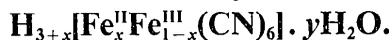


## Etude Structurale de la Série des Hexacyanoferrates(II, III) d'Hydrogène:



### IV. La Phase Monoclinique *M*: $\text{H}_{3,33}[\text{Fe}_{0,33}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,67}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2,66\text{H}_2\text{O}$ ;

#### Deux Types Probables d'Ions Hydronium $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$

PAR R. HASER, C. PENEL 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 *M* of the series of general formula  $\text{H}_{3+x}[\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/a$ , with unit-cell dimensions  $a=28.98$ ,  $b=11.20$ ,  $c=6.11$  Å and  $\beta=92.55^\circ$ ;  $Z=6$ . No chemical analysis has been possible owing to the rapid deterioration of the crystals in the atmosphere. Its structural analysis has been particularly initiated to obtain the  $x$  and  $y$  values of the formula by the determination of the most probable hydrogen-bonding scheme and further, to understand the topotactic relationships which exist between this phase and the other members of the series. The crystal structure has been determined by three-dimensional Patterson and Fourier syntheses and refined by full-matrix least-squares methods to give a conventional  $R$  of 13.3%. It can be described as a packing, along the  $c$  axis, of eight-membered, chair-shaped rings of hydrogen-bonded  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  octahedra; these rings, sharing edges in such a way as to form infinite zigzagging chains, delimit large channels running parallel to the  $c$  direction and occupied by two different kinds of groups of water molecules, best described as hydronium ions  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ; the most probable geometry of these groups is that of the aquo-oxonium ion  $[\text{H}_3\text{O}]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  rather than that of the diaquohydrogen ion  $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ . Short hydrogen bonds ( $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ ), involving these ions, link two by two the octahedra in the same (001) layer and allow the stacking of the ring-zigzag-chains along the  $c$  direction. Some significant structural features are in agreement with the relative instability of this phase.

#### Introduction

Dans les publications précédentes (Haser, de Broin & Pierrot, 1972; Haser & Pierrot, 1972 *a, b*) nous avons décrit les structures cristallines de trois éléments de la série des acides  $\text{H}_{3+x}[\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ : les phases hexagonales  $H(x=0)$  et  $2H(x=0,5)$  et la phase rhomboédrique  $R(x=0,6)$ . Leurs conditions de cristallisation par évaporation à partir de solutions aqueuses de l'acide  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  sont très voisines, de sorte qu'il n'est pas possible de prévoir l'obtention d'une seule phase déterminée; cependant le facteur durée de cristallisation paraît déterminant, une évaporation lente favorisant l'apparition des cristaux de la phase *R*. L'évaporation sous pression réduite et en présence d'un desséchant a conduit, à plusieurs reprises, mais de manière non reproductible et accompagnant la phase *H*, aux cristaux de la phase monoclinique *M*, qui fait l'objet de cet article; ils se présentent sous la forme de fines aiguilles pseudo-hexagonales ayant 0,1 à 0,2 mm de section; leur décomposition est rapide à l'air, mais recouverts d'huile de paraffine ils peuvent être conservés pendant deux mois environ. En raison de la rareté et de l'instabilité de cette phase, aucune analyse chimique n'a pu être effectuée.

La connaissance de la structure cristalline de la phase *M*, qui doit en premier lieu nous permettre d'atteindre sa composition chimique (c'est-à-dire  $x$  et  $y$ ) est indispensable également pour élucider les mécanismes des transformations topotactiques qui l'affectent (voir conclusion).

#### Données expérimentales

Les cristaux appartiennent au système monoclinique et groupe d'espace  $P2_1/a$ , avec:

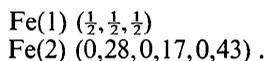
$$\begin{aligned} a &= 28,98 \text{ (6) \AA}, & \beta &= 92,55^\circ \text{ (15)} \\ b &= 11,20 \text{ (3)} & V &= 1981 \text{ \AA}^3 \\ c &= 6,11 \text{ (1)} \end{aligned}$$

Pour le nombre  $Z$  d'unités  $\text{H}_{3+x}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  contenues dans cette maille, on retient deux couples de valeurs, tenant compte de la densité ( $\approx 1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) mesurée approximativement en raison de la décomposition du cristal  $Z=6$  pour  $y \approx 5$  et  $Z=8$  pour  $y \approx 1$ .

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'un rétigraphe placé devant une anticathode de cobalt ( $\text{Co } K\alpha = 1,789 \text{ \AA}$ ). Le cristal utilisé avait une longueur de 1 mm et une section hexagonale d'épaisseur maximum 0,15 mm; il a été inséré dans un capillaire de Lindemann et protégé par une couche d'huile de paraffine pour ralentir sa décomposition. 4100 mesures ont été effectuées par microdensitométrie et ont donné 815 intensités de réflexion indépendantes réparties sur les strates ( $hkl$ ,  $l=0 \rightarrow 4$ ). A partir de la strate  $hk5$ , la qualité des mesures est affectée par la transformation du cristal, la symétrie n'étant plus respectée; nous n'avons pas retenu ces mesures. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation; les corrections d'absorption ont été jugées négligeables.

## Détermination de la structure cristalline

L'étude tridimensionnelle de la fonction de Patterson a permis de localiser les atomes de fer, de carbone et d'azote constituant les groupements  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  et de lever l'ambiguïté en ce qui concerne le contenu de la maille. L'analyse de la ligne de Harker  $(\frac{1}{2}, v, 0)$  et du plan de Harker  $(u, \frac{1}{2}, w)$  et la recherche des pseudo-atomes de première espèce (du type  $2u, 2v, 2w$ ) nous conduisent à retenir deux positions pour les atomes de fer:



Nous avons alors recherché et trouvé tous les pics de deuxième espèce [Fe(1)–Fe(2)] et nous nous sommes assurés qu'il n'existait pas, dans l'espace de Patterson d'autres pics de poids voisin du poids des pseudo-atomes Fe–Fe trouvés. L'orientation des octaèdres de coordination autour des deux atomes indépendants de fer a été déterminée par la recherche des pics Fe–C et Fe–N entourant les pseudo-atomes Fe–Fe.

Le modèle structural, tel qu'il ressort de cette interprétation, est constitué par deux groupements  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  indépendants: l'un relatif à un atome Fe(1) situé sur un centre de symétrie, l'autre à un atome Fe(2) en position générale; il y a donc  $Z=6$  unités  $\text{H}_{3+x}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  par maille élémentaire.

L'analyse par sections de Fourier et de Fourier-différence a permis de préciser ce modèle: elle a fait apparaître des résidus importants de densité électronique que l'on a pu attribuer à quatre molécules d'eau indépendantes.

A ce stade, le facteur:  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0,25$ .

Les facteurs de diffusion atomiques, corrigés de la dispersion anormale pour les atomes de fer (Cooper, 1963), sont ceux tabulés par Moore (1963), pour la longueur d'onde  $\text{Cu } K\alpha$  ( $\approx \lambda \text{Co } K\alpha$ ).

La structure finale a été obtenue par un affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique selon la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1962). L'agitation thermique a été considérée comme anisotrope pour les atomes d'oxygène et maintenue isotrope pour les atomes de fer, de carbone et d'azote. La fonction minimisée est:  $\sum |w|F_o| - |F_c||^2$  où la pondération  $w$  vaut 0,25 si  $|F_o| < 8$  et  $|F_o| > 200$  et 1 si  $25 < |F_o| < 80$  avec interpolation linéaire en dehors de ces intervalles. Huit cycles d'affinement ont conduit à un facteur de fiabilité  $R_1$  égal à 0,133. Le facteur pondéré correspondant:

$$R_2 = \left| \frac{\sum w(\Delta F)^2}{\sum w|F_o|^2} \right|^{1/2} \text{ est égal à } 0,124.$$

Au cours du dernier cycle d'affinement les variations

Tableau 1. Coordonnées finales et écarts-type entre parenthèses

Les valeurs  $B_{\text{E}q}^*$  sont les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents calculés à partir des  $\beta_{ij}$ .

	x	y	z	B ou $B_{\text{E}q}^*$ (Å <sup>2</sup> )
Fe(1)	0,0000	0,0000	0,5000	6,86 (35)
C(1)	0,0525 (10)	0,0227 (30)	0,6833 (50)	6,34 (75)
C(2)	-0,0344 (10)	0,0951 (30)	0,6788 (50)	6,88 (75)
C(3)	-0,0186 (10)	-0,1318 (30)	0,6718 (50)	7,47 (75)
N(1)	0,0849 (8)	0,0402 (24)	0,7773 (43)	8,02 (66)
N(2)	-0,0552 (8)	0,1634 (24)	0,8131 (43)	6,96 (66)
N(3)	-0,0344 (8)	-0,2167 (24)	0,7692 (43)	7,39 (66)
Fe(2)	0,3091 (2)	0,1755 (5)	0,4428 (9)	6,66 (30)
C(4)	0,3423 (10)	0,0694 (30)	0,6257 (48)	6,22 (75)
C(5)	0,3247 (10)	0,2984 (30)	0,6262 (48)	6,99 (75)
C(6)	0,2554 (10)	0,1555 (30)	0,6209 (48)	6,76 (75)
C(7)	0,2745 (10)	0,2787 (30)	0,2118 (48)	6,14 (75)
C(8)	0,2941 (10)	0,0495 (30)	0,2679 (48)	7,01 (75)
C(9)	0,3595 (10)	0,2118 (30)	0,2541 (48)	5,35 (75)
N(4)	0,3704 (8)	0,0015 (24)	0,6925 (41)	7,21 (70)
N(5)	0,3295 (8)	0,3926 (24)	0,7274 (43)	7,44 (70)
N(6)	0,2220 (8)	0,1345 (24)	0,7259 (43)	6,76 (70)
N(7)	0,2481 (8)	0,3309 (24)	0,1610 (43)	8,19 (70)
N(8)	0,2842 (8)	-0,0301 (24)	0,1412 (43)	6,76 (65)
N(9)	0,3907 (8)	0,2343 (24)	0,1325 (43)	6,44 (65)
O(1)	0,1507 (7)	0,2387 (25)	0,3827 (34)	10,43* (1,0)
O(2)	0,1532 (7)	0,0829 (18)	0,0331 (28)	6,48* (65)
O(3)	0,0711 (9)	0,3891 (26)	0,0435 (43)	13,03* (1,5)
O(4)	0,0570 (16)	0,4083 (41)	-0,2623 (80)	26,28* (2,0)

Tableau 2. Les facteurs de température sont de la forme

$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ ; ( $\beta_{ij} \times 10^4$ ).

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
O(1)	29 (6)	291 (55)	437 (100)	15 (16)	-59 (19)	-2 (49)
O(2)	27 (5)	123 (32)	275 (82)	-6 (9)	-20 (13)	59 (14)
O(3)	50 (8)	279 (49)	524 (120)	-40 (16)	-60 (25)	125 (60)
O(4)	122 (18)	375 (79)	1365 (310)	-83 (36)	237 (58)	-49 (42)

des coordonnées sont inférieures à  $0,3\sigma$ ,  $\sigma$  étant l'écart type sur le paramètre considéré et indiqué entre parenthèses dans le Tableau 1. Dans le Tableau 2, nous reportons les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes d'oxygène. Les facteurs de structure observés et calculés figurent dans le Tableau 3.

## Description de la structure

On donne, sur la Fig. 1, une projection suivant  $c$  de la structure. Les octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  situés en  $(0, 0, \frac{1}{2})$  et en position générale ( $z=0,443$ ) forment une couche à peu près plane et parallèle au plan (001): leur dispo-

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC										
4	0	0	47.4	50.3	9	6	3	6.4	9.2	-6	1	1	33.0	41.4	13	5	1	22.7	-25.5	4	3	2	19.5	25.4	2	1	3	12.4	-10.4	5	5	3	15.5	-7.7
1	1	1	11.9	12.6	10	9	0	33.2	-25.2	1	1	1	106.8	31.3	11	2	1	12.2	-15.2	5	3	2	17.5	105.9	6	3	2	21.7	-18.2	5	3	12.5	-9.3	
27	1	0	2.7	3.8	12	6	0	1	0.6	-8	1	1	53.0	-54.5	20	5	1	23.2	-56.7	6	3	2	33.4	-36.1	7	1	3	20.3	-24.3	-16	0	4	15.1	11.4
21	5	0	1.2	1.6	13	6	0	1.3	2.0	-9	1	1	53.7	-60.6	23	5	1	3.6	-9.3	7	3	2	45.3	-46.2	8	1	3	42.1	-42.5	-14	0	4	12.1	17.4
4	8	0	5.5	5.9	15	6	0	48.2	38.8	-10	1	1	47.2	-53.6	0	6	1	52.4	-51.2	8	3	2	18.2	-21.0	10	1	3	18.2	-15.2	-12	0	4	21.4	23.6
8	0	0	5.2	5.6	16	6	0	3.5	-5.6	-11	1	1	18.9	22.2	4	6	1	25.8	-25.4	9	3	2	35.9	40.1	11	1	3	23.1	-31.3	-6	2	4	25.5	22.3
10	0	0	24.7	-26.9	17	6	0	12.2	-6.5	-12	1	1	15.4	-19.9	-20	1	1	12.2	-17.7	10	3	2	17.6	-17.6	12	1	3	23.6	-30.2	-2	0	4	42.3	55.4
8	0	0	35.3	-38.9	19	6	0	13.8	15.3	-14	1	1	9.6	-11.5	6	6	1	5.2	-12.1	13	3	2	10.3	-11.1	14	1	3	16.2	16.0	4	0	4	64.6	55.6
14	0	0	11.6	14.6	20	6	0	9.0	6.6	-17	1	1	21.2	-23.2	8	6	1	10.7	19.0	15	3	2	21.3	-22.8	16	1	3	17.6	-22.8	10	0	4	43.8	39.8
20	0	0	5.1	11.6	21	6	0	10.0	10.9	-19	1	1	24.9	31.6	10	6	1	35.5	-33.2	20	3	2	10.0	-9.2	17	1	3	15.8	-17.9	12	0	4	27.2	-27.8
20	0	0	15.9	17.4	22	6	0	15.4	15.9	-20	1	1	15.4	-19.9	10	6	1	15.4	-19.9	18	3	2	23.4	-23.4	19	1	3	23.4	-23.4	-16	0	4	15.4	15.9
12	0	0	6.7	9.2	3	7	0	18.4	19.9	-2	2	1	115.1	-97.0	16	6	1	16.3	-19.5	-17	4	2	5.5	-12.4	22	1	3	10.4	-10.1	-14	1	4	5.4	-7.7
3	1	0	116.1	116.5	4	7	0	30.4	-26.9	-3	2	1	22.0	-23.9	-6	6	1	42.3	-41.8	-15	4	2	22.7	17.5	23	1	3	11.5	-12.7	-15	1	4	7.6	6.4
4	1	0	143.2	-116.3	5	7	0	4.7	6.1	-4	2	1	53.5	-77.3	-7	6	1	7.0	-6.2	-12	4	2	23.4	25.5	-21	2	3	17.5	14.5	-15	1	4	7.5	-10.8
5	1	0	15.2	22.1	6	7	0	16.5	16.1	-5	2	1	15.7	-21.5	-2	2	1	16.6	-13.2	-11	4	2	12.5	-12.5	13	1	3	17.2	-17.0	-1	0	4	42.3	52.4
6	1	0	13.4	24.2	7	7	0	3.9	5.7	-6	2	1	58.2	-62.0	-15	6	1	5.2	13.8	-10	4	2	12.0	15.2	-15	2	3	16.8	18.4	-5	1	4	25.1	24.3
7	1	0	70.5	64.4	8	7	0	6.3	10.3	-7	2	1	53.5	-53.5	-15	6	1	19.7	-19.5	-5	4	2	22.5	25.6	-14	2	3	30.7	-32.5	-5	1	4	17.1	-17.9
8	1	0	26.7	-27.4	10	7	0	11.8	-12.7	-8	2	1	70.6	-71.8	4	7	1	18.2	23.3	-8	4	2	28.5	29.5	-13	2	3	28.9	-29.7	-7	1	4	15.4	8.2
10	1	0	28.4	-33.8	12	7	0	6.3	4.7	-12	2	1	6.3	-6.2	11	7	1	22.9	-25.8	-6	4	2	25.5	-22.9	-10	2	3	26.1	-39.5	-6	1	4	15.6	16.4
11	1	0	17.9	23.2	13	7	0	4.0	7.0	-13	2	1	13.2	1.5	14	7	1	13.3	-17.3	-4	4	2	55.5	59.3	-9	2	3	17.5	22.5	-4	1	4	17.2	22.0
12	1	0	51.5	52.5	14	7	0	14.3	-12.8	-15	2	1	20.4	20.5	12	7	1	14.1	-16.5	1	4	2	25.8	21.0	-8	2	3	24.9	-23.7	-2	1	4	23.7	-27.2
13	1	0	35.6	42.2	15	7	0	10.7	11.5	-18	2	1	11.8	-7.0	14	7	1	12.1	13.7	2	4	2	56.3	58.0	-7	2	3	35.6	-36.4	-0	1	4	39.1	29.1
14	1	0	12.7	-15.4	16	8	0	1.9	6.2	-19	2	1	21.0	-22.3	15	7	1	22.7	-25.7	-1	7	2	56.4	-53.3	-6	2	3	16.1	14.7	-7	4	4	25.9	30.7
14	1	0	45.2	-46.8	18	7	0	7.7	4.1	-20	2	1	7.0	-11.0	-2	7	1	28.9	31.0	-12	4	2	54.2	-51.2	-6	2	3	26.3	-22.6	-5	1	4	23.4	22.1
15	1	0	15.2	-24.4	19	7	0	16.0	13.3	1	2	1	113.4	105.2	-3	7	1	6.1	-14.3	5	4	2	42.8	41.0	-4	2	3	16.3	-18.5	6	1	4	19.9	19.8
19	1	0	27.2	-22.6	20	7	0	6.5	-4.3	2	2	1	110.2	-100.6	-4	7	1	35.3	-36.2	9	4	2	67.2	-64.4	-1	2	3	12.5	11.9	7	1	4	19.0	25.1
21	1	0	14.7	17.4	21	7	0	14.7	17.4	-3	2	1	86.8	-86.8	3	2	1	8.1	-6.2	11	4	2	35.1	-44.7	0	2	3	11.5	14.4	-4	1	4	23.2	23.8
18	1	0	16.5	17.4	1	8	0	6.7	-9.5	4	2	1	15.9	-14.2	-9	7	1	12.2	-11.7	11	4	2	9.1	-15.3	3	2	3	13.9	-19.9	10	1	4	23.2	23.8
19	1	0	15.2	-15.5	2	8	0	24.0	23.8	6	2	1	103.3	84.9	-9	7	1	7.5	-6.8	13	4	2	20.0	-16.8	4	2	3	33.1	-34.9	11	1	4	12.2	15.5
20	1	0	13.5	-10.2	5	8	0	8.1	-11.2	7	2	1	33.5	-26.9	-22	0	2	11.3	9.1	15	4	2	8.5	-11.5	6	2	3	37.9	-44.2	12	1	4	17.5	-15.9
22	1	0	12.7	12.1	6	8	0	12.7	12.1	8	2	1	58.5	-58.8	-11	2	1	12.7	-13.2	17	4	2	16.0	16.4	8	2	3	14.7	-17.2	-2	0	4	25.9	25.9
23	1	0	12.4	11.7	7	8	0	6.5	-10.4	10	2	1	52.7	-55.3	6	4	2	9.9	-10.6	-11	4	2	21.5	-22.7	-18	3	3	34.0	-38.0	15	1	4	12.4	-13.8
24	1	0	1.2	1.2	8	8	0	33.0	23.9	10	2	1	24.3	-21.3	-5	6	2	9.4	-11.5	19	4	2	11.0	-13.0	11	2	3	48.3	45.5	14	1	4	19.1	23.6
1	2	0	61.4	-65.6	9	8	0	18.9	16.5	11	2	1	11.2	16.6	18	8	2	5.1	6.1	-19	5	2	10.5	6.1	12	2	3	57.7	-57.8	17	1	4	17.3	14.9
2	2	0	110.2	-110.2	10	8	0	11.3	-18.8	12	2	1	11.3	-18.8	-29	2	1	12.2	-10.0	-12	5	2	13.5	13.1	13	2	3	30.3	-26.1	19	1	4	11.6	11.6
3	2	0	67.0	-67.0	11	8	0	3.9	4.0	13	2	1	13.0	-14.0	20	8	2	13.4	-14.0	-5	5	2	25.4	-25.4	14	2	3	16.2	-16.2	19	1	4	5.6	10.1
4	2	0	20.2	-20.2	12	8	0	3.7	7.2	18	2	1	31.6	-38.2	-14	0	2	33.2	-31.9	-8	5	2	15.1	13.4	15	2	3	14.6	-15.7	-14	2	4	12.0	7.9
5	2	0	51.1	76.0	13	8	0	3.7	-7.1	19	2	1	7.6	-7.9	-12	0	2	43.6	-44.9	-7	5	2	21.3	23.5	-11	3	3	14.6	-17.1	-10	2	4	20.8	21.7
11	2	0	12.7	-15.4	14	8	0	15.2	9.2	23	2	1	7.6	10.8	-17	0	2	23.3	26.7	-5	5	2	22.1	23.3	-4	3	3	12.7	15.2	-5	2	4	17.3	-15.2
12	2	0	10.7	13.4	18	8	0	15.5	9.5	2	3	1	57.2	-58.9	8	0	2	5.4	7.7	-3	5	2	39.3	43.0	-3	3	3	15.7	16.1	-4	2	4	16.0	15.6
13	2	0	3.2	-1.4	1	9	0	10.2	9.1	3	3	1	136.4	117.4	13	0	2	103.7	94.0	4	5	2	32.3	-22.7	-7	2	3	54.5	-51.7	-3	2	4	12.7	16.0
13	2	0	11.1	-13.2	2	9	0	8.9	-9.7	5	3	1	152.7	-126.5	12	0	2	38.9	34.3	2	5	2	66.0	-62.0	-5	3	3	7.7	-11.7	-2	4	4	13.9	36.4
17	2	0	17.6	-17.6	3	9	0	5.9	-5.6	10	3	1	21.0	-22.3	17	1	1	12.3	-13.6	-5	5	2	25.5	-25.5	-5	3	3	11.2	-12.2	0	2	4	21.3	15.0
18	2	0	25.3	22.5	4	9	0	7.2	7.2	7	3	1	84.8	81.6	16	0	2	42.7	36.1	6	5	2	31.8	-33.7	-3	2	3	61.5	65.2	1	2	4	16.1	-17.8
19	2	0	17.7	15.9	5	9	0	39.5	31.9	9	3	1	14.6	-18.1	18	0	2	13.4	-13.7	7	5	2	35.4	42.1	-2	2	3	25.7	-15.6	2	2	4	14.6	16.0
23	2	0	4.9	-4.7	6	9	0	12.0	-13.7	10	3	1	15.5	-23.9	20	0																		

sition est telle qu'ils délimitent de larges canaux dans lesquels sont localisées les molécules d'eau.

Les distances et angles intraoctaédriques sont reportés sur la Fig. 2 et dans le Tableau 4. Les écarts-type sont de  $\pm 0,02$  Å sur les liaisons Fe-C et de  $\pm 0,03$  Å sur les liaisons C-N. L'entourage de l'atome Fe(1) possède un centre de symétrie imposé par le groupe; celui de Fe(2), qui est en position générale, présente des écarts importants et supérieures à la linéarité des groupes Fe-C≡N. Les valeurs moyennes des liaisons C-N, respectivement 1,20 Å pour Fe(1) et 1,19 Å pour Fe(2) sont supérieures à celle trouvée dans la phase *H* (1,141 Å) et qui correspond à une triple liaison normale. Les deux motifs, Fe(1) et Fe(2) se distinguent de plus par les liaisons intermoléculaires auxquelles ils participent (Fig. 3): le motif Fe(1) est lié aux octaèdres voisins Fe(2) par deux liaisons N-H...N identiques [2,80 (3) Å] et par l'intermédiaire de quatre ponts hydrogène du type N-H...O [2,52 et 2,50 (3) Å] assurés par les atomes O(2) et O(3); le groupement Fe(2) est lié à la fois aux octaèdres Fe(1) et Fe(2) grâce à trois liaisons directes N-H...N [2,80, 2,57 et 2,57 (3) Å] et trois liaisons hydrogène N-H...O [2,85, 2,62 et 2,62 (3) Å] impliquant les molécules d'eau O(2) et O(3).

Tableau 4. Distances et angles intraoctaédriques dans les deux octaèdres indépendants

Les notations sont celles de la Fig. 2.

Fe(1)-C(1)	1,87 (2) Å	Fe(1)-C(1)-N(1)	174,4 (2,0)°
Fe(1)-C(2)	1,85 (2)	Fe(1)-C(2)-N(2)	175,1 (2,0)
Fe(1)-C(3)	1,90 (2)	Fe(1)-C(3)-N(3)	173,7 (2,0)
C(1)-N(1)	1,10 (3)	N(3)-Fe(1)-N(1)	95,3 (1,5)
C(2)-N(2)	1,29 (3)	N(2)-Fe(1)-N(1)	89,7 (1,5)
C(3)-N(3)	1,22 (3)	N(3)-Fe(1)-N(2)	87,2 (1,5)
N(1)-N(2)	4,30 (3)	C(1)-Fe(1)-C(2)	90,8 (1,7)
N(2)-N(3)	4,31 (3)	C(2)-Fe(1)-C(3)	87,1 (1,7)
N(1)-N(3)	4,50 (3)	C(3)-Fe(1)-C(1)	90,9 (1,7)
Fe(2)-C(4)	1,87 (2)	Fe(2)-C(4)-N(4)	162,0 (2,0)
Fe(2)-C(5)	1,82 (2)	Fe(2)-C(5)-N(5)	168,5 (2,0)
Fe(2)-C(6)	1,95 (2)	Fe(2)-C(6)-N(6)	175,2 (2,0)
Fe(2)-C(7)	1,87 (2)	Fe(2)-C(7)-N(7)	169,6 (2,0)
Fe(2)-C(8)	1,81 (2)	Fe(2)-C(8)-N(8)	176,2 (2,0)
Fe(2)-C(9)	1,94 (2)	Fe(2)-C(9)-N(9)	178,9 (2,0)
C(4)-N(4)	1,18 (3)	C(4)-Fe(2)-C(7)	178,4 (2,0)
C(5)-N(5)	1,23 (3)	C(5)-Fe(2)-C(8)	178,0 (2,0)
C(6)-N(6)	1,21 (3)	C(6)-Fe(2)-C(9)	173,7 (2,0)
C(7)-N(7)	1,13 (3)	C(4)-Fe(2)-C(5)	90,2 (1,8)
C(8)-N(8)	1,21 (3)	C(5)-Fe(2)-C(6)	85,9 (1,8)
C(9)-N(9)	1,22 (3)	C(6)-Fe(2)-C(4)	89,8 (1,8)
N(4)-N(5)	4,54 (3)	C(7)-Fe(2)-C(8)	91,2 (1,8)
N(5)-N(6)	4,25 (3)	C(8)-Fe(2)-C(9)	88,9 (1,8)
N(7)-N(8)	4,18 (3)	C(9)-Fe(2)-C(7)	85,3 (1,8)
N(8)-N(9)	4,28 (3)		
N(6)-N(4)	4,57 (3)		
N(9)-N(7)	4,29 (3)		

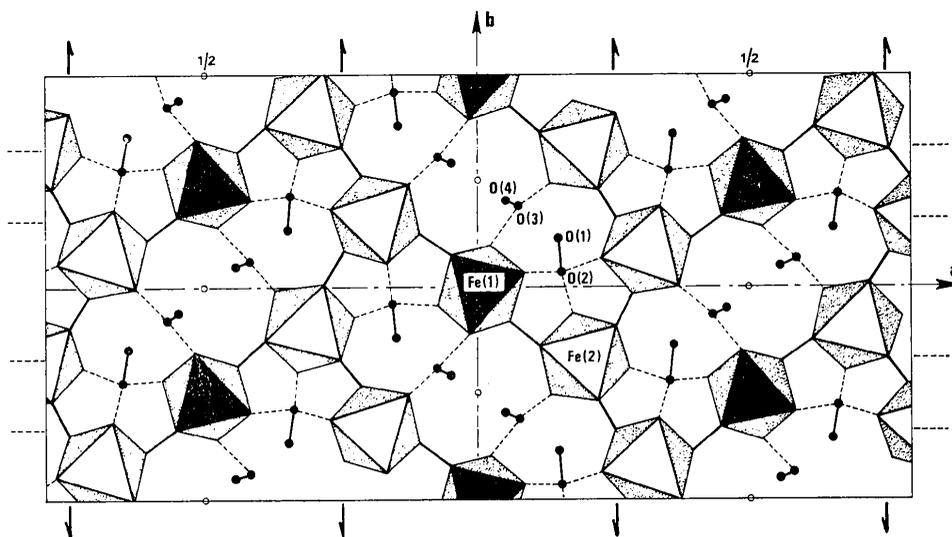


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $(a, b)$  le long de  $c$ ; les liaisons du type N...H...N et O...H...O (et O...O) sont en trait plein; celle du type O...H...N en pointillés. Les liaisons hydrogène N...H...N s'établissent le long d'un cycle formé de 8 groupements Fe(CN)<sub>6</sub>.

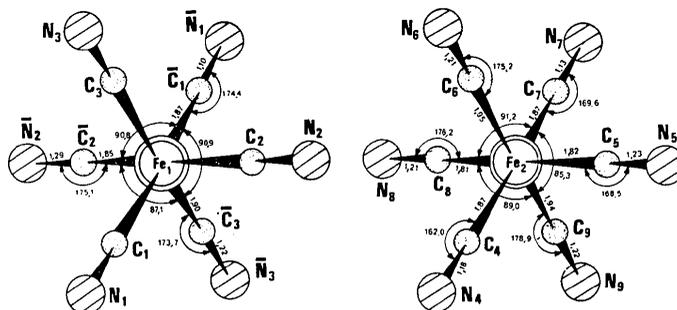


Fig. 2. Distances et angles intraoctaédriques.

Le système de liaisons hydrogène N-H...N fait apparaître un cycle formé par 8 groupements  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Fig. 1) et ayant une configuration de type chaise. La structure peut être décrite par l'assemblage compact de ces cycles à contour octogonal, traversés par des canaux de grande surface ( $\approx 12 \times 4,5 \text{ \AA}$ ) et parallèles à *c* (Fig. 4). Sur la Fig. 5, on donne une représentation schématique de l'empilement de ces cycles vu suivant l'axe *b*: elle fait apparaître l'agencement des cycles en chaînes infinies et parallèles, dû aux liaisons interoctaédriques N-H...N et le rôle des molécules d'eau O(2) et O(3) dans la cohésion entre ces chaînes.

### Recherche de la formule chimique – discussion

La constitution précise de cette phase étant au départ une inconnue, nous avons essayé d'atteindre sa composition chimique à partir de sa structure cristalline, ce qui revient à déterminer *x* et *y*. Le degré d'hydratation s'établit simplement (Fig. 1): 16 molécules d'eau pour 6  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , donc  $y=2,66$ .

La teneur éventuelle en ions hexacyanoferrates(II) peut être estimée d'après le nombre d'atomes d'hydrogène que l'on peut raisonnablement placer dans la maille; ce nombre doit être compris entre 18 et 24 correspondant aux compositions limites avec respectivement  $x=0$  (ferri pur) et  $x=1$  (ferro pur):

– Atomes d'hydrogène participant aux ponts hydrogène N-H...N interoctaédriques (Tableau 5): il existe deux liaisons indépendantes de ce type ce qui donne 8 atomes d'hydrogène.

– Les molécules d'eau O(1) et O(2) (Fig. 3): la distance qui les sépare, soit 2,76 (3) Å, correspond à une liaison hydrogène normale. La coordinence tétraédrique de l'atome O(2) est réalisée grâce à trois autres liaisons H avec les octaèdres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  voisins, l'une d'elles étant significativement plus longue (2,85 Å) que les deux autres (2,52 et 2,62 Å). Les deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau O(1) ne sont pas engagés dans des liaisons H, notamment avec la molécule O(3) distante de 3,48 Å. Ce système de liaisons implique, par suite, huit charges positives par maille élémentaire.

La configuration résultante correspond à un exemple d'ion hydronium  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ; dans le cas présent les coordinences différentes des deux atomes d'oxygène, ainsi que la distance qui les sépare (2,76 Å) suggèrent que l'on est en présence d'un ion oxonium hydraté  $[\text{H}_3\text{O}]^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  et non d'un proton dihydraté s'écrivant  $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ ; dans cette dernière configuration la distance O...O se situe vers 2,40–2,50 Å comme cela a été déterminé pour quelques acides minéraux comme  $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Lundgren & Olovsson, 1967*a, b*),  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Olovsson, 1968)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Williams & Peterson, 1969). Dans le cas de la phase 2*H* (Haser & Pierrot, 1972*b*) nous avons retenu également ce dernier schéma, l'allongement de la liaison O...O ( $\approx 2,75 \text{ \AA}$ ) pouvant être attribué à l'occupation statistique ou dynamique, par les molécules d'eau, de plusieurs sites également probables.

Une analyse récente de la structure de l'acide  $\text{HClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (Almlöf, Lundgren & Olovsson, 1971)

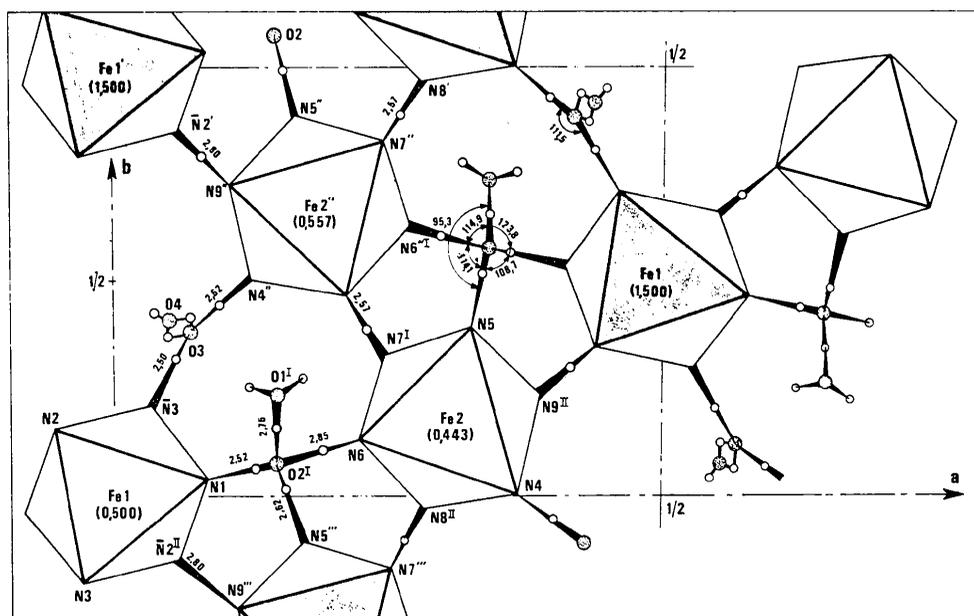


Fig. 3. Détail de la Fig. 1 montrant l'environnement des deux octaèdres Fe(1)  $(\text{CN})_6$  et Fe(2)  $(\text{CN})_6$  et la configuration des deux groupements  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ . On distingue les octaèdres d'une couche de ceux de la couche identique supérieure; entre parenthèses figurent les cotes des atomes de fer. Positions présumées des atomes d'hydrogène. Le code des notations correspond à celui du Tableau 5.

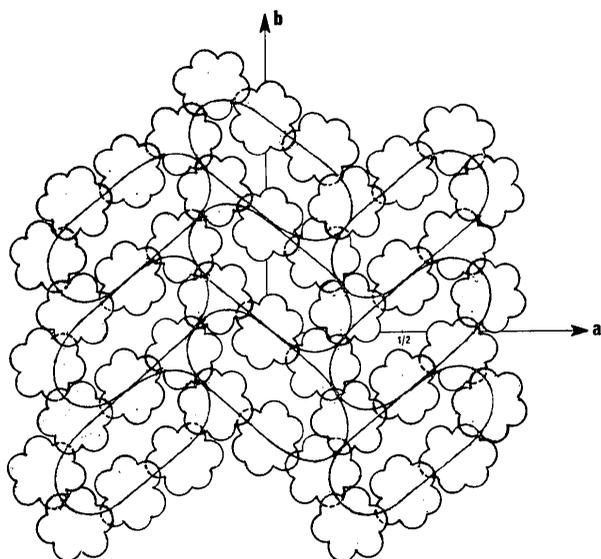
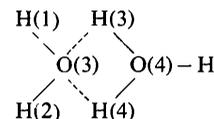


Fig. 4. L'empilement et l'encombrement ( $r_N \approx 1,57$  Å) des cycles octogonaux d'octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  suivant  $c$  faisant apparaître la répartition des canaux dans la structure.

a montré qu'elle contient un ion  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , que ses caractéristiques géométriques permettent de décrire comme l'ion oxonium hydraté; il semble que ce soit le premier exemple d'une telle configuration. Les différences essentielles avec le groupement du même nom rencontré dans la phase  $M$  sont: - l'absence de liaisons H intermoléculaires au niveau de l'un des atomes d'oxygène O(1) - une distance  $\text{O} \cdots \text{O}$  intra-ionique qui équivaut à une liaison H normale (comme dans la glace).

- Molécules d'eau O(3) et O(4) (Fig. 4): l'incertitude relative plus grande sur la position de la molécule O(4) se manifeste également sur les sections de Fourier et Fourier-différence par un pic dédoublé de

densité électronique, particularité sans doute liée à la forte agitation thermique de l'atome d'oxygène correspondant (Tableaux 1 et 2). La distance  $\text{O}(3)\text{-O}(4)$  égale à 1,91 (6) Å exclut cependant la possibilité d'une liaison H normale ( $\text{O-H} \cdots \text{O}$ ) entre ces deux atomes. Par contre une interaction électrostatique entre le dipôle d'une molécule d'eau et une charge positive comme celle portée par l'ion  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  peut rendre compte d'une telle proximité. Un tel agencement correspond à l'ion hydronium  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  présentant la configuration:



La géométrie d'une telle structure cyclique a été proposée dans une étude théorique de l'hydratation des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ , par la méthode CNDO/2 (De Paz, Ehreson & Friedman, 1970). La distance  $\text{O}(3)\text{-O}(4)$  calculée (1,90 Å) est en excellent accord avec celle que nous avons observée; l'angle  $\text{H}(1)\text{-O}(3)\text{-H}(2)$  calculé dans l'ion libre est égal à  $105^\circ$  (contre  $111,5^\circ$  dans le motif lié par liaisons H aux octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  voisins). L'angle  $\text{H}(3)\text{-O}(3)\text{-H}(4)$  théorique vaut  $100^\circ$ .

A notre connaissance, l'un des ions  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  ou  $([\text{H}_3\text{O}]^+ \cdot \text{H}_2\text{O})$  de la phase  $M$  constituerait la première évidence structurale d'une telle configuration. Ce motif implique donc la compensation de 4 charges positives supplémentaires par maille.

En définitive, l'analyse précédente du système le plus probable de liaisons hydrogène implique un nombre total de 20 protons pour 6 octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  et 16 molécules d'eau neutres. La condition de neutralité électrostatique de l'ensemble conduit à une détermination univoque du paramètre  $x$  et donc de la teneur en ions hexacyanoterrates (II): on a  $3 + x = 20/6 = 3,33$  d'où la formule brute:  $\text{H}_{3,33}[\text{Fe}_{0,33}^{2+}\text{Fe}_{0,67}^{3+}(\text{CN})_6] \cdot 2,66 \text{H}_2\text{O}$  que l'on peut développer pour rendre compte du contenu

Tableau 5. Liaisons hydrogène entre groupements  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  et dans les ions hydronium  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$

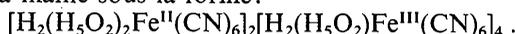
Le code des notations correspond aux opérations suivantes (A = C, N, O, Fe):

A(i)	x	y	z
A(i')	x	y+1	z+1
A(i'')	-x	-y+1	-z+2
A(i''')	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}-y$	1-z
A(i''')	$\frac{1}{2}-x$	$-\frac{1}{2}+y$	2-z

Les chiffres romains I ou II désignent une translation  $+c$  ou  $+2c$  de l'atome correspondant.

$\bar{\text{N}}(2') \cdots \text{H} \cdots \text{N}(9'')$	2,80 (3) Å	$\text{Fe}(1')\text{-N}(2')\text{-N}(9'')$	168,4° (1,5)
$\text{N}(7') \cdots \text{H} \cdots \text{N}(8')$	2,57 (3)	$\text{Fe}(2'')\text{-N}(7')\text{-N}(8')$	164,2 (1,5)
$\text{N}(1) \cdots \text{H} \cdots \text{O}(2^1)$	2,52 (3)	$\text{N}(2')\text{-N}(9'')\text{-Fe}(2'')$	163,3 (1,5)
$\text{N}(6) \cdots \text{H} \cdots \text{O}(2^1)$	2,85 (3)	$\text{N}(7')\text{-N}(8')\text{-Fe}(2'')$	167,0 (1,5)
$\text{N}(5'') \cdots \text{H} \cdots \text{O}(2^1)$	2,62 (3)	$\text{N}(5'')\text{-O}(2^1)\text{-N}(6)$	114,1 (2,0)
$\text{O}(1^1) \cdots \text{H} \cdots \text{O}(2^1)$	2,76 (3)	$\text{N}(5'')\text{-O}(2^1)\text{-N}(1)$	108,7 (2,0)
$\text{N}(3) \cdots \text{H} \cdots \text{O}(3)$	2,50 (3)	$\text{N}(1)\text{-O}(2^1)\text{-N}(6)$	100,6 (2,0)
$\text{N}(4'') \cdots \text{H} \cdots \text{O}(3)$	2,62 (3)	$\text{O}(1^1)\text{-O}(2^1)\text{-N}(6)$	114,9 (2,0)
$\text{O}(4) \cdots \text{O}(3)$	1,91 (6)	$\text{N}(3)\text{-O}(3)\text{-N}(4')$	111,5 (2,0)
		$\text{N}(3)\text{-O}(3)\text{-O}(4)$	117,1 (2,5)

de la maille sous la forme:



Le nombre de liaisons hydrogène entre motifs  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  et ions  $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$  dépend du groupement de molécules d'eau considéré: il est égal à 3 pour l'ensemble O(2)-O(1) et à 2 pour l'ensemble O(3)-O(4). On remarque qu'il y a une corrélation très étroite entre ces degrés de liaison intermoléculaire et l'agitation thermique des groupements correspondants: le motif O(3)-O(4) est considérablement plus agité que O(2)-O(1) (voir Tableaux 1 et 2). Cette dépendance tend à confirmer la répartition proposée pour les liaisons hydrogène.

### Conclusion

L'établissement de la structure cristalline de la phase *M* et de son système le plus probable de liaisons H du type  $\text{N}\cdots\text{N}$ ,  $\text{N}\cdots\text{O}$  et  $\text{O}\cdots\text{O}$ , montre que l'on n'est pas en présence d'une phase limite telle que  $x=0$  ou  $x=1$ , mais d'un composé intermédiaire à valence mixte, avec un rapport calculé des concentrations  $r = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$  égal à 0,5. Ce rapport vaut respectivement 1,5, 1 et 0 pour les phases *R*, *2H* et *H* précédemment étudiées (Haser *et al.*, 1972; Haser, & Pierrot, 1972 *a, b*).

Les liaisons  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$  s'établissent le long d'un cycle à 8 octaèdres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; le contour octogonal décrit par ces liaisons présente une configuration de type chaise; ces cycles sont reliés entre eux pour former des chaînes infinies et parallèles, zigzaguant à travers la structure. Les liaisons entre ces chaînes sont assurées par les molécules d'eau groupées en deux types d'ions hydronium  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , distincts par leur mode de liaison aux motifs  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  voisins et par leur configuration proprement dite: ainsi la liaison  $\text{O}\cdots\text{O}$  dans ces ions est dans l'un d'eux un pont hydrogène normal, dans l'autre une interaction électrostatique.

Une propriété remarquable de cette structure est sa lente évolution dans le temps démontrée par une série de clichés de diffraction; le monocristal utilisé pour cette analyse, isolé de l'atmosphère, n'était soumis qu'aux faibles variations de la température ambiante; il a conduit à un cristal dont les paramètres de la maille élémentaire sont très proches de ceux de l'acide  $\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (Pierrot, et Kern, 1964; Pierrot, Kern & Weiss, 1966), les étapes intermédiaires étant les phases *R* et peut être *2H*. Ces changements structuraux liés à la réduction progressive des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , correspondent en fait à des transformations topotactiques: en particulier les axes *c* des différentes phases identifiées restent parfaitement confondus.

La connaissance de certaines particularités de cette structure explique sa possibilité d'évolution:

- la structure très ouverte, est nettement moins compacte que les autres phases de la série: la densité calculée, égale à 1,32, est nettement inférieure à celles des autres phases de la série, de densité supérieure ou au moins égale à 1,55.

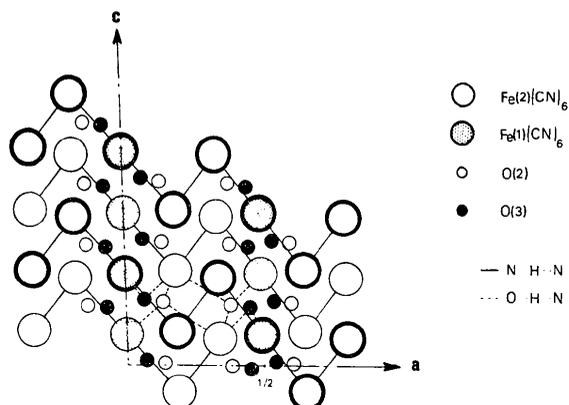


Fig. 5. Représentation schématique de la structure vue suivant *b* et montrant: d'une part l'alternance selon *c* de couches  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  et de couches contenant les molécules d'eau, d'autre part l'agencement des cycles  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  de conformation chaise, en chaînes infinies et parallèles. Seuls figurent les atomes O(2) et O(3) impliqués dans des liaisons hydrogène interoctaédriques.

- tous les atomes, en particulier ceux d'oxygène, possèdent une forte agitation thermique. Les transformations observées s'accompagnant d'une déshydratation, il est logique de penser que celle-ci débute par la perte de la molécule O(4) ayant l'agitation thermique la plus élevée.

L'analyse de ces transformations et de celles qui affectent les phases *H*, *2H* et *R*, fondée sur les résultats acquis lors de leur étude structurale, pourra conduire aux mécanismes de ces phénomènes topotactiques et qui seront publiés par ailleurs.

### Références

- ALMLÖF, J., LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 898.  
 COOPER, C. T. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1067.  
 DE PAZ, M., EHRENSON, S. & FRIEDMAN, L. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 3362.  
 HASER, R., DE BROIN, C. E. & PIERROT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2530.  
 HASER, R. & PIERROT, M. (1972a). *Acta Cryst.* **B28**, 2538.  
 HASER, R. & PIERROT, M. (1972b). *Acta Cryst.* **B28**, 2542.  
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1967a). *Acta Cryst.* **23**, 966.  
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1967b). *Acta Cryst.* **23**, 971.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.  
 OLOVSSON, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1063.  
 PIERROT, M. & KERN, R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1612.  
 PIERROT, M., KERN, R. & WEISS, R. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 425.  
 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.