

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

Stéreochimies 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 Cristalchimie associé au CNRS (ERA n $^\circ$ 8).

tées 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 PAILRED.

Douze strates de l'espace réciproque, $h0l$ à $h11l$ ont été enregistrées par la technique décrite par ailleurs (Fischer & Weiss, 1973) en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène monochromatisée par une lame de silicium et avec un demi-angle de balayage compris entre 1,2 et 1,6° et la vitesse de balayage de 1°/min. Le fond continu a été mesuré pendant 40 sec au total. 1229 réflexions indépendantes répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 0,30$ ont finalement été retenues après que leurs intensités aient été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption, ces derniers calculés par interpolation des tables de Bradley (1935).

Détermination de la structure et affinement

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd en utilisant les mêmes méthodes et les mêmes programmes que ceux décrits par ailleurs (Fischer & Weiss, 1973).

Les facteurs R et R_w finaux valent respectivement 0,047 et 0,058. La pondération ω utilisée était égale à 0,25 pour $|F_o| < 5$, comprise entre 0,25 et 1 pour $5 \leq |F_o| < 10$, égale à 1 pour $10 \leq |F_o| \leq 150$ et comprise entre 1 et 0,25 pour $|F_o| > 150$. Pour le dernier cycle d'affinement, aucune variation de paramètre n'excédait $\frac{1}{3}$ de l'écart-type correspondant. Les critères de Cruickshank (1965) concernant la pondération sont satisfaits et l'écart-type sur une observation de pondération unité est égal à 1,08. La série différence finale ne révèle aucun maxima supérieur, en valeur absolue, à 0,22 eÅ⁻³. La constante d'échelle de l'extinc-

tion secondaire selon Zachariassen (1963) est égale à $0,19 \times 10^{-5}$.

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique finaux sont donnés dans le Tableau 1.*

Description de la structure

La structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ est du type ionique; elle est formée par l'association d'ions complexes $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ 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 $[\text{ZrF}_8]^{4-}$

Les atomes de zirconium sont octocoordinés, le polyèdre de coordination étant un antiprisme d'Archimède représenté sur la Fig. 2. Le Tableau 2 donne les principales grandeurs géométriques relatives à l'anion complexe (l'atome de zirconium étant situé sur un axe binaire de la maille, on a calculé les angles entre les directions des liaisons des ligands et cet axe; ces angles sont symbolisés dans le Tableau 2 par Axe 2-Zr-F). Les valeurs de ce tableau montrent que les distances Zr-F ne sont pas équivalentes, donc que l'antiprisme est déformé. Le seul élément de symétrie subsistant dans l'antiprisme de $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ par rapport à l'antiprisme idéal appartenant au groupe de symétrie ponctuel $\bar{8}2m$ (Hoard & Silverton, 1963), est l'axe bi-

* Les facteurs de structure ont été déposés au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30119). 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} ($\times 10^4$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Zr	0 (0)	2477 (1)	2500 (0)	11 (0,4)	25 (2)	17 (0,9)	0 (0)	9 (0,5)	0 (0)
F(1)	43 (5)	1254 (7)	1092 (5)	46 (4)	89 (9)	49 (5)	10 (4)	26 (4)	-21 (5)
F(2)	860 (4)	3803 (7)	4025 (6)	34 (3)	78 (8)	50 (5)	-17 (4)	20 (3)	-24 (5)
F(3)	1329 (5)	1361 (8)	3476 (6)	50 (4)	79 (8)	67 (7)	34 (5)	23 (4)	22 (6)
F(4)	976 (4)	3518 (7)	2060 (6)	30 (3)	67 (7)	74 (6)	-3 (3)	24 (3)	19 (5)
Cu	3407 (0,6)	2526 (2)	2598 (0,8)	17 (0,6)	33 (1)	27 (1)	-1 (0,9)	7 (0,7)	2 (1)
O(1)	2852 (5)	4030 (8)	1357 (6)	34 (3)	51 (8)	36 (5)	-8 (4)	8 (3)	10 (5)
O(2)	4040 (6)	993 (7)	3796 (7)	45 (4)	41 (7)	44 (6)	3 (4)	27 (4)	5 (5)
O(3)	2102 (4)	1577 (8)	1568 (6)	18 (3)	67 (9)	47 (6)	-6 (3)	18 (3)	0 (5)
O(4)	4711 (4)	3518 (7)	3724 (5)	20 (3)	54 (7)	29 (5)	-7 (3)	11 (3)	0 (5)
O(5)	2884 (5)	3780 (8)	3866 (6)	21 (3)	68 (9)	38 (5)	-1 (4)	12 (3)	-2 (5)
O(6)	3805 (5)	1510 (8)	1132 (6)	27 (3)	59 (8)	48 (6)	5 (4)	22 (3)	1 (5)

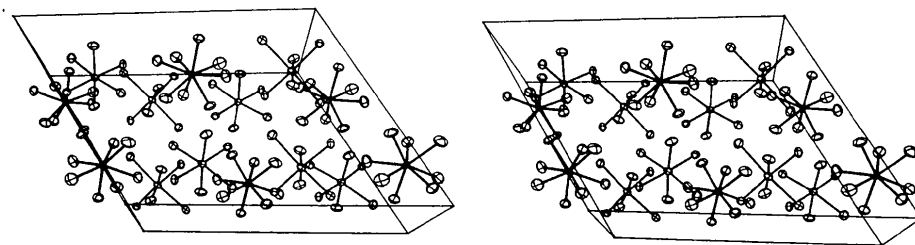


Fig. 1. Contenu de la maille élémentaire.

naire imposé par le groupe spatial. Toutefois, le rapport l/s calculé avec la moyenne des distances l et s et l'angle θ valent respectivement 1,053 et $57,12^\circ$, valeurs proches de celles données pour l'antiprisme idéal, soit 1,057 et $57,3^\circ$.

Tableau 2. Distances et angles dans l'antiprisme $[\text{ZrF}_8]^{4-}$

Type			
Zr—F(1)	2,107 (8) Å	F(3)—F(1)—F(3')	91,66 (0,35)°
Zr—F(2)	2,067 (6)	F(1)—F(3)—F(1')	88,15 (0,34)
Zr—F(3)	2,098 (7)	F(4)—F(2)—F(4')	97,80 (0,35)
Zr—F(4)	2,139 (8)	F(2)—F(4)—F(2')	80,81 (0,30)
F(1)—F(3)	2,523 (8) <i>s</i>	Axe 2—Zr—F(1)	56,03 (0,20)
F(1)—F(3')	2,503 (13) <i>s</i>	Axe 2—Zr—F(3)	58,61 (0,21)
F(2)—F(4)	2,504 (11) <i>s</i>	Axe 2—Zr—F(2)	51,87 (0,19)
F(2)—F(4')	2,512 (8) <i>s</i>	Axe 2—Zr—F(4)	62,07 (0,19)
F(1)—F(2')	2,809 (10) <i>l</i>		
F(1)—F(4)	2,550 (9) <i>l</i>		
F(3)—F(2')	2,656 (9) <i>l</i>		
F(3)—F(4)	2,563 (10) <i>l</i>		

Equation du plan moyen:

— plan passant par F(1), F(1'), F(3) et F(3')
 $Y = -1,258$

distances: F(1) et F(1'): F(3) et F(3'):
 0,051, 0,031, -0,051, -0,051

— plan passant par F(2), F(2'), F(4) et F(4')
 $Y = 3,523$

distances: F(2) et F(2'): F(4) et F(4'):
 0,147, 0,147, -0,147, -0,147 Å

Les déformations de l'antiprisme se traduisent également par les distances des atomes F(1), F(1'), F(3) et F(3') d'une part et F(2), F(2'), F(4) et F(4') d'autre part, à leurs plans moyens respectifs (voir Tableau 2); elles sont probablement dues aux tensions imposées par l'existence de liaisons hydrogène $\text{F} \cdots \text{H}-\text{O}$ qui ne sont équivalentes ni en distances, ni en direction pour les atomes de fluor.

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

Le Tableau 3 donne les principales distances et les principaux angles observés dans l'ion complexe octa-

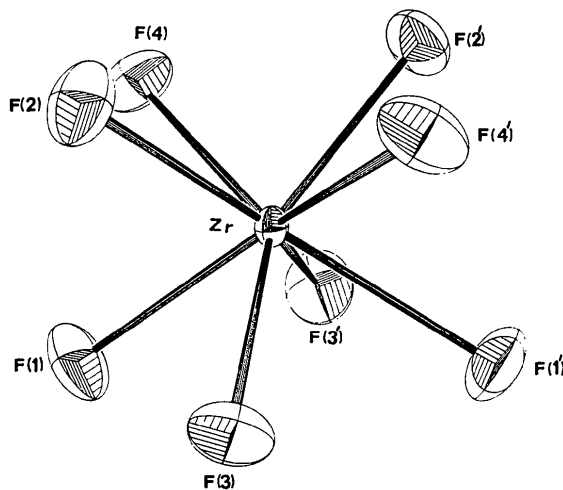


Fig. 2. L'anion $[\text{ZrF}_8]^{4-}$.

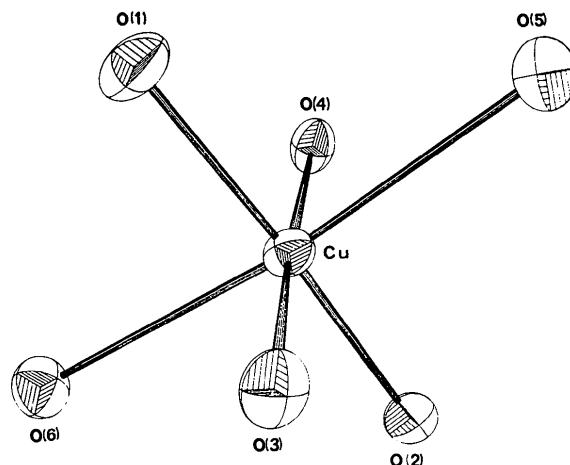


Fig. 3. Le cation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

édrique $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et la Fig. 3 le représente. Les distances Cu—O de cet ion sont équivalentes 2 à 2 et se classent en trois types:

- les distances Cu—O(1) et Cu—O(2) valent en moyenne 1,939 Å
- les distances Cu—O(3) et Cu—O(4) valent en moyenne 2,011 Å
- les distances Cu—O(5) et Cu—O(6) valent en moyenne 2,407 Å.

Tableau 3. Distances et angles dans les octaèdres $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Cu—O(1)	1,937 (7) Å	O(1)—Cu—O(2)	175,23 (0,54)°
Cu—O(2)	1,942 (10)	O(1)—Cu—O(3)	87,44 (0,39)
Cu—O(3)	1,996 (9)	O(1)—Cu—O(4)	93,43 (0,40)
Cu—O(4)	2,027 (9)	O(1)—Cu—O(5)	87,39 (0,35)
Cu—O(5)	2,424 (13)	O(1)—Cu—O(6)	85,20 (0,35)
Cu—O(6)	2,391 (13)	O(2)—Cu—O(3)	94,69 (0,48)
O(1)—O(3)	2,718 (8)	O(2)—Cu—O(4)	84,69 (0,45)
O(1)—O(4)	2,886 (5)	O(2)—Cu—O(5)	96,79 (0,45)
O(1)—O(5)	3,033 (8)	O(2)—Cu—O(6)	90,66 (0,44)
O(1)—O(6)	2,948 (8)	O(3)—Cu—O(4)	176,55 (0,55)
O(2)—O(3)	2,896 (8)	O(3)—Cu—O(5)	91,97 (0,42)
O(2)—O(4)	2,675 (11)	O(3)—Cu—O(6)	86,67 (0,41)
O(2)—O(5)	3,280 (11)	O(4)—Cu—O(5)	84,74 (0,39)
O(2)—O(6)	3,098 (12)	O(4)—Cu—O(6)	96,72 (0,42)
O(3)—O(5)	2,718 (12)	O(5)—Cu—O(6)	172,52 (0,46)
O(3)—O(6)	3,024 (13)		
O(4)—O(5)	3,014 (12)		
O(4)—O(6)	3,311 (9)		

On observe donc quatre distances Cu—O courtes et deux longues, ce qui traduit la déformation classique due à l'effet Jahn—Teller (1937) des octaèdres de coordination des ions Cu^{2+} . En plus, on observe une différence significative entre les distances Cu—O courtes qui sont équivalentes deux à deux, la déformation totale du cation complexe n'est donc pas quadratique, mais orthorhombique. Le cation complexe n'admet aucun élément de symétrie.

Organisation et cohésion de la structure

Le Tableau 4 donne les distances et angles de l'environnement des molécules d'eau; les valeurs de ce ta-

Tableau 4. *Entourage des molécules d'eau*

1	H ₂ O(1)	O(1)-F(3)	2,548 (13) Å		
2		O(1)-O(6)	2,829 (8)	F(3)-O(1)-O(6)	113,45 (0,42)
3	H ₂ O(2)	O(2)-F(2)	2,576 (11)		
4		O(2)-F(4)	2,594 (8)	F(2)-O(2)-F(4)	117,68 (0,43)
5	H ₂ O(3)	O(3)-O(5)	2,746 (10)		
6		O(3)-F(4)	2,862 (11)	O(5)-O(3)-F(4)	138,52 (0,51)
7	H ₂ O(4)	O(4)-F(1)	2,648 (11)	F(1)-O(4)-F(1')	83,70 (0,49)
8		O(4)-F(1')	2,655 (11)	F(1)-O(4)-O(6)	106,86 (0,43)
9		O(4)-O(6)	2,985 (9)	F(1')-O(4)-O(6)	124,06 (0,52)
10	H ₂ O(5)	O(5)-F(4)	2,666 (7)	F(4)-O(5)-O(3)	93,13 (0,48)
11		O(5)-O(3)	2,746 (10)	F(4)-O(5)-F(3)	124,98 (0,43)
12		O(5)-F(3)	2,787 (10)	O(3)-O(5)-F(3)	103,12 (0,39)
13	H ₂ O(6)	O(6)-F(2)	2,687 (12)	F(2)-O(6)-O(1)	81,60 (0,47)
14		O(6)-O(1)	2,829 (8)	F(2)-O(6)-O(4)	116,82 (0,43)
15		O(6)-O(4)	2,985 (9)	O(1)-O(6)-O(4)	116,55 (0,50)

bleau montrent que les ions complexes sont reliés par un réseau de liaisons hydrogène. La structure de $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ peut être décrite comme étant formée de couches parallèles au plan (001). La Fig. 4 représente la coupe d'une couche et sur cette figure sont tracés les liaisons hydrogènes inférieures à 3 Å qui relient les molécules d'eau entre-elles et aux atomes de fluor des anions $[\text{ZrF}_8]^{4-}$. Ces liaisons intracouches sont au nombre de 8 (indépendantes), les numéros des liaisons du dessin correspondent aux numéros des liaisons du Tableau 4; ces huit liaisons se répartissent en six liaisons du type O-H...F (1, 4, 6, 7, 10, 13) et deux liaisons du type O-H...O (n° 5, 9).

La Fig. 5 représente une coupe de deux couches au voisinage du plan $Y = \frac{3}{4}$; elle permet de voir les liaisons inter-couches qui interviennent et qui sont au nombre de quatre indépendantes (n° 2, 3, 8 et 12 du Tableau 4 et de la Fig. 5) dont trois du type O-H...F (n° 3, 8 et 12) et une du type O-H...O (n° 2).

Conclusion

L'étude structurale des composés $\text{CuZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuZr}_2\text{F}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a permis de confirmer que dans les fluorozirconates le nombre de coordination du métal varie de 6 à 8 avec une préférence pour la dernière valeur et qu'une grande variété de polyèdres de coordination peuvent exister.

Ces propriétés sont liées à la nature de la liaison Zr-F qui est essentiellement de nature électrostatique. L'ion Zr^{4+} présente un rayon ionique relativement important, il est fortement chargé et ses orbitales de valence sphériques ne favorisent aucune géométrie particulière. De plus, l'ion F^- intervient facilement en tant que pont entre deux atomes métalliques permettant l'association des ions mononucléaires élémentaires $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ et $[\text{ZrF}_8]^{4-}$.

En dehors des ions $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ et des ions binucléaires $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$ et $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$, mis en évidence dans cette étude, les études structurales de l'ion binucléaire $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$ (Herak, Malčić & Manjlović, 1965) et de l'ion polynucléaire $[\text{Zr}_6\text{F}_{31}]^{7-}$ (Burns, Ellison & Levy, 1968) ont été effectuées. De plus, Ma-

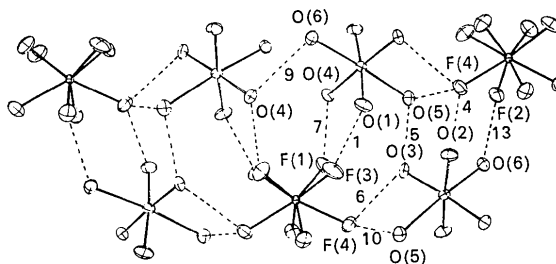


Fig. 4. Coupe d'une couche.

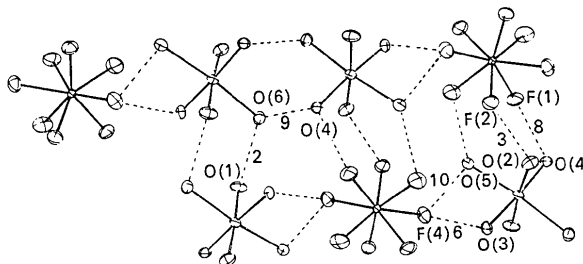


Fig. 5. Les liaisons intercouches.

rignac (1860) signale l'existence des ions $[\text{Zr}_2\text{F}_{10}]^{2-}$ et $[\text{Zr}_3\text{F}_{14}]^{2-}$. Il semble donc exister en solution un équilibre très mobile entre un certain nombre d'ions fluorés du zirconium IV et il n'est donc pas surprenant qu'avec des contre-ions appropriés et en faisant varier les conditions expérimentales, il soit possible de stabiliser à l'état solide, des anions comme $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]^{4-}$, $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$, $[\text{Zr}_2\text{F}_{14}]^{6-}$ ou $[\text{Zr}_6\text{F}_{31}]^{7-}$ et probablement on peut obtenir de cette manière d'autres ions complexes fluorés polynucléaires du zirconium IV.

Références

- BRADLEY, A. J. (1935). *Proc. Phys. Soc.* **47**, 879-883.
 BURNS, J. H., ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 230-237.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.

- FISCHER, J., ELCHINGER, R. & WEISS, R. (1967). *Chem. Commun.* pp. 329–330.
- FISCHER, J. & WEISS, R. (1973). À paraître.
- HERAK, R. M., MALČIĆ, S. S. & MANOJLOVIĆ, J. M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 520–522.
- 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. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MARIGNAC, M. C. (1860). *Ann. Chim. Phys.* **60**, 257–307.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1971

4-Chloro-5-methylamino-2,3,6-pyridinetrione Monohydrate

BY D. R. CARTER, J. W. TURLEY, F. P. VAN REMOORTERE AND F. P. BOER

Analytical Laboratories, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 48640, U.S.A.

(Received 15 January 1973; accepted 12 March 1973)

Monoclinic, $P2_1/c$, $a=5.276$ $b=19.31$ (3), $c=7.968$ (8) Å, $\beta=93.06$ (6)°, 25°C, $C_6H_5N_2O_3Cl \cdot H_2O$, $M=206.6$, $Z=4$, $D=1.695$ g cm⁻³. The exocyclic carbon–nitrogen bond has considerable double-bond character resulting in a planar structure.

Introduction

An X-ray diffraction study of 4-chloro-5-methylamino-2,3,6-pyridinetrione (I) was undertaken to identify the substituent positions in this compound and a series of related compounds (Johnston, 1971). The results also are of interest with regard to the valence structure assumed by I in the monohydrate crystal state.

Experimental

Efforts to recrystallize I from a variety of organic solvents gave twinned specimens exclusively. However, prismatic single crystals could be obtained as the monohydrate by recrystallization from aqueous solution. A crystal of approximate dimensions 0.20 × 0.05 × 0.50 mm was sealed within a 0.2 mm diameter Lindemann glass capillary. Preliminary Weissenberg and precession photographs showed diffraction sym-

metry $2/m$ and the systematic absences characteristic of space group $P2_1/c$. The crystal was aligned with a collinear with the φ axis of a Picker four-circle diffractometer, and the cell constants were determined by least-squares refinement of the setting angles of 23 reflections. Intensity data were taken by the θ - 2θ scan mode using Mo $K\alpha$ radiation monochromated by reflection from the 002 planes of highly oriented graphite. Within the sphere $\sin \theta < 0.461$ a total of 1943 unique reflections could be measured, of which the 1286 satisfying the condition $I > 3\sigma(I)$ were retained for solution and refinement. The 112 reflection was remeasured after each 50 reflections and showed r.m.s. stability of 1.6%. No absorption correction was made ($\mu=4.61$ cm⁻¹); transmission factors range from 0.92 to 0.98.

The crystal structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined by full-matrix least-squares calculations minimizing $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. All

Table 1. Atomic parameters with standard errors

Errors in parentheses refer to last significant digit(s). Thermal parameters are of the form

$$\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23}) \times 10^4].$$

	x	y	z	$10^4\beta_{11}$	$10^4\beta_{22}$	$10^4\beta_{33}$	$10^4\beta_{12}$	$10^4\beta_{13}$	$10^4\beta_{23}$
N(1)	0.7074 (5)	0.2098 (1)	0.3693 (4)	204 (10)	20 (1)	144 (2)	-2 (5)	-69 (6)	-5 (2)
C(1)	0.5544 (6)	0.2587 (2)	0.2882 (4)	232 (12)	18 (1)	142 (6)	-0 (3)	-34 (7)	-3 (2)
C(2)	0.3283 (6)	0.2317 (2)	0.1769 (4)	206 (12)	21 (1)	108 (6)	2 (3)	-22 (7)	-2 (2)
C(3)	0.2938 (6)	0.1597 (2)	0.1641 (4)	182 (12)	20 (1)	110 (6)	0 (2)	-51 (6)	-2 (2)
C(4)	0.4536 (5)	0.1127 (2)	0.2484 (4)	187 (12)	18 (1)	113 (6)	-2 (3)	-12 (6)	-1 (2)
C(5)	0.6759 (6)	0.1396 (2)	0.3574 (4)	188 (11)	20 (1)	135 (6)	-2 (3)	-35 (6)	-2 (2)
O(1)	0.5917 (4)	0.3194 (1)	0.3036 (3)	353 (12)	19 (1)	250 (6)	-5 (2)	-135 (6)	-6 (2)
O(2)	0.1982 (4)	0.2756 (1)	0.1022 (3)	324 (10)	20 (1)	195 (5)	12 (2)	-108 (6)	3 (2)
Cl	0.0422 (2)	0.1360 (1)	0.0291 (1)	271 (3)	23 (1)	158 (2)	-5 (1)	-111 (2)	-3 (1)
N(2)	0.4479 (5)	0.0448 (1)	0.2479 (4)	268 (12)	19 (1)	167 (6)	-2 (3)	-86 (7)	1 (2)
C(6)	0.2597 (9)	-0.0023 (2)	0.1685 (8)	359 (20)	21 (1)	282 (12)	-18 (4)	-144 (12)	-0 (3)
O(3)	0.8199 (4)	0.0998 (1)	0.4295 (3)	300 (10)	23 (1)	213 (6)	4 (2)	-139 (6)	8 (2)
O(H ₂ O)	0.2698 (6)	0.4299 (2)	0.1340 (4)	375 (13)	23 (1)	256 (7)	-15 (3)	-139 (7)	8 (2)