

## Structure Cristalline de $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \alpha$

PAR A. RIOU ET A. BONNIN

Laboratoire de Chimie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées, BP 14A, 35031 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 25 juillet 1977, accepté le 21 octobre 1977)

$\alpha\text{-Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  has been studied by single-crystal X-ray structural analysis. It crystallizes in the centrosymmetric, monoclinic space group  $P2_1/c$ , with  $a = 15.802$  (7),  $b = 5.436$  (4),  $c = 14.603$  (7) Å,  $\beta = 108.13$  (4)°,  $V = 1192$  (2) Å<sup>3</sup>,  $D_m = 2.89$  (1),  $D_c = 2.862$  (5) g cm<sup>-3</sup> for  $M_r = 510.69$  and  $Z = 4$ . Diffraction data were collected mainly on a Weissenberg integrating camera and the structure was solved by Patterson, Fourier, and least-squares refinement techniques. All atoms, except the water H atoms, were located, the final discrepancy index being  $R_{hkl} = 6.9\%$  for the 805 reliable reflections. The underlying structural component for  $\alpha\text{-Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  is a compact sheet of composition  $[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2]_n^-$  oriented parallel to the (100) plane and located at  $x = 0$ . All these sheets are connected by  $[\text{Fe}(\text{CrO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$  chains oriented parallel to the [010] axis. The sheet is built of  $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$  octahedra and  $[\text{CrO}_4]$  tetrahedra, whereas the chain is characterized by the presence of  $[\text{Fe}(2)\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  octahedra.

### Introduction

L'étude du système ternaire  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CrO}_3\text{--H}_2\text{O}$  (Bonnin, 1970) a conduit à la synthèse de plusieurs chromates de fer parmi lesquels  $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Une étude cristallographique préliminaire (Bonnin & Riou, 1971) a montré que le monohydrate est triclinique et ne possède pas de variétés allotropiques, alors que le trihydrate en présente deux: l'une monoclinique (variété  $\alpha$ ), l'autre triclinique (variété  $\beta$ ). Il n'a pas été possible de maîtriser les conditions qui garantissent la préparation de l'une ou l'autre de ces variétés. L'étude de nombreux échantillons monocristallins montre que la variété  $\beta$  triclinique est plus fréquemment observée que la variété  $\alpha$ . La détermination de la structure de  $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \alpha$  est l'objet de ce travail.

### Partie expérimentale

Les monocristaux de cette variété se présentent sous forme d'aiguilles rouges, allongées suivant l'axe [010]. L'échantillon étudié mesure 0,5 mm de longueur et de 0,05 mm d'épaisseur moyenne. Les clichés de Laue montrent que la symétrie du cristal est monoclinique; les extinctions systématiques sont:  $h0l: l \neq 2n$  et  $0k0: k \neq 2n$ , ce qui est compatible avec le seul groupe spatial centrosymétrique  $P2_1/c$ . Les paramètres de la maille, affinés par la méthode des moindres carrés à partir d'un diagramme de poudre, ont pour valeur:  $a = 15,802$  (7),  $b = 5,436$  (4),  $c = 14,603$  (7) Å,  $\beta = 108,13$  (4)°,  $V = 1192$  (2) Å<sup>3</sup>,  $D_m = 2,89$  (1),  $D_c = 2,862$  (5) g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ .

Les intensités des taches de diffraction ont été déterminées par voie photographique; les films ont été réalisés sur chambres de Weissenberg et de Buerger, munies d'un dispositif d'intégration. Le rayonnement X utilisé est la radiation  $K\alpha$  du molybdène; celle-ci a été choisie afin de minimiser les phénomènes d'absorption qui ainsi ont été négligés. Les plans réciproques  $h0l$ ,  $h1l, \dots, h5l$  ont été enregistrés sur chambre de Weissenberg. La mise à l'échelle relative de tous les plans précédents a été effectuée grâce aux intensités des réflexions  $hk0$  enregistrées sur une chambre de précession. Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur microdensitomètre, puis corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Suivant cette méthode 805 réflexions  $hkl$  indépendantes ont été mesurées.

Pour tous les calculs de facteurs de structure les facteurs de diffusion atomique sont ceux déduits de la formule semi-empirique de Vand, Eiland & Pepinsky (1957):  $f_i = A_i \exp(-a_i \sin^2 \theta/\lambda^2) + B_i \exp(-b_i \sin^2 \theta/\lambda^2) + C_i$ . Les valeurs des coefficients  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $a_i$  et  $b_i$  sont tirées des tables de Moore (1963). Les valeurs choisies pour  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  et  $\text{O}^{2-}$  correspondent respectivement à  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{O}^-$ . Tous les calculs nécessaires à cette détermination structurale ont été effectués sur ordinateur CII10070.

### Détermination de la structure

La détermination de cette structure a été effectuée par la méthode des 'atomes lourds'. Les positions des atomes de fer et de chrome ont été déterminées par déconvolution d'une fonction de Patterson tridimension-

Tableau 1. Paramètres atomiques et écarts types

		x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Fe(1)	4(e)	0,0136 (2)	0,3828 (7)	0,4074 (2)	0,47 (6)
Fe(2)	4(e)	0,3430 (2)	0,2159 (6)	0,1225 (2)	0,95 (7)
Cr(1)	4(e)	0,1302 (2)	0,3789 (8)	0,1150 (2)	0,51 (7)
Cr(2)	4(e)	0,4468 (3)	0,4502 (7)	0,3443 (3)	0,89 (8)
Cr(3)	4(e)	0,1165 (2)	0,8765 (8)	0,3427 (2)	0,40 (7)
O(1)	4(e)	0,4448 (15)	0,020 (4)	0,1440 (16)	2,7 (4)
O(2)	4(e)	0,0936 (11)	0,108 (3)	0,4001 (12)	1,3 (3)
O(3)	4(e)	0,4438 (13)	0,183 (4)	0,3880 (14)	2,2 (4)
O(4)	4(e)	0,0604 (10)	0,141 (3)	0,0557 (11)	0,8 (3)
O(5)	4(e)	0,2158 (12)	0,893 (4)	0,3437 (13)	2,0 (3)
O(6)	4(e)	0,1470 (12)	0,346 (4)	0,2275 (14)	2,1 (4)
O(7)	4(e)	0,2253 (11)	0,369 (3)	0,0900 (12)	1,3 (3)
O(8)	4(e)	0,3843 (13)	0,455 (3)	0,2274 (13)	1,8 (4)
O(9)	4(e)	0,0823 (10)	0,635 (3)	0,0805 (11)	0,9 (3)
O(10)	4(e)	0,1066 (11)	0,621 (4)	0,3993 (12)	1,4 (3)
O(11)	4(e)	0,4038 (13)	0,641 (4)	0,3979 (15)	2,8 (4)
O(12)	4(e)	0,0477 (11)	0,882 (3)	0,2336 (12)	1,1 (3)
O(W1)*	4(e)	0,2856 (14)	0,028 (4)	-0,0056 (15)	2,4 (4)
O(W2)*	4(e)	0,3844 (13)	0,468 (3)	0,0404 (13)	1,7 (4)
O(W3)*	4(e)	0,3007 (14)	0,946 (4)	0,1976 (15)	2,3 (4)

\* Oxygène appartenant à une molécule d'eau.

nelle. La validité des différentes hypothèses structurales pour lesquelles  $B = 1 \text{ \AA}^2$  pour tous les atomes a été testée grâce au facteur  $R$ , défini par  $R = \frac{\sum |KF_o - |F_c||}{\sum KF_o}$ . Pour la seule contribution du fer et du chrome ce facteur est égal à 0,30. Les positions des atomes d'oxygène ont été déterminées à l'aide de séries de Fourier directes et différences tridimensionnelles. Le calcul du facteur  $R$  pour une hypothèse cristallochimiquement acceptable conduit à la valeur  $R = 0,18$ . L'affinement de cette structure a été effectué par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *SFLS5* (Prewitt, 1966). Ce programme assure en outre les corrections de dispersion anormale. Après cinq cycles d'affinement des positions puis quatre cycles d'affinement des positions et des coefficients d'agitation thermique isotropes, le facteur  $R$  se stabilise à la valeur  $R_{hkl} = 0,069$  pour les 805 réflexions  $hkl$  mesurées.

Les valeurs des positions atomiques ainsi que celles des coefficients d'agitation thermique isotropes obtenues en fin d'affinement sont consignées au Tableau 1.\*

### Description de la structure

Dans cette structure il existe deux atomes de fer et trois atomes de chrome indépendants. Chaque atome de fer se trouve au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés, soit par des molécules d'eau, soit par des atomes d'oxygène appartenant à des groupements chromate. Les atomes de chrome possèdent la con-

figuration tétraédrique habituelle. Les distances et les angles caractéristiques de ces différents polyèdres sont consignés au Tableau 2. Les positions des atomes symétriquement équivalents ont été déduites de celles  $(x,y,z)$  présentées au Tableau 1 en appliquant les règles suivantes: (i)  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iii)  $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (v)  $x, 1 + y, z$ .

La projection de la structure sur le plan (010) est représentée sur la Fig. 1. Cette structure, faite d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres et de tétraèdres, peut être décomposée en deux éléments:

- Le premier élément est une trame bidimensionnelle de formule  $[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2]_n^{n-}$  qui chevauche le plan (100). Les polyèdres constitutifs de cette trame sont: d'une part des paires d'octaèdres  $[\text{Fe}(1)\text{O}_6]$  ayant une arête commune, d'autre part des tétraèdres  $[\text{CrO}_4]$ . Les paires d'octaèdres sont reliées par les tétraèdres comme l'indique la Fig. 2. Tous les oxygènes constituant les octaèdres autour de Fe(1) appartiennent à des tétraèdres  $[\text{CrO}_4]$ .

- Le second élément est une chaîne de formule

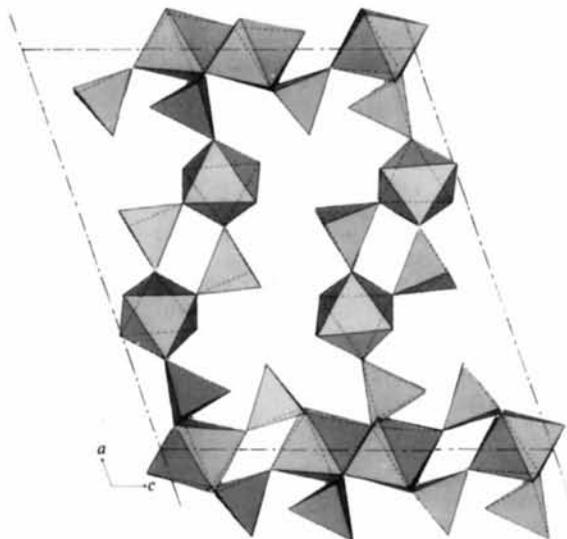


Fig. 1. Projection de la structure selon [010], enchaînement de la structure.

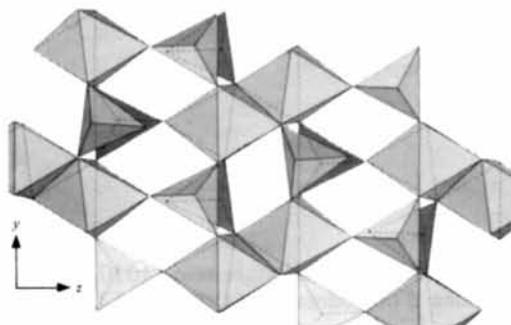


Fig. 2. Trame bidimensionnelle  $[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2]_n^{n-}$  parallèle à (100).

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33130: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) dans les polyèdres

Octaèdre Fe(1)O <sub>6</sub>				Octaèdre Fe(2)O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>			
Fe(1)—O(2)	1,980 (17)	O(2)—O(10)	2,80 (3)	Fe(2)—O(W1)	2,08 (2)	O(W1)—O(W2)	2,82 (3)
Fe(1)—O(10)	1,99 (2)	O(2)—O(4 <sup>i</sup> )	2,84 (2)	Fe(2)—O(W2)	2,06 (2)	O(W1)—O(W3)	2,93 (3)
Fe(1)—O(4 <sup>i</sup> )	2,063 (15)	O(2)—O(12 <sup>ii</sup> )	2,88 (2)	Fe(2)—O(W3)	2,06 (2)	O(W1)—O(7)	2,67 (3)
Fe(1)—O(12 <sup>ii</sup> )	1,985 (16)	O(2)—O(9 <sup>ii</sup> )	2,88 (2)	Fe(2)—O(7)	1,958 (17)	O(W1)—O(1)	2,77 (3)
Fe(1)—O(4 <sup>iii</sup> )	2,003 (18)	O(10)—O(4 <sup>i</sup> )	2,97 (3)	Fe(2)—O(1)	1,87 (2)	O(W2)—O(7)	2,87 (3)
Fe(1)—O(9 <sup>ii</sup> )	2,074 (17)	O(10)—O(12 <sup>ii</sup> )	2,91 (2)	Fe(2)—O(8)	1,961 (17)	O(W2)—O(1)	2,87 (3)
Moyenne	2,016	O(10)—O(4 <sup>iii</sup> )	2,91 (3)	Moyenne	2,00	O(W2)—O(8)	2,73 (3)
		O(4 <sup>i</sup> )—O(4 <sup>iii</sup> )	2,59 (2)			O(W3)—O(7)	2,83 (3)
		O(4 <sup>i</sup> )—O(9 <sup>ii</sup> )	2,78 (2)			O(W3)—O(1)	2,66 (3)
		O(12 <sup>ii</sup> )—O(4 <sup>iii</sup> )	3,01 (2)			O(W3)—O(8)	3,04 (3)
		O(12 <sup>ii</sup> )—O(9 <sup>ii</sup> )	2,80 (2)			O(7)—O(8)	2,72 (2)
		O(4 <sup>iii</sup> )—O(9 <sup>ii</sup> )	2,78 (2)			O(1)—O(8)	2,95 (3)
		Moyenne	2,85			Moyenne	2,82
		O(2)—Fe(1)—O(10)	89,6 (0,7)			O(W1)—Fe(2)—O(W2)	86,2 (0,8)
		O(2)—Fe(1)—O(4 <sup>i</sup> )	89,1 (0,7)			O(W1)—Fe(2)—O(W3)	90,4 (0,9)
		O(2)—Fe(1)—O(12 <sup>ii</sup> )	93,2 (0,7)			O(W1)—Fe(2)—O(7)	82,9 (0,8)
		O(2)—Fe(1)—O(4 <sup>iii</sup> )	167,9 (0,7)			O(W1)—Fe(2)—O(1)	89,0 (0,9)
		O(2)—Fe(1)—O(9 <sup>ii</sup> )	90,7 (0,7)			O(W1)—Fe(2)—O(8)	167,6 (0,8)
		O(10)—Fe(1)—O(4 <sup>i</sup> )	94,1 (0,7)			O(W2)—Fe(2)—O(W3)	176,3 (0,9)
		O(10)—Fe(1)—O(12 <sup>ii</sup> )	94,0 (0,7)			O(W2)—Fe(2)—O(7)	91,4 (0,8)
		O(10)—Fe(1)—O(4 <sup>iii</sup> )	93,6 (0,7)			O(W2)—Fe(2)—O(1)	93,8 (0,9)
		O(10)—Fe(1)—O(9 <sup>ii</sup> )	178,6 (0,7)			O(W2)—Fe(2)—O(8)	85,6 (0,8)
		O(4 <sup>i</sup> )—Fe(1)—O(12 <sup>ii</sup> )	171,6 (0,7)			O(W3)—Fe(2)—O(7)	89,5 (0,8)
		O(4 <sup>i</sup> )—Fe(1)—O(4 <sup>iii</sup> )	79,0 (0,7)			O(W3)—Fe(2)—O(1)	84,8 (0,9)
		O(4 <sup>i</sup> )—Fe(1)—O(9 <sup>ii</sup> )	84,5 (0,6)			O(W3)—Fe(2)—O(8)	98,0 (0,8)
		O(12 <sup>ii</sup> )—Fe(1)—O(4 <sup>iii</sup> )	98,2 (0,7)			O(7)—Fe(2)—O(1)	170,0 (0,9)
		O(12 <sup>ii</sup> )—Fe(1)—O(9 <sup>ii</sup> )	87,3 (0,7)			O(7)—Fe(2)—O(8)	88,1 (0,7)
		O(4 <sup>iii</sup> )—Fe(1)—O(9 <sup>ii</sup> )	85,9 (0,7)			O(1)—Fe(2)—O(8)	100,8 (0,9)
Tétraèdre Cr(1)O <sub>4</sub>				Tétraèdre Cr(2)O <sub>4</sub>			
Cr(1)—O(7)	1,654 (19)	O(7)—O(4)	2,79 (2)	Cr(2)—O(8)	1,685 (17)	O(8)—O(3)	2,68 (3)
Cr(1)—O(4)	1,747 (15)	O(7)—O(9)	2,65 (2)	Cr(2)—O(3)	1,59 (2)	O(8)—O(11)	2,61 (3)
Cr(1)—O(9)	1,592 (16)	O(7)—O(6)	2,67 (3)	Cr(2)—O(11)	1,57 (2)	O(8)—O(1 <sup>iv</sup> )	2,79 (2)
Cr(1)—O(6)	1,590 (19)	O(4)—O(9)	2,72 (2)	Cr(2)—O(1 <sup>iv</sup> )	1,71 (2)	O(3)—O(11)	2,58 (3)
Moyenne	1,646	O(4)—O(6)	2,70 (2)	Moyenne	1,64	O(3)—O(1 <sup>iv</sup> )	2,68 (3)
		O(9)—O(6)	2,60 (2)			O(11)—O(1 <sup>iv</sup> )	2,73 (3)
		Moyenne	2,69			Moyenne	2,68
		O(7)—Cr(1)—O(4)	110,1 (0,8)			O(8)—Cr(2)—O(3)	109,8 (1,0)
		O(7)—Cr(1)—O(9)	109,4 (0,8)			O(8)—Cr(2)—O(11)	106,6 (1,0)
		O(7)—Cr(1)—O(6)	110,7 (0,9)			O(8)—Cr(2)—O(1 <sup>iv</sup> )	110,5 (1,0)
		O(4)—Cr(1)—O(9)	109,2 (0,8)			O(3)—Cr(2)—O(11)	109,2 (1,1)
		O(4)—Cr(1)—O(6)	107,8 (0,9)			O(3)—Cr(2)—O(1 <sup>iv</sup> )	108,3 (1,1)
		O(9)—Cr(1)—O(6)	109,6 (0,9)			O(11)—Cr(2)—O(1 <sup>iv</sup> )	112,3 (1,1)
		Moyenne	109,5			Moyenne	109,4
Tétraèdre Cr(3)O <sub>4</sub>							
Cr(3)—O(10)	1,65 (2)	O(10)—O(12)	2,71 (2)	O(10)—Cr(3)—O(12)	111,6 (0,9)		
Cr(3)—O(12)	1,626 (15)	O(10)—O(5)	2,58 (3)	O(10)—Cr(3)—O(5)	107,1 (1,0)		
Cr(3)—O(5)	1,57 (2)	O(10)—O(2 <sup>v</sup> )	2,65 (3)	O(10)—Cr(3)—O(2 <sup>v</sup> )	108,9 (0,9)		
Cr(3)—O(2 <sup>v</sup> )	1,616 (18)	O(12)—O(5)	2,64 (2)	O(12)—Cr(3)—O(5)	111,8 (0,9)		
Moyenne	1,62	O(12)—O(2 <sup>v</sup> )	2,62 (2)	O(12)—Cr(3)—O(2 <sup>v</sup> )	107,7 (0,9)		
		O(5)—O(2 <sup>v</sup> )	2,60 (3)	O(5)—Cr(3)—O(2 <sup>v</sup> )	109,7 (0,9)		
		Moyenne	2,63	Moyenne	109,5		

$[\text{Fe}(\text{CrO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$  allongée selon (010). La chaîne est constituée d'octaèdres  $[\text{Fe}(1)\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$  reliés par des tétraèdres  $[\text{CrO}_4]$  comme le montre la Fig. 1. La même figure montre comment ces chaînes relient entre elles les

trames décrites ci-dessus. Les six oxygènes constituant les octaèdres autour de Fe(2) appartiennent pour la moitié à des tétraèdres  $[\text{CrO}_4]$ , les trois autres appartiennent à des molécules d'eau.

Tableau 3. *Longueur de liaison Cr—O (Å) et coefficient d'agitation thermique (Å<sup>2</sup>) de l'oxygène en fonction de l'environnement en fer de l'oxygène*

		Nombre de Fe voisins					
		0		1		2	
Cr(1)	O(6)	1,590	O(7)	1,654	O(4)	1,747	
	$B_{O(6)}$	2,1	$B_{O(7)}$	1,3	$B_{O(4)}$	0,8	
			O(9)	1,592			
			$B_{O(9)}$	0,9			
Cr(2)	O(3)	1,59	O(8)	1,685			
	$B_{O(3)}$	2,2	$B_{O(8)}$	1,8			
	O(11)	1,57	O(1)	1,71			
	$B_{O(11)}$	2,8	$B_{O(1)}$	2,7			
Cr(3)	O(5)	1,57	O(10)	1,65			
	$B_{O(5)}$	2,0	$B_{O(10)}$	1,4			
			O(12)	1,696			
			$B_{O(12)}$	1,1			
			O(2)	1,616			
		$B_{O(2)}$	1,3				
Cr—O (moyen)		1,58		1,65		1,75	
$B_O$ (moyen)		2,3		1,5		0,8	

#### Environnement tétraédrique du chrome

Des trois atomes de chrome indépendants, deux appartiennent à la trame bidimensionnelle: Cr(1) et Cr(3). [Cr(3)O<sub>4</sub>] échange trois de ses sommets avec trois octaèdres [Fe(1)O<sub>6</sub>], le quatrième sommet reste libre. [Cr(1)O<sub>4</sub>] possède deux sommets communs à deux octaèdres [Fe(1)O<sub>6</sub>], un troisième est lié à un octaèdre [Fe(2)O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] et le quatrième est libre. [Cr(2)O<sub>4</sub>] compte deux sommets libres, les deux autres étant partagés avec deux octaèdres [Fe(2)O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. Du point de vue angulaire tous ces tétraèdres sont peu déformés puisque l'angle O—Cr—O est compris entre 106,64 et 112,28°. Les longueurs des liaisons sont comprises entre 1,566 et 1,747 Å. Ces écarts quoique significatifs, ne sont pas inhabituels, comme il a été par ailleurs observé (Gravereau, 1975); la distance Cr—O s'allonge au fur et à mesure que le nombre d'atomes de fer coordonnés par l'atome d'oxygène augmente.

Le Tableau 3 donne les diverses distances Cr—O observées et la valeur du coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène concernés, en regard du nombre d'atomes de fer auxquels ils sont liés. On peut remarquer une sensible augmentation de ce coefficient quand le nombre d'atomes de fer diminue.

#### Environnement octaédrique du fer

La comparaison des distances Fe—O observées (Tableau 2) montre que l'octaèdre [Fe(2)O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] est plus déformé que l'octaèdre [Fe(1)O<sub>6</sub>]. A notre connaissance, dans les composés hydratés du fer, cet environnement par trois molécules d'eau est original. La distance moyenne Fe(2)—(H<sub>2</sub>O) vaut 2,066 Å alors que Fe(2)—O est de 1,932 Å. La distance Fe(2)—O(1):

1,87 (2) Å apparaît comme la distance de ce type la plus courte observée dans les chromates de fer (Gravereau, 1975). Les distorsions angulaires sont du même ordre de grandeur pour les deux types d'octaèdres, puisque pour Fe(1) les angles O—Fe(1)—O varient de 79,0 à 98,3°, ceux relatifs à Fe(2) variant de 82,7 à 100,6°.

#### Discussion

La répartition des molécules d'eau entre les atomes de fer est la plus inégale possible. Fe(1) ne compte aucune molécule d'eau dans son environnement, Fe(2) est coordonné par trois molécules d'eau. Leur rôle cristallographique semble équivalent puisque la dégradation thermique conduit sans intermédiaire au sel anhydre, bien qu'un monohydrate existe.

Le plan réciproque (*h0l*) de la variété triclinique ( $\beta$ ) est identique au plan (*h0l*) de la variété monoclinique ( $\alpha$ ), tant en position qu'en intensité des taches. Il en résulte donc que les deux familles de cristaux possèdent la même projection de densité électronique suivant l'axe [010]. Cette remarque implique par conséquent que la structure de la variété  $\beta$  ne diffère de celle de  $\alpha$  que par de simples translations des atomes le long de l'axe [010], ce qui a notamment pour effet d'abaisser la symétrie de la structure. Un examen détaillé de la structure de  $\alpha$  suggère que seuls sont concernés par ces translations les atomes qui se trouvent dans la partie la moins compacte de la structure, c'est-à-dire les atomes Fe(2) et Cr(2) et les atomes d'oxygène qui participent à leurs environnements. Il semblerait donc que les structures des variétés  $\alpha$  et  $\beta$  soient très voisines et donc caractérisées par des énergies réticulaires probablement très proches. Ainsi l'impossibilité d'obtenir l'une des deux variétés indépendamment de l'autre se comprendrait mieux. La coexistence systématique dans le diagramme ternaire de  $\alpha$  et  $\beta$  Fe<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O au sein de la solution-mère et cela quel que soit le temps de réaction, indique qu'au regard de la règle des phases l'état d'équilibre n'est pas atteint. Cependant puisque les énergies réticulaires sont probablement voisines l'état observé est sans doute du point de vue thermodynamique très proche de l'état d'équilibre. Une confirmation définitive de cette hypothèse ne peut être apportée que par une détermination complète de la structure de la variété triclinique  $\beta$ .

#### Références

- BONNIN, A. (1970). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **271**, 639–641.  
 BONNIN, A. & RIOU, A. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **272**, 1551–1553.  
 GRAVEREAU, P. (1975). Thèse. Univ. Poitiers.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.  
 VAND, V., EILAND, F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.