

Carte P

*Extrait du Bulletin de la Société Française de Céramique*  
*n° 58 - Janvier - Mars 1963*

# ÉTUDE DES SILICATES PAR SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE

## RÉSULTATS ACTUELS ET PERSPECTIVES D'AVENIR

P. TARTE (\*)

*Institut de Chimie, Université de Liège*  
Liège - Belgique

On n'a pas encore exploré systématiquement les possibilités offertes par la spectrométrie infra-rouge pour l'étude des solides inorganiques. La plus grande part de nos connaissances sur la structure des solides à l'échelle moléculaire a été acquise par radiocristallographie, et la primauté de cette méthode est telle qu'elle domine de très loin — et qu'elle a tendance à éclipser — toutes les autres méthodes d'investigation des solides.

Or, la structure d'une substance est l'un des facteurs déterminant l'allure de son spectre infra-rouge. De plus, si le spectre infra-rouge d'une part, le radiogramme X d'autre part, dépendent tous deux de la structure d'un solide, ils en dépendent de manières très différentes, de sorte que l'on peut espérer que ces deux méthodes se compléteront mutuellement, au moins pour l'étude de certains problèmes de cristallographie.

Rappelons que les bandes d'absorption infra-rouge trouvent leur origine dans les vibrations que les atomes exécutent autour de leur position d'équilibre. Les fréquences de vibration (donc la position des bandes d'absorption correspondantes) sont essentiellement déterminées par les masses des atomes, les forces qui les unissent et leur arrangement géométrique dans la molécule ou dans le cristal. La nature — ionique ou covalente — des liaisons chimiques joue également un rôle essentiel : les fréquences de vibration relatives aux liaisons à caractère essentiellement ionique sont très basses et ne donnent pas naissance à des bandes infra-

rouges caractéristiques : il en résulte immédiatement une restriction très importante aux applications possibles de la spectrométrie infra-rouge à l'étude des solides : les liaisons cation-oxygène ne donnent naissance à aucune bande caractéristique lorsque le cation est alcalin (Na, K) ou alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba). Cette restriction devra toujours être présente à l'esprit lors de l'examen, que nous allons maintenant entreprendre, de quelques propriétés intéressantes des spectres infra-rouges.

Une remarque encore. Pour maintenir cet exposé dans des limites de temps et d'espace raisonnables, il était indispensable de faire un choix parmi les nombreuses questions susceptibles d'être traitées. Nous avons donc renoncé aux aspects historique et technique de la spectrométrie infra-rouge; nous n'avons envisagé que d'une manière très superficielle certains problèmes dont l'un au moins est très important (composés hydratés), mais également très classique, de manière à consacrer la plus grande partie de l'exposé à des problèmes auxquels l'application de la spectrométrie IR est très récente et pourrait donner lieu à des développements inattendus dans les prochaines années.

### A. - IDENTIFICATION D'UNE SUBSTANCE

Nous n'insisterons pas sur le problème banal de l'identification d'une substance solide, pure ou présente dans un mélange. Toute substance, définie chimiquement et cristallographiquement, donne un spectre infra-rouge qui lui est propre et, en principe du moins, l'identification d'un silicate

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

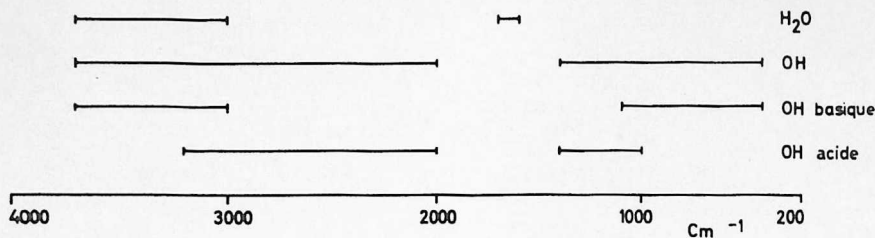


FIGURE 1  
Domaine d'absorption caractéristique  
des différents types de liaisons OH.

donné est aussi aisée par infra-rouge que par rayons X. En pratique cependant, l'opérateur a généralement recours aux rayons X pour la raison très simple qu'il n'existe pas encore de catalogue détaillé de spectres infra-rouges de référence. Sans doute trouve-t-on dans la littérature des collections de spectres, par exemple, pour les substances minérales en général (1, 2) ou pour les silicates (3, 4). Mais les spectres IR actuellement publiés ne peuvent être comparés, à de multiples points de vue (reproductibilité, caractère systématique et surtout nombre) aux collections de documents RX actuellement existantes. Il y a cependant là des possibilités qu'il ne faut pas perdre de vue, d'autant plus que la quantité de substance nécessaire pour une vérification infra-rouge est minime (de l'ordre du milligramme).

## B. - RÔLE STRUCTURAL DE L'EAU DANS LES SOLIDES

Nous ne nous attarderons pas davantage sur le problème du rôle structural de l'« eau » dans les solides. Cette « eau » peut se trouver, soit sous forme de molécules  $H_2O$  (eau de cristallisation et, éventuellement, d'adsorption), soit sous forme de groupes OH, acides ou basiques, et la discrimination entre ces diverses possibilités est une application maintenant classique de la spectrométrie infra-rouge (\*). La présence de molécules  $H_2O$  est caractérisée par l'apparition de bandes dans les deux domaines 3 700-3 000, et 1 700-1 600  $cm^{-1}$ ; cette

seconde région est réellement caractéristique des molécules d'eau, tandis que la première est également présente lors de l'existence de groupes OH (fig. 1). Les régions indiquées par la figure 1 n'ont évidemment pas de limites absolues.

## C. - IDENTIFICATION DES DIFFÉRENTS TYPES DE SILICATES

(ortho- et poly-silicates, structures en chaînes, en couches, etc.).

Divers auteurs [voir par exemple (3)] ont signalé que le domaine d'absorption caractéristique des différents types de silicates est déplacé vers les hautes fréquences au fur et à mesure que le degré de « condensation » des tétraèdres  $SiO_4$  augmente ( $SiO_4$  « isolés »  $\rightarrow Si_2O_7 \rightarrow [SiO_3]_\infty$  (chaînes)  $\rightarrow [Si_2O_5]_\infty$  (couches)  $\rightarrow$  structures tridimensionnelles). Ceci est vrai, statistiquement parlant : le domaine d'absorption caractéristique est centré vers 950-900  $cm^{-1}$  pour les tétraèdres « isolés » des orthosilicates, vers 1 100  $cm^{-1}$  pour les tétraèdres « condensés » de la silice. Mais, pour un composé individuel, les écarts par rapport à la moyenne peuvent être trop importants pour que l'on puisse baser sur de pareilles observations une méthode d'identification des différents types de silicates. De plus, la grande diversité des spectres de silicates appartenant à une catégorie donnée ne permet pas d'en dégager un spectre-type qui serait caractéristique du genre de structure étudié ( $SiO_4$ ,  $Si_2O_7$ ,  $[SiO_3]_z$ , ...) et permettrait d'identifier cette structure dans un composé inconnu. Il existe à cet égard diverses erreurs dans la littérature, même récente.

(\*) Ce qui ne signifie pas nécessairement que ce problème est simple. En fait, l'étude IR des composés « hydratés » exigerait à elle seule un exposé tout entier.

Par exemple, selon Saksena (5), les orthosilicates sont caractérisés par la présence d'au moins 2 bandes (parfois 3 ou 4) l'une vers 1 000, l'autre vers 890  $\text{cm}^{-1}$ , et par l'absence de bandes intenses dans la région 1 100  $\text{cm}^{-1}$ . La figure 2 indique immédia-

Le tableau I, établi d'après nos propres observations, détermine quelques critères permettant généralement de distinguer un orthosilicate d'un polysilicate. Ces données résultent de l'étude de plusieurs centaines de composés, ce qui n'exclut pas totalement la possibilité d'une exception inattendue.

TABLEAU I  
Discrimination entre ortho- et polysilicates par spectrométrie IR

Caractéristiques du spectre dans le domaine 1 200-650 $\text{cm}^{-1}$ (en dehors de la présence constante de bandes entre 950 et 800 $\text{cm}^{-1}$ ).	Type de structure
Pas de bande { au-dessus de 950 $\text{cm}^{-1}$ entre 800 et 650 $\text{cm}^{-1}$	Orthosilicate
Pas de bande au-dessus de 950 $\text{cm}^{-1}$ Bande(s) entre 800 et 650 $\text{cm}^{-1}$	Orthosilicate contenant Al et/ou OH
Bandes entre 950 et 1 050 $\text{cm}^{-1}$	Orthosilicate
Pas de bande { au-dessus de 1 050 $\text{cm}^{-1}$ entre 800 et 650 $\text{cm}^{-1}$	Généralement polysilicate, mais également orthosilicate contenant un ou plusieurs des éléments légers hydrogène (OH), bore, béryllium, aluminium.
Bandes { au-dessus de 1 000 $\text{cm}^{-1}$ entre 800 et 650 $\text{cm}^{-1}$	

Si la distinction entre orthosilicates et polysilicates (en général) est assez claire, il ne paraît pas possible d'établir, sur la base des spectres IR, une méthode vraiment générale de discrimination entre les divers types de polysilicates (\*).

Cependant les choses se présentent sous un aspect beaucoup plus favorable si l'on s'adresse, non plus à une catégorie extrêmement générale (structure en couche, en chaîne, etc.) mais à un groupe beaucoup plus restreint tel que celui formé par des substances isomorphes. En effet, une série de travaux récents, tant sur des silicates en chaînes ou en couches (5, 6) que sur des orthosilicates (7, 9), indique de très grandes analogies entre les spectres de composés isomorphes. C'est ce point qui fera l'objet du prochain paragraphe.

(\* Les structures caractérisées par des cycles  $\text{Si}_3\text{O}_7$  font exception : elles donnent des spectres typiques, comportant en particulier une bande intense dans la région 700  $\text{cm}^{-1}$ ; mais cette structure n'est présente que dans quelques silicates, dont un seul est important en pratique :  $\alpha\text{-CaSiO}_3$ .

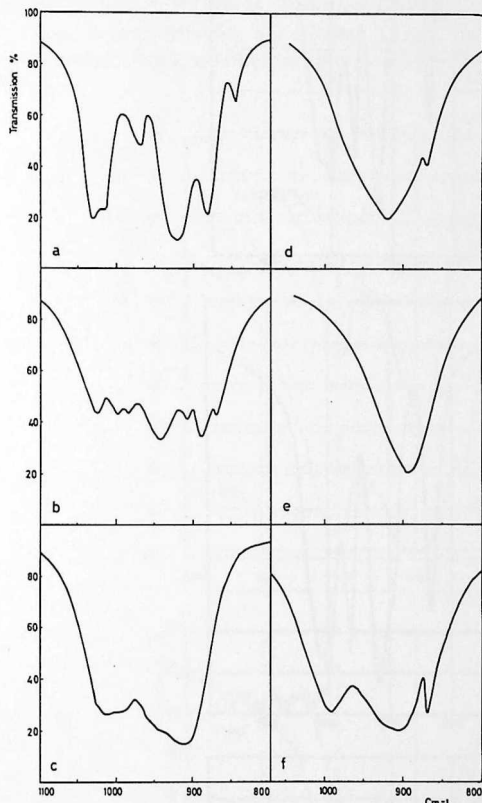


FIGURE 2

Variabilité de l'allure des bandes  $\text{SiO}_4$  pour une série d'orthosilicates de structures différentes.  
a :  $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  b :  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  c : zircon  $\text{ZrSiO}_4$   
d :  $\text{BaZnSiO}_4$  e :  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  f :  $\text{ThSiO}_4$ .

tement que la première au moins de ces affirmations est inexacte : la région de haute fréquence du spectre des orthosilicates comporte un nombre de bandes compris entre 1( $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  spinelle,  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{BaMgSiO}_4$ ,  $\text{BaZnSiO}_4$  et 6( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  et les composés correspondants de strontium et de Baryum), et dont les positions couvrent à peu près toute le domaine 1 030-820  $\text{cm}^{-1}$ .

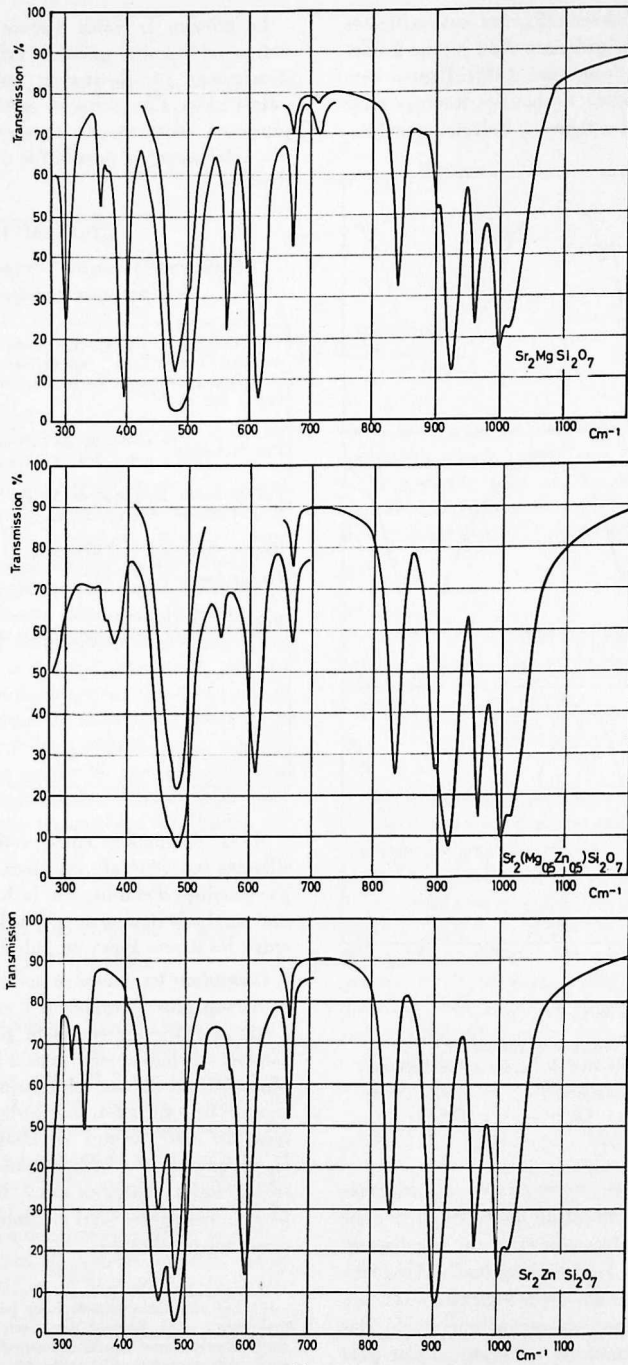


FIGURE 3

Similitude des bandes de haute fréquence ( $\nu > 600\text{ cm}^{-1}$ )  
pour des silicates isomorphes.

## D. - ISOMORPHISME

La possibilité, pour deux substances, de former une série continue de solutions solides résulte habituellement de la similitude de leurs structures.

Dans le cas particulier des silicates  $X_nSi_4O_{12}$ , ce phénomène d'isomorphisme modifie le spectre de

manières très différentes suivant que le remplacement isomorphe porte, soit sur le cation positif X (Ca, Mg, Zn...), soit sur le silicium (remplacement isomorphe Si-Ge, Si-Ti, Si-Al, Si-Fe<sup>III</sup>, ...).

1) Dans le premier cas (remplacement isomorphe (X, Y) portant sur le cation), le domaine des hautes fréquences ne subit généralement aucune modification importante. C'est le cas par exemple des sub-

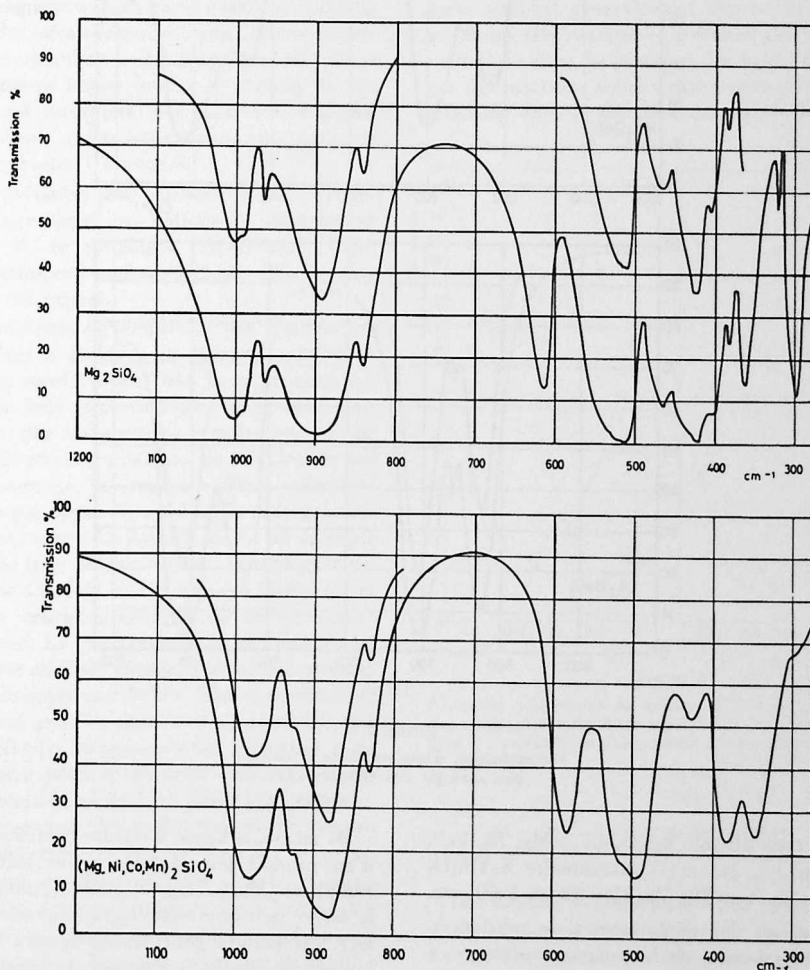


FIGURE 4

Spectres comparés d'une substance pure et d'une solution solide complexe de même structure cristallographique, illustrant d'une part le maintien des bandes de haute fréquence et d'autre part l'influence spécifique du cation dans le domaine des bandes de basse fréquence.

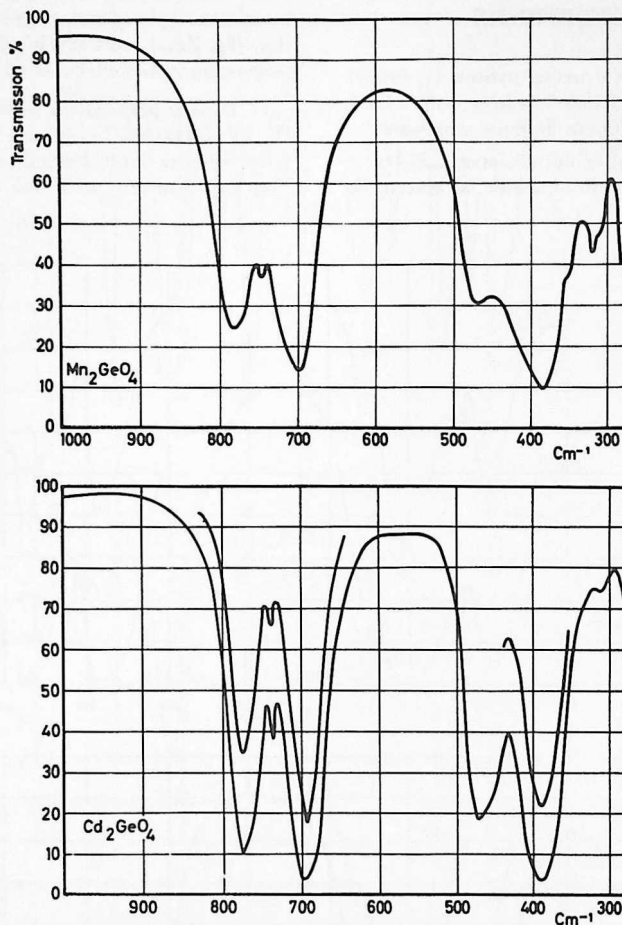


FIGURE 5  
Détermination d'une structure cristalline  
par analogie des spectres IR.

stances du type olivine  $X_2SiO_4$  ( $X = Mg, Ni, Fe^{II}, Co, Ca, Mn$ ) (9), grenat (7), akermanite  $X_2YSi_2O_7$  ( $X = Ca$  ou  $Sr, Y = Mg, Zn, Co, Mn$  ou  $Fe^{II}$ ), etc.

Pour chacune de ces catégories de substances, l'ensemble des bandes de fréquences supérieures à  $600\text{ cm}^{-1}$  reste semblable à lui-même, non seulement chez les substances pures, mais également chez les solutions solides : il se produit simplement un déplacement peu important de la position des bandes. La figure 3 illustre ce fait dans le cas de silicates du type akermanite.

De même, la figure 4 montre comment le passage d'un produit pur  $MgSiO_4$  à une solution solide complexe  $(Mg_{0,25}Ni_{0,25}Co_{0,25}Mn_{0,25})_2SiO_4$  possédant la même structure cristallographique (olivine) n'altère pas l'allure générale du spectre dans le domaine des hautes fréquences (le spectre conserve un profil « olivine »), mais provoque des changements importants dans le domaine des basses fréquences.

Par contre, des silicates possédant des structures différentes — cristallographiquement parlant —

donnent des spectres différents, déjà dans le domaine des hautes fréquences (se reporter à la fig. 2). La discussion et la signification théorique de ces résultats expérimentaux ont été abordées dans d'autres publications (8) (9) et nous n'y reviendrons pas ici. Nous nous bornerons à noter que les similitudes spectrales mentionnées plus haut peuvent se justifier — d'une manière assez simpliste — par le fait que, en règle générale, seules les liaisons Si-O donnent naissance à des bandes dans le domaine des fréquences supérieures à  $600\text{ cm}^{-1}$ , tandis que les bandes infra-rouges dues aux liaisons cation-oxygène correspondent à des fréquences de vibration relativement basses (moins de  $600\text{ cm}^{-1}$ ), de sorte que, sauf exception, leur contribution à l'allure du spectre n'est importante que dans ce domaine des basses fréquences.

Une interprétation plus complète et plus rationnelle doit faire appel aux notions de déformation des anions et de couplages vibrationnels entre anions aux groupes coordonnés (8-10). Elle dépasse le cadre de cet exposé.

Réciproquement, la similitude des spectres de 2 silicates dans le domaine des fréquences relativement élevées constitue une très forte présomption en faveur de leur isomorphisme. Il est donc parfois possible, par comparaison avec les spectres de substances de structure connue, de déduire de son spectre infra-rouge la structure d'une substance non étudiée par rayon X, ou dont le radiogramme X n'a pu être indexé. La figure 5 donne un exemple concret d'une telle détermination : le radiogramme de poudre de  $\text{Cd}_2\text{GeO}_4$  n'a jamais été interprété et la structure cristallographique de ce germanate était inconnue. La comparaison de son spectre infra-rouge avec celui de  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  (structure olivine) indique l'isomorphisme de ces deux composés; cet isomorphisme peut également être confirmé par d'autres méthodes infra-rouges sur lesquelles il ne nous est guère possible de nous étendre dans un exposé à caractère général, et aussi, bien entendu, par la comparaison des radiogrammes de poudre des deux substances.

Nous avons signalé plus haut que les liaisons cation-oxygène donnent naissance, dans le domaine des basses fréquences, à des bandes spécifiques de la nature du cation X (pour autant que ce dernier ne soit pas alcalin ou alcalino-terreux) : il s'ensuit que, même dans une série isomorphe, ce domaine des basses fréquences se présente d'une manière variable et n'est plus caractéristique d'un type de structure donné (revoir la figure 4).

2) Dans le second cas (remplacement isomorphe portant sur le silicium), les choses sont beaucoup plus compliquées : le remplacement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  par des tétraèdres  $\text{GeO}_4$ ,  $\text{TiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ , etc., s'accompagne de la disparition (totale ou partielle suivant les cas) des bandes correspondant aux vibrations Si-O, et de l'apparition de nouvelles bandes dues aux liaisons Ge-O, Ti-O, Al-O, ... Cette fois, c'est le spectre tout entier qui est profondément modifié, et d'une manière souvent complexe, de sorte qu'il est généralement impossible — ou tout au moins très malaisé — d'établir des corrélations utilisables dans la pratique. La figure 6 illustre le cas des solutions solides akermanite-gehlenite, uniquement dans le domaine des hautes fréquences.

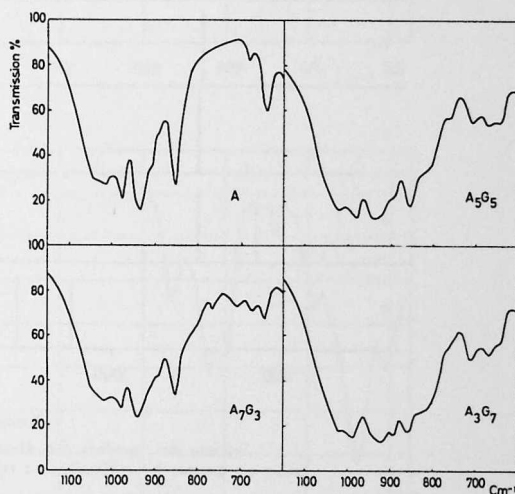


FIGURE 6

Altération progressive du spectre de l'Akermanite (A) dans des solutions solides Akermanite-Gehlenite (AG), correspondant à l'introduction d'aluminium sur les sites tétraédriques.

## E. - POLYMORPHISME

Des variétés polymorphes d'une même substance donnent des spectres différents (la position des bandes infra-rouges est fonction de l'arrangement géométrique des atomes).

D'une manière générale, le polymorphisme peut se traduire par deux types de modifications spectrales : a) il y a modification de la position et du nombre des bandes, mais le *domaine* d'absorption



de haute fréquence *reste le même*; b) le domaine d'absorption de haute fréquence est également modifié. Nous illustrerons tout d'abord ces deux possibilités dans le cas particulier de la silice.

Les diverses variétés ordinaires de la silice (quartz, tridymite, cristobalite) sont caractérisées par des spectres quelque peu différents (surtout dans la région des basses fréquences) (11), mais toutes possèdent une absorption extrêmement intense située vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  : la position *exacte* de ces bandes change d'une variété à l'autre, mais le

domaine d'absorption reste le même. Ces ressemblances correspondent au fait qu'il s'agit chaque fois de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  unis en un réseau tridimensionnel. Par contre, dans la Stishovite (nouvelle variété polymorphe de  $\text{SiO}_2$  obtenue sous des pressions supérieures à 100 kilobars), ce domaine d'absorption est notablement déplacé vers les basses fréquences (en dessous de  $950\text{ cm}^{-1}$ ) (fig. 7) (12); ce décalage important est lié au fait que la stishovite possède une structure rutil, c'est-à-dire que la coordination du silicium y est *octaédrique*.

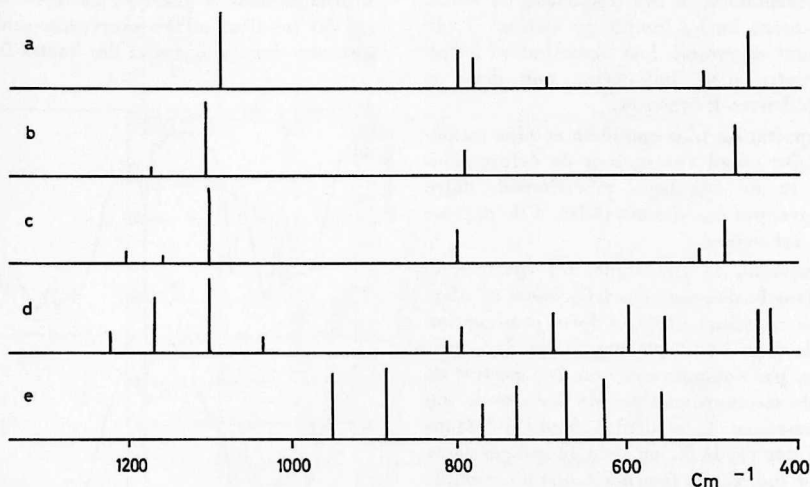


FIGURE 7

Schéma des spectres des diverses variétés polymorphes de  $\text{SiO}_2$  : a : quartz; b : tridymite; c : cristobalite; d : coesite; e : stishovite.

L'expérience montre d'autre part — et c'est là un résultat de première importance — que ce phénomène est *général* : une augmentation du nombre de coordination conduit toujours à un abaissement du domaine d'absorption caractéristique.

Les figures suivantes montrent l'application de ces principes à d'autres cas de polymorphisme :

Fig. 8 :  $\beta$  et  $\gamma$  -  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; Fig. 9 :  $\alpha$  et  $\beta$   $\text{CaSiO}_3$ . Pour chacun de ces deux couples de substances, il n'y a pas de changement de coordination de l'ion responsable du spectre (Si) : le domaine d'absorption de la région haute fréquence n'est que peu ou pas déplacé quand on passe d'une variété polymorphe à l'autre. Remarquer en outre pour  $\gamma$  -  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , l'allure « olivine » de la région  $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  (comparer à la fig. 4); pour  $\alpha$  -  $\text{CaSiO}_3$ , la bande

intense et isolée vers  $710\text{ cm}^{-1}$ , très caractéristique des structures cycliques  $\text{Si}_3\text{O}_9$ .

Fig. 10 :  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . — A cette formule correspondent trois variétés polymorphes : andalousite, disthène et sillimanite. L'andalousite et le disthène donnent des spectres relativement semblables, du moins dans le domaine des hautes fréquences ( $1100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ), tandis que la sillimanite possède deux bandes à des fréquences notablement plus élevées (vers  $1200\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci est probablement à rapprocher du fait que l'un des deux atomes d'aluminium de la sillimanite est en coordination tétraédrique (il y a formation de chaînes doubles de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ ) tandis que, dans le disthène, tout l'aluminium est en coordination octaédrique.

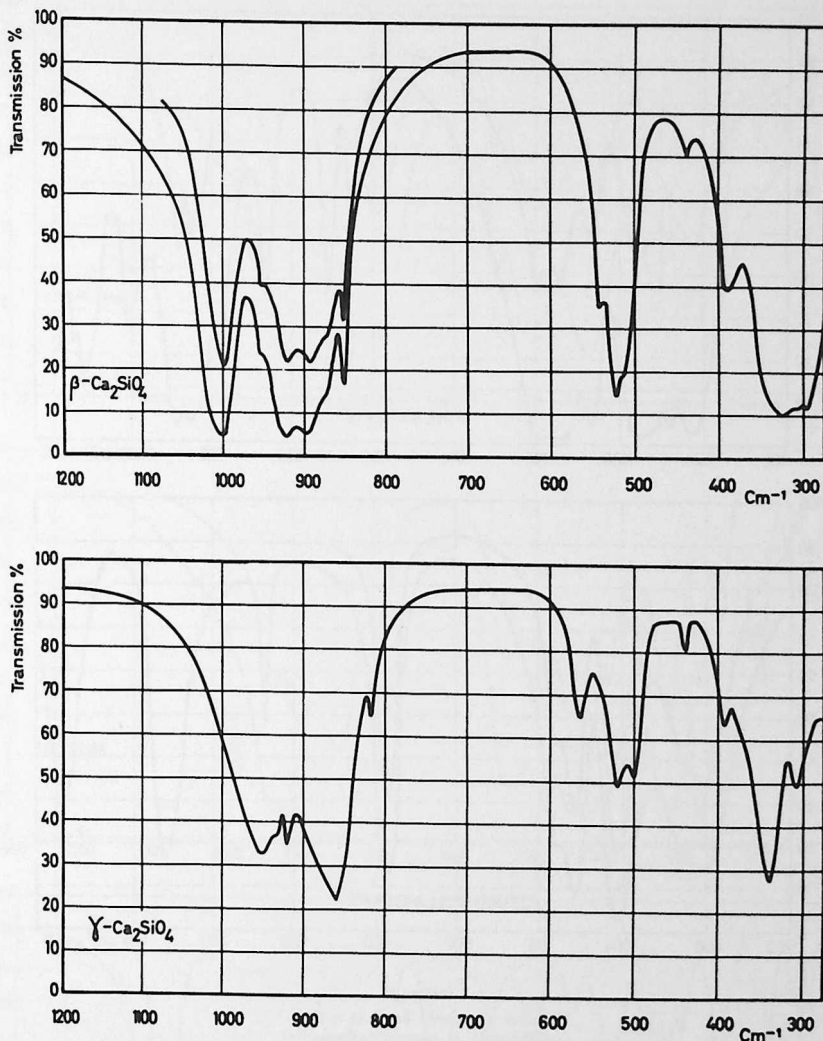


FIGURE 8

Spectres comparés de  $\beta$  et  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

De tels spectres indiquent des structures dissemblables, mais non totalement différentes.

Fig. 11 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , variétés  $\alpha$  et  $\beta$ . La structure corindon ne contient que des octaèdres  $\text{AlO}_6$  et ne donne plus de bandes d'absorption au-dessus de  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, des bandes intenses apparaissent jusque  $800 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de la variété  $\beta$ , qui contient des tétraèdres  $\text{AlO}_4$ . Cette même particularité se retrouve pour les variétés  $\gamma$  et  $\theta$  de l'alumine, qui contiennent également des

tétraèdres  $\text{AlO}_4$ . Nous avons étudié de nombreux cas de changements de coordination (tétraédrique-octaédrique) pour toute une série d'éléments (Ge,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , Ti, Al, Ga...) et nous avons vérifié chaque fois la règle générale énoncée plus haut : une augmentation du nombre de coordination est accompagnée d'un abaissement de la fréquence de vibration.

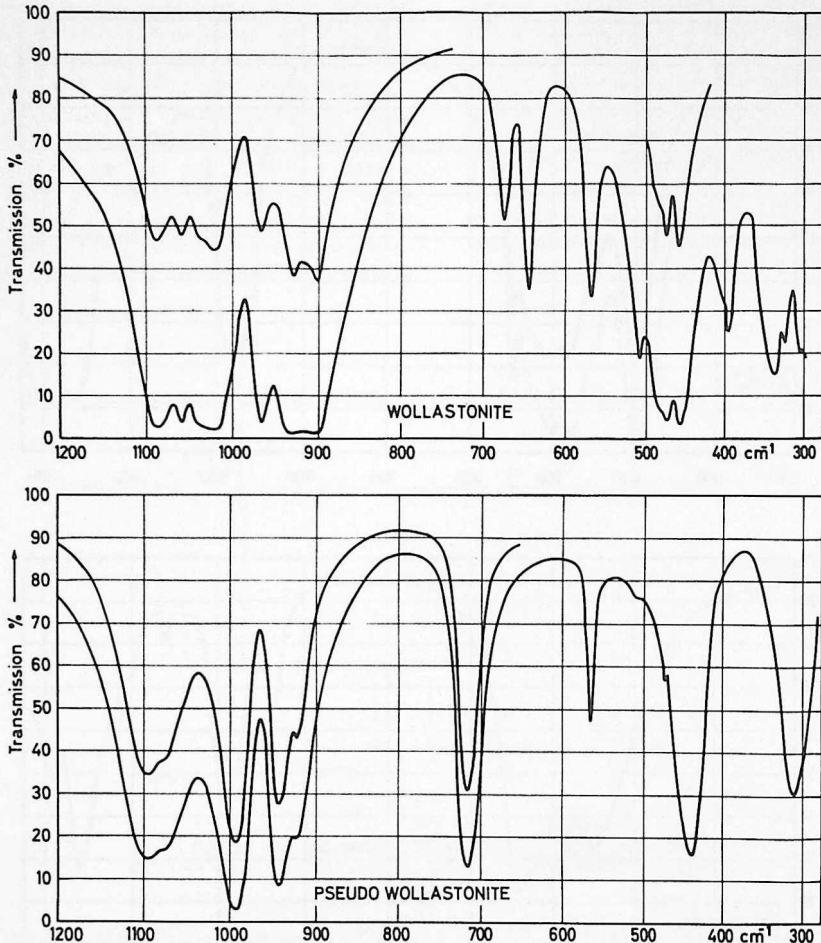


FIGURE 9

Spectres comparés de  $\beta$  et  $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$   
(wollastonite et pseudo-wollastonite);  
ce dernier spectre est typique des structures à cycles  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ .

#### F. - DÉTERMINATION DU NOMBRE DE COORDINATION ET DU ROLE STRUCTURAL D'UN CATION

Lorsqu'elle est possible, l'application de la règle précédente peut conduire à la détermination du nombre de coordination d'un cation, soit dans une

Les choses sont en fait relativement complexes : les fréquences d'un groupe coordonné dépendent, non seulement de la nature et du nombre de coordination du cation, mais également de l'état de valence de ce cation, du caractère « isolé » ou « condensé » des groupes, et enfin de l'influence (variable) des ions voisins (8). Néanmoins, par l'étude systématique des spectres d'une série de substances de structures connues, il est possible de définir les domaines d'absorption caractéristiques

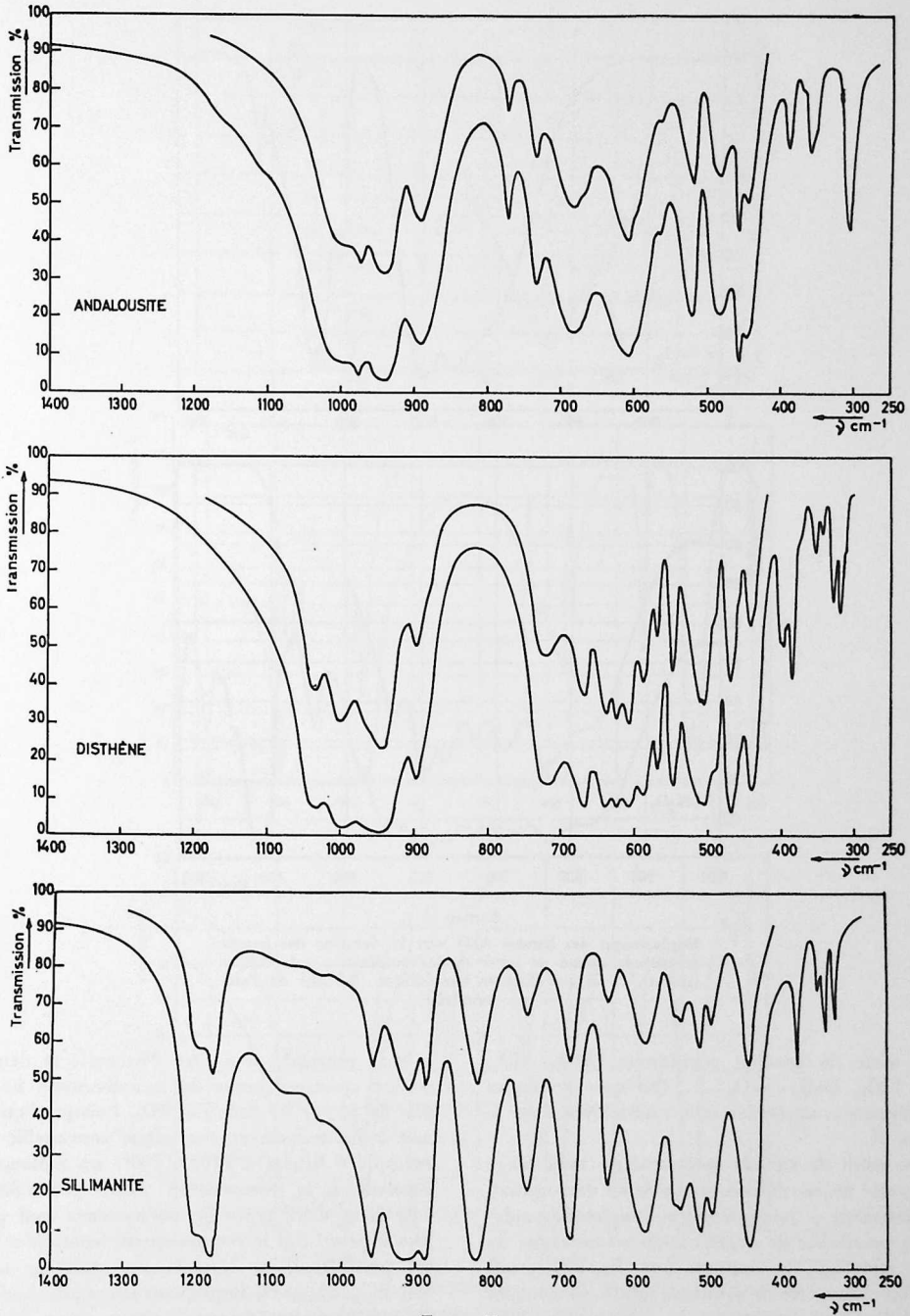


FIGURE 10  
Spectres des différentes variétés de  $Al_2SiO_5$ .

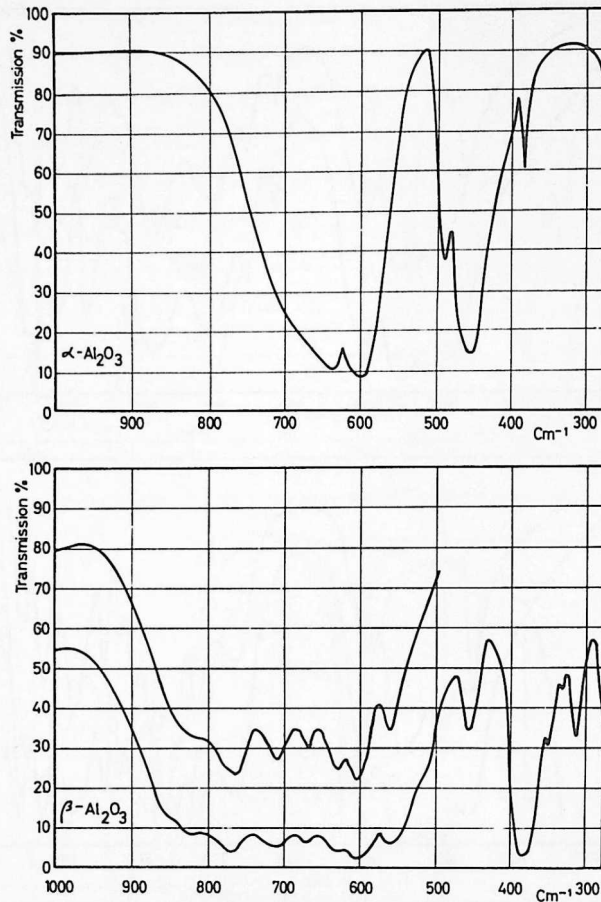


FIGURE 11

Déplacement des bandes Al-O vers le domaine des hautes fréquences quand on passe de la coordination octaédrique ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à la coordination tétraédrique ( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de l'aluminium.

d'une série de groupes coordonnés ( $\text{AlO}_4$  -  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{TiO}_4$  -  $\text{TiO}_6$ ,  $\text{GeO}_4$  -  $\text{GeO}_6$  ...). Quelques exemples des fréquences observées sont rassemblées dans le tableau II.

A ce point de vue, la spectrométrie infra-rouge a remporté un succès incontestable en démontrant, préalablement à toute étude radiocristallographique, la possibilité de coordination tétraédrique du titane, soit dans un composé pur ( $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ), soit dans toute une série de solutions solides impliquant le remplacement isomorphe du silicium par le titane (13).

Nous reprendrons à titre d'exemple la démonstration spectroscopique du remplacement isomorphe de Si par Ti dans  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Lorsque l'on soumet à un traitement thermique convenable (par exemple 8 heures à  $1100$  -  $1200^\circ$ ) un mélange répondant à la composition  $2\text{ZnO} + 0.95\text{SiO}_2 + 0.05\text{TiO}_2$ , deux types de phénomènes sont possibles a priori : si le remplacement isomorphe Si-Ti est possible, il se formera une solution solide  $\text{Zn}_2(\text{Si}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_4$  impliquant nécessairement une coordination tétraédrique du titane; si au contraire le remplacement isomorphe Si-Ti ne se produit pas,

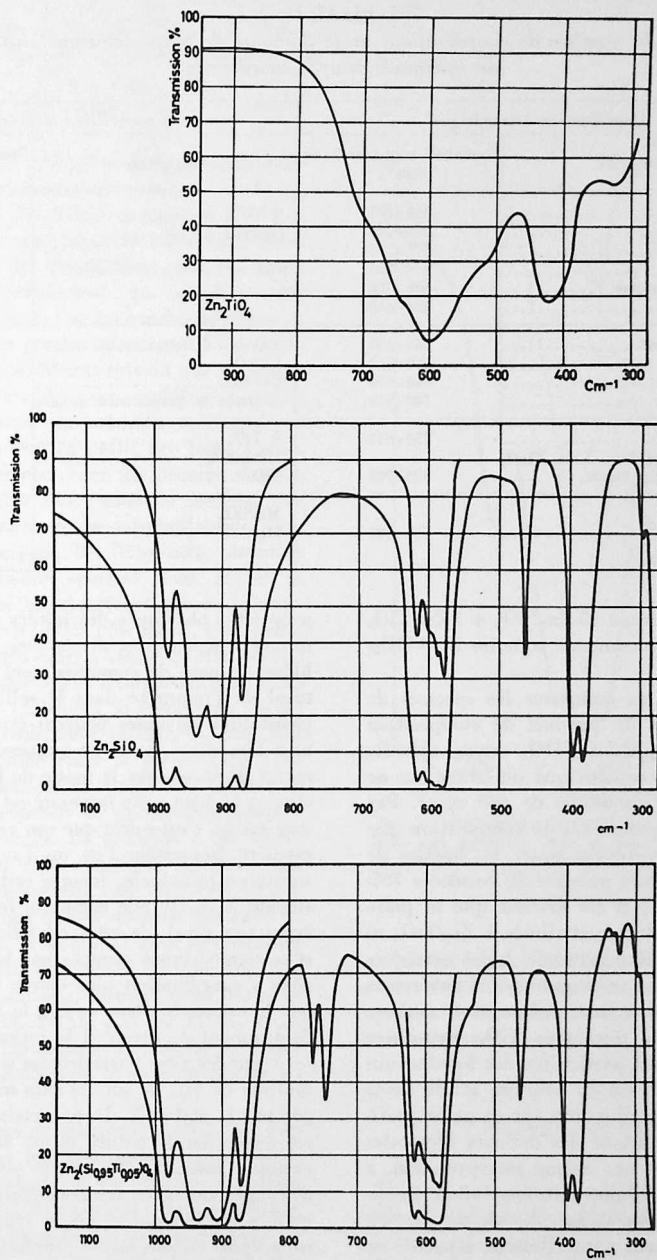


FIGURE 12  
 Bandes nouvelles apparaissant  
 dans une substance  $Zn_2(Si, Ti)O_4$  et démontrant  
 le remplacement isomorphe de Si par Ti.

TABLEAU II  
Influence du nombre de coordination sur le domaine de fréquence caractéristique de quelques groupes coordonnés

Cation	Coordination tétraédrique		Coordination octaédrique	
	Substances	Domaine caractéristique (cm <sup>-1</sup> )	Substances	Domaine caractéristique (cm <sup>-1</sup> )
Al	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	850 - 700	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	650 - 600
	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	850 - 700	Grenats .....	500 - 400
	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	870 - 750		
	LiAlO <sub>2</sub> .....	850 - 800		
	Aluminate grenat .....	800 - 700		
	LiAl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	800 - 650		
Fe <sup>III</sup>	Ferrites grenats .....	650 - 550	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	~ 550
	LiFe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	650 - 550	LiFeO <sub>2</sub> .....	550 - 450
	LiFeCr <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	650 - 600	CaFe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	500 - 400
	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	700 - 550	Silicates et germanates grenats	400 - 300
Ti <sup>IV</sup>	Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> .....	750 - 650	Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> .....	600 - 500
	Solutions solides X <sub>2</sub> (Si, Ti)O <sub>4</sub> avec X = Zn, Ba, Sr, Ca .....	800 - 700	Métatitanates .....	600 - 500
Mg			TiO <sub>2</sub> .....	600 - 500
	Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> } .....	600 - 500	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> } .....	450 - 300
	Sr <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> }			
Sr <sub>2</sub> MgGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> }				

il se formera un mélange  $95 \text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 5 \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (on ne connaît pas de composé ternaire  $\text{ZnO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ).

La fig. 12 permet de comparer les spectres de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  et du produit de composition globale  $\text{Zn}_2\text{Si}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$ .  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  est un spinelle inverse (coordination octaédrique du titane) et ne donne aucune bande au-dessus de  $600 \text{cm}^{-1}$ . Par contre, le produit répondant à la composition globale  $\text{Zn}_2\text{Si}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$  révèle, outre les bandes de  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , deux nouveaux groupes de bandes à  $765\text{-}747$ , et  $330\text{-}322 \text{cm}^{-1}$ ; il est évident que la paire  $765\text{-}747 \text{cm}^{-1}$  ne peut être attribuée à  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  ni d'ailleurs, d'une manière générale, à des octaèdres  $\text{TiO}_6$  (dont l'absorption se situe toujours en-dessous de  $600 \text{cm}^{-1}$ ). Ce domaine d'absorption suggère plutôt la présence de tétraèdres  $\text{TiO}_4$ , hypothèse confirmée par le profil particulier des bandes, qui indique que le titane est en solution solide (nous allons revenir un peu plus loin sur ce point particulier). Les interprétations des données spectrales convergent donc vers une même interprétation, à savoir la formation d'une solution solide impliquant le remplacement isomorphe de Si par Ti.

Ceci nous amène tout naturellement à parler du rôle structural des impuretés présentes dans une substance donnée. Il est bien connu que la présence d'une petite quantité d'impureté (de l'ordre de quelques %) peut altérer notablement certaines

propriétés physiques des solides (propriétés mécaniques, magnétiques, électriques, etc...) et le problème se pose de connaître quel est le rôle structural de l'impureté dans le solide considéré. Les possibilités suivantes peuvent être envisagées : ou bien l'impureté forme un composé distinct, plus ou moins dispersé dans la masse de la substance principale; ou bien cette impureté est présente en solution solide, c'est-à-dire que son cation remplace de manière isomorphe l'un ou l'autre cation de la substance principale; lorsque cette dernière est un silicate  $\text{X}_n\text{Si}_n\text{O}_{3n}$ , elle comporte fréquemment deux types (ou plus) de sites cristallographiques : des sites tétraédriques occupés par le silicium, et des sites à coordination plus élevée (6, 8, ...) occupés par le cation X. Dans ce cas, le problème se pose évidemment de savoir si le cation-impureté ira se loger sur les sites tétraédriques (remplacement isomorphe de Si), ou sur les sites normalement occupés par le cation X. Dans certains cas, la réponse est dictée par la nature même de l'impureté (par exemple, impossibilité notoire pour cette dernière d'occuper des sites tétraédriques); mais il arrive qu'il y ait indécision sur le type de substitution isomorphe effectivement représenté (par exemple dans le cas du titane repris plus haut, il est bien connu que Ti possède une nette préférence pour les sites octaédriques, mais il est capable également d'occuper des sites tétraédriques).

En résumé, le problème du rôle structural d'une impureté se présente donc comme suit : 1) déterminer si l'impureté forme un composé distinct ou est présente en solution solide; 2) dans le second cas, déterminer le type de site cristallographique occupé par l'impureté.

C'est un problème qui ne peut être résolu commodément par radiocristallographie lorsque la teneur en impureté est faible (moins de 3 % par exemple). Mais la spectrométrie infra-rouge offre dans ce domaine des possibilités certaines (bien qu'insuffisamment explorées) qui résultent des considérations suivantes : a) les bandes infra-rouges correspondant à un groupe coordonné  $XO_n$  possèdent des profils très différents suivant que le groupe en question se trouve dans un produit pur, ou au contraire est présent en solution solide diluée (fig. 13) (\*). L'examen du profil des bandes dues à une impureté permet donc de décider si cette impureté est présente sous forme de composé distinct ou au contraire est en solution solide dans la substance principale. b) Dans cette dernière hypothèse, le domaine spectral dans lequel se trouvent ces bandes est caractéristique de la coordination de l'impureté (voir plus haut), c'est-à-dire du type de site cristallographique qu'elle occupe dans la substance principale. L'importance de telles données n'est pas seulement académique : il devient possible de rechercher rationnellement, soit une éventuelle relation entre la présence de l'impureté et une altération des propriétés de la substance, soit une méthode de purification adaptée à chaque cas spécifique. La méthode a été appliquée à l'étude du rôle structural de  $TiO_2$  (qui est une impureté fréquente) dans une série de silicates. On trouve ainsi qu'une quantité modérée de  $TiO_2$  (de l'ordre de 10 moles %) peut se substituer à  $SiO_2$  dans une série de silicates tels que  $Zn_2SiO_4$ ,  $Ba_2SiO_4$ ,  $\beta$  et  $\gamma$   $Ca_2SiO_4$  ..., formant ainsi des solutions solides  $Zn_2(Si, Ti)O_4$ ,  $Ca_2(Si, Ti)O_4$ , etc..., tandis qu'un tel remplacement isomorphe ne paraît pas pouvoir se produire dans le cas d'un silicate tel que  $Mg_2SiO_4$ .

Le nombre de cas actuellement étudiés est trop faible pour se faire une idée précise de la valeur pratique de la méthode. Il est cependant certain que la sensibilité est très variable; s'il est possible, dans des cas très favorables, de mettre en évidence 0.1 % d'impureté en solution solide, les possibilités de cette technique sont considérablement réduites

\* La théorie de ces effets particuliers a été exposée dans d'autres articles (8,10) et nous n'y reviendrons pas.

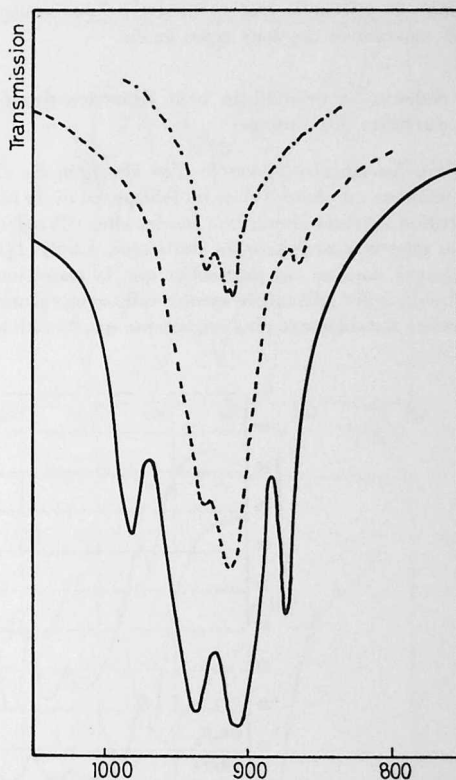


FIGURE 13

Différences de profil des bandes  $SiO_4$  dans une substance pure et dans une solution solide :  
 - - - - - solution solide  $Zn_2(Si_{0.91}Ge_{0.09})O_4$ ;  
 —————  $ZnSiO_4$  pur;  
 - . - . - . - solution solide diluée  $Zn_2(Si_{0.91}Ge_{0.09})O_4$ .

lorsque les bandes de l'impureté (qui sont nécessairement faibles) se superposent (et sont donc susceptibles d'être masquées) à des bandes intenses de la substance principale.

## G. - PHASES DÉSORDONNÉES

Si nous nous limitons à une classification simplifiée, les phases désordonnées peuvent être réparties en deux catégories :

1° les substances bien cristallisées comportant une répartition statistique des différents cations sur des sites cristallographiquement équivalents;

2° les phases non cristallines (substances « amor-



phes » ou vitreuses, état métamict). Nous traitons séparément ces deux types de cas.

### 1° Substances cristallines avec désordre de répartition des cations

Chez les silicates le cas le plus classique de ce phénomène est observé chez les feldspaths, où la répartition silicium-aluminium sur les sites tétraédriques peut être ordonnée ou statistique. LAVES (14) a montré dans ce cas particulier que la transition ordre-désordre affectait le spectre infra-rouge d'une manière notablement plus importante que le radio-

gramme X : ce dernier n'est que très faiblement modifié (en effet, la transition ordre-désordre ne modifie pas les plans réticulaires), tandis que certaines bandes ou groupes de bandes infra-rouges, normalement fines dans la variété ordonnée, deviennent très diffuses dans la variété désordonnée.

La figure 14 montre le résultat donné par le spinelle  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  (dans lequel la distribution des cations Li et Al sur les sites tétraédriques et octaédriques peut être ordonnée ou désordonnée) : nombreuses bandes fines pour la variété ordonnée, remplacées par des bandes très diffuses dans la variété désordonnée; les différences spectrales sont telles

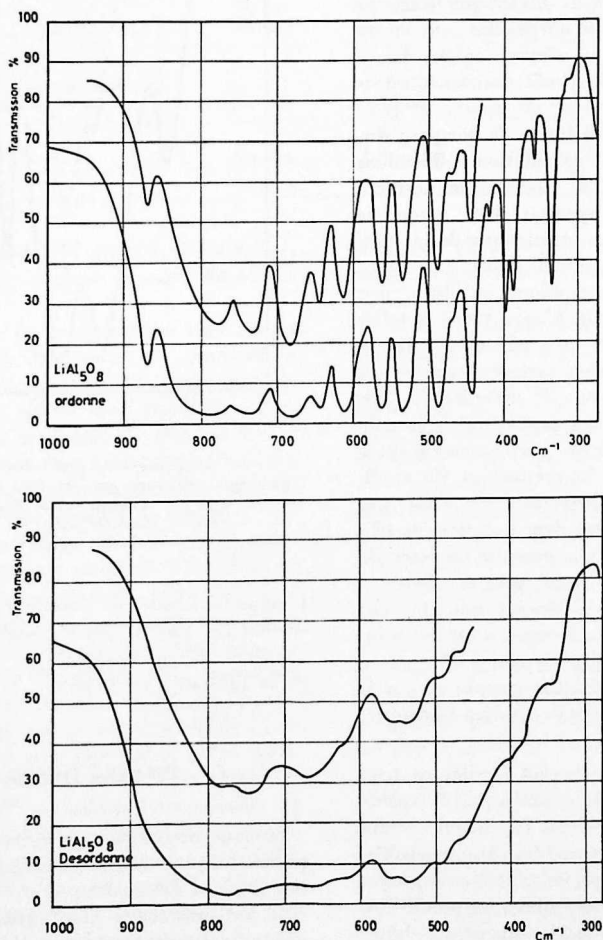


FIGURE 14

Influence de la transition ordre-désordre sur le spectre du spinelle  $\text{LiAlO}_8$ .

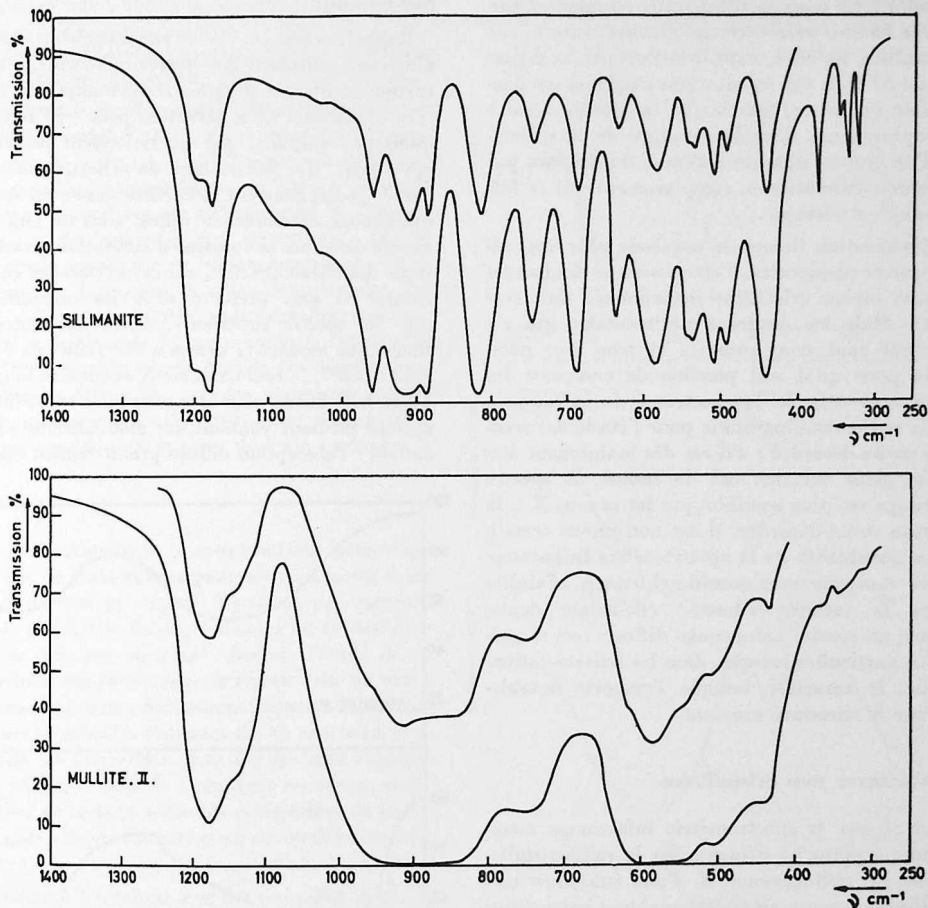


FIGURE 15

Distinction mullite-sillimanite par leurs spectres IR.

qu'elles apparaissent d'emblée à un examen superficiel des spectres. Des résultats analogues sont donnés par le spinelle  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (15).

Une justification théorique détaillée de cet effet d'élargissement des bandes ne peut trouver place dans cet exposé. Indiquons seulement que les effets observés résultent essentiellement de phénomènes de couplages vibrationnels entre groupes coordonnés identiques : ces couplages restent semblables à eux-mêmes dans la variété ordonnée, d'où l'existence de fréquences de vibration parfaitement déterminées (et par conséquent des bandes fines) ; tandis que les couplages varient d'un point à l'au-

tre du réseau dans la variété désordonnée, d'où des fréquences variables et un élargissement des bandes.

Une application pratique importante de ces phénomènes consiste en la distinction, par spectrométrie infra-rouge, entre la mullite et la sillimanite. On sait que ces deux substances réfractaires possèdent des radiogrammes X très semblables, si bien qu'il est malaisé de les distinguer par radiocristallographie. Les spectres infra-rouges au contraire sont très différents, d'où une identification pratiquement immédiate. La comparaison des spectres (fig. 15) suggère d'ailleurs que l'on a de nouveau affaire à un phénomène ordre-désordre : nombreu-

ses bandes fines pour la sillimanite, remplacées par quelques bandes extrêmement diffuses dans le cas de la mullite. En effet, dans la sillimanite, la répartition de Al et Si sur les sites tétraédriques est parfaitement ordonnée, tandis que la mullite résulte du remplacement, dans la structure de la sillimanite, d'un certain nombre d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium, remplacement qui se fait de manière statistique.

La justification théorique esquissée plus haut indique que ce phénomène d'élargissement des bandes dans une espèce cristalline désordonnée doit être général. Mais les études expérimentales qui s'y rapportent sont trop récentes et trop peu nombreuses pour qu'il soit possible de comparer les mérites respectifs de la spectrométrie infra-rouge et de la radiocristallographie pour l'étude des transitions ordre-désordre : s'il est dès maintenant établi que, dans certains cas du moins, le spectre infra-rouge est plus sensible que les rayons X à la transition ordre-désordre, il est non moins certain que les possibilités de la spectrométrie infra-rouge dans ce domaine sont considérablement affaiblies lorsque la variété ordonnée elle-même donne d'avance un spectre infra-rouge diffus : ceci se présente en particulier lorsque, dans les liaisons cation-oxygène, le caractère ionique l'emporte notablement sur le caractère covalent.

## 2° Substances non cristallisées

Dans ce cas, la spectrométrie infra-rouge manifeste une supériorité évidente sur la radiocristallographie. Le radiogramme X d'une substance non cristalline comporte au mieux quelques halos diffus et l'analyse de pareilles informations est toujours très délicate, tandis que le spectre infra-rouge contient des bandes discrètes, évidemment élargies par effet de désordre, mais dont la position peut être caractéristique des groupements coordonnés présents dans la substance étudiée. En effet, on met actuellement en doute la possibilité d'existence de solides véritablement amorphes, c'est-à-dire où règne un désordre *total*; les données modernes sur les solides non cristallins indiquent qu'il existe généralement dans ces solides au moins un ordre à courte distance (quelques angstroms, pour prendre un chiffre), c'est-à-dire des groupes coordonnés définis (par opposition au ordre à longue distance). Nous avons étudié 2 types de désordre non cristallin : l'état métamict et l'état vitreux.

### Etat métamict

Rappelons que cet état se rencontre chez certains minéraux contenant des atomes radioactifs, dont le rayonnement  $\alpha$  a progressivement altéré la structure cristalline. Cette structure peut être restituée (mais pas toujours) par un traitement thermique approprié. Un échantillon de Thorite naturelle  $\text{ThSiO}_4$  complètement métamictite donne un spectre infra-rouge extrêmement diffus, mais où l'on peut encore discerner le domaine d'absorption caractéristique des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  « isolés » ( $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ), comme il s'en présente dans les orthosilicates (fig. 16, spectre supérieur). Après un traitement thermique modéré (7 heures à  $820^\circ$ , suivi de 4 heures à  $1000^\circ$ ), le radiogramme X ne montre toujours qu'un halo diffus, mais le spectre infra-rouge (fig. 16, spectre médian) contient des modifications significatives : l'absorption diffuse primitivement centrée

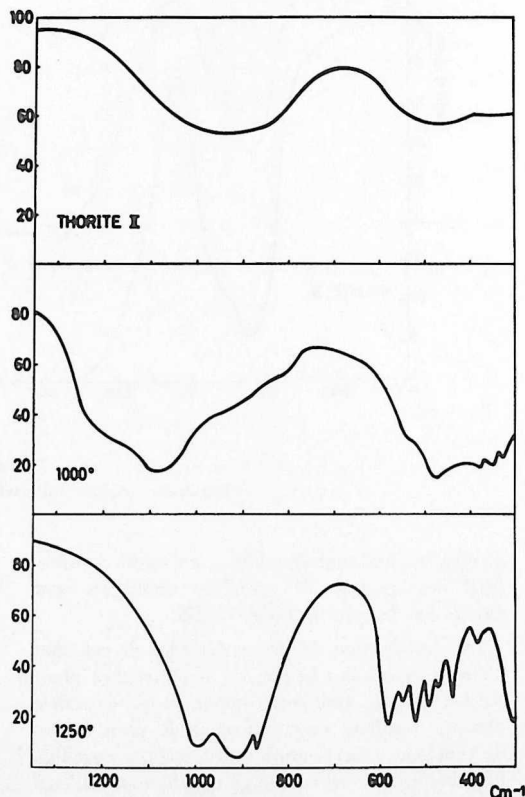


FIGURE 16  
Spectres IR d'un minéral métamict ( $\text{ThSiO}_4$ )  
et son évolution en fonction d'un traitement thermique.

vers  $950-900\text{ cm}^{-1}$  s'est notablement déplacée vers les hautes fréquences (environ  $1100\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui indique avec certitude un phénomène de « condensation » des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  : il s'est vraisemblablement formé de la silice extrêmement divisée et non cristalline. Enfin, un traitement thermique supplémentaire de 4 heures à  $1250^\circ$  provoque cette fois la recristallisation sous forme de  $\text{ThSiO}_4$  monoclinique, en accord avec le radiogramme X. Dans ce processus de réorganisation structurale, l'étude infra-rouge a donc mis en évidence une étape intermédiaire (la formation de silice désordonnée) qui avait échappé à l'étude radiocristallographique. Il est probable que la spectrométrie infra-rouge constituerait une méthode d'étude des dégradations structurales subies par certains matériaux soumis au rayonnement des piles atomiques; il ne semble pas que ces possibilités aient déjà été explorées.

#### Etat vitreux

Les contributions de la spectrométrie infra-rouge à l'étude de l'état vitreux pourraient aisément faire l'objet de tout un exposé. Signalons par exemple l'étude qualitative du degré d'ordre ou de désordre présent dans une structure vitreuse, l'étude de la répartition des formateurs de réseau dans un verre contenant plusieurs formateurs (séparation des formateurs en micelles distinctes ou, au contraire, réunion de ces formateurs dans des micelles communes), rôle structural de l'eau dans les verres, coordination de certains éléments susceptibles de jouer le double rôle de formateur ou de modificateur de réseau (16).

Nous nous limiterons à ce dernier point en montrant, sur quelques exemples concrets, les possibilités et les faiblesses de la spectrométrie infra-rouge dans ce domaine.

La figure 17 montre les spectres de quelques verres silicatés, en prenant chaque fois comme point de comparaison le spectre (en traits interrompus) d'un verre classique  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ . Le premier cas considéré (spectre supérieur) est celui d'un verre  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-PbO}$ . A part une modification du profil des bandes situées vers  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$ , bandes qui correspondent aux liaisons Si-O, il n'apparaît dans le spectre aucune bande spécifique de la présence de  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{PbO}$ , et ceci illustre une faiblesse fondamentale de l'infra-rouge dans le domaine considéré ici : quand une modification de composition chimique, même très importante (comme, ici, le remplacement de CaO et  $\text{Na}_2\text{O}$  par PbO

et  $\text{K}_2\text{O}$ ), porte sur des cations qui ne donnent pas de bandes infra-rouges spécifiques, cette modification passe inaperçue dans le spectre.

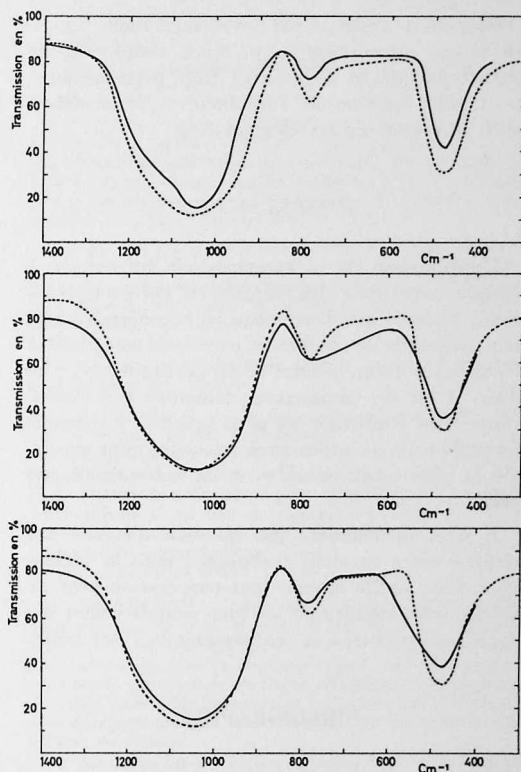


FIGURE 17

Spectres IR de quelques verres.

En traits interrompus : verre de référence  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ .

En traits pleins, et de haut en bas :  
verre  $\text{SiO}_2\text{-PbO-K}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ ;  
 $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$ .

Le second cas (spectre médian) est celui d'un verre silico-alumineux (environ 9% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Il apparaît, par comparaison avec le verre ordinaire, une absorption très diffuse dans le domaine  $750-600\text{ cm}^{-1}$ . Cette absorption correspond à des liaisons Al-O, mais surtout elle démontre la présence de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  dans le verre (les octaèdres  $\text{AlO}_6$  absorbent dans un domaine de fréquences très inférieures, — se reporter au tableau II —) mettant ainsi en évidence la fonction formateur de réseau de l'aluminium. Les mêmes commentaires s'appliquent au troisième exemple (spectre infé-

rieur) qui est celui d'un verre magnésien (remplacement de CaO par MgO). L'absorption supplémentaire observée vers  $550\text{ cm}^{-1}$  correspond à la présence de tétraèdres  $\text{MgO}_4$ .

On peut de même, dans des verres à haute teneur en titane, démontrer la présence simultanée de tétraèdres  $\text{TiO}_4$  et d'octaèdres  $\text{TiO}_6$ , prouvant ainsi la double fonction de formateur et de modificateur de réseau de cet élément (16).

## CONCLUSIONS

L'application de la spectrométrie infra-rouge à l'étude structurale des silicates est encore trop récente, et pour que l'on puisse la considérer comme une technique de routine, et pour qu'il soit possible d'établir un bilan général de ses possibilités. Cependant, il est dès maintenant démontré que l'infra-rouge peut constituer un outil précieux et compléter utilement les techniques, beaucoup plus anciennes et plus traditionnelles, de la radiocristallographie.

Il n'est évidemment pas question d'établir une rivalité entre ces deux techniques, mais de rechercher dans quelle mesure leur coopération peut résoudre plus rapidement et plus complètement des problèmes relatifs à la connaissance de l'état solide.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. MILLER et C.H. WILKINS : *Anal. Chem.*, 24, 1253, 1952.
- (2) R.J.P. LYON : Minerals in the infra-red, a critical bibliography. *Stanford Research Institute*, 1962 (440 références).
- (3) P.J. LAUNER : *Amer. Mineral*, 37, 774, 1952.
- (4) R.J.P. LYON : SRI Project No PSU-3943 (1962) (370 spectres).
- (5) B.D. SAKSENA : *Trans. Far. Soc.*, 57, 242, 1961.
- (6) V. STUBICAN et R. ROY : *Amer. Mineral*, 46, 32, 1961.
- (7) P. TARTE : *Nature*, 186, 234, 1960.
- (8) P. TARTE : *Spectrochim. Acta*, 18, 467, 1962.
- (9) P. TARTE : *Spectrochim. Acta*, 19, 25, 1963.
- (10) P. TARTE : *Bull. Acad. Roy. Scien. Belg.*, 1960, 169.
- (11) E.R. LIPPINCOTT et al. : *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 61, 61, 1958.

- (12) R.J.P. LYON : *Nature*, 196, 266, 1962.
- (13) P. TARTE : *Nature*, 191, 1002, 1961.
- (14) F. LAVES et S. HAFNER : *Zts. Krist.*, 108, 52, 1956; 109, 204, 1957.
- (15) P. TARTE : *C.R. Acad. Sci. Paris*, 254, 2008, 1962.
- (16) P. TARTE : *Revue Universelle Mines* [9], 18, 384, 1962.

## DISCUSSION

M. LAFUMA. — J'exprime tout d'abord le regret qu'une plus large place n'ait pas été faite aux hydrates dans la conférence de M. Tarte.

La cohésion des bétons résulte incontestablement de la formation d'hydrates et les chercheurs qui se penchent sur ces problèmes espèrent que la spectrométrie I.R. permettra de grands progrès dans la compréhension du rôle de l'eau libre ou liée.

En écoutant l'exposé très clair de M. Tarte, on a l'impression qu'il n'y a pas de difficultés expérimentales dans les techniques de mesure.

Il semble enfin que M. Tarte ait donné des indications nettement optimistes en ce qui concerne la détection, par les I.R., de très faibles quantités d'impuretés et l'on ne doit pas oublier d'ailleurs que les quantités mentionnées peuvent, pour certaines impuretés, entraîner des modifications sensibles dans les caractéristiques structurales de certains silicates (alite et bélite des clinkers de ciment portland).

M. ALEXANIAN. — Ayant écouté attentivement la communication si intéressante de M. Tarte, je me permettrai de faire part de quelques-unes de mes réflexions sur le sujet que notre conférencier a bien voulu traiter avec maîtrise à notre intention :

1°) La structure cristallographique d'un corps est liée certes à l'allure de son spectre infrarouge, mais c'est surtout sa composition chimique qui influe sur la forme caractéristique d'un tel spectre. Le polymorphisme ou l'isomorphisme d'un minéral peut correspondre aussi à un spectre spécifique, mais dans des cas les plus simples. Ainsi, deux réseaux cristallographiques similaires pourvus de deux compositions chimiques différentes fournissent toujours deux spectres infrarouges distincts. De même, une même composition chimique (à condition qu'elle soit relativement simple) comme la Sillimanite, l'Andalousite, la Cyanite... ou le Quartz, la Tridymite, la Cristobalite, la Calcédoine, la Silice amorphe, ... appartenant à des réseaux distincts, peuvent fournir des spectres distincts, mais ceci est un cas peu général et résulte simplement, comme l'a mentionné M. Tarte, d'un arrangement particulier de groupements d'atomes.

2°) Il existe dans le cadre des projets d'études de l'American Petroleum Institute : Research Project 49 (Washington 1951), un catalogue assez détaillé de 100 spectres infrarouges d'aluminosilicates et d'argiles. De même, nous trouvons dans le numéro du 16 décembre 1950 de l'Analytical Chemistry (Washington), 68 doubles spectres infrarouges de divers aluminosilicates. Une multitude d'autres peuvent se trouver aisément dans différents ouvrages spécialisés récents (Argiles, Céramiques, Roches...). Cerchar en possède aussi un grand nombre. J'ajoute que la technique d'investigation par l'infrarouge a pris son grand développement (avant même que les chimistes l'appliquent systématiquement dans le domaine des composés organiques) pour les aluminosilicates naturels dès

1906 par W.W. Coblentz, au Carnegie Institution des Etats-Unis. On a attendu donc un demi-siècle pour y revenir !

3°) Le problème de l'eau dans les minéraux et des OH en général, ne sera résolu un jour efficacement que grâce à l'absorption infrarouge. Dans le domaine des silicates naturels et des argiles, et des gels en particulier, c'est par la haute résolution autour de 2,7 à 3 microns et éventuellement dans le voisinage de 6,2 microns que l'on pourra distinguer nettement l'eau d'imbibition, d'absorption, zéolitique, d'adsorption, de cristallisation ou de constitution, etc. L'absorption infrarouge ne nous a pas encore éclairé suffisamment sur ce sujet capital à cause d'une insuffisance en sensibilité des appareils industriels actuellement en usage. Nos universitaires sont plus avancés que nous car ils arrivent à examiner des silicates simples dans des domaines allant jusqu'à 350  $\mu$ .

4°) Contrairement à une opinion généralement admise, nous pouvons distinguer la Mullite de la Sillimanite par la radio-cristallographie. Voici du reste les raies moyennement intenses absentes dans le spectre X de la Mullite mais présentes dans celui de la Sillimanite :

d(Å)	I (Intensité relative, référence 10)	hkl
4,55	3	101
2,277	6	202
1,323	5	214

Mais j'admets volontiers que grâce aux spectres infrarouges, la distinction de ces deux corps (à condition qu'ils soient bien purs) se révèle plus aisée.

5°) Dans le domaine des silicates, pour compléter les renseignements fournis par l'absorption infrarouge, la plus en usage actuellement, il est certain que nous aurions beaucoup à espérer de l'application de la méthode par réflexion, encore une fois, déjà élaborée par M. W.W. Coblentz au début du siècle, et employée maintenant en France par l'Ecole de M. le Professeur Jean Lecomte à la Sorbonne, plus particulièrement sur les carbonates et les sulfates. En effet, par ex. on a entre 2 et 30  $\mu$ , de très belles bandes de réflexion par le quartz et certains feldspaths, les distinguant aisément des autres minéraux similaires.

6°) Néanmoins, le dosage des minéraux par l'absorption infrarouge dans les roches qui sont en général des mélanges complexes, est encore une opération assez délicate. Dans les poussières de mines (en vue des études sur la Silicose), nous dosons ainsi le quartz jusqu'à 3%. On peut le doser jusqu'à 1% en employant un « extenseur d'échelle » approprié sur l'appareillage infrarouge. Les rayons X ne peuvent pas atteindre cette précision.

Bref, le spectre infrarouge est pour l'industrie céramique et je suis entièrement d'accord avec M. Tarte sur ce point, un nouvel outil de reconnaissance, de détection et de dosage. On peut lui prévoir un avenir fructueux et très utile dans le domaine des silicates comme complément aux rayons X, ces derniers restant encore prépondérants pour assez longtemps. Voici d'ailleurs pour ma part et sommairement, les avantages respectifs pour les industries céramiques :

7°) a) *Au profit des spectres infrarouges* : Toute composition chimique (évolution, modification, filiation..., etc.) :

- Présence et nature de l'eau et dosage des OH jusqu'à 5 ppm (par ex. dosage de l'eau dans le quartz) ;
- Examen d'une filiation ou d'une modification, sous l'effet de la chaleur, par ex. ;
- Etude détaillée du polymorphisme ou de l'isomorphisme de la Silice ;
- Seule porte actuellement ouverte pour l'investigation des gels de silice, d'alumine, de fer et de gels, en général ;
- Examen de divers sels hydratés : phosphates, carbonates, sulfates, ... ;

- Etude et différenciation des verres ;
- Distinction des minéraux dans une série de roches : Argiles, Feldspaths, ... examen assez délicat ;
- Présence et dosage d'impuretés chimiques et organiques, dans les minéraux ou roches, etc...

b) *Au profit des spectres X* : Tout état cristallin (ordre-désordre). Problème général de détermination de la structure solide.

c) *Comme avantage des spectres I.R. sur les spectres R.X.* : ... Rapidité et simplicité (20 minutes au lieu de 2 heures ou davantage).

Pour conclure et en m'excusant pour cette longue intervention, aucune méthode physique d'investigation ne se révèle absolument prépondérante à elle seule ; je suis donc de l'avis de notre éminent collègue, Monsieur Tarte, concernant sa conclusion claire et objective par laquelle il a bien voulu terminer sa belle conférence d'aujourd'hui.

A la question posée sur le dosage des OH dans les ciments, je répondrai qu'il est prudent d'examiner ces produits sous forme de poudre impalpable (grains inférieurs à 5 microns) mais dispersés plutôt dans le Téflon (au lieu du KBr) pour éviter d'enregistrer également l'action néfaste et parasite de l'humidité atmosphérique.

L'emploi du Nujol (huile de paraffine) est peu pratique pour l'examen des ciments.

M. E. LOEUILLE. — Je crois utile d'attirer l'attention sur les travaux de M. le Professeur Hadni à Nancy sur l'Infra-Rouge lointain au-delà de 50 microns sur des matières inorganiques, phosphate, arséniate, antimoniate, et souligner l'intérêt de cette région pour caractériser ces produits.

Par ailleurs il est bon de signaler l'existence de cartes spectrales inorganiques au Centre d'Infra-Rouge.

Nombre de cartes Sadler : 130  
Nombre de cartes DMS : 143.

M. BERNUCHON. — J'ai été très intéressé par cette conférence car je tiens à préciser que la lutte contre la silicose, qui est l'une des préoccupations majeures de l'Institut National de Sécurité implique d'abord une connaissance aussi exacte que possible du risque silicotique. Actuellement, il semble qu'un rôle déterminant soit joué, dans l'étiologie et le développement de cette affection, par les variétés cristallisées de silice.

Or, nos méthodes de dosage actuelles sont de sensibilité faible. Le dosage chimique de silice libre supposée cristallisée, sans distinction entre les 4 variétés connues, nécessite plusieurs décigrammes de substance. Le dosage physique par diffraction X, s'il permet une meilleure investigation, nécessite des prises d'essais du même ordre. Une méthode d'analyse ne nécessitant que quelques milligrammes de prise d'essai — telle que celle préconisée par M. Tarte — serait pour nous d'un énorme intérêt, notamment parce qu'elle pourrait s'appliquer aux poussières réellement prélevées dans l'air, et non pas simplement ramassées sur les lieux de travail.

C'est pourquoi je serais vivement désireux de recevoir un exemplaire du rapport original de M. Tarte, et, le cas échéant, d'être tenu au courant de l'évolution des travaux de l'auteur.

M. VOINOVITCH. — M. Tarte a eu le mérite d'attirer l'attention des spécialistes des silicates sur les possibilités offertes par la spectrographie infra-rouge, appliquée à divers matériaux inorganiques.

Cette méthode, moins employée actuellement que la radio-cristallographie, l'analyse thermique différentielle, et la thermogravimétrie, devra certainement — dans les années à venir — nous apporter des renseignements très précieux grâce à la plus grande diffusion des spectrographes I.R. atteignant un domaine spectral de 1 à 200 microns.

En effet, certains de ces appareils qui étaient, jusqu'à présent, surtout l'apanage des laboratoires de recherches, sont ou seront bientôt mis en vente à l'usage des laboratoires techniques sur le marché européen par des Firmes telles que Beckmann, Perkin-Elmer et probablement d'autres encore.

A côté des problèmes particuliers étudiés par M. Tarte, nous espérons qu'à l'aide de tels appareils, des problèmes apparemment plus simples, mais en fait aussi difficiles, pourront être mieux étudiés, notamment les questions qui touchent les études d'hydrates et de fixation d'eau dans les argiles et silicates divers.

---