

Préparation et étude d'un oxysilicate de fer de valence mixte $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)_6$ (isorcite)

ALI MODARESSI, BERNARD MALAMAN, ET C. GLEITZER

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS N° 158,
Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy
Cédex, France*

ET R. J. D. TILLEY

*Department of Metallurgy and Materials Science,
Cardiff CF2 1TA, Grande Bretagne*

Received November 5, 1984, in revised form April 1, 1985

Un cristal de $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ a été isolé par J. Smuts, J. Steyn, et J. Boeyens (*Acta Crystallogr. B* **25**, 1251 (1969)), dans un réfractaire sidérurgique usagé, et appelé isorcite. Selon ces auteurs, la maille est monoclinique et la structure basée sur un empilement de blocs FeO et Fe_3SiO_6 ; mais le facteur d'accord est médiocre ($R = 0,165$) et les distances interatomiques très incorrectes. Nous avons donc préparé, pour la première fois, cette phase, et montré en combinant l'analyse chimique, la densité, l'étude aux rayons X du système Fe–Si–O, et l'analyse d'un cristal à la microsonde, que la composition la plus correcte est $\text{Fe}_7(\text{Si}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})\text{O}_{10}$. L'étude d'un cristal confirme et précise la maille de Smuts *et al.*: monoclinique, avec $a = 21,336(2)$, $b = 3,0679(3)$, $c = 5,8744(8)$ Å, $\beta = 98^\circ,06(1)$, $P2_1/m$ ou $P2_1/m$. Cependant les diagrammes de Weissenberg présentent des lignes continues de diffusion pour certaines strates qui indiquent un désordre microstructural intense. Il en va de même pour la diffraction des électrons. Il n'est donc pas étonnant que l'affinement, sur la base du modèle de Smuts *et al.*, ait donné $R = 0,09$ dans l'un ou l'autre groupe d'espace. Les mesures magnétiques conduisent à un paramagnétisme avec forte contribution orbitale pour Fe^{2+} , et mise en ordre vers 250 K avec, en-dessous, un comportement de ferromagnétique faible. Contrairement à la wüstite, l'isorcite ne se dismute pas facilement; elle donne avec $\text{Fe}_3\text{PO}_{12}$ des solutions solides limitées. © 1985 Academic Press, Inc.

A crystal of $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ has been isolated by J. Smuts, J. Steyn, and J. Boeyens (*Acta Crystallogr. B* **25**, 1251 (1969)), from a furnace refractory brick, and has been called isorcite. According to these authors, the cell is monoclinic and the structure based upon a stacking of FeO and Fe_3SiO_6 blocks; however the reliability factor is poor ($R = 0.165$) and the interatomic calculated distances are not correct. Therefore, we have prepared this phase for the first time; combining chemical analysis, density measurements, X-ray investigation of the Fe–Si–O system, and electron probe microanalysis of a crystal, we have shown that the correct composition is $\text{Fe}_7(\text{Si}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})\text{O}_{10}$. The crystal study confirms, with a higher accuracy, the parameters for the cell proposed by Smuts *et al.*: $a = 21.336(2)$, $b = 3.0679(3)$, $c = 5.8744(8)$ Å, $\beta = 98^\circ.06(1)$, $P2_1/m$ or $P2_1/m$. However, the Weissenberg patterns display continuous diffusion lines, indicating an intense microstructural disorder, in agreement with the electron diffraction patterns. Hence it is not surprising to obtain, on the basis of the Smuts *et al.* model, a value $R = 0.09$ with both space groups. The magnetic measurements indicate a paramagnetism with strong orbital Fe^{2+} contribution and a transition at ~ 250 K to an ordered magnetic state, with a weak ferromagnetism below 250 K. In contrast to the case of wüstite, isorcite does not easily disproportionate; it forms limited solid solutions with $\text{Fe}_3\text{PO}_{12}$. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Nous avons précédemment mis en évidence un oxyphosphate de fer de valence mixte $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$ (1). Il est constitué de blocs FeO et Fe_3PO_6 empilés le long de l'axe c de la maille pseudo-orthorhombique. Compte tenu de ces résultats, un rapprochement semblait possible avec l'iscorite $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)\text{O}_6$, que Smuts *et al.* avaient isolée dans un réfractaire sidérurgique, et pour laquelle ils ont proposé la structure suivante: alternance de blocs FeO et Fe_3O_4 perpendiculaires à $[100]$ avec des chaînes SiO_2 le long de $[010]$ dans le bloc Fe_3O_4 d'une maille monoclinique ($a = 21,4 \text{ \AA}$; $b = 3,06 \text{ \AA}$; $c = 5,88 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ$; $Z = 2$; $P2_1/m$ ou $P2_1/m$ (2). Il faut cependant noter que le facteur d'accord $R = 0,165$ est médiocre, ce que les auteurs attribuent à un état de désordre qui se traduit aussi par des facteurs d'agitation thermique élevés. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant de constater que les distances interatomiques, que Smuts *et al.* n'ont d'ailleurs pas données, mais que l'on peut aisément calculer, ne sont pas correctes; cette observation remet en cause le détail de la structure notamment la distribution des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Néanmoins les grandes lignes de la structure donnée par Smuts *et al.* sont certainement justes. Il s'agit donc, comme $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$, d'un empilement comportant des blocs FeO séparés par des tranches renfermant tout le silicium. Et dans ces conditions il a paru intéressant de tenter la synthèse de l'iscorite afin de l'étudier et d'examiner les possibilités d'intercroissance avec $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$.

Synthèse de l'iscorite

Rappelons que cette phase n'a jamais été préparée et ne figure donc pas dans le diagramme du système Fe-Si-O qui ne présente d'ailleurs qu'un composé ternaire: la fayalite Fe_2SiO_4 de structure olivine (3).

Nous avons chauffé à 900°C , pendant environ 24 hr, en ampoule de silice scellée sous vide, des mélanges $\text{SiO}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. On obtient ainsi une phase dont le diagramme de poudre de diffraction des rayons X correspond à l'iscorite, mais il est très difficile d'atteindre une réaction complète: il subsiste des quantités secondaires mais non négligeables de Fe_2SiO_4 , Fe_{1-x}O , et Fe_3O_4 . Pour les éliminer il faut faire agir une solution acide diluée vis-à-vis de laquelle l'iscorite se montre plus inerte que la fayalite, non pas pour des raisons thermodynamiques mais simplement parce qu'elle est mieux cristallisée.

Afin d'obtenir un cristal d'iscorite, on chauffe le produit du premier recuit à 930°C pendant plusieurs jours en présence d'une trace de FeCl_2 sous vide. Dans le mélange obtenu se trouvent des cristaux d'iscorite de forme aciculaire. Ils ont été analysés, au point de vue du rapport Fe/Si , par la microsonde électronique dans les conditions suivantes:

Si: témoin $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ tension: 10 kV

Fe: témoin Fe_2O_3 tension: 20 kV

On obtient ainsi: $\text{Fe/Si} = 7,45 \pm 0,05$ (analyse sur 19 points). Un autre dosage fait avec Fe_2SiO_4 comme étalon a donné $7,45 \pm 0,15$ (analyse sur 9 points).

La question se pose donc de savoir si $\text{Fe/Si} = 7$ ou $7,5$, car Smuts *et al.* ont travaillé sur un échantillon naturel où ce rapport était plus difficile à connaître avec précision.

Pendant l'étude du système Fe-Si-O nous conduit également à admettre le rapport $\text{Fe/Si} = 7,5$ car c'est pour cette valeur que le produit de la réaction est monophasé, à la sensibilité d'un diagramme de diffraction sur poudre. Pour le rapport 7 on détecte des traces de Fe_2SiO_4 ; d'après le diagramme de phases de la Fig. 1, il devrait aussi y avoir des traces de wüstite, mais

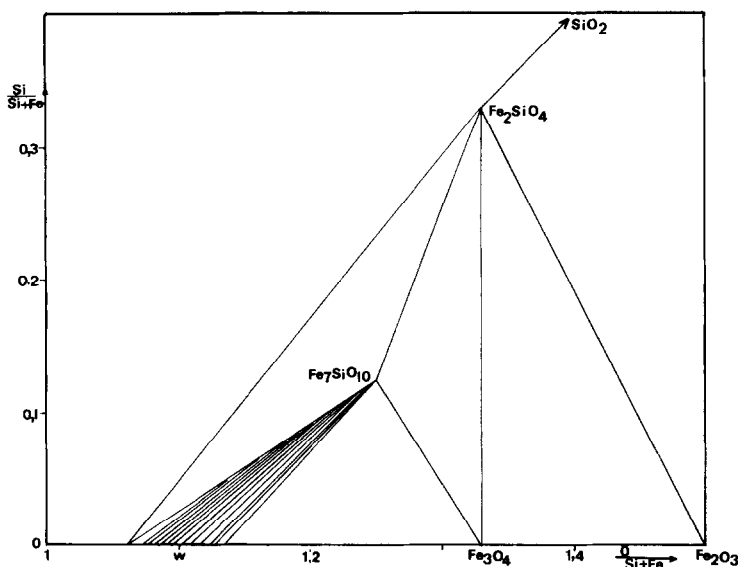


FIG. 1. Diagramme de phases du système Fe-Si-O à 900°C.

elles sont plus difficiles à déceler car ses raies se trouvent naturellement proches de celles de l'iscorite puisque, comme on l'a vu d'après Smuts *et al.*, sa structure est basée sur des blocs FeO.

Néanmoins la densité et l'analyse chimique donneraient plutôt $\text{Fe}/\text{Si} = 7$, car le rapport expérimental $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est de $2,38 \pm 0,05$ alors que les valeurs calculées sont de 2,5 pour $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)_6\text{O}_6$ et 2,75 pour $\text{Fe}_{15}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_{13}$. De même la densité mesurée est de $5,00 \pm 0,05$ contre 5,02 pour $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)_6\text{O}_6$ et 5,33 pour $\text{Fe}_{15}(\text{SiO}_4)_2\text{O}_{13}$, compte-tenu du volume de la maille (cf. plus loin).

Cependant dans une telle situation il faut a priori donner la préférence aux mesures qui ne concernent pas des grandeurs additives. C'est le cas pour l'analyse à la microsonde et pour l'analyse de phases aux rayons X, tandis que l'analyse chimique et la densité font la somme ou la moyenne des grandeurs relatives aux différentes phases d'un mélange. Or il est très difficile de préparer de l'iscorite pure, ce qui n'est pas étonnant pour une phase qui avait échappé apparemment à la détection de tous ceux

qui avaient précédemment étudié le système Fe-Si-O. On peut donc conclure que si la densité et l'analyse du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ donnent des valeurs trop faibles, c'est que probablement le produit renferme des traces de Fe_2SiO_4 .

D'autre part, on ne peut écarter tout-à-fait l'hypothèse d'un remplacement limité du silicium par le fer trivalent. Ce processus est sans doute exceptionnel et ne semble pas avoir été clairement établi bien qu'il soit allégué dans un certain nombre de pyroxènes (4). Inversement des teneurs en silicium allant jusqu'à 14% ont été signalées sur le site tétraédrique de magnétites naturelles (5).

Si l'on considère la formule $\text{Fe}_{7+x}\oplus_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_{10}$ où chaque silicium manquant est remplacé par un fer trivalent et un trou électronique, on obtient un rapport Fe/Si de 7,45 pour $x = 0,0591 \sim 0,06$, d'où la formule $\text{Fe}_7(\text{Si}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}\text{O}_4)_6\text{O}_6$. D'où

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2,33 \quad (\text{mesuré} : 2,38)$$

$$d = 5,03 \quad (\text{mesuré} : 5,00).$$

L'accord est donc satisfaisant, et cette hy-

pothèse peut être retenue. Néanmoins dans la suite on écrira $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)\text{O}_6$ chaque fois que le détail de la composition n'est pas primordial afin d'alléger l'écriture.

Étude du cristal

Le cristal qui a une forme aciculaire est orienté selon le grand axe sur la tête du goniomètre.

Les diagrammes de cristal tournant conduisent à un paramètre de $5,89 \text{ \AA}$. Les diagrammes de Weissenberg montrent qu'il existe un très grand désordre puisque certaines strates donnent de véritables lignes continues de diffusion au lieu de tâches ponctuelles: planche I.

Ceci est conforme avec les coupes du réseau réciproque en microscopie électronique (6).

Cependant le cristal préparé avec 10% de P est ordonné, ce qui permet de l'étudier normalement; nous reviendrons plus loin sur l'existence de ces strates diffuses.

1. Groupe spatial et paramètres cristallins

Un cristal a été étudié sur chambre de Weissenberg (rayonnement $\text{CoK}\alpha$).

L'examen des strates hkl du réseau réciproque montre que " $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ " cristallise dans la symétrie monoclinique de Bravais $P2/m$. La valeur très petite du paramètre b ($\sim 3,06 \text{ \AA}$) ne permet l'observation que de trois taches ($0k0$) et il est délicat de conclure à l'existence ou non d'un axe 2_1 . A ce stade du travail, il convient donc de retenir les groupes spatiaux possibles $P2/m$, $P2_1/m$ et les groupes non centro-symétriques correspondants; la résolution de la structure complète devant permettre de conclure quant à la symétrie exacte de l'iscorite.

Les paramètres cristallins ont été affinés à partir de 25 réflexions mesurées en θ , $-\theta$ au cours de l'enregistrement du réseau réciproque sur un diffractomètre Nonius CAD4F;

$$a = 21,336(2) \text{ \AA}; b = 3,0679(3) \text{ \AA}; \\ c = 5,8744(8) \text{ \AA}; \beta = 98^\circ,06. \quad (1)$$

2. Étude de la structure

L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé dans les conditions suivantes: rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur en graphite; balayage $\theta-\theta$; angle de "take-off" $2^\circ,1$, domaine de Bragg $1^\circ < \theta < 23^\circ$. Sur 512 réflex-

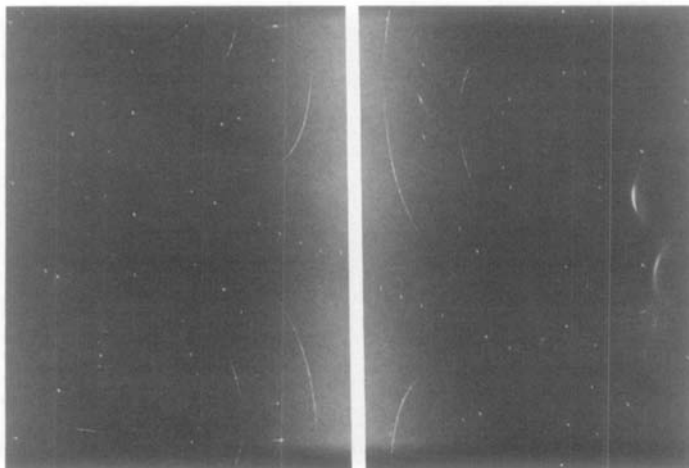


PLANCHE I. Diagrammes de Weissenberg (Chambre 180 mm) $\text{CoK}\alpha$ (strate 1).

ions enregistrées, et après correction des facteurs de Lorentz et de la polarisation, 286 satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,33$ ont été retenues par l'affinement de la structure. L'absorption n'a pas été corrigée.

L'observation du modèle structural proposé par Smuts *et al.* (Tableau I et Fig. 2)

TABLEAU I
 $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)\text{O}_6$ —COORDONNÉES, FACTEURS
D'AGITATION THERMIQUE DES 18 ATOMES
INDÉPENDANTS (DONNÉS PAR SMUTS *et al.*)

Atome	x	y	z	B (Å ²)
O(1)	0.0497	1	0.4091	0.64
	0.0012	4	0.0044	0.59
O(2)	0.0390	1	0.8827	0.86
	0.0013	4	0.0047	0.63
O(3)	0.1469	3	0.2025	1.32
	0.0013	4	0.0047	0.63
O(4)	0.1469	3	0.6951	2.91
	0.0015	4	0.0056	0.81
O(5)	0.2342	1	0.0126	5.54
	0.0023	4	0.0081	1.33
O(6)	0.2625	1	0.5074	0.06
	0.0012	4	0.0041	0.55
O(7)	0.3498	3	0.2918	2.49
	0.0015	4	0.0054	0.77
O(8)	0.3431	3	0.8088	1.82
	0.0014	4	0.0049	0.68
O(9)	0.4542	1	0.1058	1.32
	0.0014	4	0.0050	0.69
O(10)	0.4562	1	0.6002	1.78
	0.0015	4	0.0054	0.75
Fe ²⁺ (1)	0.0553	3	0.1416	0.75
	0.0004	4	0.0013	0.19
Fe ²⁺ (2)	0.0532	3	0.6621	0.73
	0.0004	4	0.0013	0.19
Fe ²⁺ (3)	0.1599	1	0.4576	1.11
	0.0004	4	0.0014	0.20
Fe ²⁺ (4)	0.4445	3	0.3553	0.76
	0.0004	4	0.0013	0.19
Fe ²⁺ (5)	0.4471	3	0.8421	0.89
	0.0004	4	0.0013	0.19
Fe ³⁺ (1)	0.1931	3	0.9743	1.05
	0.004	4	0.0014	0.20
Fe ³⁺ (2)	0.3345	1	0.0378	0.76
	0.0004	4	0.0013	0.19
Si	0.3018	3	0.5251	0.07
	0.0005	4	0.0017	0.22

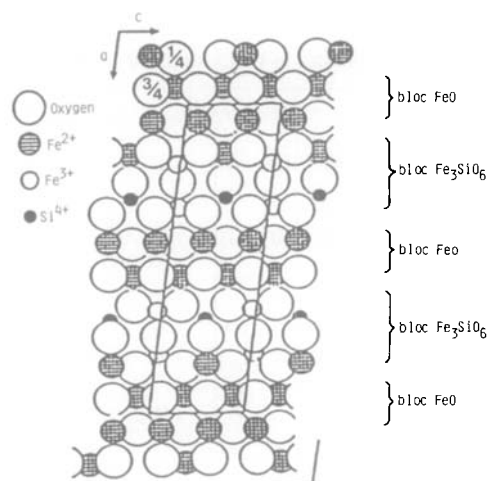


FIG. 2. $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)\text{O}_6$ —Projection sur (010). Les atomes en $y = \frac{1}{4}$ sont partiellement observés et les atomes en $y = \frac{3}{4}$ sont complètement observés.

montre que la structure se présente comme un empilement dans la direction [100] de blocs bidimensionnels FeO et Fe_3SiO_6 , la distribution des ions Fe^{3+} et Si^{4+} dans un même bloc étant composée par la symétrie $P2_1/m$. Il apparaît cependant à l'examen de ce modèle qu'il est possible de décrire cette structure en symétrie $P2/m$, la seule différence étant la distribution Fe^{3+} , Si^{4+} cette fois individualisée par blocs FeO et Fe_3SiO_6 (Fig. 2). La solution de Smuts *et al.* étant de qualité médiocre ($R = 16\%$), il nous a paru nécessaire de tenter des affinements dans chacun des groupes spatiaux $P2_1/m$ et $P2/m$.

Malheureusement, les résultats des affinements avec facteur d'agitation thermique général ainsi obtenus ne permettent pas de trancher, puisque le facteur résiduel s'abaisse à $R = 9\%$ dans chacun des cas.

Le Tableau II donne les distances réticulaires et l'intensité mesurée par Smuts *et al.* et nous-mêmes.

Notons d'autre part que Smuts *et al.* obtiennent à partir de 1100°C une autre variété allotropique avec une maille orthorhombique. Cependant, dans la synthèse au la-

TABLEAU II
ISCORITE—DISTANCES RÉTICULAIRES ET INTENSITÉS

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{mes} ^a	<i>d</i> _{mes}	<i>I</i> _{mes} ^a	<i>I</i> _{mes}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{mes} ^a	<i>d</i> _{mes}	<i>I</i> _{mes} ^a	<i>I</i> _{mes}
200	10,6	10,2	400	180	1000 } 112 }	2,12	2,10	1000	770
301	4,82	—	20	—	112 } 312 }	2,08	2,06	400	21
600	3,55	3,48	100	130	910	1,867	1,853	50	2
501	3,22	—	40	—	802 }	1,836	1,826	50	3
110	3,03	—	40	—	811 }	1,767	1,751	30	47
002 } 202 }	2,90	2,88	150	15	1200 }	1,654	1,645	100	4
601	2,85	2,82	100	16	712 } 912 }	1,620	1,617	50	3
310	2,81	2,79	200	6	1011	1,612	1,600	50	9
202 } 402 }	2,71	2,69	500	48	1002 } 1202 } 413 }	1,589	—	100	—
800 } 211 }	2,65	2,62	600	1000	213	1,554	—	50	—
211 } 311 }	2,58	2,52	150	10	613 }	1,538	—	250	—
701	2,55	—	50	—	703 }	1,517	—	50	—
510 } 311 } 411 }	2,48	2,46	250	5	1301 }	1,498	1,491	700	47
402 } 602 }	2,41	2,39	150	16	912 } 1112 }	1,471	1,461	250	19
411	2,35	2,28	100	8	1103 } 204 }	1,442	1,430	150	17
901	2,20	2,13	50	15	1310	1,426	1,416	150	29
710	2,15	—	50	—	1202 } 1402 }	—	1,334	70	—
					1600 } 114 }	1,326	—	100	—

^a *d* et *I* mesurées par J. Smuts *et al.* avec la méthode Debye-Scherrer, $K_{\alpha}Co$.

boratoire, nous ne pouvons pas augmenter la température au-delà de 940°C, température à partir de laquelle l'iscorite se transforme en Fe₂SiO₄, Fe₃O₄, et Fe_{1-x}O.

Problème de la diffusion diffuse

Il est intéressant de rappeler que l'iscorite pure donne des diagrammes de diffraction (en chambre de Weissenberg comme en microscopie électronique) comportant des strates ou des lignes complètement diffuses dont l'interprétation reste à discuter.

Il s'agit très probablement d'un désordre qui se situe dans les tranches de composition Fe₃SiO₆ comprises entre les blocs FeO. On connaît en effet au moins un cas similaire: celui des alumines β riches en potassium, de composition Al_{11-y}Mg_yK_{1+y}O₁₇ dans lesquelles la substitution Al³⁺-Mg²⁺ dans les blocs spinelles permet d'atteindre *y* = 0,60. L'étude de ces cristaux sur chambre de Weissenberg met également en évidence des strates tantôt normalement ponctuéées et tantôt complètement diffuses. L'interprétation donnée par Collin *et al.* (7) est basée sur le fait que dans les plans K-O, compris entre les blocs spinelles, deux arrangements sont concurrents selon que le potassium occupe les sites dits BR (Beever et Ross) ou m-O (mid-Oxygens). Ce mélange de deux distributions dans des proportions 0,06 et 0,94 respectivement correspond à des facteurs d'occupation de 1,37 et 1,88 pour les sites BR et mO, et l'affinement conduit avec ces valeurs converge vers un facteur d'accord *R* = 0,065 pour les réflexions de surstructure diffuse.

Une deuxième interprétation est également possible, quoique moins solidement étayée que la précédente: c'est ainsi qu'on note dans les conducteurs ioniques de type Nasicon, de formule générale M_xN_y(XO₄)₂ où *M* est un cation monovalent (Na⁺, K⁺, Ag⁺), *N* un cation tétravalent (Zr, Hf, Ti) ou trivalent (Fe, Sc), et *X* un élément covalent formateur de tétraèdres (P, Si, Ge, As, V), un désordre d'orientation des tétraèdres qui entraîne de forts coefficients d'agitation thermique déterminés dans les structures moyennes par les rayons X (8) et un élargissement des modes de diffusion IR et Raman (9); il en résulte également des modifications de composition chimique globale qui est moins strictement définie.

En d'autres termes, le solide peut être un monocristal vis-à-vis du sous-réseau cationique et un polycristal vis-à-vis du réseau des tétraèdres, comme c'est le cas dans Ca₂SiO₄; au lieu de polycristal on a

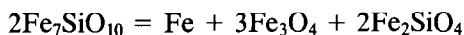
même parfois utilisé le terme de verre pour le réseau de tétraèdres. Conjointement les rayons X, surtout sensibles aux éléments lourds mettent en évidence des corrélations à longue distance.

Naturellement les traitements thermiques jouent un rôle, mais s'ils tendent à ordonner les cations c'est au prix de la distorsion des tétraèdres. Des études complémentaires, par spectroscopie vibrationnelle notamment seraient donc indiquées.

Propriétés

Stabilité thermique

La courbe thermomagnétique montre que, contrairement à la wüstite, l'iscorite ne subit pas de dismutation aux températures comprises entre 300 et 570°C, alors qu'on aurait très bien pu avoir la réaction suivante:



On peut en déduire que l'enthalpie libre de formation de $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ est telle que pour la réaction ci-dessus $\Delta G > 0$. Donc:

$$\begin{aligned} 2\Delta G_{f298}^\circ(\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}) &< \Delta G_{f298}^\circ(\text{Fe}) \\ &+ 3\Delta G_{f298}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 2\Delta G_{f298}^\circ(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) \\ &< -1,9 - (3 \times 256) - (2 \times 125) \\ &= -1020 \text{ Kcal/mole} \end{aligned}$$

Les données pour Fe, Fe_3O_4 , et Fe_2SiO_4 étant prises dans (10), d'où

$$\Delta G_{f298}^\circ(\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}) < -510 \text{ Kcal/mole,}$$

ou, à partir des oxydes binaires, Fe_{1-x}O , Fe_2O_3 , et SiO_2 ,

$$\Delta G_{f298}^\circ(\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}) < 151 \text{ Kcal/mole.}$$

Ce résultat n'est évidemment pas très significatif. Il laisse notamment la possibilité pour $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)\text{O}_6$ d'être métastable vis-à-vis des trois binaires considérés, ce qui n'est pas forcément contradictoire avec le fait qu'il est plus stable que Fe_{1-x}O aux

températures moyennes. On ne saurait d'ailleurs trop rappeler à ce propos à quel point la préparation de $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)\text{O}_6$ est délicate, ce qui n'est pas surprenant pour un composé isolé pour la première fois dans un système aussi connu que Fe-Si-O.

Propriétés magnétiques

Elles sont à l'étude. Un premier enregistrement, de 90 à 850 K, de la susceptibilité en fonction de la température, montre que (Fig. 3):

—Au-dessus de 450 K, la variation de $1/\chi$ est bien linéaire, ce qui permet de calculer le couple de valeurs

$$C_M = 30,5 \quad \theta_p = -310 \text{ K}$$

alors que la valeur spin seul, calculée pour $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$, serait de 23,75 et pour $\text{Fe}_7(\text{Si}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}\text{O}_4)\text{O}_6$ on aurait 24,1; la valeur observée implique donc un moment orbital correspondant pour Fe^{2+} à une contribution totale de l'ordre de 5,85 μB , valeur élevée mais acceptable.

—Au-dessous de 450 K, le comportement est inhabituel et doit être approfondi; cependant l'aimantation en fonction du champ, à 100 K comme à 300 K, n'indique pas la présence d'impureté ferrimagnétique.

D'autre part, trois spectres Mössbauer ont été enregistrés:

—À 85 K où l'on vérifie l'existence d'un ordre magnétique (cependant la résolution de ce spectre semble difficile et il sera préférable d'enregistrer un autre signal à température plus basse);

—À 300 K où le composé est bien paramagnétique;

—À 250–260 K confirmant que c'est dans cette gamme de températures que se situe la transformation ordre-désordre.

Le système $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8\text{--Fe}_7(\text{SiO}_4)\text{O}_6$

Il est intéressant de noter que ce système présente plusieurs particularités:

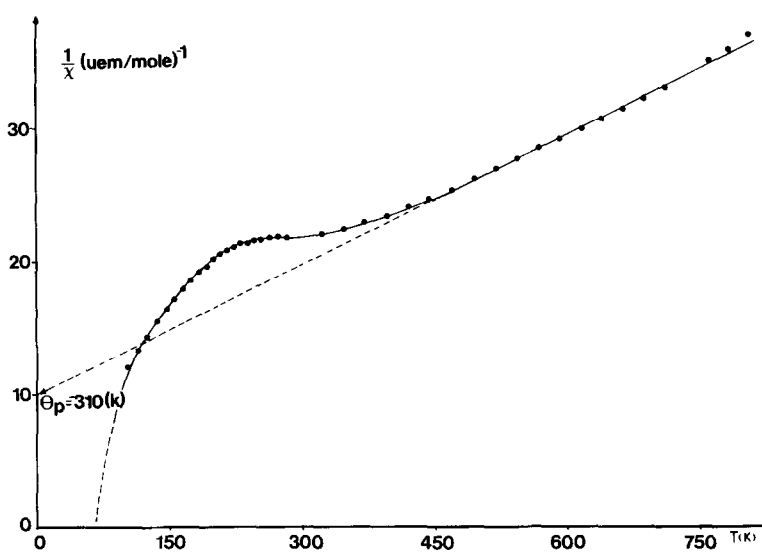


FIG. 3. $\text{Fe}_7(\text{SiO}_4)\text{O}_6$ —Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température.

—solutions solides réciproques limitées;
 —possibilité d'intercroissance (ordonnée ou non);
 —diminution rapide du désordre microstructural par substitution Si—P. Tous ces aspects font l'objet d'une autre publication (6).

Références

1. G. VENTURINI, A. COURTOIS, J. STEINMETZ, R. GERARDIN, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **53**, 1 (1984).
2. J. SMUTS, J. STEYN, ET J. BOEYENS, *Acta Crystallogr. B* **25**, 1251 (1969).
3. "Phase Diagrams for Ceramists" (R. S. Roth, Ed.), Amer. Ceram. Soc., Columbus (1981).
4. K. FRYE, "Modern Mineralogy," p. 74, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1973).
5. B. SHCHEKA, J. ROMANOENKO, ET V. CHUBAROV, *Contrib. Mineral. Petrol.* **63**, 103 (1973).
6. C. GLEITZER, A. MODARESSI, ET R. TILLEY, *J. Solid State Chem.* **59**, 362 (1985).
7. G. COLLIN, R. COMES, J. BOILOT, ET P. COLOMBAN, *Solid State Ionics* **1**, 59 (1980).
8. J. BOILOT, G. COLLIN, ET R. COMES, *Solid State Commun.* **45**, 281 (1983).
9. M. BARJ, H. PERTHUIS, ET P. COLOMBAN, *Solid State Ionics* **11**, 157 (1983).
10. P. KUBASCHEWSKI ET C. ALCOCK, "Metallurgical Thermochemistry," Pergamon, Elmsford, N.Y. (1981).