

Recherches sur le spectre infrarouge des silicates :
II. - Détermination du rôle structural du titane
dans certains silicates

par P. TARTE (*)

Université de Liège — Service de Chimie Générale — Liège (Belgique)

Recherches sur le spectre infrarouge des silicates :

I I. - Détermination du rôle structural du titane dans certains silicates

par P. TARTE (*)

Université de Liège — Service de Chimie Générale — Liège (Belgique)

Introduction.

Le titane est une impureté habituelle de la silice et des silicates. Sa concentration est fréquemment inférieure à 1 % mais, dans certains cas particuliers, elle peut s'élever à 10 % environ, sans qu'il y ait séparation d'un composé spécifique du titane: ce dernier s'introduit dans le réseau cristallin du silicate où il doit remplacer partiellement l'un des constituants d'une manière isomorphe. Le problème qui se pose est le suivant : quel est le rôle structural du titane dans ces composés ? Possède-t-il sa coordination habituelle de 6 et forme-t-il alors des octaèdres TiO_6 capables de remplacer des octaèdres AlO_6 , FeO_6 , MgO_6 , etc... ; ou bien peut-il acquérir la coordination 4, les tétraèdres TiO_4 , jouant dans la structure le même rôle que les tétraèdres SiO_4 . Les quelques données de la littérature existant sur ce problème sont contradictoires. Nous en avons repris l'étude dans le cas particulier des grenats titanifères ; les bases expérimentales indispensables nous ont été fournies par l'étude systématique du spectre d'absorption infrarouge d'une série de grenats, titanifères ou non.

Techniques expérimentales.

Les techniques spectroscopiques ont été données dans une publication précédente (1). Tous les grenats étudiés étaient des échantillons naturels (la synthèse des grenats ne peut être réalisée qu'en présence de pressions et de températures élevées).

Le titane a été dosé par polarographie. La méthode n'est pas très précise mais elle a l'avantage d'être rapide, et surtout, de n'exiger que de faibles quantités de substance (*).

(*) Associé du Fonds National de la Recherche Scientifique.

(*) Nous remercions sincèrement M. G. MICHEL, Chef de Travaux au Service de Chimie Analytique, pour l'aide qu'il nous a apportée lors de ces dosages.

Résultats.

La fig. 1 montre les spectres d'absorption I. R. de trois grenats exempts de titane. Il s'agit, en

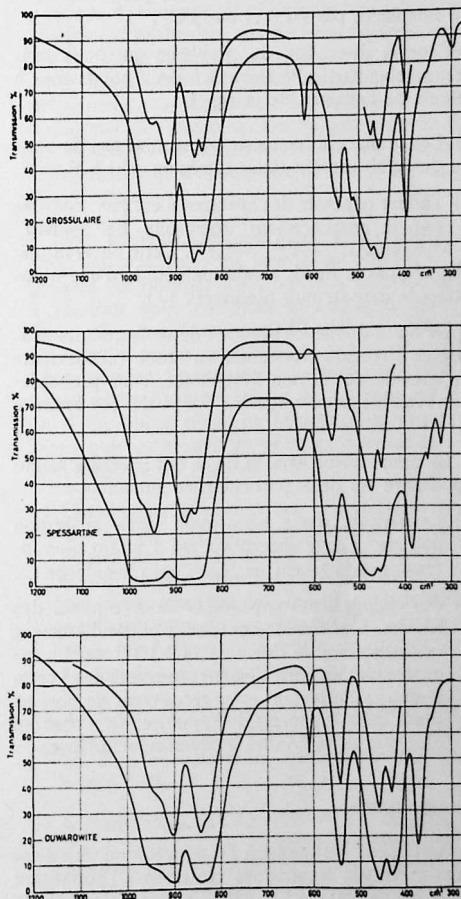
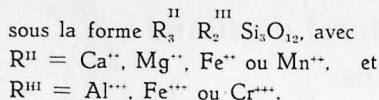


Fig. 1

l'occurrence, du grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, de l'almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et de l'ouwarowite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Rappelons ici que, d'une manière générale, un grenat « normal » (non titanifère) peut s'écrire



Les formules que nous avons données plus haut sont des formules idéales : en pratique, comme il s'agit de substances naturelles, un grenat donné contient généralement non pas une seule mais plusieurs espèces d'ions R^{++} ou R^{+++} , pour autant que ces ions possèdent des rayons ioniques voisins.

Par exemple, dans l'almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, une partie de Fe^{++} est remplacée par Mn^{++} et par Mg^{++} ; de même, dans l'ouwarowite, une partie de Cr^{+++} est remplacée par Al^{+++} et par Fe^{+++} .

Pour la discussion du problème qui nous préoccupe plus particulièrement ici, deux points sont à retenir de l'examen de la fig. 1 :

- Les grenats normaux ne présentent pas de bandes d'absorption dans la région $650\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$.
- l'allure générale des spectres n'est pas modifiée par le remplacement isomorphe $\text{Fe}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{Mn}^{++}$ ou $\text{Al}^{+++} - \text{Fe}^{+++} - \text{Cr}^{+++}$. Cette observation, illustrée par la fig. 1, résulte de l'étude d'une quinzaine de grenats non titanifères (2).

La fig. 2 donne les spectres de trois grenats titanifères à teneurs croissantes en titane (schorlomite IV ; teneur en Ti non déterminée, mais probablement faible ; schorlomite V : 5,2 % de Ti ; Ivaarite III : 10,2 % de Ti).

La comparaison avec la fig. 1 fait immédiatement apparaître les deux particularités suivantes :

- l'apparition d'une absorption dans la région 650 cm^{-1} ; cette absorption est d'autant plus intense que la teneur en titane est plus élevée ;
- des changements importants dans le profil des bandes. Ces changements sont particulièrement évidents dans le domaine $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$: les quatre bandes normalement observées dans cette région s'élargissent et se recouvrent de plus en plus ; dans le spectre de l'ivaarite, on n'observe plus que deux bandes extrêmement diffuses.

Interprétation.

Nous nous limiterons à l'interprétation des deux faits essentiels mentionnés ci-dessus : l'apparition de la bande 650 cm^{-1} et l'élargissement des bandes dans la région $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$.

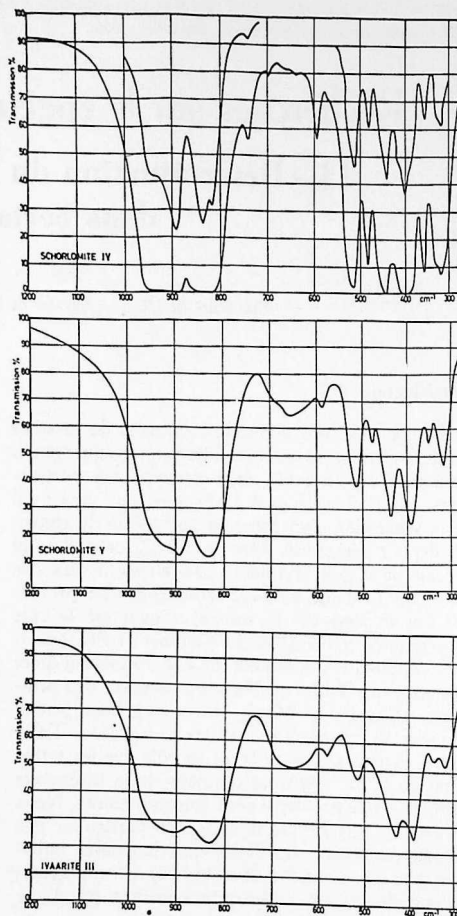


Fig. 2

Bande 650 cm^{-1} .

L'absence de cette bande dans les grenats normaux, son apparition et l'augmentation de son intensité en relation avec des teneurs croissantes en titane prouvent de façon pratiquement certaine que cette bande est liée à la présence du titane, et doit correspondre à des vibrations Ti-O. Le problème se pose de savoir s'il s'agit d'une vibration anti-symétrique de valence d'un tétraèdre TiO_4 ou d'un octaèdre TiO_6 (pour des raisons spectroscopiques évidentes, cette bande ne peut être attribuée ni à un mode de déformation, dont la fréquence serait beaucoup plus basse, ni à une fréquence de valence symétrique, qui ne pourrait donner naissance qu'à des bandes faibles).

En principe, le choix entre ces deux possibilités pourrait être basé sur des considérations théoriques classiques : les spectres I. R. d'un tétraèdre TiO_4 ,

ou d'un octaèdre TiO_6 différent à la fois par le nombre et par la position des bandes. En pratique, une comparaison significative entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux n'est pas possible : il faudrait pour cela disposer d'un tableau complet des fréquences $Ti-O$; or, les données expérimentales certaines sur ces fréquences se réduisent à la seule bande 650 cm^{-1} ; les autres bandes éventuellement présentes (et sur lesquelles serait basée la distinction $TiO_4 - TiO_6$) peuvent être masquées par la série de bandes intenses qui existent entre 500 et 300 cm^{-1} , déjà dans les grenats non titanifères.

Nous devons donc baser notre détermination sur des considérations plus empiriques mais qui reposent néanmoins sur des bases expérimentales sérieuses. Ces considérations ont trait aux principaux facteurs qui influencent la vibration de valence antisymétrique d'un groupement XO_4 ou XO_6 . Les données spectroscopiques existantes montrent que ces facteurs sont au nombre de deux :

- 1) pour un atome central de valence déterminée, la fréquence considérée est d'autant plus élevée que le nombre de coordination est plus faible. Cette règle est illustrée par le tableau I.

TABLEAU I

Atome central	Coordination	Région d'absorption (cm^{-1})
Bore trivalent	BO_3	1400
	BO_4	1000
Germanium tétravalent	GeO_4	900
	GeO_6	700
Iode heptavalent	IO_4	850
	IO_6	700 - 750

- 2) Pour un atome central de valence et de coordination déterminées, la fréquence du groupement considéré sera d'autant plus basse que ce groupement est plus libre dans l'édifice cristallin. Par exemple, dans les diverses variétés de SiO_2 où les tétraèdres SiO_4 sont complètement soudés les uns aux autres, l'absorption principale est observée vers 1100 cm^{-1} , tandis que dans les orthosilicates, où les tétraèdres SiO_4 sont isolés (*) cette absorption se retrouve dans le domaine $900-950\text{ cm}^{-1}$. D'autres exemples de cette règle sont donnés dans le tableau II.

(*) Le terme « isolé » signifie ici que les tétraèdres SiO_4 ne sont pas soudés directement les uns aux autres ; mais ils sont évidemment liés à d'autres éléments de la structure cristalline (octaèdres MgO_6 , AlO_6 , FeO_6 ...).

Si l'on a récemment fait usage de la première règle (4), il semble bien que la seconde ait été méconnue, sauf dans le cas particulier des silicates où elle a été confirmée par les calculs théoriques approchés de *Matossi* (3).

TABLEAU II

Groupement	Région d'absorption (cm^{-1})	
	dans un réseau tridimensionnel	du groupe « isolé »
BO_3	1450	1300 ?
SiO_4	1100	900
GeO_4	900	700 - 800
AlO_6	700	< 600

Il importe de noter que ces deux règles font intervenir uniquement les facteurs dominants qui déterminent en première ligne la fréquence correspondant à un type donné de groupement ; dans chaque cas particulier, des facteurs secondaires tels que la composition et la symétrie du réseau cristallin introduisent des effets supplémentaires qui provoquent une dispersion des fréquences autour d'une certaine moyenne. Les valeurs reprises dans les tableaux I et II correspondent par conséquent à des domaines d'absorption et non à des valeurs bien déterminées.

Nous pouvons à présent appliquer ces considérations au problème qui nous préoccupe. Dans les grenats, les groupes TiO_4 ou TiO_6 sont « libres » ; il faudrait donc comparer la fréquence observée dans ces grenats (environ 650 cm^{-1}) à celles données par d'autres composés du même type. Malheureusement, les données spectrales sur les composés minéraux contenant des groupements TiO_4 ou TiO_6 libres semblent faire totalement défaut. Nous n'avons trouvé de pareilles données que sur les composés du type suivant :

- a) Orthotitanates organiques ($Ti(OR)_4$ avec $R = CH_3, C_2H_5, \dots$). Les spectres I. R. de ces substances (5) montrent tous au moins une bande intense dans la région 600 cm^{-1} : nous attribuons cette bande à la fréquence de valence antisymétrique du groupement TiO_4 (bien que, pour les auteurs de l'article, il s'agisse de la fréquence de valence symétrique).
- b) TiO_2 (Rutile et Anatase). Maximum d'absorption dans la région $650-700\text{ cm}^{-1}$ (2). Il s'agit ici d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 .
- c) Métatitanates $XTiO_3$ ($X = Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cd$). Tous ces titanates possèdent une absorption intense dans la région $500-600\text{ cm}^{-1}$ (6). La structure consiste essentiellement en octaèdres TiO_6 unis par leurs sommets.

Les données réunies sous les points b) et c) indiquent que des octaèdres TiO_6 « libres » devraient absorber à des fréquences de l'ordre de 500 cm^{-1} ou moins, ce qui est fort inférieur à la valeur 650 cm^{-1} observée dans les grenats. Par contre, cette valeur est en bon accord avec le chiffre de 600 cm^{-1} tirée de l'étude des orthotitanates organiques; la faible différence constatée (environ 50 cm^{-1}) existe également entre orthosilicates minéraux et orthosilicates organiques.

Les données existantes sur la position des bandes I. R. des titanates conduisent donc à admettre que le titane présent dans les grenats y est sous forme de tétraèdres TiO_4 et non d'octaèdres TiO_6 .

Elargissement des bandes.

Nous avons déjà noté plus haut que le remplacement isomorphe des éléments $Mg^{++} - Fe^{++} - Mn^{++}$, ou $Al^{+++} - Fe^{+++} - Cr^{+++}$ n'entraîne pas de modification importante du profil des bandes (fig. 1) : l'allure générale du spectre est apparemment « imposée » par les tétraèdres SiO_4 ; ces derniers constituent d'ailleurs la partie la plus énergétique (la plus stable) de l'édifice cristallin.

Si nous étendons ces considérations au cas du titane, nous pouvons en déduire que, si le titane existe avec la coordination 6 (en supposant que TiO_6 remplace AlO_6 et FeO_6), le profil des bandes ne doit pas être notablement modifié.

Par contre, l'étude du spectre I. R. d'aluminosilicates (1, 7) a montré que le remplacement isomorphe de SiO_4 par AlO_4 pouvait provoquer un élargissement parfois considérable des bandes.

Or, la présence de quantités croissantes de titane s'accompagne d'un élargissement progressif des bandes, particulièrement apparent dans la région $800-1000\text{ cm}^{-1}$ (fig. 2). Ceci constitue, semble-t-il, un argument supplémentaire pour admettre que le titane intervient avec la coordination 4 et prend la place du silicium.

Discussion.

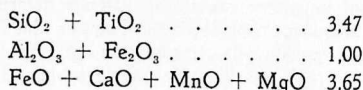
Les conclusions tirées des spectres I. R. de grenats titanifères convergent donc vers la même interprétation : le titane y existe, *au moins en partie*, avec la coordination 4 et remplace donc partiellement le silicium.

Par contre, nous n'avons aucune indication certaine sur la présence ou l'absence de titane hexacoordonné : comme nous l'avons signalé plus haut, les bandes caractéristiques du groupe TiO_6 « libre » se trouvent vraisemblablement dans une région spectrale où tous les grenats possèdent une ou plusieurs bandes intenses, susceptibles de masquer les bandes TiO_6 . On ne peut donc exclure l'existence simultanée de tétraèdres TiO_4 et d'octaèdres TiO_6 .

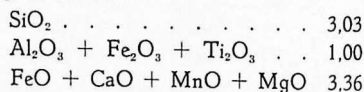
D'autre part, si nous possédons à présent de sérieux arguments en faveur de la présence de groupes TiO_4 , on ne peut encore parler de preuve absolue. De nouvelles expériences seront nécessaires pour vérifier nos conclusions, car les rares données existant dans la littérature conduisent à des conclusions contradictoires, d'ailleurs tirées de la discussion de critères secondaires.

Dans le cas de micas titanifères (8) et pour $TiO_2 < 7,68\%$, le calcul des volumes moléculaires donne des résultats corrects si l'on considère que TiO_2 remplace SiO_2 ; par contre, pour des teneurs en titane plus élevées (10 à 12 %), on obtient des valeurs anormales, et l'auteur en conclut que, dans ce dernier cas, Ti_2O_3 (ou Ti_2O_3) remplace R_2O_3 , ou bien est indépendant.

Dans un travail plus récent, Milton et Davidson (9) ont discuté les propriétés d'un grenat du type andradite, contenant 2,59 % de TiO_2 . Dans l'hypothèse où Ti est sous forme de TiO_2 et remplace SiO_2 , on obtient les rapports stoechiométriques suivants :



rapports fort éloignés des chiffres théoriques 3:1:3 qui correspondent au schéma normal d'un grenat $3R^{++}O, R_2^{+++}O_3, 3SiO_2$. Par contre, si l'on admet que Ti sous forme de Ti_2O_3 accompagne $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, on obtient :



valeurs nettement plus proches du schéma théorique.

Cette hypothèse se heurte cependant à une sérieuse objection, d'ailleurs signalée par les auteurs mêmes du mémoire : Ti_2O_3 est un réducteur énergétique, et le voisinage de Ti_2O_3 et Fe_2O_3 est impossible, on obtiendrait aussitôt $TiO_2 + FeO$.

Aucune conclusion certaine ne peut donc être tirée des travaux précédents.

Par ailleurs, la valeur relativement élevée de son rayon ionique ($0,64\text{ \AA}$) ne constitue pas un obstacle absolu à la coordination 4 du titane. Sans doute admet-on que le remplacement isomorphe n'est possible qu'entre éléments de rayons ioniques comparables, condition qui n'est guère satisfaite pour le couple Ti ($r = 0,64\text{ \AA}$) - Si ($r = 0,39\text{ \AA}$). Mais un pareil remplacement isomorphe est bien établi pour le couple Al-Si; or, le rayon ionique de Al vaut $0,57\text{ \AA}$: ce cas est donc proche de celui du titane.

D'autre part, il est bien établi que Fe^{+++} ($r = 0,67\text{ \AA}$) existe dans certains composés avec la coordination 4.

Le tableau III donne pour quelques ions courants la valeur du rayon ionique et les coordinations pos-

TABLEAU III

Ion	r(Å)	Coordination
Si ⁴⁺	0,39	4 —
Ge ⁴⁺	0,44	4 6
Al ³⁺	0,57	4 6
Ti ⁴⁺	0,64	4 ? 6
Fe ³⁺	0,67	4 6

sibles; les valeurs soulignées correspondent aux coordinations habituelles. Le titane appartient donc aux éléments susceptibles d'être tétracoordonnés, bien que leur coordination habituelle soit 6.

Quelques applications possibles.

Les principes sur lesquels sont basés notre travail restent évidemment applicables à tous les silicates et doivent permettre de déterminer le rôle structural du titane dans d'autres cas, plus intéressants en pratique que celui des grenats.

On peut espérer, par exemple, que ce genre d'investigations permettra de préciser le rôle du titane dans les verres, rôle qui est encore fort mal connu actuellement; il n'est même pas exclu que l'on puisse suivre de cette manière un passage progressif de la coordination 6 à la coordination 4 (c'est-à-dire de la fonction modificateur à la fonction formateur de réseau) lorsque la basicité du verre augmente.

De la même manière, le rôle du zirconium pourrait être précisé dans certains cas où la coordination 4, bien que fort peu probable, n'est pas absolument exclue (rayon ionique du zirconium = 0,87 Å). Ces problèmes sont actuellement à l'étude.

La méthode est évidemment limitée aux composés dont les bandes propres ne masquent pas les bandes de liaisons Ti-O. À ce point de vue, l'aluminium est un constituant gênant: la plupart des aluminosilicates et des verres contenant de l'aluminium possèdent des bandes d'intensité non négligeable dans la région 600-750 cm⁻¹.

Remerciements.

Les grenats qui ont fait l'objet de cette étude nous ont été aimablement donnés par: les Services de Cristallographie et de Minéralogie de l'Université de Liège (Prof. Brasseur et Melon); le Service de Minéralogie de l'Université de Louvain (Prof. Thoreau); le département de Minéralogie et Pétrographie de l'Université de Harvard (Prof. Clifford Frondel); American Museum of Natural History, New-York (Brian H. Mason); Smithsonian Institution, U. S. National Museum, Washington (Paul E. Desautels); M. Tomballe (Collection particulière). Nous les en remercions vivement.

Nous remercions également l'Union Minière du Haut Katanga et le Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire pour l'aide financière accordée à notre laboratoire; Mlle Paris pour sa collaboration technique et le soin apporté à la prise des spectres. Nous remercions enfin le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat d'associé qui nous a été accordé.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. TARTE: *Silicates Industriels*, 1959.
- (2) P. TARTE: Résultats non publiés.
- (3) F. MATOSI: *J. Chem. Phys.* 17, 679, 1949.
- (4) E. R. LIPPINCOTT et al.: *J. Res. N. B. S.* 61, 61, 1958.
- (5) H. KRIEGSMANN et K. LICHT: *Zts Elektrochem.* 62, 1163, 1958.
- (6) J. T. LAST: *Physical Rev.* 105, 1740, 1957.
- (7) F. LAVES et J. HAFNER: *Zts Kristall.* 108, 52, 1956.
- (8) A. F. HALLIMOND: *Mineral. Mag.* 21, 195, 1927.
- (9) C. MILTON et N. DAVIDSON: *Amer. Mineral* 35, 500, 1950.

RESUME DE LA DISCUSSION

Intervention de M. BARON:

Est-ce que la méthode a été utilisée pour savoir, si dans des quartzites d'Afrique du Sud à 2 % de TiO₂ (comparés à des quartzites normaux à 0,6-0,8 TiO₂) le TiO₂ remplace le silicium ou l'aluminium? Cette connaissance apporterait un renseignement intéressant sur le rôle du titane — étant donné que si on connaît parfaitement le rôle néfaste de l'alumine, celui du titane n'est pas très bien connu.

Réponse.

Non, ce cas particulier n'a pas été étudié, mais il pourrait évidemment l'être. Les résultats présentés ici ne sont d'ailleurs que le point de départ d'une étude beaucoup plus générale sur les possibilités de la spectrométrie IR dans le domaine des substitutions isomorphes.

Intervention de M. VAN BEMST:

Peut-on espérer déterminer la forme sous laquelle Ti se trouve dans les verres, vu la largeur des bandes d'absorption obtenues pour les substances amorphes? Les raies des composés du Ti risquent d'être masquées ou de n'apparaître que pour de très fortes teneurs en Ti.

Réponse.

Le cas des verres est évidemment beaucoup moins favorable que celui des substances cristallines. Le problème est actuellement à l'étude sur des verres à forte teneur en titane.

Intervention de M. PLUMAT:

Je suggère l'application d'une autre méthode ayant d'ailleurs été fructueuse dans de nombreux cas: l'introduction en forte quantité d'un colorant qui créerait des bandes d'absorption dans le visible; la ou les bandes étant influencées par le voisinage.

Réponse.

Cette méthode paraît difficilement applicable dans le cas présent, pour les raisons suivantes:

- a) Il s'agit de substances naturelles dont la synthèse est malaisée.
- b) Ces substances possèdent d'avance une coloration intense.
- c) L'entourage d'un ion donné est complexe et les ions sont notablement déformés.

Il est donc à craindre que l'effet cherché ne soit masqué ou altéré.

