

## Les Hexacyanoferrates Zéolithiques: Structure Cristalline de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$

PAR PIERRE GRAVEREAU, EMMANUEL GARNIER ET ANTOINE HARDY

Laboratoire de Cristalchimie Minérale, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers  
CEDEX, France

(Reçu le 8 février 1979, accepté le 10 juillet 1979)

### Abstract

The ferrocyanide  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  crystallizes with small deviations from rhombic symmetry, which can be explained by delocalization and partial ordering of K ions and zeolitic water molecules. The idealized disordered structure of  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$  was determined from single-crystal diffractometer data in the space group  $R\bar{3}c$ , with the lattice parameters  $a = 12.960(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 57.83(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ . The structure was solved by the heavy-atom method and refined by a simplex method. The final  $R$  value for the 132 observed reflexions was 0.064.  $FeC_6$  octahedra and  $ZnN_4$  tetrahedra are held together by the  $CN^-$  ions to constitute a three-dimensional frame with large cavities. Although K ions and water molecules are not well located this new structure allows an understanding of the zeolitic character and the ion-exchange behavior of this ferrocyanide.

### Introduction

Dans le cadre d'une étude des propriétés d'adsorption des hexacyanoferrates simples et doubles nous avons été amenés à nous intéresser au ferrocyanure de zinc et de potassium  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ . Ce composé était connu pour ses propriétés d'échangeur d'ions (Kawamura, Kurotaki & Izawa, 1969; Vlasselaer, D'Olieslager & D'Hont, 1976) avec en particulier la possibilité d'un échange rapide et total des ions potassium. Le tracé des isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau nous a permis de préciser son caractère zéolithique (Renaud, GraverEAU, Garnier & Cartraud, 1979). Un des buts recherchés est la détermination des interactions entre l'eau et le squelette zéolithique, aussi est-il nécessaire de connaître la structure cristalline de ce ferrocyanure.

Jusqu'à ces dernières années la cristalchimie des hexacyanométallates était relativement mal connue. En effet un mélange de sels métalliques et d'hexacyanométallates d'alcalins conduit en général à des composés très insolubles, ce qui rend délicate la préparation de monocristaux. Parmi les études récentes sur mono-

cristaux la plupart concernent des composés de type cubique ou pseudo-cubique. Dans ce cas elles peuvent être réparties en deux catégories: d'une part celles qui ont permis de confirmer et de préciser le modèle cubique classique proposé par Keggin & Miles (1936) – citons à titre d'exemple le cas de  $Cs_2Mg[Fe(CN)_6]$  (Swanson, Hamburg & Ryan, 1974); d'autre part la mise en évidence d'un nouveau type cubique dérivé du précédent (Ludi, Güdel & Rüegg, 1970; Beall, Milligan, Korp & Bernal, 1977). C'est en fait à ce nouveau type structural que doit être rattaché le 'bleu de Prusse'  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$  (Buser, Schwarzenbach, Petter & Ludi, 1977).

A côté de ces types cubiques on peut signaler le type monoclinique de  $Mn_2[Ru(CN)_6] \cdot 8H_2O$  (Rüegg, Ludi & Rieder, 1971) et le type hexagonal de  $La[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  (Bailey, Williams & Milligan, 1973). L'étude sur poudre de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  (Renaud, GraverEAU, Garnier & Cartraud, 1979) ne permet pas de rattacher ce composé à un des modèles rencontrés jusqu'à présent. Il s'agirait donc d'un type structural nouveau dans cette famille.

### Données expérimentales

#### Préparation et analyse

Les monocristaux de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  ont été préparés par diffusion lente de solutions de  $K_4[Fe(CN)_6]$  et  $ZnCl_2$  dans un gel de silice (Swanson, Hamburg & Ryan, 1974). La solution de  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  (10 g par 100 ml d'eau), dans laquelle on a ajouté KCl (0,05 M), est acidifiée avec  $HNO_3$  (3 M) à un pH  $\approx 6$ . Puis elle est mise à gélifier dans un tube en U à 313 K. Au bout de 48 heures les solutions de  $K_4[Fe(CN)_6]$  et  $ZnCl_2$  (0,05 M) sont versées à chaque extrémité du tube. En trois semaines apparaissent des anneaux de Liesegang (Henisch, 1970), puis une bande se développe où on observe la croissance de petits cristaux très rapprochés.

Très peu de monocristaux exploitables par les techniques radiocristallographiques ont pu être extraits du gel. Ce sont de petits parallélépipèdes plats, à base

losange, opaques, de couleur gris-blanc difficile à apprécier à cause de la couche de gel résiduelle.

La trop petite quantité de produit récupérée rend impossible l'utilisation des méthodes analytiques classiques. Nous avons donc effectué une analyse à l'aide de la microsonde CAMEBAX implantée au centre CNRS-BRGM d'Orléans (France), directement sur le cristal ayant servi au relevé des intensités diffractées. Les éléments dosés sont  $Na^+$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cl^0$ . La technique utilisée ne permet pas de caractériser les éléments C, N et O, et les concentrations massiques obtenues doivent être considérées en valeurs relatives. Dans le Tableau 1, nous indiquons les valeurs moyennes obtenues à partir de sept points d'analyse, pour les nombres d'atomes des divers éléments rapportés au nombre d'atomes de fer, ainsi que les intervalles de dispersion observés autour de ces valeurs moyennes.

Si le rapport Zn/Fe est très stable et proche de la valeur théorique, par contre cette analyse met en évidence l'existence de gradients de concentration en ce qui concerne le potassium. Cette observation est à rapprocher de la grande mobilité des ions  $K^+$  signalée lors de l'étude du caractère échangeur d'ions de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ . La présence de sodium, silicium et chlore peut en première hypothèse être attribuée à des inclusions de gel dans le monocristal. L'éventualité d'un échange partiel (en particulier de  $K^+$  par  $Na^+$ ) et la détermination du nombre de molécules d'eau seront envisagées dans le stade de l'affinement de la structure par étude des fonctions différences et par l'introduction de taux d'occupation variables de sites.

#### Etude préliminaire des monocristaux isolés

Plusieurs des monocristaux isolés ont été étudiés à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4. Dans tous les cas nous avons mis en évidence une maille pseudo-hexagonale caractéristique avec une certaine dispersion des valeurs des paramètres de la maille autour des valeurs idéales. De même la comparaison de relevés d'intensités diffractées montre, pour certaines réflexions, une dispersion relativement importante des valeurs observées. La maille réelle est une maille triclinique aléatoire. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet abaissement de la symétrie: gradients

de concentration des ions  $K^+$ ; échange ionique possible; nombre de molécules d'eau zéolithique variable; ordre partiel entre  $K^+$  et  $H_2O$ .... Nous avons choisi de déterminer la structure idéalisée de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  avec la symétrie observée la plus grande (maille hexagonale) et à l'aide du monocristal fournissant les valeurs d'intensités diffractées les plus homogènes.

#### Relevé des intensités diffractées

Le monocristal retenu a une épaisseur de 25  $\mu m$  et les diagonales du losange de base valent 60 et 80  $\mu m$ . La maille hexagonale ( $H$ ) utilisée pour le relevé est précisée dans le Tableau 2.

Les caractéristiques de l'enregistrement au diffractomètre automatique sont les suivantes: rayonnement  $K\alpha$  du molybdène isolé à l'aide d'un monochromateur de graphite; angle de 'take-off' optimisé à partir de cinq réflexions:  $6,5^\circ$ ;  $2\theta$  variable jusqu'à  $30^\circ$ ; balayage  $\omega$ ; angle de balayage:  $1^\circ + 0,45^\circ \text{tg } \theta$ ; ouverture: 3 mm; durée maximum du balayage final: 80 s.

Pour tout l'espace réciproque 5860 réflexions ont été enregistrées. Un contrôle de la stabilité des intensités diffractées a été fait à l'aide de trois réflexions sélectionnées et mesurées tous les 100 enregistrements. L'écart relatif maximum observé est de 4%. Après avoir effectué les corrections de Lorentz-polarisation et les moyennes relatives aux réflexions équivalentes de Friedel, 605 réflexions telles que  $I > 2\sigma(I)$  peuvent être retenues dans le demi-espace réciproque. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. En effet la valeur du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu = 3,8 \text{ mm}^{-1}$ ) jointe aux petites dimensions du monocristal utilisé rendent négligeables les variations du coefficient

Tableau 2. Maille hexagonale  $H$  du relevé, et maille rhomboédrique  $R$  obverse correspondante pour  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$

Maille $H$	Maille $R$
$a_H = 12,535 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$a_R = 12,960 \pm 0,004 \text{ \AA}$
$c_H = 32,26 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$\alpha_R = 57,83 \pm 0,01^\circ$
$V_H = 4388 \pm 5 \text{ \AA}^3$	$V_R = 1463 \pm 4 \text{ \AA}^3$
$Z = 6$	$Z = 2$
$d_x = 1,79 \text{ Mg m}^{-3}$	$d_x = 1,79 \text{ Mg m}^{-3}$

Tableau 1. Nombres d'atomes des divers éléments analysés rapportés au nombre d'atomes de fer

Eléments dosés	Zn	K	Na	Si	Cl																						
Résultats expérimentaux																											
<table border="0"> <tr> <td rowspan="2"> <math>\left\{ \begin{array}{l} \text{valeur} \\ \text{moyenne} \end{array} \right\}</math> </td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1,49</td> <td>0,70</td> <td>0,17</td> <td>0,08</td> <td>0,02</td> </tr> <tr> <td rowspan="2"> <math>\left\{ \begin{array}{l} \text{intervalle} \\ \text{de dispersion} \end{array} \right\}</math> </td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>(1,44–1,53)</td> <td>(0,30–1,25)</td> <td>(0,11–0,21)</td> <td>(0,06–0,11)</td> <td>(0,00–0,03)</td> </tr> </table>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{valeur} \\ \text{moyenne} \end{array} \right\}$						1,49	0,70	0,17	0,08	0,02	$\left\{ \begin{array}{l} \text{intervalle} \\ \text{de dispersion} \end{array} \right\}$						(1,44–1,53)	(0,30–1,25)	(0,11–0,21)	(0,06–0,11)	(0,00–0,03)					
$\left\{ \begin{array}{l} \text{valeur} \\ \text{moyenne} \end{array} \right\}$																											
	1,49	0,70	0,17	0,08	0,02																						
$\left\{ \begin{array}{l} \text{intervalle} \\ \text{de dispersion} \end{array} \right\}$																											
	(1,44–1,53)	(0,30–1,25)	(0,11–0,21)	(0,06–0,11)	(0,00–0,03)																						
Valeurs théoriques relatives à $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	1,5	1	0	0	0																						

de transmission. Des balayages azimuthaux effectués sur 10 réflexions à  $\theta$  variable montrent un écart relatif maximum de 6% sur les intensités brutes. De plus les calculs de valeurs moyennes constituent un biais de correction des variations de l'absorption.

Sur les 605 réflexions retenues trois seulement ne respectent pas la règle d'existence  $-h + k + l = 3n$ , mais ce sont trois réflexions faibles telles que  $2\sigma(I) < I < 3\sigma(I)$ . La symétrie est donc celle du réseau rhomboédrique ( $R$ ) dont la maille obverse est précisée dans le Tableau 2.

Dans ce réseau rhomboédrique nous observons l'équivalence des six intensités des réflexions  $hkl$ ,  $klh$ ,  $lkh$ ,  $hlk$ ,  $khl$  et  $lkh$  avec toutefois, dans certains cas, deux valeurs qui se dispersent quelque peu autour de la valeur moyenne des quatre autres. Compte tenu des remarques précédentes sur l'abaissement de symétrie aléatoire observé, nous avons entrepris la recherche d'une structure idéalisée dans le groupe de Laue  $\bar{3}m$  à l'aide des valeurs moyennes déduites des quatre valeurs les plus cohérentes. C'est ainsi qu'ont été obtenues les intensités observées de 132 réflexions indépendantes.

### Recherche et affinement de la structure

Les indices de Miller des 132 réflexions retenues relatifs à la maille rhomboédrique vérifient la règle d'existence:  $hhl$ ,  $l = 2n$ . Cette règle est compatible avec les groupes spatiaux  $R3c$  et  $R\bar{3}c$ . La recherche de la structure a été faite dans le groupe centrosymétrique  $R\bar{3}c$ .

Les facteurs de diffusion utilisés pour les centres diffusants  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $K^+$ , C et N sont issus des valeurs calculées par Cromer & Waber (1964). Pour  $O^{2-}$  nous nous sommes servis des résultats publiés par Tokonami (1965). Ces facteurs ont été corrigés de l'effet de dispersion anormale, les termes de correction étant ceux indiqués dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

La déconvolution de la fonction de Patterson nous a permis d'émettre une hypothèse sur les positions des atomes de zinc et de fer. Les groupements CN ont alors été placés géométriquement en respectant l'environnement octaédrique  $FeC_6$  du fer. Le potassium et les molécules d'eau ont été placés à l'aide de fonctions différences successives. Trois molécules d'eau différentes notées O(1), O(2) et O(3) ont pu ainsi être caractérisées.

Dans cette structure idéalisée les atomes K, O(1), O(2) et O(3) sont supposés occuper incomplètement, de façon statistique, des sites en positions cristallographiques générales du groupe  $R\bar{3}c$ . Compte tenu des propriétés zéolithiques et d'échangeur d'ions du composé étudié, les taux d'occupation de ces sites ont été introduits comme variables. Par contre nous nous sommes limités à un affinement des valeurs moyennes des coefficients d'agitation thermique isotrope pour les divers types d'atomes. Cette détermination structurale se ramène alors à un problème à 132 observations et 37 inconnues. L'affinement de la structure a été effectué à l'aide du programme *SPSRM 386* (n° 78 dans *World List of Crystallographic Computer Programs*, 1973) qui utilise l'algorithme optimal de Tournarie (1969). La valeur finale obtenue pour le coefficient de désaccord est  $R = 0,064$  avec  $R = \sum |F_c| - F_o / \sum F_o$ . Un calcul effectué avec ce schéma final de symétrie  $R\bar{3}c$ , mais en utilisant les 605 observations de la maille triclinique réelle du relevé, conduit à une valeur  $R = 0,120$ . Les résultats de l'affinement sont donnés dans le Tableau 3 pour la maille  $R$  et pour la maille  $H$ . Les modules de facteurs de structure observés et calculés relatifs aux plans réticulaires de la maille  $R$  sont rassemblés dans le Tableau 4.

### Description de la structure et discussion

La caractéristique essentielle de cette structure est un squelette tridimensionnel constitué d'octaèdres  $FeC_6$  et

Tableau 3. *Coordonnées atomiques réduites, facteurs d'agitation thermique isotrope, taux d'occupation des sites, et leurs écarts types*

Positions de Wyckoff dans	R	Coordonnées réduites dans R			Coordonnées réduites dans H			Taux d'occupation des sites	Facteurs d'agitation thermique isotrope ( $\text{\AA}^2$ )
		$x_R$	$y_R$	$z_R$	$x_H$	$y_H$	$z_H$		
Zn	6(e)	0,539 (1)	-0,039 (1)	0,25	0,289	0,0	0,25	1	2,1 (7)
Fe	4(c)	0,1458 (7)	0,1458 (7)	0,1458 (7)	0,0	0,0	0,1458	1	1,6 (9)
C(1)	12(f)	0,294 (9)	0,055 (9)	0,194 (8)	0,113	-0,013	0,181	1	1 (2)
C(2)	12(f)	0,252 (9)	0,089 (9)	0,000 (9)	0,138	0,114	0,114	1	1 (2)
N(1)	12(f)	0,386 (8)	-0,006 (8)	0,229 (7)	0,183	-0,026	0,203	1	3 (2)
N(2)	12(f)	0,310 (8)	0,063 (7)	-0,093 (8)	0,216	0,186	0,093	1	3 (2)
K	12(f)	0,79 (2)	0,07 (2)	0,21 (1)	0,43	0,14	0,36	0,4 (1)	16 (4)
O(1)	12(f)	0,60 (2)	0,28 (2)	-0,04 (2)	0,32	0,32	0,28	0,3 (1)	5 (4)
O(2)	12(f)	0,85 (2)	0,10 (2)	0,04 (2)	0,52	0,29	0,33	0,3 (1)	5 (4)
O(3)	12(f)	0,53 (4)	0,28 (5)	-0,20 (5)	0,32	0,40	0,20	0,2 (1)	5 (4)

Tableau 4. Modules des facteurs de structure observés et calculés

$h$	$k$	$l$	$F_o$	$10 F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_o$	$10 F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_o$	$10 F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_o$	$10 F_c$
1	1	0	961	1196	4	2	1	1354	1369	5	-3	2	1454	1459	6	5	4	3360	3328
1	1	0	1385	1569	4	2	-1	2446	2518	5	4	0	1063	732	6	4	0	547	531
2	1	0	4318	4326	4	-2	-2	1709	1837	5	4	1	4215	4310	6	6	6	4915	4663
2	1	1	1930	1908	4	-3	1	379	494	5	4	1	379	694	7	1	0	1312	1294
2	-1	0	2925	2931	4	-2	1	3312	3505	5	4	2	629	800	7	2	1	912	812
2	-1	-1	5845	5455	4	-2	-2	4185	4182	5	4	2	807	807	7	3	0	4578	4335
2	2	0	4820	4854	4	3	0	3430	3032	5	4	3	1489	1373	7	3	1	1901	1984
2	2	2	1887	1878	4	3	1	1299	1202	5	5	2	2767	2683	7	3	2	477	685
2	-2	-2	3477	3619	4	3	1	2021	2042	6	1	0	2530	2654	7	4	0	778	677
2	-2	0	2574	2428	4	3	2	4256	4223	6	1	1	1617	849	7	4	1	1343	1145
2	2	-1	1490	1110	4	3	2	2751	2708	6	1	-1	2591	2751	7	4	2	1639	1609
3	1	0	2932	2817	4	3	3	1198	1325	6	-1	-1	1974	1932	7	4	3	961	1222
3	-1	-1	385	553	4	3	1	2599	2614	6	2	0	441	702	7	5	1	2780	2739
3	-1	0	1500	1608	4	-3	-3	3824	3798	6	2	1	1752	1829	7	5	2	3784	3595
3	2	0	2468	2373	4	4	0	3780	3700	6	2	2	4131	3999	7	5	3	2306	2250
3	2	1	5301	4980	4	4	2	760	798	6	-2	0	3254	3214	7	5	4	1141	1136
3	-2	-1	593	850	4	4	-2	550	699	6	-2	1	1406	1560	7	6	1	3215	3228
3	-2	-2	1705	1741	4	4	4	3479	3351	6	3	0	1255	1424	7	6	2	1345	1619
3	2	0	921	952	4	4	0	1768	1912	6	3	1	762	1076	7	6	4	2322	2306
3	-2	1	1363	1091	4	-4	1	1367	1060	6	3	1	3324	3360	7	6	5	427	640
3	-2	-1	1872	1847	4	-4	-2	842	1124	6	3	2	989	1204	7	7	2	2580	2383
3	3	0	509	404	5	1	0	1659	1524	6	3	-2	1328	1333	7	7	4	3318	3190
3	3	2	2402	2217	5	1	-1	1078	1386	6	3	3	2469	2577	7	7	6	2387	2334
3	-3	-2	3455	3372	5	-1	0	3443	3359	6	4	0	1900	2136	8	3	2	2398	2205
3	-3	0	2329	2395	5	2	0	2957	2919	6	4	1	959	742	8	3	3	2641	2635
3	-3	-1	398	404	5	2	1	1892	1923	6	4	-1	542	678	8	4	2	2240	2105
3	-3	-2	438	622	5	-2	1	1171	831	6	4	2	946	1185	8	4	3	1773	1909
4	0	0	2291	2257	5	-2	-1	1214	1325	6	4	4	2881	2827	8	5	3	2468	2399
4	1	0	873	677	5	3	1	2776	2838	6	5	0	3234	3177	8	5	3	3781	3463
4	1	1	3372	3474	5	3	1	682	652	6	5	1	682	652	8	6	3	424	650
4	1	-1	2940	3115	5	3	2	3164	3068	6	5	-1	2135	1998	8	6	5	1239	1244
4	-1	0	2289	2303	5	3	-2	1717	1777	6	5	2	743	941	8	7	4	372	478
4	2	0	3480	3437	5	3	-1	1942	2013	6	5	3	2451	2409	8	7	6	2531	2604

de tétraèdres  $ZnN_4$  reliés entre eux par les groupements  $CN^-$ . L'édifice ainsi constitué dégage de larges cavités dans lesquelles viennent s'insérer les ions  $K^+$  et les molécules d'eau zéolithiques. Cette description est à rapprocher de celle des zéolithes classiques tridimensionnelles, les ions  $K^+$  jouant ici le rôle des cations de compensation.

#### Le squelette tridimensionnel $n\{Zn_3[Fe(CN)_6]_2\}^-$

La Fig. 1 représente une vue suivant  $c$  des liaisons entre octaèdres  $FeC_6$  et tétraèdres  $ZnN_4$  dans le quart inférieur de la maille  $H$ . Les principales distances interatomiques et angles de liaisons qui caractérisent le

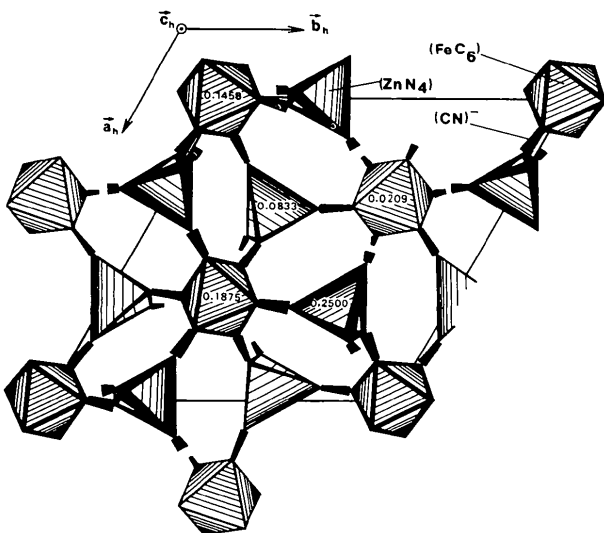


Fig. 1. Représentation de la structure dans le quart inférieur de la maille hexagonale  $H$ . Les cotes réduites indiquées sont relatives aux centres  $Fe$  et  $Zn$ .

squelette tridimensionnel sont consignés dans le Tableau 5. On peut y observer que, malgré des écarts statistiques relativement élevés obtenus pour  $C$  et  $N$ , les distorsions dans les groupements sont faibles et les distances ont des valeurs qui sont celles habituellement rencontrées dans ce type de composé.

Les éléments cristallographiques de base  $\{Zn_3[Fe(CN)_6]_2\}^{2-}$ , dont un représentant a été schématisé sur la Fig. 2, sont situés sur les axes ternaires. Chacun de ces éléments est relié à six autres: trois translatés de  $+c_H/6$  par rapport à lui, et trois translatés de  $-c_H/6$ .

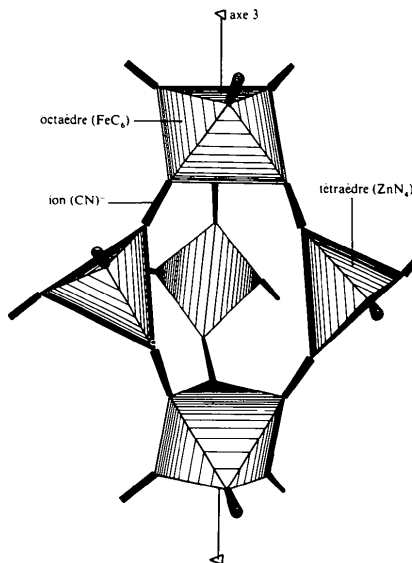


Fig. 2. Le groupement  $\{Zn_3[Fe(CN)_6]_2\}^{2-}$ .

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ( $^\circ$ ) principaux

Code de symétrie dans  $H$ : (i)  $-y, x-y, z$ ; (ii)  $-x + \frac{2}{3}, -y + \frac{1}{3}, -z + \frac{1}{3}$ ; (iii)  $x-y, -y, \frac{1}{3} - z$ ; (iv)  $y - x + \frac{1}{3}, y - \frac{1}{3}, \frac{1}{3} + z - \frac{1}{3}$ ; (v)  $-y + \frac{2}{3}, x - y + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$ ; (vi)  $y - x + \frac{2}{3}, -x + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$ .

Octaèdre $FeC_6$			
$Fe-C(1)$	1,9 (1)	$Fe-C(2)$	1,9 (1)
$C(1)-Fe-C(1')$	88 (3)	$C(2)-Fe-C(2')$	93 (3)
$C(1)-Fe-C(2)$	87 (4)	$C(2)-Fe-C(1')$	92 (4)
$C(1)-Fe-C(2')$	174 (4)	$Fe-C(1)-N(1)$	177 (8)
		$Fe-C(2)-N(2)$	175 (8)

Tétraèdre $ZnN_4$			
$Zn-N(1)$	1,9	$Zn-N(2'')$	2,0 (1)
$N(1)-Zn-N(1''')$	106 (5)	$N(2'')-Zn-N(2''')$	112 (5)
$N(1)-Zn-N(2'')$	110 (4)	$Zn-N(1)-C(1)$	158 (9)
$N(1)-Zn-N(2''')$	109 (4)	$Zn-N(2'')-C(2'')$	155 (9)

Autres distances			
$C(1)-N(1)$	1,2 (1)	$K-N(1''')$	3,1 (3)
$C(2)-N(2)$	1,2 (1)	$K-N(2'')$	3,4 (3)
		$K-N(2''')$	3,6 (3)

Un tel arrangement explique l'existence de larges cavités dont les centres sont tous les centres de symétrie portés par les axes 3. La Fig. 3(a) montre comment on peut générer une telle cavité en appliquant la symétrie  $\bar{3}$  au motif représenté. La Fig. 3(b) montre le volume libre idéalisé de la cavité centrée en  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ , dont on peut voir la partie inférieure sur la Fig. 1. On peut considérer qu'il s'agit d'un volume sphéroïdique aplati suivant  $c_H$  et qui est mis en relation par l'intermédiaire de six 'fenêtres' (Fig. 3b) avec six autres cavités: trois dont les centres sont dans un plan  $+c_H/6$ , et trois dans un plan à  $-c_H/6$ . La maille  $H$  contient donc six cavités (deux pour la maille  $R$ ).

Pour l'étude des propriétés zéolithiques de ce composé il est important de définir les dimensions des cavités ainsi que celles des 'fenêtres'. Pour cela nous avons considéré que ce sont les ions  $CN^-$  qui définissent les espaces libres et que, compte tenu des distances interatomiques habituellement rencontrées, un tel ion  $CN^-$  peut être assimilé à un petit cylindre de rayon moyen  $r_{CN} \approx 1,4 \text{ \AA}$ . Les dimensions libres sont donc voisines des distances des milieux des groupements  $CN$  diminuées de  $2r_{CN}$ . Le Tableau 6 indique les principales distances ainsi obtenues pour ces espaces libres.

*Les ions  $K^+$  et les molécules d'eau zéolithiques*

Les valeurs obtenues pour les positions et les taux d'occupation statistique des sites relatifs aux centres

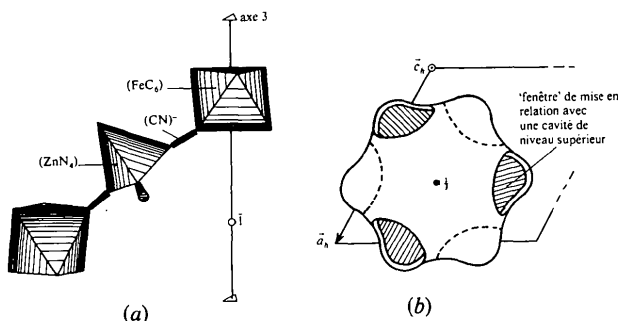


Fig. 3. Cavités zéolithiques de la trame tridimensionnelle. (a) Obtention d'une cavité par application de la symétrie  $\bar{3}$  au motif représenté. (b) Volume libre idéalisé de la cavité centrée en  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ .

Tableau 6. Dimensions des espaces libres qui caractérisent le squelette zéolithique  $n\{Zn_3[Fe(CN)_6]_2\}^{2-}$

	Distances $CN-CN$ $d$ (Å)	Espacements libres $d - 2r_{CN}$ (Å)
Cavité	'hauteur' ( $\approx$ parallèle à $c_H$ )	7,9 (2)
	'diamètre' minimum ( $\approx$ parallèle à $a_H, b_H$ )	11,1 (2)
	'diamètre' maximum ( $\approx$ parallèle à $a_H, b_H$ )	15,5 (2)
'Fenêtre'	dimension minimum	6,7 (2)
	dimension maximum	8,0 (2)

diffusants  $K^+$ , O(1), O(2) et O(3) sont les plus imprécises. Néanmoins on peut considérer que les valeurs centrales des taux d'occupation sont compatibles respectivement avec  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$  et  $\frac{1}{6}$ , ce qui correspondrait à  $2K^+$ ,  $2O(1)$ ,  $2O(2)$  et  $2O(3)$  par cavité et à la formulation  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$ . Un calcul effectué avec ces valeurs arrondies modifie peu la valeur du coefficient de désaccord ( $R \approx 0,065$ ). La Fig. 4(a) représente les positions statistiques occupées dans la cavité centrée en  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ , et la Fig. 4(b) montre une hypothèse ordonnée compatible avec  $2K^+$ ,  $2O(1)$ ,  $2O(2)$  et  $1O(3)$  par cavité.

Pour les molécules d'eau zéolithiques, quelle que soit l'hypothèse retenue, l'imprécision sur leurs positions ne permet pas d'envisager valablement l'éventualité de liaisons hydrogène. Leur seule contribution à l'édifice cristallin semble être leur participation à l'environnement des ions  $K^+$ . Ces ions  $K^+$  occupent des sites très larges, ce qui peut justifier leur agitation thermique anormalement élevée. En effet, outre les molécules d'eau (Fig. 4b), leurs trois premiers voisins  $CN$  se trouvent à des distances comprises entre 3,1 et 3,6 Å (Tableau 4).

**Conclusion**

L'existence possible de gradients de concentration des ions  $K^+$  dans les cavités, un degré d'hydratation

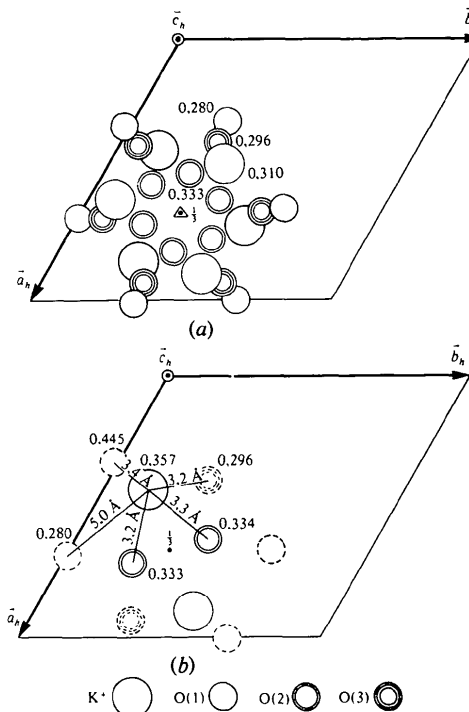


Fig. 4. Répartition des ions  $K^+$  et des molécules d'eau dans la cavité centrée en  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ . (a) Répartition statistique de  $K^+$ , O(1), O(2), O(3), dans la cavité. (b) Hypothèse d'ordre dans la cavité avec  $2K^+$ ,  $2O(1)$ ,  $2O(2)$ ,  $1O(3)$  (les cercles en pointillés correspondent à des sites de taux d'occupation égaux à  $\frac{1}{3}$ ).

variable, l'établissement d'un ordre partiel entre le potassium et les molécules d'eau, permettent d'expliquer l'abaissement de symétrie observé pour les monocristaux obtenus ainsi que les fluctuations d'intensités diffractées, pour un même plan réticulaire, d'un monocristal à un autre. On comprend aussi pourquoi ce sont les positions des atomes placés dans les cavités qui sont les plus imprécises dans notre détermination de la structure idéalisée de  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$ .

Malgré cela nous pensons que cette première approche structurale garde son intérêt. En effet, la caractérisation du squelette tridimensionnel  $n\{Zn_3[Fe(CN)_6]_2\}$ , nouveau dans la série des hexacyanométallates, permet de comprendre les propriétés zeolithiques et d'échangeur d'ions de ce composé. De plus les éléments de discussion qui sont apparus au cours de cette étude fournissent une bonne explication d'une certaine disparité observée dans les données bibliographiques de ce ferrocyanure.

Ce travail est actuellement poursuivi au Laboratoire et nous espérons pouvoir répondre aux questions restées en suspens, en particulier par une étude plus fine des techniques de cristallisation.

Les calculs ont été effectués aux centres de calcul de l'Université de Poitiers (CICUP) et du CNRS (CIRCE).

Nous remercions M R. Giraud et M G. Remond (BRGM, Orléans, France) pour les analyses effectuées à la microsonde.

## Références

- BAILEY, W. E., WILLIAMS, R. J. & MILLIGAN, W. O. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1365–1368.
- BEALL, G. W., MILLIGAN, W. O., KORP, J. & BERNAL, I. (1977). *Inorg. Chem.* **16**(11), 2715–2718.
- BUSER, H. J., SCHWARZENBACH, D., PETTER, W. & LUDI, A. (1977). *Inorg. Chem.* **16**(11), 2704–2710.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). Report LA-3056. Los Alamos Scientific Laboratory.
- HENISCH, H. K. (1970). *Crystal Growth in Gels*. Pennsylvania State Univ. Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III, pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- KAWAMURA, S., KUROTAKI, K. & IZAWA, M. (1969). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3003–3004.
- KEGGIN, J. F. & MILES, F. D. (1936). *Nature (London)*, **137**, 577–578.
- LUDI, A., GÜDEL, H. U. & RÜEGG, M. (1970). *Inorg. Chem.* **9**(10), 2224–2227.
- RENAUD, A., GRAVEREAU, P., GARNIER, E. & CARTRAUD, P. (1979). *Thermochim. Acta*, **31**, 243–250.
- RÜEGG, M., LUDI, A. & RIEDER, K. (1971). *Inorg. Chem.* **10**(8), 1773–1777.
- SWANSON, B. I., HAMBURG, S. I. & RYAN, R. R. (1974). *Inorg. Chem.* **13**(7), 1685–1687.
- TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
- TOURNARIE, M. (1969). *J. Phys. Radium*, **30**, 737–750.
- VLASSELAER, S., D'OLIESLAGER, W. & D'HONT, M. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 327–330.
- World List of Crystallographic Computer Programs* (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2848–2851

## Monotellurure de Gallium, GaTe

PAR M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, M. GUITTARD ET F. ALAPINI

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 30 mars 1979, accepté le 18 juillet 1979)

### Abstract

GaTe crystallizes in the monoclinic system, space group  $B2/m$ , with  $a = 17.404$  (2),  $b = 10.456$  (2),  $c = 4.077$  (2) Å,  $\gamma = 104.44$  (1)°,  $Z = 12$ ,  $d_{\text{calc}} = 5.45$ ,  $d_{\text{exp}} = 5.40$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure has been solved by direct methods and refined by a least-squares procedure to a final  $R$  value of 0.0305 for 1182 reflexions collected by an automatic four-circle diffractometer (Mo  $K\alpha$ ). Tetrahedra around Ga atoms are formed by three Ga–Te bonds and one Ga–Ga covalent bond.

0567-7408/79/122848-04\$01.00

### Introduction

Le réseau de GaTe a été longtemps discuté. Hahn & Klingler (1949), dans une courte note, proposent une maille monoclinique:  $a = 12,7$ ,  $b = 4,0$ ,  $c = 14,99$  Å,  $\beta = 103,9^\circ$  et  $Z = 12$ . Schubert, Dörre & Gunzel (1954) attribuent à ce même composé une autre maille monoclinique:  $a = 23,76$ ,  $b = 4,068$ ,  $c = 10,46$  Å et  $\beta = 45,4^\circ$ . Newman, Brice & Wright (1961) trouvent  $a = 17,37$ ,  $b = 4,074$ ,  $c = 10,44$  Å et  $\beta = 104,12^\circ$ . Cette dernière maille a été reprise par Pearson (1967). Semi-

© 1979 International Union of Crystallography