

Najoua Ouerfelli,
Mohamed Faouzi Zid et
Tahar Jouini*Laboratoire de Matériaux et Cristallographie,
Faculté des Sciences de Tunis, Université de
Tunis El Manar, 2092 El Manar II Tunis, Tunisie

Correspondence e-mail: tahar.jouini@fst.nu.tn

Key indicators

Single-crystal X-ray study
 $T = 298$ K
Mean $\sigma(\text{Fe}-\text{O}) = 0.005$ Å
Disorder in solvent or counterion
 R factor = 0.040
 wR factor = 0.102
Data-to-parameter ratio = 10.1For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Composé à charpente bidimensionnelle
 $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$

Tripotassium triiron(III) tetraarsenate, $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$, has been synthesized at high temperature by solid-state reaction. The structure is built up from corner- and edge-sharing between FeO_6 octahedra and AsO_4 tetrahedra. The structure can be described as infinite anionic layers parallel to the (010) plane. Alkali metal cations are located in the interlayer space. The relationship between the title compound and $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ structures is discussed. The title compound is isostructural with $\text{K}_3\text{Cr}_3(\text{AsO}_4)_4$.

Reçu le 17 février 2005
Accepté le 21 mars 2005
Internet 9 avril 2005

Commentaire

Les phosphates de fer présentent un intérêt potentiel en raison de leurs applications comme inhibiteurs de corrosion (Meisel *et al.*, 1983), pour la passivation de surfaces métallique (Attali *et al.*, 1980) ainsi que pour leurs intéressantes propriétés magnétiques (Korzanski & Kolis, 1999). De plus comme tous les composés à charpente mixtes octaèdre-tétraèdre, ils peuvent présenter des charpentes anioniques ouvertes bi- ou tri-dimensionnelles et avoir des applications en catalyse hétérogène, comme produits d'intercalation (Moffat, 1978; Guesdon *et al.*, 1990; Nguyen & Sleight, 1996; Centi *et al.*, 1988) et comme échangeurs cationiques et conducteurs ioniques (Daidouh *et al.*, 1997; Maximov *et al.*, 1994; Lii & Wang, 1989).

Les arsénates étant moins étudiés que les phosphates, nous avons étendu notre investigation aux systèmes $A-\text{Fe}-\text{As}-$

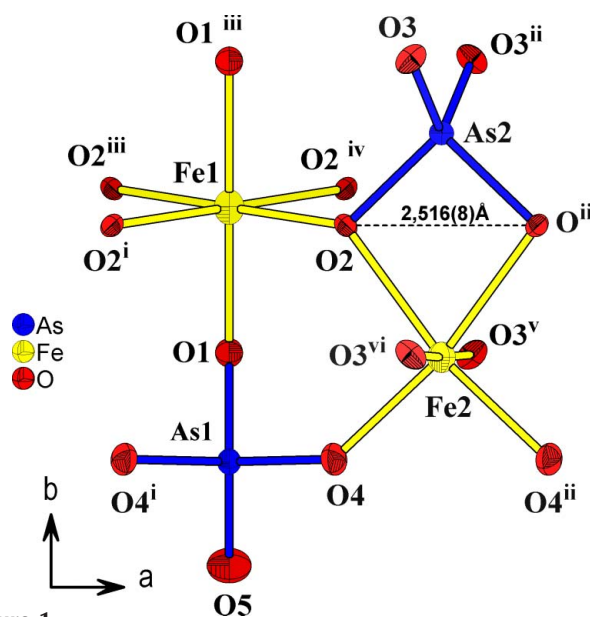


Figure 1

Unité asymétrique dans le composé $\text{K}_3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_4$. [Codes de symétrie: (i) $-x, y, z$; (ii) $\frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}-z$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $x, -y, -z$; (v) $\frac{1}{2}-x, -y, z-\frac{1}{2}$; (vi) $-x, -y, 1-z$.]

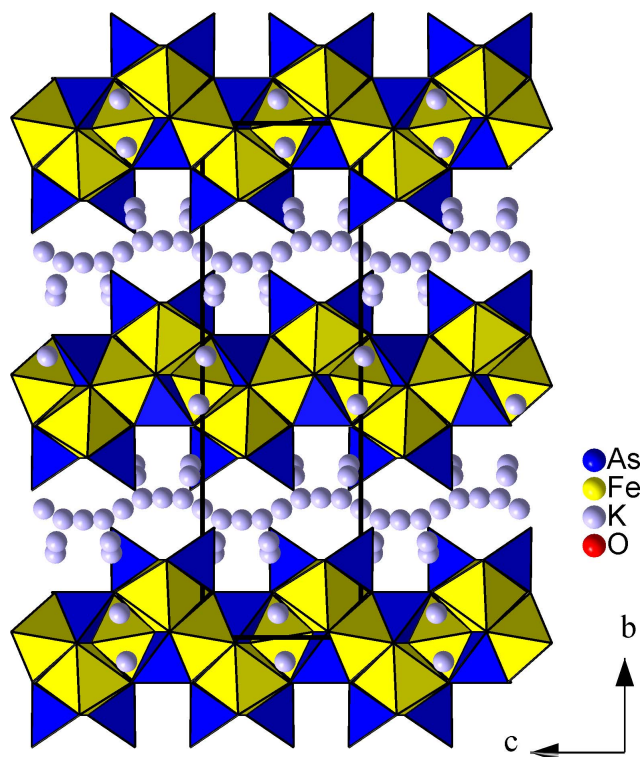


Figure 2
Projection de la structure de $K_3Fe_3(AsO_4)_4$ selon a , mettant en évidence l'emplacement des cations dans l'espace inter-couches.

O ($A = Na, K$ et Ag) dans lesquels nous avons précédemment mis en évidence les arsénates $NaFeAs_2O_7$ et $AgFeAs_2O_7$ (Ouerfelli *et al.*, 2004). Une nouvelle phase $K_3Fe_3(AsO_4)_4$ vient d'être isolée dans le système $K_2O-Fe_2O_3-As_2O_5$; elle est isostructurale du composé $K_3Cr_3(AsO_4)_4$ (Friaa *et al.*, 2003). De ce fait, nous mettrons l'accent sur la discussion de caractéristiques structurales non mises en évidence précédemment et sur la comparaison entre le composé de formulation $K_3Fe_3(AsO_4)_4$ et $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ (Lii, 1995).

L'unité asymétrique $[Fe_2As_2O_{15}]$ (Fig.1) est formée d'un cycle comportant deux octaèdres FeO_6 et un tétraèdre AsO_4 partageant des sommets. Un deuxième tétraèdre As_2O_4 se greffe sur l'octaèdre Fe_2O_6 par mise en commun d'une arête.

Chaque unité $[Fe_2As_2O_{15}]$ est connectée à cinq voisins au moyen de ponts mixtes $Fe-O-As$ de manière à former des couches parallèles au plan (010). Cette charpente bidimensionnelle possède des fenêtres de sections hexagonales (Fig. 3) pouvant permettre aux cations K^+ de se déplacer d'un espace inter-couches à un autre (Fig. 2).

Cette structure se distingue par la présence d'atomes d'oxygène triplement liés, à deux octaèdres FeO_6 et à un tétraèdre As_2O_4 . Cet atome participe ainsi à deux types de pont $As-O-Fe$ et $Fe-O-Fe$.

L'existence d'une arête commune entre l'octaèdre Fe_2O_6 et le tétraèdre As_2O_4 entraîne le raccourcissement de la liaison $O_2-O_2^{ii}$ [code de symétrie: (ii) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$] et une importante contraction des angles $O_2-As_2-O_2^{ii}$ et $O_2-Fe_2-O_2^{ii}$. En effet la liaison $O_2-O_2^{ii}$, 2,518 (9) Å, est sensiblement inférieure à la moyenne des distances $O-O$

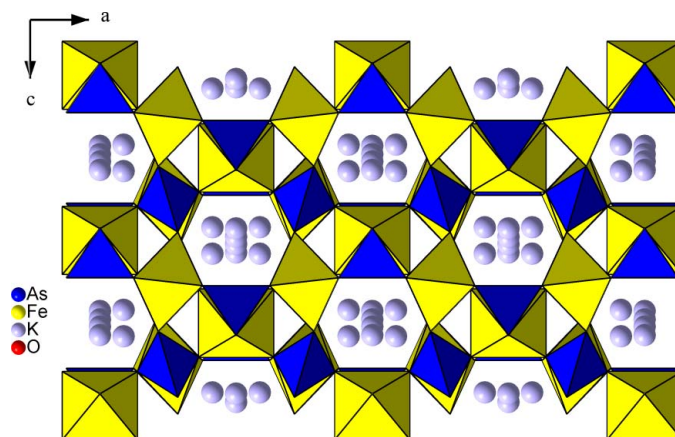


Figure 3
Projection d'une couche selon b et l'emplacement des cations K^+ en faces des fenêtres hexagonales.

rencontrées dans le tétraèdre As_2O_4 [2,764 (6) Å] et dans l'octaèdre Fe_2O_6 [2,8345 (7) Å]. De même, les angles $O_2-O_2^{ii}$ [93,4 (3)°] et $O_2-Fe_2-O_2^{ii}$ [73,2 (3)°] sont inférieurs à ceux rencontrés respectivement dans le tétraèdre As_2O_4 et dans l'octaèdre Fe_2O_6 . Ceci est confirmé par le calcul de l'indice de distorsion (tableau 2) utilisant les formules développées par Baur & Wildner (Baur, 1974; Wildner, 1992):

Ces résultats révèlent des indices de distorsion angulaires ID_a et de liaison $O-O$ ID_o pour tétraèdre As_2O_4 trois fois plus importants que ceux pour le tétraèdre As_2O_4 . L'octaèdre Fe_2O_6 semble soumis à moins de contrainte puisque ses indices de distorsion ne diffèrent pas sensiblement de ceux de l'octaèdre Fe_2O_6 .

Les structures des composés $K_3Fe_3(AsO_4)_4$ (Cmca) et $K_3Fe_3(PO_4)_4 \cdot H_2O$ (Pnna), renferment les mêmes types de couches perpendiculaires à b . Mais le phosphate possède des molécules d'eau dans l'espace inter-couches. Il en résulte que deux couches successives sont reliées par un glissement n au lieu d'un glissement c pour l'arséniate, vraisemblablement pour favoriser les liaisons hydrogène assurant la fixation des molécules d'eau.

Partie expérimentale

La synthèse de $K_3Fe_3(AsO_4)_4$ a été effectuée par réaction à l'état solide, à partir d'un mélange de carbonate de potassium, de nitrate de fer et de dihydrogéoarséniate d'ammonium dans un rapport molaire $K:Fe:As$ égal à 2:1:5 respectivement. Après un broyage poussé dans un mortier en agate, le mélange est placé dans un creuset en alumine, puis porté dans un premier temps à une température de 673 K pendant 4 heures, en vue d'éliminer les produits volatils. Un second traitement thermique a été effectué à la température de synthèse, 1173 K pendant 24 heures. Le résidu final est ensuite ramené à la température ambiante à une vitesse de refroidissement de 20 K h^{-1} . Des cristaux de couleur verdâtre sont séparés à l'eau bouillante. Le dépouillement du spectre infrarouge relatif au composé étudié révèle la présence des bandes principales d'absorption asymétriques et symétriques ν_{as} (AsO_4) à 876, ν_a (AsO_4) à 804 et ν_{as} ($Fe-O-Fe$) à 638 cm^{-1} .

Données cristallines

$K_3Fe_3(AsO_4)_4$
 $M_r = 840,53$
 Orthorhombique, $Cmca$
 $a = 10,898 (2) \text{ \AA}$
 $b = 21,521 (5) \text{ \AA}$
 $c = 6,623 (2) \text{ \AA}$
 $V = 1553,3 (7) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $D_x = 3,594 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation
 Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 11,5\text{--}14,2^\circ$
 $\mu = 12,11 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 298 (2) \text{ K}$
 Parallélépipède, vert
 $0,18 \times 0,08 \times 0,02 \text{ mm}$

Collection des données

Enraf–Nonius CAD-4
 diffractomètre
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: balayage
 ψ (North *et al.*, 1968)
 $T_{\min} = 0,325$, $T_{\max} = 0,785$
 1074 réflexions mesurées
 893 réflexions indépendantes
 714 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,026$
 $\theta_{\max} = 27,0^\circ$
 $h = -2 \rightarrow 13$
 $k = 0 \rightarrow 27$
 $l = 0 \rightarrow 8$
 2 réflexions de référence
 fréquence: 120 min
 variation d'intensité: 1%

Affinement

Affinement à partir des F^2
 $R(F) = 0,040$
 $wR(F^2) = 0,102$
 $S = 1,08$
 893 réflexions
 88 paramètres
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0275P)^2 + 68,5196P]$
 où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$
 $\Delta\rho_{\max} = 1,62 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1,65 \text{ e \AA}^{-3}$
 Correction d'extinction:
 $SHELXL97$ (Sheldrick, 1997)
 Coefficient d'extinction: 0,00122 (8)

Tableau 1

Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$).

As1—O5	1.649 (8)	Fe1—O2	2.041 (5)
As1—O1	1.683 (8)	Fe1—O2 ^{iv}	2.041 (5)
As1—O4	1.696 (6)	Fe1—O2 ⁱ	2.041 (5)
As1—O4 ⁱⁱ	1.696 (6)	Fe2—O4 ⁱⁱ	1.908 (6)
As2—O3 ⁱⁱ	1.670 (5)	Fe2—O4	1.908 (6)
As2—O3	1.670 (5)	Fe2—O3 ^v	2.032 (5)
As2—O2 ⁱⁱ	1.729 (5)	Fe2—O3 ^{vi}	2.032 (5)
As2—O2	1.729 (5)	Fe2—O2	2.110 (5)
Fe1—O1 ⁱⁱⁱ	1.931 (7)	Fe2—O2 ⁱⁱ	2.110 (5)
Fe1—O1	1.931 (7)	K4—O5 ^{vii}	2.975 (4)
Fe1—O2 ⁱⁱⁱ	2.041 (5)		

Codes de symétrie: (i) $-x, y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $x, -y, -z$; (v) $\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$; (vi) $x, -y, 1 - z$; (vii) $-x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

Tableau 2

Indice de distorsion (ID) des polyèdres de coordination de Fe et As.

	ID _d	ID _a	ID _o
Fe1O ₆	0,0241	0,0389	0,0306
Fe2O ₆	0,0367	0,0488	0,0382
As1O ₄	0,0092	0,0166	0,0079
As2O ₄	0,0180	0,0485	0,0324

ID_d = $[\sum_{i=1}^n (d_i - d_m)/n_1 d_m]$, ID_a = $[\sum_{i=1}^n (a_i - a_m)/n_2 a_m]$ et ID_o = $[\sum_{i=1}^n (o_i - o_m)/n_2 o_m]$, avec d = distance Fe/As—O, a = angle O—Fe/As—O, o = distance O—O, m = valeur moyenne, et n_1 et n_2 valent 4 et 6 pour le tétraèdre et 6 et 12 pour l'octaèdre.

La localisation des atomes de potassium s'est avérée délicate du fait de l'existence de désordre, en effet, une première série de Fourier ne révèle qu'un seul pic important (environ 20 e \AA^{-3}). Il a été alors nécessaire de prendre en considération des pics de hauteur moyenne 5 e \AA^{-3} , mais pouvant avoir une signification structurale du fait de leurs environnements en atomes d'oxygène. Ainsi cinq nouveaux cations ont été trouvés. Une contrainte, respectant la neutralité électrique, a été appliquée aux taux d'occupation des six cations potassium. De plus, l'affinement anisotrope conduisant a des ellipsoïdes très déformés, la contrainte (EADP) du programme *SHELX97* (Sheldrick, 1997) a du être appliquée.

Collection des données: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992; Macíček & Yordanov, 1992; Enraf–Nonius, 1994); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 EXPRESS*; réduction des données: *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: *DIAMOND* (Brandenburg, 1998); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *SHELXL97* and *WinGX* (Farrugia, 1999).

Références

Attali, S., Vigouroux, B., Lenzi, M. & Persia, J. (1980). *J. Catal.* **63**, 496–500.
 Baur, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.
 Brandenburg, K. (1998). *DIAMOND*. Version 2.0. Université de Bonn, Allemagne.
 Centi, G., Trifiro, F., Ebner, J. R. & Franchetti, V. M. (1988). *Chem. Rev.* **88**, 55–61.
 Daidouh, A., Veiga, M. L. & Pico, C. (1997). *J. Solid State Chem.* **130**, 28–31.
 Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
 Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Version 5.1/1.2. Enraf–Nonius, Delft, Pays Bas.
 Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Friaa, B. B., Boughzala, H. & Jouini, T. (2003). *J. Solid State Chem.* **173**, 273–279.
 Guesdon, A., Borel, M. M., Leclaire, A., Grandin, A. & Raveau, B. (1990). *J. Solid State Chem.* **89**, 83–87.
 Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
 Korzenski, M. B. & Kolis, J. W. (1999). *J. Solid State Chem.* **147**, 390–398.
 Lii, K. H. (1995). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 917–926.
 Lii, K. H. & Wang, S. H. (1989). *J. Solid State Chem.* **95**, 239–245.
 Macíček, J. & Yordanov, A. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 73–80.
 Maximov, B., Bolotina, N., Tamazyan, R. & Schulz, H. (1994). *Z. Kristallogr.* **209**, 649–656.
 Meisel, W., Guttman, H. J. & Gütllich, O. (1983). *Corros. Sci.* **23**, 1373–1379.
 Moffat, J. B. (1978). *Catal. Rev. Sci. Eng.* **18**, 199–258.
 Nguyen, P. T. & Sleight, A. W. (1996). *J. Solid State Chem.* **122**, 259–265.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Ouerfelli, N., Zid, M. F., Jouini, T. & Touati, A. M. (2004). *J. Soc. Chim. Tunis.* **6**, 85–97.
 Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. (Release 97–2). Université de Göttingen, Allemagne.
 Wildner, M. (1992). *Z. Kristallogr.* **202**, 51–70.