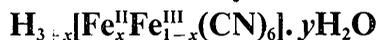


Etude Structurale de la Série des Hexacyanoferrates(II,III) d'Hydrogène:



I. Structures Cristallines des Phases Hexagonales *H*, $\text{H}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ et $\text{H}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, par Diffraction des Rayons X et des Neutrons

PAR R. HASER, C. E. DE BROIN ET M. PIERROT

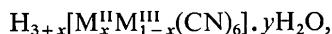
Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint Jérôme, 13 Marseille 13ème, France

(Reçu le 13 mars 1972)

The acids $\text{H}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ and $\text{H}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ belonging to the series with general formula $\text{H}_{3+x}[\text{M}_x^{\text{II}}\text{M}_{1-x}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) with $x=0$, crystallize in trigonal space group $P\bar{3}1m$ or $P\bar{3}1m$ with unit-cell parameters $a_{\text{Fe}} = 6.513$, $c_{\text{Fe}} = 5.780$ Å and $a_{\text{Co}} = 6.432$, $c_{\text{Co}} = 5.701$ Å. Both structures have been determined from X-ray three-dimensional single-crystal and neutron diffraction powder data. They were refined by least-squares methods to conventional R values of 0.066 (Fe) and 0.034 (Co) for the X-ray data and 0.039 (Fe) and 0.074 (Co) for the neutron data. The structures are built up from layers of $\text{M}(\text{CN})_6^{3-}$ octahedra with perfect $\bar{3}m$ symmetry, lying perpendicular to the trigonal c axis; infinite channels parallel to this direction run through the structures and these may contain zeolitic water. The layers are joined together by very short $\text{N-H} \cdots \text{N}$ hydrogen bonds: 2.665 Å (Fe) and 2.582 Å (Co). The packing of the octahedra can be described as identical, interpenetrating but separate rhombohedral frameworks. The asymmetrical hydrogen bond found in the iron compound, $\text{N-H} \cdots \text{N}$ ($\text{N-H} = 1.43$, $\text{H} \cdots \text{N} = 1.62$ Å) is a major factor responsible for the observed piezoelectric effect and confirms the space group $P\bar{3}1m$. However, in $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ the bridging proton is in static, or more probably dynamic, disordered state between two positions related by a centre of symmetry and separated by a distance of 1.0 Å.

Introduction

La cristallisation des solutions aqueuses des acides $\text{H}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ et $\text{H}_3\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ obtenues par échange ionique a conduit à l'identification de plusieurs phases cristallines formant une série de composés qui présentent entre eux des relations paramétriques très étroites (Haser, de Broin & Pierrot, 1969). La filiation apparente entre ces variétés cristallines, plus ou moins hydratées, est induite par des phénomènes d'oxydo-réduction, modifiant le degré d'oxydation du cation métallique comme cela a pu être mis en évidence par des analyses chimiques quantitatives (Haser & Pierrot, 1971). Il en résulte que la constitution de toutes ces phases répond à la formule générale



les termes limites étant $\text{H}_4\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ (Pierrot, Kern & Weiss, 1966; Pierrot & Kern, 1969) et $\text{H}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ qui fait l'objet de cet article. Notons que pour $\text{M} = \text{Co}$, seule l'espèce correspondant au degré d'oxydation III ($x=0$) a pu être préparée. Les problèmes posés par l'étude de ces différentes phases, notamment en ce qui concerne leurs réseaux de liaisons hydrogène, le rôle de l'eau et les transformations cri-

stallines topotactiques les affectant, nous ont amenés à effectuer une analyse structurale approfondie de cette série inédite d'acides minéraux. Nous complétons dans cet article l'étude des structures cristallines des phases hexagonales de base, désignées par *H* avec: $x=0$, $y \approx 0,5$, $\text{M} = \text{Fe}$ et Co (Haser *et al.*, 1971). Les structures des autres phases obtenues avec le fer seront décrites dans les articles suivants:

- la phase hexagonale *2H*: $x=0,5$, $y=1$
- la phase rhomboédrique *R*: $x=0,6$, $y=1,6$ (Haser & Pierrot, 1971)
- la phase monoclinique *M*: $x=0,33$, $y=2,6$.

Données expérimentales

Des cristaux de l'acide $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ s'obtiennent par évaporation relativement rapide (48h) et à 20°C d'une solution aqueuse concentrée, ceux de l'acide $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ apparaissent à la suite de l'évaporation lente (une dizaine de jours) d'une solution aqueuse maintenue à 50°C.

Les cristaux appartiennent au système hexagonal; la classe de Laue est $\bar{3}m$. Les données relatives aux mailles élémentaires sont les suivantes:

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>Z</i>	<i>V</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}
$\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	6,513 (6) Å	5,780 (6) Å	1	212,3 Å ³	1,66 (2) g.cm ⁻³	1,684 g.cm ⁻³
$\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	6,432 (6)	5,701 (6)	1	204,4	1,69 (2)	1,771

Les cristaux de couleur brun-foncé (Fe) et blanc-transparent (Co) contiennent 3 à 4 % d'eau dont le caractère zéolithique a été déterminé par l'établissement d'isothermes d'absorption qui seront publiés par ailleurs. Leurs densités, mesurées par flottaison dans un mélange bromoforme-tétrachlorure de carbone, sont en accord avec les valeurs calculées pour les compositions anhydres. $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ donne un effet piézoélectrique important et présente une morphologie non centrée (hémiedrie pyramidale); $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ne donne aucun effet piézoélectrique détectable et cristallise suivant une morphologie centrée (prisme hexagonal). Les groupes d'espace $P\bar{3}1m$ et $P3\bar{1}m$ respectivement sont les plus probables pour ces deux composés et seront discutés.

Dans le cas de $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, un cristal d'épaisseur maximum 0,25 mm, de longueur 1 mm a été fixé dans un capillaire de Lindemann; 1850 intensités de réflexion ont été mesurées par microdensitométrie sur des clichés de rétigraphe, correspondant aux strates hkl ($l=0,1 \dots 8$), soit 310 réflexions indépendantes. Pour $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, l'enregistrement des intensités a été réalisé sur un diffractomètre automatique Pailred, muni d'un monochromateur [Si(111)], le cristal étant un cylindre de diamètre 0,15 mm, de longueur 0,4 mm. L'axe cristallographique c coïncidait avec l'axe ω de l'appareil. Les strates $hk0$ - $hk8$ ont été enregistrées. Le demi-angle de balayage variait de 1,2 à 2° et la vitesse de balayage en ω valait 2,5° min; le fond était mesuré, pendant 20 secondes, de part et d'autre de chaque réflexion. 1150 mesures ont été effectuées dans un quart de la sphère d'Ewald. L'écart type de comptage de chacune des intensités moyennes indépendantes a été calculé en supposant les erreurs de comptage distribuées suivant la loi de Poisson. Nous avons retenu 350 réflexions pour lesquelles cet écart-type, $\sigma(I)$, était inférieur ou égal à 0,2 fois l'intensité I . Dans les deux cas, le rayonnement du molybdène ($\lambda\text{Mo } K\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$) a été utilisé pour rendre négligeable les effets de l'absorption ($\mu\text{Mo } K\alpha = 17,55 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et 20,49 pour $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$).

Détermination des structures, les groupements octaédriques

Les octaèdres $\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{Co}(\text{CN})_6$ ont été localisés par l'interprétation des projections de la fonction de Patterson. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été effectué par moindres carrés au moyen du programme SFLS-5 (Prewitt, 1962). Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux donnés par Moore (1963) pour Fe^{1+} , Co^{1+} , C^0 , N^0 . Il a été tenu compte des effets de dispersion anormale $\Delta f'$ et $\Delta f''$ des atomes Fe et Co (*International Tables for Crystallography*, 1962). Les affinements ont été réalisés indépendamment dans les groupes $P\bar{3}1m$ et $P3\bar{1}m$ pour les deux structures. L'expression minimisée est $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. La pondération w est 0,25 si $F_o < 3$ et $F_o > 60$; 1 si $7 < F_o < 30$, avec interpolation linéaire en dehors de ces intervalles.

Dans le cas centro-symétrique, le facteur de reliabilité:

$$R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$$

vaut respectivement 0,065 pour $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et 0,034 pour $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$; les facteurs pondérés correspondants:

$$R_2 = (\sum \omega |\Delta F|^2 / \sum \omega |F_o|^2)^{1/2}$$

sont respectivement égaux à 0,066 et 0,036.

Dans le cas non-centré: les facteurs R_1 et (R_2) prennent les valeurs 0,064 et (0,066) et 0,036 et (0,038) respectivement. Les motifs octaédriques sont très déformés: les deux distances C-N indépendantes sont égales à 1,06 et 1,21 Å pour $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et 1,08 et 1,21 Å pour $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$. Ces déformations qui pourraient rendre compte de l'effet piézoélectrique observé pour $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ seraient dues aux liaisons hydrogène $\text{N} \dots \text{H}-\text{N}$ interoctaédriques, ce qui paraît surprenant étant donné l'énergie de ce type de liaison.

Pour confirmer ou rejeter l'un ou l'autre de ces modèles, nous avons utilisé l'effet de dispersion anormale des éléments Co et Fe avec le rayonnement du cuivre. Dans ces conditions, les composantes imaginaires des facteurs de diffusion sont élevées ($f''_{\text{Fe}} = +3,45$ et $f''_{\text{Co}} = +3,95$) Cromer, (1965) et le calcul des intensités des réflexions hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ pour le modèle non-centré montre en effet que certaines d'entre elles sont particulièrement affectées.

Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre semi-automatique Nonius, les intensités des réflexions $h00$, insensibles à l'effet de dispersion, servent de référence et permettent de s'assurer de la précision des mesures.

Dans le Tableau 1 sont confrontés les rapports $I_{hkl}/I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ calculés et mesurés. Ces mesures ne mettent en évidence aucune différence significative entre les intensités hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. On peut donc conclure de manière indubitable que la seule géométrie à retenir, aussi bien pour $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ que pour $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ est celle d'un complexe octaédrique $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ centré autour du métal. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, ainsi que les écarts-type sont groupés dans le Tableau 2. Les facteurs de structure observés et calculés figurent dans le Tableau 3.

Tableau 1. Les rapports $I_{hkl}/I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ calculés et mesurés

hkl	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	
	$I_{hkl}/I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ (calculé)	$I_{hkl}/I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ (observé)	$I_{hkl}/I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ (calculé)	$I_{hkl}/I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ (observé)
300	1,00	$1,03 \pm 0,05$	1,00	$1,02 \pm 0,05$
334	36,0	$1,1 \pm 0,2$		
$\bar{1}43$	2,7	$1,10 \pm 0,06$		
111	1,32	$1,1 \pm 0,1$		
130	-	-	1,30	$1,00 \pm 0,04$
140	-	-	0,80	$1,01 \pm 0,04$

Description de la structure

Les distances et angles intraoctaédriques sont donnés dans le Tableau 4; les notations correspondent à celles

de la Fig. 1 ou l'on représente également l'enchaînement de ces groupements octaédriques.

Les liaisons C≡N, Fe-C et Co-C ont des longueurs classiques. La cohésion des couches d'octaèdres est assurée par des liaisons N-H...N très courtes: 2,665 (6) Å et 2,582 (4) Å respectivement dans H₃Fe(CN)₆ et H₃Co(CN)₆, les angles C-N-N(-)* valent 166,6° dans les deux cas. L'édifice cristallin est traversé par des canaux de direction [00.1], de 3Å de diamètre environ, contenant des molécules d'eau zéolithique non localisées, [Fig. 2 a]. Les octaèdres M(CN)₆ liés par ponts hydrogène définissent des réseaux tridimensionnels rhomboédriques et qui s'interpénètrent mutuel-

lement; la hauteur du rhomboèdre élémentaire est égale à 3 × c_H [Fig. 2(b)]; ce mode d'enchaînement a déjà été décrit par Pauling & Pauling (1968), à propos des structures cristallines de Ag₃Co(CN)₆ et H₃Co(CN)₆ étudiées par Güdel, Ludi & Burki (1968); cependant ces déterminations sont inévitablement approchées, notamment en ce qui concerne H₃Co(CN)₆, le manque de précision étant lié au nombre limité d'intensités obtenus à partir d'un cliché de poudre. Par contre, la structure de D₃Co(CN)₆ établie par la diffraction des neutrons (Güdel, Ludi, Fischer & Hålg, 1970) est identique, dans la limite des écarts-type, à celle que nous avons déterminée pour H₃Co(CN)₆.

Tableau 2. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique

Les facteurs de température sont exprimés par $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

Les valeurs B_{eq} (Å²) sont les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents calculés à partir des β_{ij}; (β_{ij} × 10⁴).

	x	y	z	B _{eq}	β ₁₁	β ₂₂	β ₃₃	β ₁₂	β ₁₃	β ₂₃
Fe	0,00000	0,0000	0,000	1,83 (8)	142 (4)	β ₁₁	140 (3)	β ₁₁ /2	0	0
C	0,23744 (61)	0,0000	0,19478 (62)	2,46 (5)	187 (10)	178 (12)	195 (11)	β ₂₂ /2	-2 (8)	0
N	0,37427 (59)	0,0000	0,31810 (72)	3,53 (8)	237 (12)	291 (15)	303 (13)	β ₂₂ /2	-39 (9)	0
Co	0,0	0,0000	0,0	0,61 (6)	60 (3)	β ₁₁	26 (3)	β ₁₁ /2	0	0
C	0,23745 (48)	0,0000	0,19377 (45)	1,19 (4)	114 (8)	121 (10)	59 (8)	β ₂₂ /2	-13 (5)	0
N	0,3770 (50)	0,0000	0,32092 (42)	1,89 (5)	156 (9)	206 (12)	108 (9)	β ₂₂ /2	-41 (7)	0

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

(a) H₃Fe(CN)₆

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FC	FC					
2	0	0	22.9	22.3	-1	3	1	19.1	19.3	-2	8	2	4.9	5.2	3	2	4	3.4	2.8	8	0	5	3.4	2.8	-1	7	6	2.8	2.6
3	0	0	34.4	32.8	-1	4	1	22.1	21.9	2	0	3	21.9	20.8	6	0	4	3.7	4.0	7	1	5	3.0	2.9	-2	7	6	3.6	3.5
2	1	0	9.7	11.8	-2	4	1	8.2	9.0	1	1	3	19.1	17.8	5	1	4	7.4	8.0	6	2	5	2.7	2.0	-2	8	6	3.6	2.9
4	0	0	17.6	17.5	-1	5	1	15.1	15.0	3	0	3	17.7	17.4	4	2	4	6.5	6.6	5	3	5	3.1	2.8	-3	8	6	4.3	3.5
3	1	0	10.7	12.4	-2	5	1	5.1	5.1	2	1	3	18.6	17.9	3	3	4	1.4	1.1	4	4	5	5.0	5.3	2	0	7	6.1	5.5
5	0	0	18.2	18.5	-2	6	1	3.9	3.4	2	2	3	9.1	5.6	6	1	4	4.3	4.4	5	4	5	3.0	2.4	1	1	7	2.8	1.9
4	1	0	10.8	11.4	-1	6	1	7.9	7.8	3	1	3	7.7	7.7	7	0	4	3.7	3.7	8	1	5	3.0	2.4	1	1	7	2.8	1.9
3	2	0	11.9	12.5	-2	7	1	11.0	11.1	5	0	3	7.8	7.7	5	2	4	6.6	7.0	-1	2	5	5.4	5.8	4	0	7	2.2	1.9
6	0	0	8.0	6.8	-2	7	1	7.9	7.4	4	1	3	3.7	4.0	4	3	4	3.2	3.1	-1	3	5	5.1	5.4	3	1	7	2.5	2.2
5	1	0	6.3	6.9	-3	7	1	8.7	8.2	3	2	3	10.7	10.9	8	0	4	2.8	2.7	-2	4	5	7.1	7.4	5	0	7	4.9	5.2
4	2	0	4.4	4.4	-1	8	1	4.8	4.9	6	0	3	7.2	7.3	7	1	4	3.8	3.7	-1	5	5	5.7	6.8	4	1	7	2.3	2.5
3	3	0	7.6	8.4	-2	8	1	5.4	5.0	5	1	3	7.3	7.6	5	2	4	3.6	3.7	-2	5	5	7.4	7.4	5	0	7	2.3	2.5
6	1	0	2.5	2.0	-3	8	1	5.2	4.7	4	2	3	5.2	5.2	4	4	4	4.0	4.0	-1	6	5	4.1	4.1	5	1	7	2.4	2.5
5	2	0	4.3	4.1	-4	8	1	6.2	6.2	3	3	3	6.4	8.8	4	4	4	3.6	3.5	-2	6	5	4.9	5.0	4	3	7	2.2	2.1
4	3	0	5.0	5.2	-1	9	1	3.0	3.0	7	0	3	3.4	3.5	5	4	4	13.2	13.2	-2	6	5	3.4	2.8	-1	2	7	9.8	8.5
7	1	0	4.9	4.3	-3	9	1	2.5	2.7	6	1	3	6.6	6.6	-1	2	4	2.0	1.8	-1	7	5	2.5	2.0	-1	3	7	6.0	6.1
6	2	0	4.7	4.3	-4	9	1	3.7	3.6	5	2	3	7.1	7.8	-3	3	4	10.0	10.3	-2	7	5	3.0	2.7	-1	4	7	3.7	4.1
5	3	0	7.9	8.4	2	0	2	17.4	16.7	4	3	3	4.3	4.0	-1	4	4	4.1	3.6	-3	7	5	3.6	4.1	-2	4	7	3.2	3.9
4	4	0	7.7	7.8	3	0	2	7.9	9.4	7	1	3	3.1	3.2	-1	5	4	9.7	9.5	-1	8	5	2.8	2.5	-1	5	7	2.9	3.1
7	2	0	2.4	3.9	4	0	2	6.6	6.7	6	2	3	5.6	5.9	-2	5	4	10.1	10.2	-2	8	5	2.1	1.5	-2	5	7	2.7	3.2
6	3	0	3.5	3.0	3	1	2	14.3	14.9	5	3	3	4.9	5.1	-1	6	4	2.0	1.9	-3	8	5	2.8	2.6	-1	6	7	2.6	3.0
5	4	0	4.7	4.0	2	2	2	10.7	10.5	6	3	3	3.0	3.0	-2	6	4	3.7	3.9	-4	8	5	4.1	4.6	-2	6	7	1.9	2.1
8	2	0	2.8	2.2	5	0	2	2.7	2.1	8	2	3	2.4	2.4	-3	6	4	7.5	8.4	-4	8	5	4.5	4.0	-2	7	7	3.0	3.3
6	4	0	2.7	2.1	4	1	2	10.6	10.8	7	3	3	2.4	2.2	-1	7	4	2.3	1.8	2	0	6	5.9	7.2	-3	7	7	2.6	2.5
5	5	0	4.0	3.4	3	2	2	12.5	12.6	6	4	3	2.6	2.4	-3	7	4	5.9	6.4	1	1	6	3.4	3.2	1	0	8	2.6	2.9
2	0	1	12.8	14.4	6	0	2	6.5	6.3	5	5	3	3.1	3.1	-1	8	4	2.7	2.5	3	0	6	6.4	7.9	2	0	8	3.3	3.7
1	1	1	10.9	8.8	5	1	2	4.4	4.2	-1	2	3	3.7	4.7	-1	8	4	2.5	2.2	4	0	6	5.0	5.6	1	1	8	5.0	5.5
3	0	1	10.1	10.9	4	2	2	7.7	8.1	-1	3	3	14.1	13.5	-2	8	4	2.5	2.2	4	0	6	4.9	5.2	3	1	8	2.0	1.9
2	1	1	10.6	10.8	3	3	2	11.4	11.5	-1	4	3	4.5	4.3	-3	8	4	2.7	3.0	3	1	6	3.0	2.1	2	1	8	3.9	4.4
4	0	1	16.1	16.4	7	0	2	6.8	7.2	-1	5	3	3.8	3.6	-1	9	4	2.8	2.2	5	0	6	5.0	5.7	4	0	8	2.2	1.5
3	1	1	5.3	9.6	6	1	2	4.7	4.2	-2	5	3	14.4	14.1	-2	9	4	2.9	2.4	4	1	6	4.5	4.8	3	1	8	2.6	2.8
2	2	1	18.8	20.0	5	2	2	7.9	8.2	-1	6	3	5.9	5.9	-3	5	4	3.4	3.5	3	2	6	5.8	6.4	2	2	8	3.2	3.7
5	0	1	8.1	8.1	4	3	2	3.8	3.9	-2	6	3	7.8	8.0	-4	5	4	2.8	2.5	6	0	6	3.9	3.3	4	1	8	2.6	2.2
4	1	1	5.5	9.4	6	2	2	3.4	2.8	-3	6	3	12.8	12.6	2	0	5	5.0	4.7	5	1	6	2.8	2.0	3	2	8	2.6	2.0
3	2	1	11.5	11.4	4	4	2	4.0	3.9	-1	7	3	3.1	2.7	1	1	5	11.5	12.0	4	2	6	3.4	2.7	6	0	8	2.4	2.0
6	0	1	4.5	5.3	7	2	2	4.9	4.7	-3	7	3	3.5	3.7	3	0	5	5.0	5.3	3	3	6	6.0	5.9	5	1	8	2.3	2.3
5	1	1	6.0	6.1	6	3	2	4.9	4.7	-3	7	3	3.2	2.9	2	1	5	5.7	5.3	4	3	6	3.6	3.4	4	2	8	2.8	2.6
4	2	1	12.6	12.7	5	4	2	2.7	2.0	-1	8	3	3.2	2.9	4	0	5	10.2	11.3	8	0	6	3.2	2.8	3	3	8	2.2	2.1
3	3	1	10.5	10.4	8	2	2	2.7	2.8	-2	8	3	4.6	5.0	3	1	5	8.6	9.6	5	3	6	3.4	2.9	6	1	8	2.7	2.5
7	0	1	5.1	5.1	-1	2	2	22.0	21.7	-3	8	3	4.5	4.4	2	2	5	3.9	4.5	4	4	6	3.6	2.9	5	2	8	2.5	2.2
5	2	1	4.0	3.7	-1	3	2	28.3	27.8	-2	9	2	3.0	3.7	5	0	5	5.5	5.1	5	4	6	2.5	2.1	-1	2	8	3.3	3.8
4	3	1	6.0	6.0	-1	4	2	9.0	9.8	-3	9	3	3.4	3.6	4	1	5	3.0	8.8	-1	2	6	5.1	5.3	-1	3	8	3.0	3.4
8	0	1	3.6	3.5	-2	4	2	25.8	23.8	2	0	4	10.5	10.3	3	2	5	3.3	3.0	-1	3	6	7.4	8.3	-1	4	8	2.5	2.6
7	1	1	4.0	3.6	-1	5	2	4.8	4.9	1	1	4	8.3	8.4	6	0	5	2.9	2.8	-1	4	6	4.1	4.4	-2	4	8	3.5	3.9
5	3	1	3.6	3.7	-2	5	2	4.9	5.2	3	0	4	16.6	16.7	5	1	5	3.4	3.5	-2	4	6	4.6	5.1	-2	5	8	2.6	2.8
4	4	1	6.2	6.3	-2	6	2	11.5	11.7	4	0	4	8.8	8.7	4	2	5	3.4	3.4	-1	5	6	3.8	3.8	-1	6	8	2.4	2.1
8	1	1	3.9	3.6	-1	7	2	6.9	7.5	3	1	4	6.6	6.7	3	5	5	2.3	1.9	-2	5	6	3.0	2.9	-2	6	8	3.2	2.9
6	3	1	4.5	4.0	-2	7	2	9.4	9.4	2	2	4	13.7	13.4	7	0	5	3.4	3.1	-1	6	6	4.2	4.6	-3	6	8	3.3	2

(b) $H_3Co(CN)_6$

Tableau 3 (suite)

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
9	1	0	4.4	3.8	-3	8	1	7.4	7.2	-2	6	2	16.4	16.2	2	1	3	22.3	21.6	6	0	5	5.3	5.4	1	1	6	5.0	4.3					
10	0	0	4.0	4.2	-2	7	1	11.1	10.6	-1	5	2	6.9	6.5	-2	4	3	13.3	12.5	5	1	5	6.5	6.3	7	1	7	4.8	4.5					
9	0	0	6.5	6.6	-1	6	1	10.8	10.5	4	0	2	8.9	8.9	-1	3	3	16.8	16.6	4	2	5	5.8	5.6	6	2	7	4.6	4.5					
8	3	0	5.2	5.3	5	0	1	10.6	10.2	3	1	2	18.4	18.5	2	0	3	25.0	24.5	-4	9	5	9.1	9.1	7	0	7	5.7	5.7					
8	2	0	4.3	4.8	4	1	1	12.5	12.3	2	2	2	13.0	12.6	1	1	3	20.4	20.0	-2	7	5	4.5	4.8	5	2	7	5.5	5.7					
8	1	0	7.3	7.0	3	2	1	14.3	13.8	-3	6	2	7.4	7.1	-1	2	3	5.6	6.4	-2	6	5	7.1	7.4	4	3	7	5.0	4.8					
6	2	0	12.8	12.8	-6	11	1	5.7	4.9	-2	5	2	6.9	6.6	1	0	3	10.5	11.0	5	2	4	14.8	14.7	-1	7	7	10.7	10.4					
7	1	0	7.2	7.1	-4	8	1	9.4	9.2	-1	4	2	11.5	11.5	7	2	4	5.2	5.5	4	1	5	4.8	4.4	6	0	7	5.6	5.6					
7	2	0	4.0	3.3	-2	6	1	11.9	11.9	3	0	2	6.6	7.7	8	0	4	5.0	5.2	-3	8	5	4.9	5.1	5	1	7	9.5	9.7					
6	3	0	4.9	5.1	-1	5	1	18.8	18.0	-2	4	2	29.3	27.9	7	1	4	7.1	7.3	-4	8	5	9.0	9.7	3	3	7	9.8	9.5					
6	1	0	3.4	3.2	4	0	1	19.7	19.3	-1	3	2	32.2	31.7	6	2	4	6.8	7.2	-3	7	5	6.6	7.0	-2	7	7	8.7	8.3					
6	0	0	9.1	8.9	3	1	1	11.3	11.5	2	0	2	18.9	19.2	5	3	4	6.7	7.0	-2	6	5	9.2	9.4	-1	6	7	6.2	6.5					
3	3	0	11.0	10.5	2	2	1	22.5	22.3	1	1	2	37.3	36.8	4	4	4	7.6	7.5	-1	5	5	10.7	10.8	5	0	7	5.2	5.2					
6	5	0	4.3	4.2	-3	6	1	3.1	3.1	-1	2	2	23.1	23.0	-2	9	4	5.3	5.2	4	0	5	17.9	17.8	4	1	7	4.3	4.1					
5	5	0	6.4	6.6	-2	5	1	6.7	6.5	8	2	2	5.2	5.7	-1	8	4	4.0	4.6	3	1	5	15.8	15.5	3	2	7	10.1	9.9					
5	4	0	7.9	7.9	-1	4	1	26.1	25.9	7	3	2	4.8	8.2	7	0	4	6.6	6.8	2	2	5	6.7	6.1	-4	8	7	3.9	3.3					
5	3	0	12.9	12.8	3	0	1	12.5	12.7	1	0	2	17.6	17.6	6	1	4	7.6	7.4	-3	6	5	5.1	4.9	-3	7	7	7.1	7.0					
5	2	0	6.6	6.5	2	1	1	12.1	12.9	10	0	2	3.7	3.8	5	2	4	11.9	11.7	-2	5	5	12.3	12.2	-1	5	7	6.9	6.9					
5	1	0	9.6	9.1	-2	4	1	9.7	10.7	8	3	3	5.0	4.8	4	3	4	5.3	5.0	3	0	5	7.9	7.5	4	0	7	4.4	4.1					
5	0	0	23.8	23.3	-1	3	1	21.0	21.2	6	5	3	6.2	6.5	-3	9	4	6.8	7.4	2	1	5	8.4	7.5	3	1	7	4.4	3.8					
3	2	0	14.4	14.1	2	0	1	14.3	14.2	6	4	3	4.8	5.0	-1	7	4	6.0	6.5	-2	4	5	12.2	12.0	2	2	7	11.9	11.4					
3	2	0	16.0	16.0	1	1	1	9.2	-7.0	5	5	3	6.3	6.6	6	0	4	6.7	6.6	-2	4	5	8.9	8.3	-5	8	7	5.1	4.8					
6	4	0	4.1	4.0	-1	2	1	57.7	59.3	7	2	3	4.4	3.9	-4	2	4	11.9	11.0	-2	3	5	7.0	6.1	-3	6	7	4.4	4.6					
4	4	0	11.8	11.4	1	0	1	30.1	30.4	6	3	3	5.4	5.6	-3	8	4	4.7	5.2	2	0	5	19.0	18.6	-2	5	7	6.3	6.4					
4	3	0	7.7	7.4	10	0	1	4.6	3.8	-3	11	3	5.1	5.6	-1	6	4	9.5	9.2	-1	2	5	8.0	7.1	-1	4	7	8.8	9.0					
4	2	0	6.1	5.8	7	4	2	4.2	4.4	3	9	3	6.2	6.3	5	0	4	13.0	12.7	1	0	5	17.1	17.4	3	0	7	7.2	7.1					
4	0	0	21.2	20.5	9	1	2	4.8	5.3	8	0	3	8.2	5.6	5	1	4	9.5	9.2	-1	2	5	17.1	17.4	3	0	7	8.2	8.0					
3	1	0	14.1	14.0	7	3	2	8.3	8.2	7	1	3	5.5	5.7	4	1	4	7.8	7.7	6	3	6	5.9	5.8	-2	4	7	6.9	7.0					
3	0	0	35.9	35.2	6	4	2	8.0	7.7	6	2	3	9.7	10.0	3	2	4	4.3	3.9	5	4	6	5.3	5.0	-1	3	7	11.6	11.2					
2	1	0	12.8	13.0	-1	10	2	4.4	4.2	5	3	3	8.7	8.9	-4	8	4	6.3	6.8	8	0	6	7.7	7.8	2	0	7	10.8	10.3					
2	0	0	25.5	25.8	8	1	2	4.4	4.4	-4	11	3	4.9	4.8	-3	7	4	10.5	10.8	5	3	6	7.4	7.3	-2	6	7	4.5	3.9					
1	0	0	30.4	30.8	7	2	2	7.1	6.9	-3	10	3	7.0	7.1	-2	6	4	5.9	5.9	4	4	6	6.5	6.6	-1	2	7	18.0	17.5					
7	0	0	6.3	6.5	6	3	2	8.4	8.6	-2	9	3	5.8	6.1	-1	5	4	14.3	14.2	-1	8	6	4.7	4.9	1	0	7	7.3	7.0					
7	4	1	5.9	5.7	7	1	2	5.3	5.4	-1	8	3	5.1	5.4	4	0	4	12.8	12.4	7	0	6	6.8	6.9	-7	8	7	5.3	4.9					
8	1	1	6.6	6.6	6	2	2	6.4	6.3	7	0	3	5.8	6.1	3	1	4	9.4	8.7	-2	8	6	7.4	7.3	6	2	8	6.1	5.6					
8	2	1	5.2	5.0	4	4	2	4.3	4.4	6	1	3	10.9	10.5	-3	6	4	12.3	12.7	-3	6	6	5.1	5.1	6	1	8	8.3	8.2					
7	3	1	4.5	6.4	-1	9	2	4.0	4.2	5	2	3	11.6	11.5	-2	5	4	14.9	14.6	-1	7	6	6.6	6.7	5	2	8	5.6	5.9					
6	4	1	4.5	4.4	-4	11	2	5.3	5.3	4	3	3	6.6	6.2	-2	6	4	11.4	10.4	4	2	6	4.7	4.6	4	3	8	5.4	5.6					
5	5	1	3.8	3.7	-2	9	2	7.4	7.9	-5	11	3	5.3	5.3	3	0	4	15.1	15.0	6	0	6	6.6	6.7	5	2	8	5.8	5.9					
-2	11	1	4.5	4.2	-1	8	2	6.9	6.9	-4	10	3	5.5	5.1	2	1	4	23.2	22.4	3	3	6	12.1	11.7	6	0	8	5.8	5.8					
-1	10	1	6.6	6.8	7	0	2	7.8	7.6	-2	8	3	5.8	6.2	-2	4	4	5.7	5.2	5	1	6	3.8	4.0	5	1	8	6.5	6.7					
9	0	1	5.7	6.0	6	1	2	11.2	11.4	-2	8	3	5.8	8.5	2	0	4	13.7	13.3	-4	9	6	4.7	5.1	4	2	8	5.8	5.7					
7	2	1	5.9	9.9	5	2	2	6.2	6.1	-1	7	3	4.8	4.5	1	1	4	12.7	12.3	-3	7	6	8.9	8.9	-1	7	8	5.8	5.9					
6	3	1	6.8	6.8	4	3	2	12.2	12.1	6	0	3	11.2	11.0	-2	3	4	2.6	2.0	-2	7	6	6.8	7.3	-2	7	8	5.8	5.9					
5	4	1	9.6	9.3	-5	11	2	6.2	6.2	5	1	3	11.3	11.1	2	2	4	19.6	19.0	-1	0	6	11.7	11.7	3	2	8	5.4	5.5					
-1	9	1	5.4	5.7	-4	10	2	4.3	4.3	4	2	3	7.3	7.2	-6	8	4	3.6	3.9	4	1	6	8.3	8.4	-2	6	8	8.3	8.7					
8	0	1	6.1	6.0	-3	9	2	4.9	5.2	3	3	3	12.6	12.6	-1	2	4	18.3	18.0	3	2	6	12.2	12.1	3	1	8	5.5	7.3					
7	1	1	6.3	6.4	-2	8	2	7.7	8.4	-5	10	3	5.5	5.5	1	0	4	16.3	16.1	-4	8	6	7.8	7.6	-3	7	8	5.0	5.5					
5	3	1	5.8	5.7	-1	7	2	11.1	10.9	-3	8	3	7.7	8.2	6	3	5	4.8	4.9	-2	6	6	5.2	5.5	-3	6	8	7.7	7.8					
4	4	1	9.9	10.0	6	0	2	9.7	9.5	-2	7	3	7.5	7.8	9	4	5	7.3	7.2	-1	5	6	7.0	6.9	-1	5	8	5.4	6.1					
6	2	1	4.4	3.9	5	1	2	6.4	6.1	-1	6	3	9.0	8.7	8	0	5	6.3	6.3	-2	5	6	9.8	9.6	-1	4	8	5.6	6.0					
-1	8	1	7.5	7.6	4	2	2	11.0	10.8	5	0	3	11.5	11.7																				

Tableau 5. *Coordonnées atomiques et facteur d'agitation thermique obtenues en fin d'affinement*

	H ₃ Fe(CN) ₆	H ₃ Co(CN) ₆
x	0,435 (7)	0,422 (8)
y	0,0	0
z	0,502 (7)	0,495 (8)
B(Å ²)	4,3 (1,0)	2,1 (1,5)

Il est intéressant de relever d'autres valeurs de R_1 obtenues au cours de ces calculs:

- pour la seule contribution des atomes M(CN)₆: $R_1 = 0,207$ pour Fe(CN)₆ et $0,206$ pour Co(CN)₆
- en plaçant l'hydrogène en $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$, on obtient: $R_1 = 0,087$ pour H₃Fe(CN)₆ et $0,131$ pour H₃Co(CN)₆.

Dans le Tableau 6, nous reportons les valeurs observées et calculées des facteurs de structure correspondant aux plans uniques $\pm(hkl)$ ainsi que celles des intensités des pics multiples.

Tableau 6. *Facteurs de structure à l'échelle absolue et intensités multiples*

Amplitudes de diffusion atomique selon Bacon (1962): $b_{Fe} = 0,96$, $b_C = 0,665$, $b_{Co} = 0,25$, $b_N = 0,94$, $b_H = -0,38$ 10^{-12} cm. F_o , F_c exprimés en 10^{-12} cm par maille.

Facteurs de structure.

H ₃ Fe(CN) ₆				H ₃ Co(CN) ₆			
hkl	F _o	ΔF _o	F _c	hkl	F _o	ΔF _o	F _c
110	2,29 (8)		-2,23	110	3,00 (10)		-2,88
101	1,27 (10)		1,42	101	0,66 (15)		0,81
300	4,93 (10)		4,97	201	0,00 (10)		-0,17
003	2,93 (8)		2,95	102	0,00 (10)		-0,09
220	1,99 (8)		-2,08	210	1,03 (8)		-0,98
103	1,01 (8)		-1,02	220	2,48 (13)		-2,69
301	0,42 (10)		-0,38	300	4,32 (10)		4,39
202	0,00 (10)		0,02	003	2,99 (7)		2,93
203	3,69 (10)		3,41	103	2,08 (10)		-1,96
				301	1,22 (15)		-0,96

Intensités multiples J =facteur de multiplicité du hkl . I_o et $J|F_c|^2$ sont exprimés en barns par maille (1 barn = 10^{-24} cm).

H ₃ Fe(CN) ₆			H ₃ Co(CN) ₆		
hkl	$I_o(\Delta I_o)$	$J F_c ^2$	hkl	$I_o(\Delta I_o)$	$J F_c ^2$
001	24 (5)	25,1	001	10 (3)	9,4
100			100		
002	477 (12)	482,0	002	552 (20)	534,1
111			111		
11 $\bar{1}$			11 $\bar{1}$		
200			200		
102	17 (14)	8,3	112	128 (15)	136,4
201			11 $\bar{2}$		
112	147 (17)	159,2	211	29 (17)	21,0
11 $\bar{2}$			21 $\bar{1}$		
210			202		
			212	242 (26)	246,8
211	12 (7)	20,7	212		
21 $\bar{1}$					
			113	52 (15)	72,1
212	242 (20)	226,2	11 $\bar{3}$		
21 $\bar{2}$			203	208 (35)	279,0
113	34 (10)	42,8	302		
11 $\bar{3}$			221		
221	67 (15)	100,5	22 $\bar{1}$		
22 $\bar{1}$			310		
310					
302					

Cette étude nous autorise une première conclusion: dans les deux structures, les atomes d'hydrogène ne se trouvent pas au milieu de la liaison azote-azote. Toutefois, il faut noter que le calcul des facteurs de structure, effectué dans le groupe centré $P\bar{3}1m$ ou non centré $P31m$, ne permet pas de distinguer les deux situations suivantes:

- Hydrogène en position $x, 0, z$; cette solution qui introduit une dissymétrie dans la structure ($P31m$) peut expliquer les propriétés physiques non centrosymétriques, de H₃Fe(CN)₆;
- Hydrogène en désordre statistique ou dynamique dans les deux positions $\pm(x, 0, z)$ ($P\bar{3}1m$): c'est une solution compatible avec l'absence d'effet piézoélectrique et la morphologie centrée de H₃Co(CN)₆.

Nous avons alors recherché si les cartes de densité électronique, calculées avec les amplitudes diffractées aux R.X., suggèrent un comportement différent des atomes d'hydrogène dans ces deux structures:

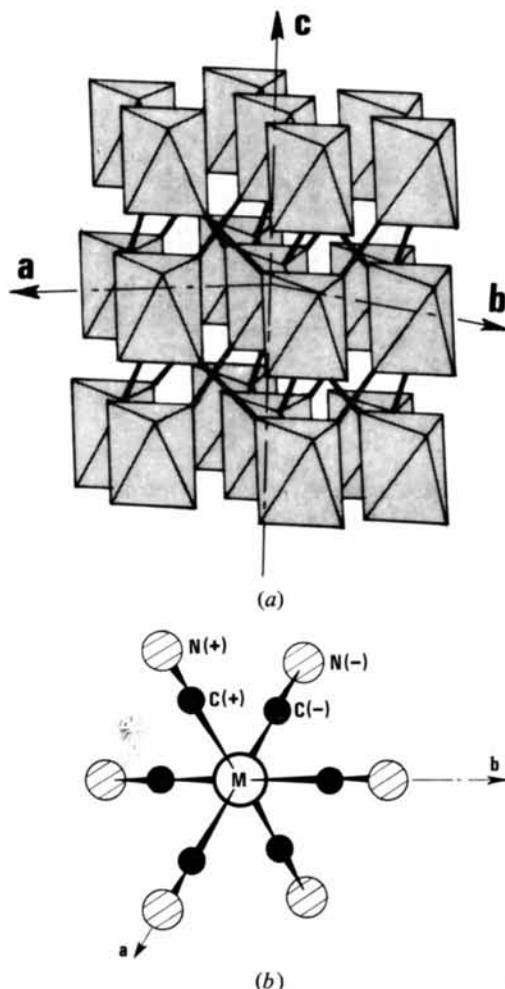


Fig. 1. (a) Mode d'empilement des octaèdres M(CN)₆; liaisons hydrogène, N...H...N: 2,665 Å (Fe) et 2,582 Å (Co). (b) Notations utilisées pour la description des octaèdres.

– dans le cas de $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Fig. 3), on trouve un pic bien défini allongé dans la direction de la liaison N–N, et dans le plan de symétrie. La position de

son maximum diffère un peu de la position H trouvée aux neutrons (Tableau 5) et coïncide à peu près avec le milieu de la liaison. Cela n'est pas surprenant, toutes les phases étant quasiment nulles.

– dans le cas de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (Fig. 3), on obtient deux pics situés dans le plan (10·0) qui correspondraient à une occupation statistique ou dynamique de deux positions liées par un centre de symétrie, de coefficient d'occupation $\frac{1}{2}$.

Dans le but de déterminer notamment l'existence ou non d'un effet isotopique, nous avons préparé $\text{D}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{D}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, à partir des composés hydrogénés correspondants, par échange isotopique dans l'eau lourde. Plusieurs recristallisations ont été nécessaires pour arriver à un taux de deutériation de 96 % contrôlé par absorption infra-rouge (Ceccalini, 1964). Cependant, le spectre du composé $\text{D}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ n'a pu être interprété en raison d'une réduction partielle des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, conduisant à un mélange de phases (phase R, en particulier; voir introduction). Pour $\text{D}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (à température ordinaire), nos résultats sont en accord avec ceux publiés par Güdel *et al.* (1973), en ce sens qu'il n'est pas possible de choisir entre les deux configurations suivantes:

- deutérium au milieu de la liaison N···N
- occupation statistique par le deutérium de deux positions de part et d'autre du centre de symétrie.

En effet, le facteur R_1 est égal à 0,076 pour la position centrée en $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et à 0,082 dans le cas de deux 'demi-atomes' de deutérium situés dans le plan de symétrie, en $\pm(0,488, y=0,000, z=0,486)$. L'analyse d'un spectre à basse température (77°K) par Güdel, Ludi & Fischer (1972) a permis une meilleure localisation de l'atome de deutérium; les auteurs ont pu rejeter toutes les positions impliquant un désordre statistique et situées à plus de 0,188 Å du centre de la liaison N···N [2,593 (5) Å], supposée linéaire; une distance N–H de l'ordre de 1,00–1,05 Å est exclue. La comparaison avec nos résultats concernant $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ met en évidence des différences essentielles: l'atome d'hydrogène est en désordre statistique, ou plus probablement dynamique, entre deux positions symétriques par rapport au milieu de la liaison N···N(–)*; la liaison N–H (1,03 Å) a la longueur habituellement trouvée dans les composés contenant l'ion ammonium (voir par exemple, l'étude détaillée de NH_4F par Adrian & Feil, 1969); de plus l'angle N···H···N(–)* (145,2(1,0)°) montre que la liaison est très fortement déviée par rapport à la direction N···N(–)*.

Conclusion

Les phases hexagonales H des acides $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ présentent des analogies très étroites:

– les géométries quasi-régulières des ions complexes octaédriques sont très voisines, sans aucune déviation décelable à la centro-symétrie.

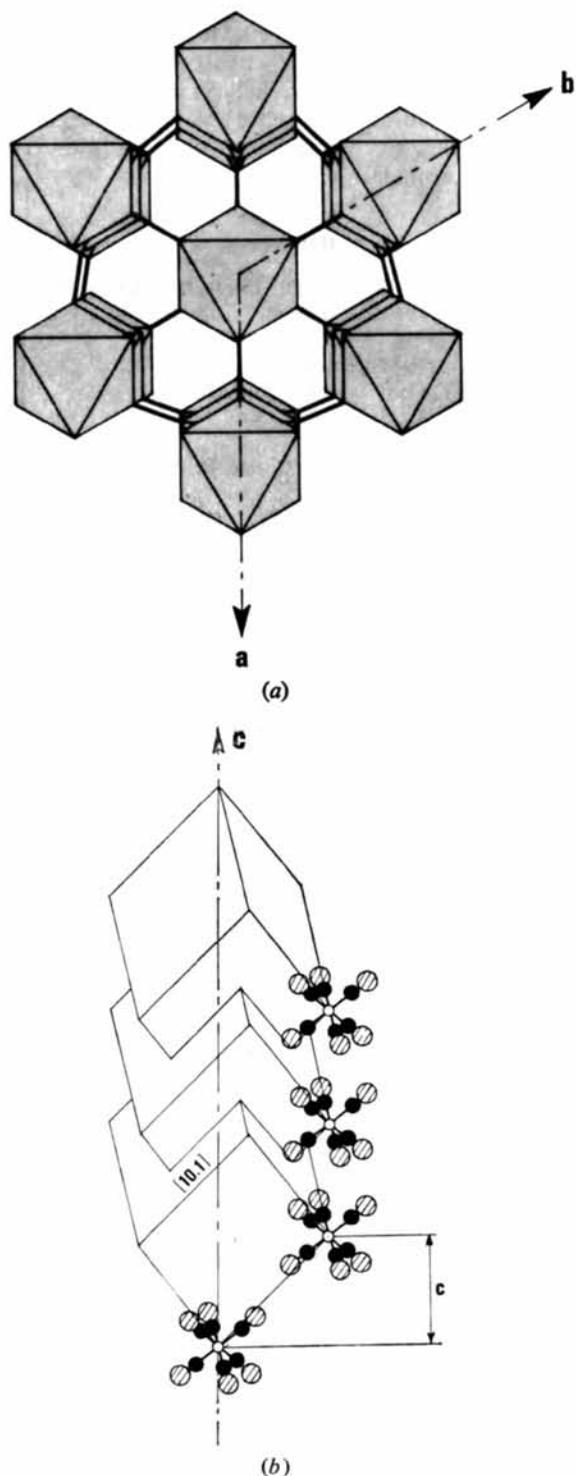


Fig. 2. (a) Vue de la structure suivant c, faisant apparaître les canaux contenant de l'eau zéolithique. (b) Les réseaux formés par les octaédres $\text{M}(\text{CN})_6$.

- les réseaux formés par les liaisons hydrogène sont identiques.
- les cristaux contiennent 3 à 4% d'eau de nature zéolithique logée dans des canaux le long des axes ternaires en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$.

Ces deux composés se distinguent par un comportement différent au niveau des atomes d'hydrogène:

- pour $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, la liaison hydrogène fortement dissymétrique (Fig. 4) telle que $\text{N}-\text{H}=1,13(6) \text{ \AA}$ et $\text{N}(-)^* \cdots \text{H}=1,66(6) \text{ \AA}$ explique les propriétés non centro-symétriques observées (morphologie et piézo-électricité).
- pour $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, la seule configuration compatible avec l'ensemble de nos résultats correspond pour l'atome d'hydrogène à l'occupation alternative d'une des deux positions également probables liées par un centre de symétrie (Fig. 4) et séparées par une distance de $1,0 \text{ \AA}$, la liaison $\text{N}-\text{H}$ de $1,03(6) \text{ \AA}$ étant sensiblement plus courte que dans $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Les résultats de notre analyse montrent que l'atome d'hydrogène n'est pas localisé au milieu de la liaison mais peut résonner, dans le cas de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, entre deux sites également probables; la liaison symétrique centrée sur l'atome d'hydrogène nécessiterait une distance $\text{N} \cdots \text{N}$ de l'ordre de $2,40 \text{ \AA}$ (Pauling & Pauling, 1968), ce qui n'est réalisé ni dans $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ni dans $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

On peut ajouter que l'existence de liaisons hydrogène très fortes dans l'acide $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ lui confère une stabilité relative plus grande par rapport à celle de

$\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: cet accroissement est par ailleurs confirmé par l'absence des phases ($2H$, R , M), homologues de celles de la série des hexacyanoferrates (II, III) d'hydrogène, que nous décrivons dans les articles suivants.

Nous remercions bien vivement M P. Mériel (C. E. N. Saclay) pour les mesures neutroniques et ses conseils, M Ceccaldi (C. E. N. Saclay) pour la détermination des taux de deutériation et M J. L. Galigné (Faculté des Sciences, Montpellier) pour les mesures de dispersion anormale.

Références

- ADRIAN, H. W. W. & FEIL, D. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 438.
 BACON, G. E. (1962). *Neutron diffraction*, 2nd ed. Oxford: Clarendon Press.
 CECCALDI, M. (1964). Rapport C.E.A. 2441.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.
 GÜDEL, H. U., LUDI, A. & BURKI, H. (1968). *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1383.
 GÜDEL, H. U., LUDI, A., FISCHER, P. & HÄLG, W. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1917.
 GÜDEL, H. U., LUDI, A. & FISCHER, P. (1972). *J. Chem. Phys.* A paraître.
 HASER, R., DE BROIN, C. E. & PIERROT, M. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 51.
 HASER, R., DE BROIN, C. E. & PIERROT, M. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 1308.
 HASER, R. & PIERROT, M. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 1359.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.

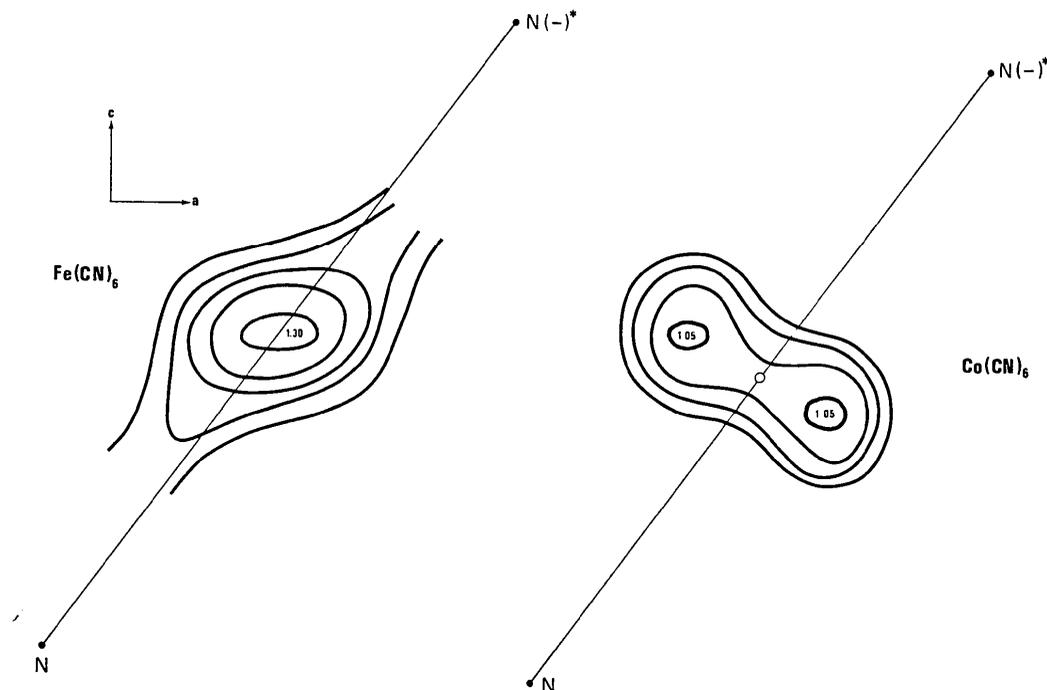


Fig. 3. Courbes d'égalité électronique: $\rho_0 - \rho_c$ (M, C, N). L'équidistance des courbes est de $0,1 \text{ e. \AA}^{-3}$; $\text{N}(-)^* \equiv \text{N}(-)$ translaté de $a+c$.

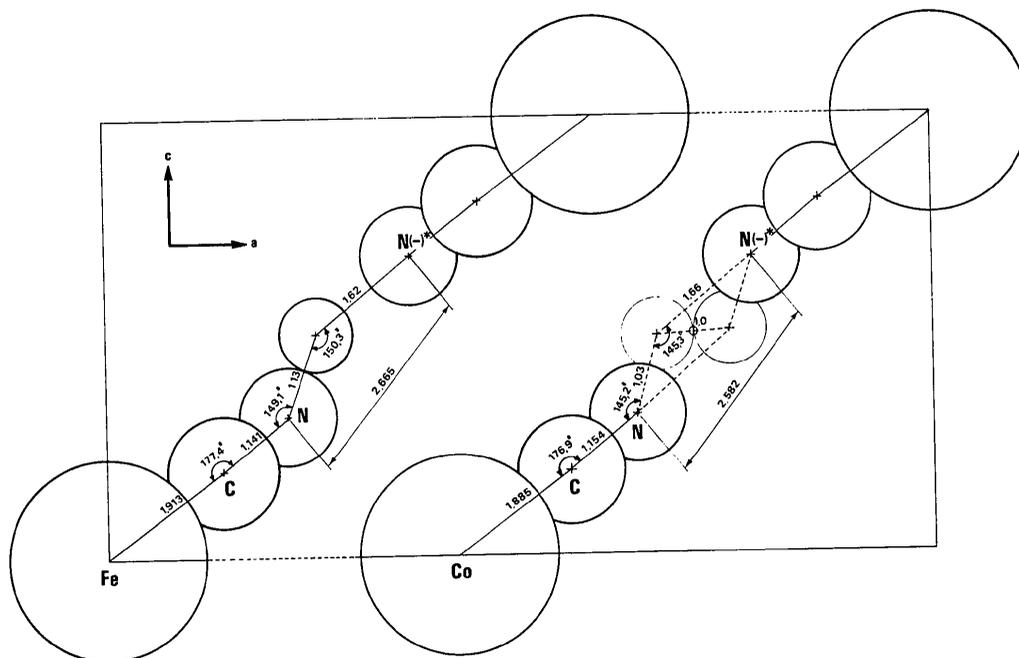


Fig. 4. Les liaisons hydrogène dans $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$.

PAULING, L. & PAULING, P. (1968). *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **60**, 362.

PIERROT, M., KERN, R. & WEISS, R. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 425.

PIERROT, M. & KERN, R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1685.

PREWITT, C. T. (1962). *Fortran IV Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.