

## Etude de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par Diffraction des Rayons X. Comparaison avec les Résultats de Diffraction Neutronique

PAR J. VICAT, D. TRANQUI ET S. ALÉONARD

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

(Reçu le 15 septembre 1976, accepté le 1 octobre 1976)

An X-ray diffraction analysis of ammonium cobalt orthofluoroberyllate hexahydrate  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  has been carried out in order to complete earlier neutron work. All hydrogen atomic positions are determined. The O—H and N—H distances are shorter than those found by neutron data (0.1 to 0.2 Å). At the end of the refinement ( $R = 2.6\%$ ), Fourier difference maps show positive and negative peaks around two F atoms, F(3) and F(4). These two atoms, which correspond to the strongest hydrogen bonds in the structure ( $\text{H} \cdots \text{F} 1.650$  Å), have an important anharmonic motion. The X-ray O positions for the three independent water molecules are shifted towards the lone pairs by 0.007 (1), 0.007 (1) and 0.009 (1) Å, when compared with the neutron diffraction results. The X-ray positions of the four F atoms are displaced beyond the F tetrahedra when compared with neutron results. No significant differences have been found for X-ray neutron positions for the Be and N atoms. The Fourier difference maps based on X-ray data and neutron parameters show some interesting bonding features [except for F(3) and F(4)]. For instance, each lone pair of the O atoms is clearly observed. The peaks around the F atoms are in the directions of bonded hydrogen atoms. The peaks around the Co atom are not clearly understood.

### Introduction

Récemment, nous avons étudié l'orthofluorobéryllate d'ammonium et de cobalt hexahydraté  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , par diffraction neutronique (Vicat, Tranqui, Filhol, Roudaut, Thomas & Aléonard, 1975) et comparé sa structure à celle du sulfate isotype  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , étudié également aux neutrons par Brown & Chidambaran (1969). Cette étude a montré que, comme prévu, toutes les distances  $\text{H} \cdots \text{F}$  sont systématiquement plus courtes que les distances correspondantes  $\text{H} \cdots \text{O}$ , et que les différences de comportement thermique du cation et des oxygènes dans les complexes  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  s'expliqueraient si l'électron célibataire de l'ion Jahn–Teller ( $\text{Cu}^{2+}$ ) était dans l'orbitale  $d_{z^2}$ .

En ce qui concerne le sulfate  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la comparaison des résultats de diffraction neutronique avec ceux de diffraction X (Montgomery & Lingafelter, 1966) n'a apporté aucune information complémentaire sur les liaisons chimiques. Ces derniers auteurs ont en effet utilisé des méthodes photographiques trop imprécises pour que les différences observées, en ce qui concerne les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique, aient une réelle signification physique.

Depuis, des études combinées précises à l'aide des rayons X et des neutrons ont été faites sur de nombreux composés (soit à température ambiante, soit à basse température) pour étudier les écarts à la distribution sphérique de la répartition électronique atomique. Les synthèses de Fourier différence utilisant les don-

nées des rayons X et les paramètres (de position et d'agitation thermique) de diffraction neutronique ont permis d'obtenir de nombreuses informations sur les liaisons chimiques à l'état solide.

L'étude du sel  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par diffraction des rayons X a été entreprise car l'utilisation des résultats rayons X–neutrons était susceptible d'apporter des informations sur la distribution de la densité électronique dans les liaisons hydrogène O—H  $\cdots$  F, et N—H  $\cdots$  F, dans le tétraèdre  $\text{BeF}_4$ , dans l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  et dans le complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

### Partie expérimentale et affinement de la structure

#### Partie expérimentale

Le cristal utilisé pour les mesures de diffraction X, taillé sous forme d'une sphère de 0,3 mm de diamètre, provient de la même préparation que celui utilisé pour l'expérience de diffraction neutronique. Rappelons les caractéristiques cristallographiques de ce composé: groupe spatial  $P2_1/a$ ;  $a = 9,2690$  (13),  $b = 12,5405$  (16),  $c = 6,1357$  (10) Å,  $\beta = 106,80$  (1)°,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 378$ ; poids par unité de formule 373,13,  $\rho = 1,815$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu = 14,32$  cm<sup>-1</sup> pour Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,7107$  Å).

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide du diffractomètre Siemens de l'Institut Laue–Langevin par la méthode du pas à pas  $\omega-2\theta$  (longueur d'onde utilisée Mo  $K\alpha$  avec un filtre au zirconium). Le temps de mesure de chaque réflexion a été beaucoup plus long

pour les raies faibles que pour les raies fortes de façon à obtenir des erreurs statistiques relativement constantes sur les facteurs de structure. Sept atténuateurs calibrés, en zirconium, ont été utilisés pour éviter les erreurs de temps morts du compteur lors de la mesure des réflexions très intenses.

Après avoir contrôlé l'équivalence des réflexions  $hkl$ ,  $h\bar{k}l$ ,  $\bar{h}kl$  et  $\bar{h}\bar{k}l$  à l'aide d'une centaine de mesures, toutes les raies  $hkl$  du quart de la sphère d'Ewald avec  $h$  et  $k$  positifs ont été mesurées jusqu'à un angle  $\theta$  maximum de  $35^\circ$ . Après avoir enlevé les raies test et les raies interdites par le groupe spatial et après avoir rejeté les intensités calculées nulles ou légèrement négatives, sur les trois mille raies mesurées, 2268 réflexions indépendantes ont été retenues pour l'affinement de la structure. Etant donné que l'absorption est très faible ( $\mu R = 0,21$ ) et varie très peu avec l'angle  $\theta$ , aucune correction d'absorption n'a été apportée aux intensités. Un terme de correction empirique de  $(0,02 F_o^2)$  a été ajouté à la variance statistique  $\sigma^2(F_o^2)$  de chaque intensité, corrigée du facteur de Lorentz-polarization, pour exprimer le poids des observations dans l'affinement, par la méthode des moindres carrés.

*Affinement de la structure*

Les calculs faits pour l'affinement de la structure ont été réalisés à l'aide de l'ordinateur CDC 6600 de la Halle aux Vins (Paris), en utilisant le programme *LINEX* qui corrige l'effet d'extinction secondaire suivant le formalisme développé par Becker & Coppens (1974) et Becker (1975). Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux donnés par Doyle & Turner

(1968) pour les atomes lourds et par Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène. Les valeurs de  $f'$  et  $f''$  de l'atome de cobalt sont celles calculées par Cromer & Liberman (1970). Au départ ont été introduits les paramètres trouvés lors de l'étude de  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par diffraction neutronique. Après trois cycles d'affinement avec des coefficients de température isotropes, le facteur  $R$  ( $= \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$ ) est tombé à la valeur 0,12. L'examen des réflexions intenses a montré, à ce stade, qu'elles étaient affectées d'extinction secondaire. Plusieurs affinements ont alors été réalisés en utilisant les différents types d'extinction correspondants à des cas limites: le type I où l'extinction est due principalement

Tableau 1. Résultats des affinements réalisés avec différents modèles d'extinction secondaire isotrope (voir Becker & Coppens, 1974)

	Gaussien type 1	Lorentzien type 1	Type 2
$R(F)$	0,030	0,030	0,030
$R_w(F)$	0,027	0,028	0,028
$R(F^2)$	0,038	0,039	0,040
$S = [w(F_o -  F_c )^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$	1,234	1,281	1,309
Facteur d'échelle	1,975 (3)	1,978 (3)	1,997 (3)
$g(\times 10^{-4})$	0,728 (16)	0,772 (17)	3,06 (7)
Angle de la mosaïque (")	8,1	4,3	1,07
Rayons des microcristaux ( $\mu\text{m}$ )	5,1	5,5	21,7
Coefficient d'extinction le plus grand (%)	65	68	75

Tableau 2. Paramètres atomiques ( $\times 10^5$ ) et coefficients d'agitation thermique ( $\times 10^5$ ) des atomes lourds

Les déviations quadratiques sont données entre parenthèses. La deuxième ligne associée à chaque atome donne la différence entre les résultats obtenus aux rayons X et aux neutrons (Vicat *et al.*, 1975).

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

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Co(1)	0	0	0	408 (2)	262 (2)	1117 (6)	-13 (1)	198 (2)	25 (2)
	—	—	—	36 (26)	23 (15)	-25 (69)	5 (16)	-39 (33)	-44 (27)
Be(2)	40236 (17)	14255 (14)	74671 (27)	494 (15)	295 (10)	1256 (35)	-70 (9)	219 (18)	-66 (14)
	-18 (7)	-8 (6)	24 (13)	4 (7)	-6 (4)	-66 (18)	12 (4)	-31 (9)	3 (7)
F(3)	39525 (12)	23817 (8)	58318 (16)	1381 (14)	386 (7)	1867 (24)	-209 (7)	461 (15)	77 (9)
	-38 (16)	3 (11)	40 (23)	39 (18)	3 (8)	-17 (35)	-7 (9)	17 (20)	4 (13)
F(4)	55389 (10)	8639 (10)	78341 (19)	547 (9)	791 (9)	3140 (33)	140 (7)	231 (14)	-119 (14)
	36 (13)	44 (13)	115 (27)	11 (12)	5 (11)	22 (48)	-4 (9)	-34 (19)	-35 (18)
F(5)	27448 (9)	6539 (8)	62364 (14)	627 (8)	383 (6)	1807 (21)	-152 (5)	220 (10)	-106 (8)
	-29 (13)	-13 (9)	62 (21)	10 (12)	13 (7)	-18 (32)	-19 (7)	-26 (15)	43 (11)
F(6)	38020 (10)	18110 (8)	97520 (14)	1078 (12)	421 (6)	1501 (21)	-73 (6)	515 (12)	-136 (9)
	15 (15)	-15 (10)	76 (21)	20 (16)	-4 (7)	-16 (30)	2 (8)	-15 (17)	-4 (12)
O(7)	16558 (11)	11053 (9)	17300 (16)	659 (10)	444 (7)	1380 (23)	-172 (7)	199 (12)	-3 (9)
	-73 (11)	-15 (9)	6 (19)	29 (11)	24 (7)	-94 (29)	-7 (7)	-4 (15)	38 (11)
O(8)	-16594 (10)	10748 (9)	3580 (17)	546 (9)	314 (7)	2143 (27)	51 (6)	341 (12)	55 (10)
	54 (11)	-49 (8)	143 (20)	10 (11)	0 (6)	135 (30)	-9 (6)	-36 (14)	16 (11)
O(9)	-121 (11)	-6969 (8)	30234 (15)	736 (11)	346 (11)	1540 (23)	73 (6)	490 (12)	138 (9)
	57 (11)	24 (9)	-27 (17)	20 (11)	19 (6)	139 (26)	23 (6)	68 (13)	28 (10)
N(10)	12691 (14)	35611 (12)	36676 (21)	797 (15)	436 (9)	1830 (32)	-22 (9)	410 (17)	29 (13)
	6 (8)	24 (7)	-4 (13)	-40 (8)	3 (5)	-72 (22)	17 (5)	-86 (11)	23 (8)

à la distribution de la mosaïque cristalline (avec les modèles gaussien et lorentzien de distribution) et le type II où l'extinction est causée, dans ce cas, par la taille des cristallites parfaits du cristal. Les calculs n'ont été faits que pour les modèles d'extinction isotrope. Les affinements, avec ces différents modèles, ont été obtenus en laissant libres, chaque fois, tous les paramètres de positions atomiques, tous les paramètres d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène et d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds. Le Tableau 1 résume les résultats des différents affinements.

Le facteur pondéré  $R_w = \{[\sum w(F_o - k|F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}\}$  et le facteur  $S = [w(F_o - |kF_c|)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$  estimant la qualité de l'accord entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure indique que l'accord est le meilleur pour le modèle à distribution mosaïque gaussienne ( $N_o$  est le nombre d'observations et  $N_v$  le nombre de variables). L'utilisation des différents modèles conduit aux mêmes résultats quant à la position de tous les atomes et des coefficients thermiques des atomes lourds (les différences sont inférieures aux erreurs statistiques). Par contre, les coefficients thermiques isotropes des atomes d'hydrogène, identiques pour les deux modèles de type I sont différents de ceux observés pour un cristal de type II. Le modèle d'extinction gaussienne de type I a été adopté pour la suite des calculs.

Dans le Tableau 2 sont indiqués les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients thermiques des atomes lourds. Les coordonnées des atomes d'hydrogène ainsi que leurs coefficients isotropes

Tableau 3. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) et coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène

Les déviations quadratiques sont données entre parenthèses. La deuxième ligne associée à chaque atome donne la différence entre les résultats obtenus aux rayons X et aux neutrons.

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
H(11)	623 (18)	3395 (14)	2471 (28)	5,1 (3)
	126 (4)	11 (3)	281 (6)	-0,2 (1)
H(12)	1988 (17)	3174 (13)	4007 (24)	4,2 (3)
	-157 (3)	129 (2)	-58 (6)	-0,8 (1)
H(13)	936 (18)	3463 (15)	4878 (27)	5,7 (3)
	132 (4)	-89 (3)	-76 (6)	-0,1 (1)
H(14)	1658 (15)	4239 (12)	3641 (22)	4,4 (3)
	0 (4)	-67	70 (6)	-0,8 (1)
H(15)	2021 (13)	961 (11)	3086 (20)	3,3 (2)
	-116 (2)	17 (2)	-229 (4)	0,2 (1)
H(16)	2305 (13)	1254 (10)	1107 (19)	3,2 (2)
	124 (2)	-50 (2)	74 (4)	-0,3 (1)
H(17)	-2544 (14)	996 (11)	-470 (21)	3,2 (2)
	150 (2)	40 (2)	102 (4)	0,0 (1)
H(18)	-1489 (16)	1649 (13)	194 (24)	3,9 (3)
	42 (2)	-177 (2)	42 (4)	0,7 (1)
H(19)	-723 (18)	-660 (13)	3328 (26)	4,8 (3)
	216 (2)	-48 (2)	-111 (4)	1,5 (1)
H(20)	302 (13)	-1327 (10)	3324 (19)	3,3 (2)
	-12 (2)	103 (2)	-53 (4)	-0,4 (1)

d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 3. Dans ces tableaux, ainsi que dans les suivants, la deuxième ligne associée à chaque atome indique la différence entre les résultats de diffraction X et ceux de diffraction neutronique (Vicat *et al.*, 1975).\*

### Discussion des résultats

La Fig. 1, dessinée à l'aide du programme *ORTEP* Johnson, 1965) reproduit la structure cristalline de  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , vue en projection suivant la direction **b**: seuls les atomes de cote *y* inférieure à 0,5 ont été représentés avec leur environnement et leur agitation thermique; les ellipsoïdes représentent 50% de la probabilité de présence de l'atome. Pour la clarté de la figure, les coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été divisés par dix. Les flèches représentées au niveau des atomes indiquent la distance ( $\times 20$  pour les atomes de béryllium, de fluor et d'oxygène) et le sens pour aller de la position déterminée aux rayons X à celle du noyau.

Les distances et les angles interatomiques ont été calculés avec le programme *ORFFE* ( $n^\circ$  363 dans *World List of Crystallographic Computer Programs*, 1966) modifié par C. K. Johnson. Dans le Tableau 4 sont indiqués les amplitudes de vibration des atomes lourds suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde d'agitation thermique ainsi que les déplacements des atomes suivant les liaisons Co—O et Be—F.

Les résultats consignés dans les Tableaux 2 et 3 montrent des différences supérieures aux erreurs statistiques entre les paramètres de position atomique définis aux rayons X et ceux trouvés aux neutrons pour tous les atomes, à l'exception du béryllium et de l'azote. Ces écarts sont particulièrement importants pour les atomes d'hydrogène mais sont également significatifs pour les atomes d'oxygène et de fluor, comme le montrent les flèches de la Fig. 1.

Dans le Tableau 5 sont indiquées les distances entre le noyau atomique et la position déterminée aux rayons X. Le centroïde du nuage électronique entourant les noyaux d'hydrogène est déplacé en moyenne de 0,170 Å vers l'atome donneur de la liaison hydrogène. On note des déplacements de 0,007 à 0,009 (1) Å en ce qui concerne l'oxygène des molécules d'eau: les doublets libres de cet atome ne sont pas exactement centrés sur le noyau. Des résultats similaires ont été trouvés dans l'acide oxalique dihydraté  $\alpha$  protoné et  $\alpha$  deutéré (Coppens, Sabine, Delaplane & Ibers, 1969) et dans l'acide cyanurique II (Coppens & Vos, 1971). En ce qui concerne les atomes de fluor, on observe des déplacements de 0,005 à 0,009 (1) Å.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32210: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

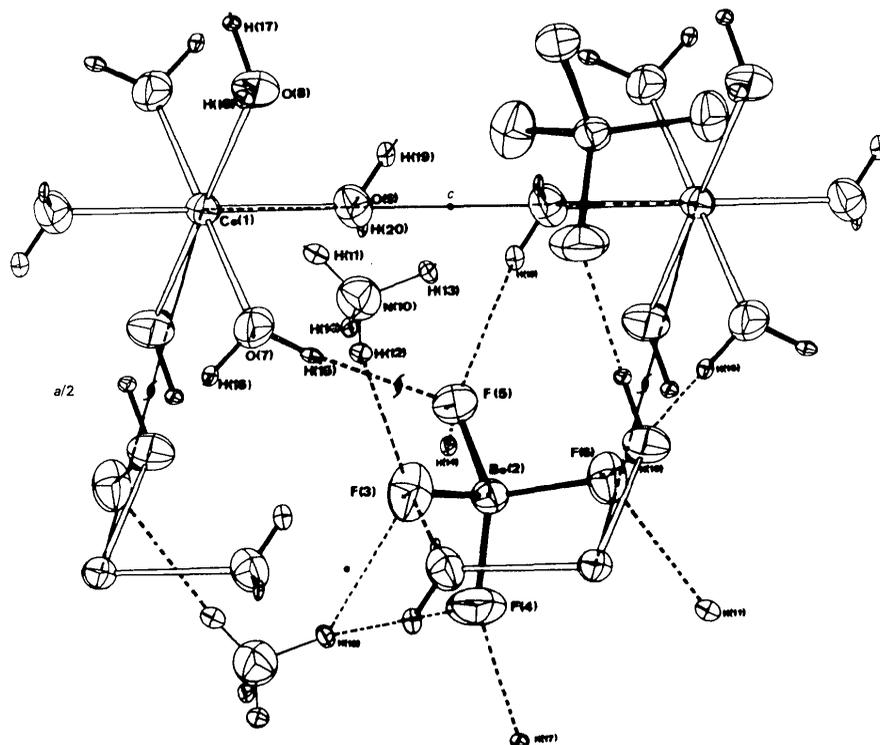


Fig. 1. Structure de  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , vue en projection suivant la direction  $b$ . Les flèches indiquent la distance ( $\times 20$  pour les atomes Be, F et O) et le sens pour aller de la position trouvée aux rayons X à celle du noyau.

Tableau 4. Vibrations thermiques des atomes lourds de  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les déplacements sont les racines carrées des déplacements quadratiques moyens. La deuxième ligne a la même signification que précédemment.

$A$	Déplacements de $A$ ( $\times 10^3$ ) suivant ses trois axes principaux (Å)			$X$	Angles des axes principaux de $A$ avec la liaison $A-X$ ( $^\circ$ )			Déplacement de $A$ et de $X$ ( $\times 10^3$ ) suivant la liaison $A-X$ (Å)	
	$u_1$	$u_2$	$u_3$		$\alpha(u_1)$	$\alpha(u_2)$	$\alpha(u_3)$	$X$	$A$
Co(1)	125 (1)	137 (1)	146 (1)						
	9 (6)	4 (4)	-4 (4)						
Be(2)	130 (3)	146 (3)	162 (2)						
	-4 (1)	-2 (1)	1 (1)						
F(3)	152 (2)	183 (1)	246 (1)	Be(2)	20 (2)	73 (2)	102 (1)	156 (3)	159 (2)
	-2 (2)	-2 (2)	2 (2)					-3 (1)	-2 (2)
F(4)	142 (2)	231 (2)	262 (2)	Be(2)	17 (1)	77 (1)	101 (1)	152 (2)	152 (2)
	1 (2)	-2 (2)	-4 (2)					1 (1)	-1 (2)
F(5)	135 (1)	181 (1)	192 (1)	Be(2)	9 (1)	82 (1)	94 (1)	131 (3)	139 (1)
	-3 (2)	-1 (2)	6 (2)					-5 (1)	-2 (2)
F(6)	149 (2)	182 (2)	211 (1)	Be(2)	9 (2)	84 (2)	97 (1)	145 (3)	150 (2)
	-1 (2)	0 (2)	0 (1)					-3 (1)	-1 (2)
O(7)	142 (2)	157 (2)	207 (1)	Co(1)	15 (2)	96 (4)	77 (1)	135 (1)	146 (2)
	4 (2)	-6 (2)	7 (1)					1 (4)	4 (2)
O(8)	141 (2)	164 (2)	193 (2)	Co(1)	19 (2)	103 (3)	76 (2)	138 (1)	146 (2)
	4 (2)	1 (2)	5 (1)					3 (5)	6 (2)
O(9)	144 (2)	155 (2)	189 (1)	Co(1)	20 (2)	72 (4)	82 (2)	136 (1)	146 (2)
	3 (2)	-1 (2)	9 (1)					6 (6)	4 (2)
N(10)	167 (3)	181 (2)	192 (2)						
	0 (2)	5 (1)	0 (1)						

Tableau 5. Distances (Å) entre la position du centroïde du nuage électronique et la position du noyau dans  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [ $d(X-N)$ ]

	$d(X-N)$		$d(X-N)$
Co(1)	—	H(11)	0,179 (14)
Be(2)	0,003 (2)	H(12)	0,214 (16)
F(3)	0,005 (2)	H(13)	0,182 (18)
F(4)	0,009 (2)	H(14)	0,094 (15)
F(5)	0,006 (2)	Moyenne	0,167
F(6)	0,005 (2)	H(15)	0,152 (11)
O(7)	0,007 (2)	H(16)	0,149 (11)
O(8)	0,009 (1)	H(17)	0,144 (12)
O(9)	0,007 (1)	H(18)	0,228 (16)
N(10)	0,003 (2)	H(19)	0,237 (18)
		H(20)	0,133 (13)
		Moyenne	0,174

#### Etude du tétraèdre $\text{BeF}_4$

Le tétraèdre a un pseudo axe ternaire passant par F(4). Les angles et les distances caractérisant le tétraèdre sont indiqués dans le Tableau 6. Ils sont apparemment identiques à ceux observés aux neutrons sauf en ce qui concerne les distances F(4)—F(*i*) et les angles F(4)—Be—F(*i*) comme le montre le Tableau 6. Le centroïde du nuage électronique entourant chaque atome de fluor est systématiquement déplacé par rapport au noyau mais la distance centroïde—noyau est plus élevée pour F(4) (0,009 Å) que pour les autres atomes de fluor (0,005 Å). Ceci doit être attribué au fait que F(4) n'est relié qu'à deux atomes d'hydrogène alors que les autres sont accepteurs de trois liaisons hydrogène (Fig. 1).

Tableau 6. Distances (Å) et angles (°) dans le tétraèdre  $\text{BeF}_4$

$\Delta$  représente la différence entre les résultats obtenus aux rayons X et aux neutrons.

		$\Delta$
Be(2)—F(3)	1,553 (2)	0,001
Be(2)—F(4)	1,528 (2)	0,000
Be(2)—F(5)	1,547 (2)	-0,002
Be(2)—F(6)	1,552 (2)	0,002
Moyenne	1,545	
F(3)—Be(2)—F(4)	108,46 (13)	-0,02
F(3)—Be(2)—F(5)	106,51 (10)	0,01
F(3)—Be(2)—F(6)	110,56 (12)	-0,02
F(4)—Be(2)—F(5)	108,99 (12)	0,44
F(4)—Be(2)—F(6)	111,50 (10)	0,36
F(3)—Be(2)—F(6)	110,67 (12)	0,02
Moyenne	109,45	
F(3)—F(4)	2,500 (1)	0,001
F(3)—F(5)	2,484 (1)	-0,001
F(3)—F(6)	2,552 (1)	0,001
F(4)—F(5)	2,504 (1)	0,006
F(4)—F(6)	2,546 (2)	-0,004
F(5)—F(6)	2,549 (1)	-0,001
Moyenne	2,5525	

En ce qui concerne l'agitation thermique, les deux expériences de diffraction conduisent à des résultats assez semblables (Tableaux 2 et 4). En particulier, le mouvement thermique du béryllium est relativement isotrope alors que celui des fluors est fortement anisotrope. Les amplitudes de vibration du béryllium et du fluor sont trouvées les mêmes, dans la direction de la liaison Be—F.

#### Etude du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

La position des atomes d'oxygène trouvée aux rayons X est différente de celle trouvée aux neutrons (Tableaux 2 et 5). Les distances et les angles caractéristiques du complexe diffèrent également dans les deux expériences (Tableau 7). Les distances Co(1)—O(*i*) sont trouvées systématiquement plus courtes aux rayons X, avec un écart de l'ordre de 0,005 Å, significatif en comparaison des erreurs statistiques, identiques dans les deux expériences (0,001 Å). Nous avons indiqué antérieurement (Vicat *et al.*, 1975) que les molécules d'eau sont de la classe 2, type *J* dans la classification de Hamilton & Ibers (1968): un des doublets libres de chaque molécule d'eau est dirigé vers le cation bivalent  $\text{Co}^{2+}$ , alors que l'autre n'est dirigé vers aucun autre atome voisin de la structure. La position des doublets explique le déplacement, de l'ordre de 0,005 Å, du centroïde du nuage électronique de l'oxygène dans la direction Co—O (déplacement qui reste inférieur à l'écart total de 0,007 à 0,009 Å entre le noyau et le centroïde).

Les Tableaux 2 et 4 montrent aussi que l'agitation thermique trouvée aux rayons X n'est pas identique à celle déterminée aux neutrons. Les différences observées sont bien plus grandes pour les atomes d'oxygène que pour les atomes de fluor. Les vibrations des atomes d'oxygène dans la direction Co—O sont systématiquement plus grandes aux rayons X (Tableau 4). Le fait que les atomes d'oxygène présentent une répartition de charge électronique non centrée sur le noyau, introduit

Tableau 7. Distances (Å) et angles (°) dans l'octaèdre de coordination de l'atome de cobalt

$\Delta$  représente la différence entre les résultats obtenus aux rayons X et aux neutrons.

		$\Delta$
Co(1)—O(7)	2,111 (1)	-0,006
Co(1)—O(8)	2,104 (1)	-0,005
Co(1)—O(9)	2,053 (1)	-0,005
O(7)—Co(1)—O(8)	88,51 (4)	-0,16
O(7)—Co(1)—O(9)	91,10 (4)	-0,15
O(8)—Co(1)—O(9)	89,09 (4)	-0,13
O(7)—O(8)	2,941 (1)	O(7)—O(9) 2,917 (2)
O(7)—O(8)	3,019 (1)	O(8)—O(9) 2,915 (1)
O(7)—O(9)	2,973 (2)	O(8)—O(9) 2,965 (2)

un excès d'agitation thermique dans la direction des deux paires libres donc en particulier dans la direction Co—O. Ceci est en accord avec les résultats trouvés sur le *s*-triazine (Coppens, 1967) et l'acide oxalique  $\alpha$  deutéré (Coppens *et al.*, 1969): un excès d'agitation est trouvé aux rayons X, dans la direction de la paire libre de l'azote du premier composé, dans la direction moyenne entre la liaison C—O et le doublet pour l'oxygène hydroxyde du deuxième.

#### Etude des molécules d'eau, de l'ion ammonium et des liaisons hydrogène

Les molécules d'eau ainsi que les ions ammonium sont reliés aux tétraédres  $\text{BeF}_4$  par l'intermédiaire des liaisons hydrogène O—H...F et N—H...F. Le Tableau 8 donne les distances et les angles décrivant les molécules d'eau, l'ion ammonium et les liaisons hydrogène.

Bien que les atomes d'hydrogène diffusent très faiblement, ils ont pu être localisés avec une assez

Tableau 8. Description des molécules d'eau, de l'ion ammonium et des liaisons hydrogène

	H—X—H (°)	H—H (Å)
H(15)—O(7)—H(16)	112 (1)	1,365 (18)
H(17)—O(8)—H(18)	104 (1)	1,250 (20)
H(19)—O(9)—H(20)	106 (2)	1,266 (21)
H(11)—N(10)—H(12)	114 (2)	1,368 (20)
H(11)—N(10)—H(13)	112 (2)	1,423 (23)
H(11)—N(10)—H(14)	114 (2)	1,468 (21)
H(12)—N(10)—H(13)	99 (2)	1,290 (25)
H(12)—N(10)—H(14)	105 (1)	1,374 (22)
H(13)—N(10)—H(14)	112 (1)	1,505 (24)
	F...X...F	
F(5)...O(7)...F(6)	114,33 (4)	
F(4)...O(8)...F(6)	100,66 (5)	
F(5)...O(9)...F(3)	105,69 (5)	

bonne précision. Alors que les distances O...F et N...F sont identiques à celles trouvées par diffraction neutronique, les distances O—H et N—H sont observées plus courtes aux rayons X, conformément à de nombreux autres résultats expérimentaux. Les moyennes trouvées aux neutrons et aux rayons X sont respectivement 0,962 et 0,802 Å pour les distances O—H et 1,007 et 0,862 Å pour les distances N—H.

On remarque que, en moyenne, les hydrogènes de l'eau sont plus rapprochés de l'atome d'oxygène que les hydrogènes de l'ion  $\text{NH}_4^+$  ne sont de l'atome d'azote, bien que les liaisons O—H...F soient caractérisées par des distances H...F plus courtes que dans N—H...F (donc plus fortes).

En accord avec l'étude de l'acide cyanurique (Coppens & Vos, 1971), la distance moyenne O—H (0,802 Å) plus petite que la distance moyenne N—H (0,862 Å) rend compte du fait que les liaisons hydrogène issues de l'oxygène sont plus fortes que celles issues de l'azote. Les distances O...F sont elles aussi plus courtes que les distances N...F et les angles O—H—F sont voisins de 180° alors qu'ils s'écartent davantage de cette valeur pour l'angle N—H—F.

On remarque aussi qu'aux distances X—H les plus longues [O(8)—H(17), O(9)—H(20), N(10)—H(14)] correspondent les distances X...F les plus courtes (Tableau 8). Ceci est en accord avec la courbe de Nakamoto, Margoshes & Rundle (1955) représentant pour les liaisons O—H...O, les distances O—H en fonction des distances O...O, déterminées par résonance magnétique nucléaire.

#### Vibrations anharmoniques des atomes F(3) et F(4)

Avant d'étudier la répartition non sphérique de la densité électronique des atomes, il était intéressant d'examiner au préalable des sections de Fourier utilisant les

Tableau 8 (suite)

Liaisons hydrogène	X—H (Å)	H...F (Å)	X...F (Å)	X—H...F (°)
X—H...F				
O(7)—H(15)...F(5)	0,823 (12)	1,894 (12)	2,715 (1)	176 (1)
O(7)—H(16)...F(6)	0,822 (13)	1,942 (13)	2,758 (2)	172 (1)
O(8)—H(17)...F(4)	0,836 (11)	1,789 (12)	2,624 (1)	178 (1)
O(8)—H(18)...F(6)	0,750 (16)	1,979 (16)	2,728 (2)	176 (2)
O(9)—H(19)...F(5)	0,736 (18)	1,968 (18)	2,700 (2)	173 (3)
O(9)—H(20)...F(3)	0,844 (12)	1,778 (12)	2,620 (2)	176 (1)
Moyenne	0,802			
N(10)—H(11)...F(6)	0,829 (15)	2,018 (14)	2,836 (1)	169 (2)
N(10)—H(12)...F(3)	0,802 (16)	2,094 (14)	2,869 (2)	163 (1)
N(10)—H(13)...F(3)		2,338 (18)	3,070 (2)	139 (1)
N(10)—H(13)...F(4)	0,892 (19)			
N(10)—H(14)...F(5)	0,924 (15)	2,127 (18)	2,917 (2)	147 (2)
Moyenne	0,862	1,854 (15)	2,772 (2)	173 (1)

différences des facteurs de structure observés et calculés.

Pour éviter les erreurs systématiques dues à une correction incomplète des effets d'extinction secondaire, nous avons éliminé les réflexions dont le coefficient d'extinction était compris entre 0,65 et 0,99. Nous avons ainsi retenu 1878 réflexions.

Avec ce nouvel ensemble de raies, nous avons réalisé un affinement du seul facteur d'échelle, qui est passé de 1,975 à 1,967, le facteur  $R$  tombant à 2,6%. Avec ces réflexions, l'erreur statistique moyenne  $\sigma(\rho)$  sur la densité électronique est de  $0,04 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  [ $\sigma^2(\rho) = 2V^{-2} \times \sum_H \sigma^2(F)$ ,  $V$  étant le volume de la maille].

Les sections de Fourier utilisant les différences entre les facteurs de structure observés et calculés présentent des pics qui ne sont pas distribués aléatoirement. Sur un bruit de fond de  $\pm 0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  (avec des oscillations extrêmes de  $\pm 0,10 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ), apparaissent nettement des pics positifs et négatifs autour des atomes F(3) et F(4), comme le montrent les Figs. 2 et 3, représentant des sections perpendiculaires à l'axe  $b$  de la maille, réalisées au-dessus et au-dessous de la position de ces atomes.

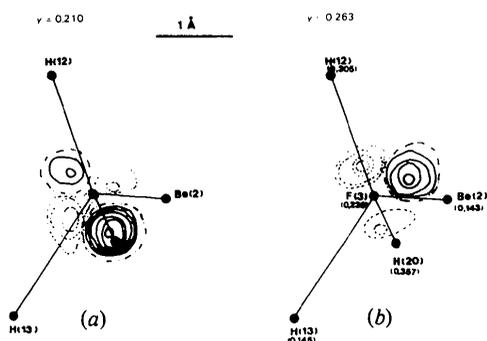


Fig. 2. Pics résiduels autour de F(3) en fin d'affinement (contours à intervalles de  $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ).

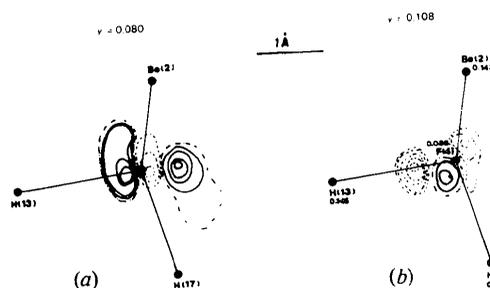


Fig. 3. Pics résiduels autour de F(4) en fin d'affinement (contours à intervalles de  $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ).

Les nombres associés à chaque atome sont leurs cotes respectives ( $y$ ).

Les pics positifs sont indiqués en traits continus, les zones négatives en tirets et la ligne zéro en tirets et points. Les lignes d'égales densités sont séparées de  $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

Autour de l'atome F(3), deux pics fortement positifs ( $0,30 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ; Fig. 2a; et  $0,25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ; Fig. 2b) sont situés dans une direction opposée aux liaisons H(12)—F(3) et H(13)—F(3) à une distance de  $0,6 \text{ Å}$  de F(3) et  $1,5 \text{ Å}$  de Be(2). Un pic moins intense apparaît dans une direction moyenne opposée aux liaisons Be(2)—F(3) et H(20)—F(3) (Fig. 2a). Deux zones négatives fortes ( $-0,20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) se trouvent entre H(13) et F(3) (Fig. 2a) et entre H(12) et F(3) (Fig. 2b).

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'atome F(4) a un environnement différent de celui des trois autres atomes de fluor: il n'a que trois proches voisins au lieu de quatre. Les sections de Fourier relatives à F(4) montrent deux pics positifs intenses ( $0,20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ): un situé dans la direction opposée à H(13)—F(4) (Fig. 3a) à  $0,4 \text{ Å}$  de F(4), l'autre se trouvant plus près entre H(13) et F(4) (Fig. 3a) et se prolongeant dans une direction perpendiculaire au plan défini par Be(2), H(13) et H(17) (Fig. 3b). Une région négative apparaît au niveau de la position de F(4) (Fig. 3a) et deux autres se trouvent, l'une sur la liaison H(13)—F(4), l'autre sur la direction moyenne entre Be—F(4) et H(17)—F(4) (Fig. 3b).

Ces pics résiduels autour de F(3) et F(4) peuvent être attribués soit à la présence de charges électroniques non centrées sur le noyau, qui n'ont pu être prises en compte au cours de l'affinement, soit au fait que l'agitation thermique de ces deux atomes est fortement anharmonique: les charges résiduelles observées en dehors de la position d'équilibre des atomes rendraient compte de l'écart par rapport au modèle atomique d'oscillateur harmonique.

La première hypothèse semble la moins plausible car des charges résiduelles dues à la liaison chimique devraient apparaître entre les atomes liés. Or pour les deux atomes les charges électroniques (régions positives) apparaissent dans les directions opposées aux liaisons Be—F et  $\text{H} \cdots \text{F}$ . De plus, autour de F(5) et F(6), n'apparaissent pas de charges résiduelles. Le Tableau 4 montre que F(3) et F(4) ont l'agitation thermique la plus importante: pour ces deux atomes, les axes les plus grands des ellipsoïdes d'agitation thermique, perpendiculaires à la liaison Be—F, sont respectivement de  $0,246$  (1) et  $0,262$  (2)  $\text{Å}$  alors qu'ils sont de l'ordre de  $0,200 \text{ Å}$  pour les deux autres atomes de fluor. La présence de pics résiduels autour de F(3) et F(4) peut donc bien être liée aux plus grandes vibrations de ces atomes. Des cartes de densité différence réalisées à partir de 1530 intensités mesurées aux neutrons (Vicat *et al.*, 1975) (après élimination des réflexions affectées par l'extinction), quoique moins précises qu'aux rayons

X, présentent encore les pics les plus intenses autour de F(3) et F(4) aux mêmes endroits et avec les mêmes signes que ceux observés aux rayons X. Or avec les neutrons, les noyaux ( $10^{-13}$  cm de rayon) agissent cette fois comme des points diffusants vis-à-vis de la longueur d'onde des neutrons ( $10^{-8}$  cm). Dans ce cas, il est difficile de concevoir une partie du noyau distribuée en dehors de sa position d'équilibre.

Le modèle harmonique tient compte correctement de l'agitation dans le cas où l'atome se trouve sur un centre de symétrie. Un atome non situé sur un centre de symétrie et ayant un environnement non symétrique peut avoir une agitation qui s'écarte fortement du modèle harmonique. Cooper, Rouse & Willis (1968) et Willis (1969) ont montré (par diffraction neutronique) que les atomes de fluor dans  $\text{BaF}_2$ , sur un site tétraédrique de baryum (sans centre d'inversion), ont une agitation thermique très anharmonique, d'autant plus importante que la température est plus élevée. Le choix d'un terme supplémentaire d'ordre trois, antisymétrique, pour le potentiel dans lequel se trouvent les atomes de fluor, a suffi pour interpréter correctement les mesures de diffraction neutronique de  $\text{BaF}_2$ : il indique que l'atome F a une agitation plus importante dans la direction opposée à la liaison F—Ba que dans la direction de la liaison.

Dans  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aucun atome n'est situé sur un centre de symétrie, excepté l'atome de cobalt. Tous ont apparemment une vibration harmonique, sauf probablement F(3) et F(4). Dans le tétraèdre  $\text{BeF}_4$ , ces deux atomes se différencient effectivement des deux autres F(5) et F(6): ils sont accepteurs chacun d'une très forte liaison hydrogène [ $\text{H}(20) \cdots \text{F}(3)$  1,651 (2) et  $\text{H}(17) \cdots \text{F}(4)$  1,646 (2) Å (valeurs données par la diffraction neutronique)] alors que toutes les autres distances  $\text{H} \cdots \text{F}$  sont supérieures à 1,750 Å.

Les effets d'anharmonicité, qui dépendent beaucoup de la direction du vecteur de diffusion, sont facilement décelés dans une structure cubique du type  $\text{CaF}_2$  (tous les atomes étant en position spéciale) en comparant les facteurs de structure observés de raies situées au même angle de Bragg (mais non équivalentes par le groupe spatial): ils seront identiques si l'agitation est harmonique sinon ils seront différents. Mais cette méthode n'est guère utilisable pour un composé à plus faible symétrie (orthorhombique, monoclinique, triclinique). Par contre, les sections de Fourier utilisant les différences entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure peuvent montrer les écarts à une agitation harmonique.

Les Figs. 2 et 3 montrent donc qu'une agitation thermique mal calculée laisse subsister des pics résiduels autour de certains atomes, pics qui pourraient être interprétés comme étant dus à des charges électroniques non centrées sur l'atome. Ils seraient alors une source d'erreurs pour toute étude ultérieure des liaisons chimiques, utilisant les résultats de diffraction X et

neutronique, en vue d'étudier l'écart à la distribution sphérique de la répartition électronique atomique.

### Etude combinée rayons X—neutrons: densité de charge électronique non sphérique

L'utilisation simultanée des résultats de diffraction des rayons X et des neutrons a permis à de nombreux auteurs d'apporter des informations en ce qui concerne les liaisons chimiques dans des composés à l'état solide. Au début, ces études ont porté sur de petites molécules, contenant seulement des atomes légers (C, N, O), comme le *s*-triazine (Coppens, 1967), l'acide oxalique hydraté (Coppens *et al.*, 1969), l'hexaméthylènetétramine (Duckworth, Willis & Pawley, 1970), l'acide cyanurique (Coppens & Vos, 1971) et le décaborane (Brill, Dietrich & Dierks, 1971), *etc.* Dans ces composés, les électrons de valence des atomes participant aux liaisons chimiques sont une partie importante du total des électrons diffusants.

Plus récemment, des études ont été faites sur des composés contenant des métaux de transition sous forme de complexes: citons l'étude du tricarbonyl de benzène et de chrome [ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ] par Rees & Coppens (1973).

L'étude de  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par rayons X et neutrons est intéressante en ce sens qu'elle permet d'étudier les liaisons chimiques à l'état solide, à la fois dans le complexe [ $\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6$ ] $^{2+}$ , dans le tétraèdre  $\text{BeF}_4$  et dans les liaisons  $\text{O—H} \cdots \text{F}$  et  $\text{N—H} \cdots \text{F}$ . Les molécules d'eau ayant déjà fait l'objet d'études dans plusieurs composés, la comparaison de nos résultats pour ces molécules avec ceux déjà trouvés, permettra d'apprécier la validité des cartes de densité électronique obtenues pour les autres liaisons chimiques du cristal.

Pour cette étude, nous avons utilisé les 1878 réflexions peu affectées d'extinction et les paramètres de

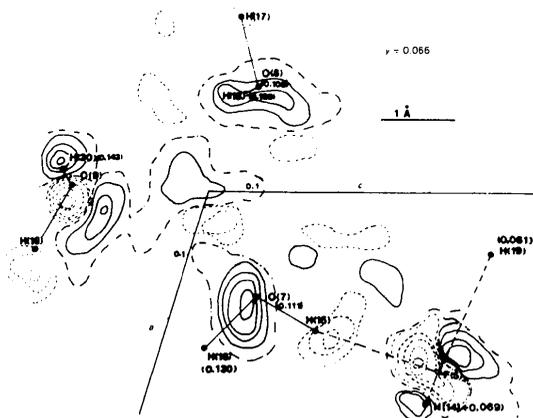


Fig. 4. Section de la densité électronique différence  $\rho_{X-N}$  autour des molécules d'eau et de F(5) (contours à intervalles de 0,05 e Å $^{-3}$ ).

position et d'agitation thermique obtenus par diffraction neutronique. Le facteur d'échelle seul a été affiné: il est passé de la valeur 1,967 à 1,951 (2) tandis que le facteur  $R$  est passé de 2,6 à 4,5%.

Les sections de Fourier utilisant les différences entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure, ont été faites, perpendiculairement à l'axe  $b$ , au voisinage des différents atomes du composé: elles ne correspondent pas toujours aux valeurs maximales des pics obtenus (Figs. 4, 5, 6, 7 et 8). Là encore, les zones

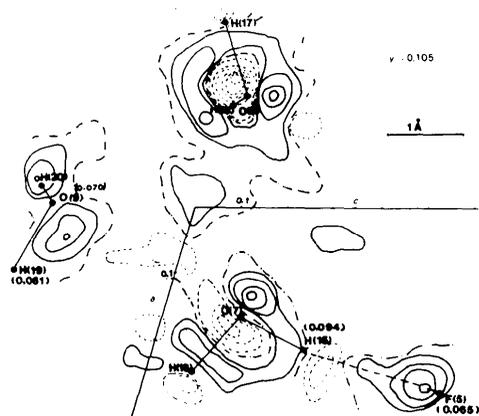


Fig. 5. Section de la densité électronique différence  $\rho_{X-N}$  autour des molécules d'eau et de F(5) (contours à intervalles de 0,05 e Å<sup>-3</sup>).

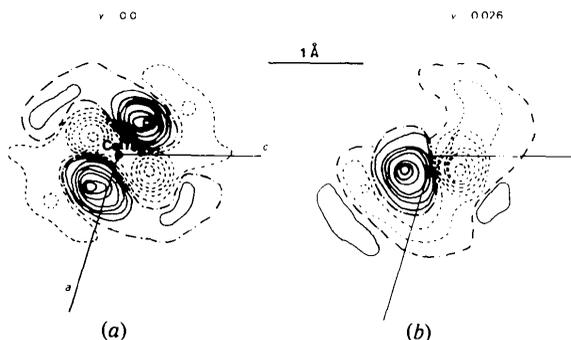


Fig. 6. Sections de la densité électronique différence  $\rho_{X-N}$  autour de l'atome de cobalt (contours à intervalles de 0,15 e Å<sup>-3</sup>).

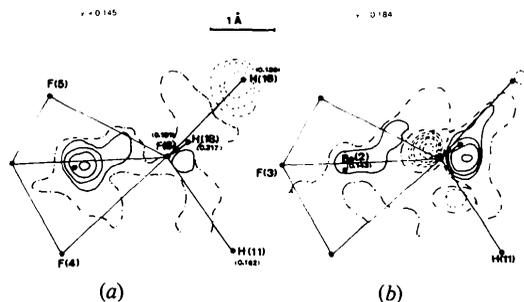


Fig. 7. Sections de la densité électronique différence  $\rho_{X-N}$  autour de Be(2) et F(6) (contours à intervalles de 0,05 e Å<sup>-3</sup>).

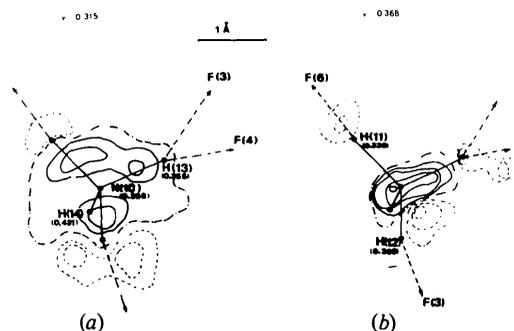


Fig. 8. Sections de la densité électronique différence  $\rho_{X-N}$  dans l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  (contours à intervalles de 0,05 e Å<sup>-3</sup>).

négatives sont en pointillés, les régions positives en traits pleins et la ligne zéro en points-tirets, les lignes d'égales densités étant séparées de 0,05 e Å<sup>-3</sup>, excepté, sur la Fig. 6 où elles le sont de 0,15 e Å<sup>-3</sup>.

#### Densité de charge dans le complexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Les Figs. 4 et 5 représentent la densité différentielle  $\rho_{X-N}$  autour des molécules d'eau, et la Fig. 6 autour de l'atome de cobalt.

Des maxima et minima bien définis sont observés autour des atomes O(7), O(8) et O(9) des molécules d'eau. Les trois atomes indépendants d'oxygène présentent tous un pic négatif intense ( $-0,30$  à  $-0,40$  e Å<sup>-3</sup>) au niveau de la position du noyau [Fig. 4 pour O(9) et Fig. 5 pour O(7) et O(8)]. Chaque atome d'oxygène présente aussi deux pics positifs forts de part et d'autre de la position du noyau. Ils correspondent aux deux doublets libres de la molécule d'eau dont l'un, très étalé, est dirigé comme prévu vers l'atome de cobalt (orbitale  $\sigma$ ), l'autre étant plus concentré. Ces deux régions positives forment bien un tétraèdre avec les atomes d'hydrogène. La séparation des deux doublets de chaque molécule d'eau est particulièrement nette ici.

Deux pics intenses apparaissent dans le plan  $ac$  de part et d'autre de l'atome de cobalt (Fig. 6a) avec un maximum de densité de 1 e Å<sup>-3</sup>. La Fig. 6(b) montre qu'il y a deux autres pics: l'un au-dessus du plan  $y = 0$ , l'autre se déduisant du premier par symétrie par rapport à l'origine (000): la séparation avec les deux premières zones positives n'est pas très nette. Ces quatre zones de densité électronique sont situées en dehors des six liaisons métal-ligands. L'apparition de ces différentes charges positives provient principalement du fait que les paramètres d'agitation thermique du cobalt n'ont pas été trouvés identiques dans les deux expériences de diffraction (neutrons et rayons X). C'est ce que Rees & Coppens (1973) ont également trouvé pour le chrome, lors de l'étude de  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

Ces valeurs différentes des coefficients thermiques peuvent s'expliquer par le fait que ceux obtenus aux rayons X tiennent compte d'une répartition non sphérique des électrons 3d du cobalt et du chrome.

Tableau 9. *Densité électronique différentielle de quelques complexes de métaux de transition*

Composé	Etat	Configuration électronique	Nombre de doublets	Densité observée	Références
Cr <sup>0</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>	?	?	?	Deux pics positifs intenses (1 e Å <sup>-3</sup> ) à 0,5 Å de Cr	Rees & Coppens (1973)
Co <sup>III</sup> [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Co(CN) <sub>6</sub> ]	d <sup>6</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	3	Huit pics positifs intenses à 0,45 Å de Co	Iwata & Saito (1973)
Ni <sup>2+</sup> Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	d <sup>8</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	3	Huit pics positifs (1 e Å <sup>-3</sup> ) à 0,45 Å de Ni	Marumo <i>et al.</i> (1974)
Ti <sup>4+</sup> TiO <sub>2</sub>	d <sup>0</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>0</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	0	Pas de pic	Shintani, Sato & Saito (1975)
Co <sup>III</sup> } Cr <sup>III</sup> } [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Cr(CN) <sub>6</sub> ]	d <sup>6</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>6</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>0</sup>	3	Huit pics positifs (0,7 à 1,0 e Å <sup>-3</sup> ) distants de 0,44 à 0,53 Å de Co	Iwata (1977)
			0		
Co <sup>II</sup> [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (BeF <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	d <sup>7</sup>	(t <sub>2g</sub> ) <sup>5</sup> (e <sub>g</sub> ) <sup>2</sup>	2	Deux ou quatre pics (1 e Å <sup>-3</sup> ) distants de 0,45 Å de Co	Ce travail

La distance des pics résiduels au cobalt est de l'ordre de 0,5 Å et elle correspond à ce qui est attendu pour des électrons 3d. Clémenti (1965) a calculé que le maximum de densité pour six électrons dans les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  est à 0,35 Å du noyau pour un atome de cobalt libre, mais cette distance croît généralement lorsque l'atome est situé dans un champ cristallin octaédrique.

Comme l'indique le Tableau 9, des résultats comparables ont été trouvés pour d'autres composés contenant des métaux de transition. Autour de ces derniers, à l'exception du titane, on observe, à une distance de 0,4 à 0,5 Å du noyau, des pics dont les maxima sont de l'ordre de 1 e Å<sup>-3</sup>. Ceux dont les orbitales  $t_{2g}$  sont pleines (Co<sup>III</sup> et Ni<sup>2+</sup>) présentent huit régions de densité résiduelle, situées aux sommets d'un cube centré sur le métal de transition.

Les résultats contenus dans le Tableau 9 sont difficilement interprétables bien qu'ils contiennent probablement des informations sur la nature des liaisons ligands-métal de transition. En ce qui concerne Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BeF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O les résultats sont peu précis car le fait que le cobalt se trouve en position spéciale introduit une erreur statistique dans les cartes de densité autour de cet atome (Cruickshank & Rollett, 1953). De plus, les paramètres thermiques du cobalt, déterminés à l'aide des neutrons, sont connus avec une moins bonne précision que ceux des autres atomes du composé, du fait de la faible longueur de Fermi du cobalt.

Dans [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Co(CN)<sub>6</sub>], Iwata & Saito (1973) ont intégré les charges électroniques contenues dans les sphères de rayon 1,22 Å (rayon de covalence), centrées sur les deux atomes indépendants de cobalt. Les valeurs calculées [26,3 (3) et 26,8 (3) électrons] indiquent que les deux atomes Co<sup>III</sup> ont une charge totale d'atome neutre, dans les deux complexes. Pour Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BeF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O la charge totale de l'atome de Co doit probablement correspondre aussi à celle de l'atome neutre; la charge positive du complexe serait répartie sur les autres atomes du complexe et en par-

ticulier sur les atomes d'hydrogène des six molécules d'eau. Les Figs. 4 et 5 montrent effectivement qu'il y a un important défaut de charge au niveau des noyaux d'hydrogène bien qu'une densité résiduelle apparaisse sur les liaisons O-H.

#### *Densité électronique dans le tétraèdre BeF<sub>4</sub> et dans les liaisons hydrogène*

Nous n'étudierons pas la densité électronique autour de F(3) et F(4) dont les vibrations sont probablement anharmoniques. Les Fig. 4 et 5 représentent deux sections de Fourier différence au niveau de F(5) et la Fig. 7 deux sections au niveau de F(6). Ces deux atomes sont chacun donneurs de trois liaisons hydrogène avec deux molécules d'eau et un ion ammonium. Au niveau de leur noyau, ils présentent une densité résiduelle négative (Figs. 5 et 7). F(5) est entouré de trois zones positives qui se trouvent respectivement sur les trois liaisons hydrogène F...H (Figs. 4 et 5). F(6) a un pic positif seulement dans la direction moyenne des trois liaisons hydrogène. Aucun maximum significatif ne se trouve sur les liaisons Be-F. Dans le complexe (BeF<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, deux atomes de fluor mettent chacun en commun un électron avec l'atome de béryllium pour donner deux liaisons covalentes. Les deux autres atomes de fluor, qui ont capté chacun un électron supplémentaire extérieur pour assurer le remplissage de leur couche externe, donnent deux doublets électroniques au béryllium pour remplir son orbital 2p. En fait, il n'est pas possible de différencier les deux catégories de liaison qui paraissent globalement équivalentes. C'est ce que montrent les cartes de densité autour du béryllium. Le fait qu'aucun pic n'apparaisse sur les liaisons Be-F indique que ces liaisons ont un très faible caractère covalent, ce que laisse prévoir la différence d'électronégativité entre fluor et béryllium. On observe cependant un léger excès d'électrons au niveau du béryllium (Fig. 7).

Les résultats obtenus pour le tétraèdre BeF<sub>4</sub> sont différents de ceux trouvés aux rayons X pour le tétraèdre SiO<sub>4</sub> (Marumo, Isobe, Saito, Yagi & Akimoto, 1974).

Dans ce dernier aucune densité résiduelle n'apparaît au niveau du silicium alors que des pics de  $0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  ont été observés à  $0,6 \text{ Å}$  du silicium sur la liaison Si—O. Ceci souligne le caractère plus covalent de ces liaisons. Des études de densité, sur d'autres composés tétraédriques, doivent être entreprises pour pouvoir comparer les différentes liaisons chimiques.

Jusqu'à présent, on admettait que dans une liaison hydrogène  $X\text{—H} \cdots Y$ , il y a déplacement d'un doublet électronique de  $Y$  (jouant le rôle de donneur) vers l'hydrogène jouant le rôle d'accepteur. De plus, le barycentre du nuage électronique se déplacerait de l'atome H vers l'atome  $X$  ce qui libérerait partiellement l'orbitale  $1s$  de l'atome d'hydrogène pour recevoir les électrons de l'atome  $Y$ . Les trois pics positifs autour de  $F(5)$  (de  $0,20$  à  $0,30 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) correspondraient à ces trois doublets libres dirigés vers  $H(19)$ ,  $H(15)$  et  $H(14)$ . Dans les liaisons  $\text{O—H} \cdots \text{F}$  et  $\text{N—H} \cdots \text{F}$  les doublets du fluor seraient donc délocalisés à une distance de  $0,3$  à  $0,4 \text{ Å}$  du noyau, dans la direction des hydrogènes. Pour l'atome  $F(6)$ , la délocalisation des électrons dans les directions  $H(11)$ ,  $H(16)$  et  $H(18)$  est moins individualisée, mais la charge résiduelle se situe aussi à  $0,4 \text{ Å}$  du noyau.

La Fig. 8(a) et (b) montre la densité résiduelle dans le tétraèdre de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ . Des régions négatives apparaissent au niveau des noyaux d'hydrogène alors que des charges résiduelles se trouvent situées au milieu des liaisons N—H. L'azote présente une charge électronique au niveau du noyau (Fig. 8b) et ceci illustre le fait que l'accepteur dans une liaison hydrogène a tendance à augmenter sa charge électronique.

Tous ces résultats doivent être vérifiés à basse température car le phénomène d'agitation thermique introduit une imprécision importante sur le profil des pics de densité électronique différentielle. De plus, une étude à basse température devrait faire disparaître les pics autour de  $F(3)$  et  $F(4)$  s'ils sont dus à des vibrations anharmoniques. Par contre, s'ils signifient une présence réelle de charge électronique, non centrée sur le noyau, ils apparaîtront plus intenses.

Les auteurs remercient M E. F. Bertaut, Directeur du Laboratoire des Rayons X, pour l'intérêt qu'il porte à leurs travaux, ainsi que la Direction de l'Institut Laue-

Langevin pour la mise à leur disposition du diffractomètre à quatre cercles.

### Références

- BECKER, P. J. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
 BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–153.  
 BRILL, H., DIETRICH, H. & DIERKS, H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2003–2018.  
 BROWN, G. M. & CHIDAMBARAM, R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 676–687.  
 CLÉMENTI, E. (1965). *IBM J. Res. Dev.* **9**, Suppl.  
 COOPER, M. J., ROUSE, K. D. & WILLIS, B. T. M. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 484–493.  
 COPPENS, P. (1967). *Science*, **158**, 1577.  
 COPPENS, P., SABINE, T., DELAPLANE, R. G. & IBERS, J. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2451–2458.  
 COPPENS, P. & VOS A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 146–158.  
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. & ROLLETT, J. S. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 705–707.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.  
 DUCKWORTH, J. A. K., WILLIS, B. T. M. & PAWLEY, G. S. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 263–271.  
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 206. New York: Benjamin.  
 IWATA, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 59–69.  
 IWATA, M. & SAITO, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 822–832.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.  
 MARUMO, F., ISOBE, M., SAITO, Y., YAGI, T. & AKIMOTO, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1904–1906.  
 MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 659–662.  
 NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. & RUNDLE, R. E. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 6480.  
 REES, B. & COPPENS, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2516–2528.  
 SHINTANI, H., SATO, S. & SAITO, Y. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1981–1982.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 VICAT, J., TRANQUI, D., FILHOL, A., ROUDAUT, E., THOMAS, M. & ALÉONARD, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1895–1903.  
 WILLIS, B. T. M. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 277–300.  
*World List of Crystallographic Computer Programs* (1966). 2e éd. Utrecht: Oosthoek.