

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

### Conclusion

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

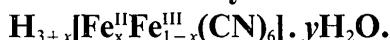
$[\text{H}^+]$  différente de celle du monocristal étudié est suggérée par l'observation d'une syntaxie fréquente dans un même édifice cristallin, des phases  $H-2H$  ou (et)  $2H-R$ ; cette propriété semble liée à l'occupation variable des sites  $(\text{H}_2\text{O})$  associée à des modifications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

### Références

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

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

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



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

PAR R. HASER ET M. PIERROT

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

(Reçu le 13 mars 1972)

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

### Introduction

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

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

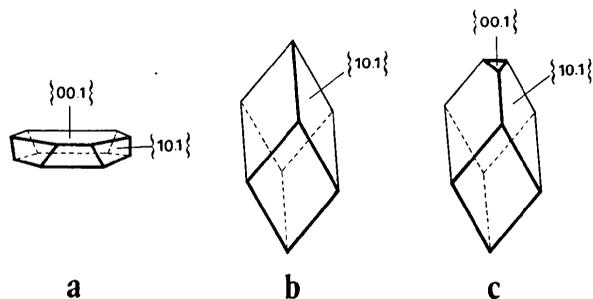


Fig. 1. Les différents faciès des cristaux.

res) et à la température ordinaire d'une solution aqueuse de l'acide  $H_3Fe(CN)_6$ ; une évaporation lente effectuée vers  $30^\circ C$  favorise l'apparition de cristaux présentant les trois faciès représentés sur la Fig. 1: le rhomboèdre  $\{10.1\}$  ou ce même rhomboèdre tronqué par une facette  $(00.1)$  ou enfin une morphologie de plaquette hexagonale due au développement important de la forme  $\{00.1\}$  sur le rhomboèdre  $\{10.1\}$ .

L'étude aux rayons X, les analyses chimiques ont montré qu'il s'agit en fait, de la même phase cristalline; sa composition a été établie par microanalyses des éléments, dosage des ions hexacyanoferrates (II) et de la concentration en ions  $H^+$  par *pH*-métrie (Haser & Pierrot, 1971); l'ensemble de ces déterminations donnent  $x=0,6$  et  $y=1,6$ .

Cependant, ces cristaux se distinguent par leur morphologie centrée ou non centrée, ce qui est, en outre, confirmé par la mise en évidence d'un faible effet piézoélectrique; cette dernière observation n'est toutefois pas systématique et est liée au cristal observé: jamais observé sur les cristaux de la Fig. 1(a), cet effet est souvent positif avec les cristaux de la Fig. 1(c) et (b).

L'analyse de la structure cristalline de cette phase nous permettra de donner une hypothèse explicative de ce phénomène. Elle est indispensable également pour comprendre les transformations topotactiques qui affectent la série de composés dont fait partie cette phase.

### Données expérimentales

La classe de Laue est  $\bar{3}m$ ; seules les réflexions telles que  $-h+k+l=3n$  existent. Les groupes d'espace possibles sont  $R\bar{3}m$ ,  $R3m$  ou  $R32$ . Les paramètres cristallins de la maille multiple hexagonale sont:  $a=11,50$  (1),  $c=34,35$  (3) Å,  $V=3934$  Å<sup>3</sup>; ceux de la maille rhomboédrique:  $a=13,24$  Å;  $\alpha=51,50^\circ$ . La densité a été mesurée par flottaison dans un mélange bromoforme-tétrachlorure de carbone:  $d_{obs}=1,55$  (1) g.cm<sup>-3</sup>. La maille hexagonale contient 15 molécules ( $d_{calc}=1,546$  g.cm<sup>-3</sup>). Cet acide présente des relations paramétriques remarquables avec les phases *H* et *2H* telles que:

$$a \approx a_{2H} \cdot \sqrt{3} \approx a_H / \sqrt{3} \quad \text{et} \quad c \approx 3 \cdot c_{2H} \approx 6c_H.$$

Les intensités des réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Pailled, muni d'un

monochromateur [Si(111)], avec le rayonnement du molybdène ( $\lambda=0,71069$  Å). Le cristal utilisé était un rhomboèdre d'épaisseur maximum 0,25 mm, de longueur 0,45 mm, inséré dans un capillaire de Lindemann, l'axe cristallographique *c* coïncidant avec l'axe  $\omega$  de l'appareil. Les réflexions ont été mesurées avec une vitesse de balayage de  $2,5^\circ$  par minute, et l'intensité du fond de part et d'autre de chaque réflexion pendant vingt secondes. Les mesures ont été effectuées dans le quart de la sphère d'Ewald; 306 réflexions indépendantes correspondant aux moyennes des intensités symétriques ont été retenues selon le critère  $\sigma(I)/I \leq 0,2$ ; ce nombre relativement restreint est dû à l'affaiblissement systématique de la majorité des intensités des réflexions *hkl* telles que  $l \neq 6n$ .

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation: il n'a pas été effectué de corrections d'absorption.

### Détermination de la structure

L'analyse des sections de la fonction de Patterson a permis de déterminer les positions et l'orientation des octaèdres  $Fe(CN)_6$  autour des sites 3(a): 0,0,0, et 6(c)  $0,0, \pm \frac{1}{6}$  et  $0,0, \pm \frac{1}{3}$  du groupe  $R\bar{3}m$ . Le calcul des facteurs de structure à partir des coordonnées des atomes de fer, carbone et azote de ce modèle donne pour le facteur de reliabilité:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_c|},$$

une valeur égale à 0,19. Les facteurs de diffusion, corrigés de la dispersion anormale pour les atomes de fer (Cromer, 1965) sont ceux donnés par Moore (1963). Le calcul des sections de Fourier et Fourier-différence a mis en évidence autour du site 3(b):  $0,0, \frac{1}{2}$ , un motif constitué par huit pics de densité électronique; la hauteur de chacun est voisine de celle attendue pour un atome d'oxygène.

Nous y avons placé les atomes d'oxygène des molécules d'eau. L'affinement par moindres carrés a été réalisé à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1962). L'expression minimisée est  $w(|F_o| - |F_c|)^2$ : le schéma de pondération utilisé est tel que  $w=0,25$  si  $|F_o| < 50$  et  $|F_o| > 600$  et  $w=1$  si  $100 < F_o < 250$ , avec interpolation linéaire en dehors de ces intervalles. En raison du nombre limité de réflexions mesurées (306), nous avons effectué des calculs dans le groupe centré  $R\bar{3}m$ , chaque atome étant affecté d'un facteur d'agitation thermique isotrope. Dans ces conditions, le nombre de paramètres indépendants est réduit à 40. Sept cycles d'affinement ont donné les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique rassemblées dans le Tableau 1 et correspondant à des facteurs de reliabilité  $R_1$  égal à 0,065 et  $R_2 = (\sum w(\Delta F)^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2} = 0,060$ ; ces faibles valeurs justifient *a posteriori* le choix du groupe  $R\bar{3}m$  pour la résolution de la structure; les facteurs de structure observés et calculés figurent dans le Tableau 2.

Tableau 1. Coordonnées finales et facteurs d'agitation thermique isotrope

Les écartstype sont entre parentheses.

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> ).
Fe(1)	0,0	0,0	0,0	1,2 (4)
C(1)	0,0806 (10)	y=2x	0,0315 (6)	1,7 (5)
N(1)	0,1252 (17)	y=2x	0,0526 (10)	1,9 (5)
Fe(2)	0,0	0,0	0,1679 (3)	1,2 (3)
C(2)	0,0755 (13)	y=2x	0,1995 (7)	3,4 (6)
N(2)	0,1229 (16)	y=2x	0,2194 (10)	3,0 (6)
C̄(2)	-0,0801 (15)	y=2x	0,1341 (8)	1,5 (5)
N̄(2)	-0,1327 (20)	y=2x	0,1151 (9)	2,4 (5)
Fe(3)	0,0	0,0	0,3340 (4)	1,3 (2)
C(3)	0,0769 (17)	y=2x	0,3681 (9)	2,0 (5)
N(3)	0,1167 (14)	y=2x	0,3905 (8)	2,7 (6)
C̄(3)	-0,0748 (20)	y=2x	0,3049 (10)	2,4 (2)
N̄(3)	-0,1253 (15)	y=2x	0,2833 (9)	4,5 (2)
O(1)	0,0	0,0	0,5386 (6)	2,5 (6)
O(2)	0,1334 (18)	y=2x	0,5522 (7)	6,5 (8)

Description de la structure

La maille multiple hexagonale de la phase R se compose de 15 octaèdres Fe(CN)<sub>6</sub> et de trois groupements constitués chacun par huit atomes d'oxygène dont l'empilement suivant c est représenté sur la Fig. 2. Les motifs Fe(CN)<sub>6</sub> sont situés autour de trois sites indépendants: 3(a) (origine de la maille) et 2×6(c) avec z = 0,1679 ≈ 1/6 et z = 0,3340 ≈ 1/3 respectivement. Les distances et angles intraoctaédriques pour les trois octaèdres [Fe(1), Fe(2) et Fe(3)] sont donnés dans le Tableau 3; les notations correspondent à celles de la Fig. 3. La

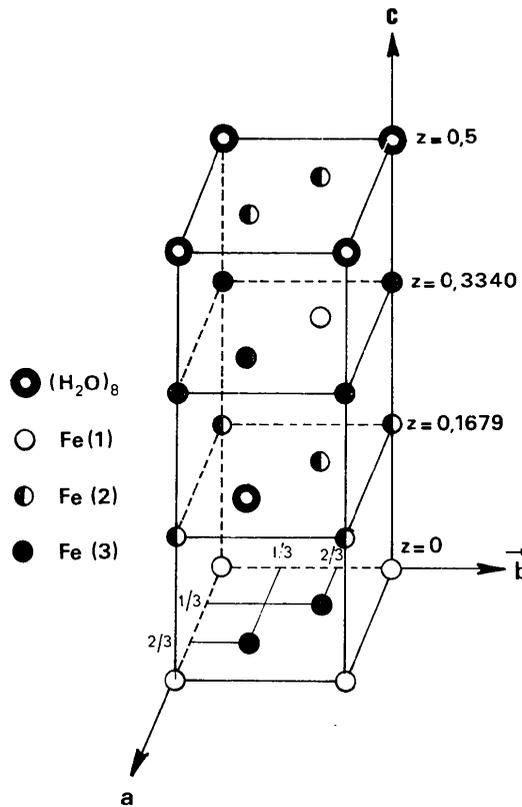


Fig. 2. L'empilement suivant c des différents types de couches d'octaèdres dans la maille multiple hexagonale.

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés (h-k+l=3n)

H	K	L	FC	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FC	FC	H	K	L	FO	FC
15	0	0	70.6	75.7	10	7	6	71.6	72.9	4	10	12	77.7	104.3	11	2	24	82.7	79.7	0	6	36	66.9	93.6
12	0	0	146.3	129.3	7	7	6	90.0	92.0	1	10	12	85.1	85.4	5	2	24	115.5	110.9	0	3	36	80.6	78.6
9	0	0	143.8	155.9	4	7	6	136.4	145.6	5	11	12	59.5	84.2	8	2	24	116.9	122.7	10	1	36	63.6	69.1
6	0	0	103.6	113.8	1	7	6	50.1	90.7	1	13	12	62.2	62.5	2	2	24	191.0	179.2	7	1	36	109.0	112.7
1	13	0	94.9	101.5	8	8	6	76.6	73.2	3	0	18	281.2	265.4	9	3	24	136.8	132.8	1	1	36	114.7	118.3
1	7	0	228.2	232.9	5	8	6	182.9	193.1	6	0	18	160.0	154.3	6	3	24	90.9	92.5	5	2	36	53.6	93.6
1	4	0	188.4	190.8	2	8	6	61.5	61.6	9	0	18	157.5	159.4	3	3	24	156.5	148.3	2	2	36	105.4	108.8
1	1	0	465.8	457.4	6	5	6	92.7	102.4	0	3	18	31.0	47.5	7	4	24	144.1	137.7	6	3	36	82.7	87.5
2	11	0	142.3	150.9	3	5	6	132.5	120.3	0	6	18	170.6	173.8	4	4	24	157.5	149.1	3	3	36	146.0	136.3
2	8	0	83.1	84.7	4	10	6	100.6	96.9	0	9	18	216.7	211.6	8	5	24	82.1	86.8	4	4	36	94.9	101.4
2	5	0	154.2	158.5	1	10	6	139.9	138.9	10	1	18	74.3	82.7	6	6	24	71.8	80.2	1	4	36	147.3	137.4
2	2	0	439.6	442.6	2	11	6	90.7	90.9	7	1	18	152.4	185.6	3	6	24	175.4	168.2	5	5	36	54.7	106.7
3	12	0	67.1	73.4	0	12	6	113.8	119.6	4	1	18	287.6	270.5	2	5	24	186.6	184.8	2	3	36	68.0	75.3
3	9	0	81.7	89.5	1	13	6	65.8	75.6	1	1	18	123.7	130.9	7	7	24	57.9	73.9	3	6	36	58.1	69.8
3	4	0	205.9	153.2	0	15	6	74.7	65.7	11	2	18	92.7	96.9	1	7	24	185.6	171.9	4	7	36	75.1	84.1
3	3	0	545.9	550.1	0	12	12	56.9	56.4	8	2	18	88.6	85.9	5	8	24	62.5	67.5	1	7	36	60.5	59.8
4	7	0	129.0	127.6	0	9	12	89.9	72.3	5	2	18	137.2	130.5	2	8	24	73.3	78.3	2	8	36	53.0	60.3
4	4	0	256.6	302.5	0	6	12	357.3	379.0	2	2	18	346.4	379.9	11	2	24	82.7	79.7	2	0	1	68.0	62.6
5	8	0	56.8	48.0	0	3	12	302.0	298.2	9	3	18	133.9	129.7	1	10	24	111.9	118.8	3	1	1	35.6	-24.1
5	5	0	219.6	333.0	3	0	12	550.6	532.8	6	3	18	71.3	65.2	3	12	24	64.9	75.3	0	3	3	47.9	49.8
6	9	0	82.3	78.9	6	0	12	162.7	141.5	3	3	18	305.5	291.7	12	0	30	110.0	106.7	1	1	3	87.2	73.0
6	6	0	119.2	135.2	9	0	12	202.3	195.0	10	4	18	107.4	108.7	6	0	30	87.6	84.6	3	3	3	52.7	56.5
7	7	0	71.6	90.7	10	1	12	138.7	145.3	7	4	18	128.1	123.4	3	0	30	225.0	216.1	6	1	4	47.2	-34.0
8	8	0	130.2	141.6	7	1	12	192.0	184.9	1	4	18	230.7	215.6	0	12	30	54.3	58.7	4	2	4	35.4	-39.4
6	0	6	309.4	324.4	4	1	12	116.4	127.6	8	5	18	125.3	122.8	0	9	30	67.0	54.5	2	3	4	46.9	-48.1
12	0	6	184.4	121.6	1	1	12	225.2	231.8	5	5	18	132.6	136.6	0	6	30	146.6	131.5	4	5	4	44.7	-52.2
0	3	6	925.1	951.4	14	2	12	67.8	79.1	2	5	18	61.4	63.0	0	3	30	110.7	107.4	6	1	7	40.2	39.5
0	6	6	145.8	140.9	8	2	12	143.1	137.7	9	6	18	64.8	64.1	0	9	30	67.0	54.5	2	3	7	57.8	68.7
0	12	6	113.8	115.6	2	2	12	212.4	213.8	6	6	18	127.5	131.6	13	1	30	66.9	71.6	3	4	7	36.4	36.0
13	1	6	104.5	104.8	12	3	12	74.5	90.5	3	7	18	69.8	56.7	10	1	30	85.6	89.0	4	5	7	64.8	60.3
10	1	6	108.5	108.3	9	3	12	71.9	70.1	4	7	18	110.7	100.7	7	1	30	56.2	57.0	0	4	7	44.0	31.6
7	1	6	153.9	189.1	6	3	12	174.5	181.5	1	7	18	242.2	231.1	4	1	30	218.6	204.7	6	0	5	54.9	66.5
4	1	6	185.2	191.1	3	3	12	75.8	76.1	2	8	18	142.8	138.2	8	2	30	73.9	69.4	0	3	5	98.7	103.7
1	1	6	451.2	442.6	10	4	12	71.8	72.9	3	9	18	82.4	97.6	5	2	30	174.5	170.2	0	6	5	73.8	80.5
11	2	6	65.8	71.9	7	4	12	74.6	84.7	4	10	18	86.6	91.3	2	2	30	81.1	78.9	1	1	5	62.9	70.1
8	2	6	216.1	226.6	4	4	12	117.6	109.5	1	10	18	73.0	77.8	6	3	30	167.2	157.9	5	2	5	48.8	42.0
5	2	6	134.7	140.9	1	12	12	444.3	428.2	2	11	18	75.7	87.9	3	3	30	53.3	83.9	2	2	5	105.4	100.5
2	2	6	153.5	262.8	11	5	12	68.1	76.6	5	11	18	63.0	74.0	4	4	30	209.0	188.3	1	4	5	92.0	85.4
12	3	6	77.2	73.0	8	5	12	108.7	129.0	12	0	24	79.9	80.7	4	4	30	100.8	100.2	3	6	5	50.8	48.2
9	3	6	68.9	81.7	2	5	12	149.7	152.0	6	0	24	250.2	240.0	8	5	30	61.7	77.0	5	0	10	40.2	-39.9
6	3	6	164.2	162.5	5	6	12	61.0	71.3	3	0	24	151.6	141.4	5	5	30	95.8	92.4	2	0	10	57.1	-57.0
3	3	6	167.5	165.8	6	6	12	106.6	104.6	0	12	24	74.1	83.0	6	6	30	51.3	58.4	0	4	10	114.0	-113.6
7	4	6	114.3	113.5	3	6	12	74.8	85.4	0	6	24	67.6	58.1	2	5	30	154.2	137.6	6	1	10	60.3	-54.5
4	4	6	271.3	258.5	7	7	12	92.6	87.3	0	3	24	260.7	242.2	3	6	30	118.9	126.7	7	2	10	107.9	-46.5
1	4	6	279.3	299.8	4	7	12	162.7	165.1	0	9	24	150.2	157.2	4	7	30	72.5	79.5	1	2	10	105.6	-92.6
11	5	6	59.8	105.9	1	7	12	77.0	85.4	1	1	24	216.3	211.2	2	8	30	54.2	57.5	2	3	10	84.2	-83.4
5	5	6	146.5	137.0	5	8	12	127.5	134.0	10	1	24	66.2	72.4	1	10	30	68.7	79.3	1	5	10	83.0	-86.2
9	6	6	66.3	69.0	2	8	12	185.5	193.4	10	1	24	61.1	61.1	9	0	36	106.5	109.6	4	8	10	39.8	-30.1
6	6	6	57.3	68.5	6	9	12	70.9	80.6	4	1	24	303.9	281.0	3	0	36	61.6	62.4	0	2	11	96.4	92.2
3	6	6	246.1	254.2	3	9	12	153.4	164.3	7	1	24	63.6	68.1	0	12	36	67.1	69.5	10	0	11	46.6	58.2

centrosymétrie des anions  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  situés en 3(a), imposée par le groupe  $R\bar{3}m$ , ne se retrouve pas pour ceux disposés autour des positions 6(c) et qui présentent des écarts significatifs.

Tableau 3. Distances et angles dans les différents octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$

Les écarts-type sont de:  $\pm 0,02$  Å sur les liaisons du type  $\text{Fe}(i)-\text{C}(i)$  [ou  $\text{N}(i)$ ], de  $\pm 0,03$  Å sur celles du type  $\text{C}(i)$  [ou  $\text{N}(ii)$ ]- $\text{N}(i)$  et de  $\pm 1,5^\circ$  sur les angles

	Octaédres en (0,0,0)	Octaédre en (0,0, $\approx 1/6$ )	Octaédre en (0,0, $\approx 1/3$ )
$\text{Fe}(i)-\text{C}(i)$	1,94 Å	1,85 Å	1,93 Å
$\text{Fe}(i)-\text{N}(i)$	3,08	3,02	3,03
$\text{C}(i)-\text{N}(i)$	1,15	1,16	1,10
$\text{N}(i)-\text{N}(ii)$	4,22	4,24	4,03
$\text{Fe}(i)-\bar{\text{C}}(i)$		1,97	1,80
$\text{Fe}(i)-\bar{\text{N}}(i)$		3,21	3,04
$\bar{\text{C}}(i)-\bar{\text{N}}(i)$		1,23	1,25
$\bar{\text{N}}(i)-\bar{\text{N}}(ii)$		4,56	4,32
$\text{Fe}(i)-\text{C}(i)-\text{N}(i)$	174,8°	179,9°	173,3°
$\text{N}(i)-\text{Fe}(i)-\bar{\text{N}}(ii)$	89,1	89,2	83,3
$\text{Fe}(i)-\bar{\text{C}}(i)-\bar{\text{N}}(i)$		176,0	177,4
$\bar{\text{N}}(i)-\text{Fe}(i)-\bar{\text{N}}(ii)$		93,6	90,5

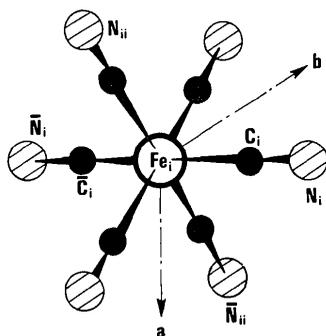


Fig. 3. Les notations utilisées pour la description des octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

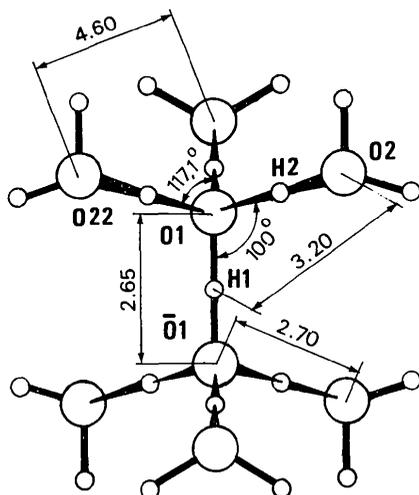


Fig. 4. L'ion hydronium  $(\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H} \cdots \text{H}_3\text{O}^+)^{3+}$ ; positions présumées des atomes d'hydrogène.

Le motif à huit atomes d'oxygène, disposé autour de la position 3(b), a la géométrie suivante:

- deux atomes d'oxygène se placent sur l'axe ternaire de part et d'autre du centre de symétrie.
- les six autres sont dans les plans de symétrie, en position 18(h), ( $x, 2x, z$ ), de telle sorte que l'ensemble s'apparente en orientation, en dimension et en encombrement à l'octaédre de coordination formé par les atomes d'azote d'un complexe  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Ces données structurales, jointes aux résultats des analyses chimiques permettent de préciser la nature de ce motif à huit atomes d'oxygène:

- d'une part, la teneur en eau,  $1,6\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  correspond bien dans la maille à  $15 \text{Fe}(\text{CN})_6$  pour  $3(\text{H}_2\text{O})_8$ ;
- d'autre part, le rapport mesuré des concentrations  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$  étant égal à 1,5, conduit à l'existence de  $9[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  pour  $6[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Il s'ensuit que, par rapport à un réseau ne contenant que des ions hexacyanoferrates (III), on dispose d'un excès de neuf charges négatives. La neutralité de l'ensemble ne peut être assurée que par les trois motifs à huit molécules d'eau, chacun apportant trois protons supplémentaires; leur composition réelle s'écrit donc  $[(\text{H}_2\text{O})_8 3\text{H}]^{3+}$ . L'acidité supplémentaire que confère ce groupement a bien été retrouvée par le dosage de la concentration en  $[\text{H}^+]$ .

#### L'ion hydronium dans cette structure

Les distances et angles entre les différents atomes d'oxygène sont représentés sur la Fig. 4 et le Tableau 4: remarquons que l'angle  $\text{O}(2) \cdots \text{O}(1) \cdots \text{O}(22)$  égal à  $117,1^\circ$  (1,5) est proche de l'angle  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  trouvé dans l'ion pyramidal  $(\text{H}_3\text{O})^+$ . (ex.  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Nordman, 1962;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Taesler & Olovsson, 1968). Les caractéristiques de cet ion nouveau rappellent la géométrie du motif structural de la glace hexagonale: les distances  $\text{O}(1) \cdots \bar{\text{O}}(1) = 2,65$  (2) Å et  $\text{O}(1) \cdots \text{O}(2) = 2,70$  (3) Å, (2,76 Å dans la glace), traduisent l'existence de liaisons H entre ces atomes; l'angle  $\text{O}(2)-\text{O}(1)-\bar{\text{O}}(1)$  est égal à  $100,0^\circ$  (1,5), contre  $109^\circ$  dans la glace.

Ces données permettent de développer, ce motif sous la forme symétrique suivante:

$[(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{H}_3\text{O})^+ (\text{H})^+ (\text{H}_3\text{O})^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$  ou encore, sous la forme plus condensée:  $[(\text{H}_9\text{O}_4)^+ \text{H}^+ (\text{H}_9\text{O}_4)^+]$ .

Ce groupement aqueux s'insère dans la charpente des octaédres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  et assure la continuité du réseau de liaisons hydrogène à travers le cristal. La cohésion de l'ensemble est due à des liaisons hydrogène (Tableau 4)  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$  (2,70 et 2,60 Å) et  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  (2,66 Å) comme nous l'avons représenté le long d'un chaîne d'octaédres du plan  $(2\bar{1}.0)$  (Fig. 5).

Les atomes d'oxygène situés sur l'axe ternaire ont la coordinence 4, mais une distinction s'impose entre les atomes d'oxygène terminaux constituant le haut et le bas de l'ion hydronium (Fig. 5). Si par exemple ceux

du haut ont la coordinence 3, ceux du bas présentent la coordinence tétraédrique et réciproquement. Cette configuration détruit localement la centro-symétrie. Il est nécessaire que les deux orientations soient également présentes dans le cristal, soit de manière statistique, soit de manière alternée pour réaliser statistiquement la centro-symétrie.

Cependant, une orientation unique ou la présence dominante d'une des deux orientations possibles confèrent au cristal un caractère polaire, de telle sorte que son groupe d'espace soit  $R3m$ ; la centro-symétrie serait détruite par la répartition des atomes d'hydrogène.

L'existence d'une morphologie non centrée et d'un effet piézoélectrique pour certains cristaux confirment la possibilité d'une telle polarité.

La présence d'ions  $(H_9O_4)^+$  dans les solutions d'acides forts a été suggérée par Wicke & Eigen (1954). A l'état solide, le spectre infrarouge de  $HBr \cdot 4H_2O$  a été interprété comme étant celui d'un composé de formule  $(H_9O_4)^+ (Br)^-$  (Rudolph & Zimmerman, 1964); Salaj (1969) a effectué une étude théorique de cet ion en partant d'un modèle plan. Les représentations données par ces auteurs sont fondamentalement différentes de celle que nous avons trouvée et de celles établies dans

Tableau 4. Les distances et angles dans l'ion hydronium et les liaisons H entre les groupements octaédriques de différentes couches de la structure

Les notations correspondent à celles des Fig. 3 et 4 et du Tableau 2. Les écarts-type sont de  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  (ou\*  $\pm 0,02 \text{ \AA}$ ) sur les distances et de  $\pm 2^\circ$  (ou\*  $\pm 1,5^\circ$ ) sur les angles.

O(2)···O(22)	4,60 Å	$\bar{O}(1) \cdots O(1) \cdots O(2)$	100,0°*
O(1)···H(2)···O(2)	2,70	O(2)···O(1)···O(22)	117,1°*
O(1)···H(1)··· $\bar{O}(1)$	2,65*	O(1)···O(2)···N(3')	133,9
H(1)···O(2)	3,20*		
N(2)···H···N(1')	2,70	N(2)··· $\bar{N}(1') \cdots \bar{C}(1')$	168,1
N(3)···H···N(2')	2,60	N(3)···N(2')··· $\bar{C}(2')$	162,0
O(2)···H···N(3')	2,66	O(2)···N(3')··· $\bar{C}(3')$	160,3

Avec  $N(i') \equiv N(i) + T$ ;  $\bar{C}(i') \equiv \bar{C}(i) + T$ ;  $T = +(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ .

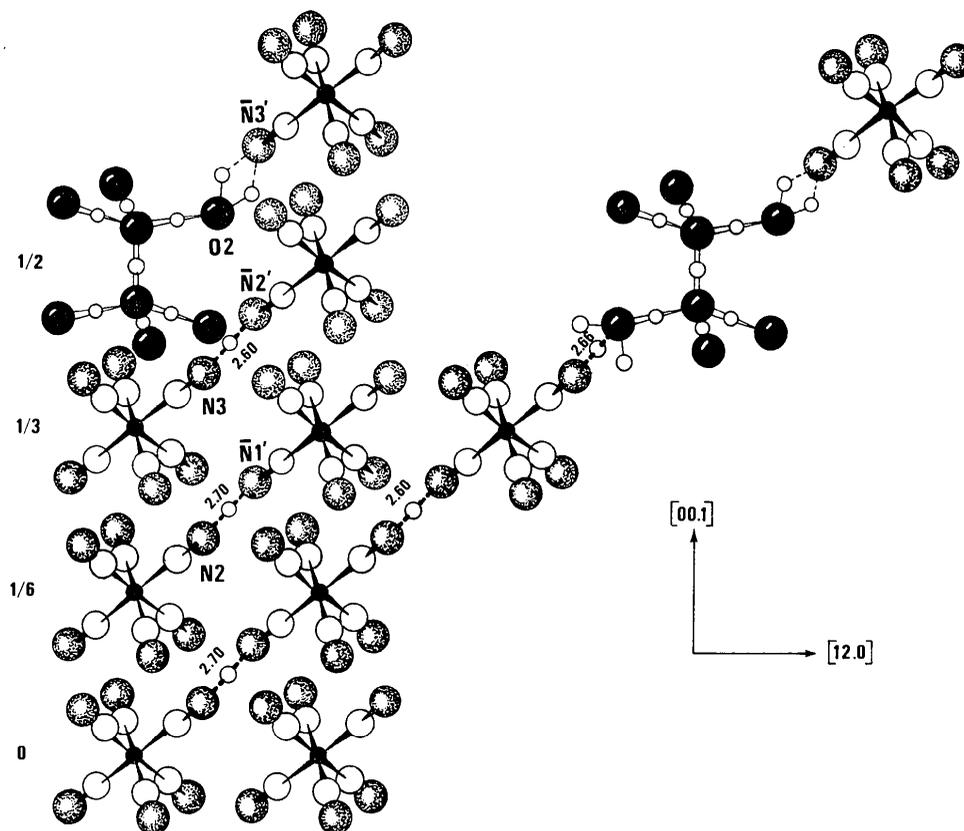


Fig. 5. Les liaisons hydrogène  $N \cdots H \cdots N$  et  $N \cdots H \cdots O$  le long de files d'octaédres du plan  $(2\bar{1},0)$ .

deux autres structures cristallines d'acides minéraux:  $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par Lundgren & Olovsson (1968) et  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par Williams & Peterson (1969).

Dans la phase rhomboédrique  $R$ , la géométrie de l'ion  $(\text{H}_9\text{O}_4)^+$  s'apparente à celle existant dans  $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : on est en présence de l'ion oxonium trihydraté  $[(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ . Dans  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , les auteurs ont montré, par diffraction des neutrons, que la structure contient le motif périodique  $(\text{H}_9\text{O}_4)^+$  sous la forme  $[(\text{H}_5\text{O}_2)^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ .

### Conclusion

La structure de la phase rhomboédrique  $R$  peut être considérée en première approximation comme semblable à celles des phases  $H$  et  $2H$  décrites dans les publications antérieures (Haser, *et al.*, 1972; Haser & Pierrot, 1972): dans les trois cas on est en présence de couches d'octaèdres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  reliées entre elles par des liaisons hydrogène, les axes cristallographiques  $c$  étant confondus. On peut engendrer la structure  $R$  à partir des structures  $H$  ou  $2H$  en substituant un groupement  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  sur six par un motif à huit molécules d'eau d'encombrement et de géométrie voisins. Cependant, les différences de fonction des molécules que contiennent ces trois phases sont essentielles:

- dans l'acide  $H$ , il s'agit de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  de nature zéolithique, donc 'invisibles' pour la diffraction des X.
- dans l'acide  $2H$ , les molécules d'eau sont localisées dans une zone préférentielle de la structure; elles ne sont plus zéolithiques comme dans la structure  $H$ . En fait elles doivent s'agencer en ions hydronium du type  $[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}]^+$ ; ces molécules d'eau 'acides' sont liées grâce à des interactions électrostatiques aux parois des canaux de la structure.

- dans l'acide  $R$ , l'eau s'est intégrée dans le réseau formé par les octaèdres  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  en se substituant à certains d'entre eux, de manière à conserver le réseau des liaisons hydrogène à travers le cristal: l'édifice octaédrique obtenu, pour ainsi dire par mimétisme, correspond à un ion hydronium  $[\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{H}_9\text{O}_4]^{3+}$  jusqu'ici jamais identifié; par suite, dans cette phase l'eau n'a pas de caractère zéolithique.

Ces différences de nature de l'eau dans les trois composés étudiés sont liées à des accroissements simultanés des degrés d'hydratation et des taux d'ions hexacyanoferrates (II) dans le sens  $H \rightarrow 2H \rightarrow R$ .

La synthèse de ces résultats doit également permettre la compréhension des mécanismes des transformations topotactiques que subissent les phases de cette série.

### Références

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.  
 HASER, R. & PIERROT, M. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 1359.  
 HASER, R., DE BROIN, C. E. & PIERROT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2530.  
 HASER, R. & PIERROT, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2538.  
 LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1968). *J. Chem. Phys.* **49**, 1068.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.  
 NORDMAN, C. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 18.  
 PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5, Fortran IV Crystallographic Least-squares Program*. Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 RUDOLPH, J. & ZIMMERMAN, H. (1964). *Z. Phys. Chem.* **43**, 311.  
 SALAJ, N. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 1534.  
 TAESLER, I. & OLOVSSON, I. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 299.  
 WICKE, E. & EIGEN, M. (1954). *Z. Phys. Chem.* **1**, 340.  
 WILLIAMS, J. M. & PETERSON, S. W. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 776.