

International Tables for X-Ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LEE, F.S. & CARPENTER, G.B. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 279.
 LUZZATI, V. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 239.
 LUZZATI, V. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 157.
 MOONEY, R. C. L., KISSINGER, H. & PERLOFF, A. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 642.
 MOONEY, R. C. L. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 728.
 NEOGI, P. & NANDI, S. K. (1936). *J. Indian Chem. Soc.* **13**, 399.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.

PERLOFF, A. (1956). *J. Amer. Ceram. Soc.* **39**, 83.
 ROGERS, D. & MOFFAT, R. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 113.
 SCHULTEN, M. A. DE (1903). *Bull. Soc. Chim. Paris*, **29**, 723.
 SHARMA, B. D. & DONOHUE, J. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 293.
 SLY, W. G., SHOEMAKER, D. P. & VAN DEN HENDE, J. H. (1962). *Two- and Three-dimensional Crystallographic Fourier Summation Program for the IBM 7090*. M.I.T., Esso Co, CBRL-22M-62.
 SMITH, H. G. & LEVY, H. A. (1959). *Abstr. Amer. Cryst. Assoc.* (Cornell, Ithaca, New York) **41**.
 YOON, Y. K. & CARPENTER, G. B. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 17.

Acta Cryst. (1966). **20**, 534

Structure Cristalline du Fluorotitanate Acide de Sodium, Na_3HTiF_8

PAR R. WEISS, J. FISCHER ET B. CHEVRIER

Laboratoire de Chimie Structurale, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, France

(Reçu le 5 juillet 1965)

The crystal structure of sodium fluorotitanate-sodium bifluoride has been determined with three-dimensional data with the use of Cu $K\alpha$ radiation. Na_3HTiF_8 is orthorhombic, *Cmcm*, with $a=7.182$, $b=13.86$, $c=6.538$ Å and four molecules per unit cell. Fourier and least-squares methods were used to determine positional coordinates. The structure is an aggregate of K^+ , octahedral $[\text{TiF}_6]^{2-}$ and $[\text{HF}_2]^-$ ions; the double salt formula $\text{Na}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{NaHF}_2$ is therefore appropriate.

Introduction

Il semble que Marignac (1859) soit le premier à avoir signalé l'existence du fluorotitanate acide de sodium Na_3HTiF_8 , du fluorostannate acide de potassium K_3HSnF_8 et de l'oxofluoroniobate acide de potassium K_3HNbOF_7 . C'est à Brauner (1894) que nous devons la préparation du fluoroplombate acide de potassium K_3HPbF_8 .

Hoard & Martin (1941) ont montré que le composé monoclinique K_3HNbOF_7 est un sel double contenant des ions octaédriques $[\text{NbOF}_5]^-$, des ions linéaires $[\text{HF}_2]^-$ et des ions K^+ . Weiss, Chevrier & Fischer (1965) ont montré que le composé K_3HSnF_8 présente une structure très voisine de celle de K_3HNbOF_7 . Dove (1959), par l'étude du spectre d'absorption infrarouge du composé orthorhombique Na_3HTiF_8 , avait conclu à l'existence de deux types d'ions $[\text{HF}_2]^-$ dans la maille. Afin de vérifier les hypothèses de Dove, nous avons déterminé la structure de Na_3HTiF_8 .

Données expérimentales

Le fluorotitanate acide de sodium a été préparé selon une méthode de Marignac. Les cristaux appartiennent au système orthorhombique, les formes dominantes sont généralement: $\{110\}$, $\{001\}$, $\{010\}$ et $\{120\}$. Les valeurs des paramètres cristallins trouvées sont:

$$\begin{aligned} a &= 7,182 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ b &= 13,86 \pm 0,01 \\ c &= 6,538 \pm 0,006 \\ \lambda \text{ Cu } K\alpha &= 1,5418 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La densité mesurée par picnométrie est de 2,80. La densité calculée pour quatre motifs Na_3HTiF_8 par maille est de 2,76.

Les réflexions hkl telles que $h+k=2n+1$ et $h0l$ telles que $l=2n+1$ sont systématiquement éteintes. Les groupes de symétrie possibles sont *Cmcm* et *Cmc2*.

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'un rétigraphe muni d'un dispositif intégrateur. Le cristal utilisé avait la forme d'un cylindre d'axe $[001]$ et de 0,2 mm de diamètre. Les strates $hk0$ à $hk5$ ont été enregistrées ($\sin \theta_{\max}=0,97$; 248 réflexions indépendantes). Ces intensités ont été mesurées par microdensitométrie et corrigées des facteurs de Lorentz, polarisation et absorption. Les facteurs d'absorption ont été calculés à l'aide des tables de Bond (1959).

Détermination de la structure

La projection de la fonction de Patterson suivant l'axe $[001]$ a été interprétée par la méthode de la convergence des vecteurs, appliquée au pseudo-atome Ti-Ti. Tous les atomes, sauf les atomes de fluor F(3) et F(4) sont

situés dans les positions particulières 8(g) et 4(c) du groupe *Cmcm*.

Les coordonnées *z* des atomes de fluor F(3) et F(4) ont été déterminées en calculant une section de la densité électronique à la cote particulière *x*=0, en utilisant les signes des contributions des autres atomes aux facteurs de structure.

A ce stade, le calcul du facteur résiduel $R = \frac{\sum |F_o| - |\sum F_c|}{\sum |F_o|}$ donne 0,250 pour l'ensemble des réflexions mesurées. Après deux cycles d'affinement tridimensionnel sans facteurs d'agitation thermique, la valeur de ce facteur est passée à 0,156. Les facteurs d'agitation thermique ont alors été précisés à l'aide de sections de la fonction différence au niveau de chaque atome. Après deux autres cycles d'affinement par moindres carrés, les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique se sont stabilisés pour la valeur $R=0,105$. Le Tableau 1 donne les positions atomiques finales, les facteurs d'agitation thermique ainsi que les déviations standard calculées selon Cruickshank (1949).

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

Atomes	Positions	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	σ
Ti	4(c)	0	0,144	$\frac{1}{2}$	0,6 Å ²	0,002
Na(1)	4(c)	0	0,686	$\frac{1}{2}$	2,0	0,003
Na(2)	8(g)	0,245	0,395	$\frac{1}{2}$	2,0	0,003
F(1)	8(g)	0,190	0,052	$\frac{1}{2}$	2,2	0,003
F(2)	8(g)	0,189	0,240	$\frac{1}{2}$	1,3	0,003
F(3)	8(g)	0	0,147	-0,040	2,2	0,003
F(4)	8(g)	0	0,416	0,031	2,0	0,003

Le Tableau 2 donne les facteurs de structure observés et calculés pour toutes les réflexions mesurées. Les Figs. 1, 2, 3 et 4 représentent les sections de la densité électronique et de la fonction différence aux cotes $z = \frac{1}{2}$ et *x*=0.

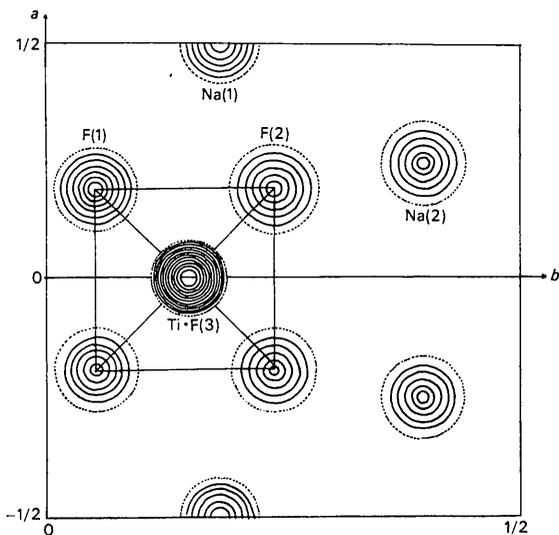


Fig. 1. Section de la densité électronique passant à la cote $z = \frac{1}{2}$. Les courbes d'égale densité électronique sont tracées de 3 en 3 e.Å⁻³.

Description et discussion de la structure

La Fig. 5 représente la projection schématique de la structure suivant l'axe [001], les cotes des atomes sont indiquées.

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
0	2	0	24	-22	1	1	1	51	-48	1	1	7	17	16
0	4	0	113	-129	1	3	1	47	-41	1	1	11	21	25
0	6	0	54	-58	1	5	1	14	-11	1	1	13	21	33
0	8	0	26	-31	1	7	1	33	-31	1	1	15	21	16
0	10	0	54	-53	1	9	1	58	-57	1	2	0	21	130
1	1	0	50	-34	1	11	1	37	-29	1	2	2	21	48
1	3	0	85	-77	1	13	1	16	-25	1	2	4	21	11
1	5	0	20	-11	1	15	1	30	-24	1	2	6	21	120
1	7	0	121	-116	1	17	1	50	-53	1	2	10	21	25
1	9	0	29	-20	1	19	1	47	-54	1	2	12	21	19
1	11	0	97	-96	1	21	1	86	-90	1	2	14	21	30
1	13	0	36	-34	1	23	1	18	-23	1	3	5	21	60
1	15	0	82	-65	1	25	1	28	-25	1	3	7	21	31
2	2	0	33	-32	1	3	1	47	-49	1	3	13	21	45
2	4	0	112	-119	1	5	1	42	-39	1	3	15	21	19
2	6	0	121	-120	1	7	1	90	-90	1	4	0	21	49
2	8	0	24	-21	1	9	1	16	-18	1	4	2	21	27
2	10	0	29	-21	1	11	1	25	-23	1	4	4	21	21
2	14	0	29	-24	1	13	1	30	-25	1	4	6	21	22
3	1	0	40	-31	1	15	1	40	-34	1	4	8	21	30
3	3	0	92	-81	1	17	1	68	-62	1	5	1	21	40
3	7	0	126	-135	1	19	1	57	-56	1	5	5	21	26
3	11	0	37	-35	1	21	1	15	-17	1	5	11	21	34
3	15	0	20	-11	1	23	1	50	-51	1	5	13	21	24
4	0	0	184	-201	1	5	3	1	-19	-31	6	0	21	20
4	2	0	20	-7	1	7	5	1	-19	-19	6	2	21	31
4	4	0	121	-123	1	9	7	1	-23	-23	6	10	21	48
4	6	0	25	-21	1	11	9	1	-23	-23	7	1	21	44
4	8	0	29	-22	1	13	11	1	-26	-26	7	3	21	24
4	10	0	25	-12	1	15	13	1	-18	-18	7	7	21	20
4	14	0	67	-33	1	17	15	1	-17	-17	8	0	21	13
4	18	0	75	-74	1	19	17	1	-12	-12	8	4	21	35
4	22	0	39	-29	1	21	19	1	-11	-11	8	6	21	23
6	0	0	100	-98	1	7	3	1	-15	-15	1	6	2	23
6	2	0	22	-26	1	9	5	1	-11	-11	0	2	3	98
6	4	0	26	-27	1	11	7	1	-22	-22	0	4	3	50
6	10	0	61	-55	1	13	11	1	-33	-32	0	6	3	44
7	3	0	26	-34	1	8	4	1	-17	-16	0	8	3	74
7	7	0	52	-55	1	10	8	1	-16	-16	0	10	3	45
8	0	0	52	-48	1	0	2	2	44	46	0	16	3	22
8	4	0	66	-64	1	0	6	2	24	23	1	1	3	54
10	2	1	51	-44	1	0	8	2	36	-32	1	1	3	20
10	4	1	94	-88	1	0	10	2	28	-23	1	1	5	3
10	6	1	76	-66	1	0	14	2	21	-16	1	1	3	42
10	8	1	75	-68	1	1	1	2	66	-60	1	1	1	3
10	12	1	66	-71	1	1	3	2	32	-25	1	1	5	3
10	16	1	12	-13	1	1	5	2	56	-55	1	2	3	139

Tableau 2 (suite)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
2	4	3	33	-35	3	7	4	72	-74
2	6	3	86	-88	3	11	4	26	-26
2	8	3	17	-10	3	13	4	18	-16
2	10	3	12	-5	3	17	4	102	-109
2	12	3	19	-12	3	19	4	13	-11
3	1	3	19	-19	4	4	1	74	-70
3	3	3	23	-15	4	8	1	16	-16
3	5	3	98	-104	4	12	1	8	-5
3	7	3	44	-45	4	16	1	19	-22
3	9	3	25	-32	4	20	1	19	-19
3	11	3	36	-40	4	24	1	34	-31
3	13	3	46	-47	4	28	1	41	-51
3	15	3	56	-46	4	32	1	50	-54
3	17	3	54	-51	4	36	1	19	-19
3	19	3	14	-8	4	40	1	27	-20
3	21	3	47	-42	4	44	1	38	-41
3	23	3	49	-50	4	48	1	17	-8
3	25	3	17	-10	4	52	1	23	-23
3	27	3	51	-62	4	56	1	15	-9
3	29	3	25	-27	4	60	1	33	-38
3	31	3	22	-24	4	64	1	32	-32
3	33	3	85	-94	4	68	1	1	-1
3	35	3	26	-24	4	72	1	34	-31
3	37	3	16	-10	4	76	1	30	-37
3	39	3	10	-6	4	80	1	16	-45
3	41	3	17	-9	4	84	1	13	-11
3	43	3	36	-41	4	88	1	40	-40
3	45	3	34	-32	4	92	1	17	-20
3	47	3	19	-20	4	96	1	26	-22
3	49	3	27	-26	4	100	1	25	-22
3	51	3	17	-11	4	104	1	26	-19
3	53	3	17	-11	4	108	1	27	-15
3	55	3	16	-10	4	112	1	27	-11
3	57	3	51	-61	4	116	1	13	-13
3	59	3	23	-25	4	120	1	31	-32
3	61	3	19	-23	4	124	1	25	-30
3	63	3	36	-43	4	128	1	35	-40
3	65	3	28	-20	4	132	1	12	-9
3	67	3	26	-30	4	136	1	13	-12
3	69	3	62	-56	4	140	1	24	-16
3	71	3	11	-7	4	144	1	32	-30
3	73	3	53	-58	4	148	1	30	-34
3	75	3	24	-25	4	152	1	38	-17
3	77	3	16	-16	4	156	1	39	-27
3	79	3	20	-21	4	160	1	29	-30
3	81	3	55	-51	4	164	1	18	-18
3	83	3	79	-74	4	168	1	12	-13
3	85	3	26	-12	4	172	1	24	-17
3	87	3	9	-6	4	176	1	73	-75
3	89	3	39	-11	4	180	1	34	-34
3	91	3	49	-18	4	184	1	18	-15
3	93	3	17	-16	4	188	1	1	-1

La structure peut être décrite comme un assemblage d'ions complexes [TiF₆]²⁻, d'ions [HF₂]⁻ et d'ions Na⁺.

Chaque atome de titane est lié octaédriquement à six atomes de fluor. Les distances titane-fluor et les angles de valence dans l'octaèdre sont indiqués dans le Tableau 3.

Tableau 3. Distances titane-fluor et angles de valence

Distances	σ
Ti-F(1) = 1,867 Å	0,008 Å
Ti-F(2) = 1,900	0,008
Ti-F(3) = 1,893	0,008
Angles	σ
F(1)-Ti-F(2) = 87° 29'	35'
F(1)-Ti-F(3) = 90 51	35
F(2)-Ti-F(3) = 89 07	35

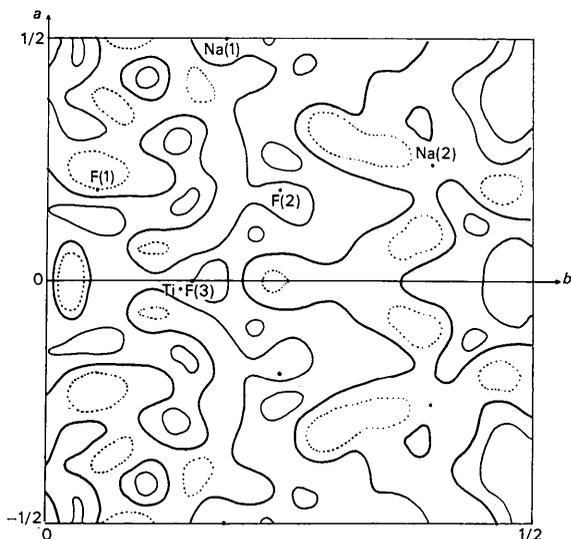


Fig. 2. Section de la fonction différence passant à la cote $z = \frac{1}{4}$. Les courbes d'égale densité électronique sont tracées de 0,5 en 0,5 e.Å⁻³. Les valeurs négatives sont en pointillé.

Les atomes de fluor F(4) n'appartiennent pas aux ions complexes [TiF₆]²⁻; ces atomes sont associés par un centre de symétrie et distants de 2,36 Å. Cette distance montre que les deux atomes de fluor F(4) et F(4') sont associés par l'intermédiaire d'un proton H⁺. Si l'on admet que le groupe de symétrie de l'ion [HF₂]⁻ est $D_{\infty h}$, le proton H⁺, occupe la position 4(b) du groupe $Cmcm$. Ce proton n'apparaît cependant pas, ni sur les sections de densité électronique, ni sur les sections de la fonction différence passant par les positions 4(b). Les quatre ions [HF₂]⁻ présentent le même entourage pseudo-octaédrique.

Chaque atome de sodium du type Na(1) est entouré de six atomes de fluor à des distances variant entre 2,315 et 2,699 Å; deux atomes de fluor sont à des distances de 2,899 Å et deux autres à des distances plus longues de 3,680 Å (Tableau 4).

Les atomes du type Na(2) sont également liés à six atomes de fluor à des distances variant entre 2,185 Å

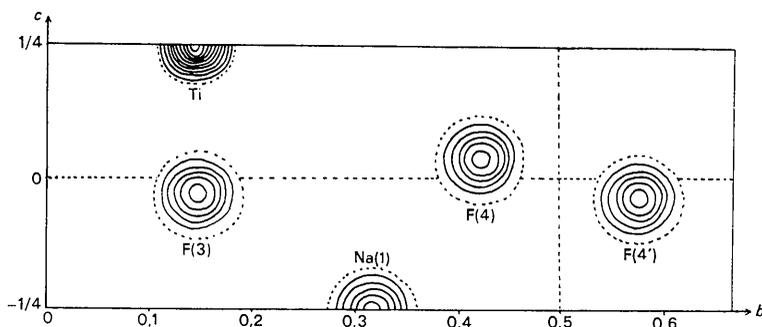


Fig. 3. Section de la densité électronique passant à la cote $x = 0$. Les courbes d'égale densité électronique sont tracées de 3 en 3 e.Å⁻³.

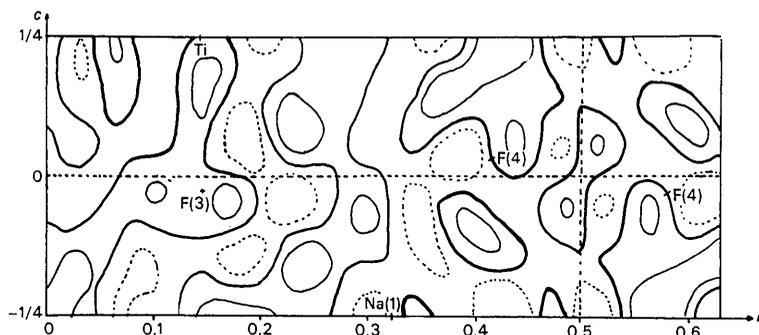


Fig. 4. Section de la fonction différence passant à la cote $x = 0$. Les courbes d'égale densité électronique sont tracées de 0,5 en 0,5 e.Å⁻³. Les valeurs négatives sont en pointillé.

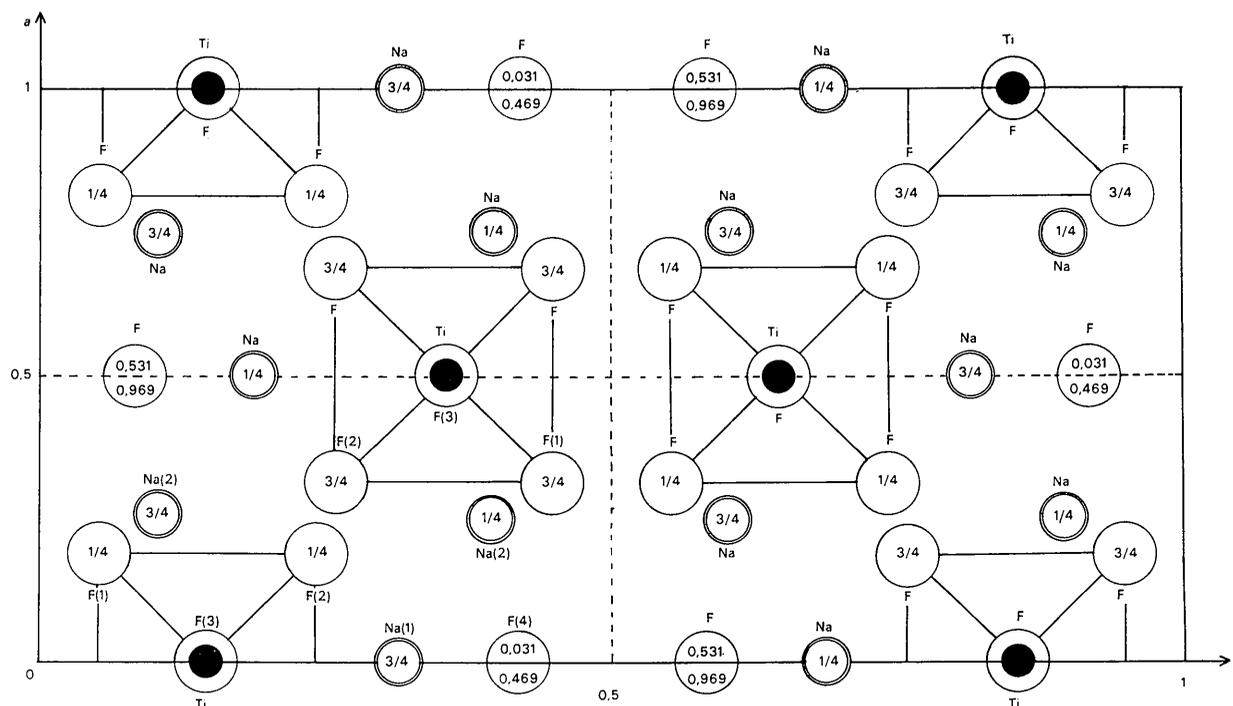


Fig. 5. Projection schématique de la structure le long de l'axe [001].

Tableau 4. Distances Na(1)-F

Distances		σ
Na(1)-F(4)	2,315 Å (2×)	0,01 Å
Na(1)-F(2)	2,355 (2×)	0,01
Na(1)-F(3)	2,699 (2×)	0,01
Na(1)-F(1)	2,899 (2×)	0,01
Na(1)-F(2)	3,680 (2×)	0,01

Tableau 5. Distances Na(2)-F

Distances		σ
Na(2)-F(2)	2,185 Å	0,01 Å
Na(2)-F(1)	2,225	0,01
Na(2)-F(4)	2,285 (2×)	0,01
Na(2)-F(3)	2,360 (2×)	0,01
Na(2)-F(1)	3,378	0,01
Na(2)-F(4)	3,650 (2×)	0,01
Na(2)-F(2)	3,792	0,01

et 2,360 Å. Deux atomes de fluor sont disposés à 3,650 Å et deux autres à des distances de 3,378 et 3,792 Å (Tableau 4).

Le remplissage de la maille orthorhombique de Na_2TiF_6 . NaHF_2 est analogue à celui que l'on trouve pour K_2NbOF_5 . KHF_2 et K_2SnF_6 . KHF_2 ; néanmoins l'orientation des ions $[\text{HF}_2]^-$ diffère d'une structure à

l'autre. Dans K_2NbOF_5 . KHF_2 et K_2SnF_6 . KHF_2 les axes S_∞ des ions $[\text{HF}_2]^-$ sont presque parallèles au plan (010) et font un léger angle avec l'axe [100] alors que dans Na_2TiF_6 . NaHF_2 les axes S_∞ des ions $[\text{HF}_2]^-$ sont parallèles au plan (100) et font un léger angle avec l'axe [010].

Nous remercions Monsieur le Professeur P. Lacroute, Directeur du Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de Strasbourg, d'avoir bien voulu mettre à notre disposition l'ordinateur Bull 7 ET.

Références

- BOND, W. L. (1959). Voir *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. II, p. 291. Birmingham: Kynoch Press.
- BRAUNER, P. (1894). *Z. anorg. Chem.* **7**, 1.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
- DOVE, M. F. A. (1959). *J. Chem. Soc.* 3722.
- HOARD, J. L. & MARTIN, W. J. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 11.
- MARIGNAC, M. C. (1859). *Ann. Min., Paris* (5), **15**, 233.
- WEISS, R., CHEVRIER, B. & FISCHER, J. (1965). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **260**, 3664.