

Structure cristalline de la parabutlélite

PAR JACQUES BORÈNE,

Laboratoire de minéralogie et de cristallographie, Faculté des sciences, Paris.

Résumé. — La parabutlélite est un sulfate basique de fer hydraté, FeSO_4OH , $2\text{H}_2\text{O}$.

Ses paramètres réticulaires sont $a = 7,38 \text{ \AA}$, $b = 20,13 \text{ \AA}$, $c = 7,22 \text{ \AA}$ et son groupe de symétrie $Pmnb$. Sa structure cristalline a été résolue à l'aide des mesures de diffraction des rayons X faites sur un diffractomètre automatique. Le facteur R obtenu après affinement sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope est de 0,038.

Abstract. — Parabutlerite is a basic hydrated iron sulphate, FeSO_4OH , $2\text{H}_2\text{O}$.

Its lattice parameters are $a = 7.38 \text{ \AA}$, $b = 20.13 \text{ \AA}$, $c = 7.22 \text{ \AA}$ and its symmetry group is $Pmnb$. The crystal structure was solved by three dimensional X-ray diffraction measurements made with an automatic diffractometer. The reliability factor after refinement using anisotropic temperature factors is 0.038.

INTRODUCTION.

La parabutlélite est un minéral naturel orthorhombique de formule chimique $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$, $2\text{H}_2\text{O}$. Il existe, à l'état naturel, une forme polymorphe, monoclinique, la butlélite.

Ces deux minéraux ont été étudiés du point de vue minéralogique par Bandy (1938). F. Cesbron a décrit leurs mailles cristallines :

Parabutlélite :

$a_p = 7,38 \text{ \AA}$, $b_p = 20,13 \text{ \AA}$, $c_p = 7,22 \text{ \AA}$;
groupe de symétrie : $Pmnb$ ou $P2_1nb$; $Z = 8$

Butlélite :

$a_b = 6,44 \text{ \AA}$, $b_b = 7,31 \text{ \AA}$, $c_b = 5,87 \text{ \AA} = 108^\circ 28'$
groupe de symétrie : $P2_1/m$ ou $P2_1$; $Z = 2$.

Les paramètres cristallins de ces deux formes polymorphes se correspondent pour les relations :

$$\begin{aligned} a_p &\simeq b_b \\ b_p &\simeq 2 \times (101)_b \\ c_p &\simeq 2 c_b \sin \beta \end{aligned}$$

De ces deux minéraux, on peut rapprocher le sulfate d'indium $\text{In}(\text{SO}_4)(\text{OH})$, $2\text{H}_2\text{O}$ dont la

structure a été déterminée et dont les paramètres cristallins sont les suivants (G. Johansson, 1961) :

$a = 6,06 \text{ \AA}$, $b = 7,89 \text{ \AA}$, $c = 12,66 \text{ \AA}$, $\beta = 107,5^\circ$
groupe de symétrie $P2_1/m$; $Z = 4$.

La structure de ce sulfate est composée de deux chaînes $\text{InSO}_4(\text{OH})$, $2\text{H}_2\text{O}$ parallèle à l'axe b , décalées l'une par rapport à l'autre de $1/2 c$ environ et liées entre elles par des liaisons hydrogène. Le paramètre c de la butlélite est la moitié de celui du sulfate d'indium. Ces deux composés sont sensiblement isomorphes. Nous n'avons pas pu nous procurer de cristaux de butlélite pour vérifier cette hypothèse et nous avons déterminé la structure cristalline de la parabutlélite.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été mesurées dans tout l'espace sur un diffractomètre automatique NONIUS avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène filtré. Les 844 réflexions indépendantes non nulles mesurées ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation

mais non de l'absorption car le coefficient d'absorption μ est faible ($3,2 \text{ cm}^{-1}$) et nous n'avons pas observé de variations d'intensité sur une réflexion (0 0 *l*) en tournant le cristal autour de la direction réciproque correspondante.

Nous avons essayé de lever l'indétermination du plan de symétrie vrai par le test de Howells, Phillips et Rogers, mais celui-ci a montré que l'on était en présence d'une structure hypercentrée.

Dans l'hypothèse, en première approximation, du groupe centrosymétrique $Pmnb$, les atomes de soufre et de fer ont été localisés, à une translation $a/4$ près, par interprétation du diagramme de Patterson. Un pic distant de 2 \AA de l'origine et de même intensité que le pic Fe-S correspond à deux pics Fe-O superposés, les atomes d'oxygène étant liés au fer. L'ambiguïté sur la translation $a/4$ revenait aux deux possibilités suivantes :

Le fer était en position générale $x = 0, y \simeq 0,125, z_{Fe}$, et deux atomes de soufre indépendants étaient dans le plan de symétrie, $x = \pm 1/4, y = 0,125, z_s = z_{Fe} \pm z$ ou bien le soufre était en position générale $x \simeq 0$ et c'est le fer qui se trouvait dans le plan de symétrie. Un affinement par essais et retouches avec le fer, le soufre et deux atomes d'oxygène, successivement dans les deux cas a montré que la première hypothèse était la meilleure.

Deux autres atomes d'oxygène ont été placés de façon à assurer les liaisons entre les atomes de soufre et de fer. Leur symétrie par rapport au plan de symétrie vrai était le second atome d'oxygène des tétraèdres SO_4 . Les positions approximatives des deux autres atomes d'oxygène de ces tétraèdres placés obligatoire-

ment dans le plan de symétrie, étaient alors facilement calculables.

Il restait alors à compléter l'entourage du fer. On avait déjà trouvé quatre atomes d'oxygène voisins, sensiblement coplanaires, deux trouvés sur le diagramme de Patterson et deux venant des ions sulfates. Il suffisait alors de compléter l'octaèdre en plaçant deux atomes d'oxygène dans le plan m .

Par affinement sur les positions atomiques sur les trois projections xyo, xoz et oyz , par essais et retouches, le facteur de reliabilité a été abaissé à 0,20. Ce résultat a été repris pour un affinement tridimensionnel par la méthode des moindres carrés, sur le programme de Busing et Lévy, qui a donné un facteur $R = 0,090$, les facteurs d'agitation thermique étant supposés isotropes.

Pour vérifier la centrosymétrie, ce résultat a été repris pour un affinement dans le groupe $P2_1nb$ d'abord par essais et retouches puis par la méthode des moindres carrés. Bien que le nombre de variables soit alors passé de 45 à 72, le facteur R s'est stabilisé à 0,085. Les positions des atomes s'étaient alors écartées d'une distance de l'ordre de grandeur de celui de l'écart type sur les coordonnées atomiques des positions correspondant à la structure centrosymétrique. Nous en avons donc conclu que le groupe de symétrie de la parabutlélite était $Pmnb$.

En affinant la structure avec les facteurs d'agitation thermique, anisotrope, nous avons obtenu un facteur R égal à 0,038.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés respectivement dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.
Coordonnées atomiques.

	x	$10^4 \sigma(x)$	y	$10^4 \sigma(y)$	z	$10^4 \sigma(z)$
Fer.....	— 0,0001	3	0,1247	0,7	0,7885	1,6
S ₁	0,25		0,1226	2	0,4236	4
S ₂	0,75		0,1269	2	0,1587	4
O ₁	0,0877	9	0,1383	4	0,5344	8
O ₂	— 0,0884	10	0,1142	5	0,0479	9
H ₂ O (1)....	0,0105	17	0,0226	4	0,7671	12
H ₂ O (2)....	— 0,0134	14	0,2265	4	0,8209	13
O ₃	0,25		0,1644	7	0,2617	13
O ₄	0,25		0,0517	7	0,3833	20
O ₅	0,75		0,0824	7	0,3160	16
O ₆	0,75		0,1970	6	0,2090	25
OH (1).....	0,25		0,1254	7	0,8814	13
OH (2).....	0,75		0,1231	5	0,6957	12

TABLEAU II.

Coefficients d'agitation thermique anisotrope.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fer.....	0,0025	0,0011	0,0050	0,0001	0,0004	0,0001
S ₁	0,0004	0,0009	0,0039	0	0	0,0006
S ₂	0,0041	0,0006	0,0046	0	0	0,0002
O ₁	0,0039	0,0026	0,0082	0,0001	0,0003	0,0011
O ₂	0,0045	0,0051	0,0062	0,0015	0,0018	0,0018
(H ₂ O) ₁	0,0281	0,0009	0,0288	0,0062	0,0062	0,0016
(H ₂ O) ₂	0,0183	0,0012	0,0338	0,0013	0,0012	0,0029
O ₃	0,0078	0,0042	0,0071	0	0	0,0036
O ₄	0,0489	0,0019	0,0265	0	0	0,0041
O ₅	0,0073	0,0030	0,0148	0	0	0,0042
O ₆	0,0431	0,0012	0,0472	0	0	0,0059
OH (1).....	0,0035	0,0046	0,0067	0	0	0,0006
OH (2).....	0,0034	0,0019	0,0052	0	0	0,0003

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

Les atomes de fer sont entourés par six atomes d'oxygène formant un octaèdre et appartenant respectivement à deux molécules d'eau, à

deux groupements hydroxyles et à deux ions sulfates. Les molécules d'eau et les ions hydroxyles sont nettement distingués par le nombre d'atomes d'oxygène voisins ne faisant pas partie du même octaèdre : on en trouve deux pour

TABLEAU III.

Distances interatomiques.

Fe-O ₁	1,97 ± 0,015 Å	S ₁ -O ₁	1,48 ± 0,015 Å
Fe-O ₂	2,00	S ₁ -O ₃	1,43
Fe-H ₂ O (1).....	2,06	S ₁ -O ₄	1,46
Fe-H ₂ O (2).....	2,06	S ₂ -O ₂	1,46
Fe-OH (1).....	1,96	S ₂ -O ₅	1,45
Fe-OH (2).....	1,96	S ₂ -O ₆	1,46

DISTANCES OXYGÈNE-OXYGÈNE.

Dans les tétraèdres SO₄.

(1) O ₁ -O ₃	2,36 ± 0,02 Å
O ₁ -O ₄	2,39
O ₃ -O ₄	2,42
O ₁ -O ₁	2,40
(2) O ₂ -O ₅	2,36
O ₂ -O ₆	2,36
O ₅ -O ₆	2,43
O ₂ -O ₂	2,38

Dans l'octaèdre FeO₂(OH)₂(H₂O)₂.

O ₁ -H ₂ O (1).....	2,93 ± 0,02 Å	O ₂ -H ₂ O (1).....	2,84 ± 0,02 Å
O ₁ -H ₂ O (2).....	2,82	O ₂ -H ₂ O (2).....	2,85
O ₁ -OH (1).....	2,79	O ₂ -OH (1).....	2,78
O ₁ -OH (2).....	2,77	O ₂ -OH (2).....	2,81
H ₂ O (1)-OH (1)....	2,84	H ₂ O (2)-OH (1)....	2,85
H ₂ O (1)-OH (2)....	2,84	H ₂ O (2)-OH (2)....	2,86

Entre polyèdres voisins.

H ₂ O (1)-O ₄	2,66 ± 0,02 Å
H ₂ O (1)-O ₅	2,82
H ₂ O (2)-O ₃	2,84
H ₂ O (2)-O ₆	2,61
OH (1)-O ₃	2,86
OH (2)-O ₅	2,86

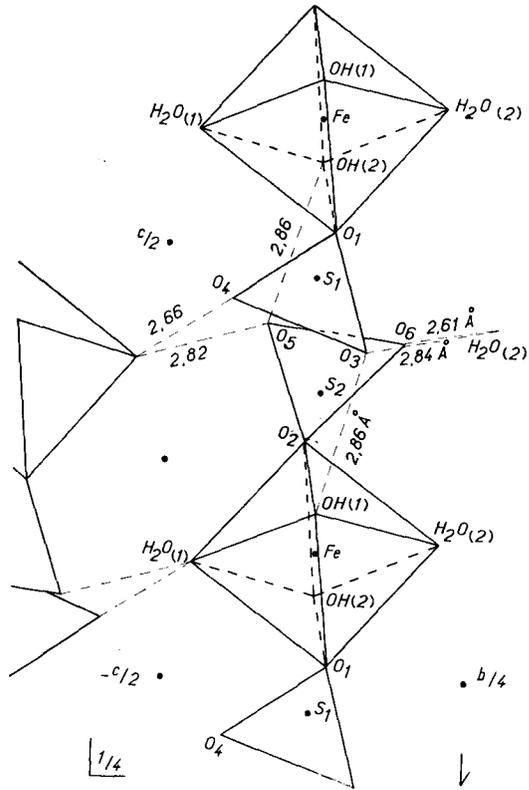


FIG. 1. — Projection de la structure sur le plan (100).

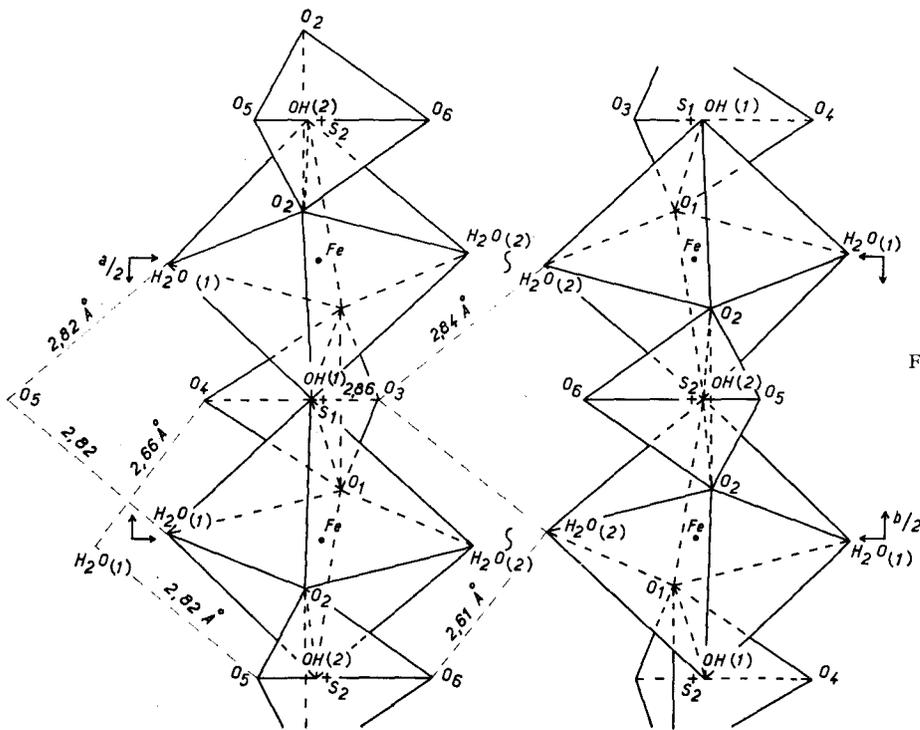


FIG. 2. — Projection de la structure sur le plan (001).

chacune des deux molécules d'eau et un pour chaque hydroxyle. Les distances interatomiques sont données dans le tableau III.

Les distances Fe-O sont comprises entre 1,96 et 2,06 Å, les oxygènes appartenant aux molécules d'eau étant légèrement plus éloignées du cation que les autres atomes. L'octaèdre est peu déformé.

Les distances S-O sont comprises entre 1,43 et 1,48 Å. Dans le premier tétraèdre, la longueur de la liaison S-O avec l'atome d'oxygène lié au fer est notablement supérieure à celle des autres liaisons. Mais cela n'est plus vrai dans le second tétraèdre.

Les octaèdres $\text{FeO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ forment des chaînes infinies parallèles à l'axe d'allongement « a » du cristal. Les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles sont partagés par deux

octaèdres consécutifs qui sont aussi liés entre eux par les tétraèdres formés par les ions sulfates.

Les éléments de symétrie de la maille génèrent quatre chaînes parallèles par section de maille cristalline, qui sont liées entre elles par des liaisons hydrogène. Celles dues aux ions hydroxyles assurent des liaisons parallèles au paramètre *c* et celles dues aux molécules d'eau parallèles au paramètre *b*. Dans ces deux directions, elles sont en nombre identique. Les faces principales du cristal sont des faces (0 1 1), ce qui indique que ces deux types de liaisons H sont de même force.

La structure de la parabutlérite est proche de celle du sulfate $\text{InSO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La structure des chaînes est identique. Seules changent les positions relatives des chaînes et donc les liaisons H entre elles.

Manuscrit reçu le 26 janvier 1970.

BIBLIOGRAPHIE

BANDY (1938). — *Amer. Mineralogist*, 23, 670.
 BUSING, W. R., LÉVY, M. (1959). — O. R. N. L.,
 Central Files Memorandum, 59, 4, 37.
 CESBRON, F. (1964). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 87, 125.

HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C., ROGERS, D.
 (1950). — *Acta crystallogr., Danem.*, 3,
 210.
 JOHANSSON, G. (1961). — *Acta chem. scand. Danem.*,
 15, 1437.