



PRÉPARATION ET ÉTUDE STRUCTURALE DU PHOSPHATE DE FER (III) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

N. Belfguira^b, F. Ben Amor^a, T. Jouini^a, A. Driss^{a*}, M. Abdrrabba^b

^a *Laboratoire de Matériaux et Cristallographie, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis, 2092 El Manar 1, Tunis, Tunisie*

^b *Institut Préparatoire aux Études Scientifiques et Technologiques, Tunis, Tunisie*

(Reçu le 28 Septembre 2004, accepté le 29 Juin 2005)

RESUME : Le phosphate de fer $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace R-3c avec Z=6 groupements formulaires par maille. Ses paramètres sont : $a=8,075(3)\text{Å}$ et $c=25,606(7)\text{Å}$. La structure se compose d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres PO_4 reliés par des ponts mixtes Fe-O-P formant des couches parallèles aux plans (-1 0 2) dans lesquelles se manifeste des anneaux SBU-8. Ces couches sont aussi reliées par les ponts Fe-O-P engendrant une charpente tridimensionnelle.

Mots clés : phosphate de fer, structure, SBU-8.

ABSTRACT : The iron phosphate $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ crystallizes in the hexagonal system of space group R-3c. The cell parameters are: $a=8.075(3)\text{Å}$, $c=25.606(7)\text{Å}$ and $Z=6$.

The structure is built up FeO_6 octahedra and PO_4 tetrahedra linked by Fe-O-P bridges forming layers parallel to (-1 0 2) direction. Each layer can be described as formed by SBU-8 rings. The layers are also linked by Fe-O-P bridges forming a three dimensional framework.

Key words: iron phosphate, structure, SBU-8.

INTRODUCTION

Depuis 1960, de nombreuses études de laboratoire ont été effectuées par A.W. Frazier et ses collaborateurs pour préparer et caractériser des cristaux d'hydrogénophosphates de fer. Ces travaux avaient pour objectif la purification de l'acide phosphorique obtenu lors de l'attaque de roches phosphatées par l'acide sulfurique [1]. A partir des années 80, ces composés ont été recherchés pour leurs propriétés magnétiques et catalytiques. Ce travail s'intéresse à un nouveau phosphate de fer acide $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. La préparation chimique et l'étude structurale sont présentées.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation chimique

Le composé étudié a été préparé par attaque acide du fer métallique en ajoutant 4,5 g de fer métallique (sous forme de poudre) dans 50 mL de H_3PO_4 (85%) et en isolant le milieu réactionnel afin d'éviter l'oxydation du fer avec l'oxygène de l'air. La solution est laissée à évaporer en prenant soin de ne pas l'agiter. Les cristaux formés sont des plaques losanges ou des rhomboèdres de couleur rouille présentant fréquemment des faces creuses.

Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ est connu en bibliographie. Il a été réalisé par Ferdinand d'Yvoire en 1961 avec la radiation K_α du cuivre, les paramètres de la maille affinés à partir du diagramme de poudre sont: $a = 8,052\text{Å}$ et $c = 25,55\text{Å}$ [2]. Un travail plus



récent publié en 1989 par I. Prodan présente un diagramme de poudre non indexé réalisé avec la radiation K_{α} du fer [3]. Les résultats de l'étude sur monocristal ont permis de calculer un diagramme de poudre [4] connaissant les coordonnées atomiques.

La comparaison est effectuée au tableau I. Il ressort de la comparaison qu'il y a une bonne concordance entre les deux diagrammes aussi bien pour les valeurs des distances interréticulaires que pour les intensités des raies. On en déduit qu'il s'agit de la même phase.

Tableau I: Diffractogrammes de poudre de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ expérimental et calculé

Diffractogramme de poudre de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ réalisé par d'Yvoire [2] $a=8,052 \text{ \AA}$, $c=25,55 \text{ \AA}$			Diffractogramme de poudre de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ calculé dans ce travail $a=8,075(3) \text{ \AA}$, $c=25,606(7) \text{ \AA}$		
$d(\text{Å})$	I	h k l	$d(\text{Å})$	I	h k l
6,130	FF	1 0 2	6,137	45	1 0 2
4,713	F	1 0 4	4,722	30	1 0 4
4,256	F	0 0 6	4,268	21	0 0 6
4,026	m	1 1 0	4,038	8	1 1 0
3,639	FFF	1 1 3	3,650	100	1 1 3
3,365	mF	2 0 2	3,373	13	2 0 2
3,0605	FF	2 0 4	3,069	47	2 0 4
2,9260	FF	1 1 6	2,932	81	1 1 6
2,9042	f	1 0 8	2,910	8	1 0 8
2,6218	f	2 1 1	2,629	4	2 1 1
2,5818	f	2 1 2	2,589	6	2 1 2
2,4366	f	2 1 4	2,443	2	2 1 4
2,3996	f	1 0 10	2,404	3	1 0 10
2,3563	ff	2 0 8	2,361	1	2 0 8
2,3428	f	2 1 5	2,349	7	2 1 5
2,3208	mF	3 0 0	2,331	13	3 0 0
2,0403	fff	3 0 6	2,046	5	3 0 6
2,0329	F	2 1 8	2,038	36	2 1 8
2,0133	mf	2 2 0	2,019	8	2 2 0
1,9596	f	2 2 3	1,964	7	2 2 3
1,9286	f	3 1 1	1,934	5	3 1 1
1,9118	f	3 1 2	1,918	1	3 1 2
1,8824	f	1 1 12	1,887	1	1 1 12
1,8510	m	3 1 4	1,856	8	3 1 4
1,8343	mF	2 1 10	1,839	20	2 1 10
1,8200	m	2 2 6	1,825	8	2 2 6
1,7657	fff	1 0 14	1,769	1	1 0 14
1,7275	m	4 0 2	1,732	14	4 0 2
1,7090	mf	3 1 7	1,714	8	3 1 7
1,6424	m	2 2 9	1,646	15	2 2 9
1,6170	mf	2 0 14	1,621	3	2 0 14
1,5699	F	3 0 12	1,574	20	3 0 12
1,5517	m	3 2 4	1,556	17	3 2 4
1,5417	m	3 1 10	1,546	12	3 1 10

**ETUDE STRUCTURALE DU COMPOSE $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$** **Collecte et traitement des données**

Un cristal de dimensions $0,22 \times 0,22 \times 0,15 \text{ mm}^3$ a été utilisé pour l'étude structurale. L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de marque Enraf-Nonius de type CAD-4, utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Les données brutes ont été réduites par le système MolEN [5]. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd mise en œuvre par le programme SHELXS [6] et affinée par moindres carrés (SHELXL-97) [7]. Les conditions de la collecte des intensités sont rassemblées au tableau II. Les coordonnées atomiques réduites et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont donnés respectivement aux tableaux III et IV. Les principales caractéristiques géométriques sont présentées au tableau V.

Tableau II: Données cristallographiques et conditions de la collecte des intensités de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

Données cristallines	
Formule: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	$D_x = 2,39$
Masse molaire: $M = 346,81 \text{ g.mol}^{-1}$	Radiation du Molybdène
Système: hexagonal	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
Groupe d'espace: R-3c	Maille affinée avec 25 réflexions
$a = 8,075 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 10-13,68^\circ$
$c = 25,606 (7) \text{ \AA}$	$\mu = 2,12 \text{ mm}^{-1}$
$V = 1446,0 (9) \text{ \AA}^3$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$Z = 6$	Forme du cristal: cubique
	Taille: $0,22 \times 0,22 \times 0,15 \text{ mm}^3$
	Couleur: rouille
Collecte des données	
Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4	$\theta_{\text{max}} = 29,8^\circ$
Balayage ω -2 θ	h: $0 \rightarrow 11$
Correction d'absorption: aucune	k: $-11 \rightarrow 0$
1787 réflexions mesurées	l: $-35 \rightarrow 35$
473 réflexions indépendantes	1 réflexion de référence/120mn
458 réflexions observées [$I > 2\sigma(I)$]	Variation d'intensité: 0,017
$R_{\text{int}} = 0,0738$	Coefficient d'extinction: 0,0033(9)
Affinement	
Affinement basé sur F^2	
$R [F > 4\sigma(F)] = 0,0345$	
$wR(F^2) = 0,1035$	
$S = 1,314$	
473 réflexions	Facteurs de diffusion atomique des
29 paramètres	International Tables for Crystallography
Pondération $w = 1/[\sigma^2(F_0)^2 + (aP)^2 + bP]$	(1992, Vol. C, Tables 4.2.6.8 & 6.1.1.4).
où $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	
$a = 0,0226$ $b = 12,01$	



Description et discussion de la structure

Le composé $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace R-3c avec six groupements formulaires par maille. La structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ est formée d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres PO_4 connectés au moyen de ponts mixtes Fe-O-P (figure 1). Ainsi chaque octaèdre FeO_6 est entouré par six tétraèdres PO_4 avec lesquels il partage un atome d'oxygène chacun. Chaque tétraèdre PO_4 met en commun deux atomes d'oxygène avec deux octaèdres FeO_6 , les deux atomes d'oxygène restant sont porteurs d'hydrogène. Il en résulte une charpente tridimensionnelle qui peut être décomposée en couches parallèles au plan (-1 0 2) reliées entre elles au moyen de ponts Fe-O-P (figure 2). Dans une couche, se manifeste des anneaux à quatre octaèdres et quatre tétraèdres partageant des sommets, désignés par SBU-8 (Secondary Building Unity) [8] (figure 3).

La connexion entre couches est assurée par des ponts Fe-O-P, engendrant une charpente tridimensionnelle laissant libre des cages communicantes formant des tunnels situés dans l'espace intercouche (figure 4). Les sections des tunnels sont des anneaux Fe_4P_4 à huit bras.

La structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ est comparable à celles des phosphates d'aluminium $[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ - $[\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16}]$ et $[\text{Al}_{16}\text{P}_{20}\text{O}_8\text{H}_4]$ - $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2]$ [9]. En effet, ces derniers ont aussi des structures tridimensionnelles en cages délimitant des tunnels, toutefois, l'arrangement structural de $[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ - $[\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16}]$ est constitué de deux types de SBU: SBU-8 et SBU-6 alors que la charpente de $[\text{Al}_{16}\text{P}_{20}\text{O}_8\text{H}_4]$ - $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2]$ est constituée de SBU-4. La présence du template $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16}$ dans la structure de $[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]$ - $[\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{16}]$ et $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ dans la structure de $[\text{Al}_{16}\text{P}_{20}\text{O}_8\text{H}_4]$ - $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2]$ engendre une augmentation du volume de la maille par rapport au composé $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

La comparaison de la structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ avec des phosphates de fer acides rencontrés en bibliographie et présentant une certaine analogie avec cette dernière est présentée au tableau VI.

Tableau VI: Comparaison de la structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ avec les structures des phosphates de fer acides rencontrés en bibliographie.

Composés	Paramètres	Dimensionnalités	SBU
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ [ce travail]	$a=8,075(3)$ $c=25,606(7)\text{Å}$ $\gamma=120^\circ$ R-3c.	3D	SBU-8
$\text{Fe}(\text{H}_3\text{O})(\text{HPO}_4)_2$ [10]	$a=5,191(2)$ $b=8,748(2)$ $c=14,448(2)\text{Å}$ $\beta=94,81(2)^\circ$ $\text{P}2_1/c$	3D	SBU-4+SBU-8
$\text{RbFe}(\text{HPO}_4)_2$ [11]	$a=8,160(1)$ $c=52,75(1)\text{Å}$ $\gamma=120^\circ$ R3c	3D	SBU-1+SBU-4
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [12]	$a=7,297(1)$ $b=9,925(1)$ $c=5,337(1)\text{Å}$ $\beta=95,13^\circ$ $\text{P}2_1/n$.	2D	SBU-8

Comparaison avec la structure de $\text{Fe}(\text{H}_3\text{O})(\text{HPO}_4)_2$

Le phosphate de fer $\text{Fe}(\text{H}_3\text{O})(\text{HPO}_4)_2$ cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1/c$. Sa structure renferme les unités structurales SBU-4 et SBU-8 alors que notre composé $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ est formé à partir de SBU-8 seulement. Le caractère commun à ces deux composés est leur dimensionnalité égale à 3.

Comparaison avec la structure de $\text{RbFe}(\text{HPO}_4)_2$

Le composé $\text{RbFe}(\text{HPO}_4)_2$ cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace R3c, les paramètres a et b sont proches de ceux du composé étudié mais le paramètre c est le double de celui-ci. La structure est tridimensionnelle, elle est construite à partir d'unités SBU-1 et SBU-4.

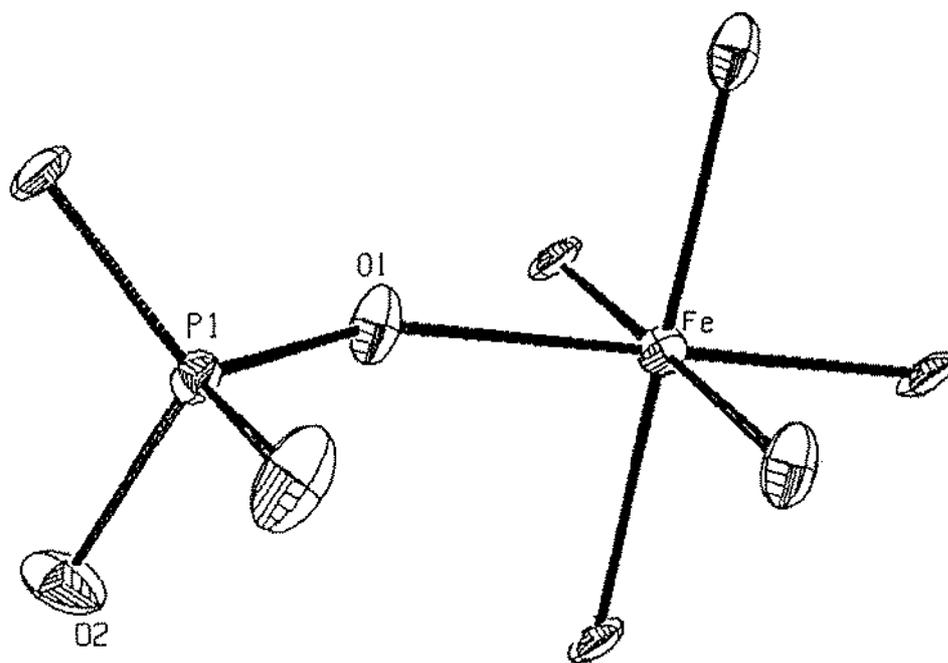


Figure 1: Représentation des groupements FeO_6 et PO_4 reliés par le pont Fe-O-P. Les ellipsoïdes d'agitation thermique correspondent à une probabilité de présence de 50%.

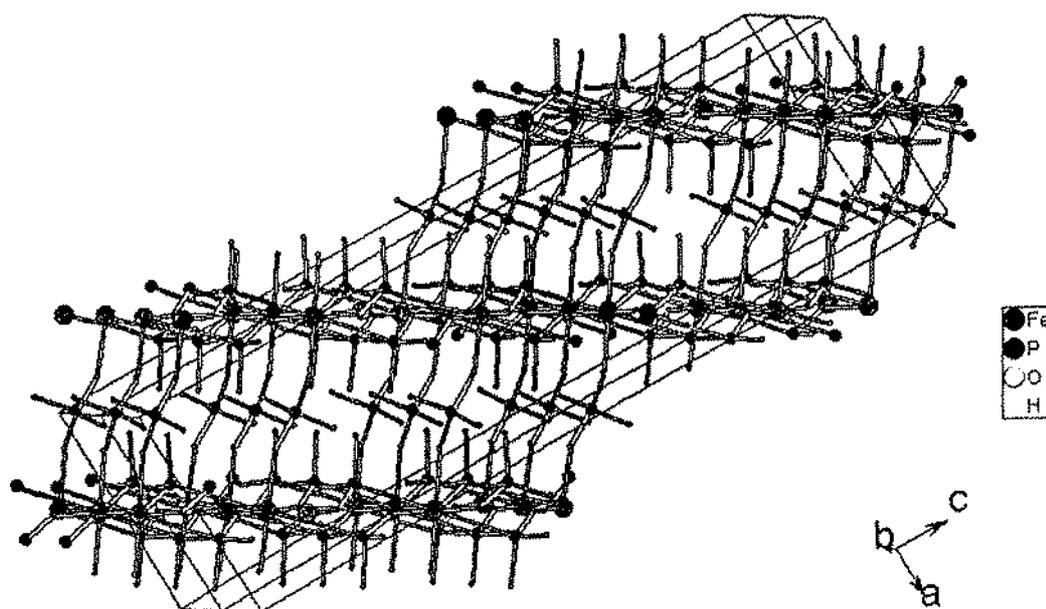


Figure 2: Représentation des couches dans la structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

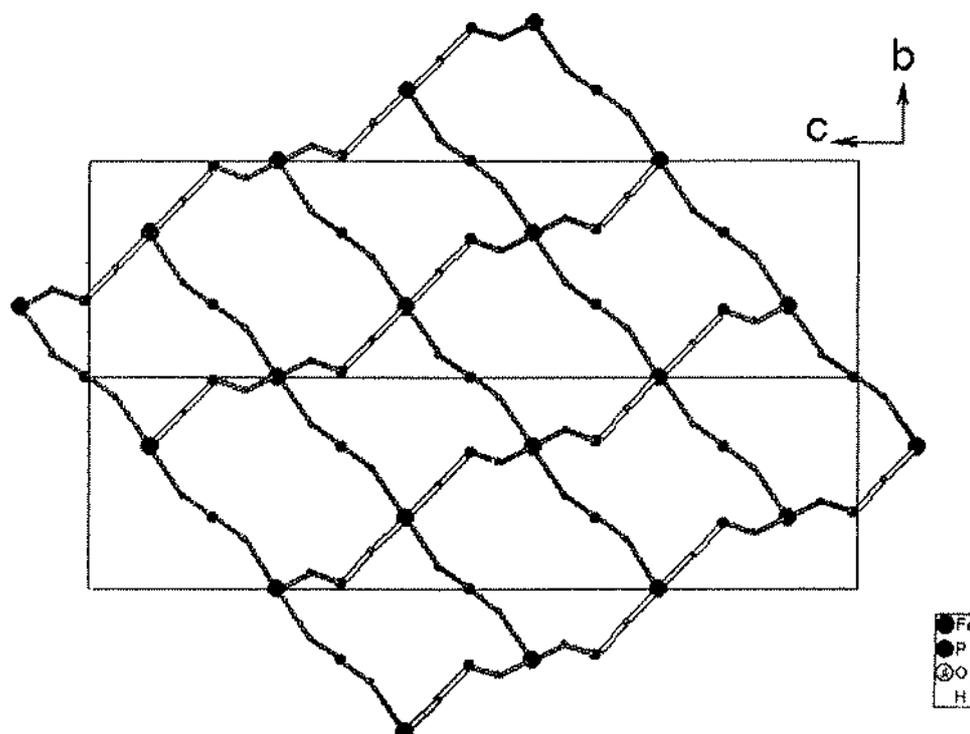


Figure 3: Projection d'une couche dans la structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

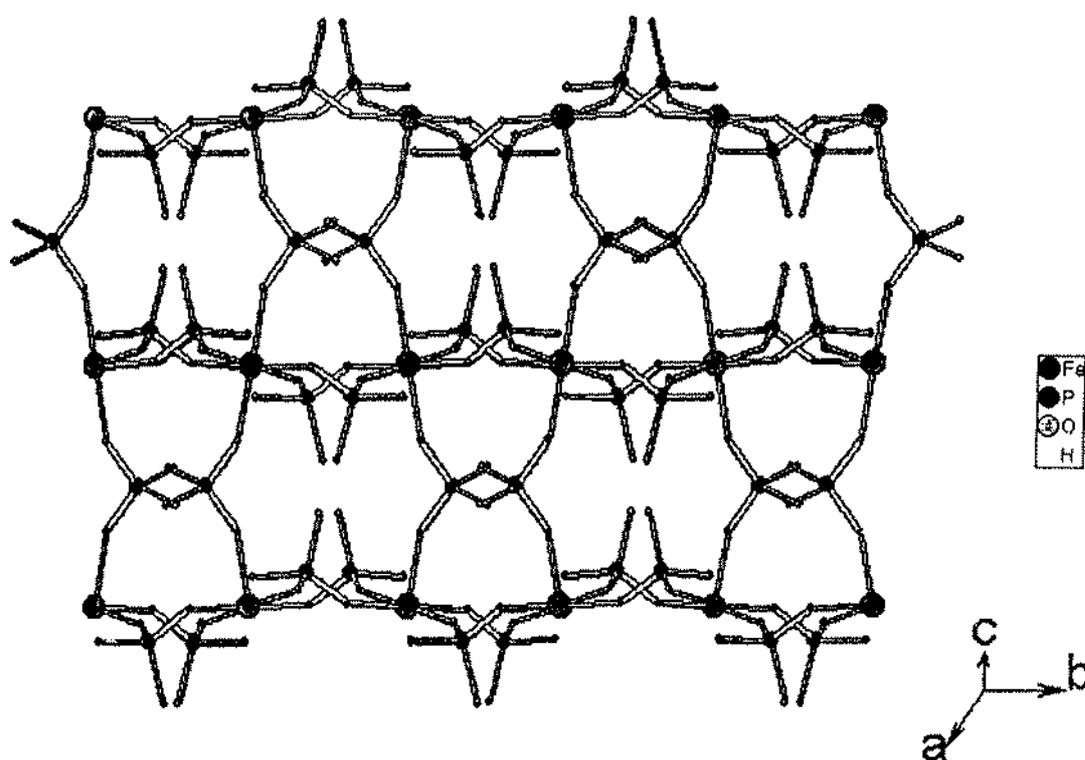


Figure 4: Vue de la structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, mettant en évidence les sections des tunnels.

**Comparaison avec la structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$**

Ce composé contient l'ion Fe^{2+} , il cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$. Sa structure est construite à partir des mêmes unités structurales SBU-8 et renferme le même type de couches que notre composé. Leurs dimensionnalités différentes proviennent du fait que dans le composé $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, les atomes d'oxygène situés dans l'espace intercouche sont porteurs d'hydrogène et ne peuvent relier les couches entre elles. En revanche, dans le composé $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ les atomes d'oxygène forment des ponts Fe-O-P entre couches, ce qui confère à la structure un caractère tridimensionnel.

Tableau III: Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents U_{eq} (\AA^2) de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

$$U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$$

Atomes	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Fe	0	0	0	0,0104(3)
P	0,0249(1)	1/3	0,0833	0,0094(3)
O1	0,0737(3)	0,2289(3)	0,04326(7)	0,0159(5)
O2	-0,1656(3)	0,1931(4)	0,11338(8)	0,0248(6)
HO2	-0,2439	0,1163	0,0927	0,13(4)

Tableau IV: Facteurs d'agitation thermique anisotrope U_{ij} de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0,0116(4)	0,0116(4)	0,0081(4)	0	0	0,0058(2)
P	0,0107(4)	0,0107(4)	0,0068(4)	-0,0017(3)	-0,0009(1)	0,0053(2)
O1	0,018(1)	0,0150(9)	0,0146(8)	-0,0066(7)	-0,0008(7)	0,0085(8)
O2	0,015(1)	0,028(1)	0,0184(9)	-0,0021(9)	0,0045(8)	0,0008(9)

Tableau V: Distances interatomiques (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$) de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

Fe O1	1,974(2)	O1 Fe O1 ^{iv}	88,40(8)
Fe O1 ⁱ	1,974(2)	O1 ⁱ Fe O1 ^{iv}	91,60(8)
Fe O1 ⁱⁱ	1,974(2)	O1 ⁱⁱ Fe O1 ^{iv}	91,60(8)
Fe O1 ⁱⁱⁱ	1,974(2)	O1 ⁱⁱⁱ Fe O1 ^{iv}	180
Fe O1 ^{iv}	1,974(2)	O1 Fe O1 ^v	91,60(8)
Fe O1 ^v	1,974(2)	O1 ⁱ Fe O1 ^v	88,40(8)
P O1 ^{vi}	1,500(2)	O1 ⁱⁱ Fe O1 ^v	180
P O1	1,500(2)	O1 ⁱⁱⁱ Fe O1 ^v	91,60(8)
P O2 ^{vi}	1,581(2)	O1 ^{iv} Fe O1 ^v	88,40(8)
P O2	1,581(2)	O1 ^{vi} P O1	114,1(2)
O2 HO2	0,82	O1 ^{vi} P O2 ^{vi}	111,4(1)
O1 Fe O1 ⁱ	180	O1 P O2 ^{vi}	107,7(1)
O1 Fe O1 ⁱⁱ	88,40(8)	O1 ^{vi} P O2	107,7(1)
O1 ⁱ Fe O1 ⁱⁱ	91,60(8)	O1 P O2	111,4(1)
O1 Fe O1 ⁱⁱⁱ	91,60(8)	O2 ^{vi} P O2	104,1(2)
O1 ⁱ Fe O1 ⁱⁱⁱ	88,40(8)	P O1 Fe	150,3(1)
O1 ⁱⁱ Fe O1 ⁱⁱⁱ	88,40(8)	P O2 HO2	109,5

Codes de symétrie: i: -x, -y, -z ii: y, -x+y, -z iii: -x+y, -x, z iv: x-y, x, -z v: -y, x-y, z vi: x-y+1/3, -y+2/3, -z+1/6.



REFERENCES

- [1] J. R. Lehr, A. W. Frazier, J. P. Smith, *J. Agric. Food Chem.*, **1966**, 5, 522.
- [2] F. d'Yvoire, *Bull. Soc. Fr.*, **1961**, 2277.
- [3] I. Prodan, L. Eschenko, V. Pechkovski, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1989**, 34, 1056.
- [4] W. Kraus, G. Nolze, **1999**, Powder Cell for Windows, Version 2.3. Federal Institute for Materials Research and Testing. Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin, Allemagne.
- [5] C. K. Fair, **1990**, MolEN, An interactive Intelligent system for Crystal Structure Analysis. Enraf Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXS, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 467.
- [7] G. M. Sheldrick, **1997**, SHELXL-97, Program for the refinement of Crystal Structures. Université de Göttingen, Allemagne.
- [8] M. Riou-Cavellec, D. Riou, G. Férey, *Inorganic Chimica Acta*, **1999**, 291, 317.
- [9] J. Yu, R. Xu, J. Li, *Solid State Sciences*, **2000**, 2, 181.
- [10] I. Vencato, E. Mattievich, L. F. Moreira, Y. P. Mascarenhas, *Acta Cryst. C*, **1989**, 45, 367.
- [11] K. H. Lii, L. S. Wu, *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry*, **1994**, 1994, 1577.
- [12] W. Guse, G. K. W. Klaska, H. Saalfeld, G. Adiwidjaja, *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Monatshefte*, **1985**, 1985, 433.