

- [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.

Dans les dépôts qui se forment jusqu'à env. 10% de neutralisation nous avons pu, à l'aide de la microscopie électronique, de la radiocristallographie et de la spectroscopie IR, distinguer deux corps cristallins définis. Les dosages et les spectres IR, conduisent aux formules  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pour le composé qui se forme jusqu'à 1% env. de neutralisation et  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pour le composé qui se forme entre 5 et 10% environ de neutralisation. Entre 1 et 5% un mélange des deux composés se forme, et au-dessus d'env. 10% le corps  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  commence à être souillé de produits amorphes provenant d'une hydrolyse. Si on remplace l'hydrogencarbonate d'ammonium par le carbonate, les choses se passent de manière analogue, sauf que les impuretés amorphes ne se forment pas jusqu'à 20% env. de neutralisation (plus grande solubilité du  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  par rapport au  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  et par conséquent une plus grande concentration de l'ion carbonate empêchant l'hydrolyse). Le premier corps sera décrit dans ce mémoire, le second, dans le prochain travail de cette série.

**2. Partie expérimentale.** – 2.1. *Dosages.* – *Fer:* après réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  au moyen d'argent en milieu de HCl conc.-eau 1 : 1, par titrage potentiométrique du  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dans une atmosphère inerte.

*Ammoniac:* par distillation et titrage potentiométrique dans le distillat.

*Anhydride carbonique:* par décomposition de la prise par l'acide sulfurique dilué et absorption du  $\text{CO}_2$  dans une solution de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  dont l'excédent est dosé par titrage potentiométrique. L'opération est effectuée dans une atmosphère inerte et les résultats sont calculés compte tenu d'un essai à blanc.

*Eau:* calculée par différence à 100% (pas de dosage direct, faute de méthode suffisamment précise utilisable dans le cas en question).

Les titrages potentiométriques ont été fait avec l'appareil E 280 A Metrohm AG (Herisau). Electrodes indicatrices: verre et Pt; électrode de référence: calomel.

2.2. *Radiocristallographie.* Les diagrammes aux rayons X ont été obtenus à l'aide d'une chambre GUINIER-DE WOLFF à monochromateur focalisant avec les radiations  $K_\alpha$  du fer. Etalon interne: KCl.

2.3. *Spectres infrarouges:* enregistrés sur l'appareil Beckman IR 9 (région 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) avec des pastilles de KBr ou des suspensions dans le «nujol».

2.4. *Microscopie électronique:* réalisée au moyen de l'Elmiscop Siemens.

2.5. *Préparation.* A une solution de 20 g de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  p.a. dans 100 ml de l'eau distillée, on ajoute une solution de 0,3 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dans 2 ml env. de  $\text{H}_2\text{O}$  en agitant énergiquement. Le précipité formé se dissout facilement, du  $\text{CO}_2$  se dégage et on obtient une solution orange clair. La solution est conservée dans un flacon fermé (indispensable, car en flacon ouvert, il y a décomposition partielle de l'hydrogencarbonate et une hydrolyse peut avoir lieu). Après quelques heures à la température ambiante la solution se trouble et un précipité se forme. Il est recommandé de remuer la solution de temps en temps, car autrement le précipité reste en grande partie «collé» aux parois du flacon et il est difficile de le récupérer. Après 2 jours env. (selon la température; plus elle est basse, plus la formation du précipité est lente), un dépôt jaune verdâtre s'est séparé d'une solution incolore qui ne contient plus que très peu de  $\text{Fe}^{3+}$ . Le précipité est centrifugé et lavé au glycérol. Comme la viscosité du glycérol ne permet pas une filtration suffisamment rapide, on suspend le précipité dans le glycérol et le sépare ensuite par centrifugation durant env. dix minutes. Il est indispensable de bien remuer le précipité avec le glycérol pendant un temps suffisant pour que l'excès de l'hydrogencarbonate puisse se dissoudre, car sa solubilité dans le glycérol n'est pas très grande et la viscosité du milieu ralentit la dissolution. Normalement 5–6 lavages de 20 minutes env. ont été suffisants. Le glycérol est ensuite éliminé par au moins 5 lavages à l'éthanol. Le produit est séché dans le vide et conservé à l'abri de l'humidité (Fig. 1 et 2).

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Calc. Fe 31,57	$\text{CO}_2$ 24,88	$\text{NH}_3$ 9,63	$\text{H}_2\text{O}$ 20,37%
	Tr. ,, 31,52	,, 24,64	,, 9,46	,, 20,84%

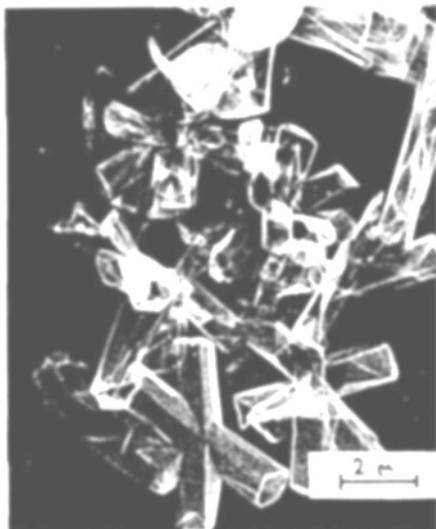

 Fig. 1.  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5000  $\times$ )

 Fig. 2.  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (10000  $\times$ )

**3. Résultats et discussion.** – 3.1. *Radiocristallographie.* Les raies du spectre de diffraction des rayons X (Tab. 1) peuvent être indexées dans le système quadratique avec une maille aux paramètres suivants:  $a = 12,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Les conditions limitant les réflexions possibles conduisent à une maille centrée. La densité 2,24 (mesurée au pycnomètre dans la décaline à 20 °C) correspond à la présence de quatre motifs  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  par maille élémentaire; densité calculée = 2,45. Avec quatre  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2$  (donc 8 fois  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) par maille le

 Tableau 1. *Spectre de diffraction des rayons X (Fe  $K_\alpha$ ) de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$* 

Intens.	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$		Indices <i>h k l</i>	Intens.	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$		Indices <i>h k l</i>
	observé	calculé			observé	calculé	
8	259,5	258,9	2 0 0	1	2248	2250	2 1 3
10	279,3	278,8	1 0 1	6	2324	2330	6 0 0
1	519,9	517,8	2 2 0	< 1	2509	2509	3 0 3
5	539,2	537,7	2 1 1	2	2582	2589	6 2 0
8	796,5	796,6	3 0 1	4	2862	2868	5 4 1
8	856,5	856,4	0 0 2	5	2921	2927	4 4 2
4	1036,2	1035,5	4 0 0	6	3019	3027	4 1 3
3	1056,7	1055,5	3 2 1	< 1	3116	3126	6 3 1
2	1115,4	1115,3	2 0 2	3	3175	3186	6 0 2
4	1293,9	1294,4	4 2 0	2	3366	3365	6 4 0
8	1315,7	1314,3	4 1 1	2	3426	3426	0 0 4
3	1371,9	1374,2	2 2 2	1	3533	3545	503, 433
5	1831	1832	501, 431	3	4133	4142	8 0 0
4	1892	1892	4 0 2	3	4216	4222	6 4 2
1	1990	1992	1 0 3	5	4408	{ 4401	8 2 0
1	2068	2071	4 4 0			{ 4421	741, 811
8	2148	2151	4 2 2	3	4579	4580	5 4 3
				1	4712	4720	4 2 4

calcul donne une densité de 2,32 qui est en meilleur accord avec la valeur mesurée. Par contre les spectres IR. témoignent de la présence d'une certaine quantité d'eau dans le réseau cristallin, ce qui ressort aussi des dosages. Nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer la différence des densités resp. calculée et trouvée.

3.2. *Spectres infrarouges.* D'après les dosages, outre le  $\text{Fe}^{3+}$ , le composé décrit contient du  $\text{CO}_2$ , du  $\text{NH}_3$  et de l'eau. La structure détaillée n'étant pas connue, il n'a pas été possible d'attribuer les bandes d'absorption IR. sur la base de la structure du cristal, mais les spectres IR. ont pu donner des renseignements intéressants sur le mode de liaison de ces composants.

Comme la préparation du composé deutérié à partir de produits de départ deutériés aurait été coûteuse, nous avons effectué l'échange des atomes H par les atomes D directement dans la pastille de KBr [2] (séjour dans une humidité relative de 75% env. en vapeur d'eau lourde), ce qui nous a permis non seulement d'obtenir un produit partiellement deutérié, mais aussi de distinguer les bandes des vibrations  $\nu_{\text{OH}}$  de celles de  $\nu_{\text{NH}}$  (Fig. 3).

En nous appuyant sur les résultats de la deutérioration partielle résumés dans le Tab. 2 et sur les domaines spectraux prévisibles pour divers groupements, nous avons tenté d'attribuer les bandes observées, de la manière que nous allons décrire.

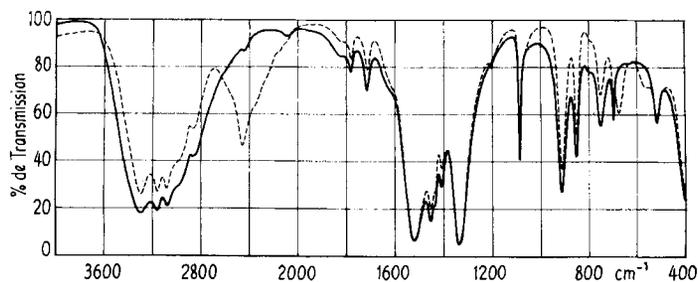


Fig. 3. Spectre IR. du  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

dans une pastille de KBr avant (—) et après séjour de 60 jours dans une atmosphère à humidité relative de 75% env. de vapeur d'eau lourde (----)

*Région des vibrations des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$ .* Dans le spectre IR. du  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , l'apparition de la bande  $\nu_1$  vers  $1088 \text{ cm}^{-1}$  montre que la symétrie du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  est abaissée dans ce composé et qu'il faut s'attendre à des dédoublements des bandes  $\nu_3$  et  $\nu_4$ . En nous référant aux données de la littérature résumées dans le Tab. 2

Tableau 2. Bandes d'absorption IR. de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  déplacées après deutérioration partielle

$\nu_{\text{OH}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OD}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}}:\nu_{\text{OD}}$	$\nu_{\text{OH}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OD}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}}:\nu_{\text{OD}}$
(3440)	(2560)	$\sim 1,34$	2980 ép	(2160)	$\sim 1,38$
3295	2455	1,34	(1625)	1210	$\sim 1,34$
3160	(2350)	$\sim 1,34$	912	675	1,35
3080	(2250)	$\sim 1,37$	752	565	1,33

entre parenthèses: épaulements très faibles

du premier mémoire de cette série [1] et aux résultats de la deutériation partielle, nous pouvons attribuer aux vibrations du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  les bandes suivantes:  $\nu_1 = 1088 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 852 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1520 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu'_3 = 1338 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_4 = 698 \text{ cm}^{-1}$ . La bande  $\nu_4$  ne semble pas être dédoublée, mais une superposition de sa deuxième composante avec la bande  $\delta_{\text{OHII}}$  ( $752 \text{ cm}^{-1}$ ) ne peut pas être exclue. Les bandes d'absorption IR. attribuées aux vibrations des groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  se trouvent dans le domaine des vibrations des carbonates basiques [1].

D'après NAKAMOTO [3] on peut distinguer les groupes  $\text{CO}_3^{2-}$  fonctionnant resp. comme ligand uni- et bidenté, par la grandeur du dédoublement de la vibration  $\nu_3$ , mais suivant les données de GATEHOUSE, LIVINGSTONE & NYHOLM [4] ces deux types de liaison n'ont pas des domaines d'absorption aussi nettement différents et en plus ces domaines coïncident avec les domaines des carbonates basiques précisément dans la région où se trouvent les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu'_3$  dans le spectre IR. du  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Néanmoins si chaque groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  était coordiné à un seul atome de fer, la grandeur du dédoublement des deux composantes  $\nu_3$ , les positions des bandes  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_4$  de même que le coefficient d'absorption de la bande  $\nu_1$  [5] indiqueraient la présence d'un ligand unidenté (voir Tab. 2 de [1]). Il semble toutefois qu'il s'agisse plutôt d'une liaison d'un seul groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  à deux atomes de fer, liaison que l'on trouve dans les carbonates basiques.

*Région des vibrations du groupe  $\text{NH}_4^+$ .* La présence de groupes  $\text{NH}_3$  dans le  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  paraît très peu probable, car leur bande d'absorption caractéristique dans la région  $1580\text{--}1630 \text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas. Néanmoins un épaulement vers  $1625 \text{ cm}^{-1}$  apparaît, mais son intensité et sa forme témoignent en faveur de son attribution à la bande de la vibration de déformation de l'eau. Par contre dans les régions des vibrations du groupe  $\text{NH}_4^+$  on trouve plusieurs bandes. Quant aux vibrations de valence  $\nu_{\text{NH}}$ , leurs attribution n'est pas facile, car les vibrations de valence  $\nu_{\text{OH}}$  se trouvent dans la même région. Par contre les résultats de la deutériation partielle montrent que des trois bandes superposées  $3295$ ,  $3160$  et  $3080 \text{ cm}^{-1}$  dans la région  $\nu_{\text{XH}}$ , seulement la bande  $2455 \text{ cm}^{-1}$  dans la région  $\nu_{\text{XD}}$  (correspondant à  $3295 \text{ cm}^{-1}$ ) apparaît nettement, tandis que les autres bandes n'apparaissent que comme épaulements très peu marqués (Fig. 3 et Tab. 2). Vu que dans la région des vibrations de déformation  $\delta_{\text{OH}}$  deux bandes déplacées par effet isotopique ont été observées, mais non des bandes correspondant au déplacement des vibrations  $\delta_{\text{NH}_4^+}$ , nous concluons que l'échange des groupes OH contre des groupes OD est relativement facile, tandis qu'il n'y a pratiquement pas d'échange entre H et D dans les groupes  $\text{NH}_4^+$ . Les bandes  $3160$  et  $3080 \text{ cm}^{-1}$  sont donc attribuées à des vibrations des groupes  $\text{NH}_4^+$  de même que l'épaulement vers  $2980 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans la région des vibrations de déformation  $\text{NH}_4^+$  se trouvent plusieurs bandes. Le dédoublement de la bande  $\nu_4\text{NH}_4^+$  ( $1452$  et  $1410 \text{ cm}^{-1}$ ) indique que la symétrie de l'ion  $\text{NH}_4^+$  serait abaissée à  $C_{3v}$ , mais l'épaulement vers  $1435 \text{ cm}^{-1}$  sur la bande de la composante  $E$  de  $\nu_4$  ( $1452 \text{ cm}^{-1}$ ) montre, que la symétrie est encore plus basse. Du moment que le dédoublement de la composante  $E$  de  $\nu_4$  apparaît seulement comme un épaulement, nous supposons que la symétrie de l'ion  $\text{NH}_4^+$  doit être  $C_{3v}$ , légèrement déformée. Dans ce cas les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_2$  devraient apparaître dans le spectre IR. et la bande  $\nu_3$  devrait être dédoublée elle aussi. Mais des attributions définitives ne

sont pas encore possibles, surtout dans le cas de la vibration  $\nu_2$ . Dans cette région on trouve deux bandes qui peuvent tout aussi bien être attribuées aux vibrations  $2\nu_2$  et  $\nu_3 + \nu_4$  du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  (voir Tab. 3). En outre on s'attendrait à trouver dans le même domaine les vibrations de combinaison des vibrations  $\nu_4$  avec la vibration de torsion  $\nu_6$  [6]. D'une manière analogue l'interprétation des bandes dans la région des vibrations de valence  $\nu\text{NH}_4^+$  ( $\nu_1$  et  $\nu_3$ ) est compliquée par le fait que dans la même région les vibrations  $2\nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4$  du groupe  $\text{NH}_4^+$  seraient observées [6].

*Région des vibrations de l'eau et des groupes OH.* De nombreux travaux ont été publiés sur les bandes d'absorption infrarouge de l'eau dans les corps solides. Le mode de liaison de l'eau a une influence non seulement sur les fréquences et les formes des

Tableau 3. *Bandes d'absorption IR. de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$* 

$\text{cm}^{-1}$	I*)	attributions sûres	attributions probables
3440	<i>ép, tf</i>	$\nu \text{H}_2\text{O}$	
3295	<i>F</i>	$\nu \text{OH}$	
3160	<i>F</i>	} $\nu \text{NH}_x$	
3080	<i>F</i>		
2980	<i>ép</i>		
2875	<i>f</i>		}
2850	<i>f</i>		
2600	<i>ép, tf</i>		$\nu_1 + \nu_3 \text{CO}_3$
2455	<i>f</i>		$\nu_1 + \nu'_3 \text{CO}_3$
2095	<i>f</i>		$\nu'_3 + \nu_4 \text{CO}_3$ ; $2\nu_1 \text{CO}_3$ (?)
1835	<i>ép, f</i>		$2\delta\text{OH}_I$
1783	<i>m</i>		$\nu_2 \text{NH}_4$ (?); $\nu_1 + \nu_4 \text{CO}_3$
1718	<i>m</i>		$\nu_2 \text{NH}_4$ ; $2\nu_2 \text{CO}_3$
1650	<i>ép, tf</i>		$\delta\text{OH}_I + \delta\text{OH}_{II}$
1625	<i>ép, tf</i>	$\delta\text{H}_2\text{O}$	
1520	<i>F</i>	$\nu_3 \text{CO}_3$	
1452	<i>m</i>	}	$\delta\text{NH}_4(\nu_4)$
1435	<i>ép</i>		
1410	<i>m</i>		
1338	<i>F</i>	$\nu'_3 \text{CO}_3$	
1088	<i>F</i>	$\nu_1 \text{CO}_3$	
912	<i>F</i>	$\delta\text{OH}_I$	
852	<i>F</i>	$\nu_2 \text{CO}_3$	
795	<i>ép, tf</i>		$2\nu \text{Fe-O}$ (400)
752	<i>m</i>	$\delta\text{OH}_{II}$	
698	<i>m</i>	$\nu_4 \text{CO}_3$	
518	<i>m</i>		$\nu \text{Fe-O}$
400	<i>F</i>	$\nu \text{Fe-O}$	

\*) *F* = forte, *f* = faible, *tf* = très faible, *m* = moyenne, *ép* = épaulement

bandes, mais aussi sur leur nombre. De toute façon c'est seulement la région des vibrations de déformation  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  dans la région de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de la présence de molécules de l'eau, car les autres régions d'absorption de l'eau coïncident avec celles des groupes OH.

Dans le cas du  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nous attribuons l'épaulement vers  $1625 \text{ cm}^{-1}$  env. à la vibration de déformation  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ . A la vibration de valence vers

3440  $\text{cm}^{-1}$  sont superposées les bandes  $\nu_{\text{OH}}$  et  $\nu_{\text{NH}}$  à tel point que cette vibration se manifeste seulement comme épaulement très faible. Les bandes de l'eau n'étant pas bien développées, aucune conclusion ne peut être tirée, sauf que d'après les résultats de la deutériation partielle l'eau n'est pas deutériée complètement (les épaulements vers 1625 et 3440  $\text{cm}^{-1}$  persistent) et qu'il doit s'agir par conséquent non seulement d'eau adsorbée à la surface des cristaux, mais encore de molécules d'eau situées à l'intérieur des cristaux. La position des épaulements indique des liaisons hydrogène.

Pour les vibrations des groupes OH s'offrent les attributions suivantes:  $\nu_{\text{OH}}$  à 3295  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{OH}_I}$  à 912  $\text{cm}^{-1}$  et  $\delta_{\text{OH}_{II}}$  à 752  $\text{cm}^{-1}$ , les trois bandes étant déplacées par effet isotopique resp. vers 2455  $\text{cm}^{-1}$  (rapport 1,34), 675  $\text{cm}^{-1}$  (rapport 1,35) et 565  $\text{cm}^{-1}$  (rapport 1,33). La présence d'une seule vibration de valence, correspondant à deux vibrations de déformation, s'explique par l'existence de deux distances Me-OH différentes dans la structure du cristal, les deux groupes OH formant des liaisons hydrogène de même longueur [7].

La position de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  3295  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une liaison hydrogène de 2,75 Å [7]. Suivant la relation de HARTERT & GLEMSER [8], la bande  $\delta_{\text{OH}_I}$  912  $\text{cm}^{-1}$  correspondrait à un rayon OH de 1,34 Å, et la bande  $\delta_{\text{OH}_{II}}$  752  $\text{cm}^{-1}$ , à un rayon de 1,48 Å (donc aux distances Fe-OH<sub>I</sub> de 1,98 Å et Fe-OH<sub>II</sub> de 2,12 Å), mais ces valeurs ne sont qu'approximatives, car la relation de HARTERT & GLEMSER ne semble pas être d'une validité générale.

*Région des vibrations  $\nu\text{Fe-O}$ .* Suivant TARTE [9], le domaine spectral caractéristique des octaèdres isolés  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$  se trouve entre 300 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que pour les tétraèdres isolés  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$  cet auteur indique le domaine compris entre 550 et 650  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cas d'octaèdres «condensés» les bandes se trouvent entre 400 et 550  $\text{cm}^{-1}$ , et pour des tétraèdres «condensés», entre 550 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . La bande intense vers 400  $\text{cm}^{-1}$  est donc attribuable à une vibration d'un octaèdre  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$ . Quant à la bande 518  $\text{cm}^{-1}$ , elle semble être due aussi à une vibration  $\nu\text{Fe-O}$ , ce qui impliquerait soit une déformation de l'octaèdre, soit la présence d'une partie des atomes de fer avec une coordination tétraédrique. Les deux distances Fe-OH assez différentes qui résultent de l'analyse des bandes OH semblent le confirmer.

*Région des vibrations de combinaison et harmoniques.* Les bandes peu ou très peu intenses dans le spectre IR. du  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  ont été attribuées aux harmoniques ou aux vibrations de combinaison des vibrations fondamentales des groupes discutés, sans que les vibrations du réseau cristallin et leurs vibrations de combinaison soient considérées. Les attributions sont résumées dans le Tab. 3.

Nous remercions M. H. GÜDEL, le Dr R. GIOVANOLI, M. P. GEORGES et le Dr A. LUDI, de leurs nombreuses contributions à ce travail, et Mlle E. ETINGER de l'exécution des photographies prises au microscope électronique. 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] V. DVOŘÁK, W. FEITKNECHT & P. GEORGES, *Helv.* 52, 501 (1969).
- [2] J. H. VAN DER MAAS & A. TOLK, *Spectrochim. Acta* 18, 235 (1962).
- [3] K. NAKAMOTO, «Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds», J. Wiley, New York 1963.

- [4] B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE & R. S. NYHOLM, *J. chem. Soc.* 1958, 3137.  
 [5] J. A. GOLDSMITH & S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta* 22, 1069 (1966).  
 [6] T. C. WADDINGTON, *J. chem. Soc.* 1958, 4340.  
 [7] O. GLEMSER, *Angew. Chem.* 73, 785 (1961); E. SCHWARZMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 317, 176 (1962).  
 [8] E. HARTERT & O. GLEMSER, *Z. Elektrochem.* 60, 746 (1956).  
 [9] P. TARTE, *Silicates Inds.* 1963, 345; *Spectrochim. Acta* 18, 467 (1962).

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

### III. Préparation, radiocristallographie et spectres IR. du $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

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

(13 I 69)

*Summary.* The obtention of the crystalline basic carbonate of iron(III) and ammonium,  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , is described, and its formula is established by chemical analysis and infrared spectroscopy. The compound is probably monoclinic, but it was not possible to index with certainty all *X*-ray reflections. The compound is similar to  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and its infrared spectrum leads to the assumption that in both the  $\text{CO}_3^{2-}$  group is linked in the same fashion.

**1. Introduction.** – Dans le deuxième mémoire de cette série [1], le composé  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été décrit. Il se forme dans des solutions concentrées d'hydrogénocarbonate (ou de carbonate) d'ammonium, quand de petites quantités d'un sel de fer(III) sont ajoutées. Par une légère modification des conditions de préparation – augmentation de la quantité de fer ajouté – il est possible d'obtenir un composé analogue, auquel les analyses, les spectres IR. et les similitudes avec le  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  permettent d'attribuer la formule  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Ce composé sera décrit dans ce mémoire.

**2. Partie expérimentale.** – 2.1. *L'appareillage et les méthodes de dosage* ont été décrits dans le deuxième travail de cette série [1].

2.2. *Préparation.* A une solution de 20 g de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  p.a. dans 100 ml de l'eau distillée, on ajoute une solution de 2,4 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  dans 2 ml env. de  $\text{H}_2\text{O}$  en agitant énergiquement. Le procédé de cristallisation et de l'isolation est le même qu'en cas du  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [1] sauf que la cristallisation commence plus tôt. Le produit (Fig. 1 et 2) est de couleur jaune clair.

$(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Calc. Fe 22,98	$\text{CO}_2$ 27,17	$\text{NH}_3$ 14,02	$\text{H}_2\text{O}$ 25,95%
	Tr. „ 22,89	„ 26,44	„ 13,81	„ 27,0 %

**3. Résultats.** – 3.1. *Radiocristallographie.* Les diagrammes de diffraction aux rayons  $X$  pris au moyen d'une chambre GUINIER-DE WOLFF à l'aide du rayonnement  $K_\alpha$  du fer permettent de déterminer les distances interréticulaires caractéristiques du  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Tab. 1), mais il n'est malheureusement pas possible, d'après les seules données des clichés de poudre, de connaître avec certitude la maille