

La distinction mullite-sillimanite par spectrométrie infrarouge

par P. TARTE

RESUME

Alors que les radiogrammes X de la mullite et de la sillimanite sont très semblables, les spectres infrarouges de ces deux substances sont nettement différents et permettent une identification aisée. Ces différences résident surtout dans l'allure générale des spectres : nombreuses bandes assez étroites pour la sillimanite ; quelques bandes très larges dans le cas de la mullite. Qualitativement, ces différences s'interprètent bien en tenant compte du désordre de structure qui apparaît lorsque, pour passer de la sillimanite à la mullite, on remplace certains atomes de silicium par de l'aluminium. Les possibilités de la spectrométrie infrarouge pour l'étude qualitative et quantitative des mélanges mullite-sillimanite sont brièvement discutées.

Introduction.

Pour identifier les espèces minérales présentes dans les systèmes — parfois fort complexes — rencontrés dans les industries des silicates, on s'adresse presque toujours aux méthodes cristallographiques classiques, et en particulier à l'analyse par rayons X.

En effet, toute substance cristalline est caractérisée par un radiogramme X qui lui est propre, et qui peut donc servir à identifier cette substance dans un mélange. D'autre part, cette méthode est susceptible de fournir des renseignements à caractère fondamental sur la structure de la substance étudiée (dans de nombreux cas, on peut déterminer la position des atomes eux-mêmes dans la maille cristalline). Il est donc normal que, dans ce domaine, les rayons X occupent la première place dans la hiérarchie des méthodes physico-chimiques.

Toute méthode d'investigation possède cependant ses points faibles et ses limites, et il serait vain de demander à la radiographie X de résoudre tous les problèmes de structure. En particulier, cette méthode est essentiellement limitée aux structures cristallines (ses possibilités sont considérablement affaiblies dans le cas des liquides et des structures vitreuses) ; de plus, l'identification des atomes repose sur des mesures d'intensité, l'intensité du rayonnement X diffusé dans une direction

déterminée étant fonction du nombre d'électrons des atomes responsables de cette diffusion. Nous nous bornerons à citer deux exemples, d'ailleurs classiques, où cette dernière circonstance intervient d'une manière nettement défavorable :

1) l'hydrogène, avec son unique électron, ne possède qu'un pouvoir diffusant très faible : dans la plupart des cas, il ne peut être décelé par les rayons X.

2) deux atomes dont les atmosphères électroniques comptent à peu près le même nombre d'électrons possèdent les pouvoirs diffusants très voisins ; leur présence simultanée dans une structure cristalline peut poser de sérieux problèmes d'identification. La présence simultanée, dans les aluminosilicates, d'aluminium (13 électrons) et de silicium (14 électrons) constitue l'un des exemples les plus importants de cette difficulté.

Dans des cas semblables, il devient indispensable de recourir à d'autres méthodes susceptibles de fournir des renseignements complémentaires. Parmi les méthodes possibles, la spectrométrie infrarouge est en train d'acquiescer une place de choix, ceci étant dû pour une bonne part aux améliorations techniques considérables dont cette discipline a bénéficié depuis une dizaine d'années.

Rappel de quelques notions générales sur la spectrométrie infrarouge.

Lorsqu'une molécule absorbe un photon, l'énergie de ce dernier passe dans la molécule, qui atteint de cette manière un état dit « excité ». Par exemple : la molécule se mettra en rotation ; ou ses atomes vont vibrer autour d'une position d'équilibre ; ou un électron sera excité, c'est-à-dire sautera d'une orbite intérieure sur une orbite extérieure ; ou encore, si l'énergie du photon est suffisamment élevée, un électron peut être expulsé (la molécule est ionisée).

Si l'on se limite au cas simple d'une molécule isolée, l'énergie nécessaire pour porter cette molécule dans un état excité n'est pas quelconque : elle est déterminée d'une manière précise par la nature même de l'excitation (rotationnelle, vibrationnelle, électronique) et par la nature de la molécule.

D'autre part, la molécule absorbera uniquement le rayonnement dont l'énergie (donc la fréquence) correspond exactement à la quantité d'énergie exigée par la molécule pour passer dans l'état excité ; par contre, elle sera transparente pour tout rayonnement de fréquence différente.

Si l'on trace une courbe donnant l'absorption, par une molécule, d'un rayonnement en fonction de la fréquence de ce rayonnement, on obtiendra donc des zones de transparence entrecoupées par des zones (dites « bandes » ou « raies ») d'absorption, chacune de ces bandes ou raies d'absorption correspondant à un rayonnement possédant la fréquence exactement nécessaire pour porter la molécule dans un état excité défini. Une telle courbe est appelée spectre d'absorption.

L'énergie requise pour atteindre un niveau d'excitation donné est déterminée en première ligne par le type d'excitation : les rotations n'exigent que très peu d'énergie ; viennent ensuite dans l'ordre des énergies croissantes : les vibrations, l'excitation électronique et enfin l'ionisation.

Les absorptions correspondantes se situent dans des domaines très différents du rayonnement électromagnétique (on se rappellera en effet que l'énergie E d'un photon dépend de sa fréquence ν et est donnée par $E = h\nu$, où $h =$ constante de Planck) : aux faibles énergies de rotation correspondent des rayonnements de basse fréquence ($\nu = 200-10 \text{ cm}^{-1}$) et de grande longueur d'onde ($\lambda = 50-1000 \text{ microns}$) : c'est le domaine de l'infrarouge lointain et extrême, confinant au domaine des ondes millimétriques ; aux énergies de vibration correspond l'infrarouge ordinaire ($\nu = 5000-200 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 2-50 \text{ microns}$) ; les énergies d'excitation électronique correspondent à des longueurs d'onde comprises entre 2 et 0,2 microns (ν compris entre 5000 et 50.000 cm^{-1}) : c'est le domaine du très proche infrarouge, du visible et de l'ultraviolet ordinaire. Enfin l'ionisation exige un rayonnement de très courte longueur d'onde ($\lambda < 0,2 \text{ micron}$), donc de haute fréquence ($\nu > 50.000 \text{ cm}^{-1}$) : c'est le domaine de l'ultraviolet lointain et extrême qui, du côté hautes fréquences, se raccorde au rayonnement X.

Nous nous préoccupons uniquement du spectre infrarouge ordinaire, qui correspond donc à des vibrations entre atomes.

Pour une molécule libre, ces fréquences de vibration (donc la position des bandes infrarouges) sont déterminées essentiellement par les masses des atomes, les forces qui les unissent et enfin la géométrie de la molécule. Lorsque cette dernière est engagée dans un réseau cristallin, les interactions de ce réseau sont susceptibles de modifier les fréquences de vibration, parfois dans une assez large mesure. Par exemple, le spectre infrarouge

des silicates est essentiellement caractérisé par les bandes d'absorption du tétraèdre SiO_4 ; mais les orthosilicates (où l'on a des tétraèdres SiO_4 isolés) donnent des spectres nettement différents des métasilicates (où les tétraèdres SiO_4 sont soudés en chaînes pratiquement infinies).

De même, les différentes formes cristallines d'un même composé possèdent des spectres infrarouges différents. C'est le cas par exemple des diverses variétés de Al_2SiO_5 : andalousite, disthène et sillimanite ; ces différences, très notables, sont à rapprocher du fait que ces trois substances possèdent des structures nettement différentes.

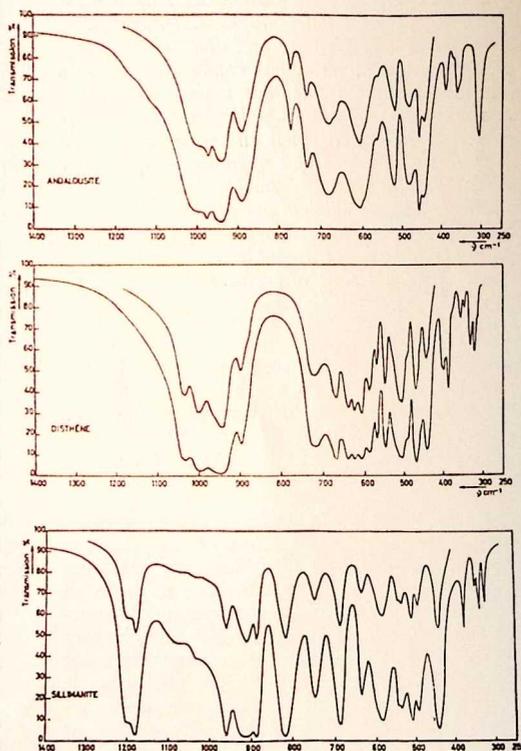


Fig. 1. — Spectres I. R. des trois variétés cristallines de Al_2SiO_5 . Les deux courbes de chaque spectre correspondent à deux épaisseurs différentes de substance.

LE PROBLEME MULLITE-SILLIMANITE.

Ce problème présente deux aspects importants :

1) un aspect expérimental et pratique : la mullite $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ et la sillimanite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ possèdent des radiogrammes X extrêmement sembla-

bles : les rayons X ne permettent donc pas une distinction aisée entre ces deux substances, et il serait souhaitable de trouver une autre technique mieux adaptée à la solution de ce problème.

2) un aspect théorique, qui se confond d'ailleurs avec l'interprétation des faits expérimentaux.

Aspect expérimental et pratique.

A. — *Radiogrammes X.* — Nous n'insisterons pas sur cette question, qui a été bien étudiée. Les travaux récents de *Letort* (2), *W. L. Dekeyser* (3) et *Scholze* (4) ont montré de manière indiscutable qu'il existe de faibles différences entre les radiogrammes X de la mullite et de la sillimanite ; mais en général, ces différences n'apparaissent nettement qu'avec des caméras à grande dispersion et ne constituent pas un moyen commode d'identification ; de plus, nous pensons que dans un mélange mullite-sillimanite, l'identification des composants devient pratiquement impossible.

Mentionnons en passant que la mullite peut dissoudre, en solution solide, des quantités non négligeables (plus %) de TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Cette dissolution s'accompagne (sauf dans le cas de Al_2O_3) d'une expansion du réseau cristallin, avec comme conséquence un léger déplacement des raies dans le radiogramme X (5, 6, 7).

B. — *Spectres infrarouges.* — Quelques tentatives ont été faites dans ce domaine, mais il s'agit plutôt d'expériences d'orientation que d'investigations systématiques. *Letort* d'une part (2) et *Roy* d'autre part (8) sont d'accord pour signaler que le spectre infrarouge de la mullite est nettement différent de celui de la sillimanite ; malheureusement, les spectres infrarouges de mullite publiés par ces auteurs sont tellement dissemblables qu'il paraît indispensable de reprendre tout le problème sur des bases expérimentales plus solides.

Nous donnerons immédiatement nos résultats expérimentaux (les détails techniques concernant la préparation des échantillons et la prise des spectres sont reportés à la fin de cet article).

Trois échantillons de mullite ont été étudiés :

- I Mullite d'origine inconnue, sans analyse chimique, mais contrôlée par son radiogramme X.
- II. Mullite microcristalline très pure, synthétisée par *Schwiete* (7) à partir des composants purs (par réaction en phase solide).
- III. Mullite macrocristalline, également préparée par *Schwiete*.

La figure 2 permet de comparer les spectres de la sillimanite et de la mullite (il s'agit ici de l'échantillon II, le plus pur) : les différences sont

TABLEAU 1

Fréquences infrarouges de la mullite et de la sillimanite

Sillimanite	Mullite
1200 F	1178 F
1180 F	1145 f
960 F	
913 F	915 F
888 F	845 F
820 F	
751 m	750 m
692 F	
635 m	620 ff
581 F	585 F
543 m	550 ff
534 m	
508 F	510 ff
491 m	
440 F	435 ff
374 f	
346 f	
335 f	
322 f	

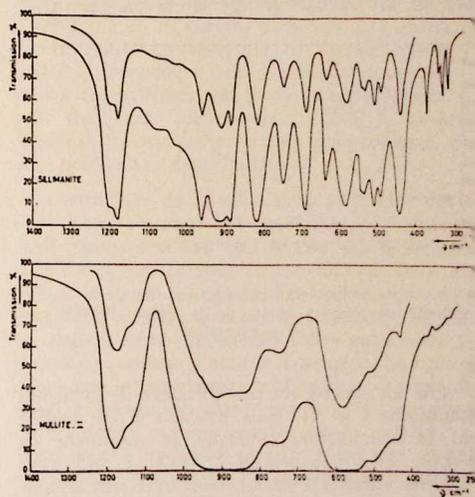


Fig. 2. — Spectres I. R. de la mullite et de la sillimanite

considérables. On remarquera que ces différences portent essentiellement sur l'allure générale des spectres : nombreuses bandes assez étroites dans le cas de la sillimanite, quelques bandes très larges dans le cas de la mullite : l'identification est donc immédiate et ne doit même pas faire appel à des mesures de position des bandes. Ces positions sont données dans le tableau 1 ; l'erreur sur les mesures

de fréquences est d'environ 2 cm^{-1} pour la sillimanite ; cette erreur peut atteindre 10 cm^{-1} pour les bandes très larges de la mullite.

La *reproductibilité* des spectres des divers échantillons de mullite apparaît immédiatement à l'examen de la figure 3. Sans doute la mullite III don-

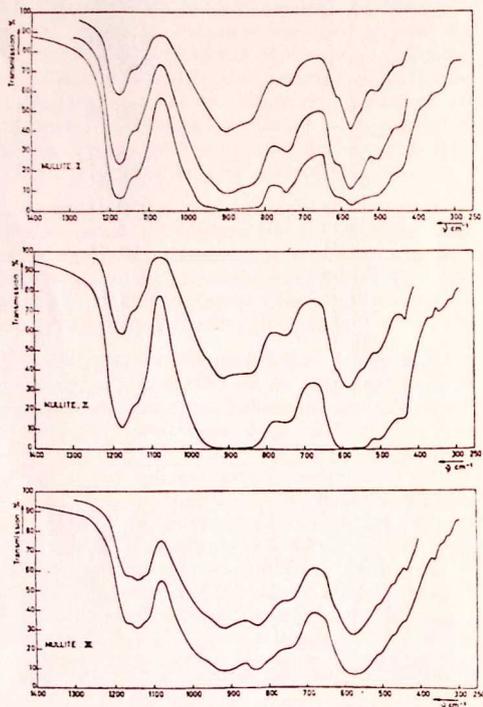


Fig. 3. — Reproductibilité du spectre I. R. de la mullite. L'existence des bandes faibles de la région $350\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas certaine

ne-t-elle un spectre un peu différent de celui des échantillons I et II, mais il s'agit d'une mullite dont la composition chimique se rapproche de $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (au lieu de $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ pour la mullite normale). Malgré cet écart très notable à la composition stoechiométrique normale, le spectre ne subit aucune modification essentielle et conserve l'allure générale caractéristique du spectre de la mullite.

Quelques possibilités d'applications pratiques.

Les résultats précédents montrent que l'on peut considérer comme définitivement résolu le problème de la distinction mullite-sillimanite lorsque l'on a affaire à l'une de ces substances pratiquement pure.

Nous devons encore envisager le problème de l'identification, soit dans un mélange mullite-sillimanite, soit dans une matière complexe (céramique, réfractaire, etc...) susceptible de contenir l'un ou l'autre de ces constituants.

Les données expérimentales (qui seules permettront de répondre de manière précise et définitive à ces questions) manquent actuellement, mais nous pouvons déjà discuter l'influence des différents facteurs susceptibles d'intervenir.

Identification des constituants dans un mélange mullite-sillimanite.

Cette identification repose sur l'examen de régions spectrales convenablement choisies, où l'un des constituants possède des bandes intenses, tandis que l'autre est approximativement « transparent ». C'est le cas, par exemple, de la région $670\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ où la mullite n'absorbe que faiblement, tandis que la sillimanite possède une bande intense centrée sur 691 cm^{-1} . Les conditions sont donc favorables à la détection d'une quantité assez faible (*) de sillimanite dans la mullite. Par contre, le problème inverse (détection d'une faible quantité de mullite dans la sillimanite) se présente sous un jour beaucoup moins favorable. Ici, c'est la région 860 cm^{-1} qui paraît convenir : l'absorption de la sillimanite y est faible, celle de la mullite est intense ; malheureusement, cette absorption de la mullite correspond, non pas à une bande bien piquée, mais à une large région s'étendant approximativement de 920 à 830 cm^{-1} ; d'autre part, dans la même région spectrale, la sillimanite possède des bandes intenses à 820 , 888 et 913 cm^{-1} . Le bilan final de cet état de choses sera le suivant : dans le spectre d'un échantillon de sillimanite contenant une petite quantité de mullite, l'absorption à 860 cm^{-1} , caractéristique de la mullite, se traduira, non par une bande discrète (et facilement identifiable), mais par une simple diminution de la transmission entre les bandes 820 et 888 cm^{-1} de la sillimanite : un examen pur et simple du spectre ne permet donc d'identifier que des quantités assez importantes de mullite. Pour tenter d'augmenter la sensibilité de la méthode, on peut songer à *mesurer* la transmission à 860 et 820 cm^{-1} : le rapport des valeurs trouvées en ces deux points sera fonction de la teneur en mullite (le rapport étant d'autant plus petit que la teneur en mullite est plus élevée).

En pratique, ce rapport d'intensité sera également fonction de la finesse des grains des substances étudiées (c'est un fait maintenant bien établi que l'intensité et le profil des bandes infrarouges d'un solide sont fonction de la dimension des grains) de sorte que de pareilles données experi-

(*) De l'ordre de 10% ou moins semble-t-il ; mais il s'agit-là d'une simple estimation, et seule l'expérience permettra de fixer la limite de sensibilité de la méthode.

mentales ne sont valables que si la préparation des échantillons (le broyage par exemple) est réalisée dans des conditions rigoureusement uniformes.

Une autre possibilité d'identification de la mullite (toujours dans les mélanges mullite-sillimanite) réside dans l'examen de la région $1200-1100\text{ cm}^{-1}$: la sillimanite et la mullite possédant chacune deux bandes intenses dans cette région: ces bandes se trouvent à 1200 et 1180 cm^{-1} pour la sillimanite, ~ 1178 et $\sim 1145\text{ cm}^{-1}$ pour la mullite. Cette dernière bande occupe une position suffisamment caractéristique pour servir à des fins d'identification, mais son intensité est trop faible pour que la méthode soit sensible.

Identification de la mullite dans une matière complexe.

L'aspect large et diffus des bandes de la mullite — qui par ailleurs est très caractéristique et est à la base même de la distinction mullite-sillimanite — constitue en fait un inconvénient sérieux lorsque l'on s'adresse au problème général d'identification de la mullite dans une matière complexe quelconque. En effet, on peut poser en règle générale que, toutes autres choses égales d'ailleurs, une substance présente dans un mélange sera identifiée d'autant plus aisément que ses bandes seront plus fines. La mullite se présente donc a priori comme un cas défavorable. La recherche de la mullite dans une substance céramique ou réfractaire sera rendue encore plus malaisée par le fait que ces substances contiennent une certaine proportion de matières vitreuses qui, elles aussi, donnent naissance dans l'infrarouge à des bandes très larges: dans les cas les plus défavorables, la superposition des bandes larges de la mullite et des matières vitreuses pourra rendre le spectre complètement indéchiffrable. Le principal espoir réside probablement dans l'examen de la région 1200 cm^{-1} : l'absorption intense observée dans cette région semble en effet caractéristique de la mullite et de la sillimanite: on ne la retrouve ni chez d'autres aluminosilicates (feldspaths, micas, kaolin...) ni chez divers oxydes courants (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) (9). Des recherches supplémentaires seront toutefois nécessaires pour vérifier le caractère général de cette observation.

Aspect quantitatif du problème.

Nous ne ferons qu'effleurer ce domaine très complexe. L'intensité des bandes d'absorption est fonction de l'épaisseur de substance absorbante (loi de Beer-Lambert). Il est donc possible, en principe, de faire des analyses quantitatives par mesure de l'intensité des bandes. En pratique, le profil des bandes (et leur intensité apparente) dépend de toute une série de facteurs expérimentaux; en outre, lorsqu'il s'agit d'une substance solide, la granulométrie de cette dernière intervient

d'une manière très importante. Il est donc indispensable de comparer les données expérimentales à une courbe d'étalonnage déduite de l'étude de mélanges synthétiques, tous les résultats expérimentaux étant obtenus avec un appareil fonctionnant toujours dans les mêmes conditions, et avec des échantillons de granulométries identiques. Ces conditions seraient réalisables pour des mélanges mullite-sillimanite par exemple. Mais dans des matériaux complexes comportant une phase vitreuse dont la composition et le degré de trempe peuvent varier, il paraît malaisé d'établir une courbe d'étalonnage, et il faudra se contenter — au mieux — de données semi-quantitatives.

Aspect théorique et interprétatif.

Devant les différences considérables que présentent les spectres infrarouges de la mullite et de la sillimanite, on se pose évidemment la question de savoir quelle est l'origine de ces différences puisqu'aussi bien la quasi-identité des radiogrammes X indique des structures très semblables.

En toute rigueur, il faudrait d'abord donner une interprétation détaillée du spectre infrarouge de la sillimanite (*), c'est-à-dire établir une corrélation entre les divers modes de vibration possibles d'une part, et les bandes d'absorption infrarouges d'autre part. La structure de la sillimanite est toutefois beaucoup trop complexe pour que ce travail d'attribution soit possible actuellement. On peut d'ailleurs, comme nous allons le montrer, dégager les aspects essentiels du problème sans pour cela entrer dans le détail.

La structure de la sillimanite peut être décrite (10) comme consistant en chaînes d'octaèdres AlO_6 (unis les uns aux autres par une arête, c'est-à-dire par la mise en commun de deux atomes d'oxygène) et en doubles chaînes de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 unis par leur sommet; de plus, les chaînes sont elles-mêmes unies entre elles par la mise en commun d'atomes d'oxygène. La figure 4 donne une représentation schématique de cette disposition, les chaînes étant vues en bout: les grands cercles clairs symbolisent les chaînes AlO_6 , les petits cercles hachurés correspondent aux chaînes SiO_4 - AlO_4 . Les points de tangence indiquent les liaisons entre chaînes par mise en commun d'atomes d'oxygène. La double chaîne de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 présente une disposition très particulière avec alternance parfaitement régulière de Si et Al. Cette disposition est montrée par la fig. 5.

Il nous faut maintenant passer de cette structure à celle de la mullite, en y amenant des modifica-

(*) La sillimanite est choisie comme point de départ parce que sa structure est plus simple et mieux connue que celle de la mullite.

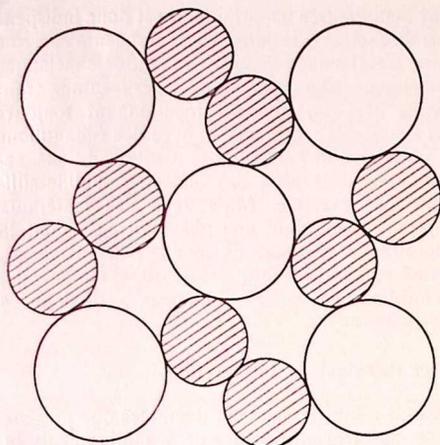


Fig. 4. — Schéma indiquant la disposition relative des chaînes AlO_4 et $\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$ dans la sillimanite (les chaînes sont vues en bout).

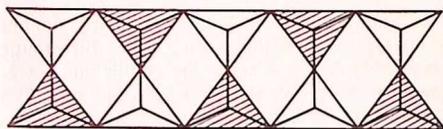


Fig. 5. — Vue de profil de la double-chaîne $\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$, montrant l'alternance régulière des tétraèdres SiO_4 (non hachurés) et AlO_4 (hachurés).

tions suffisamment faibles pour rendre compte de la similitude des radiogrammes X, tout en respectant le changement de composition chimique.

Il ne paraît pas possible d'introduire des molécules d' Al_2O_3 dans le réseau de la sillimanite sans produire dans ce réseau des perturbations qui modifieraient nettement le radiogramme X ; le seul moyen d'altérer la composition chimique sans modifier la structure consiste à remplacer une partie du silicium par l'aluminium c'est-à-dire (puisque Si possède toujours la coordinence 4) une partie des tétraèdres SiO_4 par des tétraèdres AlO_4 : pour que l'opération conduite à un bilan stoechiométriquement correct, un silicium sur quatre doit être remplacé par l'aluminium, tandis que l'on doit soustraire un atome d'oxygène sur quarante. Cette interprétation, proposée par Taylor dès 1928 (11), semble définitivement adoptée dans les travaux modernes (4).

L'influence de ces modifications sur le radiogramme X sera évidemment très faible, les intensités des raies et les distances réticulaires restant pratiquement les mêmes (Al^{+++} et Si^{++++} possèdent le même nombre d'électrons, et des rayons ioniques comparables). Par contre, leur influence sur le spectre infrarouge peut être importante : dans la

double chaîne AlO_4 - SiO_4 de la sillimanite (où Al et Si alternent d'une façon parfaitement régulière), chaque mode de vibration possède une fréquence bien déterminée, et il lui correspond une bande infrarouge nette. Dans la mullite au contraire, deux éléments de désordre interviennent : 1) la suppression d'un atome d'oxygène sur quarante perturbe évidemment un certain nombre de groupes AlO_4 , SiO_4 et AlO_6 (il ne faut pas oublier en effet que tous ces groupes sont liés mutuellement par la mise en commun d'atomes d'oxygène, et qu'un atome d'oxygène donné appartient simultanément, soit à $2 \text{AlO}_6 + 1 \text{SiO}_4$, soit à $2 \text{AlO}_6 + 1 \text{AlO}_4$, soit enfin à $1 \text{AlO}_4 + 1 \text{SiO}_4$); 2) le remplacement de un silicium sur quatre par l'aluminium intervient également, d'autant plus que ce remplacement peut se faire d'une manière statistique. En conséquence de ce désordre de structure, chaque mode de vibration est caractérisé non plus par une fréquence unique et bien déterminée, mais par une série de fréquences très voisines : les bandes larges observées dans le spectre infrarouge constituent l'enveloppe de toutes les bandes individuelles correspondant à cette série de fréquences.

$+1 \text{AlO}_6$

Ce n'est d'ailleurs pas la première fois que l'on met en évidence cette relation entre désordre de structure et largeur des bandes infrarouges. Les travaux de Laves (12) ont montré que chez les feldspaths, les bandes infrarouges étaient bien piquées ou au contraire diffuses suivant que la répartition Al/Si était ordonnée ou statistique.

D'autre part, il est bien connu que le spectre infrarouge des verres ne comporte que des bandes larges et diffuses ; ici encore, cet aspect est dû au désordre de structure caractéristique de l'état vitreux. Enfin nous avons observé (9) cette allure caractéristique du spectre dans le cas des minéraux se trouvant dans l'état dit « métamict », c'est-à-dire des minéraux dont la structure a été perturbée sous l'influence d'un bombardement radioactif prolongé (les positions des atomes s'écartant plus ou moins des positions idéales qu'ils occupaient primitivement dans la maille cristalline).

Les phénomènes observés sur la mullite s'intègrent donc bien dans une série plus générale de faits expérimentaux réunis sous un même type d'interprétation et, bien que de nombreux détails nous échappent encore, la base même de l'interprétation est probablement correcte.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La prise des spectres a été réalisée au moyen d'appareils Perkin-Elmer équipés de prismes de NaCl , KBr et CsBr . Les spectres couvrent le domaine $4.000\text{-}270 \text{ cm}^{-1}$; toutefois, les substances étudiées étant pratiquement transparentes (du moins sous faible épaisseur) dans le domaine $4.000\text{-}1.400 \text{ cm}^{-1}$, cette région n'a pas été reprise

dans les figures données plus haut. Certains appareils de routine, chez lesquels le prisme n'est pas interchangeable, ne permettent pas de descendre en dessous de 650 cm^{-1} . Cette limitation ne constitue pas un inconvénient sérieux, la distinction mullite-sillimanite pouvant parfaitement se faire en se bornant à l'examen de la région $1.400\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

La substance à étudier est d'abord broyée pendant 5 à 10 minutes dans un mortier en carbure de tungstène. Elle est ensuite soumise à une sédimentation dans l'alcool isopropylique (hauteur de sédimentation de l'ordre de 20 cm) ; seule la fraction restant en suspension après 24 heures est utilisée pour la prise des spectres. Il est en effet indispensable de travailler avec des grains très fins (diamètre de l'ordre de quelques microns) pour éviter l'intervention de phénomènes parasites susceptibles d'altérer gravement l'allure du spectre. Enfin, une faible quantité de substance est mélangée à du KBr broyé et le tout pressé sous forme de pastille suivant une technique maintenant classique. Pour une pastille de 12 mm de diamètre il faut environ 1 milligramme de substance et 0,2 gr de KBr.

Remerciements.

Nous remercions sincèrement les personnes et les organismes qui ont contribué de manières diverses à la réalisation de ce travail : l'Union Minière du Haut Katanga, pour l'aide financière accordée à notre laboratoire ; le Professeur *Schwiete*, de la Technische Hochschule d'Aix-la-Chapelle, qui a bien voulu nous envoyer des échantillons de mullite préparés dans son laboratoire ; M. *Lépingle*, pour son aimable collaboration lors de nos recherches bibliographiques ; M. *Toussaint*, Chef de Travaux au Service de Cristallographie, qui nous a fourni les échantillons de disthène, andalousite et sillimanite ; et enfin Mlle *Paris*, pour le soin apporté lors de la prise des spectres.

Université de Liège,
Service de Chimie Générale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HACCURIA : Bull. Soc. Chim. Belge, 62, 428, 1953. D'OR, HACCURIA et MACHIROUX : 27^e Congrès International de Chimie Industrielle, SIMON et Mc MAHON : J. Chem. Phys. 21, 23, 1953.
- (2) REITZEL : J. Chem. Phys. 23, 2407, 1955.
- (3) Y. LETORT : Congrès International de Céramique, Paris 1952.
- (4) W. L. DE KEYSER : Trans. Brit. Ceram. Soc. 50, 349, 1951.
- (5) H. SCHOLZE : Ber. deuts. Keram. Gesell. 32, 381, 1945.
- (6) H. P. ROOKSBY et J. H. PARTRIDGE : J. Soc. Glass. Techn. 23, 338, 1939.
- (7) W. F. FORD et W. J. REES : Trans. Brit. Ceram. Soc. 45, 125, 1946.
- (8) G. GELSDORF et H. E. SCHWIETE : Archiv. Eisenhütt. : 27, 807, 1956.
- (9) R. ROY et E. FRANCIS : Amer. Mineral. : 38, 725, 1953.
- (10) P. TARTE : Résultats non publiés.
- (11) W. L. BRAGG : Atomic Structure of Minerals. - Cornell University Press 1937.
- (12) W. H. TAYLOR : Zts Kristall. 68, 503, 1928.
- (13) F. LAVES et S. HAFNER : Zts Kristall. 108, 52, 1956 ; 109, 204, 1957.

RESUME DE LA DISCUSSION

Intervention de M. REY :

Est-ce que la spectrométrie infrarouge est susceptible de nous faire connaître la composition, stoechiométrique ou non, de la mullite, c'est-à-dire le rapport moléculaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ des cristaux ?

Interventions de M. NICOLAS :

1) Vous avez parlé dans votre communication de particules $< 5\mu$, par quel procédé obtenez-vous cette finesse de grain ?

Réponse :

Par simple broyage au mortier, les quantités nécessaires étant très faibles.

2) Nous avons à résoudre dans le dosage quantitatif à l'aide des RX des problèmes de granulométrie similaire. Malheureusement les quantités que nous désirons obtenir sont nettement supérieures aux vôtres (de l'ordre de 50 gr), et le broyage à la main, beaucoup trop long, n'est plus possible. Aussi cherchons-nous un appareillage qui nous permettrait d'atteindre rapidement des granulométries inférieures à 10^4 .