

## Stéréochimies du Zirconium et du Cuivre dans les Fluorozirconates de Cuivre Hydratés. II. Etude de l'Ion Complexe Binucléaire $[\text{ZrF}_6]_2^{4-}$ dans $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

PAR J. FISCHER ET R. WEISS

*Institut de Chimie,\* Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France*

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

The crystal structure of  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data. The complex crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$  with two molecules per unit cell. Unit cell parameters are:  $a = 6.631$  (6),  $b = 9.981$  (10),  $c = 12.921$  (12) Å,  $\beta = 114.30^\circ$  (15). The structure is built up of  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$  complex ions resulting from the association of two pentagonal bipyramids sharing an edge, and from  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  octahedral complex ions and  $\text{K}^+$  cations, linked by hydrogen bonds.

### Introduction

Le composé  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fait partie d'une série de fluorotitanates et fluoro-zirconates de cuivre hydratés, étudiés par diffraction des rayons X dans le but de définir les stéréochimies du titane, du zirconium et du cuivre dans ce type de composés. La description sommaire de la structure cristalline de  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sur la base de données partiellement affinées a été publiée par ailleurs (Fischer & Weiss, 1968). Le présent mémoire décrit cette structure en détail.

### Partie expérimentale

Marignac (1860), par l'étude du système  $\text{ZrF}_4\text{-CuF}_2\text{-H}_2\text{O}$  a mis en évidence l'existence d'un certain nombre de fluoro-zirconates, mais l'existence du composé  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  n'avait pas été signalé par cet auteur. Ce composé se forme par évaporation lente à l'air d'une solution contenant en quantités stoechiométriques, du fluorure de cuivre, du fluorure de potassium

et du tétrafluorure de zirconium dans l'acide fluorhydrique aqueux. Les résultats de l'analyse quantitative sont: Cu: 9,6% (9,62); Zr: 27% (27,63); F: 34,1% (34,53);  $\text{H}_2\text{O}$ : 15,8% (16,36) pour  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Les cristaux bleus appartiennent au système monoclinique avec les paramètres de maille suivants:  $a = 6,631$  (6),  $b = 9,981$  (10),  $c = 12,921$  (12) Å;  $\beta = 114,20^\circ$  (15). Le groupe spatial est  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ , n° 14) avec deux motifs par maille ( $D_o = 2,78$ ;  $D_c = 2,81$ ),  $M = 660,18$ ;  $V = 779,90$  Å<sup>3</sup>.

Le cristal utilisé pour mesurer les intensités a été taillé en sphère de 0,3 mm de diamètre dont l'axe  $b$  a été rendu colinéaire avec l'axe  $\omega$  d'un diffractomètre automatique PAILRED. Onze strates de l'espace réciproque ont été enregistrées,  $h0l$  à  $h10l$ , dans les mêmes conditions que celles décrites par ailleurs (Fischer & Weiss, 1973), et avec les paramètres expérimentaux suivants: demi-angle de balayage compris entre 1,0 et 1,4°; vitesse de 1°/min temps total de mesure du fond continu: 40 sec. 1750 réflexions indépendantes répondant au critère  $\sigma(I)/I \leq 0,4$  ont été retenues après que leurs intensités aient été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que des facteurs d'absorption, ces derniers facteurs étant calculés par interpolation des tables de Bradley (1935).

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

Tableau 1. Coordonnées atomiques et  $\beta_{ij}$  multipliés par  $10^4$

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Zr	1915 (1)	4865 (0)	1482 (0)	73 (1)	22 (0)	11 (0)	-3 (0)	9 (0)	-1 (0)
F(1)	653 (8)	343 (5)	3150 (4)	86 (2)	28 (5)	17 (3)	2 (5)	13 (5)	0 (3)
F(2)	3744 (9)	4722 (4)	3210 (3)	103 (11)	65 (4)	37 (2)	-24 (5)	27 (4)	-7 (2)
F(3)	4248 (9)	4363 (6)	985 (4)	127 (10)	50 (6)	18 (4)	-13 (7)	3 (6)	4 (4)
F(4)	-270 (8)	3846 (4)	-40 (4)	167 (14)	89 (4)	45 (2)	-1 (5)	65 (5)	-7 (2)
F(5)	6599 (8)	1680 (4)	3081 (4)	199 (16)	30 (4)	20 (3)	-18 (5)	-10 (5)	2 (2)
F(6)	1608 (8)	2904 (4)	1891 (4)	142 (12)	36 (3)	32 (3)	22 (5)	9 (5)	1 (2)
Cu	0	0	0	166 (13)	26 (1)	25 (0)	-3 (1)	7 (1)	2 (0)
O(1)	2665 (8)	1111 (5)	714 (4)	80 (11)	41 (4)	25 (3)	11 (5)	9 (5)	-4 (3)
O(2)	9157 (11)	3883 (6)	3575 (5)	178 (16)	48 (5)	25 (4)	-17 (7)	29 (6)	0 (3)
O(3)	7880 (10)	1423 (5)	579 (5)	143 (15)	45 (5)	32 (4)	-8 (7)	24 (6)	2 (3)
K	3783 (3)	2180 (1)	4132 (1)	158 (4)	52 (1)	24 (1)	-20 (2)	25 (1)	-1 (3)

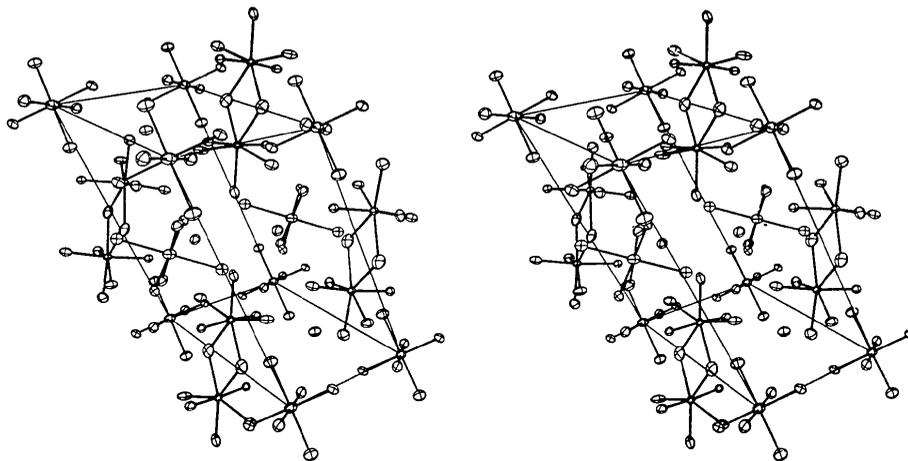


Fig. 1. Remplissage de la maille élémentaire.

### Détermination de la structure et affinement

Les intensités diffractées ont été mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson. Les signes de 204 réflexions, dont les facteurs de structure normalisés sont compris entre 3,3 et 1,8 ont été déterminés en choisissant comme origine positive les réflexions  $32\bar{4}$  ( $E=2,57$ ),  $435$  ( $E=2,40$ )  $212\bar{1}$  ( $E=2,18$ ) et en affectant aux réflexions  $422$  ( $E=2,56$ )  $10\bar{8}$  ( $E=1,80$ ) et  $317$  ( $E=2,30$ ) les fonctions signe  $a$ ,  $b$  et  $c$  qui se sont avérées positives.

La fonction densité électronique calculée avec ses 204 réflexions, comparée à celle calculée avec les contributions des atomes de zirconium et de cuivre, dont les coordonnées relatives ont été déterminées par la fonction de Patterson, a permis de localiser l'ensemble des autres atomes. Cette hypothèse de structure conduit à un facteur  $R$  de 0,35, les méthodes de calcul et les programmes étant identiques à ceux décrits par ailleurs (Fischer & Weiss, 1973).

L'affinement avec des facteurs de température anisotrope de la forme:  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$  conduit à un facteur  $R$  de 0,051 et à un facteur  $R_w$  de 0,060. La pondération utilisée était comprise entre 0,25 et 1 pour  $5 < |F_o| \leq 1,0$ , égale

à 1 pour  $10 < |F_o| \leq 75$  et comprise entre 1 et 0,25 pour  $|F_o| \geq 75$ . Pour le dernier cycle d'affinement aucune variation de paramètres affiné n'excédait  $\frac{1}{10}$  de l'écart-type correspondant. L'écart-type final sur une observation de pondération unité est égal à 0,99 et les critères de Cruickshank (1965) relatifs à la pondération sont satisfaits. Une série différence finale ne révèle aucun maxima, en valeur absolue, supérieur à  $0,15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Tableau 2. Distances et angles dans les ions  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ 

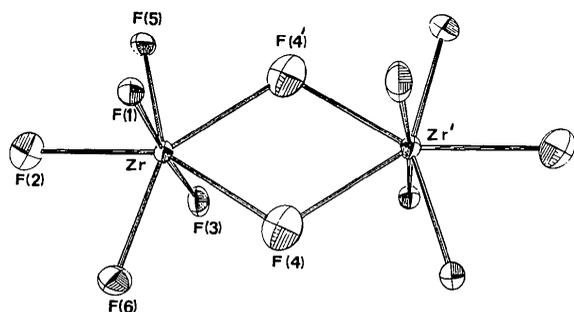
Distances		Angles	
Zr—F(1)	2,004 (6) Å	F(1)—Zr—F(2)	86,54 (0,20)°
Zr—F(2)	2,064 (4)	F(1)—Zr—F(5)	94,84 (0,21)
Zr—F(3)	1,967 (7)	F(1)—Zr—F(4')	83,35 (0,20)
Zr—F(4)	2,156 (4)	F(1)—Zr—F(4)	90,54 (0,20)
Zr—F(4')	2,161 (4)	F(1)—Zr—F(6)	89,00 (0,20)
Zr—F(5)	2,028 (4)	F(3)—Zr—F(2)	98,24 (0,22)
Zr—F(6)	2,059 (4)	F(3)—Zr—F(5)	87,80 (0,23)
F(1)—F(2)	2,789 (6)	F(3)—Zr—F(4')	93,29 (0,23)
F(1)—F(5)	2,969 (7)	F(3)—Zr—F(4)	84,65 (0,23)
F(1)—F(4')	2,961 (8)	F(3)—Zr—F(6)	90,86 (0,23)
F(1)—F(4)	2,768 (8)	F(2)—Zr—F(5)	76,01 (0,19)
F(1)—F(6)	2,848 (7)	F(5)—Zr—F(4')	73,96 (0,20)
F(3)—F(2)	3,048 (8)	F(4')—Zr—F(4)	65,23 (0,20)
F(3)—F(5)	2,771 (8)	F(4)—Zr—F(6)	71,70 (0,19)
F(3)—F(4')	2,783 (7)	F(6)—Zr—F(2)	74,47 (0,19)
F(3)—F(6)	2,869 (7)	F(1)—Zr—F(3)	174,97 (0,23)
F(2)—F(5)	2,520 (9)		
F(5)—F(4')	2,520 (7)		
F(4')—F(4)	2,327 (6)		
F(4)—F(6)	2,473 (6)		
F(6)—F(2)	2,495 (6)		

Equation du plan moyen Zr, F(2), F(4), F(4'), F(5), F(6):

$$0,942X - 0,246Y - 0,227Z = -1,183.$$

Distances des atomes au plan:

Zr	0,046 (6) Å
F(2)	-0,101 (4)
F(4)	0,100 (5)
F(4')	0,193 (5)
F(5)	0,023 (5)
F(6)	-0,191 (5)

Fig. 2. L'ion complexe  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ .

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique finaux sont donnés dans le Tableau 1. La constante d'échelle de la correction d'extinction secondaire selon Zachariasen (1963) est égale à  $0,1563 \times 10^{-5}$ .\*

\* Les facteurs de structure ont été déposés au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30117). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ Angleterre.

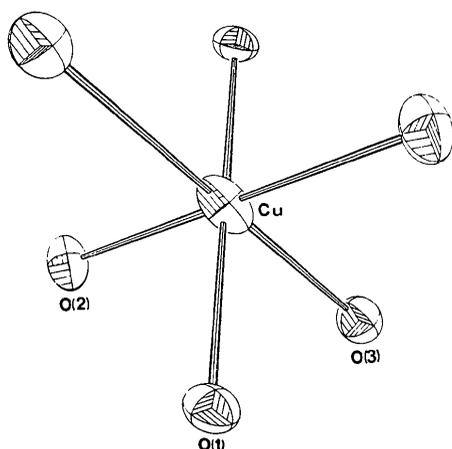


Fig. 3. Le cation complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

### Description de la structure

La structure cristalline de  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est du type ionique; elle peut être décrite comme un empilement d'ions complexes  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et d'ions  $\text{K}^+$ . La Fig. 1 représente l'empilement de ces ions dans la maille élémentaire; les figures ont été obtenues par le moyen du programme ORTEP II (Johnson, 1965).

#### L'anion $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$

Les atomes de zirconium sont heptacoordinés, le polyèdre de coordination étant une bipyramide pentagonale; deux bipyramides sont associées par une arête équatoriale pour former l'anion complexe  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$  représenté par la Fig. 2. L'association des deux bipyramides pentagonales a lieu par l'intermédiaire d'un centre de symétrie de la maille qui est le seul élément de symétrie de l'anion  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ .

Les grandeurs géométriques caractérisant l'ion complexe sont données dans le Tableau 2.

Dans le plan équatorial de la bipyramide pentagonale, il apparaît 2 types de distances Zr-F nettement distinctes:

- les distances Zr-F(2), Zr-F(5) et Zr-F(6) valant en moyenne 2,050 Å,
- les distances Zr-F(4) et Zr-F(4') valant en moyenne 2,158 Å.

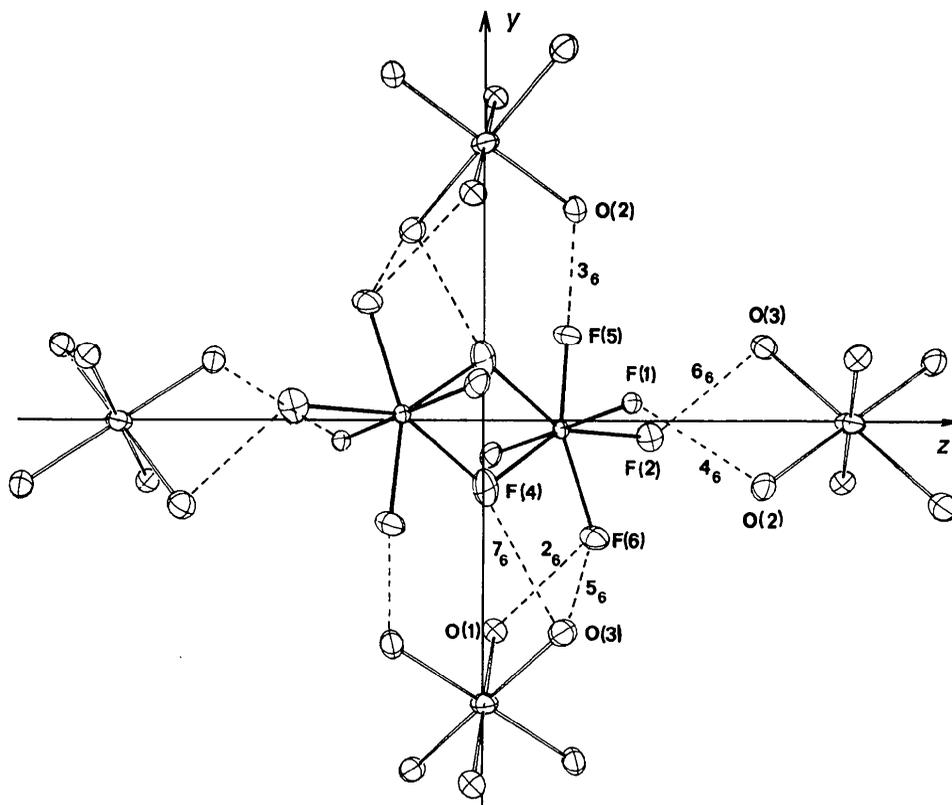
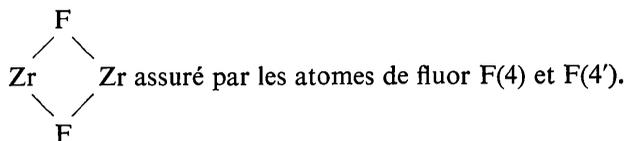


Fig. 4. Coupe d'une couche et environnement d'un anion  $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$  dans une couche.

Les distances du deuxième type sont plus longues que celles du premier type, les atomes F(4) et F(4') formant pont entre deux atomes de zirconium.

Les distances Zr-F des deux atomes de fluor axiaux valent en moyenne 1,985 Å; elles sont donc plus courtes que les distances Zr-F du plan équatorial. Les atomes contenus dans le plan équatorial de la bipyramide pentagonale ne sont pas coplanaires comme le montrent les distances de ces atomes au meilleur plan passant par ces atomes (voir Tableau 2).

Les angles F-Zr-F concernant les atomes du plan équatorial de la bipyramide pentagonale ne sont pas équivalents, le plus petit étant l'angle F(4)-Zr-F(4') ce qui traduit la tension créée dans le plan équatorial de la bipyramide pentagonale par la formation du pont



Les valeurs du Tableau 2 montrent également que les atomes de fluor axiaux F(1) et F(3) ne sont pas situés sur la normale au plan équatorial passant par l'atome de zirconium.

*Le cation [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>*

La Fig. 3 représente l'octaèdre [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> et le Tableau 3 donne les distances et angles de l'entourage de l'atome de cuivre; les atomes de cuivre sont situés sur des centres de symétrie de la maille.

Tableau 3. Distances et angles dans les ions [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>

Cu—O(1)	1,967 (5) Å	O(3)—Cu—O(1)	92,86 (0,23)°
Cu—O(2)	2,024 (6)	O(3)—Cu—O(2)	88,75 (0,24)
Cu—O(3)	2,327 (7)	O(1)—Cu—O(2)	88,62 (0,25)
O(1)—O(2)	2,789 (7)		
O(1)—O(2')	2,857 (7)		
O(3)—O(1)	2,971 (9)		
O(3)—O(1')	3,121 (9)		
O(3)—O(2)	3,051 (11)		
O(3)—O(2')	3,117 (11)		

Il apparaît deux distances, Cu—O(1) et Cu—O(2) courtes et une distance Cu—O(3) plus longue: on retrouve la déformation classique des entourages des cations Cu<sup>2+</sup> due à l'effet Jahn-Teller (1937). Le groupe de symétrie du cation complexe est C<sub>1</sub>.

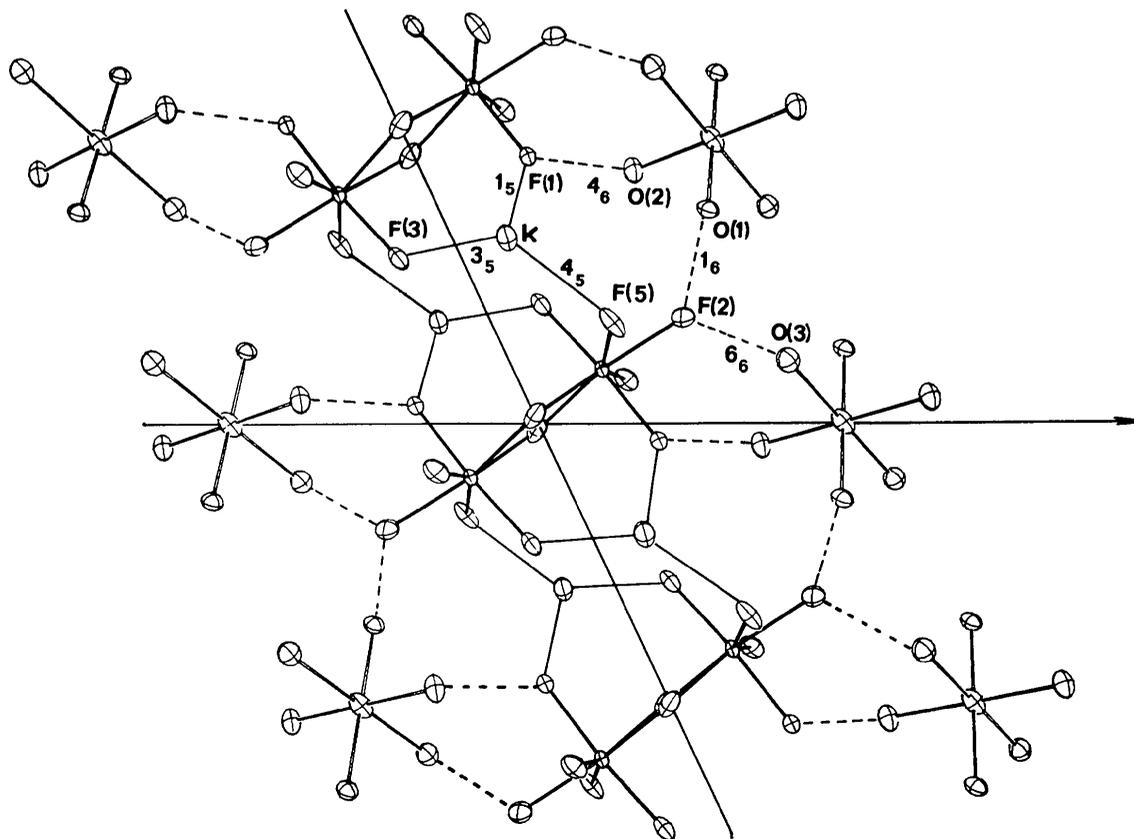


Fig. 5. Représentation des liaisons intercouches.

*Le cation K<sup>+</sup>*

Le Tableau 4 donne les distances des atomes les plus proches du cation K<sup>+</sup>.

Tableau 4. *Entourage des ions K<sup>+</sup>*

		n°		
K-F(1)	2,668 (5) Å	1	K-F(2)	2,799 (5) Å
K-F(6)	2,751 (5)	2	K-O(3)	2,942 (7)
K-F(3)	2,756 (5)	3	K-O(1)	2,979 (6)
K-F(5)	2,768 (5)	4		

**Organisation et cohésion de la structure**

Les ions complexes [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> et [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> sont répartis en couches parallèles au plan (100) et les ions K<sup>+</sup> sont situés entre ces couches.

Les couches sont reliées entre-elles par des liaisons hydrogène du type O-H...F d'une part et par des liaisons passant par les cations K<sup>+</sup> du type F...K...F d'autre part. Un réseau de liaison hydrogène assure les liaisons intracouches. Le Tableau 5 donne les distances et angles relatifs à l'entourage des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau.

Tableau 5. *Entourage des molécules d'eau*

		n°	
H <sub>2</sub> O(1)-F(2)	2,609 (8) Å	1	
H <sub>2</sub> O(1)-F(6)	2,623 (8)	2	F(2)-O(1)-F(6) 117,14 (0,48)°
H <sub>2</sub> O(2)-F(5)	2,689 (7)	3	
H <sub>2</sub> O(2)-F(1)	2,711 (8)	4	F(5)-O(2)-F(1) 118,79 (0,53)
H <sub>2</sub> O(3)-F(6)	2,781 (7)	5	F(6)-O(3)-F(2) 115,51 (0,58)
H <sub>2</sub> O(3)-F(2)	2,805 (7)	6	F(6)-O(3)-F(4) 50,84 (0,48)
H <sub>2</sub> O(3)-F(4)	2,966 (8)	7	F(2)-O(3)-F(4) 159,99 (0,46)

La Fig. 4 représente l'entourage immédiat d'un anion complexe [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> d'une couche; en pointillé sont tracées les liaisons hydrogène intervenant entre les atomes de fluor des anions [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> et les molécules d'eau des cations [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (Les numéros des liaisons de la Fig. 6 correspondent à ceux du Tableau 5). Il existe 6 liaisons indépendantes de ce type; elles correspondent aux numéros 2 à 7 du Tableau 5. Les distances O-H...F sont comprises entre 2,623 et 2,966 Å.

La Fig. 5 représenté une coupe à travers les couches entre les cotes  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$ . Il existe une seule liaison hydrogène indépendante, du type O-H...F, inter-couches inférieure à 3 Å (n° 1 du Tableau 5 et n° 1<sub>6</sub> de la Fig. 5). Des liaisons inter-couches, passant par les ions K<sup>+</sup>, existent comme le montre les valeurs du Tableau 4 qui sont en partie reportées sur la Fig. 5 (n° 1, 3 et 4 du Tableau 4, liaisons 1<sub>5</sub>, 3<sub>5</sub> et 4<sub>5</sub> de la Fig. 5); toutes ces liaisons sont du type F...K...F. Les liaisons K...O du Tableau 4 relie l'ion K<sup>+</sup> à des molécules d'eau d'une même couche.

**Références**

- BRADLEY, A. J. (1935). *Proc. Phys. Soc.* **47**, 879-883.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, page 114. Oxford: Pergamon Press.  
 FISCHER, J. & WEISS, R. (1968). *Chem. Commun* p. 1137.  
 FISCHER, J. & WEISS, R. (1973). A paraître.  
 JAHN, H. A. & TELLER, E. (1937). *Proc. Roy. Soc.* **A261**, 220-224.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, révisé en 1971.  
 MARIGNAC, M. C. (1860). *Ann. Chim. Phys.* **60**, 257-307.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139-1144.