

## Spectre infra-rouge et structure des composés $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

M. TH. PÂQUES-LEDENT et P. TARTE *Prof.*  
Université de Liège, Institut de Chimie, Liège, Belgique

(Received 17 October 1968)

**Abstract**—The compounds  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  have been synthesized and investigated by i.r. absorption spectroscopy ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ) X-ray diffractometry and thermal gravimetric analysis.

The i.r. spectrum is characterized by the lack of absorption bands in the  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  region, the occurrence of a very diffuse absorption near  $1500\text{ cm}^{-1}$  and  $3100\text{ cm}^{-1}$ , and a narrow band between  $3500$  and  $3600\text{ cm}^{-1}$ . This rather peculiar pattern had already been observed in other compounds of similar chemical composition and is interpreted as arising from the presence, in the crystals, of  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions instead of water molecules. This unexpected type of structure is supported by OH-OD exchange reactions; the structural analogies within a series of compounds of the  $\text{AXO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  type are confirmed by X-ray diffractometry.

### INTRODUCTION

COMME nous l'avons montré dans une publication antérieure [1], la comparaison des spectres infra-rouges obtenus pour une série de composés du type  $\text{XPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{XAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  suggère que les deux " $\text{H}_2\text{O}$ " ne sont pas présents en tant que molécules d'eau de cristallisation, mais qu'il s'agit plutôt de l'association des ions  $(\text{OH})^-$  et  $(\text{H}_3\text{O})^+$ .

Outre les sels d'Al, Fe,  $\text{In}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{III}}$  déjà étudiés, nous avons synthétisé les composés  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et nous en avons étudié les spectres infra-rouges, les diagrammes de diffraction de rayons X et le comportement thermique.

Ce sont les résultats de cette étude que nous discuterons dans le présent article.

### PARTIE EXPERIMENTALE

La synthèse des substances  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est réalisée en précipitant lentement, en milieu acide, le sel de Ga par addition d'une solution de  $\text{Na}_2\text{HP}(\text{ou As})\text{O}_4$ .

Une solution de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  0,3 M ( $10\text{ cm}^3$ ) est acidifiée par 3 ou 4 gouttes de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  moyennement concentré; le pH est ensuite ajusté à 2, en ajoutant une solution de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dilué.

Une méthode identique est utilisée pour  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; le pH est amené à la valeur 2,4 par addition de  $\text{Na}_2\text{HASO}_4$  dilué.

Les suspensions sont traitées en tubes scellés à  $130^\circ$  pour  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $90^\circ$  pour  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Nous obtenons ainsi des conditions satisfaisantes de cristallisation et de pureté.

[1] P. TARTE et M-TH. PÂQUES-LEDENT, *Bull. Soc. Chim. France* 1750 (1968).

*Technique i.r.*

Les spectres ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Bekman i.r. 12, en utilisant comme support de la substance des pastilles de KI.

*Technique R.X.*

Les diagrammes de poudre ont été obtenus par réflexion avec un diffractomètre CGR (rayonnement  $K_{\alpha}$  du fer).

*Thermogravimétrie*

Nous avons utilisé une thermobalance Adamel. L'expérience nous a montré qu'il était indispensable de travailler avec une montée lente en température (soit 50°, soit 35° par heure).

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

(1) *Diffraction des rayons X*

Les diagrammes de poudre sont fort semblables à celui de  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  étudié précédemment [1, 2] et, par comparaison avec le diagramme de cette substance, il est possible d'indexer toutes les raies observées (Tableau 1) sur la base d'une maille orthorhombique dont les dimensions sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} \text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & a = 9,89_6 \\ & b = 8,59_4 \\ & c = 9,57_2 \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & a = 10,13_3 \\ & b = 8,83_0 \\ & c = 9,89_0 \end{array}$$

Les extinctions observées concordent avec celles du groupe d'espace Pbc<sub>a</sub> (qui est celui de  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

(2) *Spectres i.r. (Figs. 1 et 2)*

Les spectres sont suffisamment complexes pour qu'il soit impossible d'en proposer une interprétation détaillée. On peut cependant attribuer immédiatement les domaines d'absorption 1150–1000  $\text{cm}^{-1}$  et 650–550  $\text{cm}^{-1}$  (pour le phosphate d'une part), 1000–800 et 550–400  $\text{cm}^{-1}$  (pour l'arséniate d'autre part), aux modes de vibration  $\nu_3$  et  $\nu_4$  des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

L'attribution des bandes de basse fréquence (400–200  $\text{cm}^{-1}$ ) est beaucoup plus aléatoire: certaines correspondent vraisemblablement à des vibrations de réseau: d'autres pourraient être attribuées aux vibrations de groupes  $\text{GaO}_6$  [3] dans l'hypothèse où le gallium possède une coordination octaédrique: cette coordination est une conséquence de l'isotypie probable des composés étudiés d'une part, et d' $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  d'autre part (voir plus loin, le paragraphe discussion).

Mais les données les plus importantes sont fournies par l'examen du domaine des fréquences supérieures à 1200  $\text{cm}^{-1}$ . On y observe en effet, aussi bien pour le phosphate que pour l'arséniate

- (a) une bande assez diffuse et relativement faible, centrée vers 1550  $\text{cm}^{-1}$ ;
- (b) dans le domaine des hautes fréquences, l'association d'une bande fine (3547  $\text{cm}^{-1}$

[2] R. C. L. MOONEY, *Acta Cryst.* **14**, 1140 (1961).

[3] P. TARTE, *Mém. Acad. Roy. Belg.* **35**, (4a) 162 (1965).

Tableau 1.

$\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$hkl$	$d_{\text{calc.}} - d_{\text{exp.}}$	$I$
5,407	5,402	111	-0,005	43
4,926	4,948	200	+0,022	10
4,875	4,876	002	$\sim 0$	30
4,365	4,374	102	-0,009	8
4,280	4,288	210	+0,008	>100
3,932	3,932	021	$\sim 0$	70
3,898	3,898	112	$\sim 0$	22
3,652	3,654	121	+0,002	37
3,246	3,244	220	-0,002	4
3,219	3,22	212	$\sim 0$	22
3,065	3,065	122	$\sim 0$	>100
2,936	2,936	311	$\sim 0$	50
2,906	2,906	113	$\sim 0$	48
2,730	2,732	302	+0,002	3
2,592	2,592	023	$\sim 0$	9
2,508	2,508	123	$\sim 0$	45
2,474	2,479	400	$\sim 0$	28
2,438	2,438	004	$\sim 0$	8
2,404	2,403	231	-0,001	37
2,308	2,309	411	+0,001	5
2,279	2,282	114	+0,003	4
2,237	2,236	313	-0,001	7
2,205	2,206	402	+0,001	2
2,136	2,137	412	+0,001	5
2,121	2,120	024	-0,001	6
2,100	2,100	133	$\sim 0$	35
2,076	2,073	124	-0,003	7
2,039	2,038	323	-0,001	15
1,968	1,970	240	+0,002	10
1,965	1,966	042	+0,001	11
1,931	1,931	241	+0,001	15
1,911	1,911	314	$\sim 0$	6
1,893	1,892	511	$\sim 0$	4
1,872	1,872	430	$\sim 0$	10
1,827	1,827	242	$\sim 0$	5
1,801	1,801	333	$\sim 0$	10
1,791	1,792	043	+0,001	6
1,768	1,768	521	$\sim 0$	12
1,749	1,748	125	-0,001	
1,738	1,736	404	-0,001	7
1,688	1,688	342	$\sim 0$	7
1,657	1,658	513	+0,001	4
1,626	1,625	006	-0,001	14
1,622	1,622	440	$\sim 0$	13
1,601	1,601	251	$\sim 0$	18
1,591	1,591	135	$\sim 0$	11
1,573	1,573	523	$\sim 0$	17
1,544	1,544	206	$\sim 0$	6
1,540	1,540	252	$\sim 0$	9
1,535	1,536	504	+0,001	14
1,520	1,520	026	$\sim 0$	9
1,456	1,455	352	-0,001	15
1,445	1,445	524	+0,002	4
1,435	1,437	316	+0,002	4
$\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
5,518	5,522	111	+0,004	17
5,058	5,066	200	+0,008	41
4,952	4,945	002	-0,007	5
4,397	4,394	210	-0,003	>100
4,029	4,031	021	+0,002	10

Tableau 1 (suite)

$\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$hkl$	$d_{\text{calc.}} - d_{\text{exp.}}$	$I$	
3,967	3,969	112	+0,002	3	
3,745	3,746	121	+0,001	11	
3,321	3,328	220	+0,007	7	
3,285	3,285	212	$\sim 0$	9	
3,132	3,132	122	$\sim 0$	30	
3,007	3,005	311	-0,002	>100	
2,955	2,954	113	-0,001	13	
2,715	2,717	131	+0,002	1	
2,658	2,659	312	+0,001	2	
2,641	2,641	023	$\sim 0$	9	
2,589	2,589	321	$\sim 0$	2	
2,559	2,556	123	-0,003	12	
2,533	2,533	400	$\sim 0$	>100	
2,473	2,472	004	$\sim 0$	5	
2,466	2,465	231	-0,001	17	
2,433	2,435	410	+0,002	4	
2,280	2,279	313	-0,001	10	
2,255	2,255	402	$\sim 0$	7	
2,197	2,197	420	$\sim 0$	7	
2,185	2,184	412	-0,001	2	
2,167	2,165	331	-0,002	2	
2,156	2,157	024	-0,001	4	
2,145	2,145	133	$\sim 0$	13	
2,112	2,110	124	-0,002	3	
2,081	2,080	323	-0,001	6	
2,025	2,024	332	-0,001	3	
2,008	2,007	422	+0,001	4	
1,980	1,982	241	+0,002	7	
1,960	1,958	413	-0,002	3	
1,950	1,946	314	-0,004	2	
1,937	1,937	511	$\sim 0$	4	
1,921	1,920	430	-0,001	9	
1,888	1,885	431	-0,003	2	
1,875	1,875	502	$\sim 0$	4	
1,835	1,834	043, 512	-0,001	7	
1,810	1,810	521	$\sim 0$	22	
1,773	1,773	234	$\sim 0$	3	
1,728	1,726	522	-0,002	15	
1,691	1,694	513	+0,003	18	
1,659	1,659	433	$\sim 0$	35	
1,642	1,642	424	$\sim 0$	12	
1,628	1,627	106	-0,001	3	
1,623	1,620	135	-0,003	3	
1,611	1,611	343	$\sim 0$	8	
{1,579	1,580	{252	+0,001	18	
{1,579	1,577	{620	-0,002		
1,564	1,566	243	+0,002	2	
1,546	1,544	026	-0,002	3	
1,537	1,538	153	+0,001	2	
1,518	1,516	434	-0,002	1	
1,492	1,492	352	$\sim 0$	7	
1,478	1,477	226, 524	-0,001	3	
1,465	1,464	630	-0,001	2	
1,459	1,460	316	+0,001	1	
1,450	1,449	031	+0,001	20	
1,430	1,429	542	-0,001	5	
1,414	1,414	245	$\sim 0$	23	
1,413	1,413	353	$\sim 0$	17	

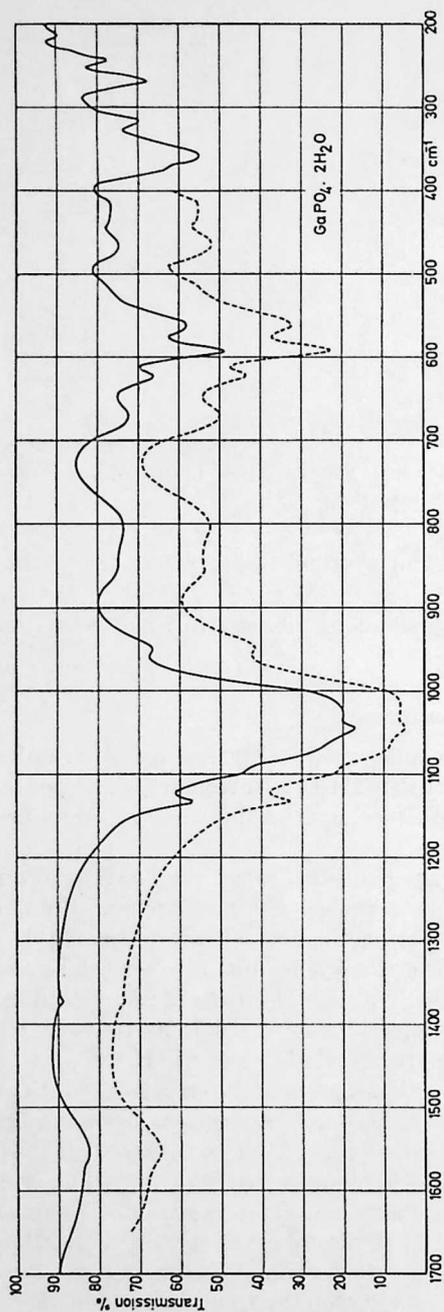


Fig. 1a

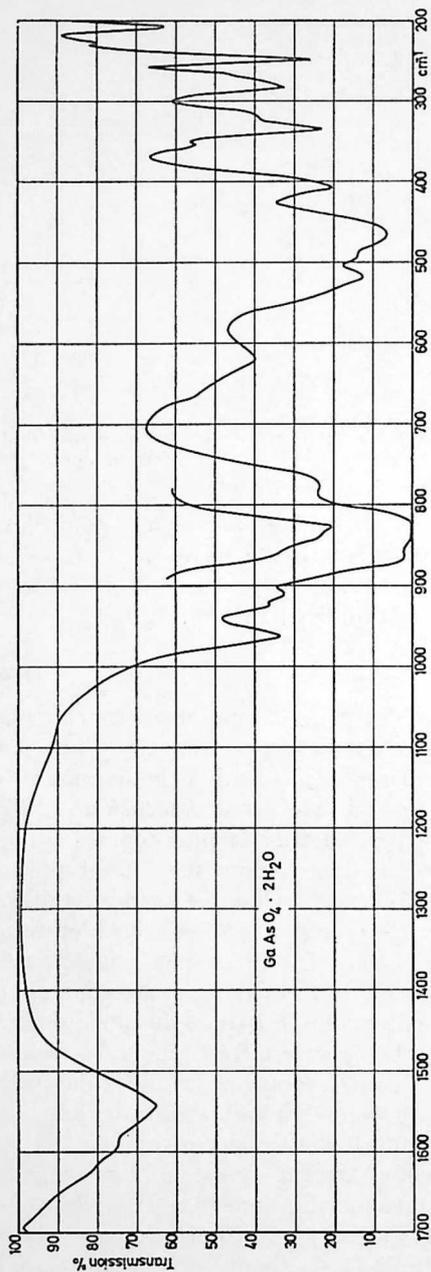


Fig. 1b

Fig. 1a et 1b. Spectres i.r. de  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans le domaine 1700–200  $\text{cm}^{-1}$ .

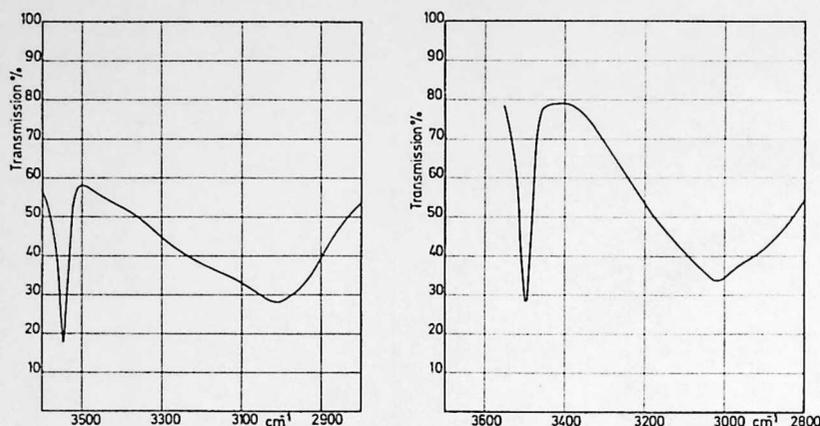


Fig. 2. Spectres i.r. de  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (à gauche) et de  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (à droite) dans le domaine des fréquences de valence OH.

pour le phosphate,  $3500 \text{ cm}^{-1}$  pour l'arséniate) et d'une absorption très diffuse centrée vers  $3010\text{--}3020 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons déjà observé cette allure particulière du spectre dans le cas des composés du type  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1].

#### DISCUSSION

La base de la discussion est fournie par les analogies très étroites qui se manifestent entre les composés étudiés d'une part,  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  d'autre part, analogies qui apparaissent à la fois dans le diagramme de diffraction X et dans le domaine  $4000\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$  du spectre d'absorption infra-rouge.

La particularité la plus remarquable du spectre infra-rouge est l'absence d'une bande fine dans le domaine  $1600\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ , et la présence d'une bande très diffuse vers  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Une discussion détaillée de ces particularités a été présentée dans un article précédent [1], et nous n'en retiendrons ici que les points essentiels:

(1) Le spectre infra-rouge de composés  $\text{X}^{\text{III}}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dont la structure contient réellement de l'eau de cristallisation montre effectivement vers  $1630\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$  la bande fine caractéristique du mode de déformation  $\nu_2$  de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ .

(2) Le spectre infra-rouge du composé  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dont la structure contient, selon R. C. L. MOONEY [2], des ions  $(\text{OH})^-$  et  $(\text{H}_3\text{O})^+$ , ne montre pas la bande fine  $1630\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$ , mais au contraire une bande diffuse vers  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Cette différence de comportement spectroscopique est particulièrement instructive dans le cas de composés existant sous deux variétés polymorphes, l'une dont la structure contient effectivement des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , l'autre dont la structure est du type  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(3) Cette bande diffuse apparaît dans le spectre de tous les composés du type  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , quelle que soit la nature de l'anion ( $\text{PO}_4$  ou  $\text{AsO}_4$ ) et du cation (Al, Fe, In, Tl). Comme d'autre part, cette bande est fortement déplacée par deutération (voir plus loin), et que d'autre part on ne peut l'attribuer au mode  $\nu_2$  de molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , nous l'avons attribuée au mode de déformation  $\nu_4$  de l'ion  $(\text{H}_3\text{O})^+$ .

(4) La présence d'ions  $(\text{H}_3\text{O})^+$  et  $(\text{OH})^-$  dans la structure permet d'interpréter immédiatement le spectre dans le domaine des hautes fréquences: la bande fine observée entre  $3600$  et  $3500 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence de l'ion  $(\text{OH})^-$ ; l'absorption diffuse centrée vers  $3000 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de l'ion  $(\text{H}_3\text{O})^+$ . De même les bandes faibles du domaine  $900\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations de déformation et de libration des ions  $(\text{OH})^-$  et  $(\text{H}_3\text{O})^+$ .

Des analogies spectrales observées, nous pouvons déduire que la structure de  $\text{GaPO}_4(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est caractérisée, comme celle de  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , par l'absence de molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , et l'existence d'une association  $(\text{OH})^-$  et  $(\text{H}_3\text{O})^+$ .

Cette analogie, que nous pourrions qualifier de "fonctionnelle" (au sens chimique du terme) est à la fois confirmée et renforcée par la similitude des diagrammes de diffraction X, similitude qui suggère très fortement une véritable isotypie entre  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{GaPO}_4(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Cette conclusion est en contradiction—apparente du moins—avec la structure de  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  récemment proposée par Mooney [4], structure caractérisée par une maille monoclinique, et par la présence simultanée de molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , d'ions  $\text{H}^+$  et d'ions  $\text{OH}^-$ .

Jusqu'à présent, nous n'avons pas réussi à synthétiser une phase  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dont le diagramme de diffraction et le spectre infra-rouge correspondent à la structure proposée par Mooney: nous obtenons, soit la phase orthorhombique décrite dans cet article, soit des solides amorphes de composition non déterminée. D'autre part, la méthode de préparation renseignée par Mooney est tellement vague ("très lente dilution ou neutralisation d'une solution acide du phosphate maintenue à une température modérément élevée") qu'il a été impossible de reproduire les conditions expérimentales correspondant effectivement à cette préparation.

Ces résultats n'impliquent pas que l'une des structures proposées est incorrecte: ils suggèrent simplement que le composé  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pourrait exister sous deux variétés polymorphes. D'autres cas de polymorphisme sont déjà connus dans cette famille de composés ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), et l'expérience montre que, dans certains cas, l'obtention d'une variété déterminée n'est possible que dans un étroit domaine de concentrations, de température et de pH.

#### ARGUMENTS COMPLEMENTAIRES EN FAVEUR DE L'EXISTENCE DE GROUPES $(\text{OH})^-$ ET $(\text{H}_3\text{O})^+$

Le spectre infra-rouge des composés deutérés, et le comportement de ces composés deutérés vis-à-vis de l'humidité atmosphérique apportent des arguments complémentaires en faveur des interprétations proposées.

Nous avons préparé jusqu'à présent les composés deutérés suivants:  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{InAsO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  et  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ .

On observe, dans le domaine des hautes fréquences, les décalages rassemblés dans le Tableau 2.

Nous avons représenté dans les Figs. 3 et 4, l'allure du spectre des composés  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ . La bande diffuse du composé hydroxylé devient

[4] R. C. L. MOONEY, *Acta Cryst.* **20**, 526 (1966).

Tableau 2.

Composé	$\nu_{OH}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{OD}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{OH}/\nu_{OD}$	Attribution
InAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3460	2575	1,343	$\nu_{(OH)^-}$
	2800-3300	$\left\{ \begin{array}{l} 2180 \\ 2280 \\ (2370) \text{ ep} \end{array} \right.$		$\nu_{(H_3O)^+}$
FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1535	1140	1,346	$\delta_{(H_3O)^+}$
	3525	2615	1,348	$\nu_{(OH)^-}$
	2900-3250	$\left\{ \begin{array}{l} 2190 \\ 2280 \\ (2370) \text{ ep} \end{array} \right.$		$\nu_{(H_3O)^+}$
	~1585	1161	~1,362	$\delta_{(H_3O)^+}$
InPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3520	2620	1,347	$\nu_{(OH)^-}$
	2900-3300	$\left\{ \begin{array}{l} 2180 \\ 2370 \end{array} \right.$		$\nu_{(H_3O)^+}$
	~1530	1155	~1,325	$\delta_{(H_3O)^+}$

notablement plus fine (et se dédouble) dans le spectre du composé deutéré (Fig. 4). Ce phénomène est classique lorsqu'un groupe OH engagé dans une liaison hydrogène est remplacé par un groupe OD.

La Fig. 4 montre également les différences qui se manifestent dans le spectre, suivant que le composé deutéré est broyé et pastillé en atmosphère sèche ou à l'air libre (humide). Lorsque les manipulations sont effectuées à l'air libre, il se produit un échange (d'ailleurs faible) deutérium-hydrogène; mais on remarque sur la Fig. 4 que l'échange se produit préférentiellement sur les groupes OD—OH responsables de l'absorption diffuse observée vers 3000  $cm^{-1}$ . Ce caractère préférentiel de l'échange OD—OH est en accord avec l'attribution, proposée plus haut, de l'absorption diffuse à des ions  $(H_3O)^+$ , et de la bande fine à des ions  $(OH)^-$ .

#### ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES COMPOSES DU TYPE AXO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

Les courbes obtenues peuvent être classées en deux types:

(1) InPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et InAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: la courbe thermogravimétrique indique que les deux "H<sub>2</sub>O" ne sont pas libérés simultanément (Fig. 5a et 5b).

(2) GaPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et GaAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: la courbe thermogravimétrique indique une perte de masse en une seule étape. Cette perte de masse correspond bien à deux molécules H<sub>2</sub>O (Fig. 5c).

Cette différence de comportement n'implique pas que l'"eau" des composés de gallium est structuralement différente de l'"eau" des composés d'indium. En effet, le départ de l'eau en une seule étape est également observé lors de l'étude thermogravimétrique des composés FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (variété orthorhombique), FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et AlAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, qui possèdent tous la même structure que InPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [5, 6].

Nos courbes thermogravimétriques sont différentes de celles publiées par Mooney, aussi bien pour InPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [2], que pour GaPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [4]. Mais de telles divergences

[5] R. HIRIYAMA et K. SAKURAI, *X-Rays* 5, 85 (1949).

[6] R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, Vol. II, Chapter VIIIa, p. 4. Interscience (1957).

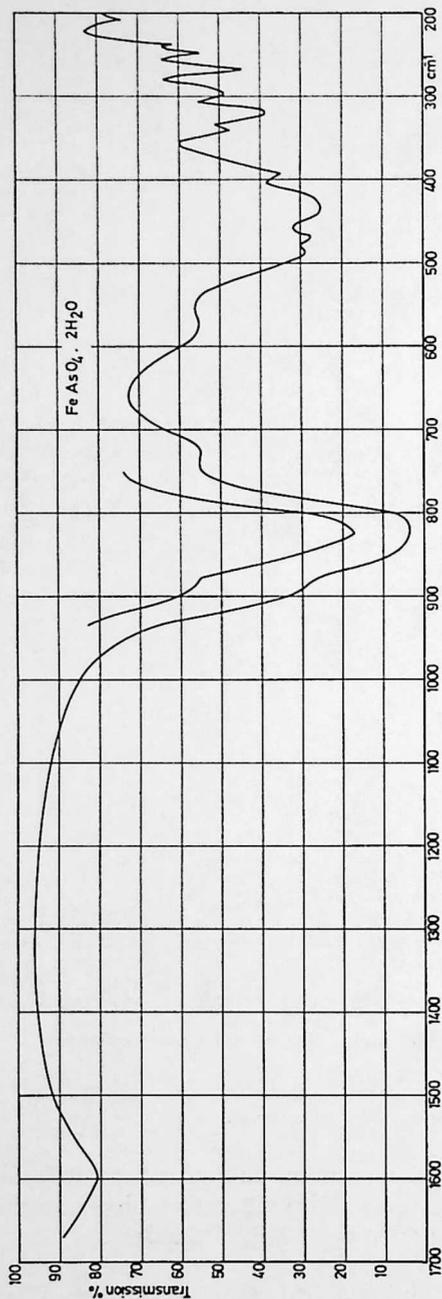


Fig. 3a

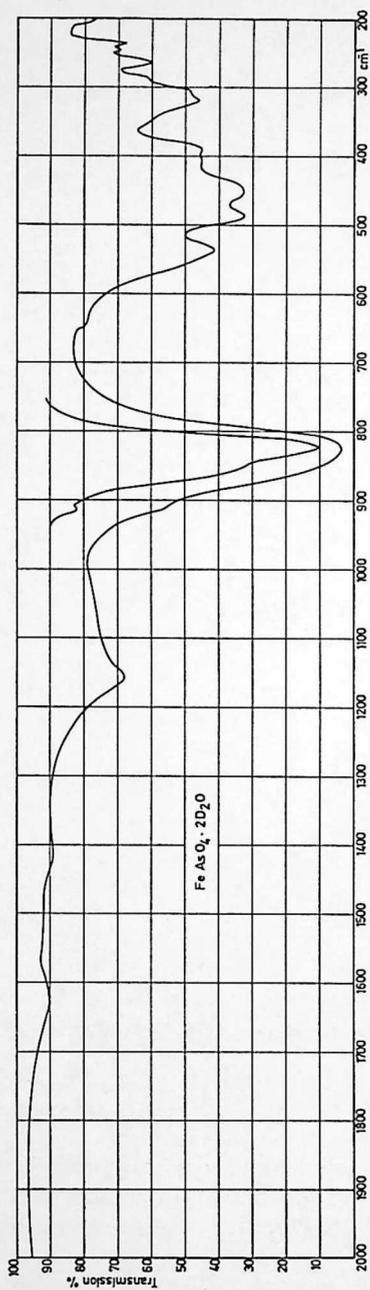


Fig. 3b

Fig. 3a et 3b. Spectres i.r. de  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  dans le domaine 1700-200  $\text{cm}^{-1}$ .

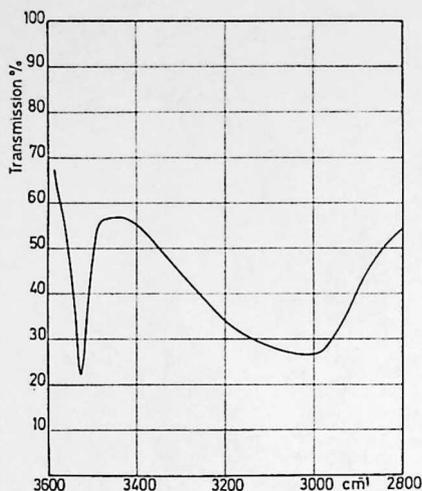


Fig. 4a. Spectre i.r. de  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans le domaine des fréquences de valence OH.

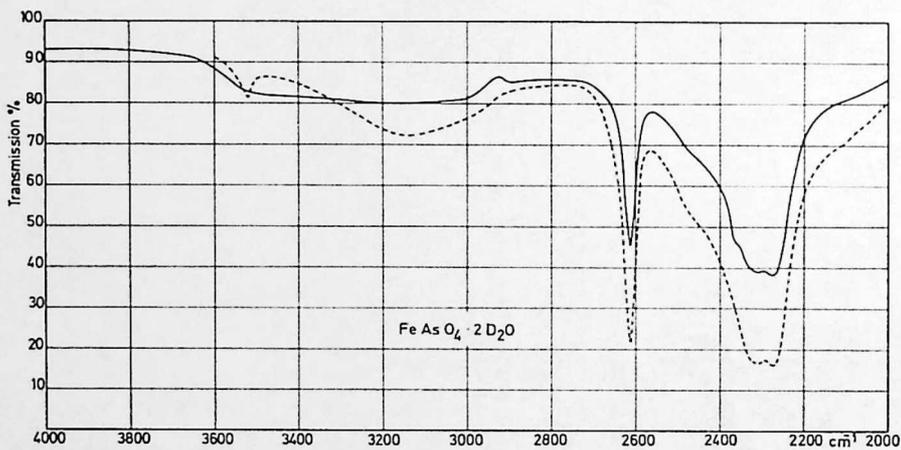


Fig. 4b. Spectre i.r. de  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  dans le domaine des fréquences de valence OD et OH.

— Broyage en atmosphère sèche.  
 - - - Broyage en présence d'air non séché.

sont fréquentes en thermogravimétrie et s'expliquent immédiatement par l'utilisation de vitesses de chauffe différentes. La Fig. 5a montre les différences observées dans le cas de  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour des vitesses de chauffe de 150 et 35°/heure.

#### CONCLUSIONS

L'allure très caractéristique du spectre i.r. des composés  $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , et en particulier, la position et le profil des bandes correspondant aux vibrations O—H, suggèrent très fortement que les deux molécules d'eau figurant

## Courbes thermogravimétriques

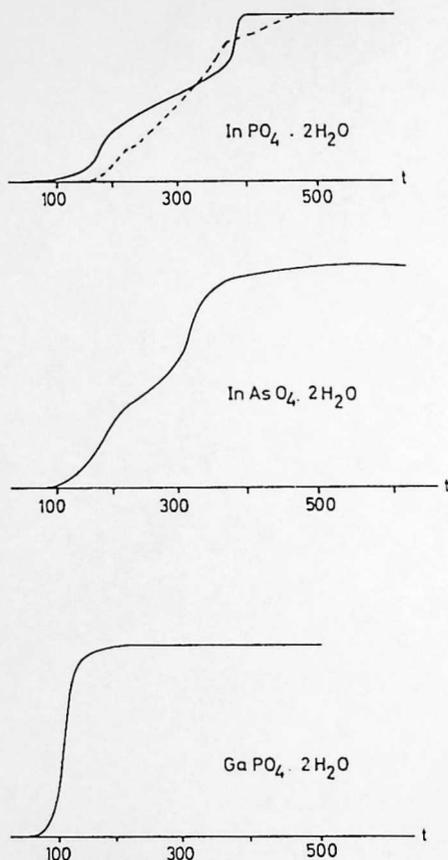


Fig. 5. Courbes thermogravimétriques.  
Vitesse de chauffe: — 35° par heure.  
--- 150° par heure.

dans la composition chimique résultent en fait d'une association d'un ion  $(\text{OH})^-$  et d'un ion  $(\text{H}_3\text{O})^+$ . Ces deux substances rentrent donc dans une famille générale de composés du type  $\text{A}^{\text{III}}\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Tl}$ ;  $\text{X}^{\text{V}} = \text{P}$  ou  $\text{As}$ ), essentiellement caractérisés par l'association précitée. Ce type de structure est en accord avec les expériences d'échange  $\text{OH}-\text{OD}$ , tandis que l'isotypie des différents composés est confirmée par diffraction des rayons X.

*Remerciements*—Nous remercions sincèrement le FNRS et le FRFC pour l'aide financière accordée à notre laboratoire, ainsi que le FNRS pour le mandat d'Aspirant accordé à l'un de nous (M-Th. Pâques-Ledent). Les calculs relatifs à l'interprétation des diagrammes de diffraction RX et à l'évaluation des dimensions de maille ont été effectués au Centre de Calcul de l'Université de Liège sur calculatrice IBM.