

van der Waals 'radii' for carbonyl oxygens in directions parallel and perpendicular to the bond (1.35 and 1.63 Å respectively) (Bondi, 1964).

Bond distances and angles within the maleate ion are given in Table 7. The carbon-carbon double bond, C(2)C(3), is of the expected length and differs slightly from that found in the hydrogen maleate ion, 1.348 (4) Å. The bonds C(1)C(2) and C(3)C(4) have lengths which are not significantly different nor do they differ from the comparable bond in the hydrogen maleate ion, 1.498 (3) Å. Since C(1)C(2) and C(3)C(4) involve greatly different degrees of torsion of the carboxylate planes relative to the carbon atom plane, they can be considered to be free from double-bond character. The bond angles C(1)-C(2)-C(3) (125.1°) and C(2)-C(3)-C(4) (127.4°) are smaller than the strained value of 130.4 (2)° found in the hydrogen maleate ion but considerably greater than the value of 121.5° assumed by Darlow (1961) to represent the strain-free angle for this type of carbon framework. Further evidence of strain due to oxygen-oxygen repulsion is found in the significant non-planarity of the group C(3)C(4)O(3)O(4) (Table 11). The two carboxylate groups are closely similar in shape and dimensions and in each of them one C-O bond is significantly larger than the other. There is no obvious explanation of this difference and no similar effect has been found in comparable structures.

We are indebted to the S.R.C. for the award of a Research Studentship to one of us (W.G.T.).

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1955

Stéréochimies du Zirconium et du Cuivre dans les Fluorozirconates de Cuivre Hydratés. I. Structure Cristalline de $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR J. FISCHER ET R. WEISS

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, BP 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France*

(Reçu le 19 mars 1973, accepté le 10 avril 1973)

The crystal structure of $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been solved using three-dimensional X-ray diffraction data recorded on a automatic diffractometer. The crystals are monoclinic with $a = 5.691$, $b = 10.030$, $c = 7.592$ Å, $\beta = 103.53^\circ$, $Z = 2$, space group $P2_1/c$. The structure is built up from infinite $\cdots[\text{ZrF}_6]^{2-} \cdots [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdots [\text{ZrF}_6]^{2-} \cdots$ chains linked by hydrogen bonds.

Introduction

Dans le cadre d'une étude générale des fluorozirconates de cuivre hydratés, et dans le but de déterminer les stéréochimies du zirconium et du cuivre dans ce type de composés, les structures cristallines de $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et

Table 11. *Planarity of the carboxylate groups*

Distances of atoms from the planes (a) C(1), C(2), O(1), O(2),
(b) C(3), C(4), O(3), O(4) (Å)

(a) $0.2214x - 0.0532y + 0.9737z = 0.8196$			
C(1)	-0.0005	O(1)	0.0002
C(2)	0.0001	O(2)	0.0002
(b) $0.0477x + 0.9783y + 0.2017z = 4.3337$			
C(3)	0.0055	O(3)	0.0070
C(4)	-0.0195	O(4)	0.0070

References

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451.
 BRACHER, B. H. & TAYLOR, R. I. (1967). U.K.A.E.A. Research Report A.E.R.E.-5478.
 DARLOW, S. F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1257-1259.
 DARLOW, S. F. & COCHRAN, W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1250-1257.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.
International Tables for X-ray Crystallography. (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LARSON, A. C. (1970). *Crystallographic Computing*: Edited by F. R. AHMED. pp. 291-294. Copenhagen: Munksgaard
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63-76.
 SHAHAT, M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 763-768.
 SMALL, R. W. H. & TRAVERS, S. (1961). *J. Sci. Instrum.* **38**, 205-206.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151-152.

* Laboratoire de Cristalochimie associé au CNRS (ERA no. 8).

tion de $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; ce composé n'avait pas été signalé auparavant.

Les cristaux bleus appartiennent au système monoclinique avec les paramètres de maille suivants à 20°C: $a=5,691$ (5), $b=10,030$ (10), $c=7,592$ (10) Å, $\beta=103,53$ (10). La densité mesurée est de $2,63 \pm 0,06$ et pour deux motifs par maille, la densité calculée est égale à $2,68 \text{ g cm}^{-3}$ ($M=340,76$, $V=421,30 \text{ Å}^3$). Le groupe spatial est $P2_1/c$ (C_{2h}^2 , n° 14).

Le cristal utilisé pour mesurer les intensités diffractées était taillé en sphère de 0,4 mm de diamètre. L'axe cristallographique b a été rendu colinéaire avec l'axe ω d'un diffractomètre automatique PAILRED équipé d'un discriminateur d'énergie (rendement 98%). Le faisceau primaire était monochromatisé par une lame de silicium (111) et la longueur d'onde Mo $K\alpha$ a été utilisée. Douze strates de l'espace réciproque, $h0l$ à $h1l$, ont été enregistrées en utilisant la technique du balayage ω avec un demi-angle de balayage compris entre 1,2 et 1,6° et à la vitesse de 1°/min. Le fond continu a été mesuré pendant 20 sec de part et d'autre de chaque réflexion. 818 réflexions indépendantes répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 0,40$ ont finalement été retenues dont les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ainsi que des facteurs d'absorption par interpolation des tables de Bradley (1935).

Détermination et affinement de la structure

$\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est isotype avec $\text{CuTiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aussi les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermi-

que isotropes de $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été affinés directement en utilisant le programme d'affinement *SFLS-5* (Prewitt, 1966) et en calculant les facteurs de diffusion par le développement de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) avec les constantes données par Moore (1963). Les effets de la dispersion anormale des atomes de zirconium et de cuivre ont été corrigés en les supposant indépendants de $\sin \theta/\lambda$ et en prenant les valeurs de Cromer (1965).

La pondération utilisée était comprise entre 0,25 et 1 pour $5 < |F_o| \leq 20$, égale à 1 pour $20 < |F_o| \leq 100$ et comprise entre 1 et 0,25 pour $|F_o| > 100$. En fin d'affinement, les facteurs R et R_w valent respectivement 0,042 et 0,044 et aucune variation des paramètres affinés est supérieure à 0,8 fois l'écart-type correspondant. L'écart-type final sur une observation de pondération unité est égal à 0,93 et les critères de Cruickshank (1965) concernant la pondération sont satisfaits. La série différence finale ne révèle aucun maxima supérieur à 0,3 eÅ^{-3} en valeur absolue. La constante d'échelle de la correction d'extinction secondaire selon Zachariasen (1963) est égale à $0,482 \cdot 10^{-5}$. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique finaux sont donnés dans le Tableau 1.*

* Les facteurs de structure ont été déposés au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30116). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13, White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et β_{ij} multipliés par 10^4

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zr	5000	5000	0	103 (4)	11 (1)	28 (1)	-13 (4)	11 (2)	5 (2)
F(1)	2468 (20)	9652 (5)	2735 (11)	244 (15)	69 (8)	115 (16)	1 (6)	10 (14)	-3 (6)
F(2)	2968 (16)	3660 (10)	809 (11)	260 (27)	39 (9)	124 (13)	-42 (13)	165 (15)	-29 (9)
F(3)	3513 (19)	6458 (11)	1237 (11)	531 (47)	30 (9)	110 (13)	60 (17)	45 (19)	-20 (9)
Cu	0	5000	5000	122 (7)	10 (2)	65 (3)	-11 (6)	30 (4)	9 (3)
O(1)	2371 (17)	3773 (12)	4232 (12)	168 (23)	29 (9)	97 (13)	23 (11)	44 (13)	3 (8)
O(2)	1318 (14)	6528 (11)	3972 (12)	127 (21)	28 (8)	138 (15)	-7 (11)	94 (15)	-2 (8)

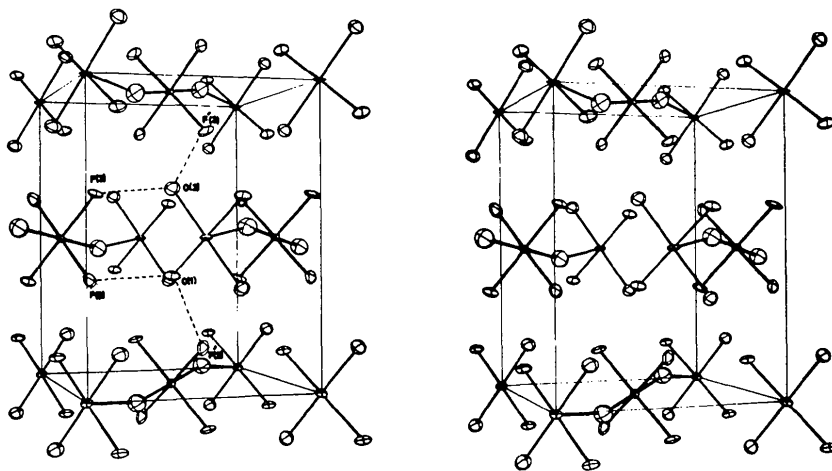


Fig. 1. Vue stéréoscopique du contenu de la maille élémentaire.

Description de la structure

La structure cristalline de $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est constituée d'ions complexes $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. La Fig. 1, tracée au moyen du programme *ORTEP* II (Johnson, 1965) représente l'empilement dans la maille élémentaire de ces ions.

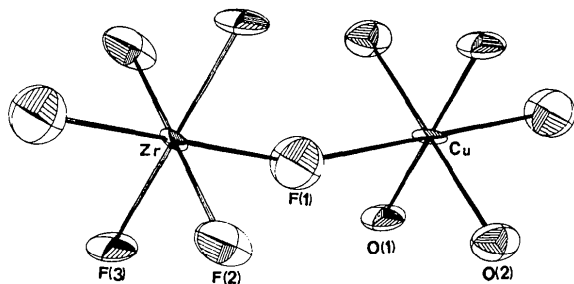
Les atomes de zirconium sont hexacoordinés, le polyèdre de coordination étant un octaèdre. Le Tableau 2 donne les distances et angles caractérisant l'anion $[\text{ZrF}_6]^{2-}$; les valeurs de ce tableau montrent que les distances Zr-F sont équivalentes et que les angles F-Zr-F de l'octaèdre ne diffèrent pas significativement de 90° ; il appartient donc au groupe de symétrie ponctuel O_h .

Tableau 2. Distances et angles dans les ions $[\text{ZrF}_6]^{2+}$

Zr—F(1)	1,999 (6) Å	F(1)—Zr—F(2)	88,29 (17)°
Zr—F(2)	1,982 (6)	F(1)—Zr—F(3)	88,72 (20)
Zr—F(3)	2,007 (5)	F(2)—Zr—F(3)	89,51 (19)
F(1)—F(2)	2,759 (9)		
F(1)—F(3)	2,815 (7)		
F(2)—F(3)	2,809 (8)		

Chaque atome de cuivre est entouré directement par quatre molécules d'eau pour former l'ion complexe plan carré $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ et chaque cation de ce type est situé entre deux octaèdres $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, la distance Cu—F(1) valant 2,246 Å; la coordinence des atomes de cuivre est de six. Le Tableau 3 donne les grandeurs caractéristiques du proche entourage du cuivre; la distance Cu—F(1), nettement plus longue que la liaison Cu—F normale trouvée dans $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Geller & Bond, 1958) justifie cependant l'écriture $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ pour le proche entourage du cuivre.

Le Tableau 4 donne les distances $\text{O} \cdots \text{X}$ inférieures à 3 Å observées autour des atomes d'oxygène des molécules d'eau; chaque molécule d'eau assure deux contacts $\text{O} \cdots \text{X}$, les atomes X étant des atomes de fluor d'ions $[\text{ZrF}_6]^{2-}$.

Fig. 2. Motif élémentaire des chaînes $\cdots[\text{ZrF}_6]^{2-} \cdots \cdots[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdots \cdots[\text{ZrF}_6]^{2-}$.Tableau 3. Distances et angles dans l'entourage des ions Cu^{2+}

Cu—O(1)	2,011 (6) Å	O(1)—Cu—O(2)	88,96 (21)°
Cu—O(2)	2,947 (5)	O(1)—Cu—F(1)	87,37 (17)
Cu—F(1)	2,246 (6)	Zr—F(1)—Cu	159,64 (19)
F(1)—O(1)	2,945 (10)		
F(1)—O(2)	2,926 (9)		
O(1)—O(2)	2,824 (7)		

Tableau 4. Entourage des molécules d'eau

$\text{H}_2\text{O}(1)$	1	O(1)—F(2)	2,701 Å
	2	O(1)—F(2')	2,606
$\text{H}_2\text{O}(2)$	3	F(2)—O(1)—F(2')	110,93°
	4	O(2)—F(3)	2,662 Å
		O(2)—F(3')	2,756
		F(3)—O(2)—F(3')	106,19°

La disposition des cations complexes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ entre deux octaèdres $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ conduit à l'existence de chaînes infinies $\cdots[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdots \cdots[\text{ZrF}_6]^{2-} \cdots \cdots[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdots$ allongées suivant l'axe [101] de la maille élémentaire. Ces chaînes sont brisées, car l'angle Cu—F(1)—Zr est inférieur à 180° . La Fig. 2 représente le motif élémentaire d'une telle chaîne.

Les chaînes sont reliées entre-elles par des liaisons hydrogène fortes de type $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$. Les molécules d'eau échangent chacune deux liaisons avec deux atomes de fluor de deux anions complexes $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ (respectivement n° 1 et 2, et 3 et 4 du Tableau 4) appartenant à deux chaînes voisines. Les atomes de fluor F(2) et F(3) des liaisons n° 1 et 3 du Tableau 4 appartiennent au même octaèdre $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ de sorte que chaque ion complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ et, de ce fait, chaque chaîne, est liée par liaisons hydrogène à six autres chaînes du même type. Sur la Fig. 1 sont représentées les liaisons hydrogène assurées par les deux molécules d'eau.

Références

- BRADLEY, A. J. (1935). *Proc. Phys. Soc.* **47**, 879–883.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
 GELLER, S. & BOND, W. L. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 925–930.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, révisé en 1971.
 MARIIGNAC, M. C. (1860). *Ann. Chim. Phys.* **60**, 257–307.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM 305.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.