

## 55. Sur les carbonates basiques de fer(III): I. Carbonate basique de fer(III) amorphe

par V. Dvořák, W. Feitknecht et P. Georges

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern  
et Institut de Chimie analytique de l'Université Charles, Prague

(20 XII 68)

*Summary.* The preparation of a non-stoichiometric basic carbonate of iron (III) is described. The amounts of carbon dioxide and water can vary in large limits, depending on the way the samples are dried. The ratio of  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CO}_2$  in a fresh product is nearly one, but decomposition takes place already at room temperature and ambient humidity. When heated slowly, the carbon dioxide is given off in two clear steps, an intermediate product being formed at about  $200^\circ\text{C}$ . The basic iron (III) carbonate decomposes between  $400^\circ$  and  $500^\circ\text{C}$  to an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with still a small amount of carbon dioxide. The infrared spectra show that in the freshly prepared products the greater part of the  $\text{CO}_3^{2-}$  ions are linked by two oxygen atoms to two iron atoms, and a smaller part probably only by one oxygen to one iron atom. In the intermediate product, part of the  $\text{CO}_3^{2-}$  ions are linked by two oxygen atoms to one iron atom, or a hydrogenocarbonate group may be formed. The X-ray diagrams taken with Mo  $K_\alpha$  rays show only two broad lines.

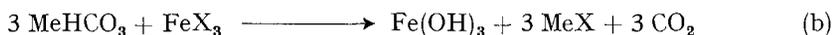
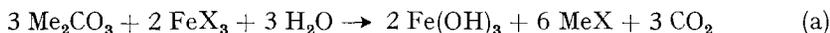
**1. Introduction.** – Au cours de l'étude de l'hydroxyde de fer(III) amorphe par spectroscopie IR., nous avons observé des bandes d'absorption dans la région comprise entre  $1300$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ , bandes que nous avons attribuées à des carbonates. Ces bandes apparaissent dans les spectres des hydroxydes de fer(III) préparés à partir des solutions de nitrate ou de perchlorate de fer(III), par précipitation non seulement au moyen de solutions d'hydrogénocarbonate ou d'hydroxyde de sodium [1], mais aussi par de l'ammoniac. Des hydroxydes de fer(III) préparés à partir de solutions de sulfate de fer(III) ont donné des résultats différents [2].

Dans la littérature on trouve très peu de renseignements sur les composés de fer(III) avec l'anhydride carbonique, et les compositions indiquées varient beaucoup suivant les auteurs et le mode de préparation. De plus il s'agit en majorité de travaux très anciens (voir p. ex. [3]). Parmi les quelques travaux plus récents, citons ceux de ZVYAGINTSEV [4]. Le fait que l'hydroxyde de fer(III) amorphe fraîchement précipité se dissout dans des solutions concentrées d'hydrogénocarbonate ou de carbonate de potassium, s'explique par la formation de complexes de fer(III) avec le carbonate. Quant à la composition de ces complexes rouge-brun foncé, seules quelques suppositions ont été formulées [3] [4], leur étude étant rendue difficile par leur très grande hydrolysabilité et par le fait qu'on ne connaît pas de solvant non aqueux qui permettrait de les séparer de l'excès du carbonate ou d'hydrogénocarbonate nécessaire à leur formation.

En introduisant des solutions d'hydrogénocarbonates ou de carbonates de métaux alcalins ou d'ammonium dans une solution de nitrate ou de perchlorate de fer(III), nous avons observé qu'à l'endroit même du contact des deux solutions un précipité très clair se forme, qui ensuite se dissout rapidement. Puis, quand on s'approche du point d'équivalence, l'hydroxyde de fer(III) amorphe commence à précipiter [1].

Ce fait nous a amenés à examiner le procédé inverse, à savoir l'introduction d'une solution d'un sel de fer(III) dans une solution concentrée d'hydrogénocarbonate ou de carbonate.

En ajoutant par petites quantités des solutions de nitrate ou de perchlorate de fer(III) aux solutions saturées d'hydrogénocarbonates ou de carbonates alcalins ou d'ammonium, le précipité qui se forme se dissout à nouveau facilement avec formation de solutions qui, selon la concentration finale du fer, sont orange clair à rouge-brun foncé. Avec l'augmentation de la concentration du fer (c'est-à-dire avec la diminution de la concentration des ions carbonate ou hydrogénocarbonate en excès) la redissolution du précipité formé devient de moins en moins facile, jusqu'à ce qu'on arrive à un point où la solution reste trouble. A partir de ce point la quantité de précipité augmente à mesure qu'on rajoute du fer. Par centrifugation on obtient la séparation d'un précipité ocre clair d'avec une solution rouge-brun foncé. En approchant de la quantité stoechiométrique correspondant aux équations (a) et (b)



(où Me est un cation monovalent et X un anion monovalent) le précipité devient de plus en plus foncé, et la solution, toujours plus claire. Pendant la réaction il se dégage de l'anhydride carbonique.

Vu la grande hydrolysabilité des complexes du fer(III) avec le carbonate, nous avons travaillé avec des solutions saturées de carbonates ou d'hydrogénocarbonates. Les solutions limpides qui se forment quand on ajoute de petites quantités de fer peuvent se troubler, après un temps variable, et des solides peuvent commencer à précipiter. Cela dépend à la fois des solubilités des carbonates et hydrogénocarbonates (de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) mis en œuvre, c'est-à-dire de la concentration totale des ions respectivement  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  dans la solution (plus cette concentration est grande, plus elle facilite la formation des complexes et empêche leur hydrolyse) et de la nature du cation. Quant à cette dernière, peuvent intervenir la possibilité de participation de l'ion en question dans la formation des complexes (la formation de complexes aminés dans le cas du carbonate d'ammonium par exemple ne peut pas être à priori exclue), la solubilité du sel complexe engendré ou la basicité du cation, car dans le milieu alcalin les hydroxocomplexes peuvent concurrencer les carbonatocomplexes.

Etant donné cette grande hydrolysabilité des complexes du fer(III) avec l'ion carbonate et le manque d'un solvant non aqueux des carbonates et hydrogénocarbonates de sodium et de potassium, nous nous sommes bornés à étudier la réaction d'un sel de fer(III) avec des solutions saturées d'hydrogénocarbonate et de carbonate d'ammonium, ces deux sels étant solubles dans le glycérol et le second aussi dans le méthanol. C'est surtout l'hydrogénocarbonate d'ammonium qui a été utilisé, faute de composition définie du carbonate et parce que les réactions du carbonate et de l'hydrogénocarbonate se sont révélées comme étant pareilles.

Selon la quantité du sel de fer(III) ajouté à une solution d'hydrogénocarbonate d'ammonium nous avons pu jusqu'à présent isoler 3 corps solides: un carbonate basique amorphe (à env. 30–80% de neutralisation selon l'équation (b)) et deux

carbonates basiques doubles de fer(III) et d'ammonium, qui sont cristallins (jusqu'à env. 10% de neutralisation). Ces trois corps seront décrits séparément, le premier dans ce mémoire, les suivants dans les prochains mémoires de cette série [5].

## 2. Partie expérimentale

2.1. *Méthodes.* – 2.1.1. *Dosages.* Après décomposition à 750°C, l'eau (absorbée sur de l'anhydride) et l'anhydride carbonique (absorbé sur de l'amiante sodée) ont été dosés par gravimétrie. Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  restant a été pesé après calcination à 1100°C dans de l'oxygène.

2.1.2. *Thermogravimétrie (TG.), analyse thermique différentielle (ATD.) et chromatographie en phase gazeuse.* Les analyses de TG. et d'ATD. ont été obtenues grâce à l'amabilité de M. H.G. WIEDEMANN de la maison METTLER INSTRUMENTE AG, Greifensee ZH. ATD. et TG. ont été effectuées dans un courant d'oxygène. Substance de référence pour ATD.:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  MERCK. Colonne chromatographique de Porpark T.

2.1.3. *Spectres infrarouges.* Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur l'appareil BECKMAN IR 9 (région 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ). La technique des pastilles de KBr a été utilisée.

2.1.4. *Radiocristallographie.* Les diagrammes aux rayons X ont été obtenus avec les radiations  $K_\alpha$  du molybdène, à l'aide d'une chambre GUINIER-DE WOLFF à monochromateur focalisant. Les substances ont été incluses dans du Bédacryl sur un support de Scotchtape.

2.1.5. *Microscopie électronique.* Les prises au microscope électronique ont été obtenues au moyen de l'ELMISCOPE-SIEMENS.

2.2. *Préparation.* A une solution de 4,26 g de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  dans 35 ml de l'eau distillée à 0°C (solution saturée) on ajoute lentement et en agitant énergiquement, une solution de 3,63 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dans 25 ml de l'eau distillée (neutralisation de 50%). Après une demi-heure env. (à 0°C) le précipité formé a été rapidement centrifugé. Le précipité très fin était de couleur ocre, la solution surnageante, rouge-brun foncé. Le précipité a été lavé 6–7 fois rapidement à l'eau saturée de  $\text{CO}_2$  à 0°C, ensuite à l'alcool à 0°C et séché dans un courant d'anhydride carbonique. Conservée à 0°C la solution rouge-brun résultant de la première centrifugation a fourni, après quelques jours, un nouveau précipité, plus foncé et plus pauvre en  $\text{CO}_2$  que le premier et qui n'a pas été étudié de plus près.

Nous n'avons pas pu éliminer l'excès du  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  par lavage au glycérol comme dans le cas des produits cristallins [5], car ici le précipité, très fin, n'a pas pu être centrifugé en milieu glycérolé. Par contre un précipité préparé à partir d'une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  et lavé au méthanol contient environ la même quantité de  $\text{CO}_2$ .

Les Fig. 1 et 2 montrent des photographies, prises au microscope électronique, de produits fraîchement préparés, qui ont été portés sur le support directement après le lavage à l'alcool. Les échantillons ne sont pas très homogènes, car à côté des grandes particules typiques, de petites particules peuvent être observées (Fig. 2). Les grandes particules typiques d'un diamètre de 500 à

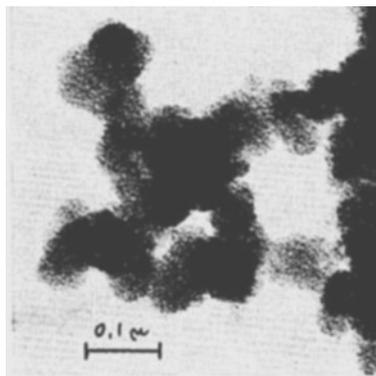


Fig. 1. Carbonate basique de fer(III),  
particules typiques (100 000 ×)

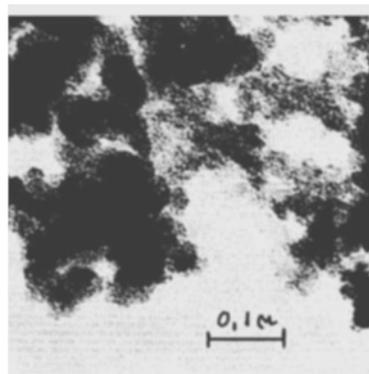


Fig. 2. Carbonate basique de fer(III),  
partie non homogène (100 000 ×)

1000 Å, elles aussi, sont constituées par de petites particules d'environ 20–30 Å. Mais il n'est pas certain que cette structure fine soit typique pour le carbonate basique de fer(III), car elle peut correspondre à un produit décomposé dans le vide ou le courant d'électrons du microscope. L'apparence des petites particules est très semblable à celle des particules de l'hydroxyde de fer(III) amorphe [1], et leur grandeur correspond à celle des particules de l'hydroxyde de fer(III) préparé par V. D. GIESSEN [6]. Les grandes particules rondes sont toutefois typiques pour le carbonate basique de fer(III).

**3. Résultats.** – 3.1. *Composition.* Les valeurs figurant dans le Tableau 1 sont les moyennes de plusieurs dosages. Les plus grands écarts entre valeurs individuelles ont été observés dans le cas des produits frais, à teneurs en eau et en anhydride carbonique assez variables. Cela résulte du fait que le produit frais se décompose facilement non seulement à température et humidité ambiantes (Fig. 3, courbe *a*), mais même lorsqu'on le sèche dans un courant d'anhydride carbonique, opération qui fait diminuer non seulement la teneur en eau, mais aussi celle en anhydride carbonique (Tab. 1). En plus dans certains échantillons de petites quantités d'ammonium ont pu être déterminés.

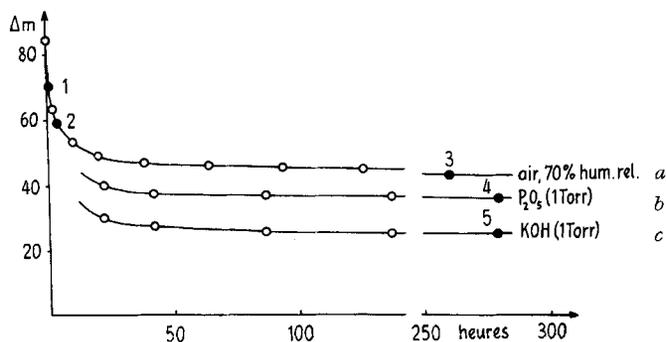


Fig. 3. Perte de poids du carbonate basique de fer(III) dans différentes conditions ( $t = 20\text{--}22^\circ\text{C}$ )  
 $\Delta m$  correspond à la somme des poids de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  exprimée en centièmes du poids du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  présent ( $\Delta m = 0$  pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100\%$ ). Les points numérotés correspondent aux prises pour les analyses figurant dans le Tableau 1.

Dans les spectres IR. des produits séchés dans le vide (1 Torr) resp. sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  et sur KOH (Fig. 3, courbes *b* et *c*), de faibles bandes apparaissent dans la région des vibrations  $\nu_{\text{CH}}$  (2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ ), ce qui prouve que les échantillons très actifs captent de petites quantités de matières organiques provenant de l'Apiezon M utilisé pour les rodages du dessiccateur. Ces matières organiques brûlées au cours de l'analyse centésimale augmentaient les quantités resp. d'eau et d'anhydride carbonique trouvées. Il a fallu corriger les résultats en tenant compte de la quantité de matière organique retenue; ils ne sont donc qu'approximatifs. Néanmoins ils montrent clairement que la teneur en eau est semblable dans les deux cas, celle en anhydride carbonique étant nettement plus basse dans le cas de dessiccation sur KOH (ce qui est confirmé par la comparaison des intensités des bandes  $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$  dans les spectres IR.).

Dans le Tableau, l'analyse du produit chauffé à  $220^\circ\text{C}$  (avec une vitesse d'échauffement de  $4^\circ/\text{min}$ ; produit intermédiaire, voir paragraphes de TG., ATD. et spectres infrarouges) est aussi donnée, de même que l'analyse de l'hydroxyde de fer(III)

Tableau 1. Analyses du carbonate basique de fer(III) et de ses produits de décomposition

Echantillon, traitement	No <sup>b)</sup>	$\Delta m$ <sup>c)</sup>	Teneur [%]				Rapports molaires pour 1 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	$\Sigma$	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Produit initial <sup>a)</sup>	–	75–100	50–57	16–13	34–30	–	1,16–0,83	6–4,7
1 h } air, temp. 20–22°C	1	69,5	59	11	30	100	0,68	4,5
4 h } humidité relative	2	58,7	63	8,6	29	100,6	0,50	4,1
254 h } de 75%	3	42,8	70	2,5	27	99,5	0,13	3,4
4 h courant CO <sub>2</sub> , t = 20°C	–	61,3	62	12	27	101	0,70	3,9
280 h P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } 1 Torr	4	35,1	74	12	16	102	0,59	1,9
280 h KOH } t = 20–22°C	5	25,0	80	4	17	101	0,18	1,9
220°C	–	9,9	91	4	5,5	100,5	0,16	0,52
hydroxyde de fer(III)	–	28,2	78	2	20	100	0,09	2,3

a) certains échantillons peuvent contenir de petites quantités d'ion ammonium

b) points numérotés de la Fig. 3

c)  $\Delta m$  correspond à la somme des poids de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> exprimée en centièmes du poids du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présent ( $\Delta m = 0$  pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100%)

préparé par précipitation d'une solution de nitrate de fer(III) par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium jusqu'à pH 7, et séché par lyophilisation.

Les résultats des analyses montrent qu'en aucun cas des produits stoechiométriques définis se forment.

3.2. *Thermogravimétrie (TG)*. L'instabilité des produits initiaux à la température ambiante se manifeste par le fait que les courbes de TG. des divers échantillons ne sont pas superposables si on les rapporte au poids initial. Si, par contre, on rapporte la perte de poids au poids du résidu final (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100%), on obtient des courbes plus semblables entre elles (Fig. 4).

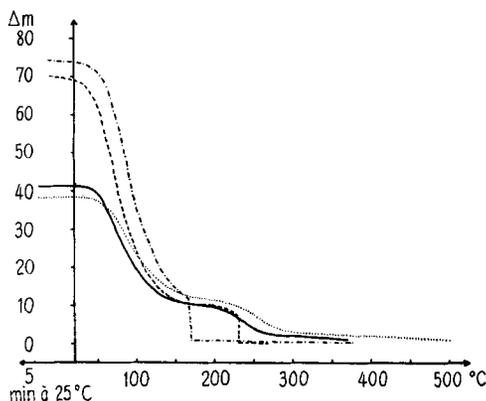


Fig. 4. Courbes thermogravimétriques du carbonate basique de fer(III)

Courbes 1098 (---, pesée 36,70 mg) et 1099 (-·-·-, 37,00 mg): échantillon frais. Courbes 1246 (·····, 27,38 mg) et 1247 (—, 56,34 mg): un autre échantillon après 1 jour au-dessus du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Vitesses d'échauffement: 1098 – 10°C/min, 1099 et 1246 – 4°C/min, 1247 – 2°C/min. ( $\Delta m$ : voir légende de la Fig. 3)

La courbe 1247 d'un échantillon séché 24 h sur du  $P_2O_5$  a été enregistrée à une vitesse d'élevation de température de  $2^\circ/\text{min}$ . La courbe 1246 du même échantillon, enregistrée à une vitesse de  $4^\circ/\text{min}$  est légèrement différente, ce qui semble montrer que pendant la décomposition thermique l'équilibre n'est pas atteint immédiatement. Par contre les courbes 1098 ( $10^\circ/\text{min}$ ) et 1099 ( $4^\circ/\text{min}$ ) obtenues avec un autre échantillon, fraîchement préparé, présentent des discontinuités révélant de brusques décompositions. Ces décompositions sont en rapport avec la composition initiale du produit, et la température à laquelle se produit cette décomposition dépend de la vitesse de l'échauffement. Il est intéressant de constater que la brusque perte de poids correspond à la formation de  $Fe_2O_3$ . Dans le cas des courbes 1098 et 1099, une perte de poids observée déjà avant le début de l'échauffement confirme la décomposition du produit initial à température ambiante.

La comparaison des quatre courbes de la Fig. 4, révèle la formation d'un produit intermédiaire dans l'intervalle  $170\text{--}210^\circ$  environ (voir partie ATD. et spectres infra-rouges).

L'étude des produits gazeux dégagés au cours de l'analyse thermogravimétrique a été faite par la chromatographie en phase gazeuse. La Fig. 5 montre que l'anhydride carbonique est éliminé en deux étapes nettement distinctes, correspondant aux deux maximums des courbes thermogravimétriques différentielles (TGD.), tandis que la courbe de l'élimination de l'eau est bien moins univoque. Les courbes « $H_2O$ » et « $CO_2$ » de la Fig. 5 relient les points qui indiquent la hauteur des pics chromatographiques obtenus avec des prises successives prélevées au cours de la chauffe, mais ces courbes ne permettent pas d'interprétation quantitative. Le rapport des surfaces des deux sommets des courbes de l'élimination de l'anhydride carbonique dépend de la composition initiale du produit.

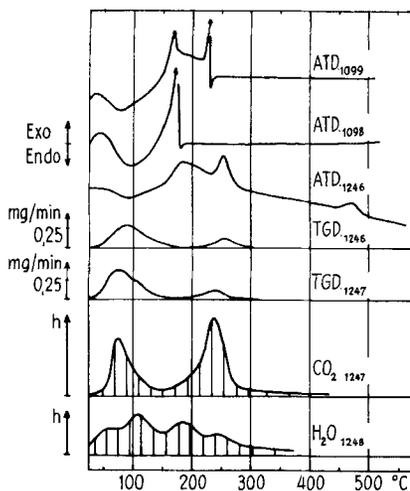


Fig. 5. Courbes d'ATD. du carbonate basique de fer (III), et courbes d'élimination de l'eau ( $H_2O$ ) et de l'anhydride carbonique ( $CO_2$ ) au cours de la décomposition thermique ainsi que les courbes de la TGD. à titre de comparaison

Le numérotage des courbes correspond à celui de la Fig. 4 ( $h$  – hauteur des pics chromatographiques des différentes prises)

3.3. *Analyse thermique différentielle (ATD).* Les courbes d'analyse thermique différentielle de la Fig. 5 ont été prises en même temps que les courbes de TG. de la Fig. 4 et portent les mêmes numéros pour des vitesses d'échauffement identiques.

La courbe 1246 présente dès le début de la chauffe un effet endothermique. Le maximum vers 90° correspond au premier maximum du départ du CO<sub>2</sub>. Il est suivi de deux effets exothermiques (maximums vers 180 et 250°C env.), le deuxième correspondant au deuxième maximum de la courbe de thermogravimétrie différentielle (TGD.) et au deuxième maximum du départ du CO<sub>2</sub>. Entre 400 et 500°C, suivant l'échantillon, un troisième effet exothermique se manifeste, qui correspond à la formation de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (voir radiocristallographie).

Dans le cas des courbes 1098 et 1099, c'est-à-dire dans le cas où une brusque décomposition a été observée dans les courbes de TG., un effet exothermique se manifeste dès le début de la chauffe, effet qui est suivi à son tour d'un effet endothermique analogue à celui de la courbe 1246. Suivant la vitesse d'échauffement, la brusque décomposition a lieu respectivement au cours du premier (courbe 1098, vitesse 10°/min) et du deuxième pic exothermique (courbe 1099, vitesse 4°/min). Il est intéressant de constater que dès la brusque décomposition aucun effet thermique n'a été observé jusqu'à 1000°C. Cela confirme les résultats de la TG. et indique que la formation de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a lieu au cours de la brusque décomposition déjà.

3.4. *Spectres infrarouges et attributions des bandes.* Afin de pouvoir distinguer les bandes d'absorption concernant les vibrations des atomes d'hydrogène, nous avons effectué l'échange de H<sub>2</sub>O par D<sub>2</sub>O directement dans la pastille de KBr [7]. Le spectre du carbonate basique de fer(III) dans une pastille de KBr et le spectre de la même pastille après 6 jours dans une atmosphère d'une humidité relative de 75% de vapeur d'eau lourde sont représentés dans la Fig. 6. La bande large et intense avec un maximum d'absorption vers 3400 cm<sup>-1</sup> dans la région des vibrations  $\nu_{OH}$  est partiellement remplacée par une bande large et intense avec un maximum vers 2520 cm<sup>-1</sup> dans la région des vibrations  $\nu_{OD}$  (rapport 1,35). Dans la région des vibrations de déformations des molécules d'eau, la bande  $\delta_{H_2O}$  vers 1620 cm<sup>-1</sup> est remplacée par une bande  $\delta_{D_2O}$  vers 1203 cm<sup>-1</sup> (rapport 1,35). Il est difficile de juger si dans la région  $\delta_{H_2O}$  (1620 cm<sup>-1</sup>) la bande a totalement disparu après l'échange avec D<sub>2</sub>O, car dans cette région la bande avec un maximum vers 1500 cm<sup>-1</sup> se manifeste encore. Il semble toutefois que cette bande ne serait que très peu intense. Cela veut dire qu'à part les molécules d'eau, le produit contient aussi des groupes OH, car une bande assez intense dans la région  $\nu_{OH}$  persiste après l'échange avec l'eau lourde. Le séjour dans une atmosphère à vapeur de D<sub>2</sub>O prolongé à 2 mois ne fait plus diminuer l'intensité de la bande  $\nu_{OH}$ . De toute façon la présence de groupes OH à côté de molécules d'eau paraît fort probable. Le profil de la bande asymétrique  $\nu_{OH}$  semble le confirmer. Si en effet, comme GLEMSER [8] l'avait proposé dans le cas de l'hydroxyde de fer(III) amorphe, l'épaulement de la bande  $\nu_{OH}$  vers les fréquences plus basses correspond à la présence de groupes OH liés par des liaisons hydrogène de différentes longueurs, on pourrait s'attendre à des liaisons hydrogène d'une longueur de 2,6 à 2,8 Å environ [9].

Dans la région des vibrations de déformation des groupes OH...O entre 600 et 1200 cm<sup>-1</sup> aucune bande nette attribuable à une vibration  $\delta_{OH}$  ne se manifeste. Par contre l'augmentation considérable de la transmission dans la région comprise entre

700 et  $1200\text{ cm}^{-1}$  après l'échange avec l'eau lourde, accompagnée de l'abaissement de la transmission dans la région comprise entre  $550$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  env. indique un remplacement de groupes OH par des groupes OD. On est tenté de conclure que ce déplacement correspond à l'échange des groupes OH du carbonate basique par des groupes OD, conclusion qui semble être confirmée par l'observation analogue faite

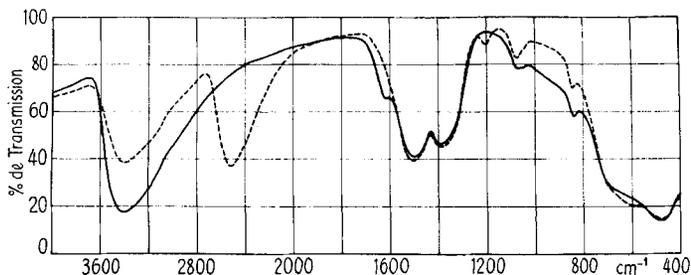


Fig. 6. Spectre IR. du carbonate basique de fer (III) dans une pastille de KBr (—) et spectre de la même pastille après 6 jours de séjour dans une atmosphère à humidité relative de 75% env. de vapeur d'eau lourde et dessiccation de 24 h dans le vide sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  (---)

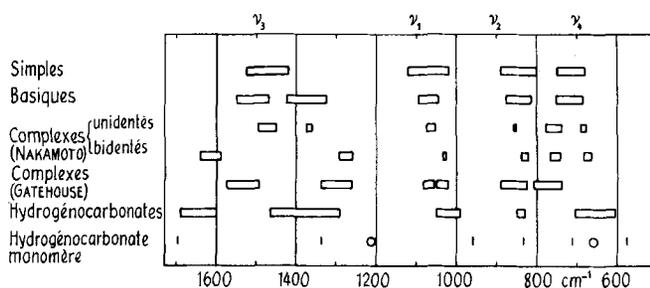
par EVANS & WHATELEY [10] dans le cas de la chimisorption des groupes OH et OD sur l'oxyde de magnésium. Mais ce raisonnement ne peut pas être fait sans réserves. En effet, même si les 3 vibrations fondamentales de la molécule de l'eau se placent au dessus de la région en question, des bandes de l'eau liée peuvent y être observées. A l'état liquide ou à l'état solide, les molécules de l'eau ne pouvant tourner librement, des bandes de rotation gênée  $\nu_r$  sont observées [11] entre  $440$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  pour l'eau liquide et à  $600\text{ cm}^{-1}$  env. pour la glace. Dans les hydrates, ces vibrations (oscillations de libration) sont aussi observées ( $300$ – $600\text{ cm}^{-1}$  [12]), mais la région d'absorption peut aller jusque vers  $700\text{ cm}^{-1}$  env. [13]. De plus l'eau de coordination peut se manifester par des vibrations  $\nu_{\text{Me-O}}$ ,  $\nu_w$  et  $\nu_r$  dans la région comprise entre  $300$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  env. avec une extension possible jusque vers  $1012\text{ cm}^{-1}$  [12]. Ces bandes sont en général larges. Si les molécules d'eau ne sont pas liées de façon uniforme, une absorption continue peut en résulter. L'effet de la deutériation pourrait donc aussi s'expliquer par le remplacement de molécules d'eau par des molécules d'eau lourde, qui de toute façon a lieu.

Dans la région des vibrations  $\nu_{\text{Fe-O}}$ , une bande très large avec un maximum d'absorption vers  $480\text{ cm}^{-1}$  indique qu'une grande partie des atomes de fer seraient liés par des atomes d'oxygène en coordination octaédrique [14]. La présence d'une partie des atomes de fer en coordination tétraédrique est aussi possible, étant donné l'épaulement vers  $680\text{ cm}^{-1}$  env., mais l'interprétation des bandes dans la région des vibrations entre les atomes de métal et d'oxygène n'est pas toujours univoque [14].

Nous renoncerons à entrer dans des considérations sur l'attribution de différentes bandes dans la région des vibrations des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  à des vibrations fondamentales de certaines classes, car les attributions de ces vibrations utilisées par différents auteurs [15] n'ont pas pour notre cas une valeur pratique. Nous allons considérer les vibrations du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  comme des vibrations fondamentales de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  de symétrie  $D_{3h}$ , en tenant compte du fait que l'abaissement de la symétrie entraîne des dédoublements des bandes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  et l'apparition de la bande  $\nu_1$  dans les spectres

infrarouges. Nous noterons par  $\nu_3$  et  $\nu'_3$  et par  $\nu_4$  et  $\nu'_4$  les deux composantes des bandes dédoublées. Les vibrations des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  dans différents types de composés possédant des régions d'absorption caractéristiques, nous avons résumé les données de la littérature dans le Tab. 2 en tentant d'attribuer les bandes observées à un type déterminé de liaison du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$ . Pour les positions des bandes d'absorption des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  dans les complexes avec le carbonate, les données de deux auteurs sont indiquées: suivant NAKAMOTO [12] on peut distinguer les groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  fonctionnant comme ligands resp. uni- et bidentés, par la grandeur du dédoublement de la vibration  $\nu_3$ , mais suivant GATEHOUSE, LIVINGSTONE & NYHOLM [16] ces deux types de liaison n'ont pas des domaines d'absorption aussi nettement différents.

Tableau 2. Domaines d'absorption caractéristiques du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  dans différents types de composés (simples [16] [23], basiques [16] [19] [20], complexes-NAKAMOTO [12], complexes-GATEHOUSE [16], hydrogénocarbonates [21], hydrogénocarbonate monomère; O: vibrations comprenant l'atome d'hydrogène [22])



Dans le spectre IR. du carbonate basique de fer(III) nous pouvons bien distinguer les deux composantes de la bande  $\nu_3$  vers 1500 et 1390  $\text{cm}^{-1}$ , de même que la bande  $\nu_2$  vers 840  $\text{cm}^{-1}$ . La bande  $\nu_4$  (ou ces deux composantes) qui serait attendue vers 700  $\text{cm}^{-1}$  se trouverait dans la région d'absorption large entre 400 et 800  $\text{cm}^{-1}$  env. Dans la région de la vibration  $\nu_1$  on trouve deux bandes, l'une vers 1080  $\text{cm}^{-1}$  et une seconde, plus faible, vers 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Après deutériation partielle l'intensité de la bande 1080  $\text{cm}^{-1}$  augmente, celle de la bande 1050  $\text{cm}^{-1}$  diminue. Par contre dans le spectre du produit séché dans le vide sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou sur KOH, l'intensité de la bande 1080  $\text{cm}^{-1}$  diminue, celle de la bande 1050  $\text{cm}^{-1}$  augmente. Cela reflète des changements dans la liaison du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$ , que nous ne sommes toutefois pas encore en mesure d'interpréter avec certitude.

Les positions des bandes du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le spectre IR. du carbonate basique de fer(III) ( $\nu_1 = 1080$  et  $1050$ ;  $\nu_2 = 840$ ;  $\nu_3 = 1500$ ;  $\nu'_3 = 1390$   $\text{cm}^{-1}$ ) se trouvent bien dans la région des carbonates basiques, et la comparaison avec les positions des bandes d'absorption du carbonate basique de zinc ( $\nu_1 = 1050$ ;  $\nu_2 = 838$ ;  $\nu_3 = 1512$ ;  $\nu'_3 = 1387$ ;  $\nu_4 = 740$ ;  $\nu'_4 = 710$   $\text{cm}^{-1}$ ; spectre de l'hydrozinkite pris dans notre laboratoire) permet de supposer, que la liaison du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le carbonate basique de fer(III) serait semblable. Il s'agit donc très probablement d'un groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  de symétrie  $C_s$  [17], dont deux atomes d'oxygène seraient liés chacun à un atome de fer différent. La largeur des bandes témoigne d'une phase désordonnée [14].

La position des bandes dans le spectre IR. du carbonate basique de fer(III) témoigne en faveur de la liaison du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  par deux atomes d'oxygène à deux

atomes de fer, mais suivant le domaine spectral où ces bandes se trouvent elles pourraient s'expliquer aussi par la liaison d'un groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  par un seul atome d'oxygène à un seul atome de fer. Dans ce cas, l'une des deux charges négatives du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  devrait être compensée par une charge positive soit d'un autre atome de fer (ce qui ramène le problème au problème discuté plus haut), soit d'un autre cation, soit encore d'un ion hydrogène (ce qui ferait intervenir la présence d'hydrogénocarbonate). Ici il semble qu'il s'agisse des deux premières possibilités à la fois, car dans certains échantillons nous avons pu observer dans les spectres IR. (et prouver par voie chimique), la présence de certaines quantités d'ion ammonium (bande vers  $1400\text{ cm}^{-1}$  superposée à la bande  $1390\text{ cm}^{-1}$  du carbonate, mais bien discernable). On peut trouver une confirmation de cette interprétation dans l'asymétrie des bandes attribuées aux vibrations  $\nu_3$  de même que dans la présence de deux bandes dans la région de la vibration  $\nu_1$ . Nous pensons donc avoir à faire à des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  liés surtout en forme de groupes  $\begin{matrix} \text{Fe}-\text{O} \\ | \\ \text{Fe}-\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{matrix}$ , une partie pouvant être liée sous forme de groupes  $\text{Fe}-\text{O}-\text{CO}_2$ . La liaison du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  par deux atomes d'oxygène à un seul atome de fer ( $\begin{matrix} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{Fe} \quad \text{C}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{matrix}$ ) ainsi que la présence de groupes hydrogénocarbonate semblent très peu probable.

Les spectres IR. ont pu confirmer la formation d'un produit intermédiaire au cours de la chauffe du carbonate basique de fer(III), comme les courbes de TG. et de ATD. ainsi que les courbes de l'élimination de l'anhydride carbonique l'ont suggérée. Afin de simuler le procédé thermogravimétrique, les échantillons ont été chauffés dans un four avec une vitesse d'échauffement de  $4^\circ/\text{min}$  environ. Afin de mieux pouvoir déceler les bandes des vibrations des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  dans la région de  $1600\text{ cm}^{-1}$  et dans la région comprise entre  $800$  et  $1150\text{ cm}^{-1}$ , nous avons procédé à une deutériation partielle directement dans la pastille de KBr [7] (10 jours, 75% env. d'humidité relative en vapeur d'eau lourde) et éliminé ensuite une partie de l'eau lourde adsorbée

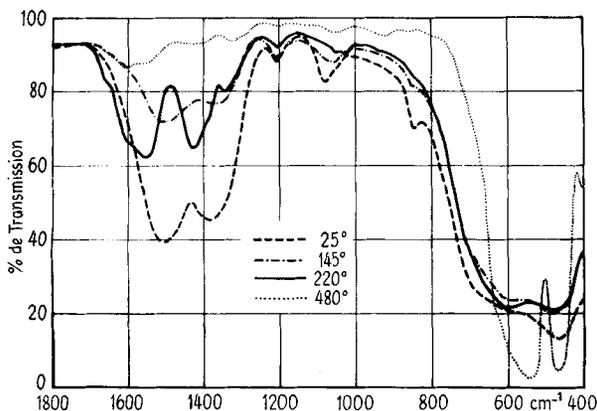


Fig. 7. Spectres IR. du carbonate basique de fer(III) non chauffé et chauffé progressivement, après deutériation

(pastilles de KBr placées 10 jours dans une atmosphère à humidité relative de 75% env. en vapeur d'eau lourde et 1 jours dans le vide sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La bande à proximité de  $1200\text{ cm}^{-1}$  est la bande  $\delta_{\text{D}_2\text{O}}$ )

en plaçant la pastille dans le vide sur du  $P_2O_5$  (1 jour). La Fig. 7 montre les spectres IR. dans la région comprise entre 400 et  $1800\text{ cm}^{-1}$  des pastilles, traitées de la manière décrite, de produits de la chauffe du carbonate basique de fer(III) à des températures de 145, 220 et  $480^\circ\text{C}$ , de même que le spectre du produit de départ. (L'intensité des bandes dans la région des vibrations  $\nu_{OH}$  (et  $\nu_{OD}$ ) diminue avec l'augmentation de la température de la chauffe.) Dans la région des vibrations  $\nu_{Fe-O}$  les bandes ne sont que peu modifiées, sauf dans le cas du produit chauffé à  $480^\circ\text{C}$ , où la formation de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a lieu et les bandes typiques apparaissent. Par contre dans la région des vibrations des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$ , des changements en position, nombre et intensité des bandes ont pu être observés.

Dans le produit chauffé à  $145^\circ\text{C}$  les intensités des bandes  $\nu_3$  et  $\nu'_3$  ont nettement diminué par rapport au produit de départ, sans que leurs positions aient changé considérablement. Il en est de même pour les bandes  $\nu_2$  et  $\nu_1$ . Par contre dans le spectre du produit chauffé à  $220^\circ\text{C}$  (spectre presque identique à celui du produit chauffé à  $190^\circ\text{C}$ ) les bandes dans la région des vibrations  $\nu_3$  se trouvent nettement déplacées. On observe dans cette région deux bandes d'intensité moyenne ( $1430$  et  $1555\text{ cm}^{-1}$ ), une faible ( $1345\text{ cm}^{-1}$ ) et trois épaulements ( $1380$ ,  $1610$  et  $1660\text{ cm}^{-1}$ ). La bande  $1430\text{ cm}^{-1}$  se trouve dans la région de la vibration  $\nu_3$  d'un groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  régulier, tandis que les deux bandes  $1345$  et  $1555\text{ cm}^{-1}$  seraient explicables (de même que les épaulements) par des groupes déformés. Mais dans ce cas, les bandes vers  $1345$  et  $1555\text{ cm}^{-1}$  devraient avoir une intensité comparable. Les intensités des bandes  $1430$  et  $1555\text{ cm}^{-1}$  étant comparables, nous avons attribué ces bandes aux mêmes groupes  $\text{CO}_3^{2-}$ , puis la bande vers  $1345\text{ cm}^{-1}$  et les épaulements vers  $1380$ ,  $1610$  et  $1660\text{ cm}^{-1}$  à des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  liés de façon différente. Dans la région de la vibration  $\nu_1$  on trouve deux bandes faibles vers  $1050$  et  $1030\text{ cm}^{-1}$ . De plus une bande très peu intense vers  $930\text{ cm}^{-1}$  est observée.

Dans le produit chauffé à  $220^\circ\text{C}$  nous avons donc à faire à trois types de groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  liés de façon différente. La majeure part de ces groupes se manifeste par la paire de bandes  $1430$  et  $1555\text{ cm}^{-1}$  et une autre moins importante, par la paire  $1345$  et  $1610\text{ cm}^{-1}$ , part qui est néanmoins supérieure à celle se manifestant par les épaulements vers  $1380$  et  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Cela ressort de la comparaison des intensités obtenues après décomposition graphique des bandes dans la région des vibrations  $\nu_3$ .

Nous pouvons interpréter ces changements dans les spectres IR. de la manière suivante: dans le carbonate basique de fer(III) les groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  sont liés pour la plupart par deux atomes d'oxygène à deux atomes de fer, le troisième atome d'oxygène pouvant former une liaison hydrogène avec des molécules d'eau ou des groupes OH. Une partie des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  peut être liée aussi par un seul atome d'oxygène à un seul atome de fer. Dans le produit chauffé à  $145^\circ\text{C}$  (donc après le pic endothermique sur les courbes d'ATD.) une partie de l'anhydride carbonique est éliminée, sans que le mode de liaison des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  restants ait changé considérablement. Par contre dans le produit chauffé à  $220^\circ\text{C}$  (après le premier pic exothermique) la liaison des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  se trouve considérablement modifiée. Cela peut s'expliquer par une diminution, dans les groupes  $\begin{array}{c} \text{Fe}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Fe}-\text{O} \end{array}$ , de la distance entre l'atome de carbone et les atomes d'oxygène liés aux atomes de fer. En effet, si ces distances diminuent, le «caractère de double liaison» de ces liaisons augmente et les bandes correspondantes

(1390 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  dans le produit de départ) se déplacent envers des fréquences plus hautes (1430 et 1555  $\text{cm}^{-1}$  dans le produit chauffé à 220 °C). Toujours dans ce cas, le « caractère de double liaison » diminue pour le troisième oxygène, ce qui devrait entraîner le déplacement de la vibration  $\nu_1$  envers des fréquences plus basses. En effet dans le spectre IR. du produit chauffé à 220 °C, les vibrations  $\nu_1$  (1050 et 1030  $\text{cm}^{-1}$ ) se trouvent déplacées dans le sens attendu par rapport aux vibrations  $\nu_1$  du produit de départ (1080 et 1050  $\text{cm}^{-1}$ ). La même réflexion conduirait à postuler une augmentation de la distance FeO–CO<sub>2</sub> pour le cas du deuxième type de liaison possible. A part cela une partie des groupes CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans le produit chauffé à 220 °C se trouve liée par deux atomes d'oxygène à un seul atome de fer  $\left( \text{Fe} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}=\text{O} \right)$  ou comme hydrogéno-carbonate (Tab. 3).

Tableau 3. Bandes de vibrations des groupes CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans les spectres IR. du carbonate basique de fer(III) avant et après chauffe à 220 °C

Produit	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	Structure probable
initial	1080, 1050	840	1390, 1500	$\text{Fe}-\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}, \text{Fe}-\text{O}-\text{CO}_2$
chauffé			$\left. \begin{array}{l} 1430, 1555 \\ 1345, 1610 \\ 1380, 1660 \end{array} \right\}$	$\text{Fe}-\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}, (\text{Fe}-\text{O}-\text{CO}_2)$
à 220 °C	1050, 1030	(840)		$\text{Fe} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}, \text{Fe}-\text{O}-\text{CO}_2\text{H}$

Les bandes attribuables à des vibrations des groupes CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans le spectre IR. du produit chauffé à 300 °C (donc après le deuxième maximum de l'élimination de l'anhydride carbonique) ne sont que peu intenses et très mal développées, et on n'en peut tirer aucune conclusion quant au mode de la liaison de l'anhydride carbonique. Il en est de même pour le produit chauffé à 480 °C (Fig. 7), qui correspond au  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais qui retient toujours une certaine quantité de CO<sub>2</sub>. L'anhydride carbonique n'est donc pas encore éliminé complètement quand la formation de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a lieu, à moins que l'anhydride carbonique atmosphérique ne soit à nouveau chimisorbé par l'oxyde actif fin.

3.5. *Radiocristallographie.* Les spectres aux rayons X du carbonate basique de fer(III) obtenus avec les radiations K<sub>α</sub> du molybdène ne montrent qu'une phase très peu ordonnée. Les réflexions étant larges et peu nettes, il a fallu évaluer les films (obtenus à l'aide d'une chambre GUINIER-DE WOLFF) au moyen d'un densitomètre (DD 2 de KIPP & ZONEN). Seulement deux réflexions principales ont pu être observées (Fig. 8), l'une large avec un maximum correspondant à une valeur de  $d = 2,60 \text{ \AA}$  et composée de plusieurs réflexions formant un épaulement vers des valeurs de  $d$  plus grandes, et l'autre avec un maximum vers  $d = 1,51 \text{ \AA}$ . Ces deux réflexions correspondent aux réflexions les plus intenses de l'hydroxyde de fer(III) préparé par VAN DER GIESSEN (2,52 et 1,46  $\text{\AA}$ , les deux pouvant être composées de plusieurs réflexions [6]). Dans les spectres aux rayons X des produits chauffés, on observe une légère diminution des valeurs de  $d$ , mais ces changements sont dans les limites d'erreurs expérimentales.

Néanmoins les réflexions du produit de l'échauffement à 220°C sont moins larges, les maximums se plaçant vers 2,59 et 1,50 Å. Dans le produit chauffé à 400°C, des réflexions de l' $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commencent à apparaître et on les retrouve toutes bien développées dans le produit chauffé à 480°C. C'est alors que la réflexion large avec  $d = 2,60$  Å du produit de départ est dédoublée en réflexions 10.4 ( $d = 2,69$  Å) et 11.0 ( $d = 2,51$  Å) du  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la réflexion large de 1,51 Å en réflexions 21.4 ( $d = 1,48$  Å) et 30.0 ( $d = 1,45$  Å).

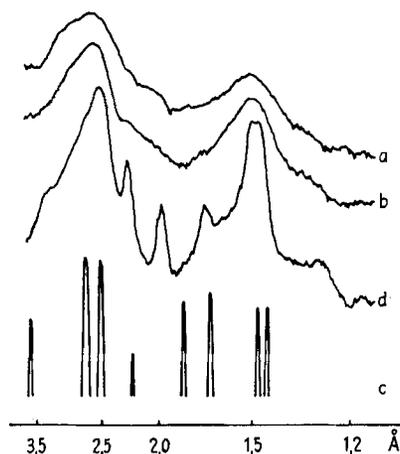


Fig. 8. Spectres aux rayons X (Mo  $K_{\alpha}$ , GUINIER-DE WOLFF, densitometer)

*a*: carbonate basique de fer(III), *b*: produit chauffé à 220°C, *c*: produit chauffé à 480°C ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, réflexions les plus intenses seulement), *d*: hydroxyde de fer(III) de VAN DER GIESSEN

**4. Discussion.** – Les résultats obtenus dans ce travail montrent que le carbonate basique de fer(III) amorphe étudié n'a pas une composition constante; on ne peut donc établir une formule chimique définie. À côté de l'eau moléculaire, une partie de l'eau est liée sous forme de groupes OH. La situation ressemble à celle que l'on rencontre dans le cas de l'hydroxyde de fer(III), qui suivant les résultats de GLEMSER [8] et les résultats récents de VAN DER GIESSEN [6] ne peut être écrit ni comme Fe(OH)<sub>3</sub> ni comme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· $x$  H<sub>2</sub>O mais qui doit être formulé comme FeOOH· $x$  H<sub>2</sub>O.

La teneur en anhydride carbonique dans un produit frais étant proche du rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1 avec une quantité d'eau variable, une ou plusieurs des formules suivantes peuvent être envisagées: Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>· $x$  H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·( $x + 1$ ) H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·( $x + 2$ ) H<sub>2</sub>O. Cette conclusion ne vaut que pour le produit fraîchement préparé, car celui-ci perd facilement une partie de l'anhydride carbonique selon les conditions de conservation: humidité, pression partielle de CO<sub>2</sub>, etc. Vu l'instabilité du carbonate basique de fer(III), nous avons à faire à une série de produits non-stoechiométriques, dans lesquels les groupes CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou OH<sup>-</sup> peuvent être remplacés partiellement par des atomes d'oxygène, cela soit par élimination d'anhydride carbonique soit par condensation de deux groupes OH avec formation d'eau.

Les spectres IR. montrent que la majeure partie des groupes CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est liée par deux atomes d'oxygène à deux atomes de fer. Par contre la décomposition thermique donne lieu à la formation d'un produit intermédiaire, dans lequel une partie des

groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  ou bien est liée par deux atomes d'oxygène à un seul atome de fer ou bien forme des groupes hydrogencarbonate. Il faut toutefois remarquer que l'interprétation des bandes d'absorption IR. est basée sur la comparaison de leurs position avec les positions des bandes IR. de composés cristallins définis typiques et il est possible que le problème de l'interprétation soit encore plus complexe. Dans de nombreux travaux concernant la chimisorption de l'anhydride carbonique sur les oxydes métalliques il n'y a pas unanimité dans les interprétations des structures formées à la surface, et des structures intermédiaires entre des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  uni- et bidentés par exemple sont envisagées [18]. Vu que le carbonate basique de fer(III) de même que ses produits de décomposition ne se présentent que comme phase très peu ordonnée et non-stoechiométrique, plusieurs types de liaison et des mélanges de plusieurs composés peuvent être envisagés.

Les positions des bandes d'absorption IR. correspondant aux vibrations  $\nu_3$  et  $\nu'_3$  dans le carbonate basique de fer(III) peuvent légèrement varier. On retrouve ces bandes aussi, à faible intensité, dans les spectres IR. des hydroxydes de fer(III) amorphes, qui contiennent presque toujours une certaine quantité d'anhydride carbonique. Ces bandes sont en général larges et mal développées et leur position peut varier selon la quantité d'eau adsorbée. On les retrouve encore dans les spectres IR. des oxydes-hydroxydes de fer(III) ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ -FeOOH) mal cristallisés et dans le spectre IR. de la rouille. Mais nous avons observé ces bandes également dans les spectres IR. des oxydes de fer actifs ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) préparés par décomposition thermique du  $\delta$ -FeOOH dans le vide. Vu que dans ce cas le produit de départ ne contient pas d'anhydride carbonique, une chimisorption de l'anhydride carbonique atmosphérique (probablement combinée avec une chimisorption de l'eau) par l'oxyde actif avec formation de groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  à la surface doit avoir lieu. Cette chimisorption expliquerait la présence d'anhydride carbonique dans les hydroxydes de fer(III). Afin de pouvoir mieux résoudre les problèmes posés, une étude de spectroscopie IR. utilisant la technique des «self-supporting disks» devra être entreprise.

Nous remercions M. H.G. WIEDEMANN de la maison METTLER S.A., Greifensee ZH, d'avoir exécuté les mesures thermogravimétriques, les analyses thermiques différentielles et les chromatographies en phase gazeuse, et d'avoir mis à notre disposition l'appareil pour les analyses élémentaires. Nous remercions de même Mlle E. ETTINGER qui a exécuté les prises au microscope électronique, et le Dr A. A. VAN DER GIESSEN qui nous a fourni les échantillons d'hydroxyde de fer(III). Notre gratitude va à la COMMISSION FÉDÉRALE POUR L'ENCOURAGEMENT DES RECHERCHES SCIENTIFIQUES et au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE pour le soutien financier dont nous avons bénéficié.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. FEITKNECHT & W. MICHAELIS, *Helv.* **45**, 212 (1962).
- [2] Résultats non publiés.
- [3] «GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie», Eisen, Teil B, Verlag Chemie, Berlin 1932; «ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie» IV. 3., zweiter Teil B, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1935.
- [4] O. E. ZVYAGINTSEV & YU. C. LOPATTO, *Ž. neorg. Chim.* **7**, 1272 (1962).
- [5] V. DVOŘÁK & W. FEITKNECHT, *Helv.* **52**, 515, 522 (1969).
- [6] A. A. VAN DER GIESSEN, *J. inorg. nucl. Chemistry* **28**, 2155 (1966); Thèse, Eindhoven 1968.
- [7] J. H. VAN DER MAAS & A. TOLK, *Spectrochim. Acta* **18**, 235 (1962).
- [8] O. GLEMSER & G. RIECK, *Z. anorg. allg. Chem.* **297**, 175 (1958).

- [9] O. GLEMSE, *Angew. Chem.* **73**, 785 (1961); E. SCHWARZMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **317**, 176 (1962).
- [10] J. V. EVANS & T. L. WHATELEY, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 2769 (1967).
- [11] J. LECOMTE, «Spectroscopie dans l'infrarouge» dans «Handbuch der Physik», Band XXVI, Licht und Materie II, Springer Verlag, Berlin 1958.
- [12] K. NAKAMOTO, «Infrared spectra of inorganic and coordination compounds», J. Wiley, New York 1963.
- [13] J. VAN DER ELSKEN & D. W. ROBENSEN, *Spectrochim. Acta* **17**, 1249 (1961).
- [14] P. TARTE, *Silicates Inds.* **1963**, 345; *Spectrochim. Acta* **18**, 467 (1962).
- [15] H. ELLIOTT & B. J. HATHAWAY, *Spectrochim. Acta* **21**, 1047 (1965).
- [16] B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE & R. S. NYHOLM, *J. chem. Soc.* **1958**, 3137.
- [17] S. GHOSE, *Acta cryst.* **17**, 1051 (1964).
- [18] L. H. LITTLE, «Infrared spectra of adsorbed species», Academic Press, London & New York 1966.
- [19] P. TARTE, *Proc. 4th Intern. Meeting Mol. Spectry.*, Bologna 1959, **3**, 1041 (publ. 1962) [*Chem. Abstr.* **59**, 4681g].
- [20] J. A. GOLDSMITH & S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta* **22**, 1069 (1966).
- [21] A. NOVAK, P. SAUMAGNE & L. D. C. BOK, *J. Chim. physique* **60**, 1385 (1963).
- [22] D. L. BERNITT, K. O. HARTMAN & I. C. HISATSUNE, *J. chem. Physics* **42**, 3553 (1965).
- [23] S. D. ROSS & J. A. GOLDSMITH, *Spectrochim. Acta* **20**, 781 (1964).

## 56. Sur les carbonates basiques de fer(III):

### II. Préparation, radiocristallographie et spectres IR. du



par V. Dvořák et W. Feitknecht

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern  
et Institut de Chimie analytique de l'Université Charles, Prague

(20 XII 68)

*Summary.* The obtention of the crystalline basic carbonate of iron(III) and ammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , is described and its formula is established by chemical analysis and infrared spectroscopy. The powder X-ray diagram could be indexed tetragonally leading to a body centred elementary cell with  $a = 12,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$  and  $c = 6,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

The infrared spectra show that in the  $\text{CO}_3^{2-}$  groups either one oxygen atom is linked to one iron atom or, rather, two oxygen atoms are linked to two iron atoms. The symmetry of the  $\text{NH}_4^+$  groups is lower than  $C_{3v}$ . The OH-groups are linked by hydrogen bonds of 2,75 Å. Two sorts of OH-groups can be distinguished, with a radius of approximately 1,34 Å and 1,48 Å, respectively. The iron atoms are octahedrally coordinated by oxygen atoms, but either the octahedra are deformed or the iron atoms are in part coordinated tetrahedrally.

**1. Introduction.** – Dans le premier mémoire de cette série [1], nous avons indiqué qu'en ajoutant un sel du fer(III) en solution (ou à l'état solide) à une solution saturée d'hydrogénocarbonate d'ammonium, on obtient jusqu'à une certaine quantité de sel de fer ajouté, une solution limpide de couleur orange (neutralisation à 1% suivant l'équation (b) [1]) à rouge plus ou moins foncé (neutralisation à 10% env.) suivant la concentration totale de fer. Au repos, ces solutions limpides laissent déposer après quelques heures un produit cristallin jaune très clair.