

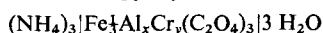
## Préparation et Etude Structurale des Spinelles (FeAl<sub>2-2z</sub>Cr<sub>2z</sub>)O<sub>4</sub>

F. CHASSAGNEUX ET A. ROUSSET

*Laboratoire de Chimie Minérale, Université Claude Bernard, Lyon I-43 Boulevard du 11 Novembre 1918-69621, Villeurbanne, France*

Received April 30, 1975

La réduction des phases métastables ou des solutions solides rhomboédriques homogènes (Fe<sub>1/2</sub>Al<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x + y = 3$ ) résultant de la pyrolyse à l'air des sels complexes



( $x + y = 3$ ) permet de préparer dès 700°C les spinelles (FeAl<sub>2-2z</sub>Cr<sub>2z</sub>)O<sub>4</sub> ( $0 \leq z \leq 1$ ). La lacune de miscibilité signalée par Cremer dans le système FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'a pas été mise en évidence. L'étude structurale des phases obtenues montre un accroissement du paramètre cristallin avec la teneur en chrome et indique également que les ions Al<sup>3+</sup> occupent, comme les ions Cr<sup>3+</sup>, les sites octaédriques.

Starting materials are either homogeneous finely crystallized metastable phases or single-phase solid solutions of rhombohedral structure obtained by thermal decomposition in air of organic salts: (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Al<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O ( $x + y = 3$ ). These oxides, reduced at ~700°C in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmosphere, give rise to the spinels (FeAl<sub>2-2z</sub>Cr<sub>2z</sub>)O<sub>4</sub> ( $0 \leq z \leq 1$ ). The miscibility gap previously reported by Cremer in the system FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is not observed. A crystallographic study of the system (FeAl<sub>2-2z</sub>Cr<sub>2z</sub>)O<sub>4</sub> shows an increase of the lattice parameters with Cr<sup>3+</sup> concentration, and indicates that Al<sup>3+</sup> ions occupy, as do Cr<sup>3+</sup> ions, octahedral sites.

### Introduction

Il existe très peu de renseignements dans la bibliographie sur les solutions solides entre l'aluminate de fer (II) (hercynite) et le chromite de fer (II) (chromite) bien que, considérés isolément, ces deux oxydes suscitent actuellement encore de très nombreux travaux (1-6). La préparation de telles solutions solides n'est pas, il est vrai, facilement réalisable comme en témoignent les travaux récents de Cremer (7). D'après cet auteur, une importante lacune de miscibilité existerait dans le système FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à température inférieure à 1000°C.

En l'absence d'autres résultats nous avons procédé à la préparation de ces solutions solides en mettant en oeuvre une méthode ayant permis en particulier à l'un d'entre nous d'obtenir les ferrichromites de fer (II) (8) et les ferrialuminates de fer (II) (9) à températures bien inférieures à 1000°C. Nous avons par

ailleurs procédé à une première détermination structurale de ces solutions solides hercynite-chromite.

### Techniques Experimentales et Analytiques

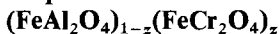
Les techniques expérimentales et analytiques ont été décrites, pour la plupart, dans des publications antérieures (8-11).

Nous précisons cependant que la *détermination des paramètres cristallins* a été effectuée avec la radiation K $\alpha$  du chrome et en utilisant une chambre en retour Siemens de 57.5 mm de diamètre.

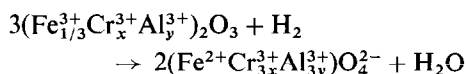
Les *mesures d'intensité* destinées à étudier la répartition des ions dans les spinelles ont été effectuées par comptages en utilisant un diffractomètre Siemens muni d'un compteur proportionnel et en travaillant avec la radiation K $\alpha$  du cobalt. L'exploration du domaine angulaire  $17^\circ < \theta < 70^\circ$  par pas de 0°05 permettait d'obtenir les intensités de l'ensemble

des plans de diffraction allant des indices 111 aux indices 822.

### Préparation des Solutions Solides



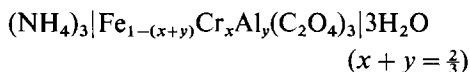
La préparation des solutions solides  $(\text{FeAl}_2\text{O}_4)_{1-z}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)_z$  est effectuée par réduction en milieu d'hydrogène et de vapeur d'eau des sesquioxydes ternaires de fer, de chrome et d'aluminium. La réaction mise en oeuvre est la suivante:



avec  $x + y = \frac{2}{3}$ .

Les phases ainsi obtenues peuvent être considérées comme des solutions solides  $(\text{FeAl}_2\text{O}_4)_{1-z}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)_z$  avec  $z = x/(x + y)$  et  $1 - z = y/(x + y)$ .

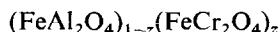
Les sesquioxydes ternaires soumis à la réduction sont préparés par décomposition à l'air des complexes oxaliques mixtes:



(12, 13). Suivant les conditions de pyrolyse ce procédé permet d'obtenir soit des phases

cubiques métastables très finement divisées et homogènes (15), soit des phases rhomboédriques. Ces dernières n'ont pu être réduites que si leur composition se situait hors de la lacune de miscibilité du système  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (14).

Nous avons également procédé à la préparation des solutions solides



en décomposant directement les oxalates mixtes ternaires correspondants en atmosphère oxydo-réductrice.

Les Tableaux I et II rassemblent les conditions finalement retenues pour aboutir à des magnétites bisubstituées en cristallites de quelques centaines d'angströms.

L'examen de ces tableaux met en évidence:

1. la réactivité remarquable des phases de départ puisque les températures de réduction mises en oeuvre ne dépassent pas en général 700°C.

2. la proportion relativement faible de vapeur d'eau dans les mélanges oxydo-réducteurs utilisés.

3. la difficulté d'obtention du chromite de fer et de la solution solide à 90% en  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , phases pour lesquelles nous avons

TABLEAU I

Caractéristiques des combinaisons soumises à la réduction		Conditions de réduction par le mélange $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ (7h)			Composition des solutions solides $(\text{FeAl}_2\text{O}_4)_{1-z}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)_z$ obtenues
Composition des oxalates $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_{1/3}\text{Cr}_x\text{Al}_y(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Températures de pyrolyse à l'air des oxalates (°C)	Températures (°C)	% $\text{H}_2\text{O}$	
X	Y				Z
0	0,66	650	700	12	0
0.07	0,59	630	700	12	0.10
0.13	0,53	600	700	12	0.20
0.20	0,46	500	700	12	0.30
0.27	0,39	500	700	12	0.40
0.33	0,33	500	700	12	0.50
0.39	0,27	500	700	12	0.60
0.46	0,20	400	700	12	0.70
0.53	0,13	400	700	12	0.80
0.59	0,07	400	900	7	0.90
0.66	0	560	930	7	1

TABLEAU II

Composition des oxalates (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Cr <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O		Températures de traitements en atmosphère H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (7 heures)	H <sub>2</sub> O (%)	Compositions des solutions solides (FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1-z</sub> (FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> obtenues
X	Y			
0.0	0.66	610	12	0
0.07	0.59	670	12	0.1
0.13	0.53	680	12	0.2
0.20	0.46	600	12	0.3
		700		
0.27	0.39	600	12	0.4
0.33	0.33	700	12	0.5
0.39	0.27	700	12	0.6
0.46	0.20	700	12	0.7
0.53	0.13	710	12	0.8
0.59	0.07	730	12	0.9
0.66	0.00	790	12	1.0

dû effectuer les traitements à températures plus élevées (> 900°C). Nous pensons que ces températures pourraient être diminuées en disposant au départ non plus de sels co-évaporés hétérogènes mais de sels homogènes préparés par syncrystallisation entre deux températures voisines (16).

### Caractérisation des Solutions Solides (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-z</sub>(FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>z</sub>

#### 1. Analyses Chimiques

Les analyses chimiques ont eu pour but de vérifier que la totalité du fer présent dans les phases préparées était bien à l'état divalent.

Cependant si cette vérification s'est avérée possible pour les phases les plus riches en aluminate (Tableau III) elle n'a pu être effectuée pour celles plus riches en chromite par suite de leur faible solubilité en milieu acide non oxydant.

Les valeurs déterminées expérimentalement (Tableau III) sont en général plus faibles que celles calculées tant en ce qui concerne le fer (II) que le fer total. Les écarts à la stoechiométrie observés sont toutefois compatibles avec ceux que présentent la plupart du temps les phases finement cristallisées. Ces dernières comme on le sait, absorbent des quantités non négligeables de vapeur d'eau et sont, dans le cas présent très sensibles à l'oxydation.

TABLEAU III

Composition des solutions solides (FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1-z</sub> (FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> Z	Pourcentages pondéraux de fer (II) et fer total				Rapport du nb. d'ions Fe <sup>2+</sup> au nombre total de cations théorique: 0.33 expérimental
	Expérimentaux		Calculés		
	% Fe II	% Fe total	% Fe II	% Fe total	
0	31.23	32.10	32.14	32.14	0.32
0.10	27.90	30.50	31.24	31.24	0.31
0.20	27.30	30.00	30.38	30.38	0.30

## 2. Analyses Radiocristallographiques

Les phases préparées selon les conditions indiquées dans les Tableaux I et II présentent à l'analyse radiocristallographique un seul système de raies attribuables à un réseau cubique du type spinelle. La largeur des raies conduit à une détermination peu précise des paramètres cristallins, mais nous avons néanmoins pu constater une évolution continue de  $a$ , allant de 8.16 Å pour  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  à 8.38 Å pour  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

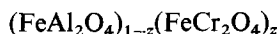
Ce premier examen radiocristallographique ne permet pas de s'assurer totalement de la pureté des échantillons préparés pour la plupart à 700°C. Cette température est en effet insuffisante pour que des phases très riches en alumine, susceptibles de coexister, à côté de la phase spinelle, soient décelables par les techniques classiques de diffraction X. Pour éviter cet écueil, nous avons donc procédé à un second examen radiocristallographique après avoir fait subir aux échantillons un traitement thermique en ampoules scellées sous vide ( $10^{-6}$  mm Hg) à 1100°C pendant des temps s'échelonnant entre 2 heures et 24 heures. L'absence sur les clichés de diffraction X de raies autres que celles de la phase spinelle de même que la concordance des paramètres cristallins des produits obtenus avant et après traitement sous vide nous amènent à la conclusion que les conditions indiquées dans les Tableaux I et II conduisent bien aux solutions solides  $(\text{FeAl}_2\text{O}_4)_{1-z}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)_z$ .

Des essais témoins systématiques nous permettent d'affirmer par ailleurs que les traitements thermiques sous vide ne peuvent être tenus pour responsables de la formation de la phase spinelle et que la sensibilité de détection des impuretés ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est de l'ordre de 2%.

### Etude Structurale des Solutions Solides

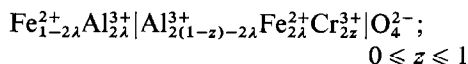
#### $(\text{FeAl}_2\text{O}_4)_{1-z}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)_z$ (17)

Les solutions solides



sont des spinelles qui, en raison de l'affinité des ions  $\text{Cr}^{3+}$ , pour les sites octaédriques (18)

peuvent être représentées par la formule générale suivante:



où  $\lambda$  représente le taux d'inversion. Nous aurons  $0 \leq \lambda \leq 0.5$  pour  $0 \leq z \leq 0.5$  et  $0 \leq \lambda \leq 1 - z$  pour  $0.5 < z \leq 1$ .

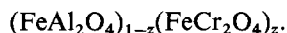
Le taux d'inversion  $\lambda$  peut être estimé en première approximation à partir du paramètre cristallin en appliquant la méthode des invariants de Poix (19, 20).

Il est également possible de déterminer avec précision la distribution des ions métalliques dans le spinelle de même que la valeur du paramètre  $u$  de position des oxygènes à partir des mesures d'intensité des raies de diffraction. Ces mesures ont été effectuées selon la méthode préconisée d'abord par Bertaut (21) puis reprise par Huber (22) et Poix (23).

Les échantillons utilisés ont été préparés selon les indications du Tableau I. Ils ont été ensuite recuits à 1100°C pendant 24 heures en ampoules scellées sous vide, puis trempés à l'air.

#### 1. Paramètres Cristallins

Nous avons représenté sur la Fig. 1, la courbe de variation du paramètre cristallin,  $a$ , des solutions solides



Le paramètre  $a$  augmente régulièrement avec la proportion de chromite passant de 8.151  $\pm$  0.001 Å pour  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  à 8.376  $\pm$  0.001 pour  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

L'application de la méthode des invariants permet de calculer en particulier, deux courbes de variations de  $a$ , l'une dans l'hypothèse où les échantillons seraient des spinelles normaux ( $\lambda = 0$ ), l'autre dans l'hypothèse où il s'agirait de spinelles totalement inverses ( $\lambda = 0.5$ ;  $0 \leq z \leq 0.5$ ) ou partiellement inverses, ( $\lambda = 1 - z$ ;  $0.5 < z \leq 1$ ) les ions  $\text{Cr}^{3+}$  ne pouvant occuper les sites tétraédriques. La comparaison entre les courbes calculées et la courbe expérimentale indique que les solutions solides que nous avons préparées sont des spinelles normaux.

Une ambiguïté subsiste pour les phases très riches en chromite de fer ( $z > 0.80$ ) en raison

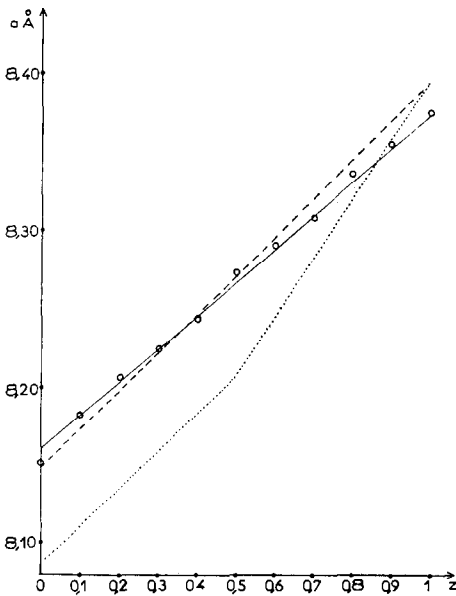


FIG. 1. Variation des paramètres cristallins des solutions solides (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-z</sub>(FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>z</sub>: déterminée expérimentalement (—), calculée par la méthode de POIX (19) spinelle normal (---), spinelle inverse 0 < z < 0,5, et partiellement inverse z > 0,5 (.....).

des écarts très faibles entre les valeurs des paramètres correspondant aux deux types de répartition. Toutefois dans cette région, il faut remarquer que les valeurs expérimentales obtenues tant pour les solutions solides que pour le chromite de fer sont toujours inférieures à celles calculées dans l'hypothèse du spinelle normal. La distance chrome-oxygène utilisée nous paraît donc un peu forte puisque dans le cas de FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seul un taux d'inversion nul peut être envisagé. En conséquence, nous pouvons estimer que, même pour les solutions solides très riches en chrome, les ions Al<sup>3+</sup> occupent essentiellement les sites octaédriques.

2. Etude des Intensités

Une première estimation du taux d'inversion a été réalisée en considérant les rapports d'intensité suivants:

$$\frac{I_{422}}{I_{440}}, \quad \frac{I_{642}}{I_{800}} \quad \text{et} \quad \frac{I_{822/660}}{I_{800}}$$

peu sensibles aux variations du paramètre u de position des oxygènes. Les résultats obtenus

6\*\*

indiquent pour les solutions solides étudiées un *taux d'inversion nul*. Toutefois pour les phases très riches en chrome (z > 0,70) la précision des mesures devient insuffisante et nous n'avons pu obtenir de valeurs significatives de λ.

Nous avons complété cette étude préliminaire en utilisant un programme de calcul qui faisant varier simultanément λ et u permet de comparer pour chacun des plans (hkl) les facteurs de structure calculés F<sub>c</sub> et observés F<sub>o</sub>, le facteur de mise à l'échelle K étant défini par

$$K = \frac{|F_{440}|_{\text{obs}}}{|F_{440}|_{\text{cal}}}$$

Ce programme, mis au point en collaboration avec Eynard offre également la possibilité de déterminer les valeurs de λ et u qui font passer le facteur de confiance

$$R = \frac{\sum |F|_{\text{cal}} - |F|_{\text{obs}}}{\sum |F|_{\text{obs}}}$$

par la valeur minimum (Fig. 2). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.

Dans l'ensemble, les valeurs de λ confirment les résultats précédents déduits des paramètres

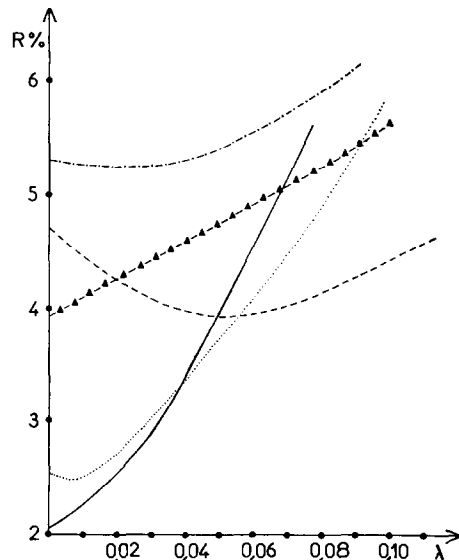


FIG. 2. Evolution du facteur de confiance R en fonction du taux d'inversion λ pour les solutions solides (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-z</sub>(FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>z</sub>: z = 0 (---), z = 0,1 (.....), z = 0,3 (—), z = 0,5 (—▲—▲—), z = 0,7 (— · — · —).

TABLEAU IV

$z$	$\lambda$	$u$	$R\%$
0	$0.05 \pm 0.02$	$0.389 \pm 0.002$	3.9
0.10	$0.01 \pm 0.01$	$0.387 \pm 0.002$	2.5
0.30	$0.00 \pm 0.01$	$0.389 \pm 0.002$	2.1
0.50	$0.00 \pm 0.01$	$0.389 \pm 0.002$	3.9
0.70	$0.03 \pm 0.01$	$0.387 \pm 0.002$	5.2

cristallins et de l'étude de quelques rapports d'intensité. Il apparaît que, seul,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  présente un taux d'inversion notable puisqu'environ 10% des sites tétraédriques sont occupés par les ions  $\text{Al}^{3+}$ . Ce degré d'inversion est toutefois plus faible que celui observé précédemment (1, 2) sur des échantillons d'aluminate de fer (III) préparés à températures supérieures à 1100°C.

Les valeurs élevées du paramètre  $u$  de position des oxygènes traduisent un accroissement de la dimension des sites tétraédriques occupés en majeure partie par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  les plus volumineux.

### Conclusions

Contrairement aux résultats publiés antérieurement (7) nous n'avons observé aucune lacune de miscibilité dans le système  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ - $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  entre 700 et 1000°C. L'étude structurale montre que nous avons préparé des spinelles normaux, les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupant comme les ions  $\text{Cr}^{3+}$  les sites octaédriques du spinelle. Un taux d'inversion de l'ordre de 10% a toutefois été mis en évidence pour  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  préparé à 1100°C.

La méthode de synthèse que nous préconisons permet d'aboutir aux spinelles  $(\text{FeAl}_{2-2z}\text{Cr}_{2z})\text{O}_4$   $0 \leq z \leq 1$  à une température inférieure d'environ 300°C à celles mettant en jeu des réactions de diffusion à l'état solide. Les propriétés des phases préparées dans ces conditions sont la plupart du temps différentes

de celles signalées jusque là sur des échantillons obtenus à l'état massif; en outre il devient possible dans certains cas, de modifier dans le sens souhaité un certain nombre de paramètres (taille et forme des cristallites, réactivité, taux d'inversion ...) étroitement liés à la température de préparation.

### Bibliographie

1. W. L. ROTH, *J. Physique* **25**, 507 (1964).
2. C. M. YAGNIK ET H. B. MATHUR, *J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.)* **2**, 1 (1968).
3. G. POIRSON, Thèse, Nancy (1967).
4. S. MINOWA, M. KATO, ET M. YAMADA, *Trans. I.S.T.J.* **6**, 80 (1966).
5. G. SHIRANE, D. E. COX, ET S. J. PICKART, *J. Appl. Phys.* **35**, 3, 954 (1960).
6. H. B. MATHUR, A. P. B. SINHA, ET C. M. YAGNIK, *Ind. J. P. Appl. Phys.* **5**, 155 (1967).
7. V. CREMER, *N. Jb. Miner. Abh.* **111**, 2, 184 (1969).
8. A. ROUSSET, J. PÂRIS, ET P. GERMI, *Ann. Chem.* **7**, 2, 57 (1972).
9. A. ROUSSET, ET J. PÂRIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3729 (1972).
10. A. ROUSSET ET J. PÂRIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3887 (1967).
11. A. ROUSSET ET J. PÂRIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4009 (1968).
12. J. PÂRIS, Thèse, Lyon (1963).
13. A. BADARD, Thèse, Lyon (1963).
14. A. MUAN ET S. SÖMIYA, *J. Amer. Ceram. Soc.* **42**, 12, 604 (1959).
15. F. CHASSAGNEUX ET A. ROUSSET, à paraître.
16. A. ROUSSET, J. PÂRIS, ET J. COMES, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 446 (1969).
17. F. CHASSAGNEUX ET A. ROUSSET, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.* **277**, 1125.
18. D. S. MCCLURE, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 311 (1957).
19. P. POIX, "Liaisons interatomiques et propriétés physiques des composés minéraux," p. 82, Sedes, Paris (1968).
20. M. P. PREVOT ET P. POIX, *J. Geomagn. Geoelectr.* **23**, 3, 4, 255 (1971).
21. E. F. BERTAUT, *C.R. Acad. Sci.* **230**, 213 (1950); **231**, 88 (1950).
22. M. HUBER, Thèse, Paris (1958).
23. P. POIX, Thèse, Paris (1963).