FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

Nom du candidat: POUILLARD.

Prénom : Émile.

Date de la soutenance : 4 Juillet 1949.

Numéro d'ordre : 30.

POUILLARD (Emile). — Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis-à-vis des oxydes de fer. Paris, Masson, 1949. In-8°, 51 p., 12 fig.

Th. Doct. Univ. de Lille, 1949.

POUILLARD (Emile). — Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis-à-vis des oxydes de fer. Paris, Masson, 1949. In-80, 51 p., 12 fig. Th. Doct. Univ. de Lille, 1949.

POUILLARD (Emile). — Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis à-vis de l'oxyde de fer. Paris, Masson, 1949. In-80, 51 p., 12 fig.

Th. Doct. Univ. de Lille, 1949.

POUILLARD (Emile). — Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis-à-vis des oxydes de fer. Paris, Masson, 1949. In-8°, 51 p., 12 fig.

Th. Doct. Univ. de Lille, 1949.

Nº d'ordre:

TIIÈSES

PRÉSENTÉES ·

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

PAR

EMILE POUILLARD

Ingénieur I. C. L. Licencié ès sciences Stagiaire de Recherches au C. N. R. S.

- 1 THESE. Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis-a-vis des oxydes de fer.
- 2º THÈSE. Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 Juillet 1949 devant la Commission d'examen.

MM. HENRI LEFEBVRE..... Président.

André MICHEL.....

Eugène DECARRIÈRE... Examinateurs

Georges CHAUDRON....

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

UNIVERSITÉ DE LILLE. FACULTÉ DES SCIENCES

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Doyen Assesseur	MM. PRUVOST, Professeur de Géologie et Minéralogie. ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielle.
Professeurs honoraires	CHATELET. BRUHAT. FOSSE. PASCAL PAUTHENIER. BEGHIN. CHAZY PARISELLE. FLEURY. SWYNGEDAUW. JOUNIAUX CHAUDRON. CAU MAZET. DOLLE GAMBIER.
Maître de con/érences honoraire.	QUINET
Professeurs	ARNOULT Professeur de radioélectricité générale. CHAPELON Professeur d'analyse supérieure et calcul des probabilites. CORSIN Professeur de paléobotanique et paléontologie houillère. DEHORNE Professeur de zoologie générale et appliquée. DECARRIERE Professeur de chimie et physico-chimie industrielles. DUPARQUE Professeur de chimie P. C. B. GALLIS-OT Professeur de mathématiques appliquées et astronomis. HOCQUETTE Professeur de biologie végétale et agricole. Kampa de FÉRIET LEFEBVRE Professeur de mécanique des fluides. Professeur de chimie appliquée et chimie de la houille LELONG Professeur de mécanique rationnelle et mécanique expérimentale. LELONG (Mme) Professeur de calcul différentiel et intégral. Professeur de physique générale WIEMANN Professeur de chimie génerale et chimie organique.
Professeurs sans chaire	CORDONNIER Professeur de physique. DELOFFRE Professeur de chimie agricole et botanique P.C.B. HEIM of BALSAC. Professeur de zoologie. MICHEL Professeur de chimie appliquée. SAVARD Professeur de chimie.
Maitres de conférences	BONTE.: Maître de conférences d'hydrogéologie. DECUYPER Maître de conférences de mathématiques appliquées. Maître de conférences de physique et électricité industrielle. Mile DELWAULLE Maître de conférences de chimie générale. MARTINOT- LAGARDE Maître de conférences de mécanique des fluides. WATERLOT Chargé du service de la chaire de géologie et géographie physique. Mile BLANCARD DE LÉRY.
Secrétariat	and puritority us built.

A MON MATTE

Monsieur André MICHEL Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

,				
	,			
			•	
,				

A MA MÈRE

A MA TANTE

SUR LE COMPORTEMENT DE L'ALUMINE ET DE L'OXYDE DE TITANE VIS-A-VIS DES OXYDES DE FER

Par Emile POUILLARD

INTRODUCTION

Les réactions dans l'état solide ont fait ces dernières années l'objet de nombreuses publications, congrès et colloques internationaux, travaux qui ont permis d'envisager de façon nouvelle les échanges d'ions entre cristaux. La grande précision apportée aux méthodes d'investigation: diffraction par les rayons X, analyses thermiques diverses, a fourni des techniques assez fines pour suivre l'évolution de ces réactions.

Les oxydes de fer se placent au premier rang des solides étudiés, non seulement à cause de leur importance scientifique intrinsèque, mais aussi à cause de l'intérêt qu'ils présentent dans de nombreux domaines industriels : réactions du haut fourneau, catalyse, aimants permanents, pigments minéraux, etc... Ainsi furent précisées la structure et les propriétés physicochimiques des oxydes de fer : protoxyde, magnétite, sesquioxyde sous ses deux formes et les solutions solides qu'ils peuvent donner. Il fut alors possible d'étudier la substitution de certains ions métalliques, par d'autres ions de même valence ou de valence moindre, conférant aux solutions solides obtenues des propriétés physicochimiques et structurales nouvelles. Ces substitutions portaient surtout sur les ions ferreux du protoxyde de fer que l'on remplaça par des ions bivalents et sur ceux de la magnétite, qui furent remplacés par des ions mono- ou bivalents. L'oxydation de ces magnétites substituées conduisit à des sesquioxydes cubiques de fer doués d'une stabilité considérablement plus grande que celle de l'oxyde pur. On put en déquire certaines propriétés du sesquioxyde cubique, dont l'étude directe était rendue impossible du fait de sa grande instabilité.

Mais la substitution des ions ferriques était presque inconnue. sauf sur le sesquioxyde rhomboédrique, qui avait fait l'objet de quelques études fragmentaires. Nous avons complété cette étude en approtondissant la connaissance des solutions solides entre le sesquioxyde rhomboédrique de fer et les sesquioxydes d'alumine et de chrome. Nous avons montré par ailleurs que la réduction de ces solutions solides conduit à des magnétites substituées où certains ions ferriques sont remplacés par des ions trivalents. Enfin l'alumine s'est révélée capable de stabiliser le sesquioxyde cubique, en donnant des solutions solides douées de propriétés tout à fait remarquables.

Connaissant l'action d'ions mono-, bi- et trivalents sur les oxydes de fer, il nous sembla nécessaire d'étudier l'action d'un élément tétravalent. On sait qu'il existe, dans la nature, quelques composés oxygénés du fer et du titane, dont les propriétés sont d'ailleurs assez mal connues. Nous avons reconstitué au laboratoire certains de ces composés naturels, effectué la synthèse de titanate et oxydes mixtes nouveaux, et étudié les solutions solides qu'ils peuvent donner avec les oxydes de fer.

Nous avons fait appel pour nos recherches, principalement à deux méthodes de choix :

- l'analyse thermomagnétique de précision qui permet de suivre l'évolution de produits ferromagnétiques en fonction de la température,
- la diffraction par les rayons X, qui précisa la composition et la structure des phases en présence, après recuit à une température donnée.

A côté de ces méthodes fondamentales, nous avons dû faire appel à d'autres techniques : l'analyse thermique, l'analyse chimique, en exigeant toujours une haute précision de toutes ces méthodes.

Notre travail se divise en deux parties :

- I. Substitution des ions ferriques dans les oxydes de fer par ions trivalents.
 - II. Etude du système ternaire TiO, Fe2O, FeO.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde et respectueuse reconnaissance à M. André Michel. Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, non seulement pour la direction qu'il donna à mes recherches, mais aussi pour l'intérêt constant qu'il m'a toujours témoigné. J'adresse à M. Georges Chaudron, Professeur à la Sorbonne, Directeur du Laboratoire des traitements chimiques de Vitry, qui s'intéressa beaucoup à mes travaux et voulu bien m'assurer de son parrainage auprès du C. N. R. S., l'expression de ma déférente

gratitude. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. le Professeur Pruvost, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, pour la bienveillante sympathie qu'il m'a toujours accordée.

Je remercie également mes camarades des Laboratoires de Recherches de l'Institut de Chimie Appliquée de Lille, et tout particulièrement M. Roger Bernier, avec qui j'ai bien bien souvent collaboré.

PREMIÈRE PARTIE

SUBSTITUTION DES IONS FERRIQUES PAR D'AUTRES IONS TRIVALENTS

La substitution des ions ferriques des oxydes de fer n'a fait l'objet que d'un petit nombre d'études. Seules furent examinées les substitutions des ions Fe+3 dans le sesquioxyde rhomhoédrique par les ions Al+3 et Cr+3. Ce choix se comprenait facilement:

- les ravons atomiques des ions Fe+2, Al+2 et Cr+2 sont voisins,
- la structure des sesquioxydes est la même et le réseau d'oxygène identique. Nous avons repris cette étude, non seulement pour contrôler ces résultats, mais afin de bien connaître ces composés, bases de nos études ultérieures.

La substitution des ions ferriques de la magnétite par des ions de même valence n'avait jamais été observée. Il nous parut donc très intéressant d'essayer de les obtenir par réduction des sesquioxydes de Fe et Al, ou de Fe et Cr.

L'oxydation des magnétites substituées par des ions mono- ou bivalents donnant lieu à des sesquioxydes cubiques de fer stabilisés, il était très important de savoir si les magnétites substituées par ions trivalents donnaient naissance à des composés analogues.

Cette première partie de nos recherches se divise naturellement en 3 chapitres:

- Substitution des ions Fe⁺³ dans Fe₂O₃α.
- II. Substitution des ions Fe+2 dans Fe₃O₄.
- III. Substitution des ions Fe+2 dans Fe₃O₃\gamma.

L'étude de l'évolution de ces solutions solides en fonction de la température ne fut possible que grâce à certaines caractéristiques de l'analyse thermomagnétique:

- détermination très précise des températures des points remarquables (à ± 1° près),
 - enregistrement graphique à grande échelle.

Cette méthode devenue très sensible nous permit de suivre de façon continue l'évolution à chaque température des propriétés magnétiques de certaines solutions solides. La diffraction par les rayons X nous indiqua à des températures soigneusement fixées, les changements de structure qu'avaient subis nos échantillons entre deux chauffages successifs.

I. — Substitution des ions ferriques dans Fe₂O₃a

Nous ne mentionnerons et ne retiendrons ici que les principaux travaux ayant trait aux solutions solides entre Fe₂O₂\alpha et Al₂O₃ d'une part, Fe₂O₃\alpha et Cr₂O₂ d'autre part. L'analyse thermodilatométrique permit à Chaudron et Forestier (1) de déterminer les points remarquables de ces solutions solides, et de conclure à l'existence de solutions solides limitées, ferromagnétiques de Al₂O₃ et Cr₂O₃ dans Fe₂O₃\alpha. Passérini par diffraction par les rayons X, mit en évidence deux solutions solides rhomboédriques, limitées entre Fe₂O₃\alpha et Cr₂O₃\alpha, et une solution solide rhomboédrique, totale entre F₂O₃\alpha et Cr₂O₃. Une recherche nouvelle était nécessaire pour concilier ces faits apparemment contradictoires: Fe₂O₃\alpha et Cr₂O₃ donneraient lieu à des solutions solides totales, mais le point d. Curie tendrait vers une limite.

Dans ces travaux il n'est pas fait allusion à l'évolution thermique que subissent ces solutions solides $Fe_2(t_3 - At_2O_3)$, mais seul est considéré l'état final. Or, on sait que l'alumine présente deux formes cristallographiques différentes : la forme métastable (γ) cubique, qui se transforme irréversiblement par chauffage en la forme stable (α) rhomboédrique. Les structures de ces variétés d'alumine sont très

voisines de celles du sesquioxyde de fer.

Lors du recuit d'un gel d'alumine précipité, apparaît intermédiairement la forme métastable (γ) qui se transforme ultérieurement en la forme stable (α). L'étude de la transformation $Al_2O_3\gamma \rightarrow Al_2O_3\alpha$ a fait l'objet de nombreux travaux (3 à 5), mais fait assez surprenant, les auteurs utilisent la seule méthode de diffraction par les rayons X, pour déterminer la température de cette transformation. Nous avons relevé des divergences notables pour cette température: 750° à 1500° . Il nous a donc semblé très important de déterminer plus exactement ce point, ou tout au moins de rechercher la raison de la grande variété des résultats publiés. Enfin il était très intéressant de voir si Fe_2O_3 pouvait influencer les caractéristiques de cette transformation.

Préparation des produits. — Les mélanges d'hydrates sont précipités à partir des solutions titrées des chlorures. Les précipités sont filtrés, lavés et séchés, puis recuits à température bien déterminée pendant un temps donné. Toutes les compositions sont exprimées en molécules pour 100 molécules du mélange des oxydes. A. — Solutions solides Fe₂O₃α — Al₂O₂. — Deux questions nous intéressent particulièrement : l'étude des solutions solides rhomboédriques d'une part, l'évolution thermique de l'alumine en présence de sesquioxyde de fer d'autre part. Aussi fallait-il déterminer la zone de température où nous devians travailler. Des essais préliminaires nous ont montré qu'un recuit d'une heure aux environs de 1 000° suffisait à transformer l'alumine en sa forme stable. Par ailleurs, il est connu (6) que la cristallisation de Al₂O₃ ne peut avoir lieu à température inférieure à 600°. En conséquence, nous avons recuit pendant une heure les précipités d'hydrates à des températures bien définies, s'échelonnant entre 600° et 900°.

NATURE DES PHASES. — Nous examinerons maintenant les différentes phases rencontrées dans l'étude du système Fe₂O₃ — Al₂O₃, suivant la composition des échantillons et leur température de recuit.

a) Produits très riches en Fe_2O_3 . — L'analyse thermomagnétique et les rayons X mettent en évidence une solution solide rhomboédrique, de base $Fe_2O_3\alpha$, $(Fe_{1-x}$. $Al_x)_2O_3$. limitée à 10 0/0 mol. Al_2O_3 (x=0,10) Cette mise en solution solide d'alumine dans le sesquioxyde de fer, entraîne une variation concomitante du point de Curie, qui passe de 675° (pour $Fe_2O_3\alpha$ pur) à 611° (pour la solution solide limite) et des paramètres cristallins de a=5.41 Å; $\alpha=55^\circ17'$ (pour Fe_2O_3 pur) à $\alpha=5.39$ Å $\alpha=55^\circ30'$ (pour la solution solide limite). Nous appellerons (x) cette solution solide.

L'allure des courbes thermomagnétiques ne présente aucun changement vis-à-vis de celle de Fe₂O₂\alpha pur : on y observe toujours le phénomène d'aimantation à chaud (8) caractéristique de cet oxyde. Le tableau suivant montre les variations du point de Curie de cette solution solide en fonction de la teneur en alumine.

o/o mol. Al ₂ O ₃	0	5	7	10	20	30
x	0	0,05	0,07	0,10	0,10	0,10
P. de C	6750	632*	620*	6110	6:10	611•

b) Produits à teneur moyenne en A_2O_2 . — Les rayons X et l'analyse thermomagnétique montrent l'existence de deux solutions solides: la solution solide de base $Fe_2O_2\alpha$, (α), limitée à $\alpha = 0.10$, et une solution solide rhomboédrique dite (α'), de base $A_2O_2\alpha$, ($A_{1-x'}$, $Fe_{x'}$) $_2O_3\alpha$, limitée à $\alpha' = 0.09$. Cette solution solide (α') est paramagnétique et possède des paramètres cristallins notablement différents de ceux de $A_1^2O_3$: $\alpha = 5,16$ Å, $\alpha = 55^{\circ}26'$.

c) Produits riches en alumine. — Nous n'avons jamais rencontré la forme stable (a), par recuit de 1 heure à température inférieure ou égale à 900° d'un gel d'alumine précipité, mais toujours la forme métastable (γ). L'addition de petites quantités de Fe₂O₂ ne fait pas varier sensiblement le paramètre cristallin de l'alumine cubique. Les raies de diffraction larges et floues de Al₂O₂γ ne permettent d'ailleurs aucune détermination précise de ce paramètre. Suivant la température de recuit, dans un domaine plus ou moins grand, voisin de l'alumine pure, on n'observe qu'une seule solution solide, cubique, de base Al₂O₃γ. (Al_{1-y}, Fe_y)₂O₃γ. Cette solution solide dite (γ) n'est pas ferromagnétique et son paramètre ne varie sensiblement pas, demeurant égal à 7,95 Å.

Le tableau I résume ces résultats.

Influence de Fe₂O₂ sur la transformation $Al_2O_3\gamma \rightarrow Al_2O_3\alpha$. — L'observation du tableau I permet la constatation suivante : le passage de la structure cubique à la structure rhomboédrique, pour un temps de recuit donné, a lieu à température d'autant plus basse que la teneur en Fe₂O₂ est plus grande. Autrement dit, la présence de Fe₂O₂ abaisse la température de transformation de l'alumine.

La transformation de la solution solide cubique $(Al_{-y}, Fe_y)_2O_3\gamma$, donne naissance à une ou deux solutions solides suivant la teneur en Fe_2O_3 :

a) Si la teneur en Fe₂O₂ est telle que $y \leq 0.09$:

$$(Al_{1-y}, Fe_y)_2O_3\gamma \rightarrow (Al_{1-x'}, Fe_{x'})_2O_3\alpha$$

sol. sol. (γ) sol. sol. (α')

avec x'=y.

b) Si la teneur en Fe_2O_4 est telle que y > 0.09:

$$(\Lambda l_{1\rightarrow y}, Fe_y)_2O_3\gamma \rightarrow a(Al_{1\rightarrow x'}, Fe_{x'})_2O_3\alpha + (1 \rightarrow a)(Fe_{1\rightarrow x}, Al_x)_2O_3\alpha$$

sol. sol. (γ) sol. sol. (α)

avec x' = 0.09 et x = 0.10.

On constate que dans ce cas la solution solide cubique (γ) se décompose en les deux solutions solides rhomboédriques (α') et (α) dont les quantités relatives sont fixées par $\alpha = \frac{0.90 - y}{0.81}$.

On peut porter sur un graphique (fig. 1) les teneurs en Fe₂O₃ des produits étudies en abscisses, et en ordonnées les températures de recuit (T) de ces produits, afférentes à une durée de recuit de 1 heure. A chaque point du plan correspond un échantillon de composition globale définie par son abscisse, recuit peudant 1 heure à une certaine température définie par son ordonnée. Ces points seront

figurés conventionnellement par des cercles, des triangles pleins ou des triangles simples selon qu'ils représentent:

- la solution solide (γ).
- la solution solide (a'),
- les deux solutions solides (α) et (α').

Il apparaît nettement sur ce diagramme deux domaines séparés par une courbe : celui des solutions solides cubiques et celui des solutions solides rhomboédriques. L'ordonnée d'un point de cette courbe représente la température de transformation de la phase cubique définie par son abscisse en un temps de recuit de 1 heure.

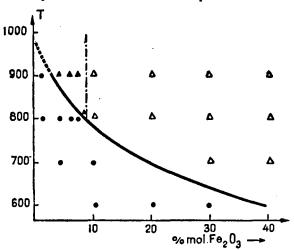


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre des phases du système Al₂O₃ — Fe₂O₃ entre 600 et 1 000°.

L'extrapolation de la courbe à la valeur « zéro » des abscisses donne la température de transformation de l'alumine pure (975°), afférente à un recuit de 1 heure.

Nous avons voulu déterminer la température de transformation instantanée de l'alumine par la méthode habituellement utilisée dans ce cas, à savoir l'analyse thermique différentielle. La courbe ne comporte aucune anomalie mentionnant cette transformation. Nous avons donc cherché l'énergie mise en jeu dans la transformation irréversible:

$$Al_2O_3\gamma \rightarrow Al_2O_3\alpha + q.$$

Cette transformation est exothermique, mais la valeur de q est très faible et même voisine de zéro. Les tables de constantes Landolt permettent de calculer la chaleur de réaction :

$$Al_2O_{2am}$$
. $\rightarrow Al_2O_2\alpha + 8,0$ cal.

Or ces 8 calories représentent la somme q + q' des chaleurs des deux réactions :

$$\begin{array}{c} \text{Al}_2\text{O}_{3\text{am}}. \to \text{Al}_2\text{O}_2\gamma + q' \\ \text{Al}_2\text{O}_3\gamma \to \text{Al}_2\text{O}_3\alpha + q. \end{array}$$

Par suite on peut voir que q doit être relativement faible. Il n'est donc pas étonnant qu'une analyse thermique avec un appareil cependant très sensible n'ait montré aucune anomalie, alors que la transformation avait pourtant eu lieu, comme un diagramme de rayons X nous a permis de le constater. De même la susceptibilité magnétique

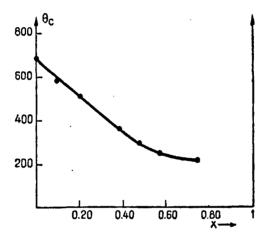


Fig. 2. — Variation du point de Curie des solutions solides (Fe,Cr)₂O₃ en fonction de la teneur en oxyde de chrome.

de l'alumine ne subit aucune variation appréciable, lorsqu'on passe d'une forme cristallographique à l'autre. On comprend maintenant pourquoi les nombreux auteurs qui étudièrent cette réaction firent appel à la diffraction par les rayons X. Chacun d'eux ayant choisi un temps de recuit arbitraire et opérant par paliers de température, c'est dans ce fait qu'il faut chercher la diversité des températures de transformation mentionnées (750° à 1500°).

En résumé, deux facteurs influent sur la détermination de cette température:

- 1º la durée de recuit, comme Lacombe et Beaujard (7) l'avaient soupçonné,
- 2º la présence de certaines impuretés, qui comme Fe₂O₂ peuvent donner des solutions solides avec l'alumine.

B. — Solutions solides $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$. — Le sesquioxyde de chrome ne présente qu'une seule forme cristalline rhomboédrique, isomorphe de $Fe_2O_3\alpha$, avec les paramètres $\alpha = 5,33$ Å et $\alpha = 55$ °°.

Les rayons X et l'analyse thermomagnétique mettent en évidence une solution solide totale entre $\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3\alpha$ et $\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_3$, entraînant une variation continue des paramètres et du point de Curie de $\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3\alpha$, solution solide que l'on peut schématiser : $(\operatorname{Fe}_{1-x},\operatorname{Cr}_x)_2\operatorname{O}_3$ avec $\operatorname{O} \leqslant x \leqslant 1$. La détermination des températures des points de Curie, par l'analyse thermomagnétique, permet de tracer (fig. 2) la courbe $\mathfrak{b}_i = f(x)$. L'examen de cette courbe conduit aux constatations suivantes :

a) dans une première zone, jusque x = 0.45, le point de Curie diminue de façon sensiblement linéaire avec x, depuis 675° (pour

 $Fe_2O_3\alpha$ pur) à 2910 (pour x = 0.45),

- b) dans une seconde zone, pour 0,45 < x < 0,76, le point de Curie varie sensiblement peu et semble se stabiliser; en effet, il passe de 291° pour x = 0,45 à 220° pour x = 0,76. L'allure de ces courbes avait conduit Forestier (1) à admettre une solution solide limitée entre Cr_2O_3 et $Fe_2O_3\alpha$, à 45 0/0 mol. Cr_2O_6 . L'étude par les rayons X a montré qu'il n'en est rien. Il ne s'agit donc pas d'une limite de température des points de Curie, coıncidant avec une limite de substitution, mais d'un changement de la loi de variation des points de Curie,
- c) une troisième zone, correspondant à x > 0.76, montre des produits non ferromagnétiques à température ordinaire. L'examen d'un produit très riche en Gr_2O_3 (x = 0.91) effectué dans l'hydrogène liquide (¹) ne fait pas apparaître de point de Curie à température supérieure à 15° K.

Le tableau II résume ces résultats.

- C. Conclusions. L'étude de l'influence des ions trivalents sur Fe₂O₂ a nous amène aux conclusions suivantes :
- 1º Nous avons mis en évidence la possibilité de substituer dans le sesquioxyde rhomboédrique de fer, certains ions Fe^{+3} par des ions Al^{+3} et Cr^{+3} et également les ions Al^{+3} et Cr^{+3} par des ions Fe^{+3} dans Al_2O_3 et Cr_2O_3 . La substitution de Fe_2O_3 par l'alumine condui à deux solutions solides rhomboédriques, limitées, l'une de base $Al_2O_3\alpha$, l'autre de base $Fe_2O_3\alpha$, ferromagnétique. Le sesquioxyde de chrome donne lieu à toute une gamme de solutions solides totales avec Fe_2O_3 .
- 2º Nous avons pu voir que si la formation de solutions solides totales (Fe_{1-x}, Cr_x)₂O₃\alpha entraîne une variation continue et sans ano-

⁽¹⁾ Nous remercions M. Guillaud, Directeur de Recherches du G. N. R. S. (Bellevue), de s'être chargé de cette détermination.

malie des paramètres cristallins, les points de Curie suivent une loi de variation toute différente. En effet la courbe de variation du point de Curie en fonction de x n'est pas linéaire, comme on l'observe généralement dans le cas des solutions solides totales.

3º Nous avons montré l'influence de Fe₂O₃ sur la transformation de l'alumine cubique métastable en alumine rhomboédrique stable, Fe₂O₃ favorisant l'évolution de l'alumine vers son état le plus stable. Nous avons mis en évidence l'impuissance des méthodes physicochimiques usuelles à déterminer la température de transformation instantanée de l'alumine. Seule la diffraction par les rayons X permet cette détermination, et par suite fait intervenir la durée du recuit auquel les échantillons sont soumis.

TABLEAU I

o'o mol. Al ₂ O ₂	0 10	20 30 40 50	60 70 80	90	3 4 5	6 7 8 9
Recuit 1 heure 900°	(α)	a = 5 39 A $a = 55 30' A$ $a = 55 30' A$ $(a) +$	a = 5, 16 Å $a = 55 \cdot 26'$ (α')		(a')	a =7,95 Å (γ)
Recuit 1 heure 800*	(a)	(a) + (a')		(a')		(ץ)
Recuit 1 heure 700*	(a)	(α) + (α')			(۲)	
Recuit 1 heure 600*	(a)	(a) + (a')			(Y)	

TABLEAU II

	Point	Constantes cristallines				
x x	de Curie	. а	α	V mol.		
o	675• C	5,41 Å	55°17′	49,9 ų		
0,10	590° C					
0,21	508∘ C	5,39	55° 2 5′	49,1		
0,37	360• C	5,37	55•30′	49,0		
0,47	291° C	·				
0,59	·247° C	5,36	55° 32′	48,8		
0,76	220° C	5,35	55*15′	48,1		
0,91	< 15° K ?					
t	·	5,33	55 °o′	47,3		

II. - Substitution des ions ferriques dans Fe₃O₄

Dans une étude antérieure, Michel (8) examina l'action d'oxydes de métaux alcalins (Na, K) sur les propriétés de la magnétite; ainsi furent mises en évidence des variations concomitantes du paramètre cristallin et du point de Curie d'une part, de la teneur en oxyde d'autre part. Ces résultats montraient la possibilité de remplacer des ions Fe+2 par des ions monovalents, avec formation de magnétites substituées du type:

 $[Fe_{2+x}^{+2}, Fe_{1-x}^{+2}, Na_x^{+1}]O_4.$

La formation de telles magnétites substituées ne peut se faire qu'en respectant les trois conditions suivantes:

1º Stabilité du réseau d'oxygène : la position des ions O-2 dans le

réseau ne subit aucun changement; le squelette d'oxygène est immuable et délimite un certain nombre de lacunes, de nature différente, ou « sites cristallographiques » dans lesquelles peuvent se placer les ions métalliques.

2º Fixité du nombre de cathions: parmi les lacunes créées par le groupement des atomes d'oxygène, certaines seulement peuvent être occupées. Par suite quelles que soient les substitutions effectuées, le nombre total des cathions doit demeurer constant.

3º Neutralité électrique du réseau : la maille cristalline comportant par exemple m ions O^{-2} , le nombre de charges négatives étant 2m, il est nécessaire que le nombre total de charges positives apportées par les cathions soit également 2m, pour que le réseau soit électriquement neutre.

On peut donc schématiser ainsi la formation des magnétites substituées par des ions monovalents :

C'est-à-dire que lorsqu'un ion monovalent prend la place d'un ion ferreux, un autre ion ferreux devient ferrique. Cette théorie est vérifiée à la fois par l'analyse chimique et l'expérience. En effet Kördes (16), s'appuyant sur des faits analogues, substitua dans le spinelle (Al₁+3,Mg+2)O₄, la totalité des ions Mg+2 par des ions Li+1 d'après le schéma:

$$[Al_{z+x}^{+3}, Mg_{i-x}^{+3}, Li_{x}^{+1}]O_{4}$$

avec x = 0.5 ce qui conduit à Al_5LiO_8 . Il vérifia par les rayons X que ce composé présentait toujours la structure spinelle.

Peu de temps après, Bénard (9) dans son travait de thèse, étudia l'influence d'oxy les tels que MnO, MgO, NiO, CuO, ..., sur les équilibres entre oxydes de fer, et établit ainsi un mécanisme de substitution des ions ferreux de la magnétite par des ions bivalents. Ce mécanisme peut s'écrire:

$$[Fe_2^{+3}, Fe_2^{+2}]O_4 + xMO \rightarrow [Fe_2^{+3}, Fe_{3-\mu}^{+2}, M_{\mu}^{+2}]O_4 + [M_{x-y}, Fe_y]O$$

avec production d'une magnétite substituée et d'un oxyde mixte. Ces magnétites substituées montrent par rapport à la magnétite pure un point de Curie abaissé et un paramètre cristallin modifié du fait de la substitution.

Bénard essaya de même la substitution des ions Fe^{+3} par un métal trivalent dans le réseau de la magnétite, en chauffant ensemble Fe_3O_4 et $M_2O_3(M=Alou\ Cr)$ et montra que la substitution était nulle. Nous avons essayé de réaliser cette substitution par une autre méthode, à savoir la réduction des solutions solides rhomboédriques des systèmes $Fe_2O_3\alpha - Al_2O_3$ et $Fe_2O_3\alpha - Cr_2O_3$.

Préparation des produits. — Les solutions solides rhomboédriques obtenues antérieurement sont réduites par un courant d'hydrogène à température aussi basse que possible pendant 1 heure environ. Vers 400° on constate que la masse noircit et devient fortement ferromagnétique. Afin d'éviter que les traces d'oxygène contenues dans l'hydrogène réoxydent les préparations lors du refroidissement, on fait d'abord passer le gaz réducteur sur de l'amiante platinée vers 1 000°. Nous allons montrer que l'on obtient ainsi des magnétites substituées du type :

 $[Fe_{2-\nu}^{+2}, M_{\nu}^{+2}, Fe^{+2}]O_{4}$

y pouvant prendre toutes les valeurs possibles entre zéro et une valeur limite. Cette manière d'envisager la formation de magnétites substituées est justifiée par l'analyse chimique. En effet, pour des valeurs de y inférieures à la valeur limite, on trouve:

$$\frac{[Fe^{+3}] + [Al^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = 2.$$

Pour la facilité de l'exposition, nous utiliserons concurremment pour caractériser une magnétite substituée, le taux y de la substitution et le o/o mol. M₂O₃, compté sur le produit initial avant réduction.

Magnétites substituées par l'alumine. — 1° Etude thermomagnétique. — Toutes les analyses ont été faites dans ampoules de pyrex vides d'air. On constate une diminution continue du point de Curie depuis 575° pour Fe_3O_4 jusque 535° (produit initial à 100/0 mol. Al $_2O_2$, ce qui correspond à y=0.30). Pour des produits plus riches en alumine, le point de Curie demeure fixe à 535°. Les courbes thermomagnétiques présentent en outre les phénomènes suivants :

- L'intensité d'aimantation, pour un poids de produit et un champ d'aimantation donnés, diminue lorsque la teneur en alumine croît-

- Les échantillons suffisamment riches en alumine comportent outre la magnétite substituée limite, un certain excédent d'alumino cubique qui joue le rôle de dispersant vis-à-vis de cette magnétite, et les courbes prennent l'allure caractéristique des produits microcristallins (8).

Il était logique de rechercher si le taux de substitution limite des ions Fe+3 par A+3 pouvait varier en fonction de la température. Nous avons recuit pendant plusieurs heures sous vide et trempé énergiquement à l'eau, une magnétite substituée au maximum en présence d'alumine cubique. L'analyse thermomagnétique et les rayons X n'ont mis en évidence aucune variation de la valeur limite de y.

2º Examen aux rayons X. — L'examen aux rayons X avec anticathode de fer confirme les résultats de l'analyse thermomegnétique:

- a) produits initiaux de o à 10 o/o mol. Al $_1\Omega_3$: les diagrammes ne mettent en évidence qu'un seul système de raies, identifié comme celui de la magnétite (type H_{14}) avec variation continue du paramètre de a=8.413 Å (pour Fe $_3\Omega_4$ pur) à a=8.365 Å (pour la magnétite substituée limite correspondant à y=0.30);
- b) produits initiaux à teneur en Al2O₂ supérieure à 10 o/o mol. Une seconde phase apparaît sur les diagrammes, Al₂O₃γ. Les raies caractéristiques de l'alumine cubique sont larges et floues et d'autant plus intenses que la teneur du produit en alumine est plus élevée. Le tableau suivant résume ces résultats.

o/o mol. Al ₂ O ₃ initial	. 0	t	3	5	7	10	20
y	0	0,03	0,09	0,15	0,21	0,30	0,30
P. de C,	575	571	5 60	548	545	535	535
a	8,413	8,403	8,390	8,381	8,375	8,365	8,365

3º Interprétation des résultats. — a) On peut conclure à l'existence de solutions solides d'Al₂O₃ dans la magnétite par substitution de certains ions Fe⁺² par des ions Al⁺³ avec respect des trois conditions précédemment énoncées. La réduction s'adressant à deux solutions solides rhomboédiques:

$$(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3(x = 0.10)$$
 et $(Al_{1-x'}, Fe_{x'})_2O_3(x' = 0.00)$,

et la magnétite substituée limite correspondant à x=0,10, on pourrait conclure que seule la première solution solide rhomboédrique est touchée par la réduction. La présence d'alumine cubique sur les diagrammes de rayons X montre bien que la deuxième solution solide est réduite également.

- b) Nous avons donc été amené à chercher un mécanisme qui rende compte de la réduction des deux solutions solides rhomboédriques :
- r. Le produit initial a une teneur en alumine inférieure ou égale à 10 o/o mol. Dans ce cas la réduction s'adresse à une seule phase, la solution solide $(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3$ avec $x \le 0,10$. On peut schématiser ainsi la réduction :

$$3(Fe_{1-x}^{+3}, Al_{x}^{+3})_{2}O_{3} + H_{2} \rightarrow H_{2}O + 2[Fe_{2-y}^{+3}, Al_{y}^{+3}, Fe_{2}^{+2}]O_{4}$$

avec y = 3x, d'où $y \le 0.30$.

2. — Le produit initial a une teneur en alumine supérieure à 10 o/o mol. La réduction s'adresse alors aux deux solutions solides rhomboédriques:

$$(Fe_{1-x}, Al_{x})_{2}O_{8}$$
 et $(Al_{1-x'}, Fe_{x'})_{2}O_{8}$

avec x = 0.10 et x' = 0.09.

La première solution solide se réduit comme précédemment en donnant la magnétite substituée limite, et la seconde suivant le schéma:

$$3(Al_{1-x'}^{+3}, Fe_{x'}^{+3})_2O_3 + H_2 \rightarrow H_2O + a[Fe_{2-y}^{+3}, Al_y^{+3}, Fe_{2}^{+2}]O_4 + bAl_2O_3.$$

La magnétite substituée est au maximum de substitution et y = 0.30. La quantité d'alumine cubique produite par cette réaction est définie par les coefficients a et b:

$$a = \frac{2x}{0.09}$$
 et $b = 3(x - x)$.

Nous insistons particulièrement sur ce fait remarquable : une solution solide de base Al₃O₃\alpha rhombo\(\ella drique\) donne par r\(\ella duction\) une magn\(\ella tite\) it ubique.

c) Le mécanisme de la réduction, tel que nous l'avons observé, permet d'interpréter certains résultats d'Olmer (10) qui étudia la cinétique de la réduction de Fe₂O₃ en présence d'Al₂O₃ à température linéairement croissante. En particulier la formation de magnétites substituées explique pourquoi la réduction de solutions solides (Fe, Al)₂O₃ à l'état (Fe + Al₂O₃) nécessite des températures plus élevées que Fe₂O₄ pur.

MAGNÉTITES SUBSTITUÉES PAR LE SESQUIOXYDE DE CHROME. — 1º Résultats. — La réduction des solutions solides $(Fe_{1-x}, Cr_x)_2O_3$ à teneur inférieure à 12 o/o mol. Cr_2O_3 ($x \le 0,12$) conduit à des magnétites substituées où crtains ions Fe^{+3} sont remplacées par des ions Cr^{+3} du type $[Fe_{2-y}^{+3}, Cr_y^{+3}, Fe^{+7}]O_4$.

L'analyse thermomagnétique montre un abaissement continu du point de Curie de 575° (pour Fe₃O₄) à 560° pour la magnétite substituée limite (correspondant à la réduction d'une solution solide

 $(Fe, Cr)_2O_3$ à 12 0/0 mol. Cr_2O_3 , d'où $y_{lim} = 0.36$).

Comme dans le cas de l'alumine, cette limite de substitution ne varie pas en fonction de la température. De même la diffraction par les rayons X met en évidence cette magnétite substituée par variation du paramètre cristallin de a=8.41 Å (pour Fe₃O₄ pur) à a=8.31 (pour la magnétite substituée limite).

La réduction d'échantillons à teneur en $Cr_2O_3 > 12$ o/o mol. conduit à la magnétite substituée limite et à du sesquioxyde de chrome. Le tableau suivant résume ces résultats.

2º Interprétation. — a) Cette étude met hien en évidence la substitution possible de certains ions Fe⁺³ par des ions Cr⁺³ dans le réseau de la magnétite. Comme le faisait prévoir la proximité des rayons ioniques de Fe⁺³ et Cr⁺³, plus voisins l'un de l'autre que les rayons ioniques de Fe⁺³ et Al⁺³, on aboutit à une substitution plus importante que dans le cas de l'alumine.

o/o mol. Cr ₂ O ₃ dans le produit initial	0,	4,5	10	13	21	37
y	0	o, 135	0,30	0,36	0,36	0,36
P. de C	575	5 69	563	5 6 o.	56o	56o
a	8,41	8,38	8,34	8,31	8,31	8,31

b) Nous pouvons interpréter le mécanisme de la substitution par réduction, de la même manière que dans le cas de l'alumine:

$$3(Fe_{1-x}^{+3}, Cr_x^{+3})_2O_2 + H_2 \rightarrow H_2O + a[Fe_{2-y}^{+3}, Cr_y^{+3}, Fe^{+2}]O_4 + bCr_2O_3.$$

Fe₂O₂ et Cr₂O₃ donnant lieu à des solutions solides totales, on a $O \le x \le t$. Deux cas se présentent suivant la teneur en Cr₂O₃ de la solution solide rhomboédrique:

Premier cas: $x \le 0.12$. — On aboutit uniquement à une magnétite substituée, sans excès de Cr_2O_3 . Par suite :

$$\begin{array}{ll} a = 2 \\ b = 0 \end{array} \} \ y = 3x \qquad \text{et} \qquad y \leq 0.36.$$

Deuxième cas: x > 0.12. — La solution solide rhomboédrique se décompose alors en deux phases, la magnétite substituée limite et du sesquioxyde de chrome. Par suite y = 0.36 et les quantités relatives de magnétite substituée limite et de Cr_2O_3 sont fixées par les coefficients:

$$a = \frac{(1-x)}{0,44}$$
 et $b = 3\left[x - \frac{(1-x)y}{2,64}\right]$

avec y = 0, a = 0, b = 3 quand x = 1.

La substitution des ions Fe+* par les ions Cr+* dans le réseau de la magnétite s'arrête quand 1 Fe+3 sur 6 est remplacé par Cr+*, la substitution se faisant ion par ion avec respect des trois conditions précitées.

Conclusions. — La méthode de préparation que nous avons adoptée conduit bien à la substitution des ions ferriques de la magnétite par des ions de métaux trivalents. Nous avons pu attribuer à ces magnétites substituées la formule générale $[Fe^{+3}_{-y}, M_y^{+3}, Fe^{+2}]O_4$ avec $y \leq 0.30$ pour M = Al et $y \leq 0.36$ pour M = Cr. Le fait que la substitution par les ions Cr^{+3} soit plus importante que par les ions Al^{+3} s'explique par des valeurs très proches des rayons ioniques de Fe^{+3} et Cr^{+3} . Cette substitution correspond au remplacement de 1 Fe^{+3} sur 7 par Al^{+2} , sur 6 par Cr^{+3} .

Cependant les mécanismes de réduction de Fe₂O₃ en présence de

Al₂O₃ ou de Cr₂O₂ diffèrent sur deux points remarquables :

1º dans le cas de Al_2O_3 , il y a reduction de deux solutions solides rhomboédriques, l'une de base $Fe_2O_3\alpha$, l'autre de base $Al_2O_3\alpha$, alors que dans le cas de Cr_2O_3 on réduit une solution solide totale de Cr_2O_3 dans Fe_2O_3 ;

2º le sesquioxyde excédentaire à la magnétite substituée limite, sort à l'état cubique dans le cas de l'alumine, et à l'état rhomboédrique dans le cas du sesquioxyde de chrome.

III. — Substitution des ions ferriques dans Fe₂O₂γ

L'oxydation à basse température des magnétites substituées où le métal de substitution est mono- ou bivalent, donne naissance à des familles de sesquioxydes cubiques de fer (12). La principale caractéristique de ces sesquioxydes substitués est d'être beaucoup plus stables que l'oxyde pur, tout en conservant sa forte aimantation. Ces oxydes que l'on qualifie de « stabilisés » peuvent être chauffés jusque 600° voir 700° sans changer de structure. Il fut donc possible de determiner leur point de Curie, qui, suivant la nature et la teneur du métal stabilisant, se situe à température plus ou moins basse. Le tracé de la courbe des points de Curie en fonction des paramètres a permis à Mcihel (12) — par extrapolation au « paramètre de l'oxyde pur » — de fixer à 675° la température du point de Curie du sesquioxyde pur, point qui ne peut être obtenu directement du fait de la grande instabilité de cet oxyde.

Nous avons montré précédemment comment obtenir des magnétites substituées où les ions ferriques sont remplacés par des ions trivalents:

$$[Fe_{2-y}^{+3}, M_y^{+3}, Fe^{+2}]O_4$$

avec $y \leqslant 0.30$ quand M = Al et $y \leqslant 0.36$ quand M = Cr.

L'oxydation à basse température de ces magnétites substituées donne du sesquioxyde cubique, mais seule l'alumine s'est révélée capable de donner des solutions solides avec le sesquioxyde cubique et de modifier ainsi ses caractéristiques physicochimiques, l'oxyde de chrome ne jouissant pas de cette propriété (13).

Ce phénomène d'oxydation des magnétites substituées peut se traduire par l'équation chimique :

$$2[Fe_{2-y}^{+3}, A]_y^{+3}, Fe^{+2}]O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3[Fe_{4-x}^{+3}, A]_x^{+3}]_2O_2\gamma$$

avec x = 1/3y.

Préparation des produits. — On oxyde vers 400° les magnétites substituées à « l'alumine ». L'oxydetion nécessite l'emploi d'oxygène et une température plus élevée que dans le cas de la magnétite pure (environ 250°). Ceci est probablement dû aux différents recuits subis par les préparations au cours des traitements antérieurs. Les produits obtenus sont jaunes plus ou moins clairs et attirables à l'aimant.

Etude des produits d'oxydation des magnétites substituées. — 1° Analyse aux rayons X. — Les produits obtenus par oxydation des magnétites substituées et refroidis lentement possèdent la structure de Fe₂O₃ γ . On ne constate aucun changement dans la disposition des raies ni dans leurs intensités relatives. Le paramètre cristallin varie de façon continue avec la teneur en alumine de a=8,32 Å (pour Fe₂O₃ γ pur) à a=8,20 Å (pour 10 o/o mol. Al₂O₃) et reste constant pour des teneurs en alumine supérieures à 10 o/o mol.

Le tableau suivant exprime ces résultats.

Par suite on peut tracer la courhe (fig. 3) $a = f(o/o \text{ mol. Al}_2O_3)$. Nous verrons ultérieurement que cette courbe qui dans sa première partie représente a = f(x) peut être extrapolée, ce qui correspond à des solutions solides plus riches en alumine que la limite x = o, 1o.

o/o mol. Al ₁ O ₂ des produits refroid. lent.	0	3	5	7	10	20	30	40
æ à température ordinaire	0	0.03	0,05	0.07	0,10	0,10	0,10	0,10
a	8,32	8,26	8,24	8,22	8,20	8,20	8,20	8,20

2º Etude thermomagnétique. — Les analyses thermomagnétiques sont effectuées à l'air et révèlent des phénomènes très nifférents suivant la teneur en alumine. Les produits très pauvres en alumine (x=0.07) montrent un cycle thermomagnétique irréversible comme celui de Fe₂O₃ γ pur. Toutefois, la température de disparition définitive de la forte aimantation croît avec la teneur en alumine.

Lorsque x est supérieur à 0,07, les phénomènes sont beaucoup plus complexes. Sur le produit de composition $93\text{Fe}_2\text{O}_2 + 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. 4), un premier cycle effectué jusque 610°, révèle, au chauffage, une dis-

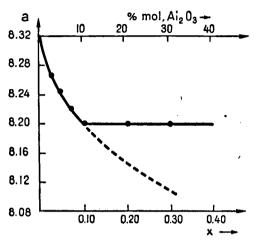


Fig. 3. — Variation du paramètre cristallin des solutions solides (Fe,Al)₂O₂ γ en fonction de la teneur en alumine.

parition de l'aimantation à 601° (θ_c), au refroidissement une réapparition de l'aimantation à 591° (θ_r). Un second cycle poussé jusque 700° montre une disparition définitive de l'aimantation à 604°.

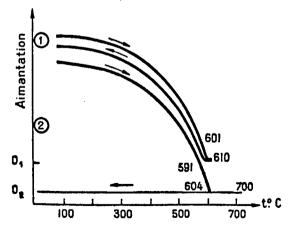


Fig. 4. — Analyse thermomagnétique du produit de composition :

93Fe₂O₂ + 7Al₂O₃. Cycle 1: analysé jusque 6:0°

Cycle 2: analysé jusque 700°

Pour d'autres compositions, on constate que θ_c et θ_r diminuent et que l'hystèrèse $(\theta_c - \theta_r)$ croît, lorsque la teneur en alumine augmente, et que pour une teneur donnée en alumine, θ_c est constant alors que θ_r diminue d'autant plus que la température de fin d'analyse est plus élevée. Enfin, la température (T) de destruction totale de la phase cubique en phase rhomboédrique est d'autant plus élevée que la teneur en alumine est plus forte. L'examen des courbes afférentes au produit de composition $60 \text{Fe}_2 O_3 + 40 \text{Al}_2 O_3$ (fig. 5) illustre bien ces faits.

Nous interprétons ces phénomènes de la manière suivante : le seul

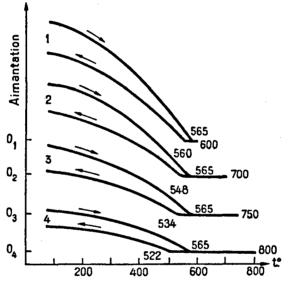


Fig. 5. — Analyse thermomagnétique du produit de composition :

60Fe₂O₃ + 40Al₂O₂. Cycle 1 : analysé jusque 600°

Cycle 2 : analysé jusque 700°

Cycle 3 : analysé jusque 750°

Cycle 4 : analysé jusque 800°

composé ferromagnétique présent étant $Fe_2O_3\gamma$, nous devons lui attribuer ces points de Curie irréversibles. Les températures de ces points étant de l'ordre de 500° à 600° , ils ne peuvent être que le fait d'une solution solide de Fe_2O_2 avec le seul corps étranger présent : l'alumine (solution solide de structure cubique). On sait en effet que plus la teneur en stabilisant est forte, plus le point de Curie de $Fe_2O_3\gamma$ s'éloigne de 675° (8). Au cours du chauffage, il y a mise en solution solide d'une certaine quantité d'alumine qui provoque à chaque état d'équilibre la baisse du point de Curie. L'aimantation diminue de ce

fait et aussi du fait de la baisse normale due à l'approche du point de Curie : elle disparatt à la température θ_c . La mise en solution solide d'alumine se poursuit par chauffage jusque la température t. Au refroidissement l'hystérèse de mise en solution solide intervient, et la solution solide à une température donnée est sursaturée en alumine par rapport à l'état d'équilibre. Par suite l'aimantation réapparatt à une température $\theta_r < \theta_c$.

Si cette hypothèse était exacte, il devait être possible de maintenir en sursaturation de fortes quantités d'alumine dans la phase cubique, et par suite d'observer des points de Curie réversibles, auxquels on pourrait faire correspondre des valeurs bien définies du paramètre cristallin. Pour cela, deux phénomènes devaient être éliminés:

a) la destruction de la phase cubique au cours de l'analyse thermo-

magnétique,

b) la mise en solution solide de nouvelles quantités d'alumine dans la phase cubique lors du chauffage à l'analyse thermomagnétique.

L'idée qui s'imposa fut de recuire les produits à une température supérieure au point de Curie constant de chauffage, et inférieure à la température de destruction totale, et ensuite de les tremper énergiquement à l'eau.

Etude des produits d'oxydation recuits et trempés. — Nous avons utilisé le dispositif décrit par Bénard (14) Les échantillons sont examines à l'analyse thermomagnétique et aux rayons X. Les mélanges à teneur en alumine assez faible (< 10 o/o mol.) et trempés à partir de températures peu élevées, se révèlent parfaitement stabilisés, montrant un point de Curie réversible à l'analyse thermomagnétique. L'examen aux rayons X permet de déterminer exactement le paramètre cristallin, et par suite, à l'aide de la figure 3, de déterminer la teneur exacte en alumine de la solution solide cubique étudiée.

L'analyse thermomagnétique de produits plus riches en alumine, voit la réapparition du phénomène d'hystérèse des points de Curie de chaussage et de refroidissement. Il intervient un phénomène nouveau : la détrempe ou revenu. Comme dans le cas des solutions solides métalliques la sursaturation obtenue par la trempe, à partir d'une température t, est partiellement détruite par un chaussage à une température t' inférieure à t. La détrempe se manifeste avant le passage au point de Curie et l'on retrouve les phénomènes d'hystérèse caractéristiques des états recuits. On observe que la température de détrempe est d'autant plus basse : a) pour une teneur en alumine constante, que la température de trempe est plus élevée, b) pour une température de trempe donnée, que la teneur en alumine est plus forte.

Le produit de composition 60 Fe₂O₂ + 40 Al₂O₃, trempé à 625° (fig. 6), présente une courbe d'analyse thermomagnétique tout à fait remarquable: la détrempe, du fait de la forte teneur en alumine de la solution solide sursaturée, ne commence qu'à une température très peu inférieure au point de Curie. La température de ce point a pu être

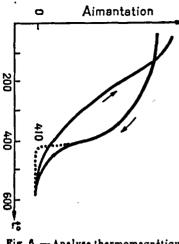


Fig. 6. — Analyse thermomagnétique du produit de composition : 60Fe₂O₂ + 40Al₂O₃ trempé à 625°.

fixée par extrapolation à 410° (± 5°). Si l'on considère la variation du paramètre en fonction de la teneur en alumine (fig. 3), on voit qu'il est possible d'extrapoler la partie de la courbe correspondant aux solutions solides non saturées à température ordinaire. La courbe tracée en pointité correspond à la variation du paramètre en fonction de la teneur en Ala()2, dans les solutions solides sursaturées trempées. Le produit précédent possède un paramètre a = 8.00trempé, ce qui correspond à une solution solide contenant 32 o/o mol. $A_{1}O_{2}$ (x=0,32).

Le tubleau III rassemble les résultats numériques de notre étude.

TABLEAU III

Gompusitions globales	Temp. de trempe	Analyse thermomagnétique	Paramètre a	æ
7Al ₂ O ₈ + y3Fe ₂ O ₂	6000	P. de C. réversible 589°	8,25 Ā	0,04
7A12O2 + 93Fe2O2	6250	P de C. réversible 543°	8,21	0,08
10AlaOa + goFea(1a.	600*	P. de C. réversible 557°	8,22	0,07
20Al ₂ O ₃ + 80Fe ₂ O ₃ .	6000	P de C. irrévers. { 534° 529°		
20Al ₂ O ₃ + 80Fe ₂ O ₃ .	625*	P. de C. irrévers. { 520° 500°		
20Al ₂ O ₂ + 80Fc ₂ O ₂ .	650*	P. de C. irrévers. \$ 518° 498°		
40AlaOs + 6uFeaCs.	600°	P. de C. irrévers. { 5:8° 469°		
40Al ₂ O ₃ + 60Fe ₂ O ₈	625*	P. de C. extrapolé 410°	8,09	0,32

APPENDICE

I. — Dans toutes les études que nous avons faites sur le système Fe_2O_3 — Al_2O_2 , nous avons utilisé comme mode de préparation des produits le procédé classique de précipitation des oxydes à partir des solutions titrées des chlorures. Il était possible d'utiliser une autre méthode à savoir la calcination du mélange des nitrates de Fe et Al en proportions définies. Quelques essais nous out donné des résultats tout à fait remarquables : la calcination des nitrates à 350° pendant 24 heures donne naissance à des solutions solides $(Fe_{1-x}, Al_x)_2O_3\gamma$ cubiques, alors que la calcination des oxydes donne naissance à des solutions solides rhomboédriques. Par exemple, le produit $54Fe_2O_3 + 46Al_2O_3$ préparé dans ces conditions montre :

a) A l'analyse thermomagnétique poussée jusqu'à 800° les courbes classiques déjà obtenues : points de Curie de chauffage et de refroi-

dissement différents avec hystérèse considérable : 6200-5200.

b) A l'examen aux diagrammes de rayons X la structure de Fe₂O_{εγ}

et aussi la présence de Fe₂O₂a.

Cette formation directe de sesquiox de cubique stabilisé sans utiliser ni réduction ni oxydation, comme il est habituet, est un fait unique dans l'histoire des oxydes de for Deux interprétations étaient possibles:

a) Fe₂O₃ suivrait un processus dévolution chimique observé pour beaucoup de corps : l'oxyde amorphe donnerait par chauffage la forme cubique (γ) métastable, qui se décomposerait immédiatement par chauffage en la forme stable (α). La présence d'alumine stabilisant le sesquioxyde cubique mettrait celui ci en évidence en tonnant lieu à des solutions solides (Fe, Al ₂O₂γ.

b) L'alumine cristallisant sous la forme cubique à cette température imposerait ce système cristallin au sesquioxyde de fer, en l'en-

trainant en solution solide.

Nous avons fait une série d'expériences qui devaient permettre de choisir entre ces deux hypothèses :

1. La décomposition du nitrate de fer en Fe₂O₃ se produit vers 350° à pression atmosphérique. Il est compréhensible que l'on n'observe pas la forme cubique Fe₂O₂γ, complètement détruite à cette température. Si le premier mécauisme était valable, par décomposition du nitrate de fer vers 200° sous pression réduite (2 à 3 mm. Hg) on devait pouvoir obtenir directement Fe₂O₂γ. L'oxyde obtenu était rouge non attirable à l'aimant et un diagramme de rayons X ne mit en évidence que la forme rhomboédrique stable (α).

2. Si l'action stabili-ante de l'alumine intervenait seule, dans la formation directe de (γ) stabilisés, il devait être possible de préparer d'autres sesquioxydes cubiques stabilisés, par exemple par

MgO, GlO, UO₂, ..., en décomposant les mélanges de nitrates de Fe et de Mg. Gl. U.... On aboutit à un résultat négatif, quelles que soient les conditions de préparation (calcination à l'air ou sous pression réduite). Nous pouvons donc admettre que la préparation directe de sesquioxyde cubique de fer n'est qu'un accident dans l'histoire des oxydes de fer et ne peut avoir lieu que seulement lors de la calcination des mélanges de nitrates de l'e et Al, grâce à la symétrie cubique de $Al_2O_2\gamma$, identique à celle de $Fe_2O_2\gamma$.

II. — L'étude des solutions solides que peuvent former Fe₂O₂ et Al₂O₃ sous leurs deux formes cristallines a permis d'élucider un problème important pour l'industrie: à savoir la constitution des deux résidus du traitement des hauxites en vue de l'extraction de l'alumine. On sait en effet que deux procédés peuvent être utilisés pour extraire l'alumine de la bauxite et laissent des résidus riches en oxydes

de fer :

Dans le procédé Bayer, la bauxite est attaquée par une lessive de soude et laisse un résidu rouge très faiblement ferromagnétique. On appelle ces résidus « Boues rouges ».

Dans le procédé Deville-Péchiney, la bauxite réagit à chaud sur CO, Na, et après lessivage, on obtient un résidu jaune, fortement

ferromagnétique, vendu sous le nom de « Luxmasse ».

Nous sommes maintenant en mesure de préciser la nature physicochimique de ces produits.

- A. Boues Rouges. L'analyse chimique indique en moyenne 77 mol. Fe₃O₃ pour 13 mol. Al₂O₃. A côté de ces oxydes, il y a présence de certaines impuretés : SiO₂, CaO, Na₂O... La diffraction par les rayons X montre le système de raies de Fe₂O₃ α , rhomboédrique et bien cristallisé. L'analyse thermomagnétique indique un point de Curie à 615°. L'analyse thermique ne met en évidence aucune anomalie. Nous sommes donc en présence de la solution solide (Fe_{0,9}, Al_{0,1})₂O₃ saturée en alumine. L'alumine excédentaire est probablement retenue sous forme de silicates mixtes.
- B. LUXMASSE. L'analyse chimique indique en moyenne 71 mol. Fe₂O₃ pour 19 mol. Al₂O₃ en présence des mêmes impuretés que dans le cas des boues rouges. Il y a de plus une quantité assez notable de soude (environ 4,7 o/o Na₂O en poids). Un diagramme de rayons X, ne porte aucune raie caractérisant ainsi un état microcristallin. L'analyse thermomagnétique révèle un point de Curie réversible à 460°; la courbe est aplatie sur l'axe des abscisses, révélant une structure microcristalline. Plusieurs cycles jusque 800° ne font pas disparaître totalement ce ferromagnétisme fort.

L'analyse thermique (fig. 7) montre trois anomalies :

— à 130º une anomalie endothermique caractérisant la déshydratation de Fe₂O₂, H₂O (18), - à 350°-400° une anomalie endothermique caractérisant la déshy-

dratation de Al₂O₃, H₂O (17),

— vers 850° une anomalie exothermique caractérisant la destruction de la solution solide (Fe, Al)₂O₃γ. en solution solide (α) rhomboédrique. Après refroidissement le produit est devenu rouge et non attirable à l'aimant.

Nous interprétons ces faits expérimentaux de la manière suivante : au cours de l'attaque par CO₂Na₂, il y a formation de ferrite de soude Fe₂O₃, Na₂O qui par hydrolyse donne Fe₂O₃, H₂O se décomposant partiellement en Fe₂O₃γ (18). Il subsistera néanmoins un peu de Fe₂O₃, H₂O que nous avons mis en évidence par analyse thermique.

En résumé, dans les boues rouges, Fe₂O₃ est à l'état (α), rhomboédrique en solution solide avec l'alumine, et dans le produit « Lux » à l'état (γ) cubique. Il n'y a donc pas lieu de faire intervenir de soi-disant

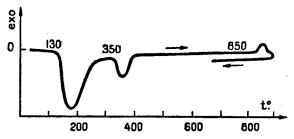


Fig. 7. - Analyse thermique de Luxmasse.

nouvelle variété d'oxyde de fer (« hydrate de fer alcalinisé ») comme le prétendent certains auteurs, pour expliquer la nature physicochimique de ces produits.

Conclusions. — 1º Nous avons montré qu'il existait une nouvelle série de solutions solides du sesquioxyde cubique, solution solide inconnue jusqu'ici. La substitution d'ions Al+² à certains ions Fe+² stabilisant le sesquioxyde cubique. Cette substitution est de l'ordre de 10 o/o mol. à température ordinaire et se fait de manière très simple, ion par ion avec le respect des trois conditions suivantes:

- stabilité du réseau d'oxygène,
- fixité du nombre de cathions,
- neutralité électrique du réseau.
- 2º Ces solutions solides sont douées d'une propriété tout à fait remarquable: la solution solide cubique présente une forte variation de la solubilité de l'alumine en fonction de la température. Nous insistons particulièrement sur le fait qu'il fallait une méthode aussi fine que l'analyse thermomagnétique pour mettre ce phénomène en évidence.

3º Une trempe énergique à l'eau à partir de températures convenablement choisies nous a permis de maintenir en sursaturation à température ordinaire des solutions solides très riches en alumine (jusque 32 o/o mol.), auxquelles correspondent des points de Curie relativement bas (410°).

4º Enfin cette étude a permis de mettre en évidence les différences de structure des résidus de bauxite, des procédés Bayer et Deville-Péchiney. Le sesquioxyde de fer peut s'y trouver soit à l'état (α) rhomboédrique (Boues rouges), soit à l'état (γ) cubique (Luxmasse).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CHAUDRON et FORESTIER. C. R., 1925, 160, 1264.
 FORESTIER. Thèse Paris, 1925. Ann. Chim., 1925 [10], 9, 57.
- (2) Passenini. Garz. Chim. Ital., 1930, 60, 544.
- (3) BLITZ. Z. Anorg. Chem., 1930, 186, 273.
- (4) ULRICH. Nordsk. geol. Tidd., 1925. 8, 115.
- (5) KÖRDES Zeit. f. Kristall., 1935 [A]. 91, 193.
- (6) BIBLINKI. Legkie. Met., février 1936.
 THIBON EL MAILLARD. Chim. Indust., 1947 [57], 2, 117.
- (7) LACOMBE et BEAUJARD Commiss. tech. des états et prop. de surface des métaux, 1944.
- (8) MICHEL. These Paris, 1937; Ann. Chim., 1937 [11], 8, 317.
- (9) BENARD et CHAUDRON. C. R., 1937, 204. 766.
- (10) OLMER. C. R., 1937, 204, 1197; Thèse Strasbourg, 1940.
- (11) POUILLARD et MICHEL. C. R., 1948, 227, 194.
- (12) MICHEL et CHAUDRON. C. R., 1935, 201, 1191; C. R., 1939, 208, 90.
- (13) POUILLAND et MICHEL. C. R., 1949. 228, 680.
- (14) BENARD. Thèse Paris, 1939; Ann. Chim.. 1939 [12]. 5.
- (15) Michel et Chaudhon. C. R., 1935, 200. 2171.
- (16) Kördes. Zeit. f. Kristall., 1935. 91. 193.
- (17) BLANC. Ann Chim., 1920 [12], 6, 182.
- (18) GIRARD. C. R., 1936, 203, 352; These Lille, 1935.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DU SYSTÈME TiO, - Fe,O, - FeO

Des études précédentes ont établi que les oxydes de fer pouvaient former, avec d'autres oxydes, des solutions solides, par substitution de certains ions Fe+3 ou Fe+4 par des ions métalliques de même valence ou de valence moindre. La substitution d'ions ferriques par des ions M+3 donne avec Fe₂O₃α des solutions solides rhomboédriques, avec Fe₂O₄ des magnétites substituées, avec Fe₂O₄ par oxydation des magnétites substituées, des sesquioxydes cubiques stabilisés (Al+3 seul) (5). La substitution d'ions ferreux par des ions métalliques bivalents (3 4) M+3 ou monovalents M+4 donne avec Fe₂O₄ des magnétites substituées, qui par oxydation donnent des sesquioxydes cubiques stabilises.

Mais il n'existe aucun document relatif au comportement d'ions tétravalents vis-à-vis des oxydes de fer. Nous avons voulu etudier le comportement d'un tel ion et avons choisi le titane. Ce choix était justifié par le fait qu'il existe dans la nature des minéraux formés de TiO₂ et d'oxydes de fer : illménites, titanomagnétites. Malgré les études thermomagnétiques de Chevallier (1) et de Koenisberg (2), la structure de ces produits restait confuse et on n'avait aucune vue claire sur ce problème.

L'analyse thermomagnétique seule, qu'avaient utilisée ces auteurs, n'était pas suffisante pour résoudre ce problème, nous lui avons adjoint une autre technique : l'étude structurale par les rayons X.

Le déroulement des expériences nous a montré que l'oxyde TiO₂ était apte à former avec les différents oxydes de fer plusieurs composés définis et de nombreuses solutions solides, et que l'ion Ti+⁴ jouissait dans certains cas de propriétés chimiques très analogues à celles de Si+⁴ et, dans d'autres cas, montrait un caractère nettement métallique. Nous avons rencontré en effet des groupes très voisins de certains groupes de silicates.

Le problème des systèmes TiO₂ — oxydes de fer sera exposé suivant le plan :

I. — Système TiO₂ — Fe₂O₃.

II. — Système TiO₃ — FeO.

III. — Système TiFeO₃ — Fe₂O₃.

IV. - Système TiFe₂O₄ - Fe₂O₄.

V. - Diagramme ternaire TiO, - Fe₂O, - FeO.

VI. - Systeme TiO₂ - Fe₂O₄.

VII. — Réduction de Fe₂O₂ en présence de TiO₂.

VIII. — Conclusions.

I. — Système TiO₂ — Fe₂O₄a

A. — Données générales. — On sait que Fe₃O₃ précipité et recuit prend la forme (a), rhomboédrique, type D5₁ (6) avec les paramètres a=5.413 Å, $\alpha=55^{\circ}17'$.

· TiO2 possède trois formes cristallographiques différentes :

anatase (7), rutile (8), brookite (9).

La forme rutile, tétragonale à faces centrées est la plus stable. Weiser et Milligan (10) ont montré qu'un recuit à 950° de l'oxyde de titane précipité conduit à la forme rutile. Nous avons vérifié ce point en comparant les diagrammes de rayons X du produit naturel et de l'oxyde recuit.

La littérature ne mentionne qu'un seul titanate ferrique à l'état naturel : la pseudobrookite TiO₅Fe₂, orthorhombique et isomorphe de la brookite (11). Nous n'avons jamais rencontré ce composé au cours de cette étude.

- B. Préparation des produits. Nous avons précipité, par l'ammoniaque, TiO₂ et Fe₂O₃ du mélange des solutions titrées des chlorures. Les produits, séchés et broyés, sont recuits à 950° pendant 3 heures. La température de 950° a été choisie parce qu'elle nous assurait de la forme la plus stable de TiO₂.
- C. Etude structurale et thermomagnétique. 1° $_2Fe_2O_3 + TiO_2$. L'analyse thermomagnétique montre un point de Curie à 661°, dérivant de $Fe_2O_3\alpha$. Les rayons X ne révèlent qu'une seule phase, rhomboédrique très voisine de $Fe_2O_3\alpha$ pur.
- 2° $Fe_2O_3 + TiO_2$. L'analyse thermomagnétique indique deux points de Curie, à 240° et 661°. Les rayons X montrent à côté de $Fe_2O_3\alpha$ un certain nombre de raies de diffraction n'appartenant ni à Fe_3O_3 , ni à TiO_3 .
- 3º $2Fe_2O_3 + 3TiO_2$. L'analyse thermomagnétique ne met en évidence que le seul point de Curie à 240° (25). Le diagramme de rayons X ne révèle qu'un nouveau système de raies, interprété comme un arrangement tétragonal à faces centrées, voisin de cubique à faces centrées, avec les paramètres a = 9.30 Å; c = 9.50 Å; c/a = 1.02.
- 4° $Fe_2O_3 + 2TiO_2$. Le diagramme de rayons X avec anticathode de fer révèle seulement la présence de la phase tétragonale à faces centrées sans variation de paramètres. Il nous a été impossible d'obtenir une courbe d'analyse thermomagnétique correcte, car l'excès de TiO_2 joue le rôle de dispersant et comme on pouvait le prévoir, perturbe l'allure graphique de la courbe d'aimantation en fonction de la température.

D. — Conclusions. — Cette étude montre que la réaction dans l'état solide, entre TiO₂ et Fe₂O₂α, se fait par simple recuit et conduit

à deux phases distinctes :

a) une solution solide $(Fe_2O_2 - TiO_2)$ de base $Fe_2O_3\alpha$, rhomboédrique avec les paramètres identiques à celui de $Fe_2O_3\alpha$ pur. Le point de Curie diminue de 675° $(Fe_2O_3\alpha$ pur) à 661° (solution solide limite). Ces faibles variations des constantes physiques de $Fe_2O_3\alpha$ nous conduisent à admettre une très faible teneur en TiO_2 pour la solution solide limite;

b) une phase tétragonale à faces centrées de paramètres : $a=9,30\,\text{\AA}$, $c=9,50\,\text{\AA}$, c/a=1,02. Cette phase est une entité chimique, sa formule est comprise entre TiO_2 , Fe_2O_3 et 2TiO_2 , Fe_2O_3 , et vraisemblablement 3TiO_2 , $2\text{Fe}_2\text{O}_3=(\text{TiO}_4)_3\text{Fe}_4$ comme le montrent les résultats obtenus. Ce composé est faiblement ferromagnétique et possède un point de Curie à 240°. Ces résultats acquis, il était normal d'étudier ensuite la réduction de ces phases, mais aux premiers essais, le problème s'avéra très complexe. Aussi avons-nous commencé à étudier préalablement les systèmes TiO_2 — FeO et TiO_2 — Fe $_3\text{O}_4$.

APPENDICE. — Il était intéressant de donner quelques précisions sur l'arrangement cristallographique des groupes O, Ti et Fe dans le composé $(TiO_4)_2Fe_4$. Nous avons trouvé, dans la littérature, un silicate de formule et de structure analogues au précédent titanate de fer. Il s'agit de l'Eulytine, $(SiO_4)_3Bi_4$, de structure cubique à faces centrées type $S1_8$ (12) avec a=10,27 Å et Z=4.

Or, nous avons montré que (TiO₄), Fe₄ est tétragonal à faces centrées avec a et c de l'ordre de 10 et c/a peu différent de 1. Nous pouvons donc admettre pour (TiO₄), Fe₄ une répartition des atomes analogue à celle de l'eulytine. Pour ce silicate, on trouve les coordonnées suivantes pour les atomes de Bi:

avec x = 0.085.

En admettant ce schéma pour $(TiO_4)_3Fe_4$ nous aurions des coordonnées des ions Fe^{+3} peu différentes de celles-ci. Le calcul montre qu'entre l'atome de coordonnées 1/4 + x, 1/4 + x, 1/4 + x et les trois atomes de coordonnées 3/4 + x, 1/4 - x, 3/4 - x); la distance serait égale à la distance efficace des atomes de Fe(2,81 Å) en prenant x peu différent de 0,15. Cette différence entre x_{Bi} et x_{Fe} s'expliquerait par la déformation du réseau, l'eulytine étant c. f. c. alors que le titanate est t. f. c. très voisin de c. f. c. et admettrait non plus un paramètre x_{Fe} , mais deux paramètres x_{Fe} et y_{Fe} d'ailleurs très voisins, Il résulte de ceci, qu'il y a trois α contacts efficaces » entre les atomes

de fer, en utilisant la terminologie de Forrer (23). D'autre part, si on applique la formule de Forrer relative aux points de Curie:

$$\theta = F_V \overline{N}$$

avec $\theta = 240^{\circ} + 273^{\circ} = 513^{\circ}$ K et F = 301 (caractéristique du fer) on trouve N = 3, ce qui concorde bien avec les résultats précédents.

Signalons également que dans ce type de structure les atomes de O forment un groupe c. f. c. de symétrie $(C_i - I)$.

Tableau IV

Dépouillement de (TiO₄)₂Fe₄. Rayonnement FeKa.

Nº des raies	I	d observées	d calculées	hkl
1	m	4,60	4.57	100 (2)
2	F	3,33	3,34	110 (2)
3	f	2,68	2.67	111 (2)
4 5 6	f f m m	2,38 2,31 2,13 1,91	2,37 2,29 2,13 1,91	001 (4) 100 (4) 133 112
8	F	1,81	1,77	151
9	f	1,73	1,74	115
10	m	1,45	1,645	101 (4)
13	m	1,616	1,616	110 (4)
	F	1,52	1,53	221 (2)
	m	1,43	1,44	130 (2)

Les raies nos 10 et 11 ont servi à mesurer les paramètres.

II. - Système TiO2 - FeO

- A. Généralités. On connaît ou on suppose l'existence de deux composés entre TiO_2 et FeO_3 = TiO_2 , FeO et $TiFe_2O_4$ = TiO_2 , 2FeO.
- a) TiFeO₂ ou illménite est un produit naturel de structure rhomboédrique, isomorphe de Fe₂O₃a, type D5₁ (9 bis). Plusieurs essais de reproduction par synthèse ont été teutés, parmi lesquels il faut citer les travaux de Bruhns (15) qui chauffait vers 300° un mélange de Fe₂O₃, de TiO₂ et de Fe en présence d'acide fluorhydrique, de Bourgeois (14) qui tondait vers 900° le mélange TiO₂ + FeCl₂, de Tamman (15) qui portait à 700° un mélange de FeO et de TiO₂. Il est difficile de juger des résultats obtenus par ces auteurs, aucun d'eux ne justifiant sa préparation par un diagramme de rayons X.

- b) TiFe₂O₄ n'est pas un produit naturel. Une préparation en a été donnée par Hautefeuille et Bourgeois (16), mais là encore, il n'y a aucune confirmation par rayons X.
- B. Préparation et étude de TiFeO₃. Nous avons préparé TiFeO₃ (22-25) par réduction à 450° du mélange des oxydes Fe₂O₃ + 2TiO₂, obtenu par coprécipitation à partir des solutions titrées des chlorures. Le produit obtenu est noir et le dosage du fer ferreux indique que l'on a bien la composition TiFeO₃ (FeO o/o = 44,5 au lieu de 46,5 théorique). L'analyse thermomagnétique ne révèle que des traces de magnétite d'ailleurs inobservées sur le diagramme de rayons X. TiFeO₃ apparaît donc comme paramagnétique. Le fait que ce composé où tout le fer est à l'état ferreux provient de la réduction d'un mélange de TiO₂ et de Fe₂O₃, à une température où l'on ne devrait normalement avoir que de la magnétite, est assez surprenant. On peut interpréter ce fait en écrivant les réactions suivantes :

$$Fe_2O_2 + 2TiO_2 + H_2 \rightarrow 2TiFeO_1 + H_2O.$$

La réduction se poursuit donc jusqu'au stade FeO car à chaque instant TiO₂ réagit sur Fe₂O₄ donnant TiFeO₂ et libérant Fe₂O₃ qui est réduit à nouveau. On peut donc dire que TiO₂ facilite la réduction « de Fe₂O₃ à l'état de FeO » du moins tant que l'on a :

$$\frac{[Fe_2O_3]}{2[T_1O_2]} \leq 1.$$

Une autre méthode de préparation a été utilisée, à savoir le recuit du mélange TiO₂ + FeO, vers 950° pendant une heure.

Le diagramme de rayons X dont le dépouillement a été publié au Bull. Soc. Chim. (22) montre que TiFeO₃ est de structure rhomboédrique, type G4 (12) très voisin de celui de Fe₂O₂ α (type D5₁) Cette structure est celle de l'illméuite naturelle. Les paramètres mesurés ont pour valeur $\alpha = 5.48$ Å, $\alpha = 53^{\circ}46'$, peu différents de ceux donnés pour le produit naturel : $\alpha = 5.52$, $\alpha = 53^{\circ}47'$, divergences provenant des impuretés du minéral (17).

C. — PRÉPARATION ET ÉTUDE DE TIFe₂O₄. — Nous avons préparé (25) ce produit par recuit du mélange TiO₂ + 2FeO, comportant un peu de FeO en excès, à 950° pendant une heure. L'oxyde de titane utilisé provient de la précipitation de TiCl₄ par l'ammoniaque. Le précipité est lavé, séché à l'étuve à 110°. Il contient encore 15 à 18 0/0 d'eau.

Le dosage de cette humidité est assez hypothétique, par le fait que TiO₂ calciné est hygroscopique. Par ailleurs, il est nécessaire d'utiliser de l'oxyde non calciné pour qu'il puisse réagir avec FeO. Donc, pour éviter un défaut de FeO qui se traduirait par la présence de TiFeO₃, nous avons été amené à forcer très légèrement la dose de FeO. Le recuit est alors suivi d'une trempe énergique à l'eau pour éviter une destruction hypothétique de TiFe₂O₄ et du FeO en excès.

Le diagramme de rayons X (tableau V) ne met en évidence qu'une seule phase, cubique à faces centrées, TiFe₂O₄, de type spinelle (H₁₄) avec a=8,534 Å. Cette phase n'est pas ferromagnétique. Le FeO en excès apporté lors de la préparation est en trop faible quantité pour se manifester sur le diagramme. Il ne fait donc aucun doute que la phase observée soit TiFe₂O₄, car la composition globale de l'échantilon s'écarte très peu de cette formule, et par ailleurs, il a déjà été préparé (21) d'autres spinelles de formule TiR₂O₄. Tous cristallisent dans le système H₁₄ et présentent des paramètres de l'ordre de 8,50 Å. Nous reproduisons ci-dessous les résultats obtenus par Holgersson dans ce domaine (21):

TiR ₃ O ₄	TiMg ₂ O ₄	TiCo ₂ O ₄	TiZn _z O ₄	TiMn ₂ O ₄
а	8,439 Å	8,431 Å	8,439 Å	8,674 Å

D. — AUTRES PRODUITS EXAMINÉS. — Nous avons examiné d'autres échantillons obtenus soit par recuit et trempe, soit par réduction de Fe₂O₂ et de TiO₂ (voir § V) s'apparentant au système TiO₂ — FeO. Le tableau suivant représente ce système:

[FeO] [T1O ₃]	0		1		3	-
Phases en présence	r phase TiO ₂	2 phases TiO ₂ + TiFeO ₃	t phase TiFeO ₃	2 phases TiFeO ₃ + TiFe ₂ O ₄	t phase	phases TiFe ₂ O ₄ + FeO

E. — Conclusions. — Le système TiO₂ — FeO comporte donc deux phases bien définies, à savoir :

a) TiFeO₂ ou illménite, rhomboédrique, isomorphe de Fe₂O₂α, et non ferromagnétique.

b) TiFe₂O₄ cubique à faces centrées, de structure spinelle, très voisine de celle de Fe₃O₄. Ce composé n'est pas non plus ferromagnétique.

On constate donc que ces deux composés ont respectivement les mêmes réseaux d'oxygène que Fe₂O₃a et Fe₂O₄. Tout se passe donc comme si dans ces deux oxydes on substituait deux ions Fe+* par Ti+4 et Fe+3. Nous allons d'ailleurs montrer dans les chapitres suivants la formation possible de solutions solides entre Fe₂O₃a et TiFeO₂ d'une part, Fe₃O₄ et TiFe₂O₄ d'autre part. La possibilité de substituer des ions Fe+2 par des ions Ti+4 confère à l'ion trétravalent du titane un caractère nettement métallique dans les composés TiFeO3 et TiFe2O4. Par suite ces corps doivent être considérés comme des oxydes mixtes et non comme de véritables sels ferreux d'acides titaniques. Nous avons vu l'impossibilité de former des solutions solides entre (TiO₄)₃Fe₄ et les oxydes de fer; l'impossibilité de substituer les ions Ti+4 de ce composé à des ions métalliques confère à l'ion Ti+4 un caractère métalloïdique nettement marqué dans ce composé. (TiO4)3Fe4 doit donc être considéré comme un véritable titanate, sel ferrique d'acide titanique, analogue par sa structure et ses propriétés aux silicates.

TABLEAU V

Dépouillement de TiFe,O., Rayonnement FeKa.

No des raies	1	d observées	d calculées	hkl
3 4 5 6 7 8	m tF tf F m tF tF	2,99 2,55 2,45 2,13 1,740 1,640 1,508 1,350	3,02 2,57 2,46 2,13 1,742 1,642 1,508 1,349	220 311 223 400 423 511-333 420 620
9 10 11 12 13 14 15	m f tf m tF F m	1,304 1,286 1,233 1,140 1,111 1,067 1,006	1,302 1,286 1,232 1,140 1,111 1,067 1,006	533 622 444 642 731 800 821

III. - Système TiFeO3 - Fe2O3 a

Nous avons mis en évidence jusqu'ici deux oxydes mixtes, TiFeO₃ et TiFe₃O₄, et un titanate (TiO₄)₂Fe₄ de composition hien définie.

a) Le titanate, tétragonal à faces centrées ne semble pas se combiner, ou en tous cas, en très faibles proportions avec les oxydes de fer et TiO₂.

b) L'oxyde mixte TiFeO₃ est rhomboédrique et isomorphe de Fe₂O₃α, avec un réseau d'oxygène identique. Il semblait donc susceptible de donner des solutions solides avec celui-ci. Cette étude fera l'objet du présent chapitre.

c) L'oxyde mixte TiFe₂O₄ possède la structure spinelle, avec un réseau d'oxygène identique à celui de la magnétite. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude des solutions solides Fe₂O₄.— TiFe₂O₄.

Préparation des produits. — Nous avons préparé trois mélanges: TiFeO₃ + 2Fe₂O₃; TiFeO₃ + Fe₂O₃ et 2TiFeO₂ + Fe₂O₃ par pesée et broyage. Ces mélanges sont recuits en ampoule de silice vide d'air vers 950° pendant 2 heures. Rappelons que l'on introduit des traces de magnétite, faibles impuretés de la préparation de TiFeO₃.

Examen aux rayons X. — Les échantillons sont examinés aux rayons X avec le rayonnement K de l'anticathode de fer. Il a été mis en évidence deux solutions solides limitées, l'une de base $Fe_2O_3\alpha$, limitée à $(2Fe_2O_3 - TiFeO_3)$, ses paramètres passant de a=5,41 Å, $\alpha=55^{\circ}17'$ (Fe $_2O_3\alpha$ pur) à a=5,46 Å, $\alpha=55^{\circ}7'$ (solution solide limite) et l'autre de base TiFeO₃, limitée à $(2TiFrO_3 - Fe_2O_3)$, ses paramètres passant de d=5,48 Å, $\alpha=53^{\circ}46'$ (TiFeO₃ pur) à a=5,47 Å, $\alpha=54^{\circ}38'$.

Etude thermomagnétique. — Il était intéressant d'étudier la variation du point de Curie de Fe₂O₃ en fonction de la teneur en TiFeO₂ dans la solution solide de base Fe₂O₃ α . Mais la présence de traces de magnétites, d'ailleurs inobservées sur les diagrammes de rayons X, a rendu cette étude impossible. Toutefois nous verrons au chapitre VI que des points de Curie sont parfois observables, et que pour la solution solide limite $\theta_c = 160^\circ$.

Conclusions. — Contrairement à ce que pouvait faire prévoir l'identité de structure et la proximité des paramètres de TiFeO₃ et de Fe₂O₃x, on n'observe pas de solution solide totale, mais deux larges solutions solides limitées, s'apparentant chacune à l'un des composés purs. On peut donc interpréter le mécanisme de la substitution en disant que deux ions Fe⁺³ sont remplaçables par un ion Fe⁺³ et un ion Ti⁺⁶:

en respectant les trois conditions :

- stabilité du réseau d'oxygène,
- fixité du nombre de cathions.
- neutralité électrique du réseau.

Nous sommes donc amenés à écrire de la manière suivante les solutions solides des deux types:

a) Solution solide de base Fe₂O₂:

$$[Fe_{2-2x}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_x^{+2}]O_3$$
 avec $O \leq x \leq 1/3$

et la solution solide limite sera:

$$[Fe_{4/3}^{+8}, Ti_{1/4}^{+4}, Fe_{1/8}^{+2}]O_3.$$

b Solution solide de base TiFeO.:

$$[Ti_{t-y}^{+4}, Fe_{2y}^{+3}, Fe_{t-y}^{+2}]O_1$$
 avec $0 \le y \le 1/3$

et la solution solide limite sera :

$$[Ti_{2/8}^{+4}, Fe_{2/8}^{+3}, Fe_{2/8}^{+2}]O_2.$$

L'analogie de structure entre TiFe₂O₄ et Fe₂O₄, tous deux appartenant au type spinelle (Ewald H₁₄), nous a conduit à examiner (25) la possibilité de solutions solides entre ces deux composés.

Nous avons essayé de former ces solutions solides par recuit à haute température des mélanges en proportions définies de TiFe₂O₄ et Fe₃O₄. Diagrammes de rayons X et analyse thermomagnétique ne mettent en évidence aucune substitution. Nous avons pensé que ceci pouvait être attribué au fait que TiFe₂O₄ préparé lui-même à haute température est incapable de réagir sur Fe₂O₄. Toutefois nous avons pu réaliser cette substitution par deux modes indirects de préparation:

1º par action directe de TiO2 sur Fe3O4 (voir § VI),

2º par réduction par l'hydrogène des mélanges de Fe₂O₂ et de TiO₃ (voir § VII).

Le tableau suivant résume les résultats de l'analyse thermomagnétique et de l'étude par les rayons X effectuées sur des produits préparés par les deux méthodes indiquées.

	Fe ₃ O ₄	Recuit sous vide des mélanges xFe ₃ O ₄ + yTiO ₂				Réduction de Fe ₂ O ₃ + TiO ₃		TiFe ₂ O ₄	
P. de C	575	524	485	475	468	230	215		
Paramètre a	8,413	8,420	8,4.8	8,43	8,44	8,46	8,46	8,534	
o/o mol. TiFe ₂ O ₄	0	8	10	18	25	42	42	100	

De tels modes de préparation ne font pas connaître directement les compositions de ces solutions solides. Dans la plupart des cas, elles se trouvent en présence d'autres phases et par suite ne sont pas justi-

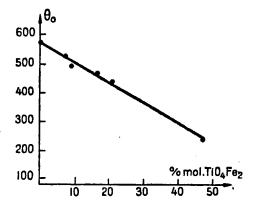


Fig. 8. — Variation du point de Curie de Fe₂O₄ en fonction de la teneur en TiFe₂O₄.

ciables de l'analyse chimique. Néanmoins on peut évaluer avec assez d'exactitude les compositions correspondant aux points de Curie en admettant la loi de Végard (proportionnalité du paramètre cristallin à la composition moléculaire). Par suite on peut tracer la courbe $\theta_c = f$ (0/0 mol. TiFe₂O₄) (fig. 8). On constate donc de très larges substitutions des ions Fe+³ par des groupes d'ions (Ti+⁴Fe+²) dans le réseau de la magnétite et la proximité des paramètres de Fe₃O₄ et de TiFe₃O₄ ainsi que certains résultats de Chevallier et Pierre (·) sur des produits naturels, nous font admettre la possibilité de solutions solides totales.

Le mécanisme de la substitution est le suivant :

et ces solutions solides doivent s'écrire :

$$[Fe_{z=2x}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_{i+x}^{+2}]O_4$$

avec $0 \leqslant x \leqslant 1$.

V. — DIAGRAMME TERNAIRE TiO2 — Fe2O2 — FeO

Connaissant maintenant les composés définis qui peuvent se former entre TiO₂, FeO et Fe₂O₃, ainsi que les solutions solides qu'ils peuvent donner entre eux, il était intéressant pour la compréhension

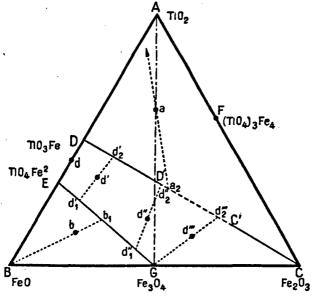


Fig. 9 — Diagramme d'équilibre des phases du système TiO₂ — F_{·2}O₂ — FeO.

des phénomènes observés, de trouver un mode pratique de représentation. Partant des trois oxydes de base TiO₂, FeO et Fe₂O₃, l'idée qui s'imposa fut une représentation par diagramme ternaire, en portant ces trois oxydes aux sommets d'un triangle équilatéral (fig. 9). Les compositions sont portées pour 100 molécules du mélange. Nous pouvons ainsi pointer les composés définis précédemment rencontrés:

D = TiFeO₃ = TiO₂, FeO.
E = TiFr₂O₄ = TiO₂ 2FeO.
F =
$$(TiO_4)_3$$
Fe₄ = $3TiO_2$, $2Fe_2O_3$.
G = Fe₃O₄ = Fe₃O₄, FeO.

Nous avons mis en évidence deux groupes de solutions solides

entre ces composés:

a) Solutions solides (Fe₂O₃ — TiFeO₃): il existe comme nous l'avons vu deux types de solutions solides, l'une de base TiFeO₃ limitée à (2TiFeO₃ — Fe₂O₃), l'autre de base Fe₂O₃a, limitée à (2Fe₂O₂ — TiFeO₃). Les points figuratifs correspondant à ces solutions solides se trouvent sur la droite DC. la première solution solide limite correspond à D', la seconde à C'. Autrement dit, lorsqu'on sera en présence d'une seule solution solide de type

$$[\mathrm{Ti}_{1-y}^{+4},\,\mathrm{Fe}_{2y}^{+3},\,\mathrm{Fe}_{1-y}^{+2}]\mathrm{O}_3$$

avec $y \le 1/3$, le point figuratif correspondant sera sur DD'. Quand la solution solide $[Fe_{x-1}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_x^{+2}]O_1$ avec $x \le 1/3$ est seulement présente, le point figuratif correspondant sera sur CC'. Lorsque seront en présence les deux solutions solides limites, le point figuratif sera sur D'C': sa position est déterminée par la loi des segments.

b) Solutions solides entre Fe₃O₄ et T₁Fe₂O₄: les points figuratifs

de ces solutions solides se placeront sur la droite EG.

Nous avons vu que le titanate ferrique ne se combinait pas avec les autres oxydes mixtes de Fe et Ti, ni avec les oxydes de fer.

On peut donc envisager dans le diagramme trois séries de domaines ainsi définis :

BEG DD'GE ADC' DC'G AFC' GC'C FCC'

Nous allons montrer que dans chacune de ces zones, un point figuratif considéré correspond à une certaine composition globale en FeO. TiO₂, Fe₂O₂ et représente un équilibre donné entre certaines phases déterminées.

1º Le point figuratif se trouve dans le triangle BEG. — Soit b ce point. L'échantillon correspondant pourrait être préparé à partir de TiFe₂O₄, Fe₂O₄ et FeO, si cela était possible. Il est plus facile d'opérer une réduction convenable du mélange TiO₂ et Fe₂O₂. Comme TiFe₂O₄ et Fe₃O₄ peuvent donner des solutions solides totales, le produit se composera de deux phases : une magnétite substituée et FeO. Conformément aux lois du diagramme ternaire, si on trace la droite Bb. coupant EG en b_1 , le « point » b se composera d'une masse m de B (FeO) et d'une masse n de b_1 (magnétite substituée de formule $[Fe_{3-2x}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_{1+x}^{+2}]O_4$ et telles que $\frac{m}{n} = \frac{bb_1}{bB}$. Par suite, pour tous les points situés à l'intérieur du triangle, on peut tracer un faisceau de droites issues de B et aboutissant sur EG.

2º Le point siguratif se trouve dans le quadrilatère GEDC. —
a) Le point est situé dans le quadrilatère GEDD'.

Soit d ce point sur ED. L'échantillon doit se composer d'une certaine quantité de D (TiFeO₃) et de E (T₁Fe₂O₄) telles que :

$$\frac{\text{masse de D}}{\text{masse de E}} = \frac{dE}{dD}.$$

Soit d' un point figuratif dans le quadrilatère GEDD'. La loi des segments se traduit par une certaine droite $d'_1d'd'_2$ telle que les phases en présence soient une magnétite substituée, avec une valeur de x correspondant à d'_1 et une solution solide $[T_1^{+4}_{-y}, F_2^{+3}_{-y}, F_2^{+2}_{-y}]O_3$ avec une valeur de y correspondant à d'_2 . Il y a entre ces deux phases, l'une cubique et l'autre rhomboédrique, une certaine répartition des constituants telle que $\frac{\text{massed de } d'_2}{\text{massed de } d'_1} = \frac{d'_1d'}{d'd'_2}$. On appellera conven-

tionnellement la droite $d'_1d'd'_2$ a droite de correspondance \triangleright .

Soit d'' un point figuratif proche de la droite AG. L'expérience montre (§ VI) que la droite de correspondance afférant à ce point passe par D'. La solution solide limite D' est en présence d'une masse de D' d'', d''

magnétite substituée correspondant à d_i'' et on a $\frac{\text{masse de D'}}{\text{masse de } d_i''} = \frac{d_i''d''}{d''D'}$.

Par suite à l'intérieur du quadrilatère GEDD' dans une région assez

Par suite à l'intérieur du quadrilatère GEDD' dans une région assez voisine de AG, les droites de correspondances passent par D'.

b) Le point figuratif d''' est situé dans le triangle D'C'G.

Il correspond à trois phases en équilibre : la magnétite figurée par le point G et l'ensemble des deux solutions solides D' et C' figuré par le point d_2^m avec les relations :

$$\frac{\text{masse de D'} + \text{masse de C'}}{\text{masse de G}} = \frac{d'''G}{d''u_2''} \quad \text{et} \quad \frac{\text{masse de D'}}{\text{masse de C'}} = \frac{d_2''C'}{d_1'''D'} .$$

c) Le point figuratif est situé dans le triangle GC'C.

La droite de correspondance est issue de G et aboutit en un certain point sur C'C. Par suite deux phases sont en équilibre : Fe_3O_4 et une solution solide $[Fe_{-3x}^{+3}, Ti_{+4}^{+4}, Fe_{+2}^{+2}]O_3$.

3º Le point figuratif est situé dans le triangle ADC. — a) Le point est situé dans ADC'. Nous ne traiterons ici qu'un seul cas rencontré au cours de nos essais: le point a est situé sur AG. Le diagramme de rayons X nous montre les deux solutions solides D' et C', avec C' en très faible quantité. La droite de correspondance passe donc par un point a; sur D'C' proche de D'. Par suite, l'autre phase en équilibre avec D' et C' n'est pas TiO; mais un composé très riche en oxyde de titane et contenant un peu de FeO, et peut-être même de Fe2O;. Ce cas sera plus amplement détaillé au § VI.

b) Le point figuratif est situé dans AC'F. Trois phases sont en

présence: TiO₂, (TiO₄)₂Fe₄ et la solution solide limite C'.

c) Le point figuratif est situé dans FC'C. Deux phases sont en équilibre : le titanate F et une solution solide $[Fe_{x-2x}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_x^{+2}]O_3$. Par suite les droites de correspondence de cette zone sont issues de F.

Nous sommes maintenant en possession de données suffisantes pour interpréter la structure des titanomagnétites, à condition de connaître leur composition et leurs caractéristiques physiques (Point de Curie et structure cristalline). Nous avons pensé à reconstituer ces titanomagnétites par deux méthodes différentes :

- a) Action de TiO2 sur Fe3O4 à haute température à l'abri de l'air.
- b) Réduction de Fe₂O₃ en présence de TiO₂, dans des conditions déterminées.

Ces méthodes de synthèse éliminant ainsi les nombreuses impuretés des produits naturels nous assuraient des caractéristiques physiques bien définies et la facilité de déterminer les compositions globales des produits étudiés. Ce chapitre est consacré à l'étude de la première méthode de synthèse.

Préparation des produits. — Nous avons préparé cinq échantillons par pesée des quantités calculées de Fe₂O₄ (obtenu par réduction de Fe₂O₃) et de TiO₂ précipité et séché.

Nº 1.					$8Fe_3O_4 + 3TiO_1$
Nº 2.		•			2Fe ₂ O ₄ + TiO ₂
No 3.					$3F_{13}O_4 + 2TiO_2$
No 4.				•	$4 \text{Fe}_3 \text{O}_4 + 3 \text{TiO}_2$
No 5.					$Fe_3O_4 + 2TiO_2$

Les mélanges après broyage sont recuits 1 heure à 900° dans ampoule vide d'air. Nous avons utilisé pour ces préparations du TiO₂ précipité et séché longuement à 110°. Malgré cela, il contient encore 15 à 18 o/o d'eau dont nous avons tenu compte dans nos pesées. Toutefois comme il est très difficile de doser exactement la teneur en eau de TiO₂, une légère incertitude peut peser sur les compositions indiquées.

Examen à l'analyse thermomagnétique. — Les courbes d'analyse thermomagnétique, des échantillons nos 1, 2, 3, 4, ne montrent qu'un seul point de Curie s'abaissant régulièrement lorsque la teneur en TiO₂ croît, de 575° pour la magnétite pure, à 468° pour l'échantillon n° 4. Le seul composé ferromagnétique présent étant Fe₂O₄, il était normal d'attribuer les points de Curie observés à une phase dérivant de la magnétite.

La préparation nº 5 possède un point de Curie à 160° l'interprétation de ce bas point de Curie sera donnée ultérieurement.

Examen aux rayons X. — Les échantillons nos 1, 2, 3, 4 possèdent des diagrammes de rayons X présentant deux systèmes de raies différents, identifiés comme appartenant aux deux phases:

a) une phase cubique à faces centrées, de type spinelle, avec variation continue du paramètre de a=8.413 pour Fe₂O₄ à a=8.445 Å

pour la préparation nº 4, la plus riche en TiO2,

b) une phase rhomboédrique identifiée comme la solution solide limite $[Ti_{1-y}^{+4}, Fe_{2y}^{+3}, Fe_{1-y}^{+2}]O_3$ avec y = 1/3 et possédant les paramètres a = 5.47 Å, $\alpha = 54^{\circ}38'$.

L'échantillon nº 5 montre également sur le diagramme de rayons X

la présence de deux phases :

a) la solution solute limite, de TiFeO₃ dans Fe₂O₃ α , avec les paramètres : $\alpha = 5.46$ Å, $\alpha = 55^{\circ}7'$,

b) la solution solide limite, de Fe₂O₃a dans TiFeO₃ avec les para-

mètres: $a = 5,47 \text{ Å}, \alpha = 54°38'$.

D'autre part le phénomène de dispersion observé sur le diagramme de rayons X (raies floues et fond continu intense) et au cours de l'analyse thermomagnétique donne à penser qu'il y a excès de TiO₂ non observable sur le diagramme.

Le tableau VI resume ces résultats.

Interprétation des résultats. — Ces divers échantillons dont nous connaissons la composition globale et les caractéristiques physiques sont justiciables du diagramme ternaire. On a porté sur ce diagramme (fig. 10) les points figuratifs correspondant aux produits étudiés.

a) Cas des échantillons nos 1, 2, 3 et 4. — Les points figuratifs se trouvant dans le quadrilatère EDCG, deux groupes de phases doivent se trouver en présence :

- une ou deux solutions solides rhomboédriques dont la composi-

tion globale est donnée par un point de DD',

- une magnétite substituée, dont la composition est donnée par

un point situé sur EG.

Or nous avons vu que ces échantillons se composent de deux phases: une solution solide rhomboédrique limite correspondant à D' et d'une magnétite substituée. Dans ce cas les droites de correspondances obéissant à la loi des mélanges sont issues de D' et aboutissent sur EG, respectivement aux points m_1 , m_2 , m_3 , m_4 . Par suite, les magnétites substituées sont bien du type indiqué précédement. Nous avons montré au § IV que la loi de Végard permettait d'évaluer les teneurs moléculaires des magnétites substituées en TiFe₂O₄. c'està-dire le coefficient de substitution x. On peut donc « graduer » la droite GE en points de Curie et calculer les longueurs Gm_1 , Gm_2 , Gm_2 et Gm_4 correspondant aux compositions moléculaires théoriques de ces magnétites substituées. Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs lues et calculees de Gm_4 , Gm_3 ...

	Gm ₁	Gm₃	Gm₃	G <i>m</i> ₄
Valeurs lues	4,5	7	19	16
Valeurs calcu ces	7	9	15	20

On constate que les valeurs lues sont légèrement inférieures aux valeurs calculées. Ceci est dû aux faibles erreurs commises sur la

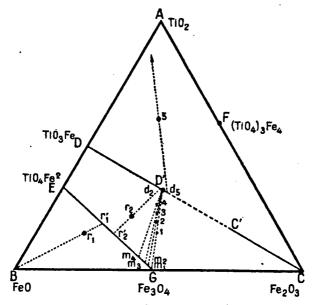


Fig. 10. — Application du diagramme TiO₂ — Fe₂O₃ — FeO, à l'étude des phases du système TiO₂ — Fe₃O₄.

composition en TiO₂, entrainant un déplacement des points figuratifs sur AG et, comme les angles $\widehat{mD'G}$ sont très aigus, une erreur correspondante sur Gm_1 , Gm_2 ... d'autant plus grande que la teneur en TiO₂ est plus forte.

b) Cas du produit no 5. — Le point figuratif correspondant à cet échantillon se trouve dans le triangle ADC' où trois phases peuvent être en équilibre: les deux solutions solides limites D' et C' et TiO₂. Le diagramme de rayons X met en évidence les solutions solides D' et C', la première étant en grande quantité par rapport à la seconde. Par suite

la droite de correspondance afférente au point no 5 passera par un point d's situé sur D'C' très près de D'. Donc la troisième phase en présence de D' et C' ne sera pas TiO₂ mais une solution solide ou un composé défini de TiO₃ et de FeO (et peut-être même Fe₂O₃), très riche en TiO₃. Il n'a pas été possible de définir exactement ce point à cause des très mauvais diagrammes de rayons X obtenus tant avec l'anticathode de fer que celle de cuivre.

TABLEAU VI

Nº des échant.	Compositions	P. de C.	Phases en présence	Paramètres
t .	8Fe ₃ O ₄ + 3TiO ₃	5240	$[Fe_{2-2x}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_{1+x}^{+2}O]_4$ $+$ $[Ti_{2/3}^{+4}, Fe_{2/3}^{+2}, Fe_{2/3}^{+2}]O_3$	a = 8,420 Å $a = 5,47 Å$ $a = 54.38'$
3	2Fc ₃ O ₄ + TiO ₂	485•	$[Fe_{2-2x}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_{1+x}^{+2}]O_4$ $+$ $[Ti_{2/3}^{+4}, Fe_{2/3}^{+3}, Fe_{2/3}^{+2}]O_3$	$a = 8,428 \text{ Å}$ $a = 5,47 \text{ Å}$ $a = 54^{\circ}38'$
3	3Fe ₃ O ₄ + aTiO ₅	4750	$[Fe_{2-2x}^{+8}, Ti_x^{+4}, Fe_{1+x}^{+2}]O_4$ $+$ $[Ti_{2/3}^{+4}, Fe_{2/3}^{+3}, Fe_{2/3}^{+2}]O_3$	$a = 8,43$ \tilde{A} $a = 5,47$ \tilde{A} $\alpha = 54.38'$
4	4Fe ₃ O ₄ + 3TiO ₃	468•	$[Fe_{2-2x}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_{1+x}^{+2}]O_4$ $+$ $[Ti_{2/3}^{+4}, Fe_{2/3}^{+3}, Fe_{2/3}^{+2}]O_3$	a = 8,445 Å $a = 5.47 Å$ $a = 54°38'$
5	Fe ₃ O ₄ + 2TiO ₃	160°	$[Fe_{1/2}^{+3}, Ti_{1/3}^{+4}, Fe_{1/3}^{+2}]O_3$ $+$ $[Ti_{2/3}^{+4}, Fe_{2/3}^{+3}, Fe_{2/3}^{+2}]O_3$ $+ TiO_3$	$a = 5,46 \text{ Å}$ $a = 55^{\circ}7'$ $a = 5,47 \text{ Å}$ $a = 55.47 \text{ Å}$ $a = 55.47 \text{ Å}$

VII. — RÉDUCTION DE Fe₂O₃ EN PRÉSENCE DE TiO₂

Nous avons vu que le diagramme ternaire comprenait trois zones principales: ADC, DCGE, EGB. Du point de vue de l'étude du ferromagnétisme des roches volcaniques, la 1^{re} zone ADC est peu intéressante car elle demande des compositions très riches en TiO₂, et que

par ailleurs le seul titanate de cette zone (TiO₄)₂Fe₄ ne semble pas susceptible de réagir avec les autres phases définies du diagramme.

Nous avons donc cherché une méthode capable de reproduire les éléments ferromagnétiques des roches, et dont la composition globale se trouverait dans les zones délimitées par BDC. Pour cela nous sommes parti de mélanges de TiO₂ et Fe₂O₃ obtenus par coprécipitation par l'ammoniaque des solutions titrées des chlorures, que nous avons réduits à 450° pendant 2 heures par l'hydrogène. L'homogénéisation des produits est obtenue par recuit de 1 heure vers goo° dans ampoule de silice sous vide.

Résultats. - Nous avons étudié la réduction des mélanges suivants :

$$4Fe_2O_3 + TiO_2$$
 $3Fe_2O_3 + TiO_2$ $Fe_2O_3 + 2TiO_2$

a) $4Fe_2O_3 + TiO_2$. — Après réduction, l'analyse chimique montre que les concentrations en ions Fe^{+2} et Fe^{+2} sont dans le rap-

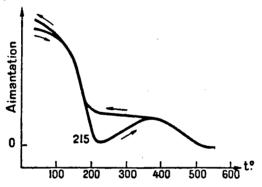


Fig. 11. — Analyse thermomagnétique du mélange 4Fe₂O₁ + TiO₂ réduit par l'hydrogène.

port $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+3}]}$ = 0,84. L'analyse thermomagnétique (fig. 11) montre un point de Curie à 215° et la présence de FeO qui se manifeste par la réaction (3):

4FeO ≠ Fe₂O₄ + Fe.

L'étude par les rayons X confirme la présence de FeO et met en évidence un système de raies identifié comme appartenant au type spinelle avec a=8,46 Å. Donc, en résumé, deux phases : magnétite substituée et FeO. L'interprétation de ces phases est donnée par le diagramme ternaire, la composition globale de ce produit correspondant au point r_1 sur le diagramme (fig. 10). Etant donné que l'on constate la présence de FeO, la droite de correspondance afférente au

point r_i passe par B et coupe la droite EG, en r_i . Autrement dit, le produit représenté par r_i se compose d'une certaine quantité de B(FeO) et d'une certaine quantité de r_i (magnétite substituée par TiFe₂O₄). Nous avons montré plus haut que l'on pouvait α graduer n la droite EG en points de Curie, et la mesure théorique de Gr_i , correspondant à un point de Curie à 215° lié au paramètre a=8.46 Å, donne $Gr_i=40$, alors que la valeur mesurée est 45. Ceci permet d'évaluer à environ 42 o/o mol. la teneur en TiFe₂O₄ de cette magnétite substituée. On constate donc un bon accord entre les résultats obtenus et l'interprétation théorique.

b) $3Fe_2O_3 + TiO_2$. — Après réduction, l'analyse chimique montre que les concentrations en ions Fe^{+2} et Fe^{+2} sont dans le rapport $\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+2}]} = 1,41$, ce qui est encore bien inférieur au rapport correspondant à Fe_3O_4 . L'analyse thermomagnétique montre uniquement un point de Curie à 230°. L'étude par les rayons X indique la présence de deux phases : un premier système de raies correspond au type spinelle avec a = 8,46 Å et on identifie un deuxième système de raies comme appartenant à la solution rhomboédrique :

$$[Ti_{2/3}^{+4}, Fe_{2/3}^{+3}, Fe_{2/3}^{+2}]O_3$$

avec a=5.47 Å et $\alpha=54^{\circ}38'$. Le diagramme ternaire (fig. 9) permet encore d'interpréter ces résultats. Le point figuratif correspondant à la composition globale est noté r_2 . Il se trouve à l'intérieur du quadrilatère ED'GE. Par suite comme pour les points du système $\mathrm{TiO_2} - \mathrm{Fe_3O_4}$, la droite de correspondance afférente à ce point doit passer par D' (ou plus exactement par un point situé sur DD' très près de D') et coupe EG en r_2 . Ainsi le produit se compose d'une certaine quantité de la solution solide rhomboédrique limite D' et d'une certaine quantité de magnétite substituée par $\mathrm{TiFe_2O_4}$. Nous avons vu qu'il était possible d'évaluer la teneur en $\mathrm{TiFe_2O_4}$ de cette magnétite substituée, soit environ 42 o/o mol.

c) $Fe_2O_2 + 2TiO_2$. — Tout le fer est à l'état ferreux. Le composé n'est plus ferromagnétique et le diagramme de rayons X indique la seule présence de TiFeO₃. Ceci constitue comme nous l'avons vu une méthode de préparation de cet oxyde mixte.

Conclusions. — 1º Réduction de Fe₂O₃ en présence de TiO₂. — Cette étude montre que pour une réduction à une température et pendant un temps donné, conditions dans lesquelles Fe₂O₃ donnerait normalement Fe₃O₄, on peut obtenir tous les états d'oxydation intermédiaires entre Fe₂O₄ et FeO (et même du fer libre) suivant les

teneurs en TiO₂. D'autre part, les échantillons ne contenant pas de Fe sont justiciables du diagramme ternaire TiO₂ — Fe₂O₂ — FeO.

2º Interprétation de la constitution des titanomagnétites. — Chevallier et Pierre (1) font au début de leur étude une description des composés pouvant servir de base à l'élaboration des diverses solutions solides dans les titanomagnétites. Ils indiquent bien l'existence de l'illménite (ou crichtonite) TiFeO₄. Nous avons montré qu'il existe, du moins par synthèse, deux autres titanate et oxyde mixte (TiO₄)₃Fe₄ et TiFe₂O₄. Ils indiquent également sous le nom d'illménites des composés $m(\text{TiO}_2, \text{FeO})$, $n\text{Fe}_2\text{O}_3$, m et n pouvant varier dans un large intervalle. Nous avons montré qu'il s'agissait là de deux types de solutions solides : $[\text{Ti}_{1-y}^{+4}, \text{Fe}_{2y}^{+3}, \text{Fe}_{1-y}^{+2}]\text{O}_3$ avec $0 \le y \le 1/3$, et $[\text{Fe}_{2-2x}^{+2}, \text{Ti}_{2x}^{+4}, \text{Fe}_{2x}^{+2}]\text{O}_3$ avec $0 \le x \le 1/3$, ce qui revient à fixer les limites m = 2 et n = 1 dans le premier cas, et m = 1 et n = 2 dans le second.

D'autre part, ils groupent sous le nom de « spinellides », c'est-à-dire des composés de type spinelle, trois espèces de minéraux :

a) la magnétite Fe₂O₄,

b) la magnésoferrite Fe₂O₃, (Fe, Mg)O), magnétite substituée par FeO, qu'il convient d'écrire [Fe₂⁺³, Fe_{1-x}⁺³, Mg_x⁺²]O₄ avec $O \le x \le 1$,

c) les titanomagnétites (Fe, Ti)₂O₃, FeO. Ceci mérite un examen particulier. L'étude au microscope a bien permis à ces auteurs de déceler la structure spinelle dans les titanomagnétites, mais leur interprétation est erronée par le fait que nous n'avons jamais constaté dans nos produits la présence d'ions Ti+3. Rappelons qu'au cours de l'attaque par un acide d'un mélange de TiO₂ et de Fe en vue d'une analyse chimique, le fer est susceptible, par formation d'hydrogène naissant, de réduire les ions Ti+3 à l'état Ti+3. C'est probablement ce fait, que nous avons nous-même constaté, qui a induit les auteurs en erreur et leur a fait noter le titane à l'état trivalent dans leur formule. Nous avons montré que les titanomagnétites doivent être considérées comme des solutions solides Fe₃O₄ — TiFe₂O₄ et s'écrire [Fe⁺³_{2-1x}, Ti⁺⁴_{xi}, Fe⁺²_{i+x}]O₄ avec O $\leq x \leq 1$.

Ces auteurs ont bien soupçonné la possibilité de formation de solutions solides entre oxydes de fer et oxydes mixtes de fer et de titane, et ont proposé les deux types de substitution:

Nous pensons que le seul type de substitution à invoquer :

respecte bien les lois générales de substitution, en particulier la fixité du nombre de cathions.

Nous avons examiné les courbes thermomagnétiques données par ces auteurs. Elles mettent en évidence des points de Curie compris entre 575° et — 30° C. Nous avons relevé les trois roches volcaniques suivantes dont sont données les compositions chimiques:

Minéraux	θε	o/o mol. TiO:	o/o mol. Fe ₂ O ₃	o/o mol. FcO	Pt figuratif
Erakatoa Guimar Chinyero	355°	25,5	24,5	50	a
	75°	36	11.	53	b
	— 30°	48	6	46	c

Nous avons transformé les compositions en o/o mol. pour 100 molécules de l'ensemble TiO₂ + Fe₂O₂ + FeO, et porté les points figura-

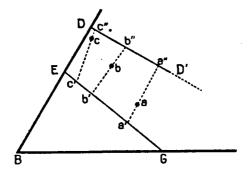


Fig. 12. — Application du diagramme TiO₄ — Fe₂O₃ — FeO, à l'étude de quelques titanomagnétites naturelles.

tifs sur un diagramme ternaire TiO₂ — Fe₂O₃ — FeO (fig. 12). En traçant les droites de correspondances approximatives, on retrouve bien sur EG. des points a', b', c' qui correspondent aux points de Curie indiqués. D'autre part, l'analyse chimique montre, dans ces produits, d'assez fortes quantités de SiO₂ et Al₂O₃ et d'autres plus faibles de MgO, Na₂O, K₂O et CaO. Toutes ces impuretés peuvent influer sur la température des points de Curie et modifier l'allure des courbes thermomagnétiques (3 à 5), mais il reste acquis que les variations les plus importantes du point de Curie de Fe₂O₄ sont imputables à des magnétites substituées par TiFe₂O₄.

VIII. - Conclusions

L'étude du système ternaire TiO₂ — Fe₂O₂ — FeO a montré l'existence de quelques phases et solutions solides nouvelles, inconnues ou mal connues jusqu'ici :

a) le titanate ferrique (TiO₄)₃Fe₄, tétragonal à faces centrées, (a=9.30 Å, c=9.50 Å, c/a=1.02), voisin de cubique à faces centrées. Ce composé est ferromagnétique faible et possède un point de Curie à 240°;

b) l'oxyde mixte TiFeO₃ rhomboédrique de type D5₁ (a = 5.48 Å, $\alpha = 53^{\circ}47$) composé paramagnétique;

c) l'oxyde mixte TiFe2O4, cubique à faces centrées de type spinelle

 H_{I_1} (a = 8.534 Å), paramagnétique;

d) entre TiFeO₃ et Fe₂O₃, deux solutions solides limitées, l'une de base Fe₂O₃, limitée à (2Fe₂O₃, TiFeO₃), l'autre de base TiFeO₃ limitée à (2TiFeO₃, Fe₂O₃);

e) entre TiFe₂O₄ et Fe₂O₄ une solution solide totale, avec diminution continue du point de Curie de Fe₂O₄ depuis 575° jusqu'à des températures inférieures à la température ordinaire, et accompagnée d'une augmentation du paramètre de la magnétite.

Les conditions d'équilibre entre ces différentes phases ont été mises en évidence par représentation graphique sur le diagramme ternaire TiO₂ — Fe₂O₃ — FeO. Nous avons montré qu'il est possible d'interpréter ces solutions solides par la substitution :

en respectant les conditions suivantes :

- stabilité du réseau d'oxygène,

- constance du nombre de cathions,

- neutralité électrique du réseau.

Ces considérations nous ont servi à interpréter les courbes d'analyse thermomagnétique de Chevallier et Pierre (1), effectuées sur des laves volcaniques ferromagnétiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CHEVALLIER et PIERRE. - Ann. Phys., 1932 [10]. 18, 383.

(2) Koenisberg. — Gerl. Beit. z. Geophys., 1938, 53, 4, 346; Terrest. Mag. and atm. Elect., 1938, 43, 119; 1938, 43, 130.

(3) BÉNARD et CHAUDRON. — C. R., 1937, 204, 766. BENARD. — Thèse Paris, 1939; Ann. Chim., 1939 [12], 5.

- (4) Hugget et Chaudron. C. R., 1928, 186, 1617. Hugget. — Thèse Paris, 1928.
- (5) POUILLARD et MICHEL. C. R., 1948, 227, 194.
- (6) EWALD. Strukturbericht, Leipzig, 1931, 1, 240.
- (7) EWALD. Strukturbericht, Leipzig, 1931, 1, 181, 204, 206.
- (8) EWALD Strukturbericht, Leipzig, 1931, 1, 158, 204, 206.
- (9) EWALD. Strukturbericht, Leipzig, 1931, 1, 778.
- (9 bis) EWALD. Strukturbericht, Leipzig, 1931, 1, 300.
- (10) WEISER et MILLIGAN. J Phys. Chem., 1934, 38, 513.
- (11) EWALD. Strukturbericht, Leipzig, 1931, 11, 53.
- (12) MENZER. Zeit. f. Krist., 1931, 78, 136.
- (13) BRUHNS. Zeit. f. Krist., 1884, 8, 54.
- (14) BOURGEOIS. Bull. Soc. Min., 1885, 9, 248.
- (15) TAMMAN. Zeit. anorg. Chem., 1925, 149, 58.
- (16) HAUTEFEUILLE et Bourgeois. Bull. Soc. Min., 1885, 9, 248.
- (17) MANCHOT. Zeit. anorg. Chem., 1912, 74, 79.
- (18) EWALD. Strukturbericht, Leipzig, 1931, 1, 300.
- (19) Passérini. Gazz. Chim. Ital., 1930, 60, 957.
- (20) TAYLOR. Zeit. phys. Chem., 1930 [B], 9, 261.
- (21) Hollgersson. Zeit. anorg. Chem., 1931, 198, 69.
- (22) POUILLARD et MICHEL. Bull. Soc. Chim., 1948 [5], 15, 962.
- (23) FORRER. J. de Phys., 1933, 4, 109.
- (24) Brun. Phys. et nat., 1924, 6, 244.
- (25) POUILLARD et MICHEL. C. R., 1949, 228, 1232.

NOTE

Une publication de Th. Ernst (Z. Augew. Min. (1943, 4, 194) dont nous n'avons eu connaissance qu'en cours d'impression, nous apprend que l'auteur a su préparer Tife₂O₄ par fusion de TiO₂ et FeO et en obtenir un diagramme de rayons X.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les recherches que nous venons d'exposer permettent de poser des conclusions dans trois domaines différents:

A. — Comportement des oxydes de Al et Cr vis-a-vis des oxydes de ren. — L'alumine donne avec le sesquioxyde rhomboédrique de fer deux solutions solides limitées, alors que les oxydes de fer et de chrome peuvent former des solutions solides totales. Le sesquioxyde de fer influe sur la transformation de l'alumine cubique en alumine rhomboédrique; il favorise l'évolution de l'alumine vers son état cristallin le plus stable.

Les ions ferriques de la magnétite peuvent être remplacés par des

ions Al⁺³ et Cr⁺³, les caractéristiques de Fe₃O₄ s'en trouvant modifiées: le paramètre et le point de Curie s'abaissent en fonction de la teneur en substituant, jusqu'à la limite de substitution.

L'oxydation de ces magnétites substituées à l'alumine conduit à des sesquioxydes cubiques de fer stabilisés. L'analyse thermomagnétique a révélé une propriété tout à fait remarquable; la saturation du sesquioxyde de fer par l'alumine, qui est d'environ 10 o/o mol. à température ordinaire, varie fortement avec la température. Il a été possible par une trempe énergique à l'eau à partir d'une température convenablement choisie, de maintenir en sursaturation, à température ordinaire, de fortes quantités d'alumine dans la phase cubique. Il existe une autre méthode de préparation de ces solutions solides cubiques, à savoir la calcination des mélanges de nitrates de Fe et Al.

Cette étude met en évidence une analogie structurale très remarquable des sesquioxydes de Fe et Al. Ils présentent en effet deux formes allotropiques identiques : rhomboédrique (α) et cubique (γ). Ces similitudes de structure, jointes à des rayons ioniques très voisins, expliquent l'existence de deux séries de solutions solides (α) et (γ) entre ces oxydes. Le fait que deux oxydes, possédant deux formes allotropiques identiques, donnent deux séries de solutions solides, semble un fait très rare en chimie minérale.

B. — Comportement de L'oxyde de titane vis-a-vis des oxydes de fer. — Il a été réalisé la synthèse de deux oxydes mixtes TiFeO₃, rhomboédrique et isomorphe de Fe₂O₃α, TiFe₂O₄, cubique à faces centrées, de type spinelle, et du titanate ferrique (TiO₄)₂Fe₄, tetragonal à faces centrées, presque cubique.

L'analogie de structure entre TiFeO₃ et Fe₂O₃ \alpha d'une part, TiFe₂O₄ et Fe₃O₄ d'autre part, nous a amené à étudier deux groupes de solutions solides : TiFeO₃ et Fe₂O₂ donnent lieu à deux solutions solides limitées, l'une de base TiFeO₃, l'autre de base Fe₂O₃ \alpha; TiO₄Fe₂ et Fe₃O₄ donnent toute une gamme de solutions solides totales, entrainant une variation concomitante du point de Curie et du paramètre de la magnétite.

Ces résultats ont été rassemblés en un diagramme ternaire TiO₂ — Fe₂O₃ — FeO, qui rend compte des faits mentionnés plus haut et qui permet d'interpréter la structure et les propriétés magnétiques de certains produits naturels (titanomagnétites, illménites).

Ces substitutions apportent des indications précieuses sur la chimie du titane tétravalent :

- a) La possibilité de substituer des ions T1+4 à des ions Fe+3 dans Fe₂O₃ et Fe₂O₄ confère à l'ion Ti+4 un caractère nettement métallique dans les composes TiFeO₃ et T1Fe₂O₄. Par suite, ces corps ne doivent pas être considérés comme des sels de fer d'acides titaniques, mais plutôt comme des oxydes mixtes de fer et de titane.
 - b) Il n'a été observé aucune solution solide entre le titanate ferri-

que (TiO₄)₃Fe₄ et les oxydes de fer. L'ion Ti⁺⁺ possède donc dans ce composé un caractère nettement métalloïdique, et (TiO₄)₃Fe₄ doit être regardé comme un véritable sel d'acide titanique, présentant de ce fait une grande analogie avec les silicates.

- C. RÉSUMÉ DE L'ACTION D'ÉLÉMENTS DE VALENCE DIFFÉRENTE SUR Fe₃O₄. Ces recherches, jointes à des travaux antérieurs, permettent une vue d'ensemble des magnétites substituées, où le métal substituant est mono-, bi-, tri- ou tétravalent.
- 1º Magnétites substituées par des ions monovalents. L'analyse chimique conduit à attribuer à ces magnétites la formule:

$$[Fe_{2+x}^{+3}, Fe_{1-2x}^{+2}, M_x^{+1}]O_4$$

où M représente un métal monovalent, Na par exemple. On peut représenter le mécanisme de formation de ces magnétites par le schéma: ${}_{2}Fe^{+2} \rightleftarrows Fe^{+3}M^{+1}$, c'est-à-dire que lorsqu'un ion ferreux est remplacé par un ion monovalent, un autre ion ferreux devient ferrique.

- 2º Magnétites substituées par des ions bivalents. On attribue à ces magnétites la formule $[Fe_2^{+8}, Fe_{1-x}^{+2}, M_x^{+2}]O_4$, où M représente un ion de métal monovalent : Co, Mg, Cu,... La formation de ces magnétites substituées est très simple : ions ferreux et ions M^{+2} se substituent ion par ion : $Fe^{+2} \rightleftharpoons M^{+2}$.
- 3° Magnétites substituées par des ions trivalents. Nous avons montré qu'elles sont du type $[Fe_{2-x}^{+3}, M_x^{+3}, Fe^{+2}]O_4$, les ions des métaux trivalents (Al, Cr) se substituant aux ions ferriques $Fe^{+3} \geq M^{+2}$.
- 4° Magnétites substituées par des ions tétravalents. Les solutions solides totales entre TiFe₂O₄ et Fe₃O₄ peuvent s'écrire :

$$[Fe_{2-2x}^{+3}, Ti_x^{+4}, Fe_{1+x}^{+2}]O_4,$$

c'est-à-dire que deux ions Fe^{+2} sont remplaçables par un ion Ti^{+4} et un ion Fe^{+2} , suivant l'équation : ${}_{2}Fe^{+3} \rightleftharpoons Ti^{+4}Fe^{+2}$.

La formation de toutes ces magnétites substituées se fait en respectant les trois conditions:

- stabilité du réseau d'oxygène,
- fixité du nombre de cathions,
- neutralité électrique de l'édifice cristallin.

Ce mécanisme, soumis aux trois conditions énoncées, a déjà permis de rendre compte des substitutions dans un grand nombre de solutions solides. En effet, si son domaine d'élection est incontestablement la chimie des silicates, il s'est montré très fécond dans l'interprétation de la structure des magnétites substituées.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ:

Propriétés et applications modernes des semi-conducteurs.

Vu et approuvé : Lille, le 19 mai 1949. PRUVOST.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lille, le 23 mai 1949.

Le Recteur de l'Académie de Lille,

SOURIAU.