

Structure cristalline de la variété rhomboédrique du sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

par RENÉ MASSE et J.-C. GUITEL,

Laboratoire des rayons X, C. N. R. S., B. P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France.

et RENÉ PERRET,

Laboratoire de Recherches sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences, Mirande, 21000 Dijon.

Résumé. — La variété rhomboédrique du sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ possède une structure très voisine du composé $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ est décrit dans le groupe spatial $R\bar{3}$. Les paramètres de maille sont $a = 8,229 \text{ \AA}$, $c = 22,177 \text{ \AA}$. De nombreux composés connus sont isotypes de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Ga, V}$ et $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd}$. Dans les phosphates, $\text{M}^{\text{V}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb, Sb, Ta}$, et $\text{NbGe}(\text{PO}_4)_3$ ont ce type de structure.

Crystal structure of rhombohedral form of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Abstract. — Present study reports the structure determination of the rhombohedral form of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Space group is $R\bar{3}$. Lattice constants are : $a = 8,229 \text{ \AA}$, $c = 22,177 \text{ \AA}$. This form is isotypic with sulfates : $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Ga, V}$; $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd}$, and phosphates $\text{M}^{\text{V}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb, Sb, Ta}$; $\text{NbGe}(\text{PO}_4)_3$. The structure of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ is similar to rhombohedral structure of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

INTRODUCTION.

Le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, identifié depuis de nombreuses années, a fait l'objet d'une étude plus complète de la part de P. A. Kokkoros (1965). Il existe sous deux formes cristallines, l'une rhomboédrique, l'autre monoclinique. Nous nous sommes intéressés à la variété rhomboédrique depuis la publication du travail de Perret et Couchot (1973) sur les sulfates doubles $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd}$. En effet, nous avons préparé des composés $\text{M}^{\text{V}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb, Sb, Ta}$, (Masse *et al.*, 1972), que nous avons reconnus isotypes de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. L'examen détaillé des diagrammes de poudre de diffraction X des monophosphates $\text{M}^{\text{V}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, montre une ou deux raies faibles inter-

dites par le groupe spatial $R\bar{3}c$ qui décrit la structure de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. De plus le travail de Perret et Couchot sur $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}(\text{SO}_4)_3$ fait apparaître des raies du diagramme de poudre interdites par le groupe spatial $R\bar{3}c$. Dans les dépouillements des diagrammes de poudre de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ces raies faibles ne sont pas signalées ou passent inaperçues. Or tous ces composés sulfates et phosphates sont rhomboédriques, avec un rapport $c/a \simeq 2,7$ du même ordre de grandeur et une formule chimique impliquant le même nombre d'unités (PO_4) par maille. Nous avons alors émis l'hypothèse que nous avons deux types de structures très voisines qui se différencient par un abaissement de symétrie. Cette hypothèse a été vérifiée par la détermination de la structure de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et sa comparaison à $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

COMPARAISON.

Composés :

$M^I M_2^{IV} (PO_4)_3$ avec $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$, et $M^{IV} = Zr, Hf$ (Matković, 1968)

$NaM_2^{IV} (PO_4)_3$ avec $M^{IV} = Ge, Ti, Zr$, (Hagman, 1968)

$M^I Ti_2 (PO_4)_3$ avec $M^I = Li, Ag, K, Rb, Tl$ (Masse, 1970)

$BaM^{III} Ti (PO_4)_3$ avec $M^{III} = Cr, Fe$ (Masse, 1972)

Structure déterminée presque simultanément par Hagman *et al.* (1968) sur $NaZr_2 (PO_4)_3$ et Šljukić *et al.* (1969) sur $KZr_2 (PO_4)_3$.

Groupe spatial $R\bar{3}c$; ce groupe permet $o\ k\ l$ avec $l = 2\ n\ (k + l = 3\ n)$.

Composés :

$M_2^{III} (SO_4)_3$ avec $M^{III} = Fe, Cr, Ga, Al, V$ (Kokkoros, 1965), (Perret *et al.*, 1971)

$M^{II} Sn (SO_4)_3$ avec $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$ (Perret *et al.*, 1973)

$M^V Ti (PO_4)_3$ avec $M^V = Nb, Sb, Ta$ (Masse, 1972)

Ces composés n'ont pas le type de structure de $M^I M_2^{IV} (PO_4)_3$, car il apparaît sur les diagrammes de poudre des raies $o\ k\ l\ (k + l = 3\ n)$ pour lesquelles $l = 2\ n + 1$. Elles sont très faibles en intensité.

Nous avons affaire à un type de structure nouveau. Groupe spatial : un des cinq : $R3, R\bar{3}, R32, R3m, R\bar{3}m$.

Ces groupes autorisent $o\ k\ l$ sans condition sur l .

PRÉPARATION DES MONOCRISTAUX.

Nous avons repris la méthode de Kokkoros (1965) en la modifiant. $FeSO_4, H_2O$ est dissout dans H_2SO_4 dilué et chaud. On concentre ensuite la solution acide. On maintient au bain de sable à $200^\circ C$ pendant plusieurs jours. Il apparaît des cristaux de $Fe_2(SO_4)_3$ de la forme monoclinique en grande proportion et des cristaux de la variété rhomboédrique en très faible proportion. La variété rhomboédrique apparaît sous forme de plaquettes hexagonales très minces. L'addition de $Al_2(SO_4)_3$ en faible quantité à la solution mère accentue l'apparition de monocristaux de la variété rhomboédrique et ceux-ci se présentent alors sous forme de prismes presque cubiques, donc propre à une étude structurale aux rayons X, sans correction d'absorption.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les paramètres de maille ont été affinés, par la méthode des moindres carrés, à partir de 30 raies pointées au diffractomètre automatique, à la longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha} Mo} = 0,70926\ \text{\AA}$

$$a = 8,229\ \text{\AA} \quad \sigma_a = 0,003$$

$$c = 22,177\ \text{\AA} \quad \sigma_c = 0,008$$

Il y a six unités $Fe_2(SO_4)_3$ par maille hexagonale.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Le cristal choisi pour l'étude est de forme parallélépipédique presque cubique de dimension moyenne : $0,175\ \text{mm}$. A la longueur d'onde $\lambda_{MoK\alpha}$ le coefficient d'absorption linéaire vaut $41,9\ \text{cm}^{-1}$. $\mu R = 0,364$. Nous n'avons pas fait de correction d'absorption. Entre 0° et $40^\circ\ \theta$, nous avons enregistré 1068 observations utilisables au moyen d'un diffractomètre automatique Hilger et Watts, par une méthode rapide (Bassi, 1973) utilisant le système Lami (Bassi *et al.*, 1972) à la longueur d'onde $0,70926\ \text{\AA}$.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE ET AFFINEMENT.

Une sommation de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les douze atomes de fer et les dix-huit atomes de soufre. Le groupe $R3$ a été choisi au début afin de permettre une description de l'ensemble des sites sans contrainte. Les atomes d'oxygène ont été localisés en s'aidant du modèle de $NaZr_2(PO_4)_3$ (Hagman *et al.*, 1968) que l'on a comparé au modèle obtenu à partir d'une sommation de Fourier tridimensionnelle faite avec les contributions des sites de fer et de soufre. L'affinement de ce modèle avec un résidu $R_F = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o = 5\%$ et de fortes corrélations sur les paramètres de position et les coefficients thermiques isotropes ont conduit à changer de groupe spatial. Nous avons décrit le modèle dans le groupe spatial $R\bar{3}$ comme suit :

2 sites de fer en position	6 c
1 site de soufre	— 18 f
4 sites d'oxygène	— 18 f

Le résidu cristallographique $R_F = 4,8\%$ sur 1068 triplets $h\ k\ l$ tend vers $3,2\%$ si on omet une vingtaine de raies mesurées fortes. Les valeurs des paramètres affinés sont consignées dans le tableau I. Le tableau II donne les coefficients thermiques anisotropes affinés et le tableau III les éléments permettant de construire les ellipsoïdes de vibration thermique.

Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés peuvent être obtenues auprès des auteurs.

DESCRIPTION.

$Fe_2(SO_4)_3$ est un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres (FeO_6) et de tétraèdres (SO_4) . La figure 1

TABLEAU I.
Paramètres des positions atomiques et coefficients de température isotropes.
(σ = écart-standard).

	x/a (σ)	y/b (σ)	z/c (σ)	B (σ)
Fe ₁	0	0	0,14928(2)	0,51(1)
Fe ₂	0	0	0,35584(2)	0,51(1)
S.....	0,29042(7)	0,28819(7)	0,75069(2)	0,30(1)
O ₁	0,2531(2)	0,4396(2)	0,76581(7)	0,85(3)
O ₂	0,2241(2)	0,1458(2)	0,79862(8)	1,03(3)
O ₃	0,1945(3)	0,2046(3)	0,69391(8)	1,00(3)
O ₄	0,4919(2)	0,3635(2)	0,74351(7)	0,71(3)

TABLEAU II.
Coefficients de température anisotropes.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe ₁	0,00248(8)	0,00248(8)	0,000268(8)	0,00124(4)	0	0
Fe ₂	0,00250(8)	0,00250(8)	0,000237(8)	0,00125(4)	0	0
S.....	0,00119(7)	0,00135(7)	0,00018(1)	0,00047(6)	0,00007(2)	— 0,00012(2)
O ₁	0,0043(3)	0,0034(3)	0,00062(3)	0,0029(2)	— 0,00041(7)	— 0,00079(7)
O ₂	0,0045(3)	0,0051(3)	0,00057(3)	0,0024(2)	0,00089(7)	0,00107(7)
O ₃	0,0046(3)	0,0050(3)	0,00040(3)	0,0014(2)	— 0,00065(7)	— 0,00089(7)
O ₄	0,0017(2)	0,0041(3)	0,00042(2)	0,0010(2)	0,00028(6)	— 0,00017(6)

TABLEAU III.
Axes principaux des ellipsoïdes
de vibration thermique.

	u (Å)	θ_a	θ_b	θ_c
Fe ₁	0,082	90	90	0
	0,079	60	60	90
	0,079	150	30	90
Fe ₂	0,082	150	30	90
	0,082	60	60	90
	0,077	90	90	0
S.....	0,077	60	129	42
	0,054	52	68	88
	0,052	127	47	48
O ₁	0,140	99	112	34
	0,097	34	95	65
	0,054	123	23	68
O ₂	0,151	79	62	43
	0,111	157	38	96
	0,065	70	66	132
O ₃	0,139	112	31	120
	0,125	28	109	117
	0,056	73	67	43
O ₄	0,120	118	39	129
	0,096	88	53	46
	0,058	28	100	111

u : racine carrée des carrés moyens des amplitudes de vibration thermique (Å) le long des axes principaux des ellipsoïdes de vibration.
 $\theta_a, \theta_b, \theta_c$: angles des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique avec les axes cristallographiques a, b, c .

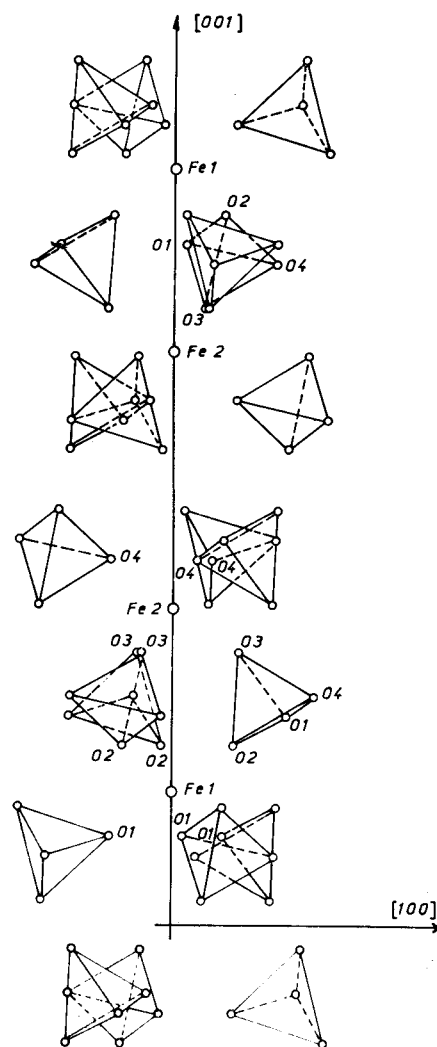


FIG. 1. — Projection suivant [120] de l'axe ternaire.

montre un développement de la structure suivant l'axe ternaire. L'analogie avec $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ rhomboédrique $R\bar{3}c$ est évidente. Les atomes Fe et S ont la même disposition relative que Zr et P. Seule la

vides de dimensions moyenne : 2,74 Å et 2,54 Å. Dans $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, elles sont occupées par le sodium. Les distances interatomiques sont données par le tableau IV.

TABLEAU IV.

Distances interatomiques et angles de liaison.

σ = écart-standard.

Tétraèdre (SO_4)	
$\text{S-O}_1 = 1,463(2)$ Å	$\text{O}_1\text{-S-O}_2 = 111^{\circ}01(1)$
$\text{S-O}_2 = 1,470(2)$	$\text{O}_1\text{-S-O}_3 = 107^{\circ}07(1)$
$\text{S-O}_3 = 1,462(2)$	$\text{O}_1\text{-S-O}_4 = 109^{\circ}09(1)$
$\text{S-O}_4 = 1,460(2)$	$\text{O}_2\text{-S-O}_3 = 110^{\circ}04(1)$
	$\text{O}_2\text{-S-O}_4 = 107^{\circ}09(1)$
	$\text{O}_3\text{-S-O}_4 = 109^{\circ}07(1)$
$\text{O}_1\text{-O}_2 = 2,420(3)$	
$\text{O}_1\text{-O}_3 = 2,363(3)$	
$\text{O}_1\text{-O}_4 = 2,394(3)$	
$\text{O}_2\text{-O}_3 = 2,409(3)$	
$\text{O}_2\text{-O}_4 = 2,369(2)$	
$\text{O}_3\text{-O}_4 = 2,389(2)$	
Octaèdre Fe_1	
$\text{Fe}_1\text{-O}_1 = 1,981(2)$	$\text{Fe}_2\text{-O}_3 = 1,979(2)$
$\text{Fe}_1\text{-O}_2 = 1,991(2)$	$\text{Fe}_2\text{-O}_4 = 1,984(2)$
$\text{O}_1\text{-O}_1 = 2,843(4)$	$\text{O}_3\text{-O}_3 = 2,847(4)$
$\text{O}_2\text{-O}_2 = 2,808(4)$	$\text{O}_4\text{-O}_4 = 2,730(4)$
$\text{O}_1\text{-O}_2 = 2,788(3)$	$\text{O}_3\text{-O}_4 = 2,676(2)$
$\text{O}_1\text{-O}_2 = 2,795(3)$	$\text{O}_3\text{-O}_4 = 2,962(3)$
Octaèdre Fe_2	

symétrie du tétraèdre (XO_4) est modifiée lorsqu'on passe de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ à $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Suivant l'axe ternaire on distingue les cavités octaédriques occupées par Fe dans $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et Zr dans $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. En $Z = 0$ et $Z = 0,5$, il y a deux cavités octaédriques

CONCLUSION.

La structure de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ est reliée à celle de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. En remplaçant les cations Na, Zr, P par $\square$, Fe, S, on conserve un édifice tridimensionnel d'atomes d'oxygène à peu près identique. On passe de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (I) à $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (II) avec un abaissement de symétrie : $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}$.

Nous avons réalisé la synthèse des composés $\text{M}^v\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^v = \text{Nb, Sb, Ta}$. Ces derniers sont maintenant reconnus isotypes de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, et non de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, car leurs diagrammes de poudre de diffraction X possèdent des raies interdites par $R\bar{3}c$ et permises par $R\bar{3}$.

Nous avons préparé $\text{M}^v\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (Masse, 1970) isotype de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et ensuite $\text{M}^v\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (Masse *et al.*, 1972) en remplaçant M^i et Ti par $\square$ et M^v . Il semble que pour passer d'un type de structure $R\bar{3}c$ (I) à l'autre $R\bar{3}$ (II) dans les phosphates, il faille absolument remplacer le gros cation par une lacune et vice-versa pour passer de (II) à (I). En effet, une combinaison de cations conservant le gros cation, par exemple le remplacement de K^i et Ti^{iv} par Ba^{ii} et Cr^{iii} dans $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ pour donner $\text{BaTiCr}(\text{PO}_4)_3$ ne modifie pas le type de structure : $\text{BaTiCr}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{BaTiFe}(\text{PO}_4)_3$ (Masse, 1972) sont décrits dans $R\bar{3}c$.

Manuscrit reçu le 24 octobre 1973.

Accepté pour publication le 27 novembre 1973.

BIBLIOGRAPHIE

- BASSI, G. et GEYNET, J. C. (1972). — *J. appl. Crystallogr., Danem.*, 5, 230.
 BASSI, G. (1973). — *J. Appl. Crystallogr., Danem.*, 6, 280.
 HAGMAN, L. O. et KIERKEGAARD, P. (1968). — *Acta chem. scand., Danem.*, 22, 1822-1832.
 KOKKOROS, P. A. (1965). — *Mineral (Tschermaks) petrogr. Mitt. Österr.*, 10, 45.
 MASSE, R. (1970). — *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 93, 500-503.
 MASSE, R. (1972). — *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 95, 405-411.
 MASSE, R., DURIF, A., GUITEL, J. C. et TORDJMAN, I. (1972). — *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 95, 47-55.
 MATKOVIĆ, B., PRODIĆ, B. et ŠLJUKIĆ, M. (1968). — *Bull. Soc. chim. France (n° spécial)*, p. 1777-1779.
 PERRET, R., THIERR-SOREL, A. et LARPIN, J. P. (1971). — *Bull. Soc. fr. Minéral, Cristallogr.*, 94, 558-560.
 PERRET, R. et COUCHOT, P. (1973). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 276, Sér. C, p. 85-87.
 ŠLJUKIĆ, M., MATKOVIĆ, B., PRODIĆ, B. et ANDERSON, D. (1969). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 130, 148-161.