

N° 654. — Remarques sur la structure commune de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

par Jean COING-BOYAT.

(LEPM du CNRS, Cedex n° 166, 38-Grenoble.)

(Manuscrit reçu le 4.3.71.)

La structure de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que BRÉGEAULT, HERPIN *et al.* (Bull. Soc. chim., 1970, p. 4243) ont affinée est semblable à celle que COING-BOYAT et BASSI ont déterminée pour $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C.R. Acad. Sci., 1963, **256**, 1482). La différence apparente provient d'un choix différent de la maille. Celle de BRÉGEAULT *et al.* étant notée $a b c$, celle retenue par COING-BOYAT s'en déduit par les transformations :

$$\vec{a}' = -\vec{a}; \quad \vec{b}' = -\vec{b}; \quad \vec{c}' = \vec{c} + \vec{a}$$

et par a translation de l'origine de $-\frac{1}{4}$ selon $\vec{a}'$ et de $+\frac{1}{4}$ selon $\vec{b}'$. Les transformations pour les positions des atomes sont :

$$X' = Z - X + \frac{1}{4}; \quad Y' = -Y - \frac{1}{4}; \quad Z' = Z.$$

Une conséquence est que les cations Mg^{++} , qui sont en position $4b$ du groupe $\text{C}2/c$ chez BRÉGEAULT *et al.*, sont en position $4c$ pour COING-BOYAT.

Dans un article récent sur l'affinement de la structure de la kieserite, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, M. BRÉGEAULT, M^{me} HERPIN *et al.* (1) rappellent que les paramètres de réseau de la kieserite ont été déterminés par WEINERT (2), que sa structure a été établie par LEONHARDT et WEISS (3) et que ce composé est considéré par plusieurs auteurs (4, 5, 6) comme isotype des autres sulfates monohydratés de la série. Ils mentionnent aussi que j'ai déterminé la structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) et que, partant du modèle obtenu, j'ai affiné les structures des sulfates monohydratés $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ et Zn) (8), mais ils affirment que ma représentation du modèle structural de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est très différente de celle fournie par LEONHARDT et WEISS pour $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cependant, WYCKOFF (9) estime que $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ doit avoir la structure de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que j'ai proposée (7).

Ayant entrepris d'affiner la structure de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en travaillant sur un monocristal (240 réflexions), BRÉGEAULT *et al.* (1) ont, dans une première étape, adopté mon modèle de structure, mais, ayant obtenu un facteur de confiance R de 0,51, ils ont rejeté ce modèle. Par contre, ayant ensuite adopté les valeurs de LEONHARDT et WEISS, ils ont fini par obtenir un facteur R de 0,057.

Je me propose de démontrer qu'en réalité leur structure est analogue à celle que j'ai déterminée pour $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La différence apparente provient de ce qu'ils n'ont pas employé la même maille que moi, donc pas la même représentation de la structure.

Ils ont utilisé la maille et la représentation de LEONHARDT et WEISS dans laquelle les ions Mg^{++} sont en position $4b$ ($0, \frac{1}{2}, 0$) du groupe $\text{C}2/c$. Bien qu'ils citent

ma thèse (10), ils n'ont pas vu que, dans celle-ci, j'ai montré que la représentation que j'ai retenue (fondée sur 56 réflexions), identique à la représentation dite F2 de WEINERT (11), se déduit de celle de LEONHARDT et WEISS par les transformations suivantes :

— pour les vecteurs de maille :

$$\vec{a}' = -\vec{a}; \quad \vec{b}' = -\vec{b}; \quad \vec{c}' = \vec{c} + \vec{a},$$

avec un déplacement de l'origine de $-\frac{1}{4}$ suivant le

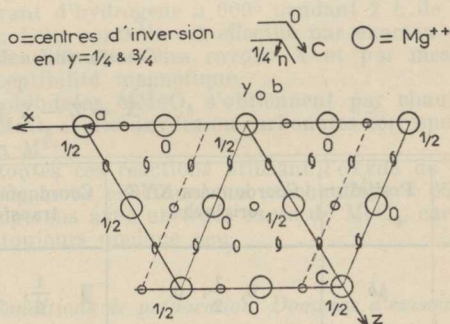
nouvel axe x' , et de $+\frac{1}{4}$ suivant le nouvel axe y' .

— pour les positions des atomes :

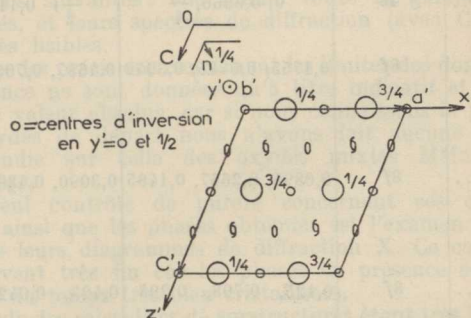
$$X' = Z - X + \frac{1}{4}; \quad Y' = -Y - \frac{1}{4}; \quad Z' = Z.$$

La figure montre cette transformation.

Mailles de $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, positions des cations Mg^{++} et symétries du groupe $\text{C}2/c$.



I. — Représentation de LEONHARDT et WEISS (avec les Mg^{++} en position $4b$).



II. — Représentation de WEINERT et de COING-BOYAT (l'origine est déplacée de $\frac{1}{4}$ suivant le nouvel axe y' ; les cations Mg^{++} se retrouvent en position $4c$).

Remarquer que le groupe $C_{2h}^{6,2h} - C_2/c$ comprend, non seulement un plan de glissement c , mais aussi un plan de glissement n ; dans la transformation, c devient n' et n devient c' .

Les relations vectorielles se traduisent par :

$$c'^2 = a^2 + c^2 + 2ac \cos \beta \quad \text{et} \quad \sin \beta' = \sin \beta \times \frac{c}{c'}.$$

Partant des valeurs de BRÉGEAULT *et al.* (1) :

$$a = 6,89_1 \text{ \AA}; \quad b = 7,62_4 \text{ \AA}; \quad c = 7,64_5 \text{ \AA}; \quad \beta = 117^\circ 41',$$

TABLEAU I

Points équivalents du groupe d'espace C_2/c , monoclinique (axe b).

Positions	Symétrie	Points équivalents
Générales 8f	1	$\pm (x, y, z; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z;$ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z).$
4e	2	$\pm (0, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}).$
4c	$\bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2};$ $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}.$
4b	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$

on obtient :

$$a' = 6,89_1; \quad b' = 7,62_4; \quad c' = 7,54_9 \text{ \AA}; \quad \beta' = 116^\circ 15'.$$

On voit que c' et β' sont plus petits que dans la représentation de départ. La représentation primée est donc en plus étroite conformité que celle des auteurs (1) avec les conventions internationales de description des mailles monocliniques. C'est pourquoi WEINERT (11) l'avait finalement retenue, suivi également par DANA (12), et par nous-mêmes.

Je rappelle, dans le tableau I, l'expression des positions utilisées dans le groupe d'espace C_2/c .

Les transformations des positions des atomes sont indiquées dans le tableau II. On voit que, dans la nouvelle représentation, les paramètres des atomes de $MgSO_4 \cdot H_2O$ ont des valeurs très proches de celles que nous avons obtenues pour $CoSO_4 \cdot H_2O$ (10). Les deux composés ont donc bien le même type de structure.

Le mauvais résultat que BRÉGEAULT *et al.* ont obtenu avec mon modèle vient de ce qu'ils ont appliqué à leur représentation les valeurs de paramètres relatives à une autre représentation.

C'est ainsi qu'ils ont appliqué mes valeurs à des facteurs de structure relatifs à des réflexions d'indices suivants (classées par ordre de d décroissants) :

$\bar{1}11, 110, 112, 002, 111, 021, 200, \bar{2}21, 022, \bar{2}22, \bar{1}13, 220, 112, \bar{1}31, 130, \bar{3}12, \bar{3}11, \dots$
alors qu'ils auraient dû les appliquer aux réflexions d'indices :

$110, \bar{1}11, 111, \bar{1}12, 002, 021, \bar{2}02, \bar{2}21, 022, 220, 112, \bar{2}22, \bar{1}13, 130, \bar{1}31, \bar{3}11, \bar{3}12, \dots$
respectivement.

Par ailleurs, la description que BRÉGEAULT *et al.* font de la structure de $MgSO_4 \cdot H_2O$ est très analogue à celle que j'ai faite (7, 8, 10) de celle de $CoSO_4 \cdot H_2O$; la seule différence est que, pour moi, les chaînes d'octaèdres CoO_6 « en dents de scie » courent dans la direction $[101]$,

TABLEAU II

Transformation des positions des atomes de $MgSO_4 \cdot H_2O$.

$$X' = Z - X + \frac{1}{4}; \quad Y' = -Y - \frac{1}{4}; \quad Z' = Z.$$

Atomes	Position	Coordonnées XYZ originales	Coordonnées X'Y'Z' transformées	Expression générale	Position Paramètres	$CoSO_4 \cdot H_2O$ Paramètres
Mg	4b	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	4c (sans)	(Co^{++} en 4c)
S	4e	$0, 0,1548, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0,5952, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y', \frac{1}{4}$	4e $y' = 0,0952$	$y = 0,094$
O_{H_2O}	4e	$0, 0,6366, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0,1134, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y', \frac{1}{4}$	4e $y' = 0,6134$	$y = 0,613$
O_1	8f	0,1755, 0,0445, 0,3942	0,4687, 0,7055, 0,3942	$\frac{1}{2} - x', \frac{1}{2} + y',$ $\frac{1}{2} - z'$	$8f \begin{cases} x' = 0,0313 \\ y' = 0,2055 \\ z' = 0,1058 \end{cases}$	$x = 0,024$ $y = 0,206$ $z = 0,105$
O_2	8f	0,0895, 0,2667, 0,1485	0,3090, 0,4833, 0,1485	$\frac{1}{2} - x', \frac{1}{2} + y',$ $\frac{1}{2} - z'$	$8f \begin{cases} x' = 0,1910 \\ y' = -0,0167 \\ z' = 0,3515 \end{cases}$	$x = 0,191$ $y = -0,017$ $z = 0,348$
H	8f	0,125, 0,708, 0,298	0,423, 0,042, 0,298	$\frac{1}{2} - x', \frac{1}{2} + y',$ $\frac{1}{2} - z'$	$8f \begin{cases} x' = 0,077 \\ y' = 0,542 \\ z' = 0,202 \end{cases}$	$x = 0,085$ $y = 0,539$ $z = 0,206$

alors que, pour eux, les chaînes MgO_6 sont suivant [001], ce qui est tout à fait normal puisque, dans la transformation indiquée, [101] devient [001].

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J.-M. BREGEAULT, P. HERPIN, J.-M. MANOLI et G. PANNETIER, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 4243.
- (2) G. WEINERT, *Naturwissenschaften*, 1938, **26**, 410.
- (3) J. LEONHARDT et R. WEISS, *Naturwissenschaften*, 1957, **44**, 338.
- (4) F. HAMMEL, *Ann. Chim.*, 1939, **11**, 247.
- (5) C. W. F. T. PISTORIUS, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1960, **307**, 226; *Bull. Soc. chim. belges*, 1960, **69**, 570; *Z. Kristallogr.*, 1961, **115**, 303; *Acta Crystallogr.*, 1961, **14**, 534.
- (6) H. R. OSWALD, *Helv. chim. Acta*, 1965, **48**, 590.
- (7) J. COING-BOYAT et G. BASSI, *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 1482.
- (8) Y. LE FUR, J. COING-BOYAT et G. BASSI, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, **262C**, 632.
- (9) R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, 2^e édition, John Wiley and Sons, London, 1966, Vol. 3, p. 554.
- (10) J. COING-BOYAT, *Thèse, Grenoble*, 1966.
- (11) G. WEINERT, *Neues Jb. Mineral., Geol.*, 1939, **A75**, 297.
- (12) DANA'S, *System of Mineralogy*, 7^e édition, J. Wiley and Sons, New York, 1963, Vol. 2, p. 477.

N° 655. — Préparation de nouvelles phases $\text{MLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, $\text{MLn}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ de structure dérivée du type fluorine,

par Jean-Pierre FAURIE.

(Service de chimie minérale, Complexe scientifique des Cèzeaux, B.P. 45. 63-Aubière.)

(Manuscrit reçu le 10.5.71.)

Une nouvelle série de phases ayant une structure dérivée de la fluorine, a été obtenue au cours de l'étude des systèmes Ln_2MoO_6 — MMoO_4 .

Les températures de chauffe ainsi que les rapports $\text{Ln}_2\text{MoO}_6/\text{MMoO}_4$ conduisant à l'obtention de phases pures varient avec la nature de l'ion M^{2+} .

La substitution du molybdène par le tungstène est possible à condition toutefois que le composé MRO_4 soit du type scheelite et que Ln_2RO_6 soit du type La_2MoO_6 ou $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$; conditions qui s'appliquent aux composés du molybdène.

Le remplacement de la phase scheelite MMoO_4 par un mélange équimolaire MoO_3 — $\text{M}'\text{F}$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) permet de préparer des phases oxyfluorées du même type.

Introduction.

L'étude des systèmes LnMoO_6 — MMoO_4 (1) nous a permis de mettre en évidence la formation d'une nouvelle série de composés. Ces phases s'obtiennent pour des rapports entre composants pouvant varier entre 2/1 et 3/1 suivant la nature de M^{2+} et possèdent une structure dérivée du type fluorine.

Nous avons publié par ailleurs (2) un travail relatif à l'étude par magnétochimie, luminescence cristalline, spectroscopie infrarouge et radiocristallographie de certaines de ces phases. Les résultats obtenus nous ont permis de proposer pour le composé $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ le groupe spatial $\text{Pn}3\text{n}$ ainsi qu'un modèle structural.

Nous n'avions pas jusqu'à présent publié la série complète des phases élaborées, ni décrit leurs conditions diverses d'obtention; ce que nous nous proposons de faire dans le présent mémoire.

Dans la suite de notre exposé, les phases seront appelées phases « fluorines »; étant bien entendu qu'elles ne cristallisent pas dans le groupe spatial $\text{Fm}3\text{m}$.

I. — Préparation.

Les phases « fluorines » peuvent être obtenues à partir des trois oxydes constituants MO — MoO_3 — Ln_2O_3 en proportions convenables, mais leur pureté est bien supérieure si on les prépare par réaction entre les molybdates de terres rares Ln_2MoO_6 et les molybdates MMoO_4 .

A) Produits de départ.

Les molybdates de lanthanides Ln_2MoO_6 sont préparés à partir d'un mélange des oxydes MoO_3 et Ln_2O_3 en pro-

portion 1/1 chauffé de 650 à 1 000° pendant trois jours.

Les oxydes Pr_2O_3 et Th_2O_3 sont obtenus par réduction sous courant d'hydrogène à 900° pendant 2 h de Pr_6O_{11} et Th_4O_7 . Leur contrôle est effectué par examen de leur spectre de diffraction des rayons X et par mesure de leur susceptibilité magnétique.

Les molybdates MMoO_4 s'obtiennent par chauffage à 900° de MoO_3 et des oxydes ou carbonates correspondants au cation M^{2+} .

Pour toutes ces réactions utilisant l'oxyde de molybdène MoO_3 , nous effectuons un préchauffage à 650-700°, et nous opérons avec un léger excès de MoO_3 , car il s'en sublime toujours quelque peu.

B) Conditions de préparation. Domaine d'existence.

Les principaux essais concernant l'étude des domaines d'existence ont eu lieu avec les composés du lanthane car c'est la seule terre rare permettant de réunir les conditions suivantes: elle donne toute la gamme des composés, et leurs spectres de diffraction (avec $\text{CuK}\alpha_1$) sont très lisibles.

Toutes les précisions concernant les limites des domaines d'existence ne sont données qu'à titre indicatif et n'ont pas une valeur absolue, car si nous connaissons la pureté des oxydes de départ nous n'avons fait aucune étude approfondie sur celle des oxydes mixtes MMoO_4 et Ln_2MoO_6 .

Le seul contrôle de pureté concernant ces oxydes mixtes ainsi que les phases obtenues est l'examen rigoureux de leurs diagrammes de diffraction X. Ce contrôle est souvent très fin car les phases en présence sont la plupart du temps très bien cristallisées.

L'étude des raies dites de surstructures étant très importante, nous nous sommes toujours placés dans les conditions énoncées ci-après afin de travailler sur des phases données comme pures par la diffraction de rayons X.