

Etude du Composé $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1,15}(\text{OH})_{7,4}$ par Absorption Infrarouge et Diffraction des Rayons X et des Neutrons

PAR CLAUDINE COHEN-ADDAD

*Laboratoire de Spectrométrie Physique, associé au C.N.R.S. Université de Grenoble,
38-Saint-Martin-d'Hères, France*

(Reçu le 26 mars 1970)

The compound $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1,15}(\text{OH})_{7,4}$ has been studied by infrared spectroscopy and neutron diffraction. The structure and the position of hydrogen atoms corroborate previous results about the substitution $(\text{SiO}_4) \rightarrow (\text{OH})_4$ in some hydrogarnets. The hydrogen atoms are localized outside the tetrahedra (O_4), and $(\text{OH})_4$ groups do not form a special structural unit.

A la suite d'une étude structurale des composés $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ et $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$ (Cohen-Addad, Ducros & Bertaut, 1967), nous avons poursuivi l'étude de cette série de composés isomorphes de type grenat de groupe d'espace $Ia3d$, par celle du composé mixte $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1,15}(\text{OH})_{7,4}$ d'une teneur en groupements O-H différents. La répartition des protons est étudiée.

Preparation

La présence du fer dans ce composé permet la synthèse par précipitation immédiate à partir de solutions de silicate de sodium, chlorure ferrique et nitrate de calcium en milieu basique à 100°C (Ito & Frondel, 1967). Une analyse chimique a précisé la composition du produit obtenu.

Spectre d'absorption infrarouge

Le spectre a été réalisé à la température ordinaire sur des pastilles de KBr de 4000 à 650 cm^{-1} , à l'aide du spectrographe Perkin-Elmer, modèle 237 (Fig. 1). Il présente, comme les composés précédemment étudiés, une bande à 3610 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de groupements O-H 'libres' non engagés dans des liaisons hydrogène. Une bande à 900 cm^{-1} correspond à des groupements (SiO_4) indépendants.

Etude de la structure par diffraction des rayons X

La structure de ce composé est décrite dans le groupe d'espace $Ia3d$ avec un paramètre de maille de $12,49 \pm 0,01$ Å et huit molécules par maille réparties sur les sites suivants:

16 Fe 16 *a* (0, 0, 0)
24 Ca 24 *c* ($\frac{1}{8}$, 0, $\frac{1}{4}$)
9 Si statistiquement répartis en 24 *d* ($\frac{3}{8}$, 0, $\frac{1}{4}$)
96 O 96 *h* (*x*, *y*, *z*)
58 H statistiquement répartis en 96 *h* (*x*, *y*, *z*)

* Tous les calculs cristallographiques ont été effectués au laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal (C.N.R.S.) sur machine CAE 510 selon des programmes établis par Mr Bassi.

Un affinement par la méthode des moindres carrés, portant sur les paramètres de l'atome d'oxygène a conduit aux valeurs:

$$x_0 = 0,034 \quad y_0 = 0,056 \quad z_0 = 0,648,$$

avec des écarts standards de 0,003.

Les facteurs de température sont évalués à 1,8 Å² pour l'atome d'oxygène et 0,6 à 0,8 Å² pour les autres atomes; ils n'ont pas été affinés. Le Tableau 1 représente la comparaison entre les intensités observées et calculées; le facteur de véracité:

$$R = \frac{\sum |pF_{\text{obs}}^2 - pF_{\text{calc}}^2|}{\sum pF_{\text{obs}}^2}$$

est égal à 0,12.

Tableau 1. Diffraction des rayons X par $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1,15}(\text{OH})_{7,4}$

Comparaison des intensités calculées et observées avec la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène.

<i>hkl</i>	pF_{obs}^2	pF_{calc}^2
211	59	45
220	189	181
231	49	61
400	351	349
420	482	395
422	665	625
431	208	155
521	473	380
611	347	299
235	307	265
620	328	337
640	633	597
642	1942	2118
800	329	389
660	33	36
822	202	215
840	676	765
842	297	346

Etude par diffraction des neutrons

Le diagramme de poudre a été réalisé au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, à 4°K pour dimi-

nuer l'intensité du fond continu* (Fig. 2). Un spectre réalisé à 77°K étant identique, aucune interaction magnétique n'est mise en évidence.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés par comparaison avec les structures précédemment étudiées (Cohen-Addad *et al.*, 1967), et leurs paramètres affinés.

Les paramètres des atomes d'oxygène déterminés ci-dessus n'évoluent pas au cours d'un affinement par la méthode des moindres carrés. Aussi, par suite du faible nombre de données, ces valeurs ont été maintenues fixes pour l'obtention des paramètres suivants relatifs aux atomes d'hydrogène (écarts standards entre parenthèses):

$$x_H = 0,103(5) \quad y_H = 0,062(4) \quad z_H = 0,663(5)$$

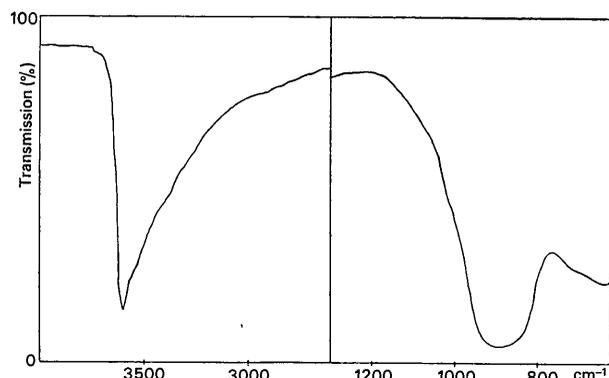


Fig. 1. Spectre d'absorption infrarouge de $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.15}(\text{OH})_{7.4}$ à la température ordinaire.

* Nous remercions Mr Bulet, du laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, d'avoir bien voulu s'occuper de la réalisation de ce spectre dans son laboratoire.

Le facteur de température à l'atome d'hydrogène, évalué à 1 \AA^2 , n'a pas été affiné, Nous avons vérifié qu'il garde une faible valeur au cours d'un ultime affinement, ce qui constitue un critère de validité de la structure obtenue.

Le Tableau 2 représente la comparaison entre les intensités observées et calculées. Le facteur de véracité est égal à 0,12.

Tableau 2. Diffraction des neutrons par $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.15}(\text{OH})_{7.4}$

Comparaison des intensités calculées et observées.

<i>hkl</i>	pF_{obs}^2	pF_{calc}^2
211	345	252
220	927	755
231	234	30
400	1678	1366
420	203	112
233	783	979
422	165	156
431	993	1222
215	1489	1001
440	128	48
611	3467	3403
235	917	900
620	1714	1712
451	211	60
631	—	9
444	207	60
453	102	111
640	4454	4911
255	1845	1893
633	132	135
271	22	23
642	9364	10225

Le Tableau 3 représente les principales distances interatomiques pour les différents polyèdres du cristal. Les écarts standards sont de l'ordre de 0,06 Å sur les distances O-O et de 0,1 Å sur les distances H-H. Comme précédemment, nous avons calculé, à titre de véri-

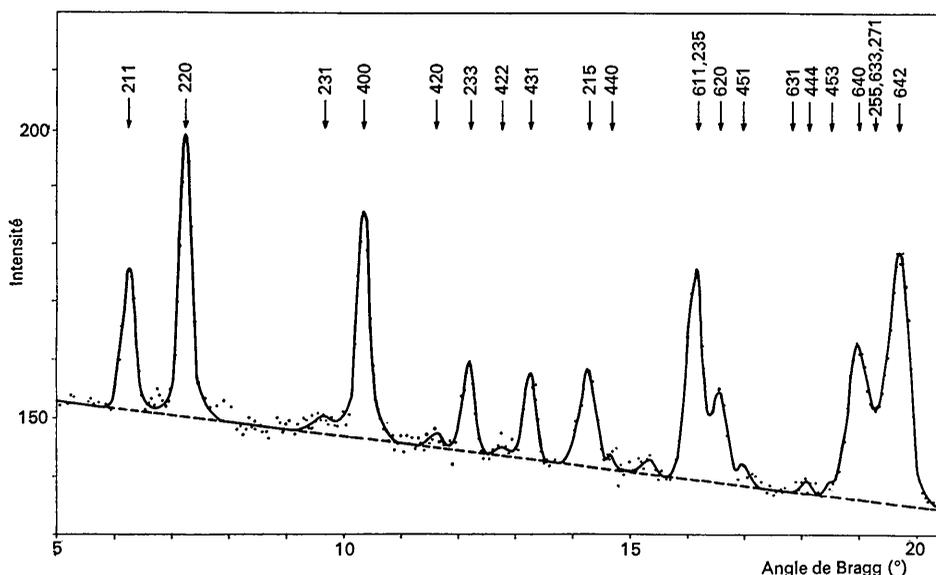


Fig. 2. Spectre de diffraction des neutrons de $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.15}(\text{OH})_{7.4}$ à 4°K.

Tableau 3. Distances interatomiques dans $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1,15}(\text{OH})_{7,4}$

Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de distances égales.

Polyèdre de coordination	Atomes d'oxygène		Atomes d'hydrogène	
Tétraèdre	O—Site $d(\text{Si})$	1,85 Å	H—Site $d(\text{Si})$	1,46 Å
	O—O	2,91 (2)	H—H	2,7 (2)
		3,06 (4)		2,0 (4)
Octaèdre	Fe—O	2,02 (6)	Fe—H	2,52 (6)
	O—O	2,84 (6)	H—H	4,1 (6)
		2,93 (6)		2,9 (6)
Dodécaèdre	Ca—O	2,47 (4)	Ca—H	2,72 (4)
		2,46 (4)		3,14 (4)
	O—O	2,89 (2)	H—H	1,7 (2)
		2,68 (4)		3,6 (4)
		2,91 (2)		2,7 (2)
Groupement		2,84 (4)		4,1 (4)
	O—H	0,89 Å	Ca—Site $d(\text{Si})$	3,12 Å
	Ca—Fe	3,49	Fe—Site $d(\text{Si})$	3,49

fication, à l'aide des facteurs de structure observés, la série de Fourier représentant la densité atomique sur la droite O—H au voisinage de ces deux atomes. Un pic fortement négatif aux protons est bien observé à la position obtenue par affinement.

Description de la structure

Comme pour nos résultats antérieurs, la grande incertitude sur les paramètres des protons est liée à la médiocre précision des mesures: un important fond continu dû à la diffusion incohérente des protons limite le nombre de raies de diffraction d'intensité mesurable.

Toutefois, la structure trouvée est identique à celle des composés isomorphes précédemment étudiés et confirme les règles structurales mises en évidence pour la substitution $(\text{SiO}_4) \rightarrow (\text{OH})_4$ dans ces composés:

– Les atomes d'hydrogène sont situés à l'extérieur des tétraèdres formés par les atomes d'oxygène à environ 0,4 Å de la face la plus proche.

– Les quatre groupements O—H associés aux tétraèdres (O_4) ne correspondent pas à une entité structurale remarquable; en effet, la plus courte distance entre deux protons de tétraèdres différents vaut 1,7 Å et est inférieure à quatre des six distances H—H d'un groupe $(\text{OH})_4$.

La comparaison des distances O—site d et H—site d dans les différents composés étudiés montre une dilatation régulière du tétraèdre (SiO_4) au cours de la substitution $(\text{SiO}_4) \rightarrow (\text{OH})_4$.

En effet, pour les composés $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1,15}(\text{OH})_{7,4}$ et $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ les distances O—site d valent respectivement 1,72, 1,85 et 1,92 Å et les distances H—site d correspondantes valent 1,8, 1,46 et 1,29 Å.

La substitution de l'atome d'aluminium par un atome de fer modifie uniquement les dimensions de l'octaèdre (FeO_6 au lieu de AlO_6) qui dépendent du rayon ionique du métal ($r_{\text{Fe}} > r_{\text{Al}}$).

Conclusion

L'étude du composé $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1,15}(\text{OH})_{7,4}$ a confirmé dans ce cas les résultats obtenus précédemment; le groupement $(\text{OH})_4$ ne forme pas d'entité structurale remarquable au cours de la substitution $(\text{SiO}_4) \rightarrow (\text{OH})_4$ dans les orthosilicates du type grenat.

References

- COHEN-ADDAD, C., DUCROS, P. & BERTAUT, E. F. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 220.
ITO, J. & FRONDEL, C. (1967). *Amer. Min.* **52**, 1105.