

Nouvelle Détermination de la Structure du Chlorure de Fer(II)Tétrahydrate

PAR JACQUELINE MEUNIER-PIRET ET MAURICE VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie, Université Catholique de Louvain,
Schapenstraat 39, 3000 Louven, Belgique

(Reçu le 18 décembre 1970)

The crystal structure of iron(II) chloride tetrahydrate has been redetermined with three-dimensional X-ray data from a Picker four-circle automatic diffractometer. The space group is $P2_1/c$ with unit-cell parameters $a = 5.885$, $b = 7.174$, $c = 8.505$ Å and $\beta = 111.11^\circ$. The structure found is partially different from that proposed by Penfold & Grigor. Bond distances within a group $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are Fe-Cl 2.53 and Fe-O 2.12 and 2.08 Å.

Introduction

Des recherches menées dans notre laboratoire sur la localisation des atomes d'hydrogène dans les substances paramagnétiques par l'étude de leur résonance magnétique nucléaire (RMN), recherches dont on trouvera le compte-rendu par ailleurs (Cumps, Dereppe, Schanck & Van Meerssche, 1972), nous ont amenés à reconsidérer la structure de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Celle-ci a déjà fait l'objet d'une première détermination radiocristallographique, bidimensionnelle (Penfold & Grigor, 1959). Ces auteurs proposent une structure formée d'octaèdres $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ passablement déformés puisque dans l'octaèdre centrosymétrique les deux distances Fe-O indépendantes diffèrent de 0,50 Å.

Outre que nous souhaitions, pour l'analyse de nos résultats de RMN, un maximum de précision sur les positions des atomes lourds, que seule une détermination tridimensionnelle pouvait nous apporter, nous avons aussi pressenti, à l'examen de nos observations de RMN, que les conclusions de Penfold & Grigor étaient entachées non seulement d'imprécision mais d'inexactitude.

Parties expérimentale

Toutes les mesures ont été faites sur un diffractomètre automatique Picker à quatre cercles dans les conditions suivantes:

- Rayonnement incident $\text{Mo } K\alpha$.
- 765 réflexions observées dont 695 ont une intensité supérieure au seuil d'observation ($2\theta < 56^\circ$).
- Intensités mesurées en balayage $\theta-2\theta$; angle de balayage: $\pm 0,65^\circ$.
- Aucune correction d'absorption n'a été appliquée: $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 30 \text{ cm}^{-1}$; dimensions du cristal: $0,17 \times 0,15 \times 0,19 \text{ mm}$.

Résultats cristallographiques

Le groupe spatial est $P2_1/c$. Il y a 2 unités $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans la maille élémentaire dont les paramètres valent:

	Ce travail	Penfold & Grigor
$a =$	5,885 (3) Å	5,91 (3) Å
$b =$	7,174 (3)	7,17 (3)
$c =$	8,505 (4)	8,44 (4)
$\beta =$	111,11 (5)°	112,17 (33)°

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle confirme la structure proposée par Penfold & Grigor. Toutefois, une interprétation complète s'avère impossible car les positions de 2 atomes, Cl et O(2), sont telles (coordonnées x et z voisines et coordonnées y proches de $+\frac{1}{4}$ et de $-\frac{1}{4}$) que les pics Fe-Cl, Fe-O(2) d'une part, et Cl-Cl, O(2)-O(2), d'autre part, sont superposés dans la fonction de Patterson. Pour cette raison, nous avons amorcé l'affinement sur la base de la structure de Penfold & Grigor. Un premier calcul de facteurs de struc-

Tableau 1. Coordonnées atomiques avec écart-type ($\times 10^3$)

	Ce travail		
	Penfold & Grigor	Affinement des coordonnées de P. & G.	Nouvelle structure
Fe	x	0	0
	y	0	0
	z	0	0
Cl	x	309 (1)	305,8
	y	233 (1)	240,7
	z	75 (1)	76,0
O(1)	x	24 (6)	3,2
	y	4 (5)	0,6
	z	253 (4)	249,8
O(2)	x	-274 (4)	-290,8
	y	294 (3)	296,5
	z	-73 (3)	-70,9
H(1.1)	x	-	-
	y	-	93 (9)
	z	-	35 (7)
H(1.2)	x	-	-
	y	-	328 (7)
	z	-	-87 (8)
H(2.1)	x	-	-
	y	-	-35 (8)
	z	-	284 (7)
H(2.2)	x	-	-
	y	-	-364 (8)
	z	-	204 (7)
H(2.2)	x	-	-
	y	-	-10 (6)
	z	-	-381 (8)
	x	-	-
	y	-	206 (7)
	z	-	-178 (6)

Tableau 2. Paramètres thermiques anisotropes ($\times 10^4$)

Le facteur de température est de la forme

$$\exp -(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{31}lh + B_{12}hk) \cdot$$

La constante de température des atomes d'hydrogène est fixée à 5 Å².

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
Fe	134 (1)	107 (1)	48 (1)	3 (1)	62 (2)	24 (1)
Cl	159 (2)	151 (1)	73 (1)	-20 (1)	75 (2)	-35 (2)
O(1)	303 (7)	184 (5)	63 (2)	-43 (5)	145 (7)	-168 (8)
O(2)	187 (5)	173 (4)	84 (2)	29 (5)	82 (6)	117 (7)

ture donne un indice R de 0,215 pour les 695 réflexions observées.

Deux synthèses de Fourier, suivies d'un affinement par la méthode des moindres carrés avec facteurs de température isotropes d'abord, anisotropes ensuite, font descendre l'indice R à 0,080. A ce stade, les coordonnées ne sont pas très différentes de celles de Penfold & Grigor (Tableau 1).

Une série de Fourier des différences, calculée en vue de vérifier l'exactitude de la structure et de localiser les atomes d'hydrogène, montre que la coordonnée y des atomes de chlore et d'oxygène O(2) est erronée. Les nouvelles coordonnées à attribuer à ces atomes, $y_{Cl} = 0,260$ et $y_{O(2)} = 0,204$, entraînent une nette diminution de la distance Fe-O(2) sans modifier sensiblement FeCl. Partant alors de ces dernières coordonnées, les atomes d'hydrogène ont été localisés par une série de Fourier des différences; ensuite, l'affinement par moindres carrés a été repris. L'indice d'accord final est

$$R = 0,029 \text{ pour } 707 \text{ réflexions}$$

$$R = 0,032 \text{ pour toutes les réflexions (765).}$$

Les Tableaux 1 et 2 reprennent les paramètres obtenus en fin d'affinement.

Les calculs ont été effectués avec l'ordinateur IBM 360-44 du Centre de calcul de l'université. Les programmes utilisés sont ceux de Ahmed, Hall & Pippy (1966) ainsi que, pour la figure, le programme ORTEP de Johnson (1965).

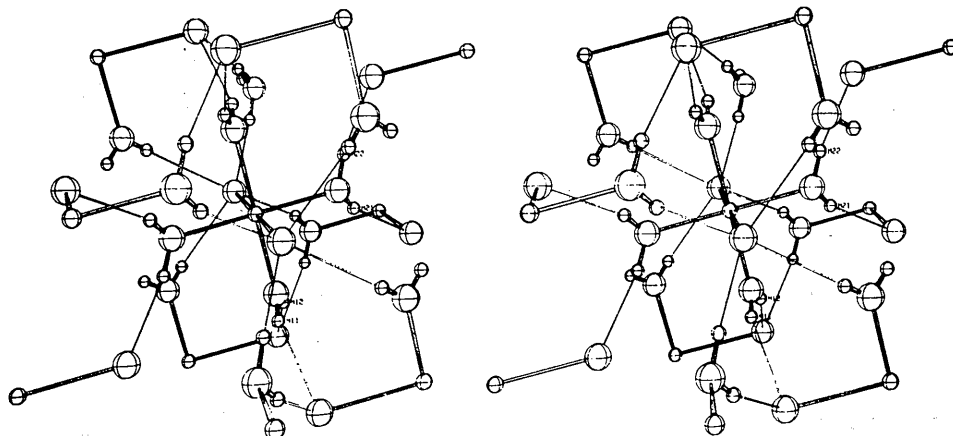


Fig. 1. Vue stéréoscopique d'une unité $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ avec les ponts hydrogène qui la relie à 10 unités voisines; les atomes y sont représentés par des sphères de rayon arbitraire (Fe 0,12 Å, O 0,20 Å et Cl 0,20 Å et H 0,10 Å). La structure est observée perpendiculairement au plan (221).

Discussion

Comme l'ont signalé Penfold & Grigor, la structure est constituée d'unités discrètes $Fe^{2+}(H_2O)_4Cl_2^-$: chaque molécule d'eau et chaque ion chlore sont associés chacun à un seul ion métallique.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de valence ($^\circ$) avec écart-type

Fe—Cl	2,526 (1)	O(2)—Fe—Cl	88,18 (5)
Fe—O(1)	2,117 (3)	O(1)—Fe—Cl	89,90 (7)
Fe—O(2)	2,082 (2)	O(1)—Fe—O(2)	90,23 (9)
O(1)—H(1.1)	0,73 (6)	H(1.1)—O(1)—H(1.2)	97 (6)
O(1)—H(1.2)	0,73 (5)	H(2.1)—O(2)—H(2.2)	103 (5)
O(2)—H(2.1)	0,85 (5)		
O(2)—H(2.2)	0,93 (5)		
Cl—O(1)	3,292 (3)		
Cl—O(2)	3,220 (2)		
O(1)—O(2)	2,974 (3)		

A la différence de ce que trouvaient ces auteurs, nous observons des édifices $Fe(H_2O)_4Cl_2$ plus réguliers: les distances Fe—O valent 2,12 et 2,08 Å (au lieu de 2,09 et 2,59 Å chez P. & G.). De plus, les angles O—Fe—Cl et O—Fe—O sont fort proches de 90° (voir Tableau 3). La longueur Fe—Cl 2,53 Å (au lieu de 2,38) indique une liaison essentiellement ionique puisque la somme des rayons ioniques vaut 2,57 Å (0,76 + 1,81). La distance Fe—O (en moyenne 2,10 Å) est légèrement inférieure à une interaction ion-dipole (0,76 + 1,40 = 2,16 Å). Les

Tableau 4. *Les liaisons hydrogène*

Octaèdre central	Liaison hydrogène	Distance	Octaèdre périphérique (coordonnées de l'atome de Fe)
H(1.1)	O(1)-H(1.1)···Cl	3,219 Å	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
H(1.2)	O(1)-H(1.2)···Cl	3,230	$0, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
H(2.1)	O(2)-H(2.1)···Cl	3,149	$1, 0, 0$
H(2.2)	O(2)-H(2.2)···Cl	3,152	$1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Cl	Cl···(H1.1)-O(1)	3,219	$0, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Cl	Cl···(H1.2)-O(1)	3,230	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
Cl	Cl···(H2.1)-O(2)	3,149	$1, 0, 0$
Cl	Cl···(H2.2)-O(2)	3,152	$1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

distances Cl-O et O-O entre atomes d'un même octaèdre $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ sont supérieures aux contacts de van der Waals: $1,80 + 1,40 = 3,20$ Å pour Cl-O et $2,80$ Å pour O-O.

Environnement des molécules d'eau et des atomes de chlore

La Fig. 1 montre que, entre un édifice octaédrique central et ses 10 plus proches voisins, s'établissent 16 ponts hydrogène O-H···Cl. Il y a, d'une part, des interactions entre les 8 protons centraux et 8 atomes de chlore appartenant à des octaèdres périphériques, d'autre part, chaque atome de chlore central établit 4 ponts et avec des molécules d'eau extérieures. Le Tableau 4 indique au moyen des coordonnées de

l'atome métallique quel octaèdre périphérique est concerné dans chacune de ces liaisons.

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., HUBER, C. P. & PIPPY, M. E. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World list of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed., Appendix, p. 52.
- CUMPS, J., DEREPPE, J. M., SCHANCK, A. & VAN MEERSSCHE, M. (1972). *Acta Cryst.* (à paraître).
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP: A Fortran Thermal-Elipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. Document ORNL-3974, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- PENFOLD, B. R. & GRIGOR, J. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 850.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 2331

Crystal and Molecular Structure of Ethylene-1,1-bis(triphenylphosphonium)-2,2-bis(phenylamide): $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2^*$

BY FRED K. ROSS† AND WALTER C. HAMILTON

Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, U.S.A.

AND FAUSTO RAMIREZ

Chemistry Department, State University of New York, Stony Brook, New York 11790, U.S.A.

(Received 24 March 1971 and in revised form 6 July 1971)

The structure has been determined by single-crystal X-ray diffraction. At 23°C , $a = 11.863$ (10), $b = 17.670$ (7), $c = 19.330$ (17) Å, $\beta = 95.9$ (2)°, $V = 4030.5$ Å³, $M.W.(\text{calc}) = 730.84$, $Z = 4$, $D_m = 1.22$ (2), $D_x = 1.204$ g.cm⁻³, space group $C2/c$. Full-matrix least-squares refinement of 1335 observed three-dimensional diffractometer data ($\text{Mo } K\alpha$) led to a final weighted residual of 0.045 on F . The molecule has a twofold rotation axis coincident with the central C-C bond of length 1.477 (6) Å, about which there is a twist of 9.7 (2)°, so that the six central atoms are not quite coplanar. Bonding about the central carbon atoms is trigonal planar with P-C-P, N-C-N, C-C-P and C-C-N angles of 136.2 (3), 137.0 (5), 111.9 (2) and 111.5 (2)°.

The preparation of hexaphenylcarbodiphosphorane

$\phi_3\text{P}=\text{C}=\text{P}\phi_3$ (ϕ = phenyl) has been described by Ramirez, Pilot, Smith, Hansen & McKelvie (1967), who characterized the products of numerous reactions involving this compound. One such product was the 1:1 adduct formed with diphenylcarbodiimide $\phi\text{N}=\text{C}=\text{N}\phi$; we report here the structure of this adduct, ethylene-

* Research performed under the auspices of the U.S. Atomic Energy Commission.

† Present address: Chemistry Department, State University of New York, Buffalo, New York 14214, U.S.A.