. E. RINGWOOD, *Nature* **193**, 4819, 971 (1962).

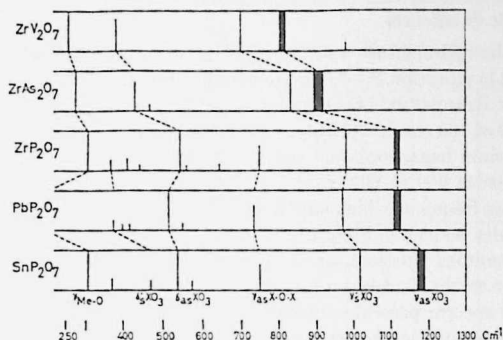


Fig. 4. Schéma de l'évolution des fréquences chez des représentants typiques des composés étudiés.

INFLUENCE DE LA NATURE DU CATION X^{IV} SUR LES FRÉQUENCES DU GROUPE P_2O_7

L'influence de la nature du cation sur les fréquences vibrationnelles d'un anion donné a déjà été étudiée à diverses reprises, par exemple dans le cas des carbonates [15-18] ou des silicates et des germanates [12]. Il ressort des résultats actuellement publiés que cette influence est de nature complexe, et implique l'intervention de plusieurs facteurs physiques, parmi lesquels nous retiendrons essentiellement le rayon ionique du cation, et sa structure électronique: dans une famille de composés isotopes, et pour autant que l'on s'adresse à des cations appartenant à la même famille chimique, les fréquences vibrationnelles de l'anion sont d'autant plus élevées que le rayon ionique du cation est plus petit; dans certains cas, la relation est linéaire. Toutefois, la corrélation devient médiocre ou inexistante lorsque l'on considère—toujours dans une famille isotype—des cations appartenant à des familles chimiques différentes: ces écarts traduisent vraisemblablement l'influence de la structure électronique du cation.

Nos résultats sur les pyrophosphates d'éléments tétravalents suggèrent que le problème pourrait être plus complexe encore. Ces résultats sont rassemblés dans les Fig. 5 (pour les fréquences de valence PO_3 et $P-O-P$) et 6 (pour les fréquences de déformation PO_3). L'examen de la Fig. 5 met immédiatement en évidence les trois faits expérimentaux suivants:

(1) dans le cas de la famille principale (Si—Sn—Pb), les fréquences de valence PO_3 et $P-O-P$ sont d'autant plus élevées que le rayon ionique du cation tétravalent est plus petit: ce fait est conforme aux observations antérieures.

(2) Les points relatifs aux cations de la famille secondaire (Ti—Zr—Hf) ne s'alignent pas sur ceux de la famille principale, ce qui illustre clairement l'influence

[15] H. MOENKE, *Infrared Phys.* **2**, 111 (1962).

[16] H. H. ADLER et P. F. KERR, *Am. Mineralogist* **48**, 124 (1963).

[17] G. FABRIS, Mémoire de licence, Université de Liège (1964).

[18] J. E. GUERCHAIS et M. J. LEROY, *C. R. Acad. Sci. Paris* **260**, 6915 (1965).

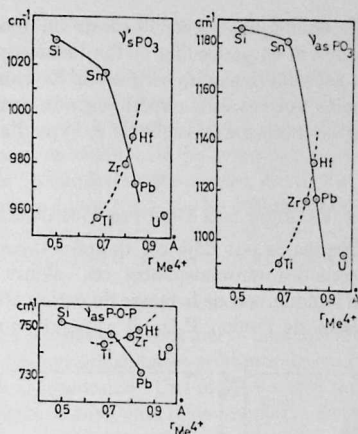


Fig. 5. Relation entre les fréquences de valence de l'ion P_2O_7 et le rayon ionique du cation.

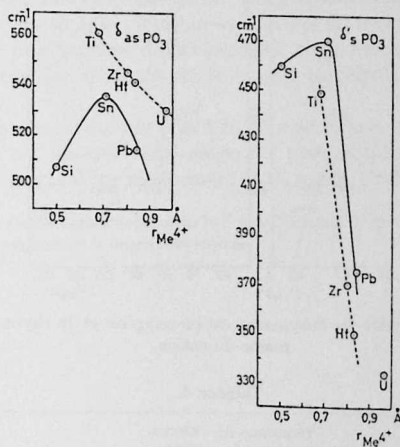


Fig. 6. Relation entre les fréquences de déformation de l'ion P_2O_7 et le rayon ionique du cation.

de la structure électronique.

(3) Les résultats relatifs aux cations de la famille secondaire indiquent que, dans ce cas, les fréquences de valence PO_3 et $P-O-P$ sont d'autant plus élevées que le rayon ionique du cation est plus grand. Ce comportement est tout à fait inattendu et est en opposition avec toutes les observations antérieures.

Par contre, l'influence de ces mêmes cations sur les vibrations de déformation PO_3 est tout à fait normale (Fig. 6); mais ici, c'est le comportement du silicium qui est aberrant.

Nous ne sommes pas en mesure—pour l'instant du moins—de proposer une explication de ces anomalies, et en particulier de l'influence apparemment aberrante des cations de la famille secondaire sur les vibrations de valence PO_3 et P—O—P , mais il n'en reste pas moins que ces faits expérimentaux sont indiscutables. Nous recherchons actuellement l'existence éventuelle de ce type d'anomalie dans d'autres catégories de composés.

FRÉQUENCE DE VALENCE DES GROUPES OCTAÉDRIQUES XIV_6

Les valeurs de ces fréquences ont déjà été données dans les Tableaux 2 et 3. On notera que, dans la série des pyrophosphates, ces valeurs varient régulièrement en fonction, soit du rayon ionique, soit de la masse du cation tétravalent XIV (Fig. 7). Comme pour les fréquences de l'anion P_2O_7 , il apparaît une nette différence de

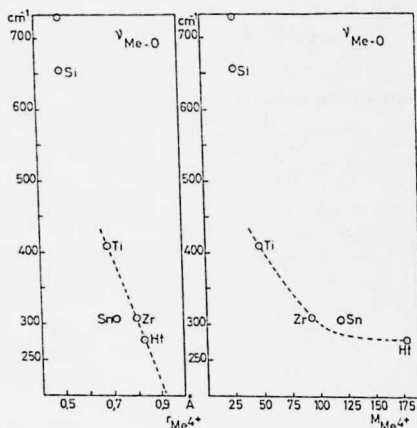


Fig. 7. Relation entre les fréquences cation-oxygène et le rayon ionique ou la masse du cation.

Tableau 4

Cation X^{IV}	Fréquence de valence des octaèdres $\text{X}^{\text{IV}}\text{O}_6$		Remarques
	Isolés ($\text{X}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$)	Condensés* ($\text{X}^{\text{IV}}\text{O}_2$)	
Si	~700	900-600	SiO_2 stishovite
Ti	410	700-500	TiO_2 rutile
Sn	306	650-530	SnO_2 type rutile

* Dans le cas des octaèdres condensés, les bandes d'absorption sont larges ou multiples, d'où l'indication d'un *domaine* d'absorption et non d'une fréquence déterminée. Ces valeurs ont été obtenues dans notre laboratoire, sauf celles relatives à la stishovite (empruntées à LYON [13]).

comportement suivant que l'on s'adresse aux cations de la famille principale ou à ceux de la famille secondaire.

Ces résultats sont intéressants à un autre point de vue: comme le type de structure étudié ici contient des octaèdres $X^{IV}O_6$ "isolés" (*c-à-d* non mutuellement soudés par la mise en commun d'atomes d'oxygène), il devient possible de comparer les valeurs des fréquences de valence de ces groupes octaédriques suivant qu'ils sont "isolés" ou "condensés" (dans le cas des oxydes $X^{IV}O_2$ par exemple).

Les chiffres du Tableau 4 montrent que les différences peuvent être considérables. Ces résultats confirment par ailleurs la généralité de ce phénomène, déjà mis en évidence par l'un de nous pour un certain nombre de cations [12].

CONCLUSIONS

Ce travail nous aura permis de déterminer le domaine d'absorption des vibrations $Me^{IV}-O$ dans le cas des pyrophosphates cubiques de ces éléments tétravalents qui s'y trouvent à l'état hexacoordonné. Une étude poussée sur un plus grand nombre de composés de ces éléments tétravalents nous permettra de préciser avec plus de certitude ce domaine, qui avait été déterminé erronément.

En ce qui concerne le groupement P_2O_7 , nous avons pu déterminer les principales fréquences de vibration de ce groupement. Les graphiques dans lesquels nous avons porté les fréquences de chaque vibration en fonction du rayon ionique des ions Me^{4+} ont fait apparaître une curieuse dissimilitude de comportement dans l'évolution de ces fréquences parmi les éléments de la famille principale et ceux de la famille secondaire.

Nous nous proposons d'étudier plus à fond ce problème, de même que les modifications apportées au spectre infra-rouge de pyrophosphates, pyroarséniates et pyrovanadates comportant un groupement P_2O_7 coudé, c'est à dire de symétrie C_{2v} .

Remerciement—Nous remercions sincèrement le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'aide financière accordée à notre laboratoire.