

## Hydroxyhydrogénosels: Le phosphate et l'arséniate non-stoechiométriques de formule idéale $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HXO}_4)(\text{XO}_4)$ ( $\text{X} = \text{P}$ ou $\text{As}$ )

F. D'YVOIRE ET M. PINTARD-SCRÉPEL

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France*

Received April 7, 1980; in revised form July 7, 1980

An aluminum-sodium phosphate and the corresponding isotopic arsenate have been synthesized. Chemical analysis, density measurements, thermogravimetry, X-ray powder diffraction, and infrared spectroscopy led to the conclusion that they are nonstoichiometric hydroxyhydrogen salts of ideal formula:  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HXO}_4)(\text{XO}_4)$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ), the nonstoichiometry being a result of the presence of cation vacancies which are compensated for by protons. The monoclinic unit-cell parameters have been determined. The space group is  $C2/m$ ,  $C2$ , or  $Cm$ .  $Z = 4$ .

Gamondès (1) et Ghorbel (2) ont décrit la préparation d'un phosphate  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1$  à  $1.4 \text{ H}_2\text{O}$ . Certaines propriétés de ce sel, notamment sa relative stabilité thermique suggèrent qu'il pourrait être un hydroxyhydrogénophosphate et non un véritable hydrate. Nous l'avons préparé à nouveau ainsi que l'arséniate analogue isotope et avons cherché à déterminer la constitution de ces composés.

### 1. Préparation

(a) *Phosphate*. Une solution d'alumine dans l'acide phosphorique, contenant 6 à 8 moles de  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{kg}$  et de rapport molaire  $\text{Al}/\text{P} \sim 0.04$ , est additionnée de soude en solution à 8 moles de  $\text{NaOH}/\text{kg}$  dans un rapport molaire  $\text{Na}/\text{P}$  compris entre 1.4 et 2. L'ensemble est maintenu soit à  $105^\circ\text{C}$  pendant 3 à 6 jours dans un flacon fermé en verre ou en polytétrafluoroéthylène, soit à

$155^\circ\text{C}$  pendant 24 h dans un tube scellé de verre "Pyrex". Le précipité microcristallin formé est filtré et lavé successivement à l'eau, l'éthanol et l'éther. Il est constitué de plaquettes rectangulaires ou de bâtonnets à allongement positif, de symétrie apparente monoclinique. Dans le Tableau I sont précisées les conditions de préparation de trois échantillons de phosphate désignés par P1, P2 et P3.

(b) *Phosphate deutérié*. On dissout 1 g de  $\text{AlPO}_4$  (3) dans 12 g d'une solution à 54.6% de  $\text{D}_3\text{PO}_4$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  puis on ajoute 12 g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et 25 g de  $\text{D}_2\text{O}$ . L'ensemble est traité en flacon fermé à  $105^\circ\text{C}$  pendant 6 jours. On filtre et lave le précipité par  $\text{D}_2\text{O}$ . Le spectre infrarouge (Fig. 2c) montre qu'une petite fraction de l'hydrogène est à l'état d'isotope  $^1\text{H}$ .

(c) *L'arséniate* est difficile à préparer exempt de toute phase étrangère. Nous l'avons obtenu pur en mélangeant 0.001

TABLEAU I

Produit	Conditions de préparation			Formule empirique
	Na/P	T (°C)	Durée (jours)	
P1	1.5	105	3	$\text{Na}_{2.83}\text{Al}_{0.86}\text{H}_{2.74}\text{P}_2\text{O}_{9.21}$
P2	1.5	155	1	$\text{Na}_{2.86}\text{Al}_{0.94}\text{H}_{2.52}\text{P}_2\text{O}_{9.16}$
P3	1.97	105	3	$\text{Na}_{3.00}\text{Al}_{0.97}\text{H}_{2.37}\text{P}_2\text{O}_{9.14}$
Arséniate		Voir texte, § 1c		$\text{Na}_{2.86}\text{Al}_{0.86}\text{H}_{2.58}\text{As}_2\text{O}_{9.16}$

mole de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0.012 mole de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.28 mole de  $\text{NaNO}_3$ , 0.007 mole de  $\text{HNO}_3$  et la quantité d'eau nécessaire pour atteindre un volume de 50  $\text{cm}^3$ . Le mélange est chauffé à 150°C pendant 8 jours dans un tube de verre scellé et le précipité est séparé comme indiqué plus haut. Les cristaux ont la forme de bâtonnets.

## 2. Analyse chimique

Les analyses ont été effectuées sur les précipités séchés à 150°C. En effet, laissés à l'air à la température ordinaire, ils retiennent encore de 0.2 à 2% d'humidité; le départ de celle-ci a lieu au-dessous de 150°C et n'entraîne aucune modification des spectres de diffraction X.

L'aluminium, le sodium et l'arsenic ont été dosés selon des méthodes déjà décrites (3, 4), le phosphore par gravimétrie du phosphomolybdate de quinoléine (5) et l'hydrogène par mesure de la perte en eau au cours de la thermolyse (voir §5). Les résultats mettent en évidence des écarts de composition par rapport à la formule stoechiométrique  $\text{Na}_3\text{AlH}_2\text{X}_2\text{O}_9$  ( $X = \text{P}$  ou  $\text{As}$ ). La composition de quelques produits caractéristiques, rapportée arbitrairement à 2 atomes de phosphore ou d'arsenic, est représentée par les formules figurant dans le Tableau I. On trouve dans tous les cas un excès d'hydrogène et un déficit en aluminium, parfois un déficit en sodium. Dans le cas du phosphate, où l'on a pu faire varier

les conditions de préparation, les écarts à la stoechiométrie varient avec celles-ci: l'excès d'hydrogène et le déficit en sodium sont d'autant plus faibles que la température est plus élevée et que le rapport Na/P du mélange réactionnel est plus grand.

## 3. Diffraction des rayons X et données cristallographiques

Les distances interréticulaires ont été déterminées sur diagrammes de poudres obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier (radiation  $\text{CoK}\alpha_1$ ), en utilisant un étalon interne (6). Les intensités ont été mesurées au diffractomètre. L'indexation des diagrammes par une méthode dérivée de celle de Lipson (7) et à l'aide du programme de Taupin (8) conduit à une maille monoclinique (Tableau II). Les paramètres cristallographiques des échantillons de phosphate P1 et P3 et de l'arséniate sont donnés dans le Tableau III. Les variations de composition du phosphate s'accompagnent de variations faibles mais significatives des paramètres. Les extinctions systématiques observées (raies  $hkl$  pour  $h+k$  impair) conduisent aux groupes d'espaces  $C2/m$ ,  $C2$  ou  $Cm$ . Les mesures de masse volumique indiquent la présence de 4 groupements formulaires par maille (voir ci-dessous).

## 4. Mesures des masses volumiques

Nous avons apporté un soin particulier à

TABLEAU II  
DÉPOUILLEMENT DES DIAGRAMMES DE POUDRES

Phosphate P1				Arséniate			
<i>i</i>	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	<i>h k l</i>	<i>i</i>	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	<i>h k l</i>
51	7.576	7.572	2 0 0	27	7.745	7.759	2 0 0
21	6.999	6.997	0 0 1	15	7.200	7.201	0 0 1
7	6.398	6.389	1 1 0	1	6.559	6.554	1 1 0
4	5.469	5.471	$\bar{2}$ 0 1	1	5.625	5.629	$\bar{2}$ 0 1
100	4.840	4.839	$\bar{1}$ 1 1			{ 4.985	2 0 1
24	4.605	4.605	1 1 1	86	4.975	{ 4.975	$\bar{1}$ 1 1
7	4.106	4.104	3 1 0	40	4.726	4.728	1 1 1
10	3.786	3.786	4 0 0	3	4.204	4.207	3 1 0
30	3.698	3.698	$\bar{3}$ 1 1	67	3.879	3.880	4 0 0
26	3.523	3.523	0 2 0	78	3.800	3.799	$\bar{3}$ 1 1
12	3.508	3.508	$\bar{4}$ 0 1	19	3.615	3.615	0 2 0
8	3.4995	3.4987	0 0 2			{ 3.603	4 0 1
35	3.4006	3.4004	3 1 1	9	3.601	{ 3.600	0 0 2
38	3.1945	3.1943	2 2 0	81	3.4864	3.4858	3 1 1
31	3.1762	3.1767	4 0 1	1	3.4225	3.4285	$\bar{2}$ 0 2
68	3.1470	3.1467	0 2 1	27	3.2764	3.2768	2 2 0
1	3.1350	3.1351	$\bar{1}$ 1 2	3	3.2568	3.2547	4 0 1
26	3.0421	3.0423	2 0 2			{ 3.2307	0 2 1
5	2.9613	2.9621	$\bar{2}$ 2 1	30	3.2301	{ 3.2260	$\bar{1}$ 1 2
4	2.7979	2.7983	$\bar{3}$ 1 2	54	3.1257	3.1244	2 0 2
30	2.7359	2.7356	$\bar{4}$ 0 2	1	3.0419	3.0418	$\bar{2}$ 2 1
36	2.6883	2.6878	$\bar{5}$ 1 1	1	2.8800	2.8793	$\bar{3}$ 1 2
90	2.5797	2.5792	4 2 0	68	2.8146	2.8148	4 0 2
5	2.5448	2.5446	3 1 2	74	2.7580	2.7590	$\bar{5}$ 1 1
1	2.5243	2.5241	6 0 0	100	2.6435	2.6448	4 2 0
80	2.4832	{ 2.4858	$\bar{4}$ 2 1	3	2.6097	2.6111	3 1 2
		{ 2.4825	0 2 2	1	2.5865	2.5865	6 0 0
18	2.4305	2.4306	4 0 2			{ 2.5519	4 2 1
2	2.4199	2.4197	$\bar{2}$ 2 2	89	2.5500	{ 2.5509	0 2 2
19	2.3597	2.3593	4 2 1	67	2.4922	2.4926	4 0 2
2	2.3326	2.3325	0 0 3	14	2.4177	2.4188	4 2 1
23	2.3071	2.3070	$\bar{2}$ 0 3	21	2.3751	2.3758	$\bar{2}$ 0 3
22	2.3042	{ 2.3029	$\bar{5}$ 1 2	21	2.3637	2.3638	2 2 2
		{ 2.3026	2 2 2	48	2.2917	2.2920	$\bar{1}$ 1 3

TABLEAU III  
PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES<sup>a</sup>

Composé	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
Phosphate P1	15.251(3)	7.046(2)	7.047(2)	96.78(2)	752.0(3)
Phosphate P3	15.274(4)	7.048(2)	7.039(3)	96.70(4)	752.6(4)
Arséniate	15.635(4)	7.230(2)	7.254(3)	96.97(3)	813.9(4)

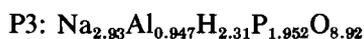
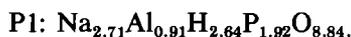
<sup>a</sup> Ecarts types entre parenthèses.

ces mesures. Elles ont été faites par picnométrie dans le bromobenzène avec 2,5 g de produit, en procédant à un dégazage sous vide. L'incertitude est estimée à  $0.005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Les résultats relatifs aux préparations de phosphate P1 et P3 sont donnés dans le Tableau IV ( $\rho_{\text{mes}}$ ).

A partir du volume de la maille (Tableau III) et en admettant qu'elle contient quatre groupements formulaires, différentes valeurs de  $\rho$  ( $\rho_a$ ,  $\rho_b$ ,  $\rho_c$ ) ont été calculées en envisageant l'une ou l'autre des hypothèses suivantes:

(a) Les formules proposées dans le Tableau I, qui traduisent la composition globale des cristaux, représenteraient aussi le contenu moyen d'un quart de maille. Les masses volumiques calculées,  $\rho_a$ , sont alors nettement supérieures à  $\rho_{\text{mes}}$ . L'hypothèse (a) est donc à rejeter.

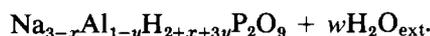
(b) Pour égaler les masses volumiques calculées et mesurées, on multiplie les coefficients des formules précédentes par le facteur  $\rho_{\text{mes}}/\rho_a$ . Les formules obtenues:



représenteraient le contenu moyen d'un quart de maille. Elles font apparaître des lacunes pour tous les éléments, sauf l'hydrogène présent en excès.

(c) Les produits contiendraient de l'eau n'entrant pas dans le contenu de la maille. Cette eau, que nous qualifierons d'"externe", pourrait être sous forme d'inclusions ou fixée à la surface des cristaux. A titre d'exemple, on peut supposer

que les cristaux sont stoechiométriques en phosphore et en oxygène mais renferment une quantité d'eau externe correspondant à l'excès d'oxygène figurant dans les formules du Tableau I. La formule générale s'écrit alors:



Elle permet de calculer la masse volumique  $\rho_c$  en attribuant à l'eau externe une masse volumique de  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . L'accord entre  $\rho_c$  et  $\rho_{\text{mes}}$  est acceptable compte tenu des incertitudes sur  $\rho_{\text{mes}}$  et sur la composition chimique.

Les mesures de masse volumique ne permettent pas de choisir entre les hypothèses (b) et (c) qui, du reste, ne s'excluent pas totalement.

## 5. Analyse thermogravimétrique

La Fig. 1 reproduit les courbes TG des échantillons de phosphate P1, P2 et P3 entre 150 et 550°C. La courbe TG de l'arséniate présente une allure tout à fait analogue. Pour chaque essai, la masse initiale est de 300 mg; le produit, maintenu dans un courant d'air sec, est chauffé à la vitesse de  $160^\circ\text{C} \cdot \text{hr}^{-1}$ .

Ces courbes mettent en évidence les différences de teneur en hydrogène des échantillons de phosphate (voir §2).

D'autre part, le dégagement d'eau est lent au-dessous de 400°C; il atteint sa vitesse maximale à 420°C pour se terminer avant 550°C. Ces températures relative-

TABLEAU IV

MASSES VOLUMIQUES ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), MESURÉES ( $\rho_{\text{mes}}$ ) ET CALCULÉES SELON DIVERSES HYPOTHÈSES ( $\rho_a$ ,  $\rho_b$ ,  $\rho_c$ )

Echantillon	$\rho_{\text{mes}}$	$\rho_a$	$\rho_b$	$\rho_c$
P1	2.566	2.675	2.566	2.586
P3	2.633	2.698	2.633	2.640

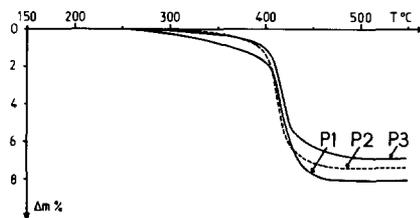


FIG. 1. Courbes TG des préparations de phosphate P1, P2, et P3.

ment élevées suggèrent que l'hydrogène est présent dans les composés de départ sous forme de groupements OH et non de molécules  $H_2O$ . En effet, des études antérieures (3, 9 à 16) concernant la thermolyse de phosphates et arsénates de divers métaux ( $Al, Fe^{III}, Sn^{IV}$ ) ont montré que, dans des conditions expérimentales analogues à celles utilisées ici, les hydrates perdent leur eau à des températures inférieures à  $350^\circ C$  (le plus souvent au-dessous de  $250^\circ C$ ) alors que les hydrogénosels et les hydroxysels se décomposent dans un domaine de températures plus élevées (230 à  $800^\circ C$ ).

Par ailleurs, les résidus de chauffe du phosphate à  $550^\circ C$  ont été examinés par diffraction de rayons X après refroidissement. Ceux des échantillons P1 et P2 contiennent une seule phase cristallisée, A, de formule probable  $Na_3Al(PO_4)_2$ , isotype d'une variété de  $Na_3Fe(PO_4)_2$  observée par Gamondès (17). Les premières distances réticulaires de la phase A sont données dans le Tableau V. Le résidu de chauffe de l'échantillon P3 contient, en plus de A, une phase B isotype de la forme haute température de  $Na_3PO_4$  (18) et dont le réseau cubique à faces centrées ( $a \approx 7,40 \text{ \AA}$ ) paraît légèrement déformé. Cette phase B est à rapprocher des solutions solides  $Na_{3-3x}Al_xPO_4$  observées dans le système  $Na_3PO_4-AlPO_4$  (19, 20).

## 6. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption ir ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Beckman IR 4250. Les produits, préalablement séchés à  $150^\circ C$ , ont été soit pastillés dans du bromure de potassium, soit dispersés dans du nujol ou du fluorolube entre deux fenêtres d'iodure de césium. Les deux techniques donnent des résultats concordants.

Les spectres des différentes préparations de phosphate sont très semblables. Ceux de l'arséniate et du phosphate P1 sont repro-

TABLEAU V  
DIAGRAMME DE POUDDRE DE LA PHASE A DE  
FORMULE PROBABLE  $Na_3Al(PO_4)_2$

$d$ ( $\text{\AA}$ )	$i$	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$i$
8.68	9	3.199	4
8.37	21	3.122	23
6.22	9	3.098	12
6.15	8	3.085	8
5.96	10	2.976	5
5.43	1	2.910	26
4.549	48	2.879	38
4.475	50	2.860	13
4.409	45	2.836	12
3.971	47	2.794	15
3.915	21	2.754	17
3.871	4	2.721	1
3.848	24	2.677	26
3.779	2	2.625	100
3.724	9	2.586	44
3.698	8	2.546	60
3.651	90	2.498	17
3.427	25	2.452	20
3.295	2		

duits entre  $3800$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$  sur la Fig. 2, courbes A et B. Ils présentent d'étroites analogies et diffèrent essentiellement par les fréquences des vibrations d'extension

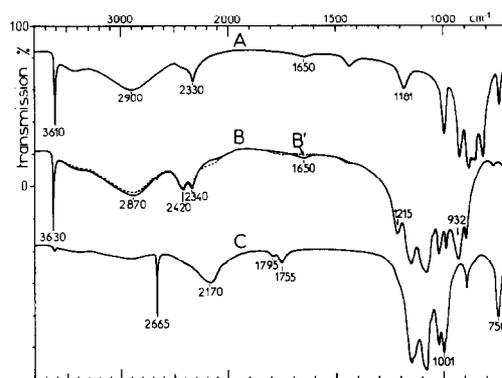


FIG. 2. Spectres d'absorption infrarouge: (A) arséniate, (B) phosphate P1, (B') phosphate P1 laissé 5 jours en présence de vapeur de  $D_2O$ , (C) phosphate deutérié obtenu par synthèse. L'échelle des transmissions se rapporte à la courbe A. Les courbes B et C sont déplacées vers le bas de longueurs correspondant respectivement à 60% et  $2 \times 60\%$  de transmission.

des groupements  $\text{AsO}_4$  et  $\text{PO}_4$ , situées respectivement aux alentours de 850 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Nous nous intéresserons surtout aux vibrations des groupements OH, identifiables dans le cas du phosphate grâce à leur déplacement isotopique dans le produit deutérié (courbe C).

Les spectres sont bien différents de ce qu'on attendrait dans l'hypothèse de sels hydratés de formule  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{XO}_4)_2 \cdot (1 + x) \text{H}_2\text{O}$ . La bande caractéristique du mode de déformation de la molécule d'eau est certes décelable à 1650  $\text{cm}^{-1}$  mais sa faible intensité conduit à penser que l'eau moléculaire n'est présente qu'en petite quantité.

Lorsqu'on laisse les échantillons en présence de vapeur de  $\text{D}_2\text{O}$  à la température ordinaire pendant quelques jours, la bande 1650  $\text{cm}^{-1}$  diminue d'intensité et, pour certains échantillons (P1, P3), disparaît pratiquement (courbe B'). Le traitement ne provoque, au contraire, que de faibles modifications des bandes intenses  $\nu_{\text{OH}}$  situées entre 3700 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Le taux d'échange  $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$  est donc relativement élevé pour les molécules d'eau mais faible pour l'ensemble des groupes OH. On en déduit que la plupart de ceux-ci n'appartiennent pas à des molécules d'eau.

Dans le domaine des vibrations  $\nu_{\text{OH}}$ , on observe:

(a) un pic étroit à 3610  $\text{cm}^{-1}$  (arséniate) ou 3630  $\text{cm}^{-1}$  (phosphate); sa largeur à mi-hauteur est d'environ 12  $\text{cm}^{-1}$ ;

(b) un large massif culminant vers 2900  $\text{cm}^{-1}$  avec un maximum secondaire vers 3450  $\text{cm}^{-1}$ ;

(c) une bande à 2330  $\text{cm}^{-1}$  avec épaulements à 2370 et 2440  $\text{cm}^{-1}$  (arséniate) ou deux bandes à 2340 et 2420  $\text{cm}^{-1}$  (phosphate).

Sur les spectres du phosphate deutérié obtenu par synthèse (courbe C), les bandes *a*, *b*, *c* sont déplacées par effet isotopique dans un rapport  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} \approx 1,35$ .

La bande *a* est caractéristique de groupe-

ments OH relativement "libres", c.-à-d. non engagés dans une liaison hydrogène forte ou moyenne. Une bande aussi étroite et située à une fréquence aussi élevée n'est pas attribuable à des groupements OH d'anions hydrogénophosphate ou hydrogéoarséniate (21). On trouve au contraire une bande de ce type sur les spectres de nombreux hydroxydes [ $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , . . . (22)] et d'hydroxysels tels que l'hydroxyapatite (21, 23), le phosphate  $\text{KFe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$  (24, 25), des hydroxysilicates [amphiboles (26), talc, pyrophyllite,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_5$ , . . . (25)]. Dans ces composés, le groupement OH est coordonné à plusieurs atomes d'un élément de faible électronégativité (Na, Mg, Al, . . .) et présente un caractère d'ion négatif plus ou moins marqué. La présence de la bande *a* nous amène donc à considérer les composés étudiés comme des hydroxysels. Par analogie avec les hydroxysels d'aluminium et d'un métal alcalin dont on connaît la structure (alunite, muscovite, . . .), on peut penser que les groupements OH auxquels correspond la bande *a* sont liés à des atomes d'aluminium.

Les bandes d'absorption *b* et *c* caractérisent des groupements OH engagés dans des liaisons hydrogène fortes (22, 27, 28). On observe des bandes très semblables sur les spectres de nombreux hydrogénophosphates et hydrogéoarséniates (21, 29, 30). Dans divers composés, des bandes analogues à *c* ont été interprétées comme une résonance de Fermi entre la vibration fondamentale  $\nu_{\text{OH}}$  et une harmonique ou combinaison des vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  et  $\gamma_{\text{OH}}$  (27, 28). La présence d'une bande  $\delta_{\text{OH}}$  à 1215  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre du phosphate (voir plus loin) rend plausible une telle interprétation dans nos composés (résonance entre  $\nu_{\text{OH}}$  et  $2\delta_{\text{OH}}$ ). Quelle que soit l'origine des bandes *c*, l'ensemble *b* + *c* est attribuable aux vibrations de groupements hydroxydes d'anions  $\text{HAsO}_4$  ou  $\text{HPO}_4$ .

Les bandes de libration (déformation)

des groupements OH sont attendues à des fréquences inférieures à  $1500\text{ cm}^{-1}$  (22). Dans le cas du phosphate, elles sont identifiables par leur déplacement isotopique: lorsqu'on passe du phosphate hydrogéné (courbe B) au phosphate deutérié (courbe C), on observe la disparition des bandes situées à  $1215$  et  $932\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de deux bandes nouvelles à  $1001$  et  $750\text{ cm}^{-1}$ . Les rapports  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$  correspondant aux déplacements sont égaux à 1,21 et 1,24, valeurs inférieures à celles attendues pour de purs mouvements librationnels de groupements OH. Il ne fait cependant quère de doute que la libration de groupements OH est pour une large part à l'origine des bandes considérées. La bande  $1215\text{ cm}^{-1}$  se situe dans le domaine des fréquences couramment observées pour la libration  $\delta_{\text{OH}}$  d'hydroxyles appartenant à des ions  $\text{HPO}_4$  (21). L'interprétation de la bande à  $932\text{ cm}^{-1}$  est plus incertaine. Compte tenu des fréquences  $\delta_{\text{OH}}$  observées dans les hydroxysels d'aluminium, en particulier les hydroxysilicates [pyrophyllite, muscovite . . . (31, 32)], on peut vraisemblablement attribuer cette bande à la libration  $\delta_{\text{OH}}$  de groupements hydroxyles coordonnés à des atomes d'aluminium.

On retrouverait ainsi, dans le domaine des fréquences de libration, les deux types d'hydroxyles mis en évidence dans l'étude des vibrations d'extension.

## 7. Conclusions

### (a) Constitution des composés

L'analyse précédente des spectres ir a montré que la majeure partie de l'hydrogène présent dans les composés étudiés est sous forme de groupements OH n'appartenant pas à des molécules d'eau. Elle confirme ainsi l'hypothèse suggérée par l'étude de la thermolyse. De plus, elle indique l'existence de deux sortes d'hydroxyles: des hydroxyles "libres",

vraisemblablement coordonnés à des atomes d'aluminium, et des hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène fortes, appartenant à des anions hydrogénophosphate ou hydrogéoarséniate. On est ainsi amené à considérer les composés comme des hydroxyhydrogénosels de formule



Cette formule idéalisée ne tient pas compte des écarts à la stoechiométrie ni de la petite quantité d'eau moléculaire présente.

L'étude des composés par RMN du proton large bande (33) fournit une preuve supplémentaire à l'appui de la constitution proposée. Elle montre en effet que, pour environ 90% de l'hydrogène, les plus courtes distances  $\text{H} \cdots \text{H}$  sont voisines de  $2,5\text{ \AA}$ , donc très supérieures à la distance  $\text{H} \cdots \text{H}$  dans une molécule d'eau.

D'autres composés ayant la constitution d'hydroxyhydrogénosels ont été signalés dans la littérature, notamment parmi les phosphates et arsénates. Ainsi, la crandallite est représentée par la formule  $\text{CaAl}_3(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$  conformément aux résultats de l'analyse structurale par diffraction X (34). Sumin de Portilla (35, 36) a proposé, pour la picroparmacolite et la legrandite, les formules  $\text{Ca}_2(\text{MgOH})(\text{HAsO}_4)(\text{AsO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{ZnOH})_2(\text{HAsO}_4)$  afin de rendre compte de leur spectre d'absorption infrarouge. Le spectre de la legrandite présente, notamment dans le domaine  $1500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ , des caractéristiques comparables à celles que nous observons avec l'arséniate et le phosphate d'aluminium-sodium.

### (b) Non-stoechiométrie et caractéristiques de l'eau moléculaire présente

La non-stoechiométrie de nos composés a été mise en évidence par analyse chimique, thermogravimétrie, diffraction X et mesure des masses volumiques. Elle résulte de lacunes cationiques (Al, Na) compensées par la présence d'atomes d'hydrogène sup-

plémentaires; (les mesures de masse volumique laissent aussi envisager la possibilité de lacunes de phosphore ou arsenic et d'oxygène). Ce type de non-stoechiométrie a été observé dans d'autres phosphates et arsénates de métaux trivalents (4, 11, 12, 37, 38). Il a fait l'objet d'une étude approfondie de Peltre, Olivier et Pézerat dans le cas d'hydroxymolybdates hydratés (39 à 41) chez lesquels les écarts à la composition idéale peuvent être très importants.

Ces auteurs ont mis en évidence la présence de molécules d'eau d'un type particulier, qui seraient dues à la fixation d'un atome d'hydrogène "non-stoechiométrique" sur un groupement OH. On pourrait envisager que la petite quantité d'eau moléculaire que contiennent nos produits ait une origine analogue. Sa présence serait alors une conséquence de la non-stoechiométrie et cette eau ferait partie du contenu moyen de la maille (voir plus haut §4b). Une telle hypothèse, peut-être vraie pour une fraction des molécules d'eau, ne paraît pas s'appliquer à leur ensemble. En effet, on voit mal comment elle pourrait expliquer la facilité avec laquelle, dans plusieurs préparations, ces molécules donnent lieu à un échange  $H \leftrightarrow D$  en présence de vapeur de  $D_2O$  alors que l'échange est très limité pour les hydroxyles. Au contraire, ces observations montrent qu'une fraction importante des molécules d'eau est accessible à l'atmosphère gazeuse. Cette eau est vraisemblablement fixée à la surface du solide ou dans des interstices communiquant avec l'extérieur. Elle ne ferait alors pas partie du contenu de la maille, conformément à l'hypothèse *c* considérée plus haut (§4). L'ensemble de nos résultats expérimentaux apparaît donc compatible avec la formule  $Na_{3-x}Al_{1-y}H_{2+x+3y}P_2O_9 + wH_2O_{ext}$  proposée au paragraphe 4c, selon la quelle la non-stoechiométrie n'affecterait que l'aluminium, le sodium et l'hydrogène.

Nous cherchons à préparer des monocristaux de phosphate ou d'arséniate afin de préciser, par une étude structurale, la constitution et la non-stoechiométrie de ces composés.

## Références

1. J. -P. GAMONDÈS, Thèse, Université Paris (1972).
2. A. GHORBEL, Thèse de doctorat de 3ème Cycle, Université Paris (1973).
3. F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1762 (1961).
4. M. SCRÉPEL, F. D'YVOIRE, ET H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1207 (1974).
5. S. E. DAHLGREN, *Z. Analyt. Chem.* **189**, 243 (1962).
6. M. RONIS, F. D'YVOIRE, ET H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2575 (1972).
7. H. LIPSON, *Acta Crystallogr.* **2**, 43 (1949).
8. D. TAUPIN, *J. Appl. Cryst.* **6**, 380 (1973).
9. F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2277 (1961).
10. F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1224 (1962).
11. F. D'YVOIRE ET M. RONIS, *C.R. Acad. Sci. (Paris), Sér. C* **267** 827 (1968).
12. M. RONIS ET F. D'YVOIRE, *C.R. Acad. Sci. (Paris), Sér. C* **269**, 1388 (1969).
13. J. -P. GAMONDÈS, F. D'YVOIRE, ET A. BOULLÉ, *C.R. Acad. Sci. (Paris), Sér. C* **269**, 1532 (1969).
14. A. DÉMARET, F. D'YVOIRE, ET H. GUÉRIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2335 (1974).
15. F. D'YVOIRE ET A. DÉMARET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2340 (1974).
16. M. SCRÉPEL, Thèse de doctorat de 3ème Cycle, Université Orsay (1973).
17. J. -P. GAMONDÈS, communication personnelle.
18. M. PALAZZI ET F. RÉMY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2795 (1971).
19. A. HOOPER, P. MCGEEHIN, K. T. HARRISON, ET B. C. TOFIELD, *J. Solid State Chem.* **24**, 265 (1978).
20. J. J. AUBERT, M. LABEAU, ET J. C. JOUBERT, *Comm. 2nd Internat. Meeting on Solid Electrolytes*, St. Andrews, Scotland, Sept. 1978.
21. S. D. ROSS, in "Infrared Spectra of Minerals" (V. C. Farmer, Ed.), pp. 383-422, Mineralogical Society, London (1974).
22. YA. I. RYSKIN, in "Infrared Spectra of Minerals" (V. C. Farmer, Ed.), pp. 137-181, Mineralogical Society, London (1974).
23. P. F. GONZALES-DIAZ ET A. HIDALGO, *Spectrochim. Acta Part A* **32**, 631 (1976).
24. E. Z. ARLIDGE, V. C. FARMER, B. D. MITCHEL, ET W. A. MITCHELL, *J. Appl. Chem.* **13**, 17 (1963).
25. V. C. FARMER ET J. D. RUSSEL, *Spectrochim. Acta* **20**, 1149 (1964).

26. R. G. BURNS ET R. G. J. STRENS, *Science* **153**, 890 (1966).
27. N. SHEPPARD, in "Hydrogen Bonding" (D. Hadzi, Ed.), pp. 85-105, Pergamon, London (1959).
28. A. NOVAK, *J. Chim. Phys.* **72**, 981 (1975).
29. J. R. LEHR, *et al.*, "Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds," Chemical Engineering Bulletin No. 6, Tennessee Valley Authority (1967).
30. L. ZSINKA, L. SZIRTES, ET J. MINK, *J. Chromatogr.* **102**, 109 (1974).
31. J. D. RUSSEL, V. C. FARMER, ET B. VELDE, *Mineralog. Mag.* **37**, 869 (1970).
32. W. VEDDER ET R. S. McDONALD, *J. Chem. Phys.* **38**, 1583 (1963).
33. M. PINTARD-SCRÉPEL, C. DORÉMIEUX-MORIN, ET F. D'YVOIRE, *J. Solid State Chem.* **37**, 85 (1980).
34. A. M. BLOUNT, *Amer. Mineral.* **59**, 41 (1974).
35. V. I. SUMIN DE PORTILLA, *Amer. Mineral.* **59**, 807 (1974).
36. V. I. SUMIN DE PORTILLA, *Amer. Mineral.* **61**, 95 (1976).
37. M. RONIS ET F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 78 (1974).
38. J. P. GAMONDÈS, F. D'YVOIRE, ET A. BOULLÉ, *C.R. Acad. Sci. (Paris), Sér. C* **272**, 49 (1971).
39. M. J. PELTRE ET H. P. ÉZERAT, *J. Solid State Chem.* **23**, 19 (1978).
40. M. J. PELTRE, D. OLIVIER, ET H. PÉZERAT, *J. Solid State Chem.* **24**, 57 (1978).
41. M. J. PELTRE ET H. PÉZERAT, *J. Solid State Chem.* **26**, 245 (1978).