

## ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU TÉTRACHLOROFERRATE(III) D'HEXAACÉTONITRILE-FER(II)

GEORGES CONSTANT, JEAN-CLAUDE DARAN et YVES JEANNIN

U.E.R. de Chimie Inorganique et Laboratoire Associé au C.N.R.S. no 160, Université Paul Sabatier, 38, rue des Trente-Six Ponts, 31 Toulouse (France)

(Reçu le 12 mai 1972)

### SUMMARY

$\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCCH}_3)_6$  has been crystallized from a solution of ferric chloride in acetonitrile. The trigonal unit cell,  $a = 11.69 \pm 0.01 \text{ \AA}$  and  $c = 6.130 \pm 0.007 \text{ \AA}$ , space group  $P\bar{3}$ , contains two tetrahedrons  $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4)^-$  and one octahedron  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$ . Microtwinning occurs in such a way that  $(h0\bar{h}0)$  planes become mirror images since each orientation is approximately 50%. The structure has been solved from 921 reflections recorded at room temperature. Inverting the whole matrix of normal equations, and taking anisotropic temperature factors, gives an  $R$  value of 0.045 if 45 zero reflexions are excluded. An examination of distances and angles shows a close structural analogy between  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6]$  and  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$ .

### RÉSUMÉ

Le composé  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCCH}_3)_6$  a été isolé sous forme de monocristaux à partir du mélange réactionnel chlorure ferrique et acétonitrile. La maille, appartenant au groupe spatial  $P\bar{3}$ , et de paramètres  $a = 11.69 \pm 0.01 \text{ \AA}$  et  $c = 6.130 \pm 0.007 \text{ \AA}$ , contient deux tétraèdres  $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4)^-$  et un octaèdre  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6]^{2+}$ .

Le cristal étudié présente un phénomène de micromaçlage par mériédrie, le pourcentage des deux orientations en présence est voisin de 50%. La structure a été résolue à partir de 921 réflexions enregistrées à la température ambiante. L'affinement après inversion de la totalité de la matrice des équations normales, et en prenant des facteurs de température anisotropes, conduit à  $R = 0.045$  en excluant 45 taches nulles. L'examen des distances et des angles de liaison souligne l'analogie de structure entre ce composé et le composé  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$ .

---

### INTRODUCTION

Le chlorure ferrique se dissout dans de nombreux solvants non aqueux en donnant par solvatation divers composés de coordination. Notamment, la dissolution du chlorure ferrique dans le cyanure d'hydrogène anhydre conduit à la formation d'un composé de coordination cristallisé de formule  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCH})_6^1$ . Il est formé par des anions tétraédriques tétrachloroferrate et des cations octaédriques hexa-

formonitrilefer dans lesquels six molécules d'acide cyanhydrique environnent le fer. Agissant comme le nitrile de l'acide formique, le cyanure d'hydrogène se coordine au métal par l'atome d'azote<sup>1</sup>.

Ce composé a même formule que celui obtenu par Hathaway et Holah<sup>2</sup> qui ont fait réagir du chlore sur du fer en présence d'acétonitrile. L'examen spectrographique infra-rouge, ultra-violet et visible des cristaux, a amené ces auteurs à conclure que ce composé est formé par deux tétraèdres  $(\text{FeCl}_4)^-$  et un octaèdre  $[\text{Fe}(\text{NC}-\text{CH}_3)_6]^{2+}$ . Les similitudes des formules et des spectres d'absorption existant entre les composés  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCH})_6$  et  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCCH}_3)_6$  nous ont incités à poursuivre l'étude précédente en déterminant au moyen des rayons X la structure de  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCCH}_3)_6$  afin de la comparer à celle de  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCH})_6$ <sup>1</sup> résolue antérieurement.

#### DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Le mélange chlorure ferrique, fraîchement sublimé, et acétonitrile donne naissance à des cristaux prismatiques de section hexagonale et de couleur jaune. Cette méthode est identique à celle utilisée pour préparer  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCH})_6$  mais différente de celle mise en oeuvre par Hathaway et Holah : ces auteurs ont en effet fait réagir du chlore sur du fer en présence d'acétonitrile. Il a donc paru utile de vérifier la composition des cristaux obtenus. Après mise en solution dans l'acide nitrique 1N, les ions chlorures sont dosés par argentométrie, et le fer, soit dans sa totalité après réduction à l'état ferreux, soit dans sa partie ferreuse, par colorimétrie du complexe formé avec l'*o*-phénanthroline. Le dosage élémentaire C, N, H a été effectué sur quelques cristaux à l'aide d'un analyseur élémentaire Perkin-Elmer 240.

Les rapports atomiques trouvés sont les suivants. Observé : Cl/Fe (tot.),  $2,60 \pm 0,08$ ; N/Fe (tot.),  $2,1 \pm 0,1$ ; C/Fe (tot.),  $4,0 \pm 0,2$ ; H/Fe (tot.),  $6,2 \pm 0,3$ ;  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}$  (tot.),  $0,34 \pm 0,01$ .  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NC}-\text{CH}_3)_6$  calc. : Cl/Fe (tot.), 2,67; N/Fe (tot.), 2,0; C/Fe (tot.), 4,0; H/Fe (tot.), 6,0;  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}$  (tot.), 0,33.

Compte tenu de ces résultats et des données spectroscopiques ultraviolette, visible, et infra-rouge, il apparaît que le composé préparé est identique au produit isolé par Hathaway et Holah :  $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6]$ .

L'étude de la maille est basée sur des clichés pris suivant la méthode de Laue et la méthode de précession en utilisant le rayonnement émis par une anticathode de molybdène. Les cristaux sont de symétrie trigonale.

Les paramètres cristallographiques sont portés sur le Tableau 1. L'absence d'extinctions systématiques permet d'envisager quatre groupes spatiaux  $P31m$ ,  $P3m1$ ,  $P\bar{3}1m$ ,  $P\bar{3}m1$ . Toutefois, la position des miroirs par rapport aux axes de la maille révélée sur les clichés de Laue montre que les groupes possibles sont  $P31m$  et  $P\bar{3}1m$ .

La mesure de la densité des cristaux est faite en utilisant la technique de flottation dans un mélange de 1,2-dibromoéthane et d'hexadécane. La valeur trouvée,  $1,59 \pm 0,01$  montre que la maille contient une molécule  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCCH}_3)_6$ , puisque la densité calculée sur cette base est  $1,61 \pm 0,01$ .

Il est curieux de constater comme le montre le Tableau 1 que les paramètres de ce composé suggèrent l'isomorphisme avec celui obtenu à partir du cyanure d'hydrogène, bien que les encombrements des deux molécules de formonitrile et d'acétonitrile soient fort différents. Cependant, les groupes spatiaux ne semblent pas être les mêmes. On reviendra plus tard sur ce point.

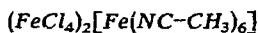
## TABLEAU 1

## PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES



$a = 10.29 \pm 0.01 \text{ \AA}; c = 6.280 \pm 0.006 \text{ \AA}, Z = 1$

$d_{\text{obs.}} = 1.80, d_{\text{calc.}} = 1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; \mu = 26.7 \text{ cm}^{-1}; F(000) = 1019$

Groupe spatial  $P\bar{3}$ ;  $R = 0.074$  (871 données pour 36 variables)

$a = 11.69 \pm 0.01 \text{ \AA}; c = 6.130 \pm 0.007 \text{ \AA}, Z = 1$

$d_{\text{obs.}} = 1.59, d_{\text{calc.}} = 1.61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}; \mu = 21.6 \text{ cm}^{-1}; F(000) = 624$

*Hypothèse du désordre*Groupe spatial  $P31m$ ;  $R = 0.067$  (913 données pour 75 variables)*Hypothèse du micromaillage retenue*Groupe spatial  $P\bar{3}$ ;  $R = 0.045$  (913 données pour 46 variables)

Le monocristal utilisé pour l'enregistrement des intensités de diffraction a la forme d'un prisme allongé à section hexagonale dont la longueur est 0.4 mm et le côté 0.1 mm. Par suite de sa grande sensibilité à l'humidité, il est introduit dans un tube de Lindeman qui est placé sur un cercle d'Euler STOE de 300 mm de diamètre. Le rayonnement  $\text{MoK}\alpha$  utilisé est issu d'un tube alimenté par un générateur stabilisé Théta 60 C.G.R. L'intensité du rayonnement diffracté est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation suivi d'un discriminateur d'impulsion centré sur l'énergie  $\text{MoK}\alpha$  de telle sorte que 90% du rayonnement diffracté soit compté. Un filtre de la radiation  $K\beta$ , constitué par une pastille de pentoxyde de niobium, est placé devant le compteur. Chacune des 924 réflexions indépendantes est enregistrée à la température ambiante après réglage manuel du cristal. Les enregistrements sont effectués tandis que le cristal et le compteur tournent respectivement des angles  $\theta$  et  $2\theta$ . Le balayage d'une durée de 300 secondes, correspond à  $1.24^\circ$  en  $\theta$ . Le fond continu est mesuré pour une position fixe du compteur et du cristal avant et après la tâche, pendant 30 secondes. Compte tenu du fait que le taux de comptage dépasse légèrement 10000 coups par seconde pour quatre observations seulement, aucune correction de pertes de comptage n'a été effectuée. Trois réflexions, choisies comme étalon, sont mesurées toutes les douze heures.

Les corrections d'absorption sont calculées<sup>3</sup> avec un coefficient d'absorption égal à  $21.6 \text{ cm}^{-1}$ . Le facteur de correction ainsi apporté reste voisin de 0.5. Pour chaque facteur de structure  $F(h, k, l)$ , un écart standard  $\sigma(F)$  est évalué<sup>4</sup>. Quand le facteur de structure déduit de l'observation est égal ou inférieur à cet écart standard  $\sigma(F)$ , il est alors considéré comme égal à  $0.5 \sigma(F)$ . Lors de l'affinement des paramètres par moindres carrés, l'inverse de cet écart standard est utilisé comme facteur de pondération.

## DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

Parmi les groupes spatiaux retenus  $P\bar{3}1m$  et  $P31m$ , l'un est centré et l'autre non centré; le test de Howells, Philips et Rogers<sup>5</sup> ne permet pas de conclure (Fig. 1). Le

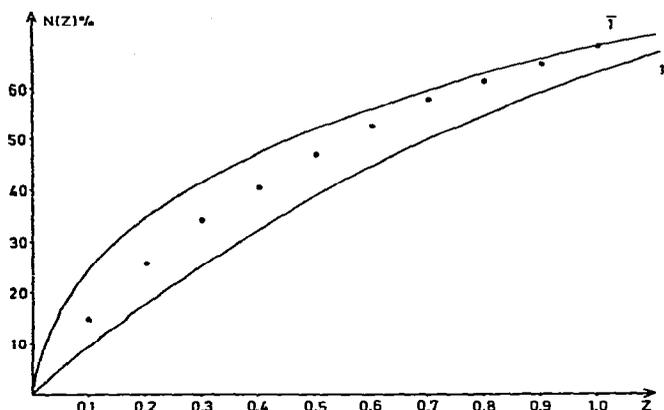


Fig. 1. Test de Rogers; les points représentent les valeurs expérimentales.

TABLEAU 2

Moment du 2ème ordre			Moment du 3ème ordre		
Calc. pour non centré	Calc. pour centré	Obs.	Calc. pour non centré	Calc. pour centré	Obs.
1.902	2.853	2.380	5.169	12.830	8.880

calcul des moments du 2ème ordre et du 3ème ordre sur les intensités de diffraction<sup>6</sup> n'apporte pas plus de renseignements (Tableau 2).

En accord avec les résultats spectrographiques, une série tridimensionnelle de Patterson montre deux types d'environnement du fer, l'un tétraédrique, l'autre octaédrique. Comme pour  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$  les atomes de fer se situent sur les axes ternaires.

L'un de ces atomes de fer a été placé à l'origine de la maille, car les deux groupes spatiaux envisagés sont polaires. L'interprétation de la carte Patterson conduit à envisager deux cas comme suit :

(1) Le groupe spatial  $P\bar{3}1m$  comporte un centre de symétrie à l'origine. Il faudrait alors admettre que le tétraèdre entourant un atome de fer donné se trouve en orientation statistique, par moitié la pointe en haut et par moitié la pointe en bas. Cette distribution impliquerait que l'on rencontre parfois le long d'un axe ternaire deux tétraèdres successifs orientés en sens inverse; or compte tenu de la distance Fe-Cl (2.20 Å) et du rayon de Van der Waals de l'atome de chlore (1.80 Å), il apparaît impossible de localiser un tel empilement, qui correspondrait à 8 Å, suivant une direction parallèle à l'axe *c* de longueur égale à 6.13 Å. C'est pourquoi le groupe  $P\bar{3}1m$  a été abandonné.

(2) Dans l'hypothèse du groupe spatial  $P31m$ , deux possibilités d'environnement pour cet atome de fer localisé à l'origine apparaissent, soit octaédrique (O), soit tétraédrique (T). Si l'environnement de l'origine est octaédrique les deux autres axes

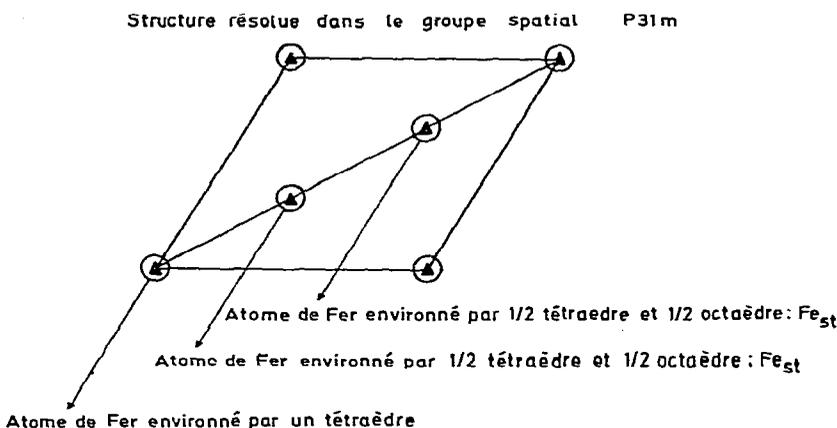


Fig. 2. Schéma montrant en projection sur le plan (001) les axes ternaires et les atomes de fer.

ternaires supportent chacun un tétraèdre; ces deux tétraèdres sont orientés dans le même sens. Si l'environnement du fer origine est tétraédrique, il faut envisager une répartition statistique du deuxième tétraèdre et de l'octaèdre sur deux axes ternaires (Fig. 2). Dans ce dernier cas les deux tétraèdres sont en position tête bêche.

Les paramètres atomiques sont alors affinés par moindres carrés en utilisant les facteurs de diffusion atomique proposée par Cromer et Wabër<sup>7</sup> corrigés de la diffusion anormale<sup>8</sup> pour leurs parties réelles et imaginaires. Dans ces conditions la mise en place de tous les atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène, en utilisant des facteurs de température isotropes, amène le facteur  $R$  à 35% dans l'hypothèse O et à 13% dans l'hypothèse T. Ainsi l'octaèdre et un tétraèdre sont répartis statistiquement autour de deux axes ternaires, un tétraèdre entourant le fer situé à l'origine. L'introduction des facteurs de température anisotropes diminue le facteur  $R$  non pondéré jusqu'à 6.7% et le facteur pondéré jusqu'à 9.1%, en excluant les taches nulles.

Le facteur  $R$  non pondéré est défini comme:

$$R = \frac{\sum (|F_{\text{calc.}} - F_{\text{obs.}}|)}{\sum F_{\text{obs.}}}$$

et le facteur  $R$  pondéré comme

$$R_w = \left[ \frac{\sum (W|F_{\text{calc.}} - F_{\text{obs.}}|)^2}{\sum (WF_{\text{obs.}})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Dans ces conditions chacune des deux dispositions en distribution statistique est analogue à celle observée pour le composé  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH}_3)_6]$ : deux tétraèdres en position tête bêche symétriques par rapport au centre de l'octaèdre<sup>9</sup>.

Bien que cette structure semble résolue, l'examen des résultats obtenus amène quelques remarques qui laissent planer un doute.

Premièrement une quarantaine de données présentent une valeur du facteur de structure observée plus forte que la valeur calculée; c'est le cas par exemple pour les taches suivantes:

1 0 2	$F_{\text{calc.}} = 147$	$F_{\text{obs.}} = 210$
3 1 $\bar{1}$	$F_{\text{calc.}} = 93$	$F_{\text{obs.}} = 147$
1 2 $\bar{1}$	$F_{\text{calc.}} = 172$	$F_{\text{obs.}} = 260$

Deuxièmement, le volume des ellipsoïdes de vibration des atomes de chlore varie suivant que cet atome de chlore appartient, ou non, au tétraèdre en distribution statistique. Ainsi pour l'atome situé sur l'axe ternaire, ce volume, correspondant à une probabilité de présence de 50% du centre de l'atome, passe de  $38 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$  pour le tétraèdre autour de l'origine à  $115 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$  pour le tétraèdre en distribution statistique. Cet écart surprend pour deux atomes de chlore chimiquement identiques.

Troisièmement il ressort que les sites des carbones méthyliques appartiennent aux plans de symétrie ( $h0\bar{h}0$ ). Or, la projection, sur le plan (001), des sites que peuvent occuper les octaèdres  $\text{Fe}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_6$  autour de deux axes ternaires (Fig. 3) montre que la distribution statistique impose parfois à deux atomes de carbone méthylique de deux octaèdres appartenant à deux mailles différentes d'occuper en même temps le même site, ce qui est impossible.

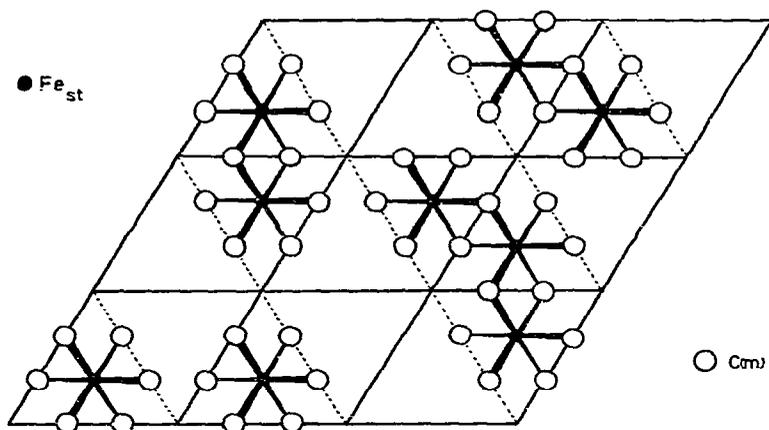


Fig. 3. Projection des octaèdres sur le plan (001) montrant les deux dispositions statistiques possibles et les atomes de carbone communs à ces deux dispositions, dans le cas où le groupe spatial  $P\bar{3}1m$  est considéré.

Quatrièmement enfin, les distances fer-chlore observées dans le tétraèdre situé à l'origine et le tétraèdre en distribution statistique sont fort différentes. Bien que dans les deux cas les distances Cl-Cl soient sensiblement égales (3.55 à 3.60 Å), la distance entre l'atome de fer et le chlore situé sur l'axe ternaire est anormalement élevée  $2.32 \pm 0.01$  Å pour le tétraèdre en distribution statistique, par rapport à la même liaison  $2.11 \pm 0.006$  Å pour le tétraèdre situé autour de l'origine. L'atome de fer situé dans le tétraèdre statistique ne se trouve donc pas en son orthocentre. La même conclusion peut être tirée de l'observation des distances Fe-N dans l'octaèdre (Tableau 3). Une telle différence dans les longueurs Fe-N est également surprenante.

Un autre groupe spatial a donc été recherché. Puisque le composé  $(\text{FeCl}_4)_2 \cdot [\text{Fe}(\text{NCH})_6]$  cristallise dans le groupe  $P\bar{3}$  ce dernier a été envisagé en même temps que  $P\bar{3}$ . Cette solution est possible à condition d'admettre l'existence d'un micro-maclage par méridrie. Plusieurs exemples de structures micromaclées ont été signalés à propos de composés présentant la symétrie trigonale, en particulier pour l'hexachloroborazol  $(\text{BN})_3\text{Cl}_6$ <sup>11</sup>.

Pour un cristal maclé suivant le plan (010) ou (100), l'intensité diffractée par une réflexion ( $hkl$ ) de la première orientation coïncide avec l'intensité diffractée par

TABLEAU 3

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON DÉTERMINÉS DANS L'HYPOTHÈSE DU DÉSORDRE (Groupe spatial  $P31m$ )

Distances interatomiques			Angles de liaison				
Fe	Cl(11)	2.141(6)					
Fe	Cl(13)	2.197(3)	tétraèdre	Cl(11)	Fe	Cl(13)	$110^\circ 3(2)$
Cl(11)	Cl(13)	3.56(1)	origine	Cl(13)	Fe	Cl(13) <sup>a</sup>	$108^\circ 7(2)$
Cl(13)	Cl(13) <sup>a</sup>	3.56(1)					
Fe(st)	Cl(21)	2.32(1)					
Fe(st)	Cl(23)	2.16(1)	tétraèdre	Cl(23)	Fe(st)	Cl(21)	$104^\circ 7(4)$
Cl(21)	Cl(23)	3.55(1)	statistique	Cl(23)	Fe(st)	Cl(23) <sup>a</sup>	$113^\circ 8(4)$
Cl(23)	Cl(23) <sup>a</sup>	3.62(2)					
Fe(st)	N(1)	2.13(2)					
Fe(st)	N(2)	2.24(1)					
N(1)	N(2)	3.11(3)	octaèdre	N(1)	Fe(st)	N(1) <sup>a</sup>	$93^\circ 9(7)$
N(1)	N(1) <sup>a</sup>	3.08(3)		N(2)	Fe(st)	N(2) <sup>a</sup>	$86^\circ 5(6)$
N(2)	N(2) <sup>a</sup>	3.16(2)					

<sup>a</sup> Ces deux atomes sont liés par la symétrie du groupe d'espace. Cl(21), Cl(11): atomes de chlore situés sur les axes ternaires. Cl(23), Cl(13): atomes de chlore situés autour des axes ternaires.

la réflexion ( $hkl$ ) de la seconde orientation. Soient  $I(1)$  et  $I(2)$  les intensités diffractées par chacune des deux orientations, l'intensité totale diffractée par le cristal peut s'écrire

$$I(hkl) = K(kI(1) + I(2))$$

$k$  étant la proportion de la forme 1 par rapport à la forme 2;  $K$  représente le facteur d'échelle.

Le programme d'affinement des paramètres atomiques par moindres carrés a été modifié pour tenir compte de ce fait, en conduisant cependant toujours l'affinement sur les facteurs de structure.

Compte tenu de l'analogie existant entre ce composé et  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$ , l'octaèdre a été placé autour de l'origine. L'affinement final basé sur 913 données, en introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotropes et en inversant la totalité de la matrice des équations normales, conduit aux résultats suivants pour les groupes spatiaux possibles  $P\bar{3}$  et  $P3$ .

	$P\bar{3}$	$P3$
$R$ non pondéré zéros inclus	4.9 %	6.7 %
$R$ non pondéré zéros exclus	4.5 %	6.1 %
$R$ pondéré zéros inclus	7.0 %	7.9 %
$R$ pondéré zéros exclus	6.7 %	7.6 %

Devant ces résultats le groupe  $P\bar{3}$  a été adopté. Le facteur de proportionnalité  $k$  se stabilise à la valeur 1.07, soit 52 % pour la première orientation et 48 % pour la seconde.

Il apparaît par rapport à l'interprétation basée sur le modèle désordre un gain important du facteur  $R$ . C'est pourquoi le mode d'interprétation fondé sur le micro-maclage est retenu. Le groupe spatial de  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$  est ainsi retrouvé. Le

pourcentage à peu près identique des deux orientations permet de comprendre pourquoi la confusion avec le groupe spatial  $P31m$  a pris naissance. En effet, avoir deux orientations, en proportions identiques, pour lesquelles les positions atomiques  $x y z$  de l'une deviennent  $y x z$  pour l'autre, revenait à ajouter un plan de symétrie.

Cette interprétation est en accord avec les travaux récents de Stork-Blaisse<sup>12</sup>. En effet, les cristaux de la série  $M^{II}(\text{CH}_3\text{CN})_6 (M^{III}\text{Cl}_4)_2$  où  $M^{II}$  peut être du Fe, Mg, Ni, et  $M^{III}$  du Fe, Al, Ga, présentent un certain pourcentage de macle. En particulier pour le composé  $(\text{FeCl}_4)_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6$ , Stork-Blaisse a trouvé un pourcentage de 86% pour la première orientation et de 14% pour la seconde. Toutefois le groupe d'espace trouvé est  $P3$ ; de ce fait l'octaèdre  $\text{Fe}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_6$  n'est pas régulier et présente des écarts difficiles à justifier entre les différentes distances Fe-N et N-C.

Les paramètres atomiques et les composantes anisotropes des facteurs de température sont consignés dans le Tableau 4. Les résultats numériques concernant les facteurs de structure observés et calculés ne sont pas rassemblés dans ce texte, mais les auteurs tiennent ces valeurs à la disposition des personnes intéressées.

TABLEAU 4

PARAMÈTRES ATOMIQUES ET COMPOSANTES DES FACTEURS DE VIBRATION THERMIQUE ( $\times 10^4$ ) (Groupe spatial  $P\bar{3}$  retenu)

$$\exp[-2\pi^2((U_{11}(ha^*)^2 + U_{22}(hb^*)^2 + U_{33}(lc^*)^2 + 2U_{12}(hka^*b^*) + 2U_{13}(hlu^*c^*) + 2U_{23}(klb^*c^*)))]$$

	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Fe(O) <sup>a</sup>	0	0	0	350(5) <sup>b</sup>	350(5)	456(13)	175(2)	0	0
N	0.0095(5)	0.1573(5)	0.2070(8)	510(32)	472(26)	521(27)	232(26)	-12(22)	-20(44)
C	0.0149(6)	0.2398(6)	0.2990(9)	476(31)	418(31)	471(31)	200(26)	-28(32)	-83(26)
C(m)	0.0233(8)	0.3517(7)	0.4244(11)	719(42)	618(42)	670(34)	346(31)	47(43)	-117(36)
Fe(T)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.0433(2)	432(5)	432(5)	352(8)	216(2)	0	0
Cl(1)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.3988(4)	776(10)	776(10)	347(11)	388(5)	0	0
Cl(3)	0.4833(2)	0.1631(2)	0.9296(3)	537(10)	597(10)	621(9)	96(5)	-105(6)	5(10)

<sup>a</sup> (O) = octaédrique; (T) = tétraédrique. <sup>b</sup> Les écarts standards sont entre parenthèses.

TABLEAU 5

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON DÉTERMINÉS DANS L'HYPOTHÈSE D'UN MICROMACCLAGE (groupe spatial  $P\bar{3}$  retenu)

	Distances interatomiques		Angles de liaison	
	Lig. HCN	Lig. $\text{CH}_3\text{CN}$	Lig. HCN	Lig. $\text{CH}_3\text{CN}$
Fe(O)-N <sup>a</sup>	2.17 ± 0.01	2.190 ± 0.01	N-Fe(O)-N <sup>b</sup>	91°, 0 ± 0.4
N-N <sup>b</sup>	3.09 ± 0.01	3.09 ± 0.01	Fe(O)-N-C	171°, 0 ± 1.0
N-C	1.10 ± 0.01	1.09 ± 0.01	N-C-Cm	175, 70 ± 0.50
C-C(m)		1.48 ± 0.01	Cl(1)-Fe(T)-Cl(3)	108°, 6 ± 0.2
Fe(T)-Cl(1)	2.192 ± 0.009	2.180 ± 0.005	Cl(3)-Fe(T)-Cl(3) <sup>b</sup>	110, 4 ± 0.2
Cl(1)-Cl(3)	2.198 ± 0.004	2.186 ± 0.002		108, 6 ± 0.1
Fe(T)-Cl(3)	3.563 ± 0.004	3.545 ± 0.004		110, 3 ± 0.1
Cl(3)-Cl(3) <sup>b</sup>	3.609 ± 0.005	3.588 ± 0.004		

<sup>a</sup> (O) = octaédrique; (T) = tétraédrique. <sup>b</sup> Ces deux atomes sont liés par la symétrie du groupe d'espace.

Sur le Tableau 5 sont portés les distances et les angles de liaison pour les composés  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6]$  et  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH}_3)_6]$ . Le Tableau 6 renferme les caractéristiques des ellipsoïdes de vibrations<sup>10</sup>. L'arrangement des deux tétraédres  $\text{FeCl}_4$  et de l'octaèdre  $\text{Fe}(\text{NC}-\text{C})_6$  est représenté sur la Fig. 4.

TABLEAU 6

## AMPLITUDE DES AXES PRINCIPAUX DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATIONS THERMIQUES

Atomes	Axes principaux	Amplitude ( $\text{Å}$ )
Fe(O) <sup>a</sup>	1	0.2138 (31) <sup>b</sup>
	2	0.1868 (18)
	3	0.1868 (18)
N	1	0.2299 (62)
	2	0.2295 (66)
	3	0.2155 (74)
C	1	0.2327 (76)
	2	0.2228 (81)
	3	0.1890 (88)
C(m)	1	0.2868 (95)
	2	0.2644 (82)
	3	0.2166 (97)
Fe(T)	1	0.1878 (20)
	2	0.2077 (13)
	3	0.2077 (13)
Cl(1)	1	0.1863 (31)
	2	0.2783 (22)
	3	0.2783 (22)
Cl(3)	1	0.2040 (20)
	2	0.2475 (21)
	3	0.3121 (26)

<sup>a</sup>(O) = octaédrique; (T) = tétraédrique. <sup>b</sup> Les écarts standards sont entre parenthèses.

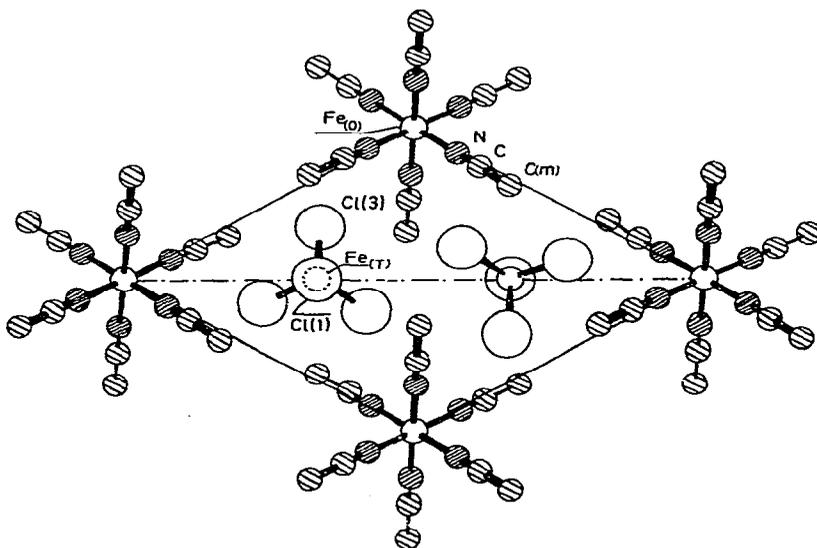


Fig. 4. Projection sur le plan (001): groupe spatial  $P\bar{3}$  retenu.

## DISCUSSION

Considérons les tétraèdres  $\text{FeCl}_4$ , les distances fer-chlore, les angles chlore-fer-chlore (Tableau 5) et les caractéristiques des ellipsoïdes de vibrations thermiques pour ces atomes sont comparables quand on passe du composé cyané au composé avec l'acétonitrile. Ces résultats montrent la régularité du tétraèdre  $\text{FeCl}_4$  observée, aussi bien dans le cas du complexe avec l'acétonitrile que dans celui du formonitrile.

L'étude comparative des octaèdres  $\text{Fe}(\text{formonitrile})_6$  et  $\text{Fe}(\text{acétonitrile})_6$  révèle des analogies. Les distances fer azote sont égales respectivement à  $2.17 \pm 0.01 \text{ \AA}$  et  $2.19 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ; les angles azote-fer-azote sont égaux à  $91.0^\circ \pm 0.2$  dans le premier cas et à  $89.80^\circ \pm 0.20$  dans le deuxième cas. Les octaèdres apparaissent donc réguliers dans les deux cas. Ce résultat est en accord avec l'interprétation des spectres infra-rouge et ultra-violet donnée par Hathaway et Holah<sup>2</sup> et par Reedijk et Groeneweld<sup>13</sup>. La molécule d'acétonitrile est nécessairement fixée grâce au doublet de l'atome d'azote; cette remarque, jointe à l'égalité observée des liaisons  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $1.09 \pm 0.01 \text{ \AA}$  pour  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCCH}_3)_6$  et  $1.10 \pm 0.01 \text{ \AA}$  pour  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCH})_6$ , apporte une preuve supplémentaire de la fixation de la molécule d'acide cyanhydrique sur l'atome de fer par l'atome d'azote. L'angle  $\text{Fe-N-C}$  égal à  $176 \pm 1^\circ$  est trouvé plus plat dans le cas du ligand acétonitrile que dans le cas du ligand formonitrile où il est égal à  $171 \pm 1^\circ$ . Dans la mesure où un angle  $\text{Fe-N-C}$  peut être relié à un certain résidu de densité électronique sur l'atome d'azote<sup>14</sup>, il apparaît que remplacer l'hydrogène par un groupement méthyl diminue notablement ce résidu.

## CONCLUSION

Le composé  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8(\text{NCCH}_3)_6$  a été isolé sous forme de monocristaux à partir du mélange réactionnel chlorure ferrique et acétonitrile. La maille de symétrie trigonale (groupe d'espace  $P\bar{3}$ ) contient deux tétraèdres  $(\text{FeCl}_4)^-$  et un octaèdre  $[\text{Fe}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_6]^{2+}$ . Le cristal étudié présente un phénomène de micro-maillage par mériédrie, le pourcentage des deux orientations en présence est voisin de 50%. L'examen des distances et des angles de liaison souligne l'analogie de structure entre ce composé et le composé  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$ .

Il est bon de signaler, en conclusion, que les cristaux de  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6]$  ne présentent pas de non stoechiométrie analogue à celle de  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$  dans lequel la proportion de fer ferreux pouvait varier de 27 à 48%. Nous avons admis que l'électroneutralité était assurée par un nombre variable de protons dans la maille. Or dans l'acétonitrile, les groupes  $\text{CH}_3$  remplacent les H de l'acide cyanhydrique; la non stoechiométrie devient impossible, ce qui est observé. Ce résultat est un argument en faveur de l'hypothèse d'un nombre variable de protons dans les cristaux  $(\text{FeCl}_4)_2[\text{Fe}(\text{NCH})_6]$ , qui rétablit l'électroneutralité du composé altérée par la variation du rapport  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ .

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier l'Institut de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse qui nous a permis d'utiliser les ordinateurs I.B.M. 7044 et C.I.I. 10070.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Constant, J. C. Daran et Y. Jeannin, *J. Solid State Chem.*, 2 (1970) 421.
- 2 B. J. Hathaway et D. G. Holah, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2408.
- 3 D. J. Wehe, W. R. Busing et H. A. Levy, ORNL-TM, (1962) 229.
- 4 J. J. Bonnet et Y. Jeannin, *Acta Crystallogr.*, B 26 (1970) 318.
- 5 E. R. Howells, D. C. Phillips et D. Rogers, *Acta Crystallogr.*, 3 (1950) 210.
- 6 F. Foster et A. Hargreaves, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1124.
- 7 D. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 104.
- 8 D. W. J. Cruickshank et W. S. McDonald, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 9.
- 9 Ce travail a fait l'objet d'une communication orale à la Réunion Annuelle de la Société Chimique de France; Lyon, 13 Mai 1971.
- 10 W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, ORNL-TM, (1964) 306.
- 11 U. Müller, *Acta Crystallogr.*, B27 (1971) 1997.
- 12 B. A. Stork-Blaisse, *Thèse, Leiden*, 1972.
- 13 J. Reedijk, A. P. Zuur et W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 86 (1967) 1127.
- 14 G. Kaufmann et F. Choplin, *Theor. Chim. Acta*, 25 (1972) 54.

*J. Organometal. Chem.*, 44 (1972)