

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . II—ETUDE DE L'EAU AU MOYEN DE LA RESONANCE MAGNETIQUE PROTONIQUE SUR POUDRE

C. Dorémieux-morin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Surfaces, Université Pierre et Marie Curie, Paris Cedex 05

**To cite this Article** Dorémieux-morin, C.(1978) ' $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . II—ETUDE DE L'EAU AU MOYEN DE LA  
RESONANCE MAGNETIQUE PROTONIQUE SUR POUDRE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements,  
4: 1, 39 — 42

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647808079962

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808079962>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . II—ETUDE DE L'EAU AU MOYEN DE LA RESONANCE MAGNETIQUE PROTONIQUE SUR POUDRE

C. DORÉMIEUX-MORIN

Laboratoire de Chimie des Surfaces, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, Tour 55,  
75230 Paris Cedex 05

(Received May 17, 1977)

Cadmium trimetaphosphate tetradecahydrate powder has been studied by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance between  $-191$  and  $60^\circ\text{C}$ . The spectra includes one contribution from molecular water and one contribution from H atoms belonging to "OH" groups. The formula which agrees with these results is  $\text{Cd}_3(\text{OH})_n(\text{P}_3\text{O}_9)_2\text{H}_n \cdot (14-n)\text{H}_2\text{O}$ ; it seems that  $n$  increases with increasing values of temperature.

L'étude par résonance magnétique du proton du trimetaphosphate de cadmium tétradécahydraté en poudre a été faite entre  $-191$  et  $+60^\circ\text{C}$ . Le spectre comporte une contribution d'eau moléculaire et une contribution d'atomes H appartenant à des groupes OH. La formule en accord avec ces résultats est  $\text{Cd}_3(\text{OH})_n(\text{P}_3\text{O}_9)_2\text{H}_n \cdot (14-n)\text{H}_2\text{O}$ , où  $n$  croît vraisemblablement avec la température.

### INTRODUCTION

Cette étude a été entreprise à la suite des résultats de Simonot-Grange et Michot<sup>1,2</sup> relatifs aux équilibres de deshydratation du trimetaphosphate de cadmium tétradécahydraté  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , et à la détermination de la structure de ce composé par Averbuch-Pouchot *et al.*<sup>3,4</sup> Ces résultats permettent la différenciation des molécules d'eau en deux groupes: six molécules fortement liées au réseau dont les atomes d'oxygène O(W1) (Ref. 4, Figure 1) sont localisés à la périphérie d'un canal, et huit molécules facilement éliminées par déshydratation; les atomes d'oxygène O(W2) de six de celles-ci forment une couronne interne dans le canal de la structure;<sup>4</sup> les deux autres molécules d'eau doivent être situées sur l'axe du canal.

Cette étude a pour but de préciser la nature des deux types d'eau précédemment mis en évidence.

L'interaction dipolaire des noyaux de spin  $1/2$  est le principal effet mis en évidence dans les solides par résonance magnétique nucléaire (RMN). En effet la largeur et la forme des spectres sont très sensibles aux motifs que constituent des noyaux proche voisins. Par exemple Pake<sup>5</sup> a proposé une configuration à deux spins  $1/2$  qui convient très bien à la représentation des molécules d'eau dans un solide car elle tient compte du fait que la distance  $R$  entre les deux atomes H d'une même molécule est nettement inférieure aux plus courtes distances entre deux atomes H de

molécules voisines. L'effet observé est proportionnel à  $\alpha = 3\mu/2R^3$ , où  $\mu$  est le moment magnétique du proton. Pour tenir compte des interactions entre configurations, un élargissement gaussien de paramètre  $\beta$  est superposé à l'absorption des configurations supposées isolées. Si l'on exprime  $\beta$  sous une forme analogue à celle de  $\alpha$ :  $\beta = 3\mu/2X^3$ ;  $X$  est de l'ordre de grandeur de la plus courte distance entre atomes H n'appartenant pas à la même configuration. Pedersen<sup>6</sup> a montré l'évolution de la forme des spectres d'une configuration à deux protons en fonction du rapport  $\beta/\alpha$ , compris entre 0 et 1, et qui est d'autant plus petit que la configuration magnétique est mieux définie.

Rappelons que, dans le cas de monocristaux les configurations magnétiques de protons présentent un nombre limité d'orientations par rapport au champ magnétique directeur. Au contraire toutes les orientations doivent être considérées pour les échantillons en poudre.

### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le mode d'obtention et d'exploitation des spectres a déjà été décrit.<sup>7,8,9</sup> L'appareil de RMN (DP60 Varian) fonctionne à 60 Mc/s. Les conditions expérimentales adoptées sont rassemblées dans le Tableau 1. Rappelons que l'on enregistre la dérivée du signal d'absorption par rapport au champ magnétique directeur; cette courbe possède un centre de symétrie; aussi nous n'en avons tracé que la moitié.

Les échantillons, en poudre, sont identiques à ceux utilisés pour l'étude des équilibres de deshydratation.<sup>1,2</sup>

TABLEAU 1

Température	$2h_M$ (oe)	$H_1$ (oe)	$C$ (s)	$V$ (oe min <sup>-1</sup> )
60°C	1,2	0,06	0,1	7,7
-8°C	1,2	0,06	0,1	7,7
-191°C	1,2	0,06	0,1	2,7

$2h_M$  (oe) amplitude "pic à pic" de modulation du champ magnétique directeur  $h$ .

$H_1$  (oe) amplitude du champ magnétique tournant.

$C$  (s) constante de temps de l'enregistreur.

$V$  (oe min<sup>-1</sup>) vitesse d'enregistrement.

## INTERPRETATION

Les spectres expérimentaux sont représentés en trait plein sur les Figures.

Celui du composé porté à -191°C (Figure a) n'a pas l'aspect d'un spectre classique d'hydrate à cause de la présence d'un maximum à 1,1 oe de l'origine. Son interprétation nécessite l'utilisation d'une configuration à trois spins 1/2 situés aux sommets d'un triangle isocèle. Nous avons déjà proposé cette configuration, calculée par Andrew et Finch,<sup>10</sup> pour rendre compte des spectres d'hydrogénosels hydratés.<sup>11</sup> Dans la suite les paramètres qui lui correspondent

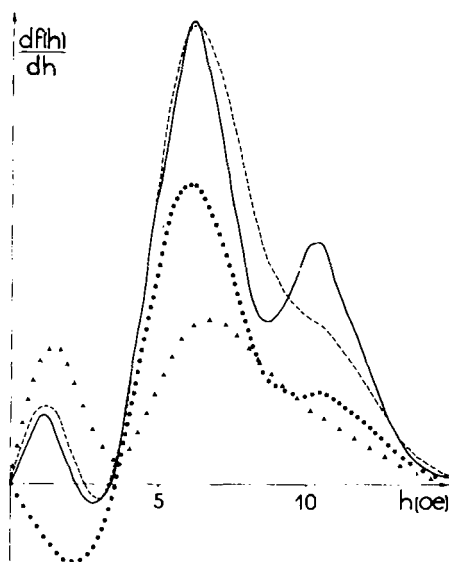


FIGURE a -190°C. Tracé de la moitié des dérivés d'absorption pour  $Cd_3(P_3O_9)_2 \cdot 14H_2O$  pulvérulent.

Trait continu: courbe expérimentale

Trait discontinu: courbe calculée totale

Points: contribution 1

Triangles: contribution 2

TABLEAU 2

Température		-191°C	-8°C	60°C
$SM_{\text{exp}}$ (oe <sup>2</sup> )		27,2	16,4	14,7
$SM_{\text{cal}}$ (oe <sup>2</sup> )		25,0	18,1	13,3
Configuration 1	type	2 spins	2 spins	2 spins
	$m_1^a$	8,0	11,3	8,0
	$R_1$ (Å)	1,58	1,60	1,60
	$X_1$ (Å)	2,32	2,70	3,00
	$\alpha_1$ (oe)	5,36	5,16	5,16
	$\beta_1$ (oe)	1,69	1,07	0,78
	$\beta_1/\alpha_1$	0,32	0,21	0,15
Configuration 2	type	triangle isocèle	2 spins	2 spins
	$m_2^a$	6,0	2,7	6,0
	$R_2$ (Å)	1,58	2,35	2,35
	$X_2$ (Å)	2,36	3,30	3,50
	$\alpha_2$ (oe)	5,36	1,63	1,63
	$\beta_2$ (oe)	1,61	0,59	0,49
	$\beta_2/\alpha_2$	0,30	0,36	0,30
	$R_2'$ (Å) <sup>b</sup>	2,05	—	—
	$R_2'/R_2$	1,30	—	—

<sup>a</sup>  $m_1$  ou  $m_2$ : nombre de moles d'eau concernées rapporté à 14.

<sup>b</sup>  $R_2'$ : cotés égaux du motif en triangle isocèle.

seront indicés 2. La base du triangle est représentée par la distance  $R_2$  entre les atomes H d'une molécule d'eau, et un atome H de groupe "OH" est supposé au sommet opposé. Afin de représenter les spectres expérimentaux, il faut associer une configuration à deux spins à la précédente; elle sera indicée 1. La description retenue (Figure a) peut-être encore imparfaite, est donnée dans le Tableau 2 où sont aussi portés les seconds moments expérimental  $SM_{exp}$  et calculé  $SM_{cal}$  du spectre.

Lorsque l'échantillon est à une température comprise entre -8° à +60°C les spectres enregistrés comportent quatre maxima ou épaulements par demi-courbe (Figure b et c). (Nous n'avons pas représenté la composante fine, de forme lorentzienne, vraisemblablement caractéristique de l'eau de surface. Cette raie, très souvent observée dans le cas des poudres, correspond à moins de 5% du total des protons à 32°C.)

A 60°C le produit est instable. C'est pourquoi le spectre a été enregistré rapidement de telle façon qu'il ne se produise ni dégradation anionique ni deshydratation appréciables. Ceci est vérifié par l'évolution réversible du spectre avec la variation de température de l'échantillon.

L'aspect des spectres montre que ceux-ci doivent correspondre à la somme pondérée de deux contri-

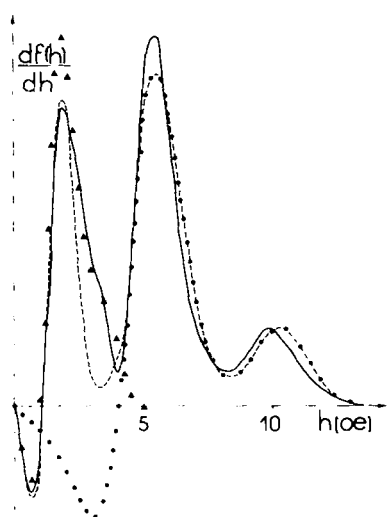


FIGURE b  $-8^{\circ}\text{C}$ . Tracé de la moitié des dérivés d'absorption pour  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  pulvérulent.

Trait continu: courbe expérimentale  
 Trait discontinu: courbe calculée totale  
 Points: contribution 1  
 Triangles: contribution 2

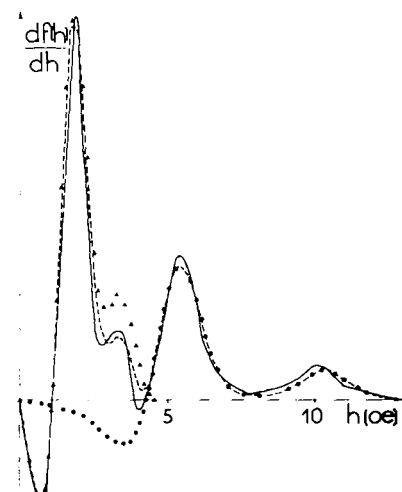


FIGURE c  $+60^{\circ}\text{C}$ . Tracé de la moitié des dérivés d'absorption pour  $\text{Cd}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  pulvérulent.

Trait continu: courbe expérimentale  
 Trait discontinu: courbe calculée totale  
 Points: contribution 1  
 Triangles: contribution 2

butions typiques de configurations à deux spins présentant des distances  $R$  bien différentes.<sup>12</sup> Dans la suite les paramètres relatifs à la configuration pour laquelle  $R$  est petit seront indicés 1 (partie du spectre de grande abscisse); ceux, liés aux grandes valeurs de  $R$  seront indicés 2. Une description acceptable du spectre enregistré à  $-8^{\circ}\text{C}$  (Figure b) est obtenue en considérant que 11,3 sur 14 molécules d'eau sont représentées par la partie 1 et 2,7 par la partie 2. La description du spectre enregistré à  $60^{\circ}\text{C}$  est excellente (Figure c) en admettant que 8H<sub>2</sub>O sur 14 correspondent à la partie 1 et 6 à la partie 2. L'ensemble des paramètres nécessaires au calcul des spectres théoriques est rassemblé dans le Tableau 2.

## DISCUSSION

À  $-191^{\circ}\text{C}$  le réseau du trimétaphosphate de cadmium tétradécahydraté peut être considéré comme rigide. Dans ces conditions, en accord avec les valeurs trouvées pour les paramètres  $R$ , tous les atomes H de la contribution 1 et les deux-tiers de ceux de la contribution 2 sont sous forme d'eau moléculaire: il en résulte que 12 molécules d'eau sur 14 sont sous forme H<sub>2</sub>O; par contre 2/14 des atomes H sont à l'état de groupes "OH". La présence de ces derniers impose alors la formule:

$\text{Cd}_3(\text{OH})_n(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot \text{H}_n \cdot (14-n)\text{H}_2\text{O}$  avec  $n = 2$ . La description du spectre que nous proposons comporte évidemment deux défauts qui contribuent à réduire la précision des résultats. En effet, d'une part une seule configuration en triangle isocèle est considérée, que l'atome H du sommet appartienne à un groupe OH lié à un atome de cadmium ou à un groupe OH lié à un atome de phosphore; d'autre part la symétrie imposée à cette configuration en triangle isocèle est limitative. Signalons en outre que le spectre expérimental ne correspond peut-être pas à un produit en équilibre thermodynamique mais plutôt à un produit "trempé".

Holcomb et Pedersen<sup>13</sup> ont calculé l'influence sur le spectre du mouvement de "flip" des molécules d'eau qui intervient dans la plupart des hydrates à température voisine ou supérieure à  $25^{\circ}\text{C}$ . Son effet est approximativement équivalent à une réduction des interactions magnétiques entre d'une part les protons appartenant à chaque molécule d'eau en mouvement et d'autre part les protons qui lui sont extérieurs. Il en résulte une amélioration de la résolution du spectre sans diminution notable de sa largeur. L'existence de ce mouvement dans le composé étudié est la raison pour laquelle l'interprétation

des spectres enregistrés à température supérieure à  $-8^{\circ}\text{C}$  ne nécessite pas une configuration en triangle isocèle comme à  $-191^{\circ}\text{C}$ , mais peut être menée à bien par addition des contributions de deux spins. La contribution 1, à laquelle correspond  $R_1 = 1,60 \text{ \AA}$ , est évidemment caractéristique d'eau moléculaire. De plus dans de nombreux hydrates, les protons ne sont pas en mouvement assez rapide pour modifier considérablement la largeur du spectre dans la zone de température où nous opérons (à l'exclusion des protons correspondant à la faible contribution lorentzienne mentionnée plus haut). Dans cette hypothèse la valeur obtenue pour  $R_2$  représente la distance réelle entre les protons et ceux-ci appartiennent à des groupes "OH". La formule proposée pour interpréter le spectre obtenu à  $-191^{\circ}\text{C}$  reste valable avec  $n = 2,7$  à  $-8^{\circ}\text{C}$  et  $n = 6$  à  $60^{\circ}\text{C}$ . La réaction d'hydrolyse seule permettrait alors d'expliquer les effets observés entre  $-191^{\circ}\text{C}$  et  $60^{\circ}\text{C}$ . Une deuxième hypothèse doit cependant être envisagée à température supérieure à  $-8^{\circ}\text{C}$ : la contribution 2 correspondrait à des atomes H de molécules d'eau animées d'un mouvement rapide. Dans le cas d'effet tunnel ou de rotation des molécules, la largeur du spectre diminue; Gutowsky et Pake<sup>14</sup> ont montré que, pour une rotation suivant un axe perpendiculaire à la direction proton-proton,  $\alpha$  est réduit d'un facteur 0,5. La valeur 0,31 du rapport  $\alpha_2/\alpha_1$  ne semble donc pas favorable à ce cas. Ducros *et al.*<sup>15</sup> envisagent une réduction de largeur des spectres de zéolithes par mouvement des molécules d'eau dans un champ cristallin non cubique. Cette hypothèse ne peut être exclue. Cependant, si le phénomène qui lui correspond intervient, il se juxtapose à celui déjà mis en évidence à basse température.

L'interprétation de nos résultats suppose de toute façon une hydrolyse interne partielle dans le trimétaphosphate de cadmium tétradécahydraté en accord avec la formule  $\text{Cd}_3(\text{OH})_n(\text{P}_3\text{O}_9)_2 \cdot \text{H}_n \cdot (14-n)\text{H}_2\text{O}$ . Il serait intéressant de savoir où peut intervenir cette hydrolyse. Tordjman<sup>16</sup> a localisé les atomes H dans le composé et, d'après ses essais, des liaisons hydrogène de  $2,93 \text{ \AA}$ , presque linéaires, existeraient entre les atomes O de type O(W1) à la périphérie du canal et ceux de type O(E2) des cycles trimétaphosphoriques (Ref. 4, Figure 1). Les atomes O(W1) font partie des octaèdres de coordination du cadmium et un saut de l'atome H lié initialement à O(W1) sur O(E2) pourrait correspondre à l'hydrolyse observée.

## CONCLUSION

Les résultats auxquels nous sommes parvenus par RMP montrent l'existence d'une hydrolyse interne partielle et réversible dans le trimétaphosphate de cadmium tétradécahydraté. Le taux d'hydrolyse croît vraisemblablement avec la température. Cette hydrolyse n'est *pas conforme* au phénomène souvent désigné par le même nom dans l'étude des phosphates condensés<sup>17</sup> car elle ne correspond pas, en soi, à une décondensation de l'anion. Cependant l'effet que nous avons observé doit probablement jouer un rôle important, avec la pression de vapeur d'eau, dans la dégradation de l'anion qui, elle même, intervient souvent<sup>3,4</sup> en même temps que la deshydratation.

## RÉFÉRENCES

1. M. H. Simonot-Grange et D. Michot, *Phosphorus* 6, 103 (1976).
2. M. H. Simonot-Grange et D. Michot, *Phosphorus and Sulfur* (sous presse).
3. M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et I. Tordjman, *Cryst. Struct. Commun.* 2, 89 (1973).
4. M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J. C. Guitel, *Acta Cryst.* B32, 1533 (1976).
5. G. Pake, *J. Chem. Phys.* 16, 327 (1948).
6. B. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* 22, 444 (1968).
7. C. Dorémieux-Morin, M. Krahe et F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 409 (1973).
8. C. Dorémieux-Morin et E. Freund, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 418 (1973).
9. C. Dorémieux-Morin et E. Freund, *Inorg. Chem.* (sous presse).
10. E. R. Andrew et N. D. Finch, *Proceed. Phys. Soc.* 70B, 980 (1957).
11. C. Dorémieux-Morin, *J. Magn. Resonance* 21, 419 (1976).
12. A. L. Porte, H. S. Gutowsky et G. M. Harris, *J. Chem. Phys.* 34, 66 (1961); A. L. Porte, H. S. Gutowsky et J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* 36, 1695 (1962); 37, 2318 (1962).
13. D. F. Holcomb et B. Pedersen, *J. Chem. Phys.* 36, 3270 (1962).
14. H. S. Gutowsky et G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* 18, 162 (1950).
15. P. Ducros, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 83, 85 (1960); P. Ducros et M. Dupont, *Bull. Gr. franç. Argiles* 13, 59 (1962); 14, 99 (1963); A. M. Hecht, M. Dupont et P. Ducros, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 89, 6 (1966).
16. I. Tordjman (à paraître).
17. E. Thilo, *Advances in organic and radiochemistry* 4, 1 (1962); J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, I, Interscience Publishers, New York (1958).