

Structure Cristalline d'un Orthoarséniat Acide de Fer(III) Pentahydraté: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

PAR A. BOUDJADA ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 2 juillet 1980, accepté le 3 mars 1981)

Abstract. Iron(III) tris(dihydrogenorthoarsenate) pentahydrate, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 15.25$ (3), $b = 19.60$ (5), $c = 4.72$ (5) Å, $\beta = 91.8$ (8)°, $Z = 4$, $V = 1410.1$ Å³, $d_x = 2.58$ Mg m⁻³, $\mu R = 0.227$. The crystal structure has been determined from 2227 independent reflexions recorded with Mo $K\beta$ radiation and refined to a final R value of 0.058 with 1910 hkl . The crystal is built up of FeO_6 octahedra stacked with corner-sharing AsO_4 tetrahedra to form a 'column' $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3]_\infty$ parallel to the crystallographic c axis. The water molecules are of the zeolitic type.

Introduction. La préparation et le mode opératoire ont déjà fait l'objet d'une publication (Boudjada, 1981).

Le cristal utilisé était un fragment de prisme approximativement cubique et mesurait 0,1 mm dans ses trois directions. Les intensités de 2227 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 muni d'un monochromateur fonctionnant à la longueur d'onde $K\beta$ du molybdène ($\lambda = 0,6329$ Å). Le domaine angulaire s'étendait de 3 à 25° (θ). Chaque réflexion a été balayée à la vitesse de 0,02° s⁻¹ dans un domaine angulaire de 1,2°. Le fond continu a été mesuré durant 5 s à chaque extrémité du domaine d'intégration que nous avons exploré en balayage θ - ω couplés.

Notons cependant que les raies de référence 004 et 004 ont subi une baisse d'intensité. Elles sont passées respectivement en début et fin de mesure de 6056 à 2685 c.p.s. et de 6352 à 2757 c.p.s. Nous avons opéré une normalisation d'intensités.

Toutes les réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Nous avons considéré la valeur du coefficient d'absorption suffisamment faible pour ne pas effectuer de correction d'absorption.

Le structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les cations, arsenic et fer. Par la suite, des synthèses de Fourier successives effectuées dans le groupe d'espace $P2_1/n$ ont révélé la totalité de la structure exception faite des atomes d'hydrogène. Les paramètres des positions atomiques et les facteurs

d'agitation thermique isotrope B_{eq} ont été calculés à la suite d'une série d'affinements réalisés au moyen du programme *SFLS5* (Prewitt, 1966). Dans ce cas et pour la totalité des réflexions, l'indice résiduel s'est stabilisé à 8,1%. En introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotrope et en éliminant 317 réflexions mal mesurées ou dont la valeur du F_o était inférieure à dix dans une échelle variante de 0 à 316, l'indice résiduel R s'est abaissé à 0,058.* Le Tableau 1 donne les paramètres des positions atomiques ainsi que les facteurs de température équivalents B_{eq} .

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration des atomes et de leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36002: 24 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres atomiques et coefficient de température isotrope avec écartis-type entre parenthèses

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
As(1)	0,19740 (8)	0,08334 (6)	0,1240 (3)	1,39 (9)
As(2)	0,22209 (8)	0,28278 (7)	0,1129 (3)	1,43 (9)
As(3)	0,42678 (8)	0,16266 (7)	0,1394 (3)	1,5 (1)
Fe	0,2802 (1)	0,17815 (9)	0,6309 (4)	1,5 (1)
O(11)	0,1846 (5)	0,1397 (4)	0,378 (2)	1,6 (4)
O(12)	0,2682 (6)	0,0953 (4)	-0,128 (2)	1,7 (4)
O(13)	0,0932 (6)	0,0738 (5)	-0,008 (2)	2,7 (6)
O(14)	0,2248 (5)	0,0073 (5)	0,269 (2)	2,4 (5)
O(21)	0,1966 (5)	0,2260 (4)	-0,133 (2)	1,6 (4)
O(22)	0,1238 (6)	0,3106 (5)	0,235 (2)	2,6 (5)
O(23)	0,2866 (5)	0,2622 (4)	0,386 (2)	1,6 (4)
O(24)	0,2720 (7)	0,3520 (5)	-0,020 (2)	2,8 (6)
O(31)	0,3654 (5)	0,1307 (4)	0,388 (2)	1,4 (3)
O(32)	0,4857 (6)	0,0974 (6)	0,013 (2)	2,7 (5)
O(33)	0,3797 (5)	0,2075 (5)	-0,115 (2)	1,8 (4)
O(34)	0,5042 (6)	0,2125 (5)	0,302 (2)	2,2 (5)
O(W1)	0,5170 (6)	0,3251 (5)	0,042 (2)	2,6 (5)
O(W2)	0,9222 (6)	0,4867 (5)	0,127 (2)	2,7 (5)
O(W3)	0,9171 (7)	0,0242 (5)	0,382 (2)	3,0 (6)
O(W4)	0,6806 (6)	0,0771 (5)	0,087 (2)	2,8 (6)
O(W5)	0,9216 (6)	0,1408 (5)	0,055 (2)	2,9 (6)

Discussion. Les Figs. 1 et 2 représentent respectivement les projections de la structure suivant [001] et [100]. Le Tableau 2 donne les principales distances interatomiques et angles de liaison dans cet agencement.

Les moyennes des distances As—O sont conformes à celles trouvées dans la littérature. Elles sont respectivement pour As(1), As(2), As(3): 1,672 (9), 1,675 (9) et 1,669 (9) Å. Il en est de même pour les angles O—As—O qui ont une moyenne de 109,3 (4)°. Il n'en demeure pas moins que les tétraèdres sont assez déformés. Les angles varient de 102,1 à 121,6° et les distances s'échelonnent de 1,638 à 1,710 Å.

Ceci est dû certainement aux liaisons hydrogène. Ce composé étant un diacide, la formule chimique requiert six protons. Ceci est vérifié puisque, pour chaque tétraèdre, nous avons deux distances longues As—O qui sont: (a) As(1)—O(13) 1,699 et As(1)—O(14) 1,69; (b) As(2)—O(22) 1,71 et As(2)—O(24) 1,69; (c) As(3)—O(32) 1,69 et As(3)—O(34) 1,698 Å.

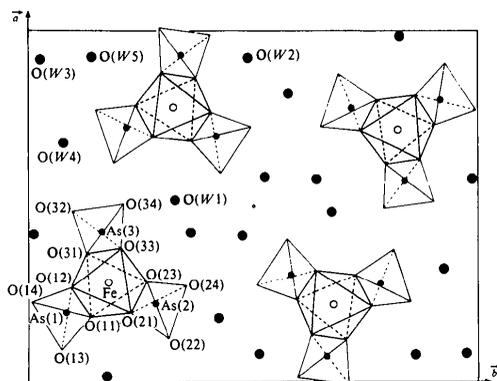


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ selon [001].

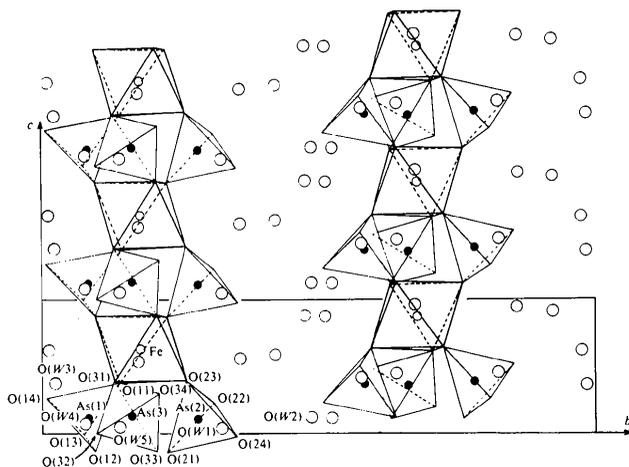


Fig. 2. Projection de la structure de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ selon [100]. Toutes les molécules d'eau ont été représentées. Pour obtenir l'ensemble de la structure, il faut effectuer l'opération I.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

(a) Les tétraèdres AsO_4 . Les distances As_iO_{ij} sont soulignées. Au-dessus de la diagonale figurent les angles $\text{O}_{ij}\text{As}_i\text{O}_{ik}$. Les distances O—O sont en-dessous de la diagonale.

As(1)	O(11)	O(12)	O(13)	O(14)
O(11)	<u>1,650 (9)</u>	121,6 (4)	102,1 (4)	109,4 (4)
O(12)	<u>2,88 (1)</u>	<u>1,649 (9)</u>	112,3 (4)	105,0 (4)
O(13)	2,60 (1)	<u>2,78 (1)</u>	<u>1,699 (9)</u>	105,5 (5)
O(14)	2,73 (1)	2,65 (1)	<u>2,70 (1)</u>	<u>1,690 (9)</u>

As(2)	O(21)	O(22)	O(23)	O(24)
O(21)	<u>1,649 (9)</u>	105,3 (4)	120,5 (4)	112,5 (4)
O(22)	<u>2,67 (1)</u>	<u>1,71 (1)</u>	108,7 (4)	106,2 (5)
O(23)	2,86 (1)	<u>2,73 (1)</u>	<u>1,649 (8)</u>	102,9 (4)
O(24)	2,78 (1)	2,72 (1)	<u>2,61 (1)</u>	<u>1,69 (1)</u>

As(3)	O(31)	O(32)	O(33)	O(34)
O(31)	<u>1,651 (8)</u>	106,5 (5)	118,9 (4)	107,4 (4)
O(32)	<u>2,68 (1)</u>	<u>1,69 (1)</u>	112,0 (5)	103,2 (5)
O(33)	2,83 (1)	<u>2,76 (1)</u>	<u>1,638 (9)</u>	107,7 (4)
O(34)	2,70 (1)	2,65 (1)	<u>2,69 (1)</u>	<u>1,698 (9)</u>

(b) Environnement du fer: distances Fe—O_{ij} (soulignées) et angles O_{ij}FeO_{ik}

Fe	O(11)	O(12)	O(21)	O(23)	O(31)	O(33)
O(11)	<u>2,003 (8)</u>					
O(12)	87,4 (4)	<u>2,000 (9)</u>				
O(21)	92,6 (3)	<u>89,6 (4)</u>	<u>1,962 (9)</u>			
O(23)	90,8 (3)	177,5 (4)	88,7 (3)	<u>2,020 (9)</u>		
O(31)	87,5 (3)	91,2 (3)	179,2 (4)	<u>90,5 (3)</u>	<u>1,992 (8)</u>	
O(33)	174,6 (4)	88,5 (4)	90,9 (4)	93,3 (4)	<u>89,0 (4)</u>	<u>1,988 (8)</u>

(c) Distances intermoléculaires d'eau

O(W1)—O(W5)	2,76 (1)	O(W2)—O(W4)	2,75 (1)
O(W1)—O(W5)	2,94 (1)	O(W3)—O(W3)	2,89 (2)
O(W2)—O(W2)	2,75 (1)	O(W3)—O(W5)	2,77 (1)

Tous ces atomes d'oxygène sont donc liés à un proton acide et jouent le rôle de donneurs. Ainsi la formule générale peut s'écrire $\text{Fe}[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Le fer a une coordination 6. C'est un octaèdre relativement régulier avec une distance moyenne Fe—O: 1,994 Å. Les angles O—Fe—O sont également proches de 90°.

Les molécules d'eau ont toutes un facteur d'agitation thermique isotrope à peu près identique à celui des atomes d'oxygène mais elles ne contribuent, cependant à aucun environnement de cation. Elles sont reliées entre elles pour former soit des réseaux, soit des entités finies. Les molécules d'eau O(W2) et O(W4) forment des entités finies H₃O₄ alors que O(W1), O(W3) et O(W5) forment une espèce de grillage ou cycle s'étendant suivant la direction c. Cette configuration est représentée sur la Fig. 3. *A priori*, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ doit donner au cours de sa thermolyse deux phases distinctes. La première étape correspondra au départ des deux molécules d'eau O(W2) et O(W4) puisque

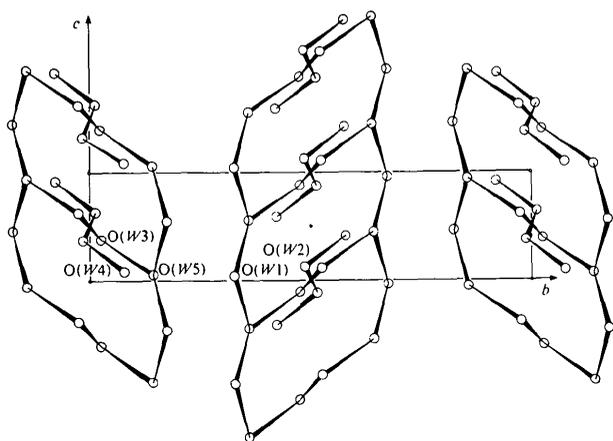


Fig. 3. Enchaînement des molécules d'eau: projection selon a.

moins liées que les trois autres, la seconde doit conduire au composé anhydre $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3$.

L'ensemble de tous les atomes est situé environ à des côtes z multiples de $\frac{1}{8}$.

Le cristal est formé d'un enchaînement de tétraèdres AsO_4 et d'octaèdres FeO_6 . L'octaèdre est au centre de six tétraèdres différents. Chaque tétraèdre partage deux de ses sommets avec deux octaèdres différents. Cette distribution forme une chaîne unidimensionnelle infinie de tétraèdres et d'octaèdres $\text{FeO}_6\text{-AsO}_4$ orientée selon la direction c (voir Fig. 2). Dans la maille, nous avons quatre chaînes situées approximativement aux côtes: $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$ et $\frac{7}{8}$.

Ces files, s'intercalant entre les cycles des molécules d'eau, ont tendance à suivre le bord externe de ces 'réseaux'. Nul doute que la cohésion cristalline doit être assurée par les atomes d'hydrogène selon les deux directions a et b . Du fait de la forte contribution des atomes d'arsenic et de fer, les séries de Fourier différence se sont révélées inexploitable et nous n'avons pas pu de ce fait localiser les atomes d'hydrogène. Ce type de structure a de très grandes analogies avec $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ décrit par Kniep & Steffen (1978). Ce dernier composé cristallise dans le groupe d'espace $R3c$ avec $a_H = b_H = 13,727 \text{ \AA}$ et $c_H = 9,152 \text{ \AA}$. On remarquera que $c_H \approx 2c$, $a_H \approx a\sqrt{3}/2$ et $b_H = b\sqrt{2}/2$. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ est formé de chaînes infinies parallèles à l'axe c où l'octaèdre de fer possède à chaque sommet un tétraèdre PO_4 et où chaque tétraèdre de phosphore est relié à deux octaèdres de fer.

Nous pensons que, dans notre cas, les molécules d'eau occasionnent une déformation du réseau dans la mesure où les orthophosphates et orthoarsénates forment généralement des composés isotypes. Notons enfin que cet arséniate a tendance à se cliver suivant le plan $[001]$ pour donner de fines plaquettes presque orthorhombiques.

Dans un très récent travail, Moore & Araki (1979) décrivent la structure de $\text{NH}_4\text{H}_8\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui cristalliserait dans le système trigonal avec $a = 9,151$,

$c = 16,862 \text{ \AA}$, $Z = 2$ et groupe d'espace $P31c$. Ce composé a peu d'analogies avec les deux précédents. La formule développée nous renseigne. Les auteurs l'écrivent: $\text{FeNH}_4[\text{PO}_3(\text{OH})_{2/3}\text{O}_{1/3}]_3[\text{PO}_2(\text{OH})_2]_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Il existe deux types de tétraèdres et l'un des trois octaèdres de fer est formé par trois molécules d'eau.

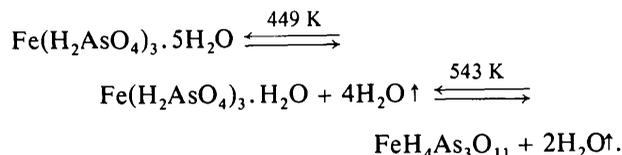
Etude par analyse thermogravimétrique

Une étude très sommaire par analyse thermogravimétrique nous a révélé l'existence de deux paliers. Le premier apparaît à 449 (5) K alors que le second est visible à 563 (5) K. Les pourcentages de perte de poids en H_2O sont de $\frac{2}{3}$ et $\frac{1}{3}$. Le premier produit de décomposition a été caractérisé par l'étude cristallographique. Le spectre de diffraction est celui de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, étudié par Ronis & d'Yvoire (1972). Ce composé se déduit du précédent par les relations: $a_5\sqrt{3}/2 \approx a_1$; $b_5\sqrt{3}/4 \approx b_1$; $c_5 \approx c_1$ (les indices indiquent le nombre de molécules d'eau).

L'axe c étant resté identique dans les deux cas, on peut supposer que l'enchaînement des octaèdres de fer et des tétraèdres d'arsenic est resté le même. La perte de ces quatre molécules d'eau n'occasionne donc aucun changement dans la charpente mais simplement une contraction de la maille. Nous pensons effectuer ultérieurement une étude structurale de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour confirmer cette hypothèse.

Nous avons par la suite effectué un diagramme de poudre à 543 K. Le spectre de diffraction fait ressortir que ce composé est amorphe aux rayons X.

Notre conclusion serait donc: une perte en eau de quatre molécules puis de deux. Ce qui pourrait s'écrire:



Ceci est en contradiction avec l'étude structurale qui prévoit le départ de $3\text{H}_2\text{O}$ puis $2\text{H}_2\text{O}$ par pyrolyse mais en parfait accord avec les résultats de Ronis, d'Yvoire & Guérin (1976) qui ne signalent nullement l'existence d'un composé acide anhydre de formule $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3$.

A 543 K, il se formerait probablement un mélange d'orthoarséniate et pyroarséniate: $\text{FeH}_4(\text{As}_2\text{O}_7, \text{AsO}_4)$; ceci pourrait expliquer le fait que ce composé est amorphe: il y aurait un désordre dû à la différence des anions. Mais ceci n'explique pas le fait que dans le cas des phosphates, nous avons formation de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, alors que dans les arsénates, cette étape ne semble nullement exister.

Références

- BOUDJADA, A. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* A paraître.
 KNIEP, R. & STEFFEN, M. (1978). *Angew. Chem.* **90**, 286.

MOORE, P. B. & ARAKI, T. (1979). *Am. Mineral.* **64**, 587–592.

PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

RONIS, M. & D-YVOIRE, F. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2581–2583.

RONIS, M., D'YVOIRE, F. & GUERIN, H. (1967). *C.R. Acad. Sci. Sér C*, **264**, 2144–2147.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1405–1407

Structure of (+)₅₈₉-*ab*-Oxalato-*cd,ef*-bis[(-)-1(*S*)-(2-pyridyl)ethylamine]-cobalt(III) Perchlorate {(+)₅₈₉-*cis*(*O*)-*trans*(*py*)-*cis*(*N*)-[Co(ox)(*S*-*pea*)₂]ClO₄}

BY M. ITO

Laboratory of Inorganic Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, Hiyoshi-3, Kohoku-ku, Yokohama 223, Japan

AND S. OHBA, S. SATO AND Y. SAITO

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Roppongi-7, Minato-ku, Tokyo 106, Japan

(Received 16 September 1980; accepted 4 February 1981)

Abstract. [Co(C₂O₄)(C₇H₁₀N₂)₂]⁺.ClO₄⁻, *M_r* = 490.8, monoclinic, *C*2, *a* = 16.040 (5), *b* = 7.770 (1), *c* = 10.324 (3) Å, β = 128.02 (2)°, *V* = 1013.7 (3) Å³, *Z* = 2, *D_m* = 1.60, *D_x* = 1.61 Mg m⁻³, μ(Mo *K*α) = 1.05 mm⁻¹. The structure was solved from a Patterson synthesis and refined to a final *R* of 0.036 for 1898 independent reflections. The complex cation possesses a crystallographic twofold axis. The central Co atom is octahedrally coordinated, the pyridine N atoms of two (*S*)-(2-pyridyl)ethylamine (*S*-*pea*) being in *trans* positions with the amino N atoms in *cis* positions. The absolute configuration is *A*.

Introduction. When an oxalate ion and two molecules of *S*-*pea* [NC₅H₄-C*H(CH₃)NH₂] coordinate to the Co atom octahedrally, three geometrical ways are possible: *cis*(*O*)-*cis*(*py*)-*cis*(*N*), *cis*(*O*)-*trans*(*py*)-*cis*(*N*) and *cis*(*O*)-*cis*(*py*)-*trans*(*N*), where the oxalate O atoms are designated first, then the pyridine N atoms and finally the amino N atoms of *S*-*pea* ligands. These isomers are all optically active. Considering their enantiomeric configuration, six types of isomers of the [Co(ox)(*S*-*pea*)₂]⁺ complex are possible. In the synthesis of this substance only three species have been isolated (Suzuki, 1979). Crystals of the title complex with the largest yield among the three, being considered as the most stable isomer, were subjected to the X-ray structure analysis in order to determine the configuration of the complex cation as well as its absolute configuration.

Preliminary determination of the lattice parameters

and the crystal symmetry (space group *C*2 from systematic absences *hkl*, *h* + *k* = 2*n*) was made using a Weissenberg goniometer. Lattice parameters were obtained by a least-squares refinement of 45 θ values (20 < θ < 26°) measured with a Rigaku automated four-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo *K*α radiation (λ = 0.7107 Å). Data were collected with a crystal of dimensions 0.5 × 0.5 × 0.4 mm (approximately a cubo-octahedron). Intensities of 1957 reflections (the ±*h*, +*k*, -*l* set) were measured by the θ-2θ scan mode (2θ_{max} = 65°) at a speed of 2° min⁻¹ in θ and with a scan width of (1.3 + 0.5 tan θ)°. 1898 independent intensities with |*F_o*| > 3σ(|*F_o*|) were regarded as observed. Corrections were applied for Lorentz and polarization effects but not for absorption (μ_r for sphere = 0.25). Co, Cl and three N atoms were located by Patterson maps. The positions of all other non-H atoms were derived by the Fourier method. They were refined by the block-diagonal least-squares program *HBL*S (Ashida, 1967) with anisotropic thermal parameters. The function minimized was *R_w* = [∑ w(|*F_o*| - |*F_c*|)² / ∑ w|*F_o*|²]^{1/2}, where the weight *w* was defined by *w* = {[σ(|*F_o*|)]² + (0.015|*F_o*|)²}⁻¹. All the H atoms were located from a difference synthesis, and were refined isotropically. The final *R* (= ∑ ||*F_o*| - |*F_c*|| / ∑ |*F_o*|) was 0.036 and *R_w* = 0.038 for 1898 unique reflections. At the final stage of the refinement all the parameter shifts except those of the perchlorate O atoms were less than one eighth of the corresponding standard deviations. Complex neutral-atom scattering factors were taken from *International Tables*