

Systematic absence of (*hkl*) reflections for *k+l* odd and of (*h0l*) for *h* odd indicate the space group to be *Aa* or *A2/a*.

The presence of 12 molecules indicates that the asymmetric unit probably contains 3 molecules, analogous to that found for *bis*-acetylacetonato-nickel (Bullen, 1956).

Acta Cryst. (1959). **12**, 939

Maille cristalline et groupe d'espace du sulfate ferreux anhydre, FeSO₄. Par J. COING-BOYAT, *Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France*

(Reçu le 5 juillet 1959)

Une précédente publication (Coing-Boyat, 1959) traite des mailles et des groupes d'espace des deux formes (α et β) du sulfate de cobalt-II et du sulfate de manganèse-II, anhydres. Elle est complétée par la présente étude du sulfate de fer-II anhydre.

FeSO₄ a été préparé en deshydratant le monohydrate FeSO₄ · H₂O à 300 °C. dans un courant d'argon et en maintenant ces conditions 20 hr. afin que le sel anhydre cristallise suffisamment. La poudre, blanchâtre, microcristalline, ainsi obtenue est hygroscopique; c'est pourquoi, afin de constituer l'échantillon à examiner aux rayons X, elle a été introduite dans un tube de verre d'environ 0,2 mm. de diamètre intérieur, aux parois très minces, scellé ensuite.

L'analogie des diagrammes Debye-Scherrer de FeSO₄ avec ceux de la forme α de CoSO₄ (stable au-dessous de 600 °C.) a donné la clef de leur identification qui a permis la détermination de la maille.

Tableau 1. *Des plans réflecteurs de FeSO₄*

Diagramme D.-S., radiation *K* α du Fer ($\lambda = 1,9373$ Å)
I: intensité des raies; F: fortes; m: moyennes; f: faibles

<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d_c (hkl)</i>	<i>d_o (hkl)</i>
110	<i>fm</i>	4,38 ₄₃ Å	4,38 ₆₀ Å
020	<i>f</i>	3,98 ₄₄	3,98 ₂₆
111	<i>F</i>	3,64 ₉₇	3,64 ₈₂
021	<i>m</i>	3,40 ₉₅	3,40 ₈₂
112 } 200 }	<i>FF</i>	2,63 ₂₉ 2,62 ₅₄	2,62 ₉₅
130	<i>mF</i>	2,37 ₀₅	2,37 ₁₀
202	<i>m</i>	2,05 ₂₉	2,05 ₂₀
040	<i>fm</i>	1,99 ₂₄	1,99 ₂₆
132 } 023 }	<i>fm</i>	1,92 ₃₉ 1,92 ₂₈	1,92 ₂₈
222	<i>mF</i>	1,82 ₅₀	1,82 ₄₀
042	<i>m</i>	1,70 ₄₆	1,70 ₄₈
004	<i>fm</i>	1,64 ₆₄	1,64 ₆₈
133	<i>f</i>	1,61 ₀₆	1,61 ₀₆
241 } 114 }	<i>f</i>	1,54 ₃₀ 1,54 ₁₄	1,54 ₁₂
024 } 312 }	<i>m</i>	1,52 ₁₈ 1,51 ₇₃	1,51 ₇₃
330	<i>m</i>	1,46 ₁₆	1,46 ₁₅
242	<i>F</i>	1,42 ₉₈	1,43 ₀₀
152	<i>f</i>	1,38 ₃₉	1,38 ₄₃
134	<i>m</i>	1,35 ₂₃	1,35 ₂₆
400	<i>fm</i>	1,31 ₂₈	1,31 ₂₆

We do not plan to investigate this compound further at this time.

References

- BULLEN, G. J. (1956). *Nature, Lond.* **177**, 537.
CURTISS, D. H., LYLE, F. K. C. & LINGAFELTER, E. C. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 388.

Le Tableau 1 montre la bonne concordance entre, d'une part, les équidistances des plans réflecteurs calculées d'après cette maille, *d_c(hkl)*, et d'autre part, celles déduites des mesures sur diagramme, *d_o(hkl)*.

On constate que, seules, figurent sur les diagrammes de FeSO₄, les raies *hkl* (et *hk0*, *0kl*) dont *h+k* est pair, et les raies *h0l* dont *l* (et *h*) sont pairs, ce qui est caractéristique du groupe d'espace centro-symétrique *Cmcm* auquel appartient CoSO₄ α .

Le sulfate ferreux anhydre cristallise donc dans le système orthorhombique, groupe *Cmcm* (*D_{2h}¹⁷*), sa structure est du type CrVO₄ (Brandt, 1943); sa maille contient *Z* = 4 unités FeSO₄,

$$a = 5,25_5 \pm 0,005, \quad b = 7,97_5 \pm 0,008, \quad c = 6,59 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ U = 276,2 \text{ \AA}^3, \quad D_x = 3,65_3 \text{ g.cm.}^{-3}.$$

Ces résultats diffèrent des données connues jusqu'alors Hammel, 1936):

$$a = 4,82, \quad b = 6,81, \quad c = 8,67 \text{ kX}.$$

Hammel avait admis l'isomorphie de FeSO₄ avec la forme β (hautes températures) de CoSO₄, alors qu'en fait, FeSO₄ est isotype de la forme α de CoSO₄, donc aussi de MgSO₄ (Rentzeperis, 1958) de MnSO₄, de NiSO₄ (Dimaras, 1957) et des chromates de métaux divalents (Brandt, 1943) isomorphes de CrVO₄.

J'adresse mes remerciements à M. Bertaut, directeur de recherches au C.N.R.S. pour le choix du sujet qui m'a conduit à cette étude et pour ses bons conseils au cours de mes travaux. Je remercie également Mme Quézel-Ambrunaz qui a effectué les préparations chimiques.

References

- BRANDT, K. (1943). *Ark. Kemi, Min., Geol.* **A**, **17**, No. 6, p. 13.
BRANDT, K. (1955). *Structure Reports*, **9**, 181.
COING-BOYAT, J. (1959). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **248**, 2109.
DIMARAS, P. I. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 313.
HAMMEL, F. (1936). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **202**, 57.
RENTZEPERIS, P. J. & SOLDATOS, C. T. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 686.