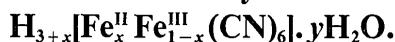


## Etude Structurale de la Série des Hexacyanoferrates(II, III) d'Hydrogène:



### II. La Phase Hexagonale 2H: $\text{H}_{3,5}[\text{Fe}_{0,5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,5}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

#### 'Ion Hydronium $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ dans cet Acide.

PAR R. HASER 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 phase 2H of the series  $\text{H}_{3+x}[\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$  with  $x=0.5$  and  $y=1$  crystallizes in trigonal space group  $P\bar{3}1m$ , with unit-cell parameters  $a=6.545$ ,  $c=11.69$  Å,  $Z=2$ . Its crystal structure has been determined using three-dimensional X-ray diffraction data collected on an automatic diffractometer. The structure is closely related to that of the phase H previously described: they have a similar packing of  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  octahedra layers interconnected with hydrogen bonds  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ . The fundamental difference from the phase H, is that the channel cavities are occupied by two localized water molecules, statistically distributed on twelve equivalent positions surrounding the  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  octahedra of every alternate layer.  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  hydrogen bonds may exist between two adjacent water molecules, involving an additional proton for every pair of these molecules. The resulting configuration is the hydronium ion  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  which is described, in this case, as the diaquohydrogen ion  $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$  rather than the  $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]$  grouping. The observed octahedral distortions are imputed to electrostatic interactions between the  $(\text{C}\equiv\text{N})$  groups and these hydronium ions. The formula of this phase can be written  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+[\text{H}_3\text{Fe}_{0,5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,5}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2^-$  consistent with the experimental determination of the hexacyanoferrate(II) ions.

#### Introduction et données expérimentales

La phase 2H de la série  $\text{H}_{3+x}[\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$  cristallise en solution aqueuse dans des conditions apparemment voisines de celles de la phase H décrite dans un article précédent (Haser, de Broin & Pierrot, 1972). Sa composition chimique a pu être déterminée par une série de microanalyses et un dosage par une méthode d'oxydo-réduction des ions hexacyanoferrates(II) (Charlot, 1966).

Pour la teneur en ion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , on a trouvé:  $x=0,45 \pm 0,05$ . L'imprécision sur ces mesures provient de la présence simultanée et fréquente des trois phases H, 2H et R due, soit à un mélange de cristaux difficiles à séparer, soit à un phénomène de syntaxie des ces trois phases dans un même édifice. Son degré d'hydratation,  $y=1$ , est supérieur à celui de la phase H. L'étude de son comportement, sous des pressions de vapeur d'eau à différentes températures, a montré qu'elle ne présente pas les propriétés zéolithiques observées dans le cas de la phase H.

Les cristaux appartiennent au système hexagonal. L'analyse de la structure a permis de confirmer le groupe spatial  $P\bar{3}1m$ , la morphologie et le test de piézoélectricité (faible ou nul) ne permettant pas de lever l'ambiguïté centro- ou non-centrosymétrie. Les paramètres de la maille hexagonale sont:  $a=6,545$  (6) Å et  $c=11,69$  (1) Å. La densité mesurée, voisine de 1,7, est compatible avec un contenu de deux unités  $\text{H}_{3+x}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans cette maille. Les cristaux des

phases H et 2H présentent des relations paramétriques intéressantes:  $a_{2H} \simeq a_H = 6,513$  et  $c_{2H} \simeq 2c_H = 11,56$  Å.

La phase 2H se caractérise ainsi par un doublement du paramètre  $c$  de la phase H, ce qui est marqué, sur ses clichés de diffraction par des estrates  $hk1$ ,  $hk3 \dots$  d'intensités très faibles par rapport aux strates d'indice  $l$  pair. Ces relations paramétriques, ainsi que les transformations topotactiques qui ont été observées entre les cristaux H et 2H suggèrent des analogies structurales très étroites. Dans un même édifice d'ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , liés par ponts hydrogène, on peut avoir:

- des molécules d'eau zéolithique non localisées: c'est la phase H.
- des molécules d'eau de constitution qui devront apparaître lors de la détermination de la structure cristalline de la phase 2H.

Pour l'enregistrement des intensités diffractées, nous avons utilisé un cristal allongé suivant l'axe  $c$ , d'épaisseur maximum 0,2 mm et de longueur 0,8 mm scellé dans un capillaire de Lindemann. Il a été réalisé sur un diffractomètre automatique à 4 cercles (Siemens), avec le rayonnement du molybdène [ $\lambda(\text{Mo } K\alpha = 0,7107$  Å)]; la mesure d'une tache de référence toutes les 20 réflexions a permis de contrôler l'enregistrement. 1120 mesures d'intensité ont été effectuées (jusqu'à  $\theta \leq 50^\circ$ ) selon la technique de balayage  $\theta-2\theta$  et par la méthode des cinq points; 340 réflexions correspondant aux moyennes des intensités symétriques ont été retenues selon le critère  $\sigma(I)/I \leq 0,2$ . Les intensités ont été cor-

rigées des facteurs de Lorentz et polarisation; les corrections d'absorption ont été négligées.

### Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson a permis de trouver l'orientation des deux octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  situés en  $(0,0,0)$  et  $(0,0,\frac{1}{2})$ . Les coordonnées atomiques ont été précisées sur les cartes de densité électronique jusqu'à une valeur du facteur de reliabilité ( $R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ ) de 0,19. Notons que l'analyse de Fourier effectuée dans les deux hypothèses centrée ou non centrée, conduit à conserver des groupements  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  centrosymétriques.

Il reste à localiser deux molécules d'eau: elles ne peuvent se trouver qu'aux positions  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$  et  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z$ . Sur les cartes de Fourier et Fourier-différence apparaissent quatre pics situés de part et d'autre du plan origine, en  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \pm 0,130$  et  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \pm 0,130$  et présentant ainsi:

- une périodicité suivant  $c$  double de celle des groupements  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ;
- une répartition centrosymétrique qui nous conduit à rejeter l'hypothèse non centrée.

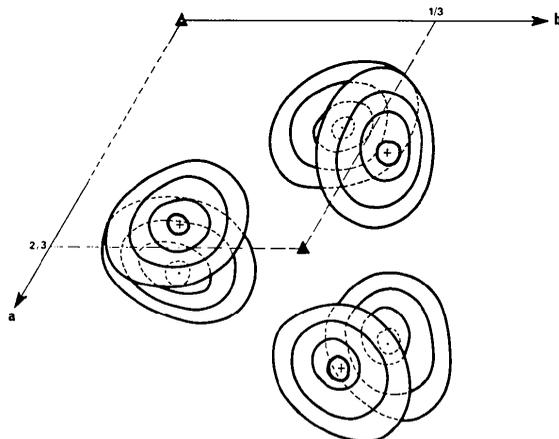


Fig. 1. Projection composite des sections de densité électronique:  $\rho_o - \rho_c$  (Fe, C, N) aux niveaux  $\pm 0,118$  montrant la répartition statistique des molécules d'eau; les intervalles sont de  $0,4 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ , à partir de  $0,7 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

La hauteur de chaque pic de Fourier étant égale à la moitié de celle attendue pour un atome d'oxygène, nous avons placé sur chacun un atome d'oxygène avec un degré d'occupation de  $\frac{1}{2}$ , et procédé à des affinements par moindres carrés (SFLS-5, Prewitt, 1962).

La fonction minimisée est  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , où  $w$  est la pondération valant 0,25 si  $|F_o| < 2$  et  $|F_o| > 150$  et 1 si  $4 < |F_o| < 50$  avec interpolation linéaire en dehors de ces intervalles. Les facteurs de diffusion sont ceux tabulés par Moore (1963), et sont corrigés de la dispersion anormale (Cromer, 1965).

Dans un premier calcul, le coefficient d'agitation thermique de l'oxygène, isotrope, converge vers une valeur très élevée:  $B = 21 \text{ \AA}^2$ . Dans un second calcul, tous les atomes étant supposés anisotropes, l'ellipsoïde de vibration thermique de l'oxygène présente une anisotropie considérable, le grand axe de l'ellipsoïde étant dans le plan  $(00.1)$ .

Dans les deux cas, le facteur de reliabilité est égal à  $R_1 = 0,093$  et les coordonnées atomiques des atomes de carbone et d'azote sont les mêmes.

En remplaçant les molécules d'eau sur les quatre pics situés en  $z = \pm 0,130$ , nous avons effectué de nouvelles sections de Fourier et Fourier-différence. A la place des quatre résidus précédents, on observe alors autour des axes ternaires situés en  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$  et  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ , 2 pics multiples d'ordre 6 (Fig. 1).

Un calcul du facteur de reliabilité effectué en plaçant un atome d'oxygène sur l'une de ces positions ( $x = 0,600$ ;  $y = 0,240$ ;  $z = 0,118$ ) avec un degré d'occupation de  $\frac{1}{6}$  donne  $R_1 = 0,090$  ( $R_2 = \frac{[\sum w(\Delta F)^2]}{[\sum |F_o|^2]}^{1/2} = 0,102$ ). Nous retiendrons ces positions, et pour le coefficient d'agitation thermique, la valeur beaucoup plus faible ( $B = 9 \text{ \AA}^2$ ) obtenue par l'affinement, qui par ailleurs n'a pas permis d'améliorer le facteur  $R$ . Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, ainsi que les écarts-type sont groupés dans le Tableau 1. Les facteurs de structure observés et calculés figurent dans le Tableau 2.

### Description de la structure

La structure de la phase  $2H$  est constituée par des couches d'octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  reliées par liaisons hydrogène  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$   $2,70$  (3)  $\text{\AA}$ . Cet enchaînement est tout à fait analogue à celui déjà trouvé pour la phase  $H$  dans laquelle a été identifié un pont  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$

Tableau 1. Coordonnées finales et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents  $B_{\text{eq}}$ , calculés à partir des  $\beta_{ij}$ ; les facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\beta_{ij} \times 10^4$ ) sont de la forme:

$$\exp \{ -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \}$$

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Fe(1)	0,0000	0,0000	0,0000	1,20 (6)	47 (11)	$\beta_{11}$	43 (6)	$\beta_{11}/2$	0	0
C(1)	0,2286 (40)	0,0000	-0,0998 (13)	3,92 (12)	503 (98)	352 (99)	2 (13)	$\beta_{22}/2$	23 (24)	0
N(1)	0,3825 (40)	0,0000	-0,1597 (12)	4,19 (54)	428 (79)	551 (110)	9 (10)	$\beta_{22}/2$	22 (20)	0
Fe(2)	0,0000	0,0000	0,5000	4,21 (10)	498 (43)	$\beta_{11}$	-4 (5)	$\beta_{11}/2$	0	0
C(2)	0,2403 (25)	0,0000	0,4000 (18)	2,82 (13)	110 (36)	162 (57)	94 (23)	$\beta_{22}/2$	-12 (20)	0
N(2)	0,3754 (30)	0,0000	0,3470 (15)	3,24 (62)	211 (50)	262 (68)	70 (20)	$\beta_{22}/2$	30 (22)	0
O	0,600 (10)	0,240 (10)	0,118 (4)	9,0 (2,0)						

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	0	57.1	52.6	1	1	2	112.9	110.5	3	2	4	8.8	8.8	5	2	6	8.2	7.9	6	3	8	5.9	5.8
2	0	0	47.2	44.6	2	0	2	23.0	27.6	3	3	4	10.0	9.5	5	3	6	8.2	8.3	7	0	8	6.5	6.6
3	0	0	59.4	57.1	2	1	2	32.8	35.0	4	0	4	11.9	12.7	6	0	6	12.5	11.4	7	1	8	4.1	4.7
4	0	0	31.4	29.1	2	2	2	15.0	16.0	4	1	4	8.3	9.2	6	1	6	4.5	3.9	7	3	8	5.9	5.9
5	0	0	32.6	32.6	3	0	2	18.3	20.8	4	2	4	20.6	19.9	6	2	6	8.8	8.4	8	0	8	5.3	5.7
6	0	0	11.5	10.3	3	1	2	40.5	43.3	4	3	4	8.6	8.2	6	3	6	0.2	6.4	8	1	8	4.2	4.7
7	0	0	7.2	7.7	3	2	2	9.1	9.4	5	1	4	18.2	17.2	7	0	6	6.3	6.3	-1	2	10	28.4	28.7
8	0	0	13.0	13.4	3	3	2	3.8	3.1	5	2	4	16.3	14.6	7	1	6	5.5	5.8	-1	4	10	11.2	9.8
2	1	0	20.8	20.2	4	0	2	29.0	27.8	5	3	4	4.9	4.6	7	2	6	6.7	6.7	-1	4	10	18.3	19.0
2	2	0	10.3	9.1	4	1	2	25.8	24.1	5	4	4	6.2	6.1	7	3	6	0.3	6.4	-1	5	10	16.1	15.2
3	1	0	21.2	22.7	4	2	2	6.7	5.4	6	0	4	12.1	11.0	8	0	6	4.8	5.2	-1	6	10	6.0	6.0
3	2	0	23.7	22.4	4	3	2	14.9	14.0	6	1	4	12.9	12.5	-1	2	8	19.3	17.3	-1	7	10	6.7	6.3
3	3	0	14.6	12.8	4	4	2	11.0	9.9	6	2	4	8.6	8.8	-1	3	8	33.2	33.4	-2	4	10	8.2	8.8
4	1	0	20.9	19.3	5	0	2	14.7	13.6	6	3	4	5.9	6.1	-1	4	8	12.0	11.3	-2	5	10	5.5	4.8
4	2	0	8.4	7.2	5	1	2	13.9	13.3	6	5	4	6.7	6.2	-1	5	8	9.7	9.0	-2	6	10	5.8	7.0
4	3	0	10.0	8.9	5	2	2	16.3	13.0	7	0	4	8.8	8.0	-1	6	8	13.8	13.2	-3	7	10	8.7	8.1
4	4	0	14.5	13.6	5	3	2	9.0	8.4	7	1	4	6.3	6.9	-1	7	8	7.8	6.3	-4	8	10	8.9	8.6
5	2	0	8.2	7.6	5	4	2	6.4	6.6	7	5	4	6.0	4.3	-1	8	8	6.4	6.6	-4	9	10	6.0	5.7
5	3	0	14.7	14.2	6	0	2	10.1	9.4	-1	2	6	30.8	37.4	-2	4	8	25.5	25.6	0	0	10	25.7	21.3
5	4	0	9.2	8.8	6	1	2	19.2	18.3	-1	4	6	13.7	15.6	-2	5	8	5.4	5.8	1	0	10	32.0	29.7
5	5	0	4.9	6.4	6	2	2	9.4	8.7	-1	5	6	7.2	7.5	-2	6	8	11.8	11.6	1	1	10	13.3	16.3
6	1	0	4.4	4.0	7	0	2	9.3	8.7	-1	6	6	13.3	12.4	-2	7	8	12.1	10.9	2	0	10	10.3	9.1
6	2	0	8.2	7.8	7	1	2	8.4	8.1	-1	7	6	12.1	11.8	-2	9	8	6.9	6.5	2	1	10	12.1	13.2
6	3	0	4.9	5.8	8	0	2	6.3	6.9	-1	8	6	5.8	5.6	-2	9	8	4.2	4.5	2	2	10	15.1	15.7
6	4	0	3.7	4.4	9	0	2	5.8	5.3	-2	4	6	16.4	16.7	-2	9	8	5.3	4.8	3	0	10	10.4	8.5
7	1	0	8.5	8.3	-1	2	4	67.1	64.1	-2	5	6	19.3	19.7	-3	8	8	7.4	7.2	3	1	10	15.6	16.9
8	1	0	7.2	7.8	-1	3	4	13.7	19.4	-2	6	6	8.8	7.3	-4	8	8	7.4	7.2	3	2	10	5.8	4.0
8	2	0	3.9	5.1	-1	4	4	26.5	26.6	-2	7	6	13.0	12.2	-4	9	8	6.3	5.9	4	0	10	21.0	21.8
9	0	0	5.9	7.2	-1	5	4	18.5	18.1	-2	8	6	10.2	9.4	1	0	8	33.9	35.6	4	1	10	11.3	12.2
-1	2	2	20.4	-17.8	-1	6	4	7.2	7.8	-3	6	6	15.5	14.0	1	0	8	31.1	27.8	4	2	10	9.2	9.3
-1	3	2	20.0	20.2	-1	7	4	12.6	12.2	-3	7	6	7.3	7.5	2	0	8	31.4	31.2	4	3	10	6.6	7.0
-1	4	2	16.0	15.0	-2	4	4	18.3	20.8	-3	8	6	8.7	8.5	2	1	8	22.8	22.0	4	4	10	7.5	7.3
-1	5	2	17.6	16.3	-2	5	4	20.7	20.3	-3	9	6	5.2	5.3	3	0	8	3.2	1.7	5	0	10	8.2	7.6
-1	6	2	11.7	10.2	-2	6	4	14.6	13.9	-5	10	6	5.6	6.2	3	2	8	7.1	4.6	5	1	10	7.3	7.8
-1	7	2	7.5	7.2	-2	7	4	7.2	7.5	0	0	6	57.9	45.8	3	0	8	16.1	17.1	5	4	10	7.1	6.5
-1	8	2	7.7	7.3	-2	8	4	7.4	6.8	1	0	6	19.6	20.0	3	1	8	20.0	20.6	6	0	10	5.5	5.5
-2	4	2	34.7	34.9	-2	9	4	6.7	7.6	1	1	6	19.6	20.0	3	2	8	18.4	17.8	8	0	10	4.3	4.3
-2	5	2	20.4	19.0	-3	6	4	20.7	19.3	2	0	6	6.7	5.7	3	3	8	13.0	13.4	8	1	10	4.8	4.9
-2	6	2	22.5	21.7	-3	7	4	13.8	13.6	2	1	6	37.5	42.0	4	0	8	16.1	16.2	9	0	10	4.6	4.6
-2	7	2	7.2	5.8	-3	9	4	8.6	8.6	2	2	6	17.1	19.6	4	1	8	17.1	16.7	-1	2	12	10.7	9.5
-2	8	2	3.9	4.9	-3	10	4	7.7	8.1	3	0	6	30.2	33.6	4	2	8	6.5	5.3	-1	4	12	10.4	10.9
-2	9	2	9.7	10.4	-4	10	4	7.5	7.7	3	1	6	7.0	5.5	4	3	8	11.1	11.0	-1	5	12	8.6	8.5
-3	6	2	18.5	18.0	0	0	4	58.7	45.3	3	2	6	24.7	24.9	5	0	8	11.3	12.5	-2	5	12	12.5	13.0
-3	7	2	10.8	9.4	1	0	4	35.5	36.4	3	3	6	21.5	20.6	5	1	6	3.6	3.2	-3	0	12	10.6	11.5
-3	8	2	7.7	8.0	1	1	4	39.4	39.9	4	1	6	7.4	6.7	5	2	6	3.6	3.9	-3	7	12	5.3	6.3
-3	10	2	6.8	7.0	2	0	4	29.4	30.8	4	2	6	13.2	13.8	5	3	6	4.8	5.8	-4	8	12	3.5	4.4
-4	8	2	10.5	11.0	2	1	4	51.5	53.0	4	3	6	6.4	5.9	5	4	8	4.8	4.0	0	0	12	33.2	32.6
-4	9	2	9.9	9.9	2	2	4	43.9	43.1	4	4	6	3.9	4.1	6	0	8	6.4	6.7	1	0	12	17.9	17.1
0	0	2	48.9	36.1	3	0	4	8.2	13.8	5	0	6	13.6	13.9	6	1	8	6.0	6.1	1	1	12	11.5	10.2
1	0	2	54.9	55.3	3	1	4	10.3	17.1	5	1	6	10.7	9.7	6	2	8	4.1	4.1	2	0	12	18.3	16.6

de 2,665 (6) Å, [Fig. 2(a)]. Cependant les canaux parallèles à *c* contiennent:

- dans la phase 2*H*, des molécules d'eau liées aux paires des canaux délimitées par les groupements Fe(CN)<sub>6</sub>,
- dans la phase *H*, des molécules d'eau de nature zéolithique.

Les distances et angles intra-octaédriques dans les deux groupements Fe(CN)<sub>6</sub> indépendants, ainsi que

Tableau 3. Distances et angles interatomiques, avec écarts-type entre parenthèses

	Octaèdre du plan (000) Fe(1)	Octaèdre du plan (00½) Fe(2)
Fe-C	1,90 (2) Å	1,96 (2) Å
Fe-N	3,12 (2)	3,04 (2)
C-N	1,23 (3)	1,08 (3)
N-N(-)	4,33 (2)	4,25 (2)
Fe-C-N	176,8° (1,8)	178,4 (1,8)
C-Fe-C(-)	86,1 (1,2)	88,1 (1,2)
N-Fe-N(-)	87,6 (1,2)	88,7 (1,2)
N(1+)...H...N(2)*	2,70 (3) Å	
C(1+)-N(1+)-N(2)*	160,7° (1,7)	
C(2)*-N(2)*-N(1)*	160,9° (1,7)	

L'astérisque indique une translation -a +c de l'atome correspondant.

les caractéristiques de la liaison hydrogène interoctaédrique sont donnés dans le Tableau 3; les notations correspondent à la Fig. 2(b).

Leurs géométries sont significativement différentes selon les tests statistiques en *t* de Student-Fischer, suivant la méthode de Cruickshank & Robertson (1953) notamment au niveau des liaisons C-N; elles s'écartent également de celles du groupement Fe(CN)<sub>6</sub> de la phase *H*: les distances C-N sont soit plus courtes 1,08 Å, soit plus longues 1,23 Å que dans le composé *H* (1,141 Å).

Les deux molécules d'eau de la maille sont réparties statistiquement sur douze sites cristallographiquement équivalents, entourant les octaèdres Fe(CN)<sub>6</sub> en (0,0,0), les distances entre les sites des molécules d'eau et les atomes de carbone et d'azote d'un tel octaèdre sont: C(1)-O=2,15 Å et N(1)-O=1,70 Å; la plus courte séparation entre un site (H<sub>2</sub>O) possible et un atome d'azote de l'octaèdre en (0,0,½) est égale à 3,08 Å, l'angle C(2)-N(2)-O valant 132,9° (Fig. 3). Les caractéristiques de ces distances excluent la possibilité de liaisons du type N-H...O entre les molécules d'eau et les motifs Fe(CN)<sub>6</sub>. Dans la direction *c* l'empilement est caractérisé par l'alternance de deux plans structuraux: l'un constitué uniquement par des octaèdres Fe(CN)<sub>6</sub>, l'autre par des octaèdres Fe(CN)<sub>6</sub> cernés par les sites (H<sub>2</sub>O).

## Discussion

La proximité des atomes d'oxygène par rapport aux atomes de carbone et d'azote voisins suggère une attraction de nature électrostatique entre les groupements (CN), chargés négativement, et les molécules d'eau porteuses d'une fraction de charge positive. Cela peut rendre compte des déformations observées sur les deux octaèdres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Cependant, la charge effective de la molécule d'eau ne peut être égale à 1. En effet, si l'on avait affaire à une molécule d'eau associée à un proton, comme dans l'ion oxonium  $(\text{H}_3\text{O})^+$ , la formule structurale de la phase  $2H$  serait  $[\text{H}_3(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)]^-(\text{H}_3\text{O})^+$  en contradiction avec la teneur en ion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , trouvée expérimentalement et voisine de 0,5 (introduction).

En outre, les distances entre l'atome d'oxygène et les groupements CN ne peuvent correspondre à des

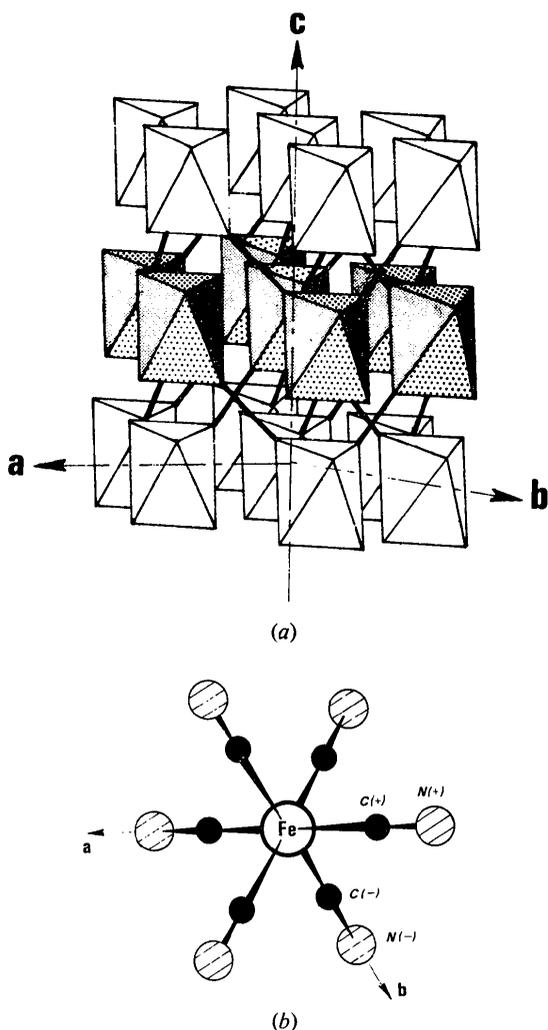


Fig. 2. (a) L'empilement des deux types de couche d'octaèdres  $[\text{Fe}(1)$  et  $\text{Fe}(2)]$ ; liaisons hydrogène  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$  (2,70 Å) sont représentées par des traits forts. (b) Les notations utilisées pour la description des deux octaèdres.

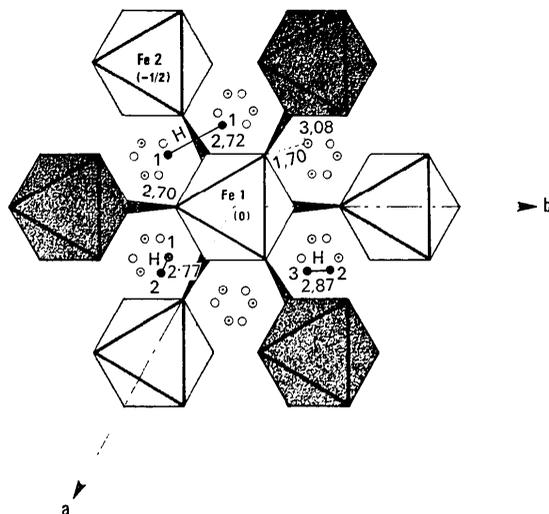


Fig. 3. L'environnement d'un octaèdre du type  $\text{Fe}(1) (\text{CN})_6$ ; les liaisons hydrogène possibles entre les différents sites ( $\odot$  en +0,118 et  $\circ$  en -0,118) également probables pour les deux molécules d'eau de la maille élémentaire. Entre parenthèses figurent les cotes des atomes de fer.

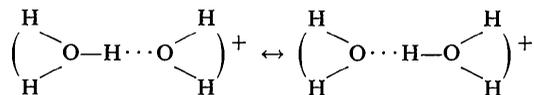
ponts hydrogène du type  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ . L'absence de ces liaisons peut expliquer la délocalisation des molécules d'eau.

Par contre, il existe 3 types de distances entre les sites équivalents 1, 2, 3, occupés par les deux molécules d'eau qui peuvent correspondre à des liaisons hydrogène du type  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  entre ces molécules (Fig. 3):

$$1-1 = 2,72 \text{ \AA}; \quad 1-2 = 2,77 \text{ \AA}; \quad 2-3 = 2,87 \text{ \AA}$$

Le cas 1-1 établit des liaisons H dans le plan (00.1), reliant les canaux entre eux. Les cas 1-2 et 2-3 impliquent l'existence simultanée de deux molécules dans le même canal. On ne peut rejeter *a priori* l'une ou l'autre de ces représentations qui traduisent l'occupation statistique par ces molécules d'eau des différents sites également probables.

Les ponts hydrogène s'établissant entre les deux molécules d'eau de la maille élémentaire conduisent aux configurations possible suivantes:



qui sont compatibles avec la concentration en ions hexacyanoferrates trouvée expérimentalement: en effet la phase  $2H$  s'écrirait  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+ [\text{H}_3\text{Fe}_{0,5}^{\text{II}} \text{Fe}_{0,5}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2^-$ . Cet acide s'ajoute aux quelques exemples d'acides minéraux contenant l'ion hydronium  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  comme  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Williams & Peterson, 1969),  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Olovsson, 1968),  $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Lundgren, 1970). En raison du rôle apparemment symétrique des deux molécules d'eau nous considérons ce groupement comme un exemple d'atome d'hydrogène dihydraté  $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{H}_2\text{O}]^+$  comme c'est le cas dans

les composés précités, et non comme l'ion oxonium hydraté  $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (ex:  $\text{HClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , Almlöf, Lundgren & Olovsson, 1971). Il n'est pas exclu que les cristaux de la phase  $2H$  présentent une conductibilité électrique fortement anisotrope; elle serait associée à des 'sauts' (ou transferts) des protons des liaisons hydrogène d'une molécule d'eau à l'autre, les directions, de plus forte conductibilité se trouvant dans les plans (00.1); de telles mesures sont envisagées.

### Conclusion

La structure de la phase  $2H$  dérive de celle de la phase  $H$  par fixation de deux molécules d'eau au niveau d'une couche sur deux d'octaèdres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; il s'agit, en fait, d'une localisation statistique ou d'un désordre dynamique de ces molécules, autour des axes ternaires situés en  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$  et  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ , et de leur agencement en unités  $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{H}_2\text{O}]^+$ . L'introduction de ces groupements 'acides' dans les canaux de la phase  $H$  induit la réduction de la moitié des ions hexacyanoferrates (III); ils impliquent en bloquant l'entrée des canaux, l'absence du caractère zéolithique propre à la phase  $H$ , ce qu'a montré par ailleurs l'expérience. L'existence de cristaux présentant une concentration en  $[\text{H}_2\text{O}]$  et

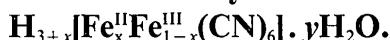
$[\text{H}^+]$  différente de celle du monocristal étudié est suggérée par l'observation d'une syntaxie fréquente dans un même édifice cristallin, des phases  $H-2H$  ou (et)  $2H-R$ ; cette propriété semble liée à l'occupation variable des sites  $(\text{H}_2\text{O})$  associée à des modifications locales de structure dans un même cristal.

### Références

- ALMLÖF, J., LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 898.  
 CHARLOT, G. (1966). *Les Méthodes de la Chimie Analytique*. Paris: Masson.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698.  
 HASER, R. DE BROIN, C. E. & PIERROT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2530.  
 LUNDGREN, J.-O. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1893.  
 MOORE, F. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1170.  
 OLOVSSON, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1063.  
 PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5 Fortran IV Crystallographic Least-Squares Program*. Report ORNL-TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 WILLIAMS, J. M. & PETERSON, S. W. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 776.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 2542

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



### III. La Phase Rhomboédrique $R$ : $\text{H}_{0,6}^{\text{II}}[\text{Fe}_{3,6}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,4}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$ et l'Ion Hydronium $[\text{H}_3\text{O}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{H}_9\text{O}_4]^{3+}$

PAR R. HASER 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 phase  $R$  of the series  $\text{H}_{3+x}[\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , with  $x=0.6$  and  $y=1.6$ , crystallizes in  $R\bar{3}m$  or in  $R3m$ , with fifteen formula units in the triple hexagonal unit cell of dimensions  $a=11.50$  and  $c=34.35$  Å. Its crystal structure was determined from three-dimensional X-ray diffraction data using Mo  $K\alpha$  radiation. Refinement by the full-matrix least-squares method yielded a final  $R$  value of 0.065 for the observed reflexions. The structure is built up of sheets of  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  octahedra, normal to the trigonal axis, with a hexagonal packing and a hydrogen-bond network very similar to that found in the crystal structures of the  $H$  and  $2H$  phases, previously described. However, the significant and most interesting feature is that the rhombohedral symmetry occurs with the substitution (within the structures  $H$  or  $2H$ ) of one  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  octahedron in six by a group of eight water molecules; this water aggregate has an octahedral configuration very close in size to that of the  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  to which it is linked by hydrogen bonds. It is best described as the hydronium ion  $[\text{H}_3\text{O}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{H}_9\text{O}_4]^{3+}$  consistent with the experimentally found concentrations of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}]$  and  $[\text{H}^+]$ . This compound provides the first example of such a hydronium ion.

### Introduction

Dans des articles précédents (Haser, de Broin & Pierrot, 1972; Haser & Pierrot, 1972) nous avons décrit

les structures cristallines des phases hexagonales  $H$  et  $2H$  de la série des acides  $\text{H}_{3+x}[\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$  avec  $x=0$  et  $0,5$  respectivement. Ces composés s'obtiennent par évaporation relativement rapide (48 heu-