

Etude, par RMN large bande du proton, d'hydrogénophosphates et -arséniates d'un métal trivalent (Al, Ga) et de sodium

M. PINTARD-SCRÉPEL,* C. DORÉMIEUX-MORIN,† ET
F. D'YVOIRE*

*Laboratoire de Chimie Appliquée associé au CNRS, ERA 680, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France; and †Laboratoire de Chimie des Surfaces associé au CNRS, ERA 457, Université Pierre et Marie Curie, Tour 55, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Received April 7, 1980; in revised form June 25, 1980

Eleven aluminum-sodium or gallium-sodium hydrogenphosphates or -arsenates and an aluminum hydrogenarsenate have been studied. The preparation and characteristic properties of the new compounds are described. The wide-band proton-NMR powder spectra have been interpreted by shape function calculation. The models used imply two types of magnetic configuration: one with two spins, the other with three spins located at the apexes of an isosceles triangle. The hydrogen distribution between water molecules and OH groups has been determined and the constitution of the salts has thus been deduced. The constitution of the hydroxyhydrogen salts $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HXO}_4)(\text{XO}_4)$ ($X = \text{P}, \text{As}$) is confirmed, but two compounds previously considered as orthoarsenates probably contain condensed anions as expressed by the formula $\text{NaM}^{\text{III}}\text{H}_3\text{As}_3\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The method for interpreting NMR spectra is discussed.

Les résultats qui vont être exposés se situent dans le cadre d'une étude générale d'hydrogénophosphates et -arséniates doubles de sodium et d'un métal trivalent ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$), anhydres et hydratés (1 à 8). Ces composés sont obtenus à l'état de poudres. Leur structure cristalline est inconnue mais, dans plusieurs cas, des relations d'isotypie ont été observées entre phosphates et arséniates d'une part, entre sels d'aluminium, gallium et fer d'autre part.

La présente étude a pour objet de préciser, à l'aide de la résonance magnétique protonique (RMP) large bande, la constitution de certains de ces composés auxquels nous joignons un hydrogénoarséniat d'aluminium. Les sels de fer, paramagnéti-

ques, ne seront pas examinés ici. Cependant, les conclusions relatives aux sels d'aluminium et de gallium sont très probablement applicables aux sels de fer isotypes.

L'interprétation des spectres de RMP par le calcul de fonctions de forme doit permettre de déterminer, pour chaque composé (a) la nature des groupements dans lesquels se trouvent les atomes d'hydrogène (H_2O , OH, éventuellement H_3O^+), (b) les quantités relatives d'hydrogène présent dans ces différents groupements. La composition chimique globale étant connue, il est alors possible de proposer une formule rendant compte de la constitution du sel et, en particulier, du degré de condensation de l'anion phosphate ou arséniat.

I. Préparation et propriétés caractéristiques des composés

Le Tableau I présente la liste des composés étudiés, numérotés de I à XII. Les formules proposées supposent l'anion phosphate ou arséniate à l'état ortho, sauf pour le composé II dont la nature pyro est établie par sa composition chimique et la chromatographie du phosphate de fer isotype (4). Les formules représentant les composés IV et V comme des hydroxyhydrogénosels et non comme des hydrates tiennent compte des caractéristiques particulières de leur thermolyse et des spectres d'absorption infrarouge (8). Le mode de préparation et le diagramme de diffraction de rayons X de la plupart des sels étudiés ont été publiés. Les références correspondantes figurent dans le Tableau I ainsi que celles relatives aux sels de fer isotopes. Les arsénates VIII, IX et XI sont nouveaux. Nous présentons ici, ou complétons, les données relatives à la préparation, la composition chimique et le diagramme X de poudre des sels I, II, VIII, IX et XI. Nous

comparerons ensuite les stabilités thermiques des divers composés.

A. Préparation

Les composés I, II, VIII, IX et XI sont précipités en milieu aqueux à partir de mélanges ou "ensembles" portés à des températures comprises entre 60 et 250°C. On les sépare par filtration et lavages successifs à l'eau, l'éthanol et l'éther. La composition des ensembles, leur traitement thermique et l'aspect des cristaux sont précisés ci-dessous.

Phosphates I et II. Une solution d'alumine dans l'acide phosphorique, contenant 6 à 8 moles de H_3PO_4 /kg et de rapport molaire Al/P = 0.04 est additionnée de soude en solution à 8 moles de NaOH/kg dans un rapport molaire Na/P = R.

Composé I: R = 0.8. L'ensemble est maintenu à 110°C pendant 8 jours dans un flacon fermé soumis à une agitation. Les cristaux sont des prismes fortement biréfringents.

Composé II: R = 0.2 à 0.8. L'ensemble est évaporé dans une capsule de platine à

TABLEAU I
COMPOSÉS ÉTUDIÉS

Symbole	Formule proposée	Références	
		Composé	Sel de fer isotype
I	$NaAl(HPO_4)_2$	(5)	(2, 3, 4)
II	$Na_2AlH_3(F_2O_7)_2$	(4)	(4)
III	$Na_4Al_5H_8(PO_4)_9 \cdot 9 \cdot 10H_2O$	(1, 4)	(1, 2, 4)
IV	$Na_3Al(OH)(HPO_4)(PO_4)^a$	(8)	(4)
V	$Na_3Al(OH)(HASO_4)(AsO_4)^a$	(8)	
VI	$Na_2AlH_4(AsO_4)_3$	(6)	
VII	$Na_5Al_2H_7(AsO_4)_6 \cdot 2H_2O$	(6)	
VIII	$NaAlH_3(AsO_4)_3 \cdot 2H_2O$		
IX	$NaAlH_3(AsO_4)_3 \cdot H_2O$		
X	$NaAlH_3(AsO_4)_3 \cdot H_2O^b$	(6)	
XI	$NaGaH_3(AsO_4)_3 \cdot H_2O^b$		
XII	$Al(H_2AsO_4)_3 \cdot 5H_2O$	(9, 10)	(9, 10)

^a Formule idéalisée, ne tenant pas compte des écarts à la stoechiométrie (8).

^b Les conclusions de la présente étude conduisent à modifier les formules proposées pour les composés X et XI: voir section IV B.

250°C pendant 15 h. Un traitement du résidu par l'eau permet d'isoler les cristaux recherchés. Ce sont des plaquettes parallélépipédiques monocliniques ou tricliniques.

Arséniate VIII. Une solution contenant 0.067 mole de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 1.6 mole de Na_2HAsO_4 et 2.8 moles de HNO_3 par kilogramme est portée à 60°C pendant 20 jours dans un flacon fermé soumis à une agitation. Les cristaux formés sont des plaquettes allongées à extinction droite et allongement positif.

L'arséniate IX est obtenu par déshydratation partielle du précédent lorsqu'on le chauffe à 120°C à l'air libre.

Arséniate XI. Sa préparation est semblable à celle de l'arséniate d'aluminium et de sodium X isotype, déjà décrite (6): il suffit de remplacer, dans le mélange initial, le produit de composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par un produit analogue, $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtenu par dissolution de GaOOH dans l'acide nitrique, addition d'acide arsénique, évaporation à sec et chauffage du résidu à 500°C. Les cristaux sont des aiguilles à extinction droite et allongement positif.

B. Composition chimique

Les méthodes de dosage de Al, Ga, Na et As^V ont été décrites antérieurement (6, 9, 11). P^V est dosé par gravimétrie du phosphomolybdate de quinoléine (12) et H par mesure de la perte en eau au cours de la thermolyse du composé. Les résultats d'analyse correspondent aux formules du Tableau I.

C. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de poudres ont été réalisés sur une chambre de Guinier (radiation $\text{CoK}\alpha_1$) et sur diffractomètre à compteur. Les distances réticulaires, déterminées avec un étalon interne, et les intensités correspondantes sont données pour identification dans le Tableau II.

D. Stabilité thermique et constitution des sels

La thermolyse des sels étudiés est complexe et sa description sort du cadre de cet article. Nous retiendrons seulement les points suivants qui sont en rapport avec la nature de l' "eau" (eau moléculaire ou groupements OH).

(a) Lors d'un chauffage à la vitesse de $160^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, les sels I, II, IV, V et VI qui, selon les formules proposées, ne contiennent pas d'eau moléculaire se décomposent seulement au-delà de 300 ou 400°C.

(b) Au contraire, les composés III et VII à XII qui, d'après les formules, renferment simultanément de l'eau d'hydratation et de l' "eau" à l'état de groupements OH commencent à se déshydrater à température plus basse: 50 à 160°C. Le tracé des courbes TG ne permet cependant pas de distinguer le départ des deux sortes d' "eau". La thermolyse s'accompagne dans tous les cas de la formation d'une phase amorphe aux rayons X, qui se déshydrate progressivement au cours du chauffage et cristallise en donnant une ou plusieurs phases anhydres.

II. Conditions expérimentales d'obtention des spectres de RMP

Les conditions d'obtention des spectres et l'utilisation des programmes de calcul ont été décrites (13 à 15). L'appareil est un D.P. Varian réglé à 60 MHz. Le produit est contenu dans une sonde à très faible teneur en protons. Les mesures sont effectuées à 100 et 300 K. On enregistre les courbes représentant la dérivée de l'absorption par rapport au champ magnétique directeur. Les spectres comportant un centre de symétrie, nous n'en reproduisons qu'une moitié.

III. Méthode d'interprétation des spectres

Les spectres sont interprétés par compa-

TABLEAU II
DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DE RAYONS X SUR POUDRE DES COMPOSÉS I, II, VII, IX ET XI

I		II		VIII		IX		XI	
<i>d</i> (Å)	<i>i</i>								
5.84	24	7.57	18	7.50	100	7.14	100	10.50	17
5.397	44	6.68	20	6.983	34	6.487	8	7.98	55
4.710	6	6.44	73	5.465	13	5.170	51	6.999	32
4.218	5	4.83	18	4.467	9	4.440	30	6.940	26
4.059	15	4.26	25	4.380	60	4.259	16	6.412	63
3.983	5	4.23	35	4.250	19	4.063	61	4.663	12
3.7712	18	4.15	24	4.224	21	3.860	36	4.477	9
3.7041	28	4.05	17	4.121	9	3.813	3	4.425	14
2.9927	100	3.92	95	4.096	9	3.355	19	4.263	10
2.9597	59	3.773	100	3.743	40	3.265	6	4.238	5
2.8903	26	3.706	24	3.705	6	3.137	50	4.031	35
2.8361	29	3.554	21	3.648	3	3.052	62	3.992	35
2.6901	35	3.387	15	3.532	6	2.879	35	3.869	22
2.6177	30	3.333	35	3.488	8	2.854	4	3.840	22
2.5328	8	3.224	27	3.420	3	2.596	48	3.771	3
2.5096	7	3.175	60	3.367	1	2.466	11	3.502	44
2.4932	10	3.136	94	3.332	1	2.401	20	3.490	30
2.3585	2	3.102	30	3.277	25	2.307	5	3.421	18
2.3155	5	2.942	32	3.244	15	2.080	8	3.403	17
2.2604	2	2.909	11	3.226	1	2.064	4	3.300	13
2.2127	7	2.877	55	3.209	1	1.954	5	3.232	14
2.1385	26	2.855	34	3.191	17	1.931	4	3.136	100
2.1112	4	2.690	5	3.144	6	1.918	20	3.050	60
2.0536	6	2.557	9	3.122	20	1.892	2	3.033	12
1.9948	12	2.447	31	3.078	5			2.964	16
1.9877	12	2.427	9	3.008	18			2.802	5
1.9508	30	2.409	17	2.966	20			2.783	9
1.9408	4	2.358	14	2.833	4			2.758	14
1.9169	4	2.249	35	2.781	1			2.643	50
1.8357	9	2.241	20	2.750	5			2.635	3

raison avec des spectres théoriques calculés à partir de modèles. La méthode a été exposée ailleurs (15, 16) et nous en rappellerons seulement les points essentiels.

Lorsque les mouvements des protons sont négligeables, l'interaction dipolaire des spins est le principal effet mis en évidence par RMP dans les solides. Aussi, la largeur et la forme des spectres dépendent-elles étroitement de la géométrie des motifs que constituent les protons voisins. La configuration à deux spins de Pake (17),

que nous noterons D, convient particulièrement pour décrire les spectres d'hydrates. Elle a aussi été utilisée pour la description de spectres d'hydrogénosels ne contenant pas d'eau moléculaire (18). La configuration à trois spins aux sommets d'un triangle équilatéral, notée T_e, introduite par Andrew et Bersohn (19, 20) a permis de représenter les spectres de l'ion H₃O⁺.

Pour les hydrogénosels hydratés, Gutowsky et coll. (21) ont proposé d'additionner les contributions pondérées

de deux configurations magnétiques à deux spins, l'une représentant les molécules d'eau, l'autre les groupes OH. Le modèle comportant ces deux configurations sera désigné par D + D. Cette méthode a souvent conduit à des conclusions erronées car elle ne tient pas compte directement des interactions magnétiques entre les protons des groupes OH et ceux des molécules d'eau voisines (14-16). C'est pourquoi nous avons utilisé une configuration magnétique à trois protons situés aux sommets d'un triangle isocèle; nous appellerons T cette configuration. Les calculs qui lui sont relatifs ont été effectués par Andrew et Finch (22). L'un de nous les a repris et a mis au point un programme permettant leur utilisation (15, 16, 23). Dans notre modèle, la base du triangle représente la distance interprotons dans une molécule d'eau et le sommet opposé est occupé par le proton d'un groupe OH. Pour un hydrogénosel hydraté quelconque, le nombre de groupes OH, h , diffère en général du nombre de molécules d'eau, e , et nous considérons a priori le plus grand nombre possible de protons en configuration triangulaire, c'est-à-dire $3h$ si $h < e$ et $3e$ si $h > e$. Les groupes OH ou les molécules d'eau excédentaires sont décrits par la configuration D. L'ensemble du modèle sera désigné par T + D.

Quel que soit le modèle utilisé, on rend compte des interactions entre motifs en appliquant au signal d'absorption de chaque configuration un élargissement gaussien de paramètre β . Lorsque le modèle comporte deux configurations, les signaux correspondants sont affectés d'un coefficient de pondération convenable puis additionnés.

Le modèle le plus complexe, T + D, est déterminé par six paramètres indépendants, par exemple R_T , R'_T , R_D , X_T , X_D , ω_T :

— R_T , base du triangle isocèle;

— R'_T , longueur d'un des côtés égaux du triangle;

— R_D , distance H H dans la configuration D; les paramètres R_T et R_D sont liés respectivement aux coefficients α_T et α_D , qui définissent la largeur des signaux, par les relations $\alpha_T = 3\mu/2R_T^{\frac{3}{2}}$ et $\alpha_D = 3\mu/2R_D^{\frac{3}{2}}$, où μ est le moment magnétique du proton;

— X_T et X_D , définis à partir des paramètres β des fonctions gaussiennes d'élargissement par des relations analogues aux précédentes: $\beta_T = 3\mu/2X_T^{\frac{3}{2}}$ et $\beta_D = 3\mu/2X_D^{\frac{3}{2}}$; X représente une longueur voisine de la plus courte distance entre un proton d'une configuration et un proton extérieur à cette configuration;

— ω_T , coefficient de pondération affecté à la configuration T: il dépend de la formule du composé; ainsi, pour $h < e$, $\omega_T = 3h/(h + 2e)$. On définit de même $\omega_D = 1 - \omega_T$.

Pour les autres modèles, le nombre de paramètres indépendants est inférieur à 6. Les divers modèles et les paramètres afférents sont rassemblés dans le Tableau III.

Les valeurs des paramètres donnant la meilleure représentation du spectre expérimental sont obtenues par comparaison visuelle avec les spectres calculés. Les variations des paramètres sont limitées à des domaines à l'intérieur desquels les configurations conservent une signification physique (15). La méthode d'optimisation par moindres carrés appliquée récemment

TABLEAU III

Modèle	Paramètres indépendants
D	R, X
T _e	$R, {}^a X$
T	R, R', X
D + D	$R_1, X_1, R_2, X_2, \omega_1$
T + D	$R_T, R'_T, X_T, R_D, X_D, \omega_T$

^a R représente ici le côté du triangle équilatéral.

par l'un de nous (26) n'a pas été utilisée ici. Elle nécessite de longs temps de calcul et conduit à des paramètres qui ne diffèrent pas significativement de ceux obtenus par comparaison visuelle.

IV. Résultats et discussion

Les spectres de RMP des composés I, II, IV, V et VI sont décrits avec une bonne précision à l'aide d'une seule configuration magnétique; ceux des autres phases ont nécessité deux configurations magnétiques. La température de l'échantillon, le modèle utilisé et les paramètres conduisant à la meilleure description pour chaque phase sont rassemblés dans le Tableau IV, ainsi que les seconds moments des courbes, expérimentale (M_2 exp) et calculée (M_2 cal). A titre d'exemple, les spectres du composé VII à 100 et 300 K sont représentés sur les Fig. 1 et 3.

Nous discuterons successivement de la validité des modèles proposés et de la constitution chimique des composés étudiés.

A. Validité et limites des modèles proposés

Le cas du composé VII sera examiné à titre d'exemple.

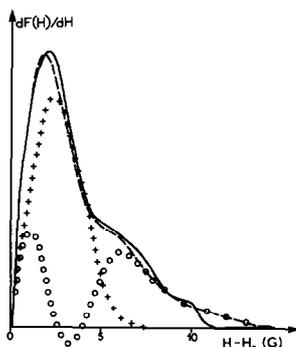


FIG. 1. Moitié des courbes dérivées d'absorption du composé VII à 100 K: —, spectre expérimental; ---, spectre calculé total selon le modèle T + D; $\circ \circ \circ$, contribution de la configuration T; + + +, contribution de la configuration D.

(a) *Précision sur les paramètres dans le cadre d'un modèle donné.* Le spectre de ce composé à 100 K est interprété à l'aide du modèle T + D. Nous avons comparé au spectre expérimental le spectre calculé adopté et les spectres calculés obtenus, à ω constant, lorsque l'on modifie un à un les autres paramètres. La Fig. 2 illustre le cas des paramètres R_T et R'_T . La précision sur chaque paramètre, estimée par comparaison des courbes, est indiquée dans le Tableau V. Elle se situe dans le cadre d'un modèle et ne doit pas être confondue avec l'incertitude sur les distances H-H vraies dans le solide. Celle-ci est probablement plus élevée.

(b) *Effet de la température.* Il est généralement admis que les groupements OH, H₂O, H₃O⁺ . . . présents dans les solides ne sont animés, vers 100 K, que de vibrations thermiques ayant peu d'incidence sur les spectres de RMP. Gutowsky et Pake ont montré (24) que la mise en rotation éventuelle des molécules d'eau par élévation de la température se traduit par une diminution importante de la largeur du signal. Nous n'observons pas de tels rétrécissements lorsque la température des produits varie de 100 à 300 K.

D'autre part, Holcomb et Pedersen ont

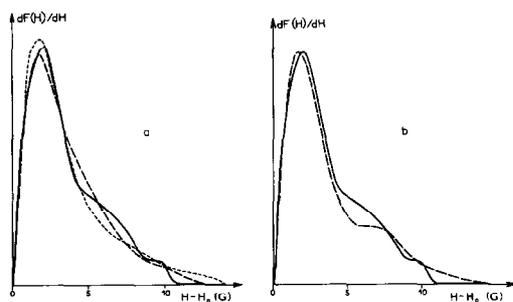


FIG. 2. Moitié des courbes dérivées d'absorption du composé VII à 100 K. En trait continu, spectre expérimental. En trait discontinu, spectre calculé à partir du modèle T + D adopté (Fig. 1) après modification de l'un des paramètres: (a) —, $R_T = 1.62$ Å; ---, $R_T = 1.54$ Å. (b) $R'_T = 2.10$ Å.

TABLEAU IV
INTERPRÉTATION DES SPECTRES DE RMN—MODÈLES ET VALEURS DES PARAMÈTRES CORRESPONDANTS

Composé	T (K)	Modèle	ω	R (Å)	R' (Å)	X (Å)	α (G)	β (G)	M_2 exp (G ²)	M_2 cal (G ²)	N° Fig.
I	100	D	1	2.40		2.77	1.53	0.99	2.81	2.85	
II	100	T _e	1	3.09		3.09	0.72	0.72	1.33	1.28	
III	100	T	0.923	1.55	2.32	2.30	5.68	1.74	23.1	23.5	
		+ D	0.077	1.60		2.02	5.16	2.57			
IV	100	D	1	2.48		2.48	1.39	1.39	3.68	3.41	
V	100	D	1	2.45		2.75	1.44	1.02	2.42	2.62	
VI	100	D	1	2.52		2.67	1.32	1.11	2.34	2.56	
VII	100	T	0.545	1.58	2.18	2.60	5.36	1.20	11.0	12.8	1
		+ D	0.455	2.29		2.52	1.76	1.32			
	300	T	0.545	1.60	2.64	2.64	5.16	1.15	9.1	10.5	3a
		+ D	0.455	2.53		2.64	1.31	1.15			
	300	D	0.364	1.60		2.54	5.16	1.29	9.1	9.9	3b
+ D		0.636	2.55		2.61	1.28	1.19				
VIII	100	T	0.667	1.54	2.16	2.30	5.79	1.74	16.9	19.2	
		+ D	0.333	2.10		2.40	2.28	1.53			
IX	100	T	0.43	1.53	2.30	2.43	5.91	1.47	13.1	13.8	
		+ D	0.57	2.13		2.40	2.19	1.53			
	300	T	0.43	1.55	2.48	2.48	5.68	1.39	10.2	12.2	
+ D	0.57	2.19		2.47	2.01	1.40					
X	100	T	0.857	1.65	2.14	2.34	4.71	1.65	18.3	17.5	
		+ D	0.143	2.28		2.63	1.79	1.16			
	300	T	0.857	1.60	2.32	2.39	5.16	1.55	17.25	17.0	
+ D	0.143	2.53		2.85	1.31	0.91					
XI	100	T	0.857	1.60	2.27	2.46	5.16	1.42	17.8	17.5	
		+ D	0.143	2.41		2.70	1.51	1.08			
	300	T	0.857	1.67	2.42	2.43	4.54	1.47	13.9	13.4	
+ D	0.143	2.70		2.85	1.08	0.91					
XI ^a	300	T	0.429	1.65	2.39	2.46	4.71	1.42	13.9	8.3	
		+ D	0.571	2.47		2.85	1.40	0.91			
XII	100	T	0.937	1.55	2.15	2.17	5.68	2.07	26.0	25.4	
		+ D	0.063	2.17		2.17	2.07	2.07			

^a La formule correspondant à cet essai doit être rejetée (voir Section IV B).

décrit un mouvement quantique d'échange entre les atomes H d'une molécule d'eau (25). Ce mouvement, appelé "flip", intervient fréquemment dans les hydrates à température ambiante. Il entraîne une diminution de l'interaction magnétique entre les protons appartenant à une molécule d'eau et ceux qui lui sont extérieurs. Nous avons

déjà attribué à cet effet de flip les modifications affectant les spectres de certains hydrogénosels hydratés lorsque la température passe de 100 à 300 K (14). Or, nous observons des modifications analogues avec les hydrogénosels hydratés étudiés ici: les Fig. 1 et 3a relatives au composé VII à 100 et 300 K montrent une légère

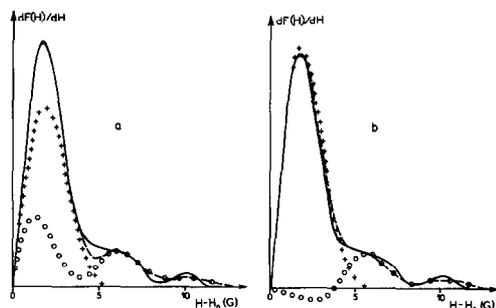


FIG. 3. Moitié des courbes dérivées d'absorption du composé VII à 300 K: —, spectre expérimental; ---, spectre calculé total: (a) selon le modèle T + D (les autres conventions sont celles de la Fig. 1); (b) selon le modèle D + D (○ ○ ○, contribution de l'eau moléculaire; + + +, contribution des groupes OH).

diminution des abscisses x_1 et x_2 des maxima du spectre ($x_1 < x_2$) et une augmentation du rapport y_1/y_2 de leurs ordonnées. Lors de la simulation des spectres expérimentaux du composé, on constate que R_T n'a pas varié de manière significative entre 100 et 300 K, alors que les autres paramètres de longueur ont augmenté. Ces modifications sont bien en accord avec la diminution des interactions magnétiques prévue par Holcomb et Pedersen.¹

Signalons enfin que les spectres réalisés à température ambiante comportent généralement, vis-à-vis des spectres de basse température, un signal supplémentaire central, de largeur inférieure à 0.1G, de forme lorentzienne en absorption, caracté-

¹ Si le modèle T + D utilisé rendait compte très correctement de la réalité, c'est-à-dire si les deux configurations étaient indépendantes, le flip des molécules d'eau devrait affecter les paramètres R'_T , X_T , éventuellement X_D , mais non R_D , la configuration D représentant ici des atomes H de groupes OH. Or, l'élévation de température entraîne aussi une augmentation de R_D (Tableau IV). Mais celle-ci est le plus souvent inférieure, en valeur relative, à celle de R'_T (10 contre 21% dans le cas du composé VII). La comparaison de ces accroissements pourrait constituer un test d'adaptation du modèle à la description du spectre d'un composé donné.

TABLEAU V

Paramètre	R_T	R'_T	R_D	X_T	X_D
Précision estimée	± 0.02	± 0.04	± 0.03	± 0.10	± 0.08

téristique de protons très mobiles. Ce signal a été omis sur les figures. Il représente le plus souvent moins de 5% du total des protons et correspond vraisemblablement à de l'eau interstitielle ou superficielle. Nous n'en tenons pas compte pour écrire la formule des composés.

(c) *Comparaison des modèles et limite de leur emploi.* Le modèle D + D proposé par Gutowsky et coll. (21) ne traduit les interactions entre les protons des groupes OH et ceux des molécules d'eau que par un élargissement gaussien du signal de chaque configuration, alors que le modèle T + D rend compte d'une partie de ces interactions par un effet entre spins à l'intérieur d'une même configuration. Soit d_{int} la distance H H interne à une molécule d'eau, d_{ext} la plus courte distance entre un proton de cette molécule et un proton extérieur. Lorsque le rapport d_{ext}/d_{int} est grand, les interactions entre les deux configurations sont faibles et la méthode de Gutowsky est applicable. S'il est petit, on constate qu'elle permet encore de décrire le spectre expérimental, mais le coefficient de pondération ω relatif aux protons des groupes OH est trop faible, souvent même aberrant (14, 15).

Dans le cas du composé VII à 300 K, la description du spectre expérimental par le modèle T + D correspond à un rapport R'_T/R_T assez grand (1.65). Aussi avons-nous essayé le modèle D + D (Fig. 3b et Tableau IV): avec ce dernier comme avec le modèle T + D, la distance R la plus courte (1.60 Å) est caractéristique de l'eau moléculaire; de plus, les coefficients ω conduisent à la même formule; enfin, les plus courtes distances H H extérieures aux molécules d'eau sont très voisines (2.54 Å)

dans les deux modèles. Ceux-ci fournissent donc des résultats tout-à-fait compatibles.

B. Constitution des composés

L'application de la RMP "large bande" aux solides pulvérulents, associée à l'interprétation des spectres par le calcul de fonctions de forme, permet de confirmer ou d'établir la formule des sels étudiés.

Ainsi, conformément aux formules proposées (Tableau I), les composés I, II, IV, V et VI ne contiennent pas d'eau moléculaire, du moins en quantité notable, puisque toutes les distances H H trouvées à 100 K sont très supérieures aux distances admises pour les molécules d'eau (1.46 à 1.65 Å). Toutefois, dans le cas des sels IV et V, le signal étroit, caractéristique de protons très mobiles, que comportent les spectres à 300 K représente une fraction non négligeable de l'hydrogène total, de l'ordre de 10%. Il pourrait se rapporter à la petite quantité d'eau moléculaire décelée par spectroscopie infrarouge (8).

Les autres sels sont des hydrates. L'hypothèse initiale selon laquelle les composés III et VII à XII sont respectivement un orthophosphate et des orthoarséniates est vérifiée par RMP sauf pour les sels isotopes X et XI. La formule initialement proposée pour ces derniers ne permet pas de représenter correctement le spectre expérimental alors que la formule d'arséniate condensé, $\text{NaM}^{\text{III}}\text{H}_3\text{As}_3\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduit à une description acceptable. La formule adoptée pour ces sels pourrait correspondre à l'existence de l'anion double orthodiarséniate $(\text{AsO}_4^{3-})(\text{As}_2\text{O}_7^{4-})$. L'étude par spectrométrie IR ne permet pas de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. L'arséniate IX a la même composition globale que l'arséniate X mais doit être considéré comme un orthoarséniate $\text{NaAlH}_5(\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Conclusion

Les spectres de RMN large bande du proton de douze hydrogénophosphates et arséniates ont été interprétés par calcul de fonctions de forme. Les modèles utilisés font intervenir une configuration magnétique T à trois protons situés aux sommets d'un triangle isocèle, une configuration D à deux protons, ou l'ensemble de deux configurations. La méthode d'interprétation a été discutée ainsi que les modifications des spectres dues à l'influence de la température. Les modèles ne prétendent pas représenter l'arrangement géométrique exact des atomes H dans le solide. Cependant, ils permettent de rendre compte des spectres expérimentaux de façon satisfaisante, de déterminer quantitativement la fraction des protons présents dans chaque type de groupement, OH ou H_2O , et d'établir ainsi une formule structurale.

Les résultats ont confirmé la formule de la plupart des composés étudiés, en particulier celle des hydroxyhydrogénéosels $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HXO}_4)(\text{XO}_4)$, ($X = \text{P}$ ou As). Pour deux composés isotopes, considérés auparavant comme des orthoarséniates $\text{NaM}^{\text{III}}\text{H}_5(\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6), ils conduisent à proposer la formule $\text{NaM}^{\text{III}}\text{H}_3\text{As}_3\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ correspondant à des arséniates condensés.

Références

1. J. -P. GAMONDÈS, F. D'YVOIRE, ET A. BOULLÉ, *C.R. Acad. Sci. (Paris), Sér. C* **267**, 1697 (1968).
2. J. -P. GAMONDÈS, F. D'YVOIRE, ET A. BOULLÉ, *C.R. Acad. Sci. (Paris), Sér. C* **269**, 1532 (1969).
3. J. -P. GAMONDÈS, F. D'YVOIRE ET A. BOULLÉ, *C.R. Acad. Sci. (Paris), Sér. C* **272**, 49 (1971).
4. J. -P. GAMONDÈS, Thèse, Université Paris (1972).
5. A. GHORBEL, Thèse 3ème cycle, Université Paris (1973).
6. M. SCRÉPEL, F. D'YVOIRE ET H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim. France* 1207 (1974).

7. F. D'YVOIRE ET M. SCRÉPEL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1211 (1974).
8. F. D'YVOIRE ET M. PINTARD-SCRÉPEL, *J. Solid State Chem.* **37**, 103 (1981).
9. M. RONIS, F. D'YVOIRE ET H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 2575 (1972).
10. M. RONIS ET F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 2581 (1972).
11. F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1762 (1961).
12. S. E. DAHLGREN, *Z. Analyt. Chem.* **189**, 243 (1962).
13. C. DORÉMIEUX-MORIN, M. KRAHE ET F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 409 (1973).
14. C. DORÉMIEUX-MORIN ET E. FREUND, *Bull. Soc. Chim. France* 418 (1973).
15. C. DORÉMIEUX-MORIN ET E. FREUND, *Inorg. Chem.* **16**, 1417 (1977).
16. C. DORÉMIEUX-MORIN, *J. Magn. Reson.* **21**, 419 (1976).
17. G. E. PAKE, *J. Chem. Phys.* **16**, 327 (1948).
18. A. L. PORTE, H. S. GUTOWSKY ET J. E. BOGGS, *J. Chem. Phys.* **36**, 1700 (1962).
19. E. R. ANDREW ET R. BERSOHN, *J. Chem. Phys.* **18**, 159 (1950).
20. R. E. RICHARDS ET J. A. S. SMITH, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 675 (1952).
21. A. L. PORTE, H. S. GUTOWSKY ET J. E. BOGGS, *J. Chem. Phys.* **36**, 1695 (1962).
22. E. R. ANDREW ET N. D. FINCH, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **70**, 980 (1957).
23. C. DORÉMIEUX-MORIN, *J. Magn. Reson.* **33**, 505 (1979).
24. H. S. GUTOWSKY ET G. E. PAKE, *J. Chem. Phys.* **18**, 162 (1950).
25. D. F. HOLCOMB ET B. PEDERSEN, *J. Chem. Phys.* **36**, 3270 (1962).
26. M. -A. ENRIQUEZ, C. DORÉMIEUX-MORIN, ET J. FRAISSARD, *Appl. Surf. Sci.* **5**, 180 (1980).