

## Determination et Etude de la Structure Cristalline de la Rodalquilarite, Chlorotellurite Acide de Fer

PAR Y. DUSAUSOY ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences de Nancy,  
94, avenue du Maréchal de Lattre de Tassigny, 54 Nancy, France

(Reçu le 16 septembre 1968)

The chemical and thermogravimetric analyses and electron microprobe analysis of the rare iron mineral rodalquilarite led to the composition:  $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3/(\text{TeO}_3\text{H})_3/\text{Cl}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Determination of the crystal structure shows that the chemical composition is in fact  $\text{H}_3\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_4\text{Cl}$ . The structure has been determined and refined with the use of three-dimensional  $F_o$  and  $(F_o - F_c)$  Fourier and least-squares methods. The space group is  $P\bar{1}$ . The structure is built from chains of octahedra of oxygen atoms around each iron atom, joined by trigonal pyramids  $\text{TeO}_3$ , making dense planes. Within these, the cohesion is achieved by weak bonds  $\text{Te}-\text{Cl}-\text{Te}$  and by hydrogen bonds.

### Introduction

La rodalquilarite, chlorotellurite acide de fer, est un nouveau minéral découvert par Sierra Lopez (1965)

lors d'une étude générale du gisement aurifère de Rodalquilar dans la province d'Almería en Espagne. Les cristaux se trouvent dans la zone d'oxydation du gisement, associés à de la jarosite, de l'emmonsite et plus rarement de l'or natif. Les analyses microchimiques et celles réalisées à la microsonde électronique ont permis de bien définir les teneurs en tellure et en fer et la valence de ces éléments (4 et 3), mais les rapports concernant le chlore et l'eau déterminés par voies chimiques et analyses thermopondérales ont été plus délicats à établir (Sierra Lopez, Leal, Laurent, Pierrot, Protas & Dusauso, 1968). La détermination de la structure a permis de préciser la composition de cette nouvelle espèce minérale et a conduit à la formule  $\text{H}_3\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_4\text{Cl}$ .

### Enregistrement des données

La rodalquilarite cristallise dans la classe holoèdre du système triclinique. La détermination des paramètres et l'enregistrement du réseau réciproque ont été faits sur chambre de précession munie d'un dispositif intégrateur avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Le cristal, une fine lamelle de clivage de quelques centièmes de mm d'épaisseur, a été placé en premier réglage de manière que son plan de clivage soit parallèle au plan du film. Nous avons alors cherché une rangée directe faisant un angle proche de  $90^\circ$  avec ce plan. Celle-ci désignée par  $c'$  a été choisie comme étant celle restant constamment perpendiculaire au plan du film dans le mouvement de précession ( $\mu = 30^\circ$ ). Un changement de repère donnant la maille la plus compacte possible conduit aux caractéristiques suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 8,89 \text{ \AA}, & b &= 5,08 \text{ \AA}, & c &= 6,63 \text{ \AA}, \\ \alpha &= 103^\circ 10', & \beta &= 107^\circ 05', & \gamma &= 77^\circ 52', \\ V &= 275,9 \text{ \AA}^3; & Z &= 1. \end{aligned}$$

La densité théorique calculée à partir de la formule proposée ci-dessus est de 5,14 en bon accord avec la densité mesurée de  $5,10 \pm 0,05$ .

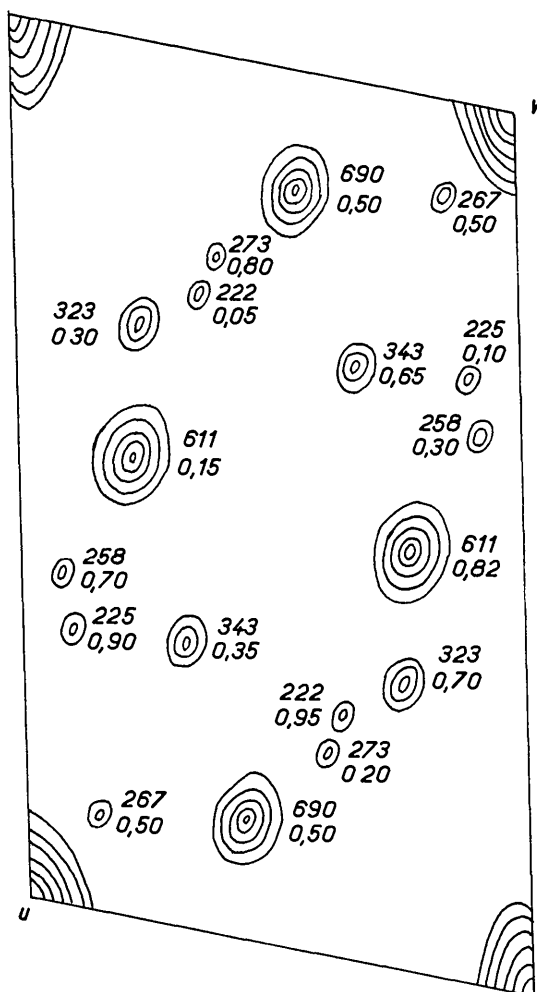


Fig.1. Projection de la fonction de Patterson sur le plan  $u0v$ .

Nous avons enregistré douze strates du réseau réciproque de  $h'k'0$  à  $h'k'11$  sur lesquelles nous avons mesuré 630 taches de diffraction. Leurs intensités ont été mesurées en moyenne sur trois ou quatre films, par méthode optique, en les comparant à une échelle étalon. Elles ont été ensuite mises à une échelle relative puis corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée du fait de la très faible épaisseur de la lamelle de clivage. Une strate d'indices ( $h'0l'$ ) a permis de déterminer approximativement les valeurs des coefficients de normalisation entre strates.

### Détermination de la structure

Les coordonnées des atomes de tellure ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson. Pour cela nous avons effectué des sections normales à l'axe  $c$  en utilisant un programme de calcul de séries de Fourier  $P(uv)$  à deux dimensions dont la sommation est effectuée de  $-h$  à  $+h$  et de zéro à  $k$ . La maille ne contenant que deux atomes de tellure, l'interprétation des pics lourds de la fonction de Patterson a pu être faite par comparaison avec un diagramme de Patterson théorique (Rérat & Rérat, 1961) et a permis de placer les deux atomes de tellure dans la maille. Ces résultats ont été confirmés en déconvoluant  $P(uvw)$  par une fonction chercheuse de motif, la fonction minimum (Buerger, 1959). Celle-ci a permis de localiser approximativement les atomes de fer et de chlore (Fig. 1). Toutefois la contribution des atomes de tellure représentant 70% de la contribution électronique totale de tous les atomes, nous avons pris les positions de ces atomes comme valeurs de départ d'un calcul d'affinement portant sur les 630 réflexions de l'espace réciproque. Le facteur résiduel s'est alors abaissé à 0,29. Des sections de densité électronique ont alors été calculées parallèlement à  $x0y$  et leur examen a permis de localiser les atomes de fer, chlore et oxygène. L'affinement des positions atomiques par une méthode de moindres carrés avec approximation diagonale et facteur d'agitation thermique isotrope et individuel, conduit à un facteur résiduel  $R=0,092$ . Des sections de la densité électronique 'différence' ont montré qu'aucun pic ne subsiste. La structure met en évidence un motif de dix atomes indépendants, six atomes d'oxygène, deux atomes de tellure et un atome de fer en positions

générales, l'atome de chlore se trouvant sur un centre de symétrie (Fig. 2).

Les déviations standards sur les positions atomiques ont été calculées à l'aide de la formule de Cruickshank (1961) en prenant pour valeur de la déviation standard du facteur de structure le carré de la différence entre le facteur de structure observé mis à l'échelle absolue et le facteur de structure calculé  $(KF_o - F_c)^2$ . L'examen de ces valeurs (Tableau 1) montre que la déviation standard suivant  $x$  est toujours supérieure à celle suivant  $y$ , elle-même supérieure à celle suivant  $z$ . Cette différence provient du fait que l'enregistrement du réseau réciproque s'est effectué dans un secteur sphérique très aplati dont la hauteur est sensiblement parallèle à la direction  $a$ .

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans le Tableau 2.

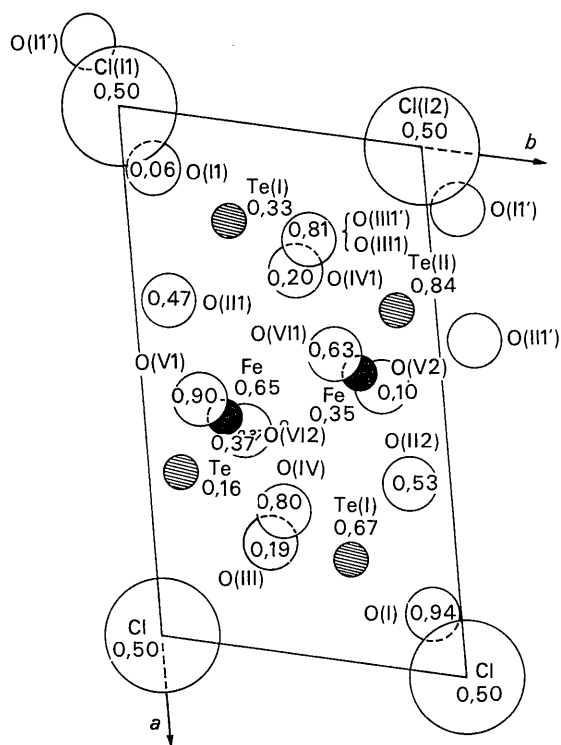


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan  $x0y$ .

Tableau 1. Positions des dix atomes indépendants, facteurs d'agitation thermique et déviations standards

	$x$	$10^4 \sigma(x)$	$y$	$10^4 \sigma(y)$	$z$	$10^4 \sigma(z)$	$B (\text{Å}^2)$	$\sigma(B)$
Te(1)	0,1698	7,1	0,3385	3,9	0,3342	2,7	1,204	0,030
Te(2)	0,3129	6,3	0,8802	3,9	0,8409	2,7	1,116	0,032
Fe	0,4424	17,8	0,7227	10,6	0,3548	7,3	1,028	0,072
O(1)	0,1176	106,3	0,0941	64,5	0,0683	41,0	1,780	0,462
O(2)	0,3476	82,8	0,1143	52,2	0,4667	36,9	1,352	0,420
O(3)	0,1968	103,9	0,5986	65,4	0,8145	41,4	0,972	0,320
O(4)	0,2607	112,3	0,5458	64,3	0,2061	47,5	1,600	0,448
O(5)	0,5271	104,4	0,1937	61,5	0,9059	41,9	1,524	0,420
O(6)	0,4110	105,6	0,6526	63,5	0,6352	46,3	1,288	0,412
Cl	0,0000		0,0000		0,5000		1,812	0,220

Tableau 2. Les facteurs de structure observés et calculés

Table with 16 columns: h, k, l, Fc, Fo, h, k, l, Fc, Fo, h, k, l, Fc, Fo, h, k, l, Fc, Fo. It contains numerical data for various factors and their observed and calculated values.

### Description et interprétation de la structure

La structure de la rodalquilarite est constituée de chaînes d'octaédres d'oxygène entourant le fer, allongées suivant l'axe *b* et reliées très fortement entre elles dans la direction *c* par des pyramides triangulaires ( $\text{TeO}_3$ )<sup>2-</sup>. Cet édifice, chaînes et pyramides, constitue des plans denses parallèles à *bc* reliés entre eux dans la direction *a* par deux types de liaisons faibles: Te-Cl et liaison hydrogène.

#### Coordination de l'atome de fer

Il existe un seul type d'atome de fer dans la maille, en position générale. Il est entouré par un octaèdre d'oxygène peu déformé dans lequel les distances Fe-O sont comprises entre 1,91 et 2,11 Å, les distances O-O entre 2,67 et 3,13 Å (Tableau 3) et les angles O-Fe-O entre 81 et 104° (Tableau 4). L'atome de fer se trouve sensiblement au centre de l'octaèdre. Les distances Fe-O sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons ioniques et sont en bon accord avec celles trouvées dans d'autres structures où le fer est trivalent (Ewing, 1935).

Tableau 3. Distances interatomiques de l'octaèdre Fe-O

	<i>d</i> (Å)	$\sigma$ (Å)
Fe-O(IV 1)	1,913	0,082
Fe-O(VI 1)	2,076	0,053
Fe-O(V 2)	1,975	0,051
Fe-O(V 1')	2,053	0,033
Fe-O(VI 2)	2,073	0,048
Fe-O(II 2)	2,118	0,062
O(IV 1)-O(VI 1)	2,746	0,048
O(IV 1)-O(V 2)	2,860	0,119
O(IV 1)-O(II 1')	3,130	0,050
O(IV 1)-O(VI 2)	2,842	0,116
O(VI 2)-O(VI 1)	2,736	0,092
O(VI 2)-O(V 2)	3,086	0,045
O(VI 2)-O(II 2)	2,817	0,052
O(II 2)-O(VI 1)	2,961	0,109
O(II 2)-O(V 2)	2,863	0,045
O(II 2)-O(II 1')	2,670	0,092
O(II 1')-O(VI 1)	2,708	0,045
O(II 1')-O(V 2)	2,988	0,068

Tableau 4. Angles valentiels O-Fe-O de l'octaèdre

O(VI 1)-Fe-O(IV 1)	86° 54'
O(VI 1)-Fe-O(II 1')	82 0
O(VI 1)-Fe-O(II 2)	89 48
O(VI 1)-Fe-O(VI 2)	82 30
O(V 2)-Fe-O(VI 1)	94 42
O(V 2)-Fe-O(II 1')	95 45
O(V 2)-Fe-O(II 2)	88 42
O(V 2)-Fe-O(VI 2)	99 20
O(IV 1)-Fe-O(II 1')	104 10
O(IV 1)-Fe-O(VI 2)	90 53
O(II 1')-Fe-O(II 2)	79 36
O(II 2)-Fe-O(VI 2)	84 24'
O(IV 1)-Fe-O(II 2)	174 36
O(VI 2)-Fe-O(II 1')	157 42'
O(VI 1)-Fe-O(V 2)	177 30'

Chaque octaèdre est lié à deux octaèdres du même type, par mise en commun avec l'un d'une arête du type O(III 1')-O(II 2) et avec l'autre O(VI 1)-O(VI 2) faisant entre elles un angle de 45°. A chaque nouvelle maille, la chaîne se décale d'une demi diagonale de l'octaèdre et s'allonge ainsi parallèlement à l'axe *b*. Suivant l'axe *c* ces chaînes sont très resserrées et s'interpénètrent formant ainsi des plans denses (Fig. 3). Par contre la distance entre ces chaînes dans la direction *a* est très grande, les deux oxygènes les plus proches (Fig. 4) sont distants de 4,20 Å. Entre les plans denses parallèles au plan *bc*, il existe donc un large espace où se placent les gros ions chlore.

#### Coordination des atomes de tellure

Les tellures occupent deux positions indépendantes et générales. Chaque tellure est entouré par trois oxygènes formant une pyramide triangulaire aplatie (Fig. 5). Il existe deux types de pyramides ayant pour sommet Te(I) ou Te(II) dans lesquelles deux oxygènes appartiennent aux chaînes d'octaèdres, le troisième n'en faisant pas partie.

Les oxygènes qui forment avec le tellure la pyramide [Te(I)O<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> sont O(II 1), O(II 1'), O(IV 1'). Les distances Te-O varient entre 1,85 et 1,91 Å et l'angle O-Te-O

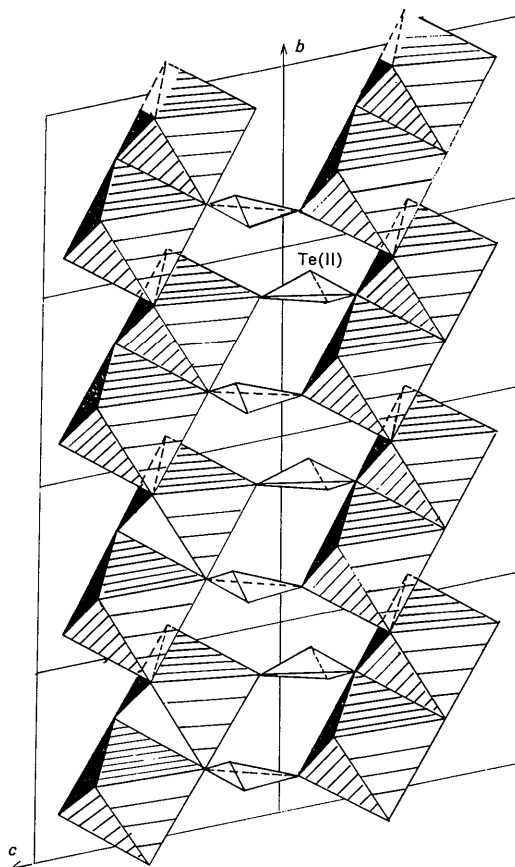


Fig. 3. Mode d'enchaînement des octaédres  $[\text{FeO}_6]$  projeté sur le plan  $yOz$ .

entre  $90^\circ$  et  $102^\circ$ . Le triangle de base formé par les oxygènes est presque équilatéral avec les distances O—O comprises entre 2,70 Å et 2,93 Å et des angles O—O—O de  $55^\circ$  à  $64^\circ$  (Tableau 5). Le Te(I) se trouve donc au sommet d'une pyramide triangulaire aplatie presque régulière. Les deux oxygènes O(II 1) et O(III 1) appartiennent à la même chaîne d'octaèdres. La pyramide  $\text{Te(I)O}_3^{2-}$  ne joue donc aucun rôle de cohésion entre les chaînes dans la direction de l'axe  $c$ .

(Tableau 6). Le Te(II) se trouve également au sommet d'une pyramide triangulaire aplatie. Cette pyramide possède deux oxygènes O(VI) et O(VI 1) appartenant à deux chaînes différentes d'octaèdres superposées suivant l'axe  $c$ . Elle assure donc une cohésion très solide entre celles-ci (Fig. 6). Ces chaînes allongées suivant l'axe  $b$ , fortement liées suivant l'axe  $c$  par les pyramides  $\text{Te(II)O}_3^{2-}$ , forment donc des plans très compacts parallèlement au plan  $bc$ .

Tableau 5. Coordination du Te(I)

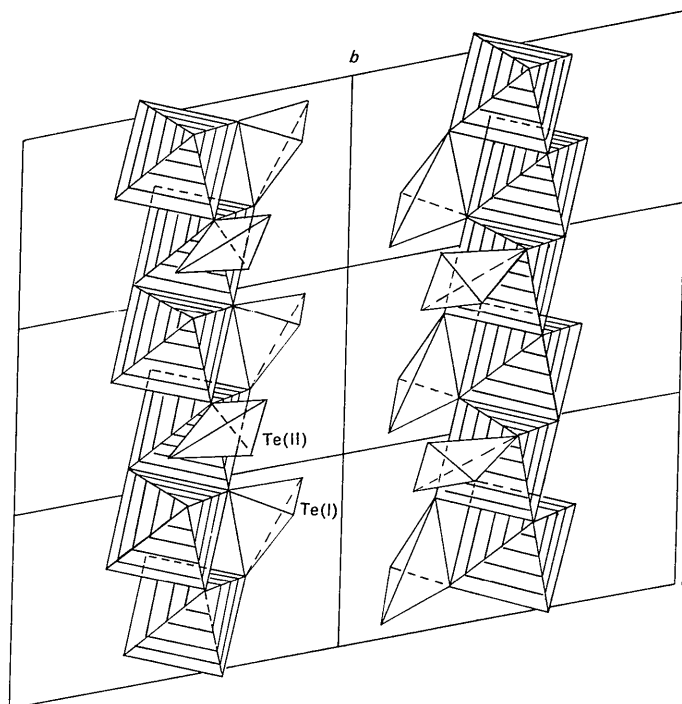
	$d$	$\sigma$
Te(I)—O(I)	1,905 Å	0,027 Å
Te(I)—O(II 1)	1,855	0,046
Te(I)—O(IV 1)	1,911	0,074
O(I 1)—O(II 1)	2,819	0,060
O(II 1)—O(IV 1)	2,936	0,045
O(IV 1)—O(I 1)	2,703	0,086
Te(I)—Cl(I)	3,061	0,005
Te(I)—O(III 1)	3,116	0,028
Te(I)—O(III 1')	4,046	0,047
O(I)—Te(I)—O(II 1)	97° 10'	
O(I)—Te(I)—O(IV 1)	90 12	
O(II 1)—Te(I)—O(IV 1)	102 24	
O(I 1)—O(II 1)—O(IV 1)	56 0	
O(II 1)—O(IV 1)—O(I 1)	59 50	
O(IV 1)—O(I 1)—O(II 1)	64 10	

Tableau 6. Coordination du Te(II)

	$d$	$\sigma$
Te(II)—O(III 1)	1,883 Å	0,069 Å
Te(II)—O(V 1')	1,908	0,046
Te(II)—O(VI 1)	1,874	0,057
O(III 1)—O(VI 1)	2,610	0,121
O(III 1)—O(V 1')	2,847	0,100
O(VI 1)—O(V 1')	2,878	0,039
Te(II)—Cl(I 2)	3,072	0,004
Te(II)—O(II 1')	3,098	0,041
Te(II)—O(IV 1')	3,439	0,056
O(III 1)—Te(II)—O(VI 1)	88° 02'	
O(III 1)—Te(II)—O(V 1')	97 18	
O(VI 1)—Te(II)—O(V 1')	99 04	
O(III 1)—O(VI 1)—O(V 1')	62 12	
O(III 1)—O(V 1')—O(IV 1')	54 13	
O(VI 1)—O(III 1)—O(V 1')	63 30	

Les oxygènes qui forment avec le tellure la pyramide  $[\text{Te(II)O}_3]^{2-}$  sont O(III 1), O(V 1'), O(VI 1'). Les distances et les angles que forment les oxygènes et le Te entre eux, sont identiques à ceux de la pyramide Te(I)

Les deux atomes de tellure sont en outre distants de l'atome de chlore, respectivement de 3,06 Å et 3,07 Å. Ces distances, supérieures à la somme des rayons ioniques (2,70 Å), ne permettent pas de considérer une liaison forte à caractère ionique. Elles sont

Fig. 4. Mode d'enchaînement des octaèdres  $[\text{FeO}_6]$  projeté sur le plan  $x0y$ .

toutefois inférieures à la somme des rayons de van der Waals ( $\text{Cl} = 1,80$ ;  $\text{Te} = 2,20$ ) et il est vraisemblable qu'il existe entre l'atome de chlore et les atomes de tellure une liaison faible résiduelle. Chaque pyramide assure donc avec la pyramide déduite par le centre de symétrie, sur lequel se trouve le chlore, une liaison de type  $\text{Te}-\text{Cl}-\text{Te}$  relativement faible entre les plans denses parallèles à  $bc$  constitués par les chaînes d'octaédres et les pyramides  $[\text{Te}(\text{II})\text{O}_3]^{2-}$ .

Les pyramides  $(\text{TeO}_3)^{2-}$  jouent donc un rôle de cohésion entre les octaédres. Dans la direction de l'axe  $a$ , elles assurent des liaisons faibles, dans la direction  $c$ , seule  $[\text{Te}(\text{II})\text{O}_3]^{2-}$  assure une liaison forte.

#### Coordination du chlore

L'atome de chlore se trouve sur le centre de symétrie. Il est entouré par quatre atomes de tellure disposés deux à deux symétriquement par rapport au chlore, et situés dans un même plan. Les quatre liaisons  $\text{Te}-\text{Cl}$  sont donc coplanaires; il est probable que l'ion chlore subisse une polarisation dans ce plan en prenant la forme d'un ellipsoïde de révolution dont le petit axe serait perpendiculaire aux liaisons  $\text{Te}-\text{Cl}$ . La liaison  $\text{Te}-\text{Cl}$  de 3,06 Å pourrait donc avoir une énergie plus grande que celle supposée par la distance entre les deux atomes. Ces tellures font avec le chlore des liaisons toutefois lâches du type  $\text{O}-\text{Te}-\text{Cl}-\text{Te}-\text{O}$  agencées de manière que la suite des atomes  $\text{O}-\text{Te}-\text{Cl}$  soit presque alignée ( $175^\circ$ ) et perpendiculaire au plan  $\text{TeO}_2$  formé avec les deux autres oxygènes de la pyramide. Le Tableau 7 donne les valeurs des distances et les angles de ces liaisons.

Tableau 7. Coordination du chlore

	$d$	$\sigma$
$\text{Cl}(\text{I } 1)-\text{Te}(\text{I } 1)$	3,061 Å	0,005 Å
$\text{Cl}(\text{I } 2)-\text{Te}(\text{II } 1)$	3,072	0,004
$\text{Cl}(\text{I } 2)-\text{O}(\text{III } 1)$	3,140	0,035
$\text{Cl}(\text{I } 1)-\text{O}(\text{I } 1)$	3,478	0,061
$\text{Cl}(\text{I } 1)-\text{O}(\text{II } 1)$	3,335	0,073
$\text{Cl}(\text{I } 2)-\text{O}(\text{VI } 1)$	3,654	0,072
$\text{O}(\text{III})-\text{Te}(\text{I } 1)-\text{Cl}(\text{I } 1)$		$174^\circ 36'$
$\text{O}(\text{V } 1')-\text{Te}(\text{I } 2)-\text{Cl}(\text{I } 2)$		$165^\circ 0'$
$\text{O}(\text{II } 1)-\text{Te}(\text{I})-\text{Cl}(\text{I } 1)$		$81^\circ 24'$
$\text{O}(\text{I } 1)-\text{Te}(\text{I})-\text{Cl}(\text{I } 1)$		$85^\circ 35'$
$\text{O}(\text{VI } 1)-\text{Te}(\text{II})-\text{Cl}(\text{I } 2)$		$92^\circ 06'$
$\text{O}(\text{III } 1)-\text{Te}(\text{II})-\text{Cl}(\text{I } 2)$		$74^\circ 18'$

#### Rôle des oxygènes - liaisons hydrogène

Les oxygènes occupent six positions indépendantes et générales dans la maille. Ils appartiennent tous aux deux types de pyramides  $(\text{TeO}_3)^{2-}$  puisque celles-ci sont indépendantes l'une de l'autre. Parmi les six oxygènes, quatre entrent dans la formation des chaînes d'octaédres entourant le fer, les deux derniers  $\text{O}(\text{I}1)$  et  $\text{O}(\text{III}1)$  sont reliés à un tellure et assurent les liaisons 'hydrogène' suivantes:

	$d$	$\sigma$
$\text{O}(\text{IV}1)-\text{O}(\text{III}1')$	2,554 Å	0,050
$\text{O}(\text{I}1)-\text{O}(\text{I}1')$	2,331 Å	0,118.

La première valeur de 2,55 Å est compatible avec l'existence d'une liaison hydrogène dans laquelle le cation n'occupe pas une position symétrique. D'après Pauling, pour ce type de liaison, les distances  $\text{O}-\text{O}$  sont en effet comprises entre 2,50 et 2,70 Å. Cette liaison contribue donc (Fig. 6) à renforcer la cohésion entre les chaînes d'octaédres dans la direction de l'axe  $c$ .

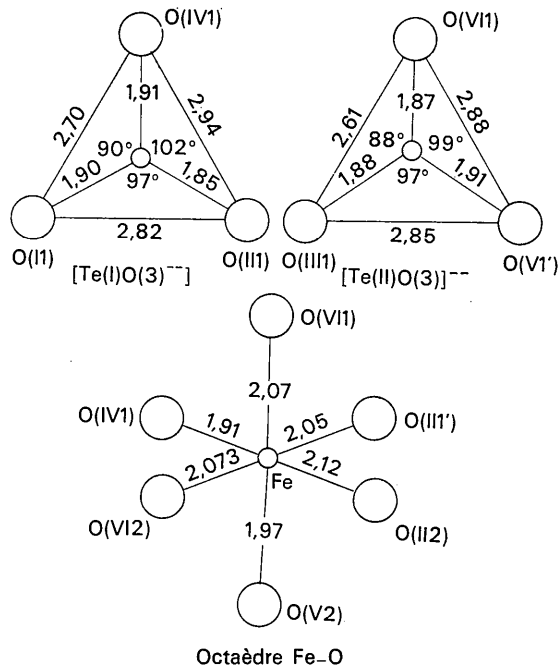


Fig. 5. Représentation schématique des distances interatomiques et angles des liaisons des pyramides  $[\text{TeO}_3]$  et de l'octaèdre  $[\text{FeO}_6]$ .

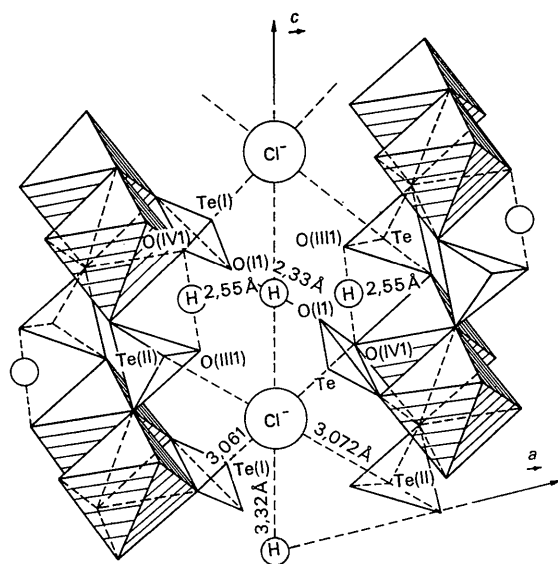


Fig. 6. Projection de la structure sur le plan  $xOz$  et divers types de liaisons identifiées.

Le deuxième oxygène O(II) se trouve près d'un centre de symétrie qui n'est pas occupé par un atome de chlore et qui est situé à la cote zéro suivant  $c$ . Cet atome est distant de son symétrique O(II') de 2,33 Å, distance extrêmement courte qui provient également d'une liaison hydrogène. Mais il faut remarquer que la direction de cette liaison est sensiblement parallèle à l'axe  $a$ , c'est-à-dire parallèle à la direction suivant laquelle la précision sur les positions atomiques est la plus petite. Il en résulte que cette distance est comprise entre  $2,33 \pm 0,22$  Å. Elle demeure toutefois très courte et s'il est possible d'admettre que cette liaison soit telle que le cation  $H^+$  n'occupe pas une position symétrique, il n'est pas impossible non plus de concevoir une liaison hydrogène symétrique avec l'ion  $H^+$  placé sur le centre de symétrie ou occupant une position statistiquement symétrique par rapport à celui-ci. En effet d'après Pauling (1960) la distance O-H pour une liaison hydrogène symétrique serait de 1,17 Å, les deux oxygènes seraient alors distants de 2,34 Å, distance proche de celle que nous avons trouvée. Des distances de 2,40 Å pour des liaisons 'hydrogène' symétriques ont été trouvées dans  $(NH_2OOCCH_3)_2HCl$ .

Cette liaison hydrogène assurerait donc également la cohésion suivant l'axe  $a$  entre les plans denses constitués par les chaînes d'octaèdres et les pyramides triangulaires. Cet hydrogène se trouve également entre deux atomes de chlore alignés sur l'axe  $c$  (Fig. 6) mais la distance de 3,32 Å entre ces atomes, supérieure à la somme des rayons de van der Waals, ne permet pas d'envisager une liaison entre le chlore et l'hydrogène.

Nous pouvons maintenant préciser le rôle de chacune des pyramides  $[Te(I)O_3]^{2-}$  et  $[Te(II)O_3]^{2-}$ .

	liaison faible	Te-Cl-Te	suitant $a$
$[Te(I)O_3]^{2-}$	liaison hydrogène	O-H-O	suitant $a$
	liaison hydrogène	O-H-O	suitant $c$
	liaison forte	O-Te-O	suitant $c$
$[Te(II)O_3]^{2-}$	liaison hydrogène	O-H-O	suitant $c$
	liaison faible	Te-Cl-Te	suitant $a$

### Structure et clivage

La rodalquilarite présente un clivage très facile, parallèlement au plan  $bc$ , c'est-à-dire parallèlement aux plans denses formés par les chaînes d'octaèdres, reliées entre elles par les pyramides  $(TeO_3)^{2-}$ . Il n'existe en effet, entre ces plans que des liaisons très faibles, d'une part la liaison Te-Cl-Te très lâche même si l'on considère une certaine polarisation de l'ion chlore dans la direction de la liaison, d'autre part les liaisons hydrogène O-H-O. L'existence de ce clivage très facile rend bien compte de l'existence de liaisons faibles dans la direction  $a$ .

### Coordination des atomes - règles de Pauling

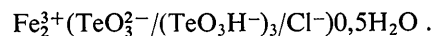
Si l'on applique les règles de Pauling à la structure de la rodalquilarite, on constate que les ions entrant dans sa composition y satisfont correctement.

Le fer trivalent est entouré par un octaèdre très peu déformé d'oxygènes, polyèdre de coordination en accord avec le rapport des rayons ioniques de  $Fe^{3+}$  et de  $O^{2-}$ .

La valence électrostatique du fer est de 1/2, la valence électrostatique du tellure tétravalent entouré de trois oxygènes est de 4/3 si l'on considère la liaison Te-Cl comme étant trop longue pour être prise en considération. Les quatre types d'oxygènes entrant dans la formation des chaînes d'octaèdres ont pour entourage O(IV): 1 H, 1 Te, 1 Fe; O(II): 1 Te, 2 Fe; O(V): 1 Fe, 1 Te; O(VI): 1 Te, 2 Fe, dont la somme des valences électrostatiques ont pour valeurs respectives 7/3; 7/3; 11/6; 7/3. Les deux autres oxygènes O(II) et O(III1) sont entourés chacun par 1 Te et 1 H dont la somme des valences électrostatiques est de 11/6. Toutes les valeurs sont très proches de la valence de l'oxygène. L'édifice constitué par les chaînes d'octaèdres et les pyramides  $TeO_3$ , est donc de caractère ionique et présente donc une bonne stabilité. Le résidu de charges résultant de la compensation incomplète de ces valences permet des liaisons faibles entre les atomes de tellure et ceux du chlore et explique que la stabilité de l'édifice dans la région de cet anion est faible, en accord avec la présence d'un clivage.

### Composition chimique et structure

A la suite des analyses chimiques, thermopondérale et thermique différentielle, la composition proposée pour la rodalquilarite était:



Nous n'avons pas retrouvé la demi-molécule d'eau lors de la détermination de la structure. Il aurait fallu d'une part trouver une maille double de celle déterminée sur les clichés pour y placer une molécule d'eau, d'autre part placer celle-ci sur un centre de symétrie où seul l'atome de chlore est visible. Par ailleurs, si cette molécule était de type zéolithique, les courbes d'analyses thermopondérales auraient montré un départ d'eau à une température voisine de 100°.

La formule écrite ci-dessus indique par ailleurs un tellure sous forme de tellurite simple  $TeO_3^{2-}$  et trois tellures sous forme de tellurite acide  $TeO_3H^-$ . Cette écriture est incompatible avec le groupe de symétrie  $P\bar{1}$  et ne rend pas compte du fait que les tellures jouent deux par deux des rôles identiques. Nous avons donc proposé pour la rodalquilarite la composition chimique suivante:



L'existence des trois ions  $H^+$ , nécessaires pour équilibrer les valences est très compatible avec la présence des liaisons hydrogène O-H-O de 2,35 Å et de 2,55 Å situées respectivement la première autour d'un centre de symétrie, la seconde en position générale.

La rodalquilarite est donc un chlorotellurite acide de fer anhydre.

## Références

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space*, p. 239. New York: John Wiley.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Analysis. Crystal.*, p. 112. New York: Pergamon Press.
- EWING, F. J. (1935). *J. Chem. Phys.* 3, 420.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 484. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1961). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 84, 563.
- SIERRA LOPEZ, J., LEAL, J., LAURENT, Y., PIERROT, R., PROTAS, J. & DUSAUSOY, Y. (1968) *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 91, 28.

*Acta Cryst.* (1969). B25, 1558

## The Crystal Chemistry of Zirconium Sulphates.

I. The Structure of the Heptahydrate, a Dimer with the Formula  $Zr_2(SO_4)_4(H_2O)_8 \cdot 6H_2O$ 

BY I. J. BEAR AND W. G. MUMME

*Division of Mineral Chemistry, C.S.I.R.O., Melbourne, Australia*

(Received 12 September 1968)

Zirconium sulphate heptahydrate is triclinic with space group  $P\bar{1}$  and unit-cell dimensions  $a=12.04$ ,  $b=6.36$ ,  $c=8.28$  Å,  $\alpha=93.0^\circ$ ,  $\beta=92.4^\circ$ ,  $\gamma=95.9^\circ$ . The structure has been determined by single-crystal X-ray analysis and refined by least-squares. The main structural unit consists of isolated dimers having the formula  $Zr_2(SO_4)_4(H_2O)_8$ . Each zirconium atom has eightfold coordination in the form of a dodecahedron with four oxygen atoms from neighbouring sulphate groups and four water molecules. The polyhedra are bridged by two sulphate tetrahedra, two more sulphate groups acting as terminal members. The dimers are held together in three directions by hydrogen bridging through the water molecules, those forming part of the zirconium coordination together with six additional unbonded molecules which lie in sheets parallel to the (001) plane.

## Introduction

There is abundant evidence in the literature to show that zirconium in the presence of sulphuric acid can form an unexpectedly large group of compounds (Blumenthal, 1958; Clearfield, 1964). Besides the so-called 'neutral' salts in which the sulphate to zirconium ratio is 2, a number of phases in which the sulphate-zirconium ratio is both greater and less than 2 have been isolated. Although considerable chemical data concerning these compounds have accumulated, there is little real understanding of the reason for this multiplicity of phase formation or of their behaviour in solution. There is also little reliable information available concerning their structures (Clearfield, 1964).

Structures have been reported for  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , the stable 'neutral' phase under ambient conditions (Singer & Cromer, 1959), and for three basic sulphates  $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$  and  $Zr(OH)_2SO_4$  I and II (McWhan & Lundgren, 1966).  $Zr(OH)_2SO_4$  I is isomorphous with the corresponding thorium and uranium salts (Lundgren, 1950, 1952). In these four compounds Zr is present in eightfold coordination. For  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $Zr(OH)_2SO_4$  I the Zr-O coordination is in the form of a square antiprism while in  $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$  it is a dodecahedron.  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  is composed of layers of composition  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  held together by hydrogen bonds.  $Zr(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$  is built up of sheets of zirconium

and sulphate ions and the zirconium ions of adjacent sheets are connected by double hydroxide bridges.

The  $Zr(SO_4)_2$ -hydrate system contains a number of unusual compounds. Several anhydrous forms, a number of lower hydrates, two pentahydrates and a heptahydrate have so far been isolated (Bear, 1966; Bear & Lukaszewski, 1966; Bear, 1967; Bear & Mumme, 1968), in addition to the well known tetrahydrate (Blumenthal, 1958). These compounds, however, do not form a normal series of hydrates, as an increasing degree of hydration cannot be attained by progressively increasing the water vapour pressure over an anhydrous sample at a suitable temperature. For example a zirconium sulphate monohydrate, formed during thermal decomposition of the solid tetrahydrate, could not be prepared by vapour hydration of  $\alpha$ - $Zr(SO_4)_2$  (Bear, 1967) while the pentahydrates and the heptahydrate all have lower saturated solution vapour pressures and higher solubilities than the tetrahydrate, and so cannot be formed by vapour phase hydration of the latter compound (Bear & Mumme, 1968).

Parts I to III of this series of papers will describe the structures of  $Zr(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ ,  $\alpha$ - $Zr(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$  and  $\beta$ - $Zr(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$  while the lower hydrates and the anhydrous phases will be reported by us in subsequent papers. A discussion of the chemical and structural relationships between the three highest hydrates and  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  will be included in part III.