

Structure Cristalline de la Variété Basse Température du Pyrovanadate de Cuivre: $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 \alpha$

PAR DANIELLE MERCURIO-LAVAUD ET BERNARD FRIT

Laboratoire de Chimie Structurale, U.E.R. des Sciences, 123 rue Albert Thomas, 87100 Limoges, France

(Reçu le 28 mars 1973, accepté le 16 juillet 1973)

$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ crystallizes with orthorhombic symmetry and unit-cell parameters $a = 20.68$ (1), $b = 8.411$ (5), $c = 6.448$ (5) Å, $Z = 8$. The space group is *Fdd2*. After single-crystal investigation, the structure was solved by the heavy-atom method and refined by a least-squares program to a final $R = 0.08$ for 240 independent reflexions. This structure can be considered as a member of the thortveitite type structure with nearly staggered $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ groups. These pyrovanadate groups lie in parallel sheets bonded by Cu^{2+} cations. Each copper atom is surrounded by five oxygen atoms forming a distorted trigonal bipyramid.

Lors d'études antérieures du système $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$, Brisi & Molinari (1958), Raveau (1967), puis Fleury (1969), ont mis en évidence un certain nombre de vanadates de cuivre(II) dont le pyrovanadate $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Ce composé présente deux variétés allotropiques, l'une α de basse température, l'autre β de haute température. Une étude par analyse thermique différentielle indique, en accord avec les résultats publiés par Fleury, que la transformation polymorphique réversible $\alpha \rightleftharpoons \beta$ a lieu au voisinage de 710°C . Elle est cependant moins aisée dans le sens $\beta \rightarrow \alpha$, tout particulièrement lorsque le produit a été conduit jusqu'à la fusion. La variété β fond de manière congruente à 780°C environ.

Obtention d'un monocristal

Le refroidissement lent du pyrovanadate fondu conduisant invariablement à la formation de cristaux de la variété β haute température, nous avons dû opérer par un moyen indirect pour obtenir des cristaux de la variété α basse température.

Le métavanadate de cuivre fond de manière non congruente aux environs de 650°C ; le spectre X du produit trempé à cette température révèle en effet la présence des produits de décomposition $\text{CuV}_2\text{O}_6 \alpha$ et V_2O_5 .

Le refroidissement brutal de la phase CuV_2O_6 maintenue durant 24 h à 650°C en tube scellé de Vycor a permis d'obtenir une masse bien cristallisée, dans laquelle nous avons pu isoler de nombreux cristaux rouge-brun appartenant à la variété basse température $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 \alpha$. Un monocristal prismatique de dimensions convenables ($0,1 \times 0,1 \times 0,2$ mm) a été sélectionné en vue d'une étude structurale approfondie.

Etude radiocristallographique

L'étude radiocristallographique complète, spectre de poudre excepté, a été effectuée en utilisant le rayonnement émis par une anticathode de molybdène (rayonnement blanc ou raie $K\alpha$ selon les cas).

Tous les calculs ont été effectués sur calculatrice IBM 1130.

L'examen des divers clichés obtenus par la méthode de Laue montre que le cristal appartient au groupe de Laue *mmm* et, par conséquent, au système orthorhombique.

Les paramètres de la maille cristalline ont été précisés à partir des diagrammes de Bragg et de Weissenberg. Leurs valeurs ont été affinées par indexation du spectre de poudre à l'aide d'un programme utilisant une méthode des moindres carrés et mis au point à Bordeaux par M. Saux & J. Galy. ($a = 20,68 \pm 0,01$; $b = 8,411 \pm 0,005$; $c = 6,448 \pm 0,005$ Å; groupe spatial *Fdd2*; $Z = 8$.)

Le test statistique de Howells, Phillips & Rogers (1950) confirme que le groupe spatial du monocristal est bien non centrosymétrique.

La densité mesurée ($d_{\text{exp}} = 3,95 \pm 0,05$ g cm^{-3}) par pycnométrie sur poudre dans le bromobenzène implique 8 motifs $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ par maille ($d_{\text{cal}} = 4,05$ g cm^{-3}).

L'indexation du spectre X de poudre réalisé avec le rayonnement $K\alpha$ du cobalt est donnée au Tableau 1.

Détermination de la structure cristalline

Diverses strates $[(001)]_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) ont été enregistrées par la technique des films multiples, à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration.

L'intensité de chaque tache a été mesurée au microdensitomètre et corrigée du facteur de Lorentz-polarisation. Compte-tenu de la valeur $\mu = 111$ cm^{-1} du coefficient d'absorption linéaire pour le rayonnement $K\alpha$ du molybdène, en assimilant le cristal à un cylindre de rayon $R \approx 0,06$ mm on obtient une valeur relativement faible du produit $\mu R = 0,6$. Il n'a donc pas été effectué de correction d'absorption.

Les facteurs de diffusion atomique du cuivre, du vanadium et de l'oxygène sont ceux de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

La déconvolution de la fonction de Patterson a per-

Tableau 1. Spectre de poudre de $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 \alpha$ (Co $K\alpha$)

I_{obs}	h	k	l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
tf	4	0	0	5,17	5,17
f	1	1	1	4,97	4,967
mf	3	1	1	4,11	4,109
tf	2	2	0	3,896	3,895
TF	4	2	0	3,265	3,262
F	5	1	1	3,221	3,224
TF	2	0	2	3,078	3,078
f	8	0	0	2,585	2,585
mf	0 2 2	2	2	2,559	2,559
		7	1	1	2,559
F	2	2	2	2,483	2,483
f	3	3	1	2,407	2,409
f	6	0	2	2,354	2,354
f	4	2	2	2,292	2,293
mf	8	2	0	2,203	2,202
tf	5	3	1	2,183	2,183
mF	0	4	0	2,102	2,102
mF	9	1	1	2,096	2,096
mf	1	1	3	2,072	2,072
mf	6	2	2	2,054	2,054
tf	4	4	0	1,945	1,947
tf	7	3	1	1,939	1,939
f	11	1	1	1,764	1,764
f	2	4	2	1,734	1,736
ttf	12	0	0	1,722	1,723
mF	9	3	1	1,712	1,713
f	1	3	3	1,700	1,700
ttf	4	4	2	1,667	1,667
ttf	3	3	3	1,655	1,655
f	8	4	0	1,631	1,631
tf	1	5	1	1,621	1,622
mF	0	0	4	1,611	1,612
mf	10	2	2	1,607	1,608
ttf	5	3	3	1,576	1,576
mf	6	4	2	1,567	1,568
f	9	1	3	1,542	1,543
mf	12	0	2	1,519	1,519
mF	13	1	1	1,517	1,519
tf	5	5	1	1,513	1,514
ttf	8	4	2	1,454	1,455
mF	4	2	4	1,444	1,445

mis de déterminer les coordonnées réduites des atomes lourds: vanadium et cuivre. Tenant compte de ces coordonnées réduites – l'origine de la maille selon l'axe Oz a été fixée par la cote de l'atome de cuivre prise arbitrairement égale à $\frac{3}{4}$ – un calcul des facteurs de structure fait ressortir un assez bon accord entre les facteurs observés et calculés: le facteur $R = \frac{\sum |kF_o - |F_c||}{\sum |kF_o|}$ après 6 cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés est en effet égal à 0,20.

Les coordonnées réduites des quatre atomes d'oxygène en positions indépendantes O(1), O(2), O(3), O(4) ont été précisées par examen de diverses sections de la densité électronique effectuées perpendiculairement à l'axe Oz et obtenues par application de la méthode de l'atome lourd. Le facteur R est alors égal à 0,12.

Affinement de la structure

Après plusieurs cycles d'affinement effectués par une méthode utilisant les blocs diagonaux et portant sur les coordonnées réduites des divers atomes ainsi que sur leurs paramètres d'agitation thermique isotrope, le fac-

teur R se stabilise à la valeur 0,082 pour l'ensemble des 240 réflexions hkl observées. Les déplacements pour les différents paramètres sont alors tous inférieurs au douzième de l'écart-type correspondant. Les coordonnées réduites et les paramètres d'agitation thermique isotrope sont portés au Tableau 2, les principales distances interatomiques et angles de liaison au Tableau 3. Les déviations standard calculées à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice des équations normales sont indiquées entre parenthèses: les facteurs de structure observés et calculés sont portés au Tableau 4.

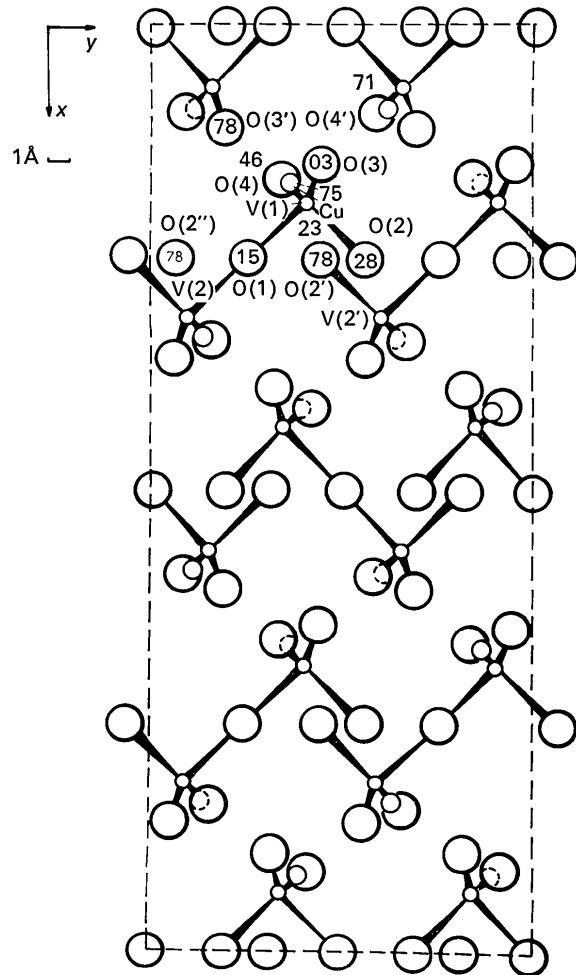
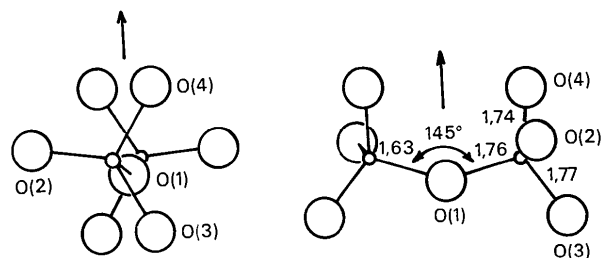
Fig. 1. Projection de la structure de $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 \alpha$ sur le plan (001).

Fig. 2. Schéma du groupement pyrovanadate.

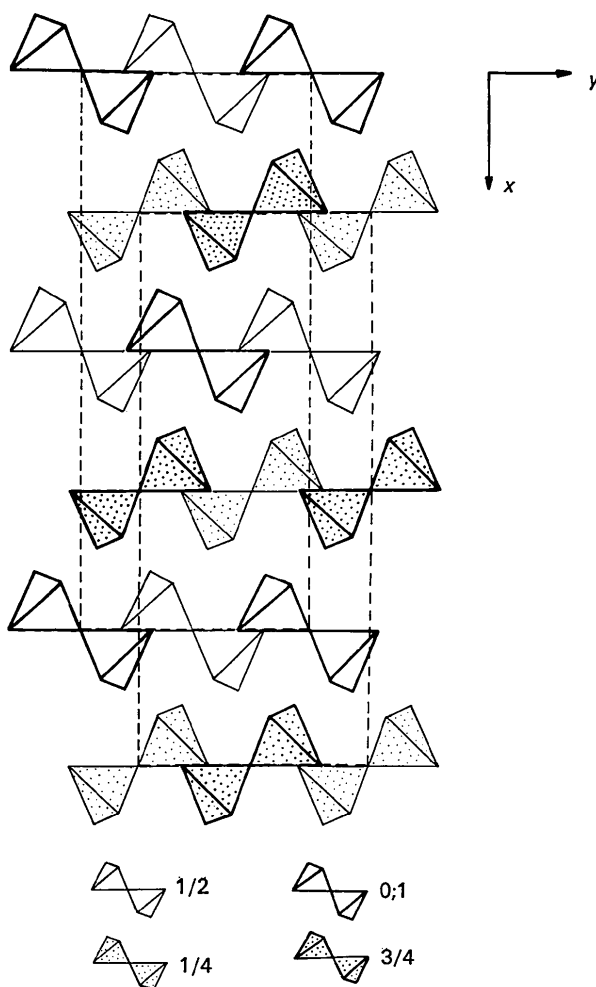


Fig. 3. Répartition des groupements pyrovanadates.

Tableau 2. Coordonnées réduites des atomes et paramètres d'agitation thermique isotrope

(Les déviations standard sont données entre parenthèses.)

	x	y	z	B(Å ²)	Position
Cu	0,166 (1)	0,364 (3)	½*	1,17 (3)	16 (b)
V(1)	0,199 (1)	0,405 (3)	0,234 (5)	0,74 (3)	16 (b)
O(1)	¼	¼	0,152 (3)	2,58 (3)	8 (a)
O(2)	0,244 (1)	0,560 (3)	0,279 (5)	1,89 (4)	16 (b)
O(3)	0,144 (1)	0,438 (3)	0,028 (5)	1,03 (4)	16 (b)
O(4)	0,162 (1)	0,339 (3)	0,461 (5)	1,90 (4)	16 (b)

* Origine de la maille suivant l'axe Oz.

Tableau 3. Distances interatomiques et principaux angles de liaisons

(Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.)

(a) Dans les groupements (V₂O₇)⁴⁻

V(1)-V(2)	3,35 (4) Å	O(1)-V(1)-O(2)	108 (1)°
V(1)-O(1)	1,76 (3)	O(1)-V(1)-O(3)	105 (1)
V(1)-O(2)	1,63 (4)	O(1)-V(1)-O(4)	106 (1)
V(1)-O(3)	1,77 (4)	O(2)-V(1)-O(3)	112 (1)
V(1)-O(4)	1,74 (4)	O(2)-V(1)-O(4)	111 (1)
<V-O>	1,72	O(3)-V(1)-O(4)	111 (1)
O(1)-O(2)	2,73 (3)	<O-V-O>	109
O(1)-O(3)	2,81 (3)	V(1)-O(1)-V(2)	145 (1)
O(1)-O(4)	2,80 (3)		
O(2)-O(3)	2,82 (4)		
O(2)-O(4)	2,77 (4)		
O(3)-O(4)	2,94 (4)		

(b) Autour du cuivre

Cu-O(3')	1,95 (3) Å	O(3')-Cu-O(4')	100 (1)°
Cu-O(4')	2,50 (3)	O(3')-Cu-O(3)*	90 (1)
Cu-O(4)	1,88 (3)	O(3')-Cu-O(4)	88 (1)
Cu-O(2')	1,97 (3)	O(3')-Cu-O(2')	147 (1)
Cu-O(3)*	1,95 (3)	O(4')-Cu-O(3)*	72 (1)
Cu-O(2'')	3,02 (3)	O(4')-Cu-O(4)	87 (1)
Cu-V(1)	3,41 (3)	O(4')-Cu-O(2')	112 (1)
Cu-V(2')	3,40 (3)	O(3)*-Cu-O(4)	160 (1)
		O(3)*-Cu-O(2')	92 (1)
		O(4)-Cu-O(2')	100 (1)

* O(3) a la cote 1 + z.

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés

h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC	h	k	l	FO	FC
4	0	0	148	129	14	8	0	166	174	3	1	1	120	115	14	6	2	71	66	3	1	3	40	39	14	6	4	75	56
8	0	0	256	218	8	10	0	69	73	5	1	1	242	220	20	6	2	131	168	5	1	3	231	202	18	6	4	133	127
12	0	0	274	256	10	10	0	131	157	9	1	1	248	230	4	8	2	69	72	7	1	3	222	195	20	6	4	87	78
16	0	0	95	57	3	11	1	100	121	11	1	1	197	181	6	8	2	136	172	9	1	3	238	211	0	8	4	86	84
20	0	0	88	167	5	11	1	86	94	13	1	1	243	220	8	8	2	81	113	11	1	3	190	171	4	8	4	59	57
24	0	0	155	158	1	9	1	114	140	15	1	1	229	206	10	8	2	65	69	13	1	3	278	245	6	8	4	91	163
4	2	0	580	660	5	9	1	91	93	17	1	1	176	180	16	8	2	133	126	15	1	3	159	154	12	8	4	71	77
8	2	0	312	300	7	9	1	132	141	19	1	1	145	139	12	10	2	171	123	17	1	3	145	140	14	8	4	131	138
10	2	0	52	48	9	9	1	63	73	21	1	1	114	116	3	11	3	100	119	19	1	3	136	133	1	9	5	97	113
12	2	0	65	66	1	7	1	101	109	23	1	1	108	108	1	9	3	108	123	21	1	3	79	69	7	9	5	99	103
14	2	0	71	59	3	7	1	174	197	2	0	2	444	440	5	9	3	88	51	23	1	3	111	111	3	7	5	127	135
18	2	0	107	164	5	7	1	127	136	6	0	2	241	210	7	9	3	102	168	4	0	4	123	119	5	7	5	92	92
20	2	0	152	152	9	7	1	126	121	10	0	2	90	87	1	7	3	178	115	10	2	4	261	262	9	7	5	74	69
24	2	0	116	59	11	7	1	102	124	14	0	2	150	143	3	7	3	129	145	12	0	4	140	120	11	7	5	106	99
0	4	0	443	466	15	7	1	63	60	18	0	2	62	65	5	7	3	108	112	16	0	4	59	56	1	5	5	98	111
2	4	0	57	38	17	7	1	64	63	22	0	2	181	170	9	7	3	127	126	20	0	4	89	64	5	5	5	86	86
4	4	0	171	168	19	7	1	91	101	6	2	2	61	63	11	7	3	126	165	24	6	4	124	114	7	5	5	157	155
6	4	0	79	85	1	5	1	177	190	2	2	2	300	312	17	7	3	79	67	2	2	4	77	83	13	5	5	86	76
8	4	0	292	486	3	5	1	51	51	4	2	2	140	145	19	7	3	87	56	4	2	4	395	401	15	5	5	114	105
10	4	0	86	77	5	5	1	212	203	6	2	2	238	227	1	5	3	120	126	8	2	4	171	162	17	5	5	100	105
12	4	0	132	133	7	5	1	199	199	8	2	2	70	69	5	5	3	225	226	10	2	4	75	76	15	3	5	125	132
14	4	0	172	151	9	5	1	69	76	10	2	2	251	240	7	5	3	141	149	12	2	4	62	66	7	3	5	82	83
16	4	0	94	66	11	5	1	83	93	12	2	2	59	55	5	5	3	95	95	18	2	4	90	82	9	3	5	110	108
18	4	0	96	66	13	5	1	142	144	18	2	2	72	63	11	5	3	59	60	20	2	4	118	109	11	3	5	158	136
20	4	0	78	89	15	5	1	161	164	20	2	2	66	48	13	5	3	151	139	24	2	4	117	88	13	3	5	108	115
24	4	0	114	122	17	5	1	102	126	4	4	2	89	85	15	5	3	153	155	6	4	4	335	354	15	3	5	89	85
2	0	0	113	119	19	5	1	80	60	6	4	2	280	292	17	5	3	85	93	4	4	4	76	72	17	3	5	95	86
4	0	0	230	253	23	5	1	85	92	8	4	2	113	124	19	5	3	83	75	6	4	4	93	96	19	3	5	113	168
6	0	0	82	62	1	3	1	94	42	10	4	2	55	59	23	5	3	89	96	8	4	4	161	173	21	3	5	99	94
8	0	0	116	115	3	3	1	152	160	12	4	2	95	112	3	3	3	116	126	10	4	4	95	47	1	1	5	72	69
10	0	0	118	144	7	3	1	122	125	16	4	2	113	100	7	3	3	81	82	12	4	4	112	113	3	1	5	64	61
14	0	0	76	59	9	3	1	314	290	18	4	2	63	69	9	3	3	285	274	14	4	4	126	133	5	1	5	49	48
16	0	0	78	151	11	3	1	203	261	22	4	2	111	167	11	3	3	151	139	16	4	4	58	44	7	1	5	121	166
18	0	0	178	164	13	3	1	190	197	24	4	2	91	63	13	3	3	137	143	18	4	4	75	47	9	1	5	104	101
20	0	0	97	166	15	3	1	124	129	0	6	2	109	113	15	3	3	126	126	22	4	4	86	69	11	1	5	150	137
2	8	0	93	105	17	3	1	127	116	2	6	2	211	241	17	3	3	130	119	24	4	4	104	102	13	1	5	125	116
4	8	0	171	127	19	3	1	133	140	4	6	2	105	115	19	3	3	122	127	2	6	4	62	64	15	1	5	159	141
8	8	0	67	94	21	3	1	93	103	8	6	2	59	75	21	3	3	92	68	4	6	4	174	183	17	1	5	125	123
10	8	0	64	71	23	3	1	71	57	10	6	2	112	129	23	3	3	71	59	8	6	4	97	88	19	1	5	84	72
12	8	0	96	145	1	1	1	81	94	12	6	2	113	119	1	1	3	178	184	10	6	4	123	140	21	1	5	105	95

Description et discussion de la structure

La projection de la structure sur le plan xOy est représentée à la Fig. 1. Les atomes de vanadium sont situés au centre de tétraèdres oxygénés légèrement distordus. Ces tétraèdres sont unis deux à deux en position décalée par mise en commun d'un sommet, formant ainsi des groupements pyrovanadates $[V_2O_7]^{4-}$ nettement individualisés. Chaque tétraèdre du groupe se déduit de son homologue par symétrie autour d'un axe binaire parallèle à Oz et passant par l'oxygène commun. Ce résultat est en parfait accord avec l'hypothèse émise récemment par Baglio & Dann (1972) quant à l'influence de la taille respective des cations sur le type structural (pyrochlore, thorveitite, dichromate) des composés de formule $A_2B_2O_7$. Cependant, alors que dans les deux pyrovanadates de type thorveitite dont la structure a été déterminée jusqu'ici, $Cd_2V_2O_7$ par Au & Calvo (1967) et $Mn_2V_2O_7$ signalée par Baglio & Dann (1972), les deux atomes de vanadium sont alignés avec l'oxygène commun, dans $Cu_2V_2O_7$ α ils forment un angle $\angle V-O-V$ de 145° (Fig. 2). Une telle disposition justifierait peut-être la valeur anormalement élevée du coefficient d'agitation thermique isotrope de l'oxygène O(1) commun aux deux tétraèdres. Comme le révèle l'examen du Tableau 3 et de la Fig. 2, dans chaque tétraèdre les distances vanadium-oxygène s'écartent assez peu d'une valeur moyenne de 1,72 Å identique à celle signalée pour $Cd_2V_2O_7$ et $Mn_2V_2O_7$. Il en est de même des six angles de liaison $\angle O-V-O$ dont l'écart maximum vis à vis de l'angle idéal de liaison dans un tétraèdre régulier ($109^\circ 28'$) est de 4° .

La disposition de ces groupements pyrovanadates dans la maille est schématisée à la Fig. 3. On peut remarquer que ces anions $[V_2O_7]^{4-}$, d'une part constituent des feuillettes parallèles au plan yOz et symétriques deux à deux par rapport aux plans de glissement diagonaux d , d'autre part sont répartis d'une manière parfaitement régulière aux noeuds de deux réseaux orthorhombiques à faces centrées F identiques, décalés de $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

Les atomes de cuivre sont situés approximativement entre les feuillettes anioniques qu'ils relient entre eux assurant ainsi la stabilité de l'édifice cristallin. Chaque atome de cuivre est entouré par cinq atomes d'oxygène : deux O(3') et O(4') appartenant à deux groupements $(V_2O_7)^{4-}$ différents d'un même feuillet, les trois autres O(3), O(4) et O(2') appartenant à trois groupements du feuillet adjacent. La Fig. 4 montre que ces cinq atomes d'oxygène constituent une bipyramide à base triangulaire assez distordue comme en attestent les valeurs des distances Cu-O et des angles $\angle O-Cu-O$ portées au Tableau 3. Ces bipyramides sont reliées entre elles par mise en commun d'une arête telle que O(3')-O(4) ou O(3)-O(4'), constituant ainsi des chaînes en zig-zag alternativement parallèles aux rangées $[011]$ et $[0\bar{1}\bar{1}]$ (Fig. 5). Dans chaque bipyramide quatre distances Cu-O sont voisines de la valeur moyenne 1,93 Å : Cu-O(2'), Cu-O(4), Cu-O(3) et Cu-O(3'); la cinquième

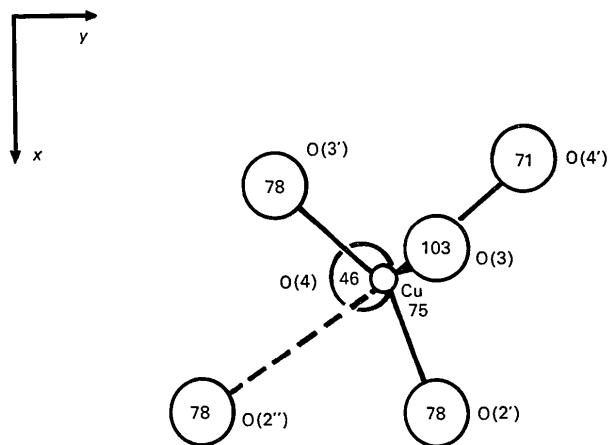


Fig. 4. Schéma de l'environnement du cuivre (II).

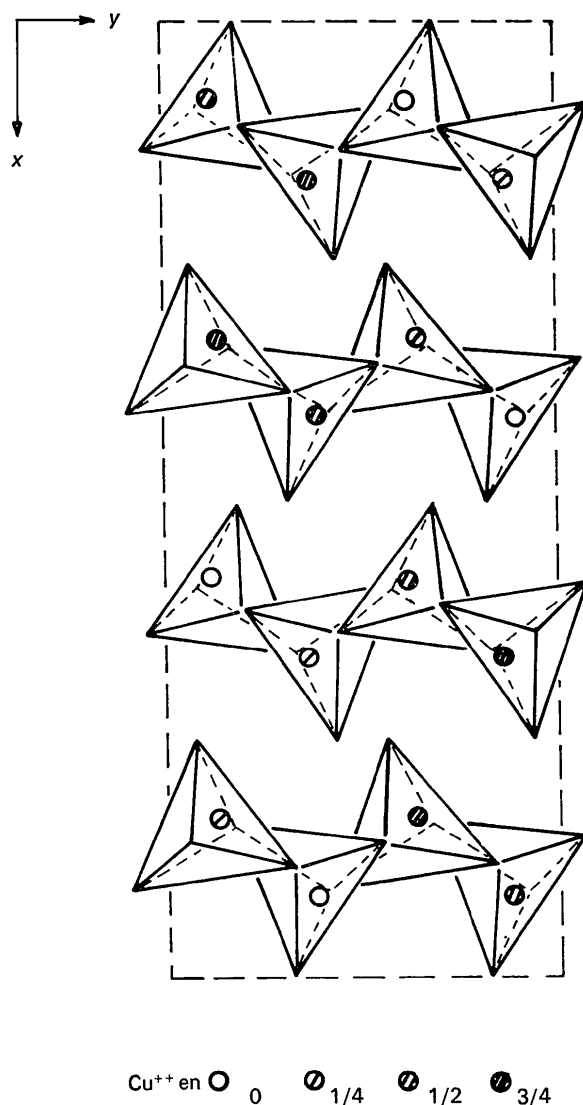


Fig. 5. Vue d'ensemble des polyèdres de coordination du cuivre.

Cu–O(4') est plus longue (2,50 Å). La présence d'un sixième atome d'oxygène O(2'') situé à une distance Cu–O(2'')=3,02 Å beaucoup trop grande du cuivre permet cependant de décrire cet environnement comme résultant de l'élongation d'un octaèdre oxygéné le long de l'axe quaternaire [ici le long de O(4')–O(2'')] par effet Jahn–Teller, phénomène classique dans les composés du cuivre (II).

Conclusions

La structure cristalline de la phase $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 \alpha$ est caractérisée par la présence de groupements anioniques $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ nettement individualisés. Ces groupements, dont le caractère covalent joue un rôle prépondérant, constituent des feuilletts parallèles au plan γOz et reliés par les atomes de cuivre. La configuration même de ces anions permet de rattacher la variété basse température du pyrovanadate de cuivre au groupe structural de la thorveitite; cependant, leur disposition relative est originale et donne un caractère inédit à cette structure.

L'environnement du cuivre(II), quoique moins classique, a été signalé cependant dans la variété α du pyro-

phosphate de cuivre $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ par Robertson & Calvo (1967).

L'étude structurale actuellement en cours de la variété $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 \beta$ haute température permettra vraisemblablement d'expliquer le processus cristallographique de la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

Références

- AU, P. K. L. & CALVO, C. (1967). *Canad. J. Chem.* **45**, 2297–2302.
 BAGLIO, J. A. & DANN, J. N. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 87–93.
 BRISI, C. & MOLINARI, A. (1958). *Ann. Chem. (Rome)*. **48**, 263–269.
 FLEURY, P. (1969). *Rev. Chim. Min.* **6**, 819–830.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
 MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLETT, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). Natl. Bur. Stand., Compilation of X-Ray Cross Sections UCRL-50174. Sec. II – Rev. I.
 RAVEAU, B. (1967). *Rev. Chim. Min.* **4**, 729–758.
 ROBERTSON, B. E. & CALVO, C. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 665–672.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 2741

Crystal Structures of the Fluosilicate Hexahydrates of Cobalt, Nickel and Zinc*

BY SIDDHARTHA RAY, ALLAN ZALKIN AND DAVID H. TEMPLETON

Lawrence Berkeley Laboratory and Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720, U.S.A.

(Received 29 May 1973; accepted 31 July 1973)

Of seven fluosilicate hexahydrates supposedly isomorphous with $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, only $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ have the typical space group ($R\bar{3}$) and cell size ($a=9.366$ (2), 9.313 (3), 9.363 (3); $c=9.730$ (4), 9.623 (2), 9.690 (5) Å, respectively, for the hexagonal cell). These three crystal structures were refined with single-crystal X-ray diffraction data obtained by counter methods to conventional R values of 0.033, 0.022 and 0.018. The structures are essentially the same, and there is disorder of F between two positions unrelated by any symmetry element and with unequal occupancy. With either of the disordered sites, the $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$ or Zn) and SiF_6^{2-} octahedra are stacked alternately along the threefold axis in approximately CsCl-type packing. The hydrogen atoms take part in hydrogen bonds with O–F distances ranging from 2.68 to 2.88 Å. Other bond distances are Co–O = 2.081, Ni–O = 2.047, Zn–O = 2.078, Si–F (average) = 1.676 Å.

Fluosilicate hexahydrates of several bivalent metals have been considered to be isomorphous with a large number of salts with the general formula MG_6LR_6 , where M is a bivalent metal, G may be water or ammonia, L is a quadrivalent element like Si, Sn, Ti or Zr, and R may be Cl, F or CN. These crystals have a rhombohedrally distorted CsCl-type packing and similar cell dimensions, except for possible doubling of

axes (Hassel, 1927, 1931; Hassel & Richter-Salvesen, 1927).

Pauling (1930) determined a structure in space group $R\bar{3}$ for $\text{NiSnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and this result has been widely regarded as typical for the entire series. The oxygen and chlorine atoms are arranged in nearly regular octahedra with identical orientations and dimensions, and this structure must be regarded as approximate at best. In a neutron-diffraction study of $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Hamilton (1962) deduced the space group to be $R\bar{3}m$. Disorder was postulated to explain this enhancement of

* Work done under the auspices of the U.S. Atomic Energy Commission.