

Stéréochimies du Zirconium et du Cuivre dans les Fluorozirconates de Cuivre Hydratés.
III. Etude des Ions Complexes Binucléaires $[\text{ZrF}_7]_2^{6-}$ et $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$
dans $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

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 $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 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: $a=10.404$, $b=10.127$, $c=10.886$ Å, $\beta=91.82^\circ$. The structure is built up of $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$ anions resulting from the association of two $[\text{ZrF}_7]$ antiprisms sharing an edge, and from $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ octahedra and $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ cations which arise from the association of two $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]$ octahedra sharing an edge. These complex ions are linked by hydrogen bonds.

Introduction

Le composé $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ fait partie d'une série de fluorozirconates de cuivre hydratés dont les structures cristallines ont été étudiées dans le but de définir les stéréochimies du zirconium et du cuivre dans ce type de composés. La description sommaire de la structure de $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ sur la base de données partiellement affinées a été publiée par ailleurs (Fischer & Weiss 1967). Le présent mémoire décrit cette structure en détail.

Partie expérimentale

C'est Marignac (1860), dans l'étude du système $\text{ZrF}_4\text{-CuF}_2\text{-H}_2\text{O}$, qui prépara et décrit le premier le composé $\text{Cu}_3(\text{ZrF}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Ce composé se forme par évaporation lente à l'air d'une solution contenant du tétrafluorure de zirconium et du fluorure de cuivre.

Les cristaux bleus appartiennent au système monoclinique avec les paramètres de maille suivants: $a=10,404$ (10), $b=10,127$ (10), $c=10,886$ (10) Å; $\beta=$

$91,88$ (10)°. La densité mesurée par pycnométrie est de $2,66 \pm 0,04$ g cm⁻³ ce qui correspond à deux molécules par maille ($D_c=2,68$), $M=927,31$, $V=1165$ Å³. Le groupe spatial est $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , n° 14).

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 ω d'un diffractomètre automatique PAILRED.

Treize strates de l'espace réciproque ont été enregistrées, $h0l$ à $h12l$ dans les conditions décrites par ailleurs (Fischer & Weiss, 1973) avec les paramètres expérimentaux suivants. Angle de balayage: 2,0 à 2,8°; vitesse de balayage: 1°/min; temps total de mesure du fond continu: 20 sec. 1681 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 étant calculés par interpolation des tables de Bradley (1935).

Détermination de la structure et affinement

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd en utilisant les mêmes méthodes et les mêmes

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

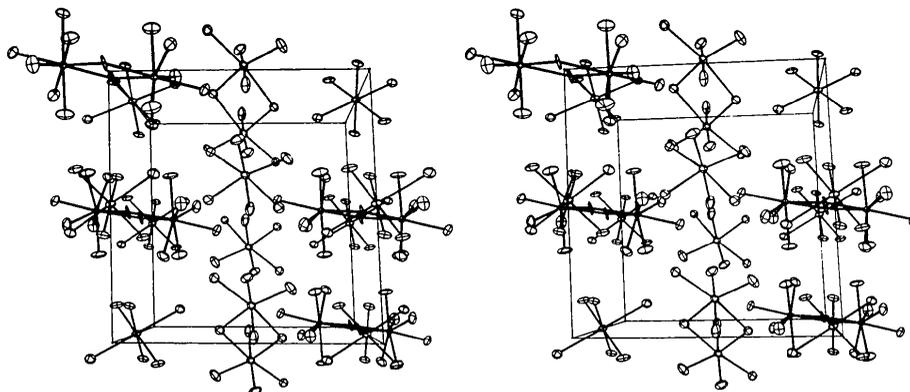


Fig. 1. Contenu de la maille élémentaire.

programmes que ceux décrits par ailleurs (Fischer & Weiss, 1973).

Les facteurs R et R_w finaux sont respectivement égaux à 0,051 et 0,056. La pondération utilisée était comprise entre $\frac{1}{4}$ et 1 pour $5 < |F_o| \leq 10$, égale à 1 pour $10 < |F_o| \leq 100$ et comprise entre 1 et $\frac{1}{4}$ pour $|F_o| > 100$. Lors du dernier cycle d'affinement, aucune variation de paramètre affiné n'excédait $\frac{1}{10}$ de l'écart-type correspondant. L'écart-type final sur une observation de pondération unité est 1,02 et les critères de Cruickshank (1965) concernant la pondération sont satisfaits. La série différence finale ne présente aucun maxima supérieur à 0,13 e Å⁻³.

Les coordonnées et les facteurs de température sont donnés dans le Tableau 1. La constante d'échelle de la correction de l'extinction secondaire selon Zachariasen (1963) est égale à 0,393,10⁻⁵.*

Description de la structure

La structure cristalline de $\text{Cu}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ est constituée d'un assemblage d'ions complexes $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$, $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dont l'empilement dans la maille élémentaire est représenté au moyen du programme ORTEP II (Johnson, 1965) par la Fig. 1.

L'anion $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$

Les atomes de zirconium sont octocoordinés, le polyèdre de coordination étant un antiprisme d'Archimède; deux antiprismes sont associés par une arête pour former l'ion complexe centrosymétrique $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$ représenté sur la Fig. 2. Le Tableau 2 donne les principales distances et les principaux angles trou-

vés dans $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$. On distingue deux types de liaisons Zr-F: les distances Zr-F(1), Zr-F(3), Zr-F(4), Zr-F(5), Zr-F(6) et Zr-F(7) qui valent en moyenne 2,086 Å et

les distances Zr-F(2) et Zr-F'(2) du pont $\text{Zr} \begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Zr} \quad \text{Zr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \end{array}$

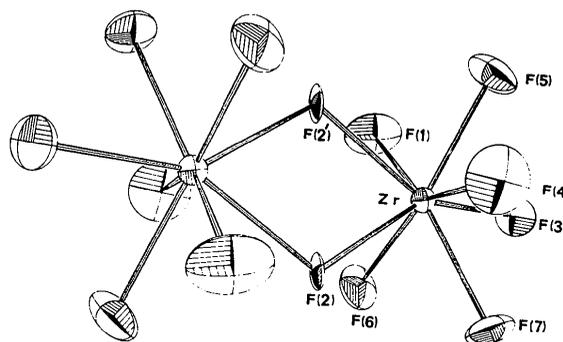


Fig. 2. L'anion $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$.

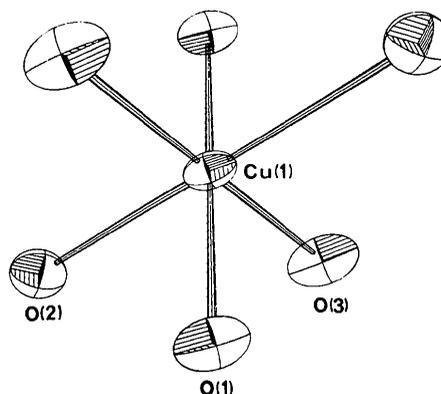


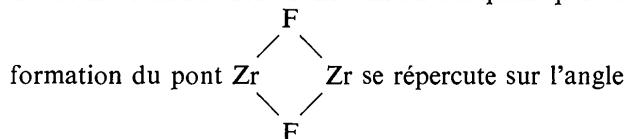
Fig. 3. Le cation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

* Les facteurs de structure ont été déposés au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30118). 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. Les coordonnées atomiques et les β_{ij} sont multipliés par 10⁴

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zr	1734 (0)	4859 (0)	4797 (0,7)	16 (0,6)	17 (0,6)	10 (0,4)	0 (0,5)	0 (0,4)	0 (0,5)
F(1)	1812 (7)	6185 (6)	3335 (6)	104 (8)	47 (6)	33 (5)	0 (5)	14 (5)	16 (4)
F(2)	-85 (5)	3844 (5)	5027 (6)	7 (4)	29 (5)	57 (5)	-2 (4)	-14 (3)	6 (4)
F(4)	3652 (5)	4683 (5)	4337 (6)	27 (4)	47 (5)	41 (5)	0 (4)	14 (3)	-1 (4)
F(4)	1661 (5)	200 (6)	1675 (5)	92 (5)	88 (6)	16 (4)	2 (4)	8 (3)	-19 (4)
F(5)	2605 (6)	6595 (6)	5508 (6)	35 (5)	51 (6)	55 (6)	-18 (4)	8 (4)	-25 (4)
F(6)	1420 (6)	3730 (6)	3207 (5)	49 (6)	65 (7)	32 (5)	2 (5)	-11 (4)	-22 (4)
F(7)	2320 (6)	2948 (5)	5289 (6)	51 (6)	20 (5)	70 (6)	5 (4)	-2 (5)	15 (4)
Cu(1)	0 (0)	5000 (0)	0 (0)	30 (1)	16 (1)	13 (1)	4 (1)	3 (0,9)	1 (1)
O(1)	-20 (7)	1434 (6)	6199 (5)	47 (6)	24 (5)	13 (4)	-5 (5)	-6 (4)	1 (4)
O(2)	1064 (7)	3987 (7)	-1148 (5)	64 (7)	35 (6)	13 (4)	12 (5)	8 (4)	2 (4)
O(3)	-1811 (6)	4029 (6)	-985 (6)	38 (6)	32 (6)	24 (5)	0 (5)	-1 (4)	5 (4)
Cu(2)	4912 (1)	8810 (1)	3785 (1)	22 (0,1)	27 (1)	19 (0,8)	-4 (0,8)	-1 (0,6)	5 (0,7)
O(4)	6340 (6)	9513 (7)	4806 (6)	32 (6)	43 (7)	26 (5)	-7 (5)	-1 (4)	0 (4)
O(5)	5106 (8)	277 (7)	2655 (6)	59 (7)	50 (7)	34 (5)	16 (6)	16 (5)	19 (5)
O(6)	6353 (6)	7520 (7)	2666 (6)	28 (6)	43 (6)	30 (5)	-3 (5)	2 (4)	6 (4)
O(7)	3247 (7)	8329 (8)	3073 (7)	39 (7)	63 (8)	52 (7)	-21 (6)	-22 (5)	24 (6)
O(8)	4814 (6)	7377 (7)	4957 (8)	25 (7)	44 (7)	64 (7)	-5 (5)	5 (5)	31 (6)

valant en moyenne 2,176 Å. Il ne reste aucun élément de symétrie de l'antiprisme d'Archimède idéal appartenant au groupe de symétrie $\bar{8}2m$, toutefois, le rapport l/s est égal à 1,054, valeur proche de celle calculée pour l'antiprisme idéal (Hoard & Silverton, 1963). La valeur de la distance F(2)-F'(2) de 2,349 Å est plus petite que le double du rayon ionique du fluor soit 2,72 Å (Pauling, 1960), indiquant un caractère covalent de la liaison Zr-F. La tension créée dans l'anion complexe par la



F(2)-Zr-F'(2) plus petit que les autres angles du même type (voir Tableau 2).

Entourage du cation Cu²⁺

Les atomes de cuivre sont au nombre de six dans la maille période; deux sont situés sur des centres de symétrie de la maille (type I) et les quatre autres dans

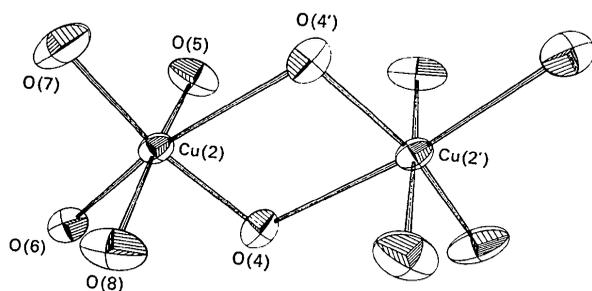


Fig. 4. Le cation [Cu₂(H₂O)₁₀]⁴⁺.

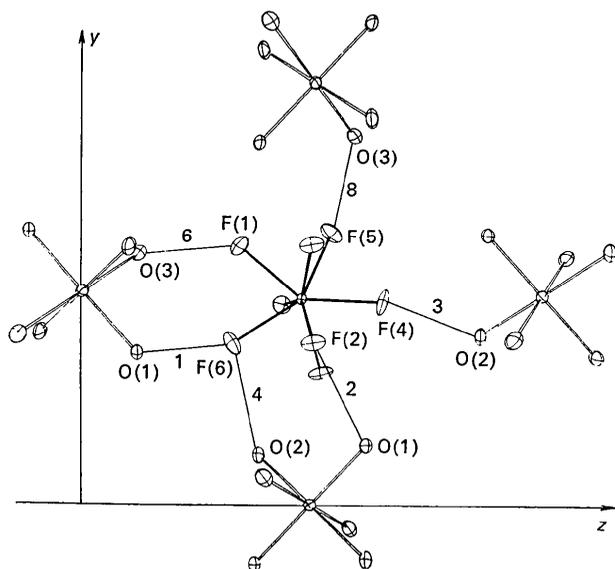


Fig. 5. Environnement d'un cation [Zr₂F₁₄]⁶⁻ dans une couche.

Tableau 2. Distances et angles dans l'ion [Zr₂F₁₄]⁶⁻

		type		
Zr—Zr'	3,663 (1)°		Zr—F(2)—Zr'	114,66 (0,25)°
Zr—F(1)	2,087 (6)		F(1)—Zr—F(2')	74,20 (0,24)
Zr—F(2)	2,177 (5)		F(1)—Zr—F(2)	116,55 (0,24)
Zr—F(2')	2,175 (5)		F(1)—Zr—F(6)	74,31 (0,26)
Zr—F(3)	2,082 (5)		F(2')—Zr—F(2)	65,34 (0,21)
Zr—F(4)	2,049 (6)		F(2')—Zr—F(6)	107,41 (0,23)
Zr—F(5)	2,114 (6)		F(2)—Zr—F(6)	73,93 (0,23)
Zr—F(6)	2,092 (6)		F(3)—Zr—F(7)	73,04 (0,24)
Zr—F(7)	2,095 (6)		F(3)—Zr—F(4)	107,65 (0,26)
F(1)—F(2')	2,571 (8)	s	F(3)—Zr—F(5)	75,84 (0,24)
F(1)—F(6)	2,524 (9)	s	F(7)—Zr—F(4)	74,75 (0,27)
F(2)—F(6)	2,567 (8)	s	F(7)—Zr—F(5)	123,83 (0,25)
F(2)—F(2')	2,349 (8)	s	F(4)—Zr—F(5)	71,84 (0,26)
F(3)—F(7)	2,486 (8)	s		
F(3)—F(5)	2,579 (8)	s		
F(4)—F(7)	2,516 (9)	s		
F(4)—F(5)	2,443 (9)	s		
F(1)—F(5)	2,516 (8)	l		
F(1)—F(3)	2,655 (9)	l		
F(6)—F(3)	2,769 (9)	l		
F(6)—F(7)	2,486 (8)	l		
F(2)—F(7)	2,671 (8)	l		
F(2)—F(4)	2,694 (9)	l		
F(2')—F(4)	2,798 (8)	l		
F(2')—F(5)	2,707 (8)	l		

des positions générales du groupe spatial P₂/c (type II).

Le cation [Cu(H₂O)₆]²⁺

Le Tableau 3 donne les distances et angles de l'entourage des atomes de cuivre du type I. Le polyèdre de coordination de ces atomes est un octaèdre et le cation complexe [Cu(H₂O)₆]²⁺ est représenté sur la Fig. 3. Les distances Cu-O(1) et Cu-O(2) sont plus courtes que la distance Cu-O(3) traduisant la déformation classique des entourages des cations Cu²⁺ due à l'effet Jahn-Teller (1937); le groupe de symétrie ponctuel du cation complexe est C₄.

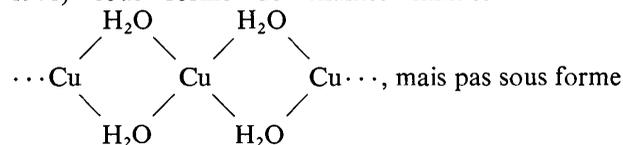
Tableau 3. Distances et angles dans l'ion (Cu(H₂O)₆)²⁺

Cu(1)—O(1)	1,954 (6) Å	O(3)—Cu(1)—O(1)	88,19 (0,26)°
Cu(1)—O(2)	1,983 (7)	O(3)—Cu(1)—O(2)	87,28 (0,27)
Cu(1)—O(3)	2,355 (7)	O(1)—Cu(1)—O(2)	93,14 (0,29)
O(1)—O(2)	2,707 (9)		
O(1)—O(2')	2,859 (9)		
O(3)—O(1)	3,012 (9)		
O(3)—O(1')	3,107 (9)		
O(3)—O(2)	3,006 (10)		
O(3)—O(2')	3,150 (10)		

Le cation [Cu₂(H₂O)₁₀]⁴⁺

Les cations Cu²⁺ du type II sont également entourés octaédriquement par six molécules d'eau, mais deux octaèdres sont associés par une arête pour former l'ion complexe [Cu₂(H₂O)₁₀]⁴⁺ dont le seul élément de symétrie est le centre imposé par le groupe spatial. Cet ion complexe est représenté sur la Fig. 4, et ses données géométriques sont groupées dans le Tableau 4. Des ions Cu²⁺ liés par des molécules d'eau ont été rencontrés dans d'autres composés tel le maléate acide de

cuivre tétrahydraté (Prout, Carruthers & Rossotti, 1971) sous forme de chaînes infinies



mais pas sous forme de cations $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Le polyèdre de coordination des ions Cu^{2+} présente dans le cation $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ la déformation classique des entourages des ions Cu^{2+} due à l'effet Jahn-Teller (1937) de quatre liaisons Cu-O courtes, Cu(2)-O(4), Cu(2)-O(5), Cu(2)-O(7) et Cu(2)-O(8) qui valent en moyenne 1,945 Å et de deux liaisons plus longues, Cu(2)-O(4') et Cu(2)-O(6) valent 2,657 et 2,358 Å respectivement; la tension créée par la mise en commun des molécules d'eau se répercute

sur les deux distances longues qui ne sont plus équivalentes.

Tableau 4. Distances et angles dans l'ion $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$

Cu(2)-Cu(2')	3,578 (1) Å	Cu(2)-O(4)-Cu(2')	100,47 (0,28)°
Cu(2)-O(4)	1,962 (7)	O(4)-Cu(2)-O(4')	79,53 (0,26)
Cu(2)-O(4')	2,657 (7)	O(4)-Cu(2)-O(6)	90,63 (0,27)
Cu(2)-O(5)	1,944 (8)	O(4)-Cu(2)-O(5)	89,37 (0,31)
Cu(2)-O(6)	2,358 (7)	O(4)-Cu(2)-O(8)	87,33 (0,32)
Cu(2)-O(7)	1,938 (7)	O(6)-Cu(2)-O(7)	103,25 (0,30)
Cu(2)-O(8)	1,938 (8)	O(6)-Cu(2)-O(5)	90,94 (0,29)
O(4)-O(4')	3,002 (8)	O(6)-Cu(2)-O(8)	88,41 (0,29)
O(4)-O(6)	3,084 (9)	O(7)-Cu(2)-O(4')	86,69 (0,29)
O(4)-O(5)	2,747 (10)	O(7)-Cu(2)-O(5)	92,78 (0,34)
O(4)-O(8)	2,693 (10)	O(7)-Cu(2)-O(8)	90,59 (0,34)
O(6)-O(7)	3,378 (10)		
O(6)-O(5)	3,080 (10)		
O(6)-O(8)	3,010 (10)		
O(7)-O(4')	3,197 (10)		
O(7)-O(5)	2,811 (10)		
O(7)-O(8)	2,755 (9)		
O(4')-O(5)	3,195 (10)		
O(4')-O(8)	3,384 (9)		

Tableau 5. Entourage des molécules d'eau

			No.
H ₂ O(1)	O(1)-F(6)	2,618 Å	1
	O(1)-F(2)	2,755	2
	F(6)-O(1)-F(2)	116,63°	
H ₂ O(2)	O(2)-F(4)	2,602 Å	3
	O(2)-F(6)	2,869	4
	O(2)-F(7)	2,807	5
	F(4)-O(2)-F(6)	92,56°	
	F(4)-O(2)-F(7)	127,48	
H ₂ O(3)	O(3)-F(1)	2,568 Å	6
	O(3)-O(4)	2,593	7
	O(3)-F(5)	2,658	8
	F(1)-O(3)-O(4)	113,72°	
	F(1)-O(3)-F(5)	97,20	
H ₂ O(4)	O(4)-F(7)	2,861 Å	9
	O(4)-O(3)	2,593	7
	F(7)-O(4)-O(3)	96,69°	
H ₂ O(5)	O(5)-F(3)	2,630 Å	10
	O(5)-O(6)	2,750	11
	F(3)-O(5)-O(6)	111,58°	
H ₂ O(6)	O(6)-O(5)	2,750 Å	11
	O(6)-F(7)	2,625	12
	O(6)-F(6)	2,814	13
	O(5)-O(6)-F(7)	103,43°	
	O(5)-O(6)-F(6)	140,77	
	F(7)-O(6)-F(6)	87,05	
H ₂ O(7)	O(7)-F(1)	2,657 Å	14
	O(7)-F(5)	2,852	15
	O(7)-F(4)	2,912	16
	F(1)-O(7)-F(5)	90,66°	
	F(1)-O(7)-F(4)	106,05	
	F(5)-O(7)-F(4)	50,14	
H ₂ O(8)	O(8)-F(5)	2,523 Å	17
	O(8)-F(3)	2,723	18
	F(5)-O(8)-F(3)	102,84°	

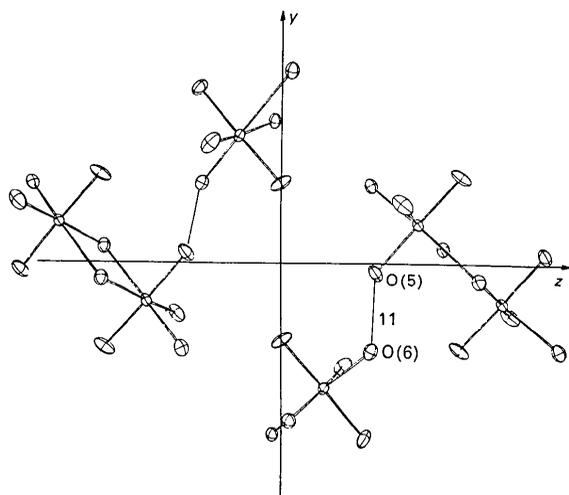


Fig. 6. Les liaisons entre cations $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$.

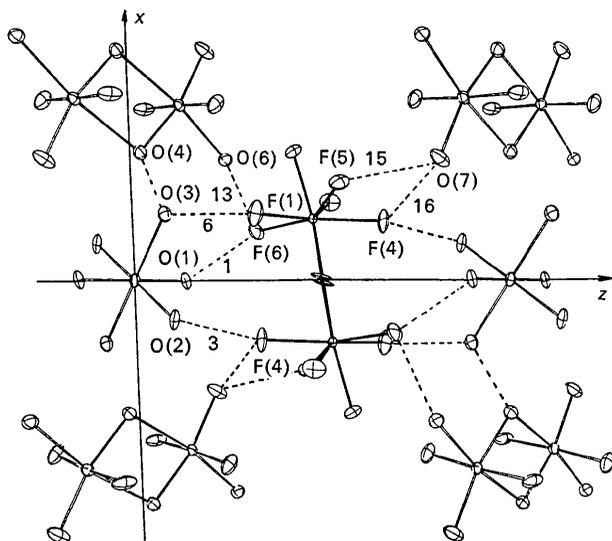


Fig. 7. Liaisons intercouches.

Organisation et cohésion de la structure

Le Tableau 5 donne les distances et angles des proches voisins de chaque molécule d'eau. Ce tableau montre que chaque molécule d'eau échange au moins deux liaisons hydrogène avec des atomes de fluor d'anions $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$ voisins ou des molécules d'eau voisines; les ions complexes sont reliés entre-eux par un réseau de liaisons hydrogène. La coordinence des molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(4)$ est particulière; elles sont engagées dans deux liaisons hydrogène d'une part et forment pont entre les atomes de cuivre $\text{Cu}(2)$ et $\text{Cu}(2')$ d'autre part; le polyèdre de coordination de ces molécules d'eau est un tétraèdre déformé puisque l'angle entre les plans formés par les atomes $\text{Cu}(2)\text{-O}(4)\text{-Cu}(2')$ et $\text{O}(3)\text{-O}(4)\text{-F}(7)$ vaut $71,64^\circ$.

La Fig. 1 montre que la structure est constituée de couches parallèles au plan (010) disposées en alternance: celles formées par les ions $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et celles formées par les ions $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$.

Les Figs. 5 et 6 représentent des coupes à travers ces couches; les liaisons hydrogène reliant les ions complexes d'une même couche sont représentées. Dans les couches contenant les anions $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$ et $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ il existe sept liaisons hydrogène indépendantes qui sont en partie représentées sur la Fig. 5 ($n^\circ 1, 2, 3, 4, 5,$

6 et 8 du Tableau 5). Dans les couches contenant les cations $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ il n'existe qu'une seule liaison hydrogène, du type $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ($n^\circ 11$ du Tableau 5). La Fig. 7 représente une coupe perpendiculaire à ces couches et permet de voir en partie les liaisons hydrogène reliant les couches entre-elles qui sont au nombre de 10 ($n^\circ 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17,$ et 18 du Tableau 5).

Figs 5, 6, 7

Références

- BRADLEY, A. J. (1935). *Proc. Phys. Soc.* **47**, 879-883.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
 FISCHER, J. & WEISS, R. (1967). *Chem. Commun.* p. 328.
 FISCHER, J. & WEISS, R. (1973). A paraître.
 HOARD, J. L. & SILVERTON, J. V. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 235-243.
 JAHN, H. A. & TELLER, E. (1937). *Proc. Roy. Soc. A* **261**, 220-224.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, révisé en 1971.
 MARIGNAC, M. C. (1860). *Ann. Chim. Phys.* **60**, 257-307.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond* Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PROUT, C. K., CARRUTHERS, J. R. & ROSSOTTI, F. J. C. (1971). *J. Chem. Soc. A* **21**, 3342-3349, 3350-3354.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139-1144.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1967

Stéreochemies du Zirconium et du Cuivre dans les Fluorozirconates de Cuivre Hydratés. IV. Etude de l'Ion Complexe $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ dans $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

PAR J. FISCHER, R. ELCHINGER 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)

Crystals of $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ are monoclinic ($C2/c$) with $a = 15.924$, $b = 9.625$, $c = 12.153$ Å, $\beta = 121.69^\circ$, $Z = 4$. A three-dimensional structure analysis using automatic diffractometer data has been completed and the structure refined by full-matrix least-squares calculations to a residual R of 0.047. The structure is built up of $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ antiprisms and $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ octahedrons linked by hydrogen bonds.

Introduction

Le composé $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ fait partie d'une série de fluorozirconates de cuivre dont les structures cristallines ont été établies afin de définir les stéréochimies du zirconium et du cuivre dans ce type de composés. La description sommaire de la structure de $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sur la base de données partiellement affinées a été publiée par ailleurs (Fischer, Elchinger & Weiss, 1967). Le présent mémoire décrit cette structure en détail.

Partie expérimentale

$\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a été préparé selon la méthode de Marignac (1860) par évaporation lente à l'air d'une solution contenant le sel $\text{Cu}_3\text{ZrF}_{14} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et du fluorure de cuivre.

Les cristaux bleus appartiennent au système monoclinique avec les paramètres de maille suivants: $a = 15,924$ (15), $b = 9,625$ (9), $c = 12,153$ (12), Å, $\beta = 121,69$ (12)°. Le groupe spatial est $C2/c$ ($n^\circ 15$, C_{2h}^6) avec quatre motifs par maille ($D_o = 2,50 \pm 0,05$, $D_c = 2,45$ g cm $^{-3}$), $M = 586,30$, $V = 1584$ Å 3 .

Le cristal utilisé pour mesurer les intensités diffrac-

* Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS (ERA n $^\circ$ 8).