

**Spectre infrarouge et présence probable de l'ion hydroxonium
dans des composés du type $XPO_4 \cdot 2H_2O$ et $XAsO_4 \cdot 2H_2O$,**

par P. TARTE et M. Th. PAQUES-LEDENT (*).

(*Université de Liège, Institut de Chimie Liège, Belgique.*)

Introduction.

La présence de l'ion hydroxonium H_3O^+ dans certains composés cristallins est maintenant bien établie.

Dans la plupart des cas cependant, une détermination directe de la position des protons n'est pas possible par diffraction des rayons X. Par exemple, l'étude radiocristallographique du composé $InPO_4 \cdot 2H_2O$ suggère que l'« eau » de la formule chimique est en réalité une association d'ions OH^- et H_3O^+ (1).

Cette hypothèse n'est cependant pas déduite d'une étude directe de la position des atomes d'hydrogène, mais seulement de considérations de symétrie.

Il était dès lors intéressant de rechercher dans quelle mesure la spectrométrie infrarouge pouvait confirmer ou infirmer ce type particulier de structure.

Des problèmes d'interprétation des spectres nous ont d'ailleurs amenés à faire une étude comparée des spectres infrarouges d'une série de composés des types $X''''PO_4 \cdot 2H_2O$ et $X''''AsO_4 \cdot 2H_2O$. Les spectres de quelques phosphates de ce type ont déjà été publiés par ARLIDGE, FARMER, MITCHELL et MITCHELL (2), mais ces auteurs n'ont pas discuté l'existence éventuelle d'ions OH^- et $(H_3O)^+$ dans la structure.

(*) Stagiaire de recherches du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1) Préparation des substances.

La méthode utilisée est proche de celle qu'ont employée CATR et al. (3).

La plupart des synthèses sont exécutées au départ du sel amorphe correspondant, obtenu par précipitation et caractérisé par un rapport P (ou As)-cation égal à l'unité mais souvent multihydraté.

Le sel amorphe est soumis ensuite à un traitement en tube scellé dans des conditions de pH, t° et durée propres à chaque cas (tableau I).

Alors que les phosphates de Fe et Al donnent lieu à un phénomène d'isodimorphisme, on n'observe rien de tel pour les arsénates correspondants.

Une variété monoclinique de FeAsO₄·2H₂O aurait été décelée par l'observation des variations dans les propriétés optiques du minéral, mais n'a jamais été isolée.

En général, la synthèse des variétés monocliniques n'est pas réglée par des conditions de t° et de pH aussi strictes. Des essais

faits dans le cas de FePO₄·2H₂O monoclinique ont montré que NaOH pouvait notamment être remplacé par l'urée, ce à différentes températures.

2) Technique infrarouge.

Le spectre a été obtenu dans la zone 380-3 700 cm⁻¹ au moyen d'un spectrographe Unicam SP 100, équipé de prismes en KBr (380-670 cm⁻¹), en NaCl (670-1 700 cm⁻¹) et de réseau (2 200-3 700 cm⁻¹). La région 300-420 cm⁻¹ a été étudiée au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 112 (prisme CsBr). La méthode des pastilles en KBr a été utilisée systématiquement.

3) Diagrammes de diffraction de rayon X.

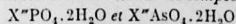
Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés avec un diffractomètre C.G.R. en travaillant par réflexion avec la radiation K_α du fer.

TABLEAU I

Modes de préparations.

Substance	Nature des composants	Conditions d'acidité du milieu et pH	Temp.	Durée du traitement
FePO ₄ ·2 H ₂ O strengite	0,5 g FePO ₄ amorphe P/Fe = 1 H ₃ PO ₄ 0,5 M (3)	pH = 3,2	100 °C	6 Jours
FePO ₄ ·2 H ₂ O métastrongite	1 ^o 5 g FeCl ₃ ·6 H ₂ O 4 cm ³ HCl 4 N 12,5 cm ³ H ₂ O (4) 2 ^o 13,5 g Na ₂ P ₂ O ₇ 9 g FeCl ₃ ·6 H ₂ O 20 cm ³ H ₂ O	1 cm ³ H ₃ PO ₄ 75 %	150 °C 135 °C	4 Jours 6 Jours
FeAsO ₄ ·2 H ₂ O scorodite	1 ^o 1 g FeAsO ₄ amorphe 5,25 cm ³ H ₂ O (5) 2 ^o 1 g FeAsO ₄ amorphe 5 cm ³ H ₂ O 0,25 cm ³ H ₂ O ₂ 30 % (12) 3 ^o 9 g FeCl ₃ ·6 H ₂ O 16 g K ₂ AsO ₄ 40 cm ³ H ₂ O	1,25 cm ³ H ₂ AsO ₄ 85 % 1,25 cm ³ H ₃ AsO ₄ 85 %	130 °C 130 °C 130 °C	15 Jours 15 Jours 6 Jours
AlPO ₄ ·2 H ₂ O variscite	2,5 g NaH ₂ PO ₄ 1,25 g AlCl ₃ 250 cm ³ H ₂ O NaOH 0,5 N (6)	pH = 3,8	60 °C 90 °C	7 Jours 4 Jours
AlPO ₄ ·2 H ₂ O métavariscite	Al ₂ (SO ₄) ₃ 5 g (excès) 2 g Na ₂ P ₂ O ₇ 50 cm ³ H ₂ O		135 °C	7 Jours
AlAsO ₄ ·2 H ₂ O mansfieldite	1 ^o Al ₂ (SO ₄) ₃ (excès) K ₂ AsO ₄ M 20 cm ³ H ₂ O 2 ^o 3 g Al ₂ (SO ₄) ₃ 20 cm ³ H ₂ AsO ₄ 8,75 % NaOH 0,5 M	pH = 2,5	135 °C 105 °C	5 Jours 5 Jours
InPO ₄ ·2 H ₂ O	InPO ₄ amorphe 300 mg 6 cm ³ H ₂ O H ₃ PO ₄ 0,5 M	pH = 3,8	135 °C	3 Jours
InAsO ₄ ·2 H ₂ O	InAsO ₄ amorphe 300 mg 5 cm ³ H ₂ O H ₃ AsO ₄ 0,25 M	pH = 2,4	135 °C	3 Jours
FePO ₄ ·2 D ₂ O	· FePO ₄ amorphe 250 mg · 5 cm ³ D ₂ O · D ₃ PO ₄ 2,72 %	pH = 3,2	100 °C	3 Jours
InPO ₄ ·2 D ₂ O	· InPO ₄ amorphe 250 mg · 5 cm ³ D ₂ O · D ₃ PO ₄ 2,72 %	pH = 3,8	135 °C	3 Jours

Données structurales sur les composés



Nous nous préoccupons uniquement des composés dont la structure est identique ou étroitement apparentée à celle du composé type $InPO_4 \cdot 2H_2O$. Seul, ce dernier a fait l'objet d'une étude structurale très détaillée (1) conduisant aux conclusions suivantes :

La structure est orthorhombique, groupe d'espace $Pbca$, avec 8 molécules par maille; elle consiste en tétraèdres PO_4 réguliers et octaèdres InO_6 quelque peu déformés; un atome d'oxygène donné n'est jamais commun à deux tétraèdres ou à 2 octaèdres: tétraèdres PO_4 ou octaèdres InO_6 peuvent donc être considérés comme « isolés » dans la structure. Mais le caractère essentiel de cette structure est celui que nous avons déjà signalé dans l'introduction le rôle essentiellement différent des deux « H_2O » dans le cristal; les différences dans le nombre et les longueurs des liaisons des 2 oxygènes conduisent à l'hypothèse qu'il s'agit, non pas de 2 molécules H_2O , mais d'un ion OH^- et d'un ion H_3O^+ . L'analyse thermique différentielle confirme cette dissymétrie de comportement des 2 molécules d'eau: une première molécule d'eau est libérée entre 200 et 300 °C, tandis que la seconde n'est éliminée qu'entre 600 et 700 °C (1).

Pour d'autres composés chimiquement apparentés, il n'existe dans la littérature que des données structurales incomplètes, mais la similitude des diagrammes de diffraction X, du groupe d'espace et des dimensions de maille cristalline suggère fortement qu'une série de ces composés possèdent la même structure que $InPO_4 \cdot 2H_2O$.

D'autre part, certains de ces composés sont dimorphes et, outre la variété orthorhombique apparentée à $InPO_4 \cdot 2H_2O$, existent sous une forme monoclinique dont la structure ne paraît pas avoir été étudiée en détail. Cependant, les données cristallographiques publiées par Mc CONNELL (7) suggèrent une certaine parenté entre les 2 structures: pour la variété monoclinique, l'angle β est très proche de 90°, les dimensions des axes a , b , c

sont voisines de celles de la variété orthorhombique (sauf que l'axe a est divisé par 2), et enfin, le groupe d'espace probable $P 2_1/n$ est un sous-groupe de $Pbca$.

Nous avons réuni dans le tableau II les principales caractéristiques cristallographiques des phases étudiées; les dimensions de mailles sont, soit tirées de la littérature, soit calculées d'après nos propres diagrammes de poudre (*).

TABLEAU II

	a	b	c
$FePO_4 \cdot 2H_2O$ strengite.....	10.1	8.68 ₄	9.87 ₈
$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ scorodite	10.30 ₅	8.94 ₄	9.99 ₈
$AlPO_4 \cdot 2H_2O$ variscite (*)	9.87 ₃	8.53	9.59
$AlAsO_4 \cdot 2H_2O$ mansfieldite	10.08 ₃	8.74 ₄	9.77 ₂
$InPO_4 \cdot 2H_2O$	10.30 ₅	8.83 ₄	10.17 ₂
$InAsO_4 \cdot 2H_2O$	10.43 ₅	9.03 ₄	10.34
$TlAsO_4 \cdot 2H_2O$	10.45 ₅	9.12 ₂	10.48 ₂

(*) Naturelle Coll. Mineralog. Université de Liège n° 9247.

Spectres infrarouges.

a) Etude comparée des spectres de deux variétés cristallines (orthorhombique et monoclinique) de $FePO_4 \cdot 2H_2O$.

Les spectres des 2 variétés (fig. 1a-1b et 2a-2b) présentent certaines analogies évidentes: les bandes des régions 1 100-1 000 et

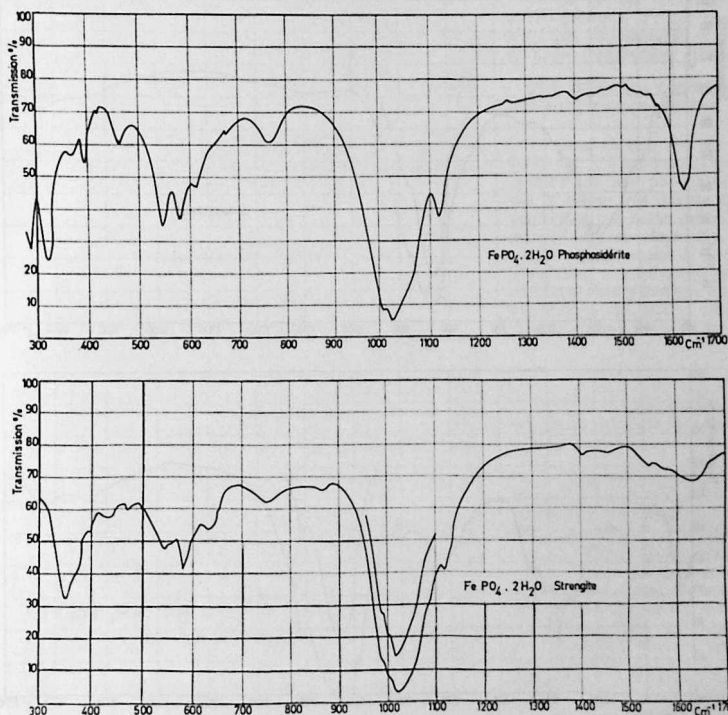


Fig. 1 a et 1 b. — Spectres IR comparés des variétés monoclinique (phosphosidérite) et orthorhombique (strengite) de $FePO_4 \cdot 2H_2O$.

(*) Pour des raisons de concision, nous n'avons pas introduit dans l'article les tables donnant les intensités et les distances réticulaires pour les différents indices hkl . Ces tables seront envoyées sur demande (à adresser à P. TARTÉ, adresse ci-dessus).

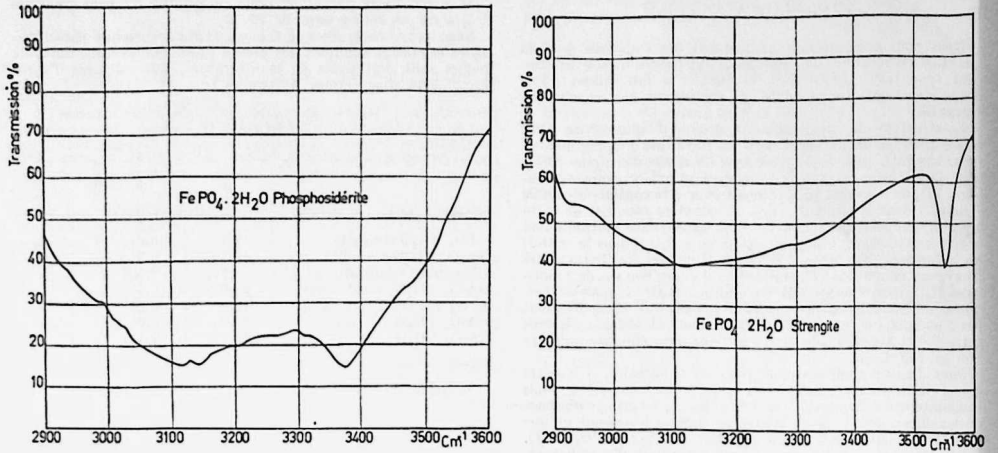


Fig. 2. a et 2 b. — Spectres IR des 2 variétés de FePO₄·2H₂O dans le domaine des fréquences de valence OH.

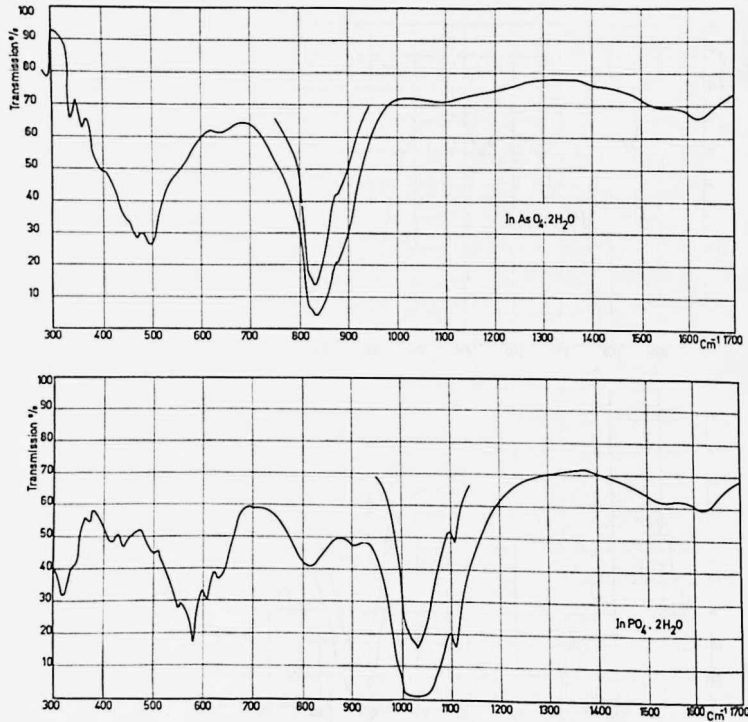


Fig. 3 a et 3 b. — Spectres IR de InAsO₄·2H₂O et InPO₄·2H₂O.

600-500 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations ν_3 et ν_4 de l'ion PO_4^{3-} , et l'absorption d'intensité moyenne observée vers 350-300 cm^{-1} ; cette absorption est attribuée à la vibration de valence de groupes octaédriques FeO_6 « isolés ». En effet, de tels groupes existent, au moins dans la variété orthorhombique [voir plus haut, et référence (8)], et l'un de nous a montré que les groupes FeO_6 « isolés » absorbent dans le domaine 400-300 cm^{-1} (9).

Par contre, des différences non moins évidentes se manifestent dans la région 1 500-1 700 cm^{-1} . Le spectre de la variété monoclinique montre à 1 627 cm^{-1} la bande nette traditionnellement attribuée à la vibration de déformation de la molécule d'eau. Cette bande est absente dans le spectre de la variété orthorhombique où elle est remplacée par une absorption diffuse située dans le domaine 1 500-1 700 cm^{-1} (*). Nous avons là une première indication que la nature de l'eau de cristallisation n'est pas la même dans les variétés monoclinique et orthorhombique. Les spectres sont également différents dans le domaine 2 900-3 600 cm^{-1} (fig. 2 a et 2 b), mais il est bien connu que ce domaine, qui correspond aux vibrations de valence des liaisons O—H, n'est pas caractéristique du type de groupement chimique (OH⁻, H₂O, H₃O⁺) dans lequel ces liaisons O—H sont engagées.

Signalons que des différences du même type, mais moins évidentes, se manifestent dans les spectres infrarouges de la métavariscite (monoclinique) et de la variscite (orthorhombique): le spectre de la métavariscite montre, dans le domaine 1 600-1 700 cm^{-1} , la bande caractéristique de la présence d'eau de cristallisation, tandis qu'il apparaît dans le cas de la variscite, une bande diffuse entre 1 500 et 1 600 cm^{-1} .

b) Spectres d'autres composés du type orthorhombique.

Les données précédentes ont été complétées par l'étude des composés ci-après (qui appartiennent tous au type orthorhombique): $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et les arsénates $\text{XAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, où $\text{X}'' = \text{Al}$, Fe, In et Tl.

A titre d'exemple, les spectres des composés $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{InAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont repris dans les figures 3 a et 3 b.

Certains domaines d'absorption sont notablement différents: ils correspondent aux vibrations de l'ion PO_4^{3-} (1 000-1 100 et 500-600 cm^{-1}) ou de l'ion AsO_4^{3-} (800-900 et 400-500 cm^{-1}). Mais dans les 2 cas, on retrouve la même absorption faible et diffuse, centrée vers 1 500-1 700 cm^{-1} , et que nous avions déjà observée dans les spectres de la variété orthorhombique de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De même, les spectres des autres composés de ce type présentent certaines différences (qui sont liées à la nature du cation X'') mais sont toujours caractérisés par la présence de l'absorption diffuse située dans la région 1 500-1 700 cm^{-1} .

Discussion des résultats.

L'essentiel des résultats expérimentaux peut donc se synthétiser comme suit :

Le spectre infra-rouge de la variété monoclinique des composés $\text{X}''\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présente, dans le domaine 1 600-1 700 cm^{-1} , une bande nette caractéristique de la présence de molécules H₂O. Cette bande fait défaut dans les spectres des composés du type orthorhombique, où elle est remplacée par une absorption diffuse située dans le domaine 1 500-1 700 cm^{-1} , absorption que l'on observe dans tous les composés du type orthorhombique, quelle que soit la nature de l'anion (PO_4^{3-} ou AsO_4^{3-}) et du cation (Al, Fe, In, Tl).

Cette absorption est donc en relation avec la présence d'eau dans ce type de structure, mais la comparaison avec la variété monoclinique montre qu'il ne s'agit pas réellement de molécules H₂O. On rejoint dès lors l'hypothèse de MOONEY (1) selon laquelle les deux molécules H₂O correspondraient en réalité à OH⁻ et H₃O⁺.

Les spectres observés ne sont pas en contradiction avec cette hypothèse. On peut en effet les interpréter comme suit :

Bande fine de la région 3 500-3 600 cm^{-1} (fig. 2 b) :

(*) Une partie au moins de cette absorption diffuse (1 600-1 700 cm^{-1}) pourrait être due à de l'eau physiquement adsorbée sur la substance, celle-ci étant en effet très finement divisée. Mais cette explication n'est pas valable pour l'absorption observée dans le domaine 1 500-1 600 cm^{-1} .

Fréquence de valence de l'ion OH⁻.

Groupe de bandes diffuses de la région 2 900-3 400 cm^{-1} (fig. 2b) :

Fréquences de valence (symétrique et antisymétrique) de l'ion H₃O⁺.

Bandes diffuses de la région 1 500-1 700 cm^{-1} : fréquence de déformation antisymétrique de l'ion H₃O⁺.

Bandes diffuses de la région 600-900 cm^{-1} : vibration de déformation du groupe X—(O—H) et mouvements de libération de l'ion (H₃O)⁺.

Les données actuellement publiées sur les fréquences vibrationnelles de l'ion H₃O⁺ (10, 11) suggèrent deux objections aux interprétations précédentes :

1° La fréquence de déformation antisymétrique de l'ion H₃O⁺ a été observée jusqu'à présent vers 1 700-1 750 cm^{-1} , alors que notre interprétation la situerait dans le domaine 1 500-1 700 cm^{-1} (ou même 1 500-1 600 cm^{-1}).

2° Le spectre de l'ion H₃O⁺ est également caractérisé par une fréquence de déformation symétrique, observée vers 1 100 cm^{-1} : cette fréquence n'apparaît pas de manière évidente dans nos spectres.

Ces critiques sont peu importantes, ou même négligeables, si l'on considère les faits suivants :

1° Les données actuelles sur les fréquences vibrationnelles de l'ion H₃O⁺ sont très peu nombreuses, et ont été obtenues avec des systèmes chimiquement très différents des substances étudiées ici. Il est donc exclu de considérer ces données comme représentatives de l'ion H₃O⁺ en général.

2° En ce qui concerne la fréquence de déformation antisymétrique, l'écart de fréquence signalé plus haut n'est pas considérable et pourrait résulter de l'existence de liaisons hydrogène différentes.

3° L'absorption correspondant à la fréquence de déformation symétrique est très faible dans certains cas (10).

De plus, comme elle est située dans le domaine 1 100-1 200 cm^{-1} , il est normal qu'elle n'apparaisse pas dans les spectres de nos phosphates, où elle doit être masquée par la bande très intense de l'ion PO_4^{3-} . Dans le cas des arsénates (où cette difficulté n'existe plus), un examen attentif des spectres (fig. 3a dans le cas de l'indium) révèle effectivement la présence vers 1 100 cm^{-1} d'une absorption extrêmement faible et diffuse. Il est possible que cette absorption soit due à la fréquence de déformation symétrique de H₃O⁺, mais nous n'avons actuellement aucune preuve décisive en faveur de cette interprétation.

Arguments complémentaires.

Résultats préliminaires des expériences de deutération

Le remplacement de l'hydrogène par le deutérium constitue, en spectrométrie vibrationnelle, une technique classique pour identifier les vibrations de liaisons X—H, les fréquences X—D étant inférieures aux fréquences X—H d'un facteur approximativement égal à $\sqrt{2}$.

Dans le cas qui nous préoccupe, les expériences de deutération présentent un autre avantage: la possibilité de mettre en évidence des différences de mobilité des atomes d'hydrogène. On sait en effet que l'hydrogène d'un groupe (OH)⁻ basique est peu mobile et ne s'échange que très lentement par simple contact avec D₂O. Un pareil échange est au contraire très rapide si l'on a affaire à des ions H⁺, des molécules H₂O ou des ions H₃O⁺. Nous ne possédons encore que des résultats préliminaires, mais ces résultats appuient l'hypothèse de l'existence d'ions H₃O⁺ et (OH)⁻ dans les composés du type orthorhombique. Les composés $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ et $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, totalement deutérés, ont été synthétisés comme les composés ordi-

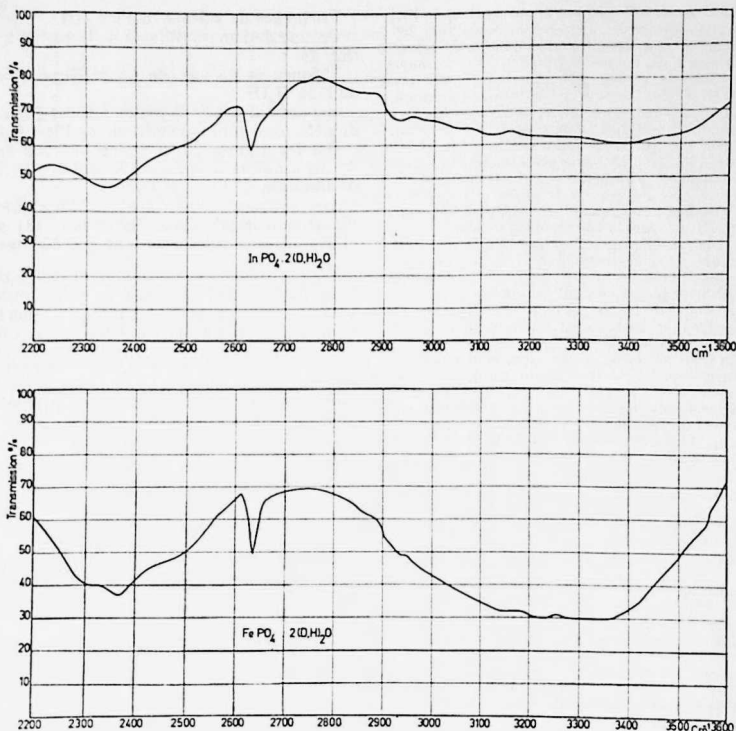


Fig. 4 a et 4 b. — Spectres IR de phases partiellement deutérées dans le domaine des fréquences de valence OH et OD.

naires, mais en remplaçant l'eau et H_2PO_4 par D_2O et D_2PO_4 . Les manipulations relatives à la préparation des pastilles de KBr ont été effectuées à l'air libre, d'où la possibilité d'un échange D — H entre ces composés et la vapeur d'eau atmosphérique. Les spectres montrent qu'un échange D — H se produit effectivement, mais que cet échange est *sélectif*. Dans le domaine des hautes fréquences (fig. 4) se manifestent deux régions d'absorption diffuse, l'une entre 2 200-2 600 (liaisons O — D), l'autre entre 2 900 et 3 500 cm^{-1} (liaisons O — H) : il y a donc eu échange partiel D — H pour les liaisons responsables de ce type d'absorption; ce fait s'accorde parfaitement avec l'attribution (proposée précédemment) de l'absorption diffuse à l'ion $(\text{H}_2\text{O})^+$. Par contre, la bande fine observée à 2 635 cm^{-1} (liaisons O — D), n'a pas d'équivalente dans le domaine O — H (elle est observée entre 3 500-3 600 cm^{-1} pour les composés ordinaires — non deutérés); ce type de liaison O — D ne peut donc donner lieu à des échanges avec la vapeur d'eau atmosphérique; ceci confirme l'attribution, précédemment proposée, de cette bande à des liaisons du type basique $(\text{OH})^-$. Les modifications spectrales observées dans le domaine 300-1 700 cm^{-1} sont plus complexes, mais elles sont compatibles avec la présence de groupes $(\text{D}_{2-x}\text{H}_x)\text{O}^+$, où x peut prendre les valeurs entières 0, 1, 2 ou 3.

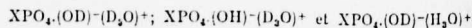
Ces observations doivent être complétées par l'étude de phases isotopiquement pures, mais il s'en dégage dès maintenant une conclusion extrêmement importante : il existe, dans les composés $\text{XPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{XAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de type orthorhombique, deux types très différents de liaisons OH, l'un comportant de l'hydrogène mobile, l'autre formant un groupe OH non dissociable. Ce groupe OH

non dissociable ne pouvant être qu'un ion $(\text{OH})^-$, il s'ensuit nécessairement la présence, soit de H^+ et H_2O , soit de H_3O^+ ; l'absence, dans le domaine 1 600-1 700 cm^{-1} du spectre infrarouge, de la bande caractéristique de H_2O , et la présence d'une absorption diffuse vers 1 100 et 1 500-1 600 cm^{-1} , suggèrent fortement que H^+ et H_2O sont associés en un ion $(\text{H}_3\text{O})^+$.

Conclusions.

L'ensemble des données actuellement acquises sur le spectre infra-rouge des composés du type $\text{XPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{XAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ confirme l'existence de différences fondamentales dans la nature de l'« eau » de cristallisation, suivant qu'il s'agit de la variété monoclinique ou de la variété orthorhombique de ces composés. La variété monoclinique contient effectivement des molécules d'eau de cristallisation, tandis que les résultats actuels suggèrent très fortement que la structure de la variété orthorhombique correspond à la formule $\text{XPO}_4 \cdot (\text{OH})^- \cdot (\text{H}_3\text{O})^+$.

Ce type de structure étant assez nouveau, il importe cependant d'en confirmer l'existence par des expériences appropriées. Nous étudions actuellement la possibilité de préparer, par des réactions de synthèse et d'échange convenablement choisies, les phases isotopiques pures du type



Remerciements.

Nous remercions sincèrement le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'aide financière accordée à notre laboratoire, et pour le mandat de stagiaire de recherches attribué à l'un de nous (M.T.Paques-Ledent).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. C. L. MOONEY-SLATER, *Acta crystallogr.*, 1961, **14**, 1140.
- (2) E. Z. ARLIDGE, V. C. FARMER, B. D. MITCHELL et W. A. MITCHELL, *J. Applied. Chem.*, 1963, **13**, 17.
- (3) W. E. CATE, E. O. HUFFMAN et M. E. DENNING, *Soil Sci.*, 1959, **88**, 130.
- (4) A. de SCHULTEN, *C.R.*, 1885, **100**, 1522.
- (5) J. W. MELLOR, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. IX, 1924, p. 224.
- (6) C. V. COLE et M. L. JACKSON, *J. phys. Chem.*, 1950, **54**, 128.
- (7) D. Mc CONNELL, *Americ. Mineralogist*, 1940, **25**, 719.
- (8) W. KLEBER et K. L. WEINER, *Neues Jh. Mineral. Abh.*, 1958, 253.
- (9) P. TARTE, *Mémoires Ac. Roy. Belg.*, 1965, **35**, 4 a et 4 b.
- (10) M. FALK et P. A. GIGUÈRE, *Canad. J. Chem.*, 1957, **35**, 1195.

- (11) C. C. FERRISO et D. F. HORNIC, *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 1464.
- (12) H. METZKE, *Zeitschrift für anorg. Chemie*, 1898, **19**, 457.

DISCUSSION

M. Jones. — I am interested and surprised to hear of the proposal of the hydroxonium ion in these phosphates; I wonder if there is any chemical evidence?

We have not studied *these* phosphate dihydrates, but we have examined brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in the solid state. While our X-ray and neutron diffraction studies have not revealed the location of the hydrogen atoms, an earlier nuclear magnetic resonance examination (D. W. JONES et J. A. S. SMITH, *Trans. Farad. Soc.*, 638 1960 **56**, of a single crystal does seem to indicate fairly certainly that in brushite the water hydrogens form two-spin rather than three-spin systems.

M. Tarte. — There is no chemical evidence of the $(\text{OH})^-(\text{H}_3\text{O})^+$ association; however, the results of the H—D isotopic replacement (see text) provide good evidence of the occurrence of 2 very different types of protons, the non-exchangeable one being necessarily engaged in an $(\text{OH})^-$ group.

We agree that the occurrence of hydroxonium ions in $\text{XPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is unexpected, particularly if we consider that brushite — an a priori favourable case — does not contain such ions. This is, however, a question of atom distribution in the crystalline lattice: the presence of H^+ and H_2O in the chemical formula of a compound does not imply that these are associated to form an H_3O^+ ion in the crystal of this compound.