



Communication

Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques

Yannick Cudennec *, André Lecerf

Groupe de recherche en chimie et métallurgie, Insa-Rennes, 20, av. des Buttes-de-Coësmes, 35043 Rennes cedex, France

Reçu le 22 octobre 2002 ; accepté le 19 décembre 2002

Résumé

α -FeO(OH) — la goëthite — est le plus stable des oxy-hydroxydes de fer. Il peut se former directement à partir de solutions de fer trivalent ou à partir de la *white rust* (WR), Fe(OH)₂, par oxydation du fer divalent. Néanmoins, une autre phase, γ -FeO(OH), appelée lépidocrocite, peut être obtenue à température ambiante, dans des conditions particulières de formation : oxydation rapide du fer divalent au sein d'un précurseur appelé *green rust* (GR), qui contient également du fer trivalent et des ions chlorure. La formation de la lépidocrocite à partir de la GR ne peut s'expliquer par une réaction de reconstruction mettant en jeu une réaction de dissolution suivie d'une recristallisation. Nous avons entrepris l'étude comparative des structures de ces différentes phases solides. Cela nous a permis de proposer trois hypothèses probables de transformation topotactique :

GR → lépidocrocite ; WR → goëthite et lépidocrocite → goëthite

Ces hypothèses de transformation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux concernant la préparation des oxy-hydroxydes de fer. **Pour citer cet article :** Y. Cudennec, A. Lecerf, C. R. Chimie 6 (2003).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Study of the formation processes of iron oxy-hydroxides; hypotheses of topotactic transformations. Goethite α -FeO(OH) is the most stable iron oxy-hydroxide. It can be formed directly from trivalent iron solutions or from the 'white rust' (WR): Fe(OH)₂ by oxidation of divalent iron. Nevertheless, another phase γ -FeO(OH), named lepidocrocite, can be obtained, at room temperature, in particular conditions of formation: fast oxidation of divalent iron in a precursor phase, named 'green rust' (GR), containing also trivalent iron and chloride ions. The formation of lepidocrocite from GR cannot be explained by a reconstructive transformation, which involves dissolution and re-crystallization. A structural study and a comparison of crystal structures of these different phases have been carried out. On the basis of that study, we propose three possible hypotheses of topotactic reactions:

GR → lepidocrocite; WR → goethite, and lepidocrocite → goethite

These transformations bring some explanations about the formation of iron oxy-hydroxides, which agree well with experimental results. **To cite this article:** Y. Cudennec, A. Lecerf, C. R. Chimie 6 (2003).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : oxy-hydroxydes de fer ; goëthite ; lépidocrocite ; réactions topotactiques

Keywords: iron oxy-hydroxides; goethite; lepidocrocite; topotactic reactions

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : yannick.Cudennec@insa-rennes.fr (Y. Cudennec).

1. Introduction

Les oxydes et hydroxydes de fer ont fait l'objet de nombreuses études. Tous ces travaux ont été rapportés dans un livre qui fait référence, paru en 1996 [1].

L'oxy-hydroxyde de fer $\text{FeO}(\text{OH})$ existe sous plusieurs variétés allotropiques, dont les plus importantes sont la goëthite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ et la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$. Il existe deux autres variétés citées dans la littérature : la feroxyhite $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$, dont la structure fait l'objet d'une controverse [1, 2] et l'akaganéite $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$, qui n'est pas strictement un oxy-hydroxyde mais un oxy-hydroxychlorure, obtenu par le remplacement d'un oxygène par un hydroxyle OH et l'addition d'un ion chlorure : $\beta\text{-FeO}_{(1-x)}(\text{OH})_{(1+x)}\text{Cl}_x$. La présence de chlorure est indispensable à la stabilité de l'édifice cristallin, caractérisé par de larges canaux, dans lesquels se positionnent ces ions, stabilisant ainsi la structure [3].

La goëthite est la phase thermodynamiquement stable et il n'est donc pas surprenant qu'elle constitue la variété la plus communément trouvée dans la nature. Néanmoins, dans certaines conditions de formation, la lépidocrocite métastable peut être obtenue. De nombreux travaux ont relaté ces conditions de formation, de façon phénoménologique, sans apporter d'explications satisfaisantes pour interpréter les résultats expérimentaux [1].

Dans une récente publication [4], nous avons montré que la lépidocrocite possédait une structure feuilletée, vraisemblablement obtenue, par une transformation topotactique, à partir des feuillets de type brucite de l'hydroxyde de fer ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, appelé *white rust* (WR). L'objet de ce travail est l'étude des structures cristallines, afin de décrire les filiations structurales qui existent entre les différentes phases solides et de proposer des hypothèses de transformations topotactiques. De telles transformations peuvent évidemment aboutir à la définition de mécanismes réactionnels, explicitant ainsi la formation de chacun de ces composés dans des conditions bien définies.

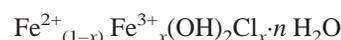
2. Conditions expérimentales de formation des oxy-hydroxydes de fer

Les conditions expérimentales de formation des différents composés sont tirées de la synthèse des travaux effectuée sur ce sujet, parue en 1996 [1].

La goëthite, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, est l'oxy-hydroxyde de fer trivalent thermodynamiquement stable. Il s'ensuit que toute réaction de formation des oxy-hydroxydes de fer, à l'équilibre, aboutira à la formation de goëthite. C'est le cas de la précipitation des sels de fer trivalent par une solution alcaline.

En revanche, la lépidocrocite, $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$, n'est obtenue que si l'on procède à la précipitation de sels de fer divalent, à température ambiante, dans des conditions très particulières.

- (1) Le pH doit être voisin de la neutralité, car à ce pH il se forme un hydroxyde précurseur de la lépidocrocite, appelé *green rust* (GR), comprenant un mélange d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi que des anions, et particulièrement l'ion chlorure Cl^- . La formule de la GR(Cl) peut s'écrire :



avec x pouvant varier jusqu'à une valeur autour de 0,33 [5]. Si le pH est trop bas ($\text{pH} < \text{environ } 4$), la concentration en ion OH^- est trop faible pour que se forme la GR et on obtient un composé pauvre en ion OH^- , contenant exclusivement du fer trivalent, appelé ferrhydrite, de formule $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Si le pH est trop élevé ($\text{pH} > \text{environ } 9$), il n'y a pas de formation de GR. En revanche, il se forme transitoirement de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ de type brucite qui, en s'oxydant sous l'effet de l'oxygène dissous, donne naissance à de la goëthite, puis à de la magnétite Fe_3O_4 . Une des hypothèses avancées serait que la goëthite formée à partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ réagirait avec l'hydroxyde résiduel pour donner naissance à la magnétite plus stable, selon la réaction :



- (2) La vitesse d'oxydation des ions Fe^{2+} dans la GR doit être très élevée. C'est-à-dire que le rapport $\text{O}_{2(\text{dissous})}/\text{Fe}^{2+}$ doit être grand. Si la vitesse d'oxydation est trop lente, on obtient, soit un mélange de lépidocrocite et de goëthite, soit la seule goëthite.
- (3) La présence d'ions chlorure est indispensable pour la formation de la GR et l'obtention de la lépidocrocite par une oxydation rapide des ions Fe^{2+} . En revanche, d'autres anions, tels que les sulfates et surtout les carbonates, jouent un rôle défavorable et orientent la réaction vers la forma-

tion de goëthite. Ces deux derniers anions, ayant un rôle de stabilisation de la GR plus important que celui de Cl^- , doivent contribuer à diminuer la vitesse d'oxydation et, de ce fait, orienter les réactions vers la goëthite.

De ces conditions expérimentales complexes peuvent se dégager deux points importants. La GR stabilisée par les ions Cl^- , GR(Cl), est un précurseur incontournable de la lépidocrocite. L'oxydation des ions Fe^{2+} de la GR doit être rapide ; sinon, la réaction s'oriente vers la formation de goëthite stable. Ces deux remarques nous ont conduits à envisager des hypothèses de transformations topotactiques plutôt que de simples réactions de dissolution–recristallisation, qui ne permettent pas de définir des mécanismes réactionnels simples ou évidents pour expliciter les résultats expérimentaux obtenus. De plus, le fait qu'une réaction doive être rapide milite plutôt vers un processus topotactique permettant, dans la plupart des cas, d'obtenir des phases métastables. Certains auteurs ont d'ailleurs envisagé de telles transformations [6].

L'établissement des hypothèses de transformations topotactiques nécessite bien évidemment la connaissance approfondie des structures cristallines des solides concernés.

3. Description des structures cristallines

3.1. $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$ type brucite, appelée white rust

La structure de ce composé a été réétudiée récemment [7]. Elle est rhomboédrique, de groupe spatial $P\bar{3}m1$ (164), et de type brucite. Les paramètres définis dans une maille hexagonale ont pour valeur : $a = 3,265 \text{ \AA}$; $c = 4,601 \text{ \AA}$. L'ion ferreux se trouve dans un environnement octaédrique $\text{Fe}(\text{OH})_6$. L'enchaînement des octaèdres, par la mise en commun de six arêtes, engendre des feuillets réguliers, de formule $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dont la cohésion est assurée par un tissu de liaisons hydrogène faibles (Fig. 1a).

3.2. $\text{Fe}^{2+}_{(1-x)}\text{Fe}^{3+}_x(\text{OH})_2\text{Cl}_x \cdot n \text{H}_2\text{O}$, green rust, GR(Cl)

La structure a été établie récemment [8]. Elle est rhomboédrique, de groupe spatial $R\bar{3}m$ (166). Les paramètres définis dans une maille hexagonale ont pour

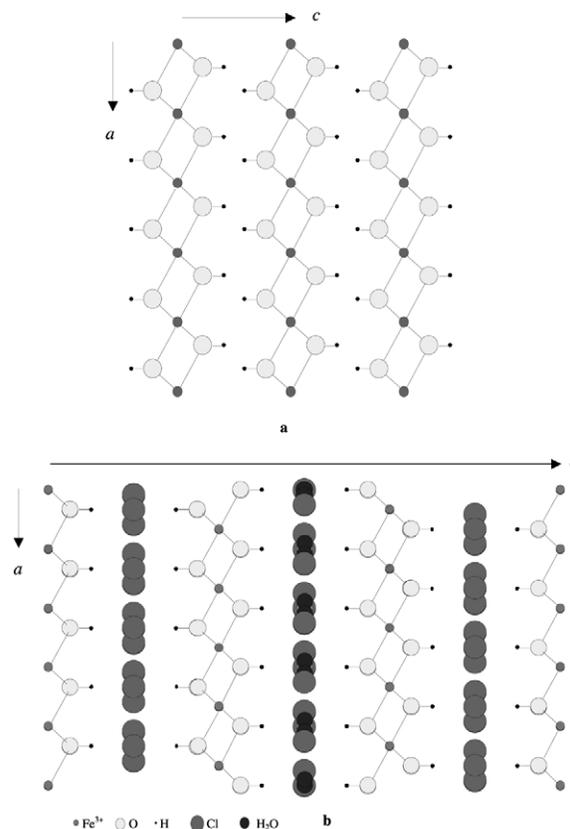


Fig. 1. Structures cristallines : (a) $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$, white rust ; (b) GR(Cl), green rust.

valeur : $a = 3,190 \text{ \AA}$; $c = 23,85 \text{ \AA}$. La structure reportée sur la Fig. 1b est constituée de feuillets de type brucite, de formule $[\text{Fe}^{2+}_{(1-x)}\text{Fe}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, alternant avec un espace inter-feuillets, qui accueille les ions Cl^- et des molécules d'eau. La présence d'anions dans l'espace inter-feuillets se traduit par une augmentation importante de la distance inter-feuillets par rapport à celle de $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$ (7,95 au lieu 4,601 \AA). De plus, les feuillets sont décalés les uns par rapport aux autres d'une valeur égale au tiers du paramètre a suivant cet axe, ce qui implique que le paramètre c correspond à trois espaces inter-feuillets.

3.3. $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$, lépidocrocite

Dans notre récente publication nous avons exposé l'historique de l'étude structurale de la lépidocrocite [4]. La structure est orthorhombique de groupe spatial

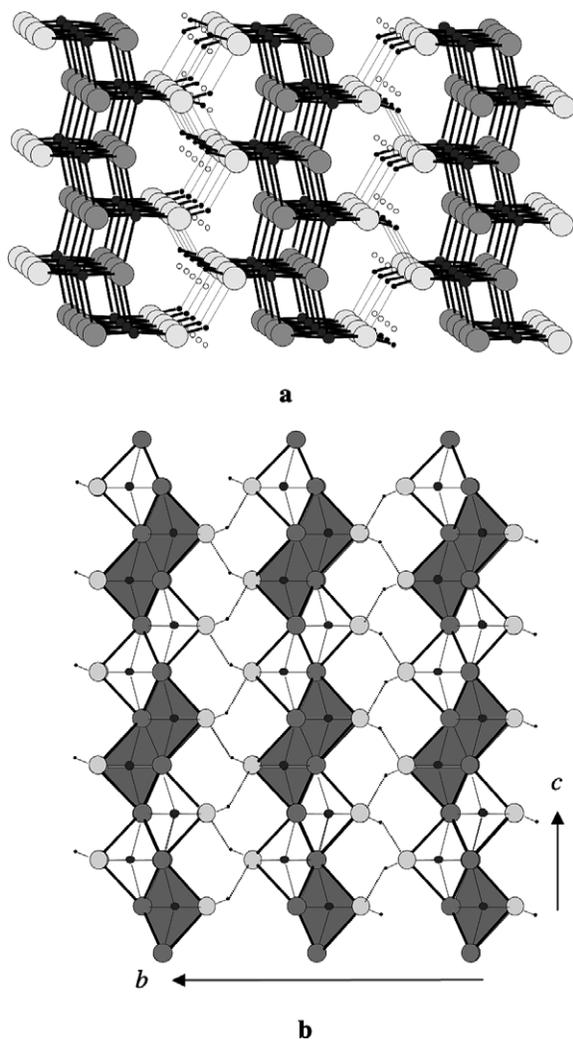


Fig. 2. Structure de la lépidocrocite : (a) vue en perspective ; (b) projection suivant a , avec polyèdres.

$Cmcm$ (63). Les paramètres de la maille ont pour valeur : $a = 3,072 \text{ \AA}$; $b = 12,516 \text{ \AA}$; $c = 3,873 \text{ \AA}$. Dans une publication plus récente [9], une modification de la position de l'atome d'hydrogène a été formulée. Il est placé à la position 8f du groupe $Cmcm$, avec un taux d'occupation de 0,5, au lieu de la position 4c, dont nous avons émis l'hypothèse [4]. Cela aboutit à un désordre statistique pour l'hydrogène, entre deux sites possibles proches l'un de l'autre (distance égale à $0,55 \text{ \AA}$). La structure est représentée sur la Fig. 2. Elle est constituée d'octaèdres $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ reliés par quatre arêtes, pour donner naissance à des feuillets ondulés

perpendiculaires à l'axe b . L'une des caractéristiques de cette structure réside dans le fait qu'un oxygène possède un environnement particulier, constitué de deux atomes de fer uniquement et d'un atome d'hydro-

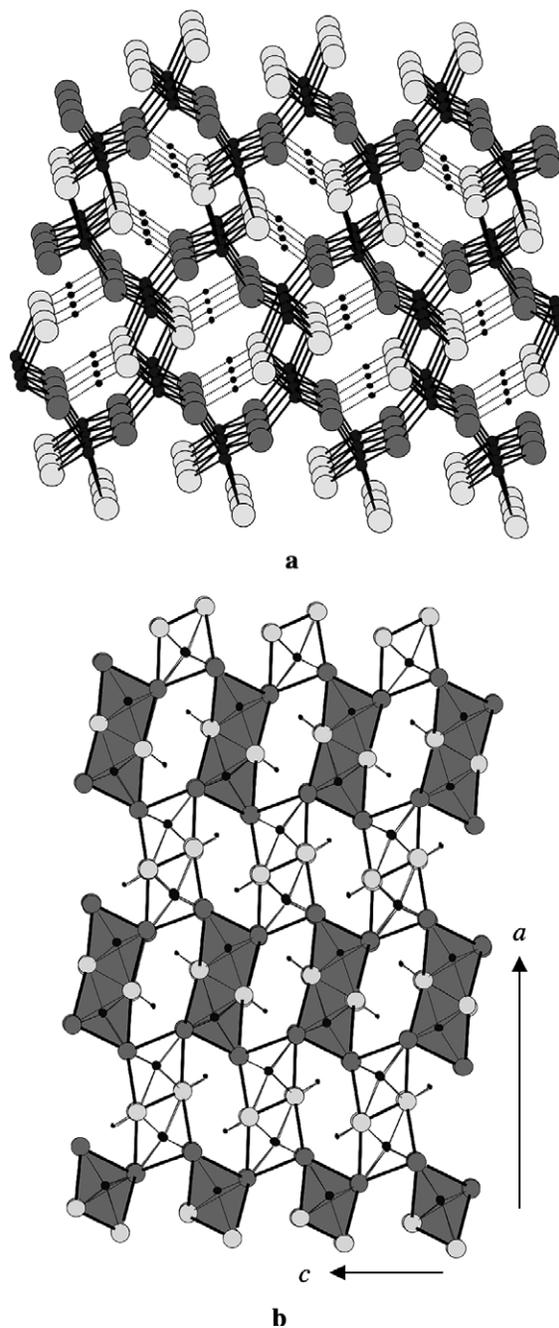


Fig. 3. Structure de la goéthite : (a) vue en perspective ; (b) projection suivant b , avec polyèdres.

gène. Cet environnement, peu stable comparé à celui de l'oxygène dans la brucite (trois Fe et un hydrogène) ou la gœthite (trois Fe et un hydrogène ou une liaison H forte) est vraisemblablement responsable de la métastabilité de la lépidocrocite.

3.4. α -FeO(OH), gœthite

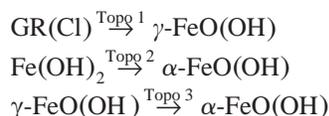
La structure de la gœthite a été réétudiée en 1968 [10]. Elle possède la symétrie orthorhombique de groupe spatial $Pnma$ (62). Les paramètres ont pour valeur: $a = 9,95 \text{ \AA}$; $b = 3,01 \text{ \AA}$; $c = 4,62 \text{ \AA}$. Elle est construite avec des entités comprenant deux octaèdres $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, reliés entre eux par une arête OH–OH. Chaque entité ainsi définie est reliée à quatre autres par quatre atomes d'oxygène. De cette manière, on obtient, par projection selon l'axe b , un arrangement de ces doubles octaèdres, en quinconce dans le plan (a,c) , définissant ainsi des lacunes où sont placés les atomes d'hydrogène (Fig. 3). En outre, suivant la direction b , chaque octaèdre est connecté, de part et d'autre, à deux autres octaèdres par une arête O–OH. Cela donne naissance à des tunnels suivant cette direction et à une structure tridimensionnelle.

4. Filiations structurales et hypothèses de transformations topotactiques

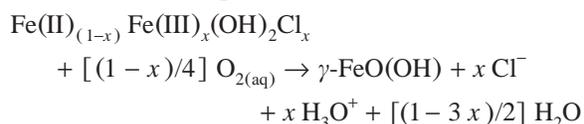
L'étude comparée des paramètres de maille de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, de la GR, de la lépidocrocite et de la gœthite montre qu'un paramètre est commun à ces quatre phases (Tableau 1). Il s'agit du paramètre b (ou a pour la lépidocrocite), correspondant à la distance entre deux atomes de fer appartenant à deux octaèdres adjacents, reliés par une arête. L'enchaînement de ces octaèdres suivant ce paramètre est identique pour les quatre phases. La variation de ce paramètre, de 3,265 à 3,01 Å , est due au remplacement des ions Fe^{2+} (rayon ionique : 0,74 Å) par les ions Fe^{3+} (rayon ionique : 0,64 Å). De plus, le calcul des distances interatomiques compati-

bles avec des réarrangements atomiques de faible ampleur dans les autres directions a été effectué systématiquement.

Il ressort de cette étude que, d'un point de vue structural, trois hypothèses de transformations topotactiques entre ces différentes phases solides peuvent être envisagées :



La première transformation, désignée par **topo1**, entre la *green rust*(Cl) et la lépidocrocite, correspond à un réaménagement interne à chaque feuillet de la GR(Cl). En effet, la présence d'ions chlorure et de molécules d'eau dans l'espace inter-feuillets ne permet pas l'établissement de liaisons entre feuillets, et ce d'autant plus que leur distance, de l'ordre de 8 Å , est beaucoup trop grande. La GR(Cl) oriente donc la structure vers la formation d'un solide de structure feuilletée, c'est-à-dire vers la lépidocrocite. La Fig. 4 matérialise le passage de la GR(Cl) à la lépidocrocite. Suite au départ de la moitié des atomes d'hydrogène, il se produit la coupure d'une liaison Fe–OH. L'oxygène, ayant perdu son hydrogène, établit alors par compensation une nouvelle liaison avec un quatrième atome de fer appartenant au même feuillet, situé à une distance compatible de 3,91 Å . Par un réajustement coopératif de l'ensemble de la structure, la désorption des ions Cl^- et des molécules d'eau, le rapprochement des feuillets et l'établissement de liaisons hydrogène entre ces feuillets, on obtient la structure de la lépidocrocite. Le schéma réactionnel peut s'écrire :

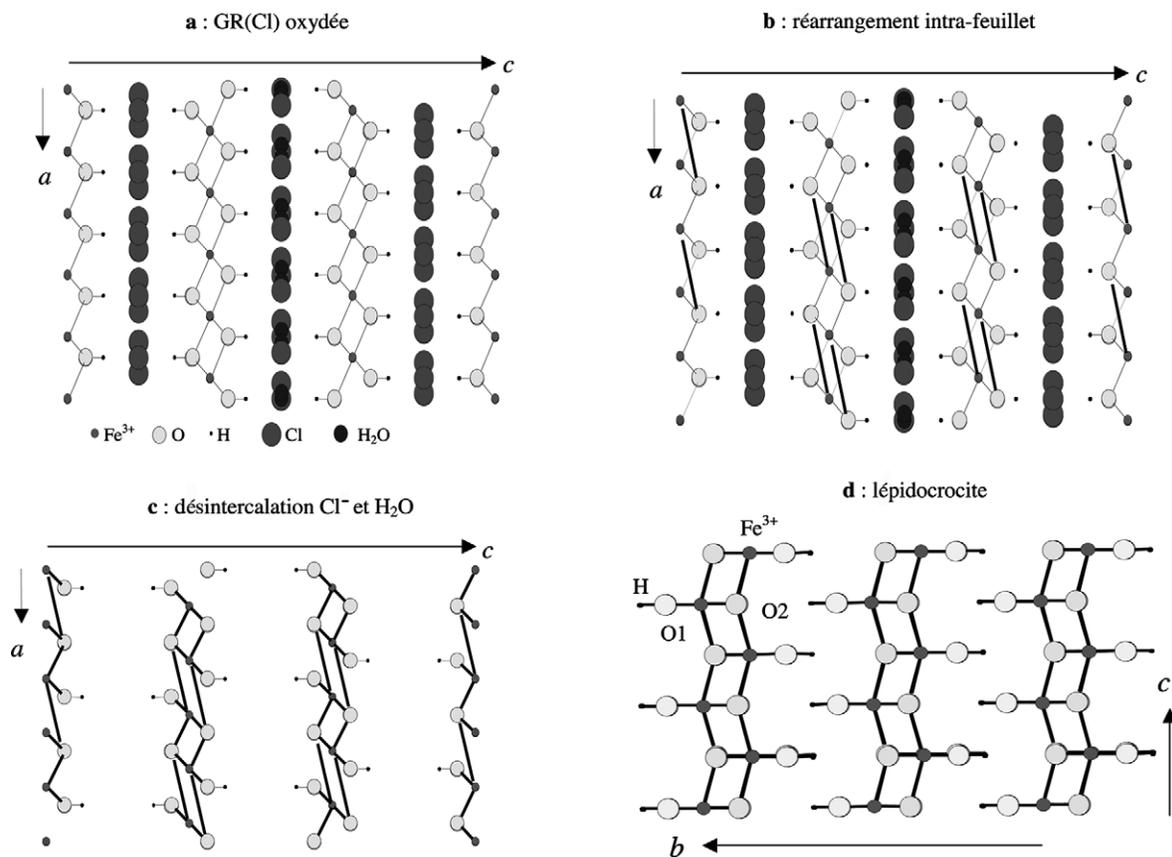


La structure feuilletée de la lépidocrocite est un argument de poids pour étayer cette hypothèse de transformation topotactique. Les relations entre les paramètres de ces deux phases sont consignées dans le Tableau 2.

La deuxième transformation topotactique envisagée, dénommée **topo2**, concerne le passage de l'hydroxyde ferreux $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$ à la gœthite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. La Fig. 5 explicite les étapes de la transformation. L'oxydation du fer ferreux par l'oxygène dissous s'ac-

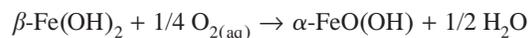
Tableau 1
Paramètres des mailles cristallines.

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	groupe spatial
$\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$	3,265	3,265	4,601	$P\bar{3}m1$
GR(Cl)	3,190	3,190	23,85	$R\bar{3}m$
Lépidocrocite	3,072	12,516	3,873	$Cmcm$
Gœthite	9,950	3,010	4,620	$Pnma$

Fig. 4. Transformation **topo 1** GR(Cl) → lépidocrocite.

compagne du départ de la moitié des hydrogènes. La coupure de liaisons Fe–OH et Fe–O est compensée par l'établissement d'une liaison intra-feuillet, comme dans la transformation précédente **topo1**, et d'une liaison inter-feuillet. À l'inverse de la GR(Cl), il n'y a pas d'anions dans l'espace inter-feuillet susceptibles de faire écran à une liaison inter-feuillet et, de plus, la

distance entre les feuillets (4,601 au lieu de 7,95 Å) est beaucoup plus courte. Par un réajustement coopératif des atomes, on débouche alors sur la structure de la gœthite, qui est tridimensionnelle. Le schéma réactionnel s'écrit :



Les relations existant entre les paramètres sont reportées dans le **Tableau 3**. Bien qu'elles soient relativement simples, la transformation induit toutefois un bouleversement assez important de la structure de départ.

La troisième hypothèse, désignée par **topo3**, concerne la transformation donnant naissance à la gœthite à partir de la lépidocrocite. Elle est décrite sur la **Fig. 6**, où sont représentés les octaédres en projection suivant l'axe *b*. Les relations entre les paramètres sont reportées dans le **Tableau 4**. On peut associer par paires les octaédres FeO₄(OH)₂ dans la lépidocrocite. Deux

Tableau 2

Hypothèse de transformation topotactique GR(Cl) → lépidocrocite.

GR(Cl) $R\bar{3}m$ <i>green rust</i>	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ $Cmcm$ lépidocrocite
\vec{a}_{GR}	$\vec{a}_{\text{L}} = \vec{b}_{\text{GR}} \quad (a_{\text{L}} = b_{\text{GR}})$
\vec{b}_{GR}	$\vec{b}_{\text{L}} = 2/3 \vec{c}_{\text{GR}} \quad (b_{\text{L}} = 2/3 c_{\text{GR}})$
\vec{c}_{GR} $\gamma = 120^\circ$	$\vec{c}_{\text{L}} = 2 \vec{a}_{\text{GR}} + \vec{b}_{\text{GR}} \quad (c_{\text{L}} = a_{\text{GR}} \sqrt{3})$

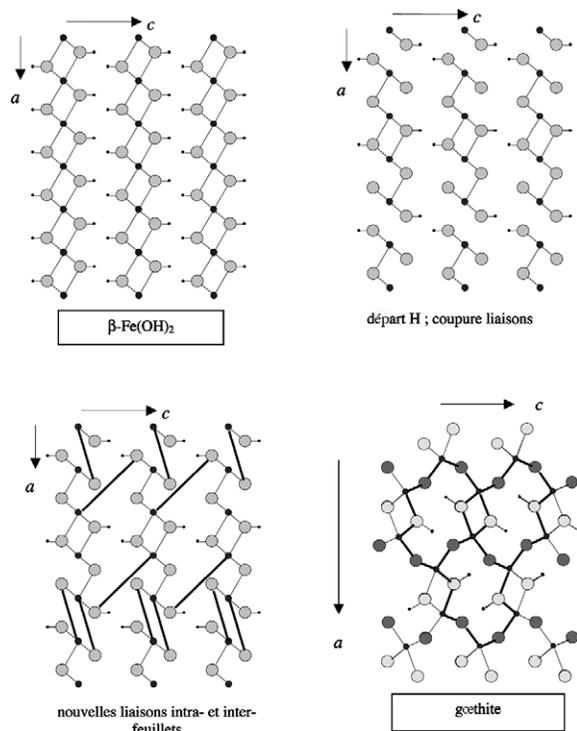


Fig. 5. Transformation **topo 2** $\beta\text{-Fe(OH)}_2 \rightarrow$ goëthite.

liaisons Fe–O se rompent par polyèdre. Ces liaisons sont remplacées par deux nouvelles liaisons Fe–OH, l’une d’entre elles établissant une connexion avec un octaèdre appartenant à un autre feuillet, à une distance de 4,01 Å. Cette transformation donne naissance aux environnements $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, caractéristiques de la goëthite, qui est obtenue après un réajustement coopératif de l’ensemble des atomes de la structure. Les relations entre les paramètres de mailles sont relativement simples (Tableau 4).

Tableau 3
Hypothèse de transformation topotactique $\beta\text{-Fe(OH)}_2 \rightarrow$ goëthite.

$\beta\text{-Fe(OH)}_2$ $P\bar{3}m1$ white rust, WR	$\alpha\text{-FeO(OH)}$ $Pnma$ goëthite
\vec{a}_{WR}	$\vec{a}_G = 2 (2 \vec{a}_{WR} + \vec{b}_{WR}) \left(a_G = 2 a_{WR} \sqrt{3} \right)$
\vec{b}_{WR}	$\vec{b}_G = \vec{b}_{WR} (b_G = b_{WR})$
\vec{c}_{WR}	$\vec{c}_G = \vec{c}_{WR} (c_G = c_{WR})$
$\gamma = 120^\circ$	—

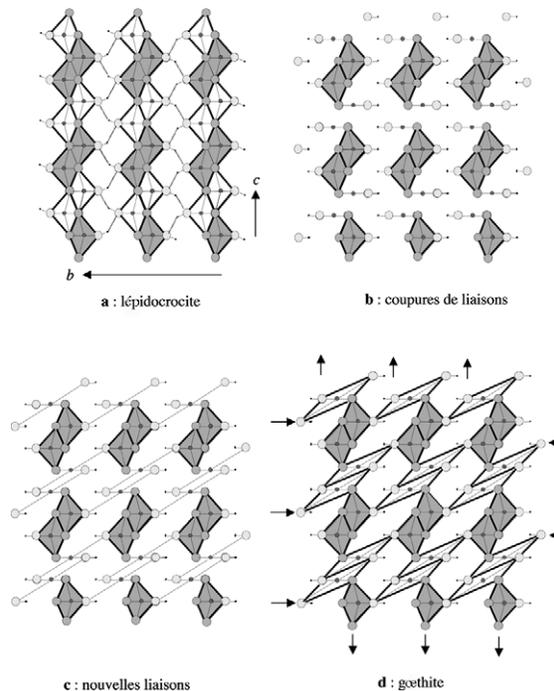


Fig. 6. Transformation **topo 3** lepidocrocite \rightarrow goëthite.

5. Interprétation des résultats expérimentaux obtenus lors de l’oxydation de sels ferreux en présence d’ions chlorure

Comme nous l’avons vu précédemment, le facteur déterminant est le pH. S’il est proche de 7, il se forme de la GR(Cl). En s’oxydant rapidement, elle donne naissance à la lepidocrocite par la réaction **topo 1**. Parallèlement, une autre réaction topotactique pourrait se produire si la vitesse d’oxydation est lente. En effet, la désintercalation progressive des ions Cl^- permettrait le rapprochement des feuillets et, avant que les feuillets de la lepidocrocite ne se soient organisés, des liaisons

Tableau 4
Hypothèse de transformation topotactique lepidocrocite \rightarrow goëthite.

$\gamma\text{-FeO(OH)}$ $Cmcm$ lepidocrocite	$\alpha\text{-FeO(OH)}$ $Pnma$ goëthite
\vec{a}_L	$\vec{a}_G = 2 \vec{c}_L (a_G = 2 c_L)$
\vec{b}_L	$\vec{b}_G = \vec{a}_L (b_G = a_L)$
\vec{c}_L	$\vec{c}_G = \vec{b}_L/2 (c_G = b_L/2)$

inter-feuillets pourraient s'établir et orienter la structure vers celle de la goëthite, par la réaction **topo 2**. Il ne faut pas exclure également la mise en œuvre de la réaction topotactique **topo 3**, qui transforme progressivement la lépidocrocite en goëthite plus stable. Selon la vitesse d'oxydation des ions ferreux de la GR(Cl), on obtiendrait donc, soit la lépidocrocite presque pure si la vitesse d'oxydation est très élevée, soit un mélange de lépidocrocite et de goëthite, ou bien essentiellement de la goëthite si la vitesse est très faible. Il n'est pas exclu non plus qu'une réaction entre les ions Fe^{2+} résiduels non oxydés de GR(Cl) et le solide formé FeO(OH) puisse aboutir à la formation de magnétite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ [11].

Si le pH est plus élevé, supérieur à 9, il ne se forme pas de GR(Cl), mais de l'hydroxyde ferreux $\beta\text{-Fe(OH)}_2$; on n'obtient pas de lépidocrocite. En revanche, par la réaction **topo 2**, on obtiendrait de la goëthite, qui pourrait ensuite réagir avec l'hydroxyde résiduel pour également donner naissance à la magnétite. De plus, lorsque le pH est très élevé, la solubilité de l'hydroxyde ferreux est plus importante, de par la formation vraisemblable de complexes du type $\text{Fe(OH)}_n^{(n-2)-}$. L'oxydation du fer ferreux se produirait alors en solution et on aboutirait à la formation directe du composé stable, à savoir la goëthite.

6. Conclusion

Les mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer trivalent sont complexes et ont suscité de nombreux travaux, dont la plupart sont controversés. Les interprétations les plus communément admises pour expliciter les résultats expérimentaux obtenus font appel à des réactions de reconstruction par dissolution et recristallisation [1]. Ce type de réaction peut en effet se produire quand la solubilité des phases solides n'est pas insignifiante et quand il existe une différence de solubilité notable entre elles, ce qui n'est pas évident pour les hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer. Sans les rejeter systématiquement, ces réactions de reconstruction ne sont pas en mesure d'expliquer l'obtention de tel ou tel produit dans telle ou telle condition de synthèse, à l'inverse des hypothèses de transformations topotactiques que nous proposons. L'obtention de la lépidocrocite de structure feuilletée (rare pour ce type de composé) à partir de la *green rust*, elle-même pos-

sédant une structure feuilletée, ne peut s'expliquer que par une transformation topotactique ; sinon, on ne voit pas pourquoi la goëthite plus stable ne serait pas obtenue directement par reconstruction. Les trois hypothèses de transformations topotactiques que nous proposons permettent d'interpréter de façon satisfaisante les principaux résultats expérimentaux obtenus.

Lorsque la température augmente par rapport à la température ambiante, les oxy-hydroxydes de fer se transforment, par déshydratation, en oxydes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) et Fe_3O_4 (magnétite), qui sont les oxydes les plus courants. Étant donné l'importance de ces composés dans la corrosion des aciers, nous poursuivrons ce travail par l'étude, d'un point de vue structural, des réactions de déshydratation donnant naissance aux oxydes de fer.

Références

- [1] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides. Structure; properties; reactions; occurrences and uses, VCH, Weinheim, 1996.
- [2] G. Patrat, F. De Bergevin, M. Pernet, J.-C. Joubert, Structure locale de $\delta\text{-FeO(OH)}$, Acta Crystallogr. B 39 (1983) 165.
- [3] J.E. Post, V.F. Buchwald, Crystal structure refinement of aka-ganéite, Am. Mineral. 76 (1991) 272.
- [4] Y. Cudennec, A. Lecerf, Étude du type structural de $\gamma\text{-FeO(OH)}$ et comparaison avec la structure de Cu(OH)_2 , C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIC 4 (2001) 885.
- [5] P. Refait, M. Abdelmoula, J.M.R. Génin, Mechanisms of formation and structure of Green Rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions, Corros. Sci. 40 (9) (1998) 1547.
- [6] R.M. Taylor, Influence of chloride on the formation of iron oxides from Fe(II) chloride. Effect of $[\text{Cl}^-]$ on the formation of lepidocrocite and its crystallinity, Clays Clay Miner. 32 (3) (1984) 175.
- [7] J.B. Parise, W.G. Marshall, R.I. Smith, H.D. Lutz, H. Möller, The nuclear and magnetic structure of 'white rust' – $\text{Fe(OH}_{0.86}\text{D}_{0.14})_2$, Am. Mineral. 85 (2000) 189.
- [8] J.M.R. Génin, P. Refait, G. Bourrié, M. Abdelmoula, F. Trolard, Structure and stability of the Fe(II)–Fe(III) green rust 'fougerite' mineral and its potential for reducing pollutants in soils solutions, Appl. Geochem. 16 (2001) 559.
- [9] A.P. Zhukhlistov, Crystal structure of lepidocrocite FeO(OH) from the electron-diffractometry data, Crystallogr. Rep. 46 (5) (2001) 730.
- [10] A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A. Wanic, W. Wolski, Neutron diffraction studies of $\alpha\text{-FeO(OH)}$, Physica Status Solidi 26 (1968) 429.
- [11] U. Schwertmann, H. Fechter, The formation of Green Rust and its transformation to lepidocrocite, Clay Miner. 29 (1994) 87.