

Structure Cristalline du Fluorotitanate de Cuivre Tétrahydraté,  $\text{CuTiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

PAR JEAN FISCHER, GÉRARD KEIB ET RAYMOND WEISS

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

(Reçu le 20 juin 1966)

The crystal structure of  $\text{CuTiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  has been determined and refined by analysis of complete three-dimensional diffraction data with molybdenum X-radiation. The crystals are monoclinic with space group  $P2_1/c$ ; the unit-cell dimensions are  $a=5.509$ ,  $b=9.82$ ,  $c=7.413$  Å,  $\beta=104^\circ 27'$ ; the cell contains two stoichiometric units. Fourier and least-squares methods were used to determine positional coordinates. The structure consists of infinite  $---[\text{TiF}_6]^{2-}---[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}---$  chains connected by hydrogen bonds.

## Introduction

Les composés de formule  $\text{CuMF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Hf}$ ),  $\text{CuMOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Nb}$ ) et  $\text{CuMO}_2\text{F}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{W}$ ) sont isotypes (Fischer, Decian & Weiss, 1966). Dans le but d'étudier la stéréochimie du cuivre dans ce type de composés, nous avons déterminé la structure cristalline de  $\text{CuTiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## Partie expérimentale

Le fluorotitanate de cuivre tétrahydraté a été préparé selon une méthode de Marignac (1866). Les cristaux se présentent généralement sous forme de plaquettes bleues appartenant au système monoclinique. Les formes cristallines les plus courantes sont:  $\{010\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{111\}$  et  $\{101\}$ .

Des valeurs approchées des paramètres cristallins ont été déterminées par enregistrement de l'espace réciproque avec un monocristal. Ces valeurs ont ensuite été affinées par minimisation des écarts entre les angles de diffraction calculés et ceux observés sur un diffractogramme. Les valeurs finales obtenues sont:

$$a = 5,509 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$b = 9,82 \pm 0,01$$

$$c = 7,413 \pm 0,007 \quad \beta = 104^\circ 27' \pm 10'$$

$$\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$$

La maille période contient deux motifs  $\text{CuTiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $d_o=2,22$  et  $d_c=2,23$ ).

Les extinctions systématiques des réflexions  $h0l$  telles que  $l=2n+1$  et  $0k0$  telles que  $k=2n+1$  conduisent de façon univoque au groupe spatial  $P2_1/c$ .

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration avec un cristal taillé sous forme de cylindre, d'axe  $[010]$  et de 0,3 mm de diamètre. Les corrections d'absorption ont été négligées (rayonne-

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 0 2	97,1	96,6	60 12	22,8	22,4	3 1 9	26,2	24,8	2 2 3	37,8	35,9
0 0 4	45,5	39,8	80 0	26,8	33,9	3 1 11	20,0	21,1	2 2 4	46,2	46,7
0 0 6	27,3	25,2	80 2	17,9	24,2	3 1 13	20,7	21,6	2 2 5	28,5	24,9
0 0 8	41,7	36,5	80 4	23,6	30,4	4 1 3	14,3	12,9	2 2 6	44,5	43,6
0 0 10	32,6	30,6	80 6	20,2	26,5	4 1 5	17,3	20,1	2 2 8	23,7	23,5
0 0 12	17,1	19,8	80 8	19,4	20,8	5 1 0	16,9	14,9	2 2 10	24,7	22,7
1 0 2	37,5	28,7	80 8	21,2	25,2	5 1 1	36,1	37,3	2 2 11	51,1	56,4
1 0 6	19,5	15,5	0 1 3	30,9	28,6	5 1 3	40,2	42,4	2 2 12	101,4	101,2
1 0 4	35,3	34,7	0 1 7	15,6	15,5	5 1 5	36,2	37,3	2 2 13	51,9	51,2
1 0 8	16,3	17,4	11 1	107,7	109,1	5 1 7	19,7	20,9	2 2 14	52,0	47,4
2 0 2	99,1	101,4	11 2	57,2	51,2	5 1 9	50,9	50,5	2 2 15	33,2	34,6
2 0 4	65,5	60,0	11 3	103,3	112,2	5 1 11	43,4	45,4	2 2 16	31,9	30,2
2 0 6	44,1	39,5	11 4	14,3	11,7	5 1 13	38,3	37,5	2 2 17	26,1	24,5
2 0 8	35,8	35,7	11 5	52,2	47,1	5 1 15	34,9	39,0	3 2 0	22,5	23,6
2 0 10	24,9	27,9	11 6	18,6	14,1	5 1 17	12,8	9,4	3 2 4	15,1	17,0
2 0 12	18,4	17,3	11 9	41,1	36,4	5 1 19	21,4	22,0	3 2 7	14,1	13,6
2 0 14	15,6	17,3	11 9	33,1	31,9	5 1 19	28,1	29,4	4 2 0	59,1	63,5
2 0 16	39,8	39,4	11 11	18,8	21,6	5 1 19	27,8	27,9	4 2 1	28,5	29,1
2 0 18	88,5	85,7	11 12	7,5	2,6	5 1 19	21,8	21,6	4 2 2	39,4	43,5
2 0 20	55,5	49,9	11 13	8,0	3,8	7 1 1	22,4	24,6	4 2 3	23,2	21,9
2 0 22	26,3	25,9	11 14	13,0	10,1	7 1 3	16,9	20,9	4 2 4	35,9	35,2
2 0 24	16,4	21,2	11 15	49,9	46,0	7 1 5	15,3	21,1	4 2 6	30,6	31,0
2 0 26	15,7	18,2	11 17	49,9	46,3	7 1 7	27,7	31,6	4 2 8	25,2	25,4
4 0 0	61,0	60,6	1 1 9	37,8	37,1	1 1 9	34,6	37,0	4 2 9	21,4	20,9
4 0 2	45,8	49,8	1 1 11	47,9	47,1	1 1 9	29,5	27,3	4 2 10	40,7	44,8
4 0 4	46,6	45,0	1 1 13	18,4	1,6	1 1 9	48,4	31,4	4 2 11	27,5	24,0
4 0 6	49,2	29,4	1 1 15	3,9	2,2	1 1 9	16,9	24,6	4 2 12	43,6	50,5
4 0 8	14,1	17,1	2 1 5	29,8	43,0	2 1 11	11,7	41,0	4 2 13	15,8	11,7
4 0 10	20,5	24,1	2 1 7	17,5	40,3	2 1 11	22,8	24,9	4 2 14	32,3	34,2
4 0 12	60,9	59,7	2 1 9	19,3	18,8	2 1 11	10,6	44,1	4 2 15	36,3	37,4
4 0 14	37,2	82,6	2 1 9	23,9	43,1	19 1 7	15,5	15,1	4 2 16	29,9	27,7
4 0 16	37,2	34,5	2 1 9	35,6	34,1	20 2 4	6,0	57,0	4 2 17	26,4	21,3
4 0 18	18,3	24,0	3 1 1	63,7	23,1	20 2 4	84,2	81,2	4 2 18	29,0	32,4
4 0 20	17,3	21,3	3 1 2	21,7	23,1	20 2 4	36,4	33,8	4 2 19	31,6	34,8
4 0 22	19,9	45,6	3 1 3	46,3	44,1	20 2 4	45,0	43,8	4 2 20	33,0	36,4
4 0 24	24,9	41,5	3 1 4	14,1	14,1	20 2 4	39,4	36,1	4 2 21	29,5	30,7
4 0 26	23,7	25,0	3 1 6	14,8	13,2	11 8	11,8	11,6	4 2 22	34,5	37,2
4 0 28	25,0	24,5	3 1 7	49,8	49,6	11 4 3	25,8	23,5	4 2 23	29,2	27,3
4 0 30	27,1	31,9	3 1 9	41,7	29,5	11 4 3	21,5	40,3	4 2 24	22,7	24,0
4 0 32	25,0	30,7	3 1 11	42,4	44,0	11 4 3	20,7	17,5	4 2 25	22,9	25,4
4 0 34	44,0	23,9	3 1 11	36,2	31,1	11 4 3	5,4	1,5	4 2 26	27,1	29,4
4 0 36	37,7	42,3	3 1 12	9,2	6,1	11 2 2	17,2	14,5	4 2 27	24,0	25,6
4 0 38	27,8	26,7	3 1 12	61,3	91,1	11 2 2	16,6	14,7	4 2 28	26,0	23,6
4 0 40	49,4	31,9	3 1 12	41,1	16,6	11 2 2	28,6	26,7	4 2 29	26,5	25,0
4 0 42	1,3	29,0	3 1 9	73,9	47,4	2 2 0	53,8	53,4			
4 0 44	31,7	34,1	3 1 7	55,9	50,4	12 2 2	61,7	65,2			

Tableau 1. Positions atomiques finales

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	σ <sub>x</sub> (Å)	σ <sub>y</sub> (Å)	σ <sub>z</sub> (Å)
Cu <sup>2+</sup>	0	0	0	0,3			
Ti <sup>2+</sup>	0,500	0	0,500	0,5			
F <sub>I</sub> <sup>-</sup>	0,275	0,945	0,282	2,15	0,009	0,014	0,008
F <sub>II</sub> <sup>-</sup>	0,264	0,382	0,061	2,25	0,010	0,016	0,009
F <sub>III</sub> <sup>-</sup>	0,382	0,643	0,119	1,80	0,009	0,014	0,009
O <sub>(H<sub>2</sub>O)I</sub>	0,232	0,375	0,423	1,90	0,012	0,013	0,008
O <sub>(H<sub>2</sub>O)II</sub>	0,134	0,656	0,387	2,00	0,012	0,014	0,009

Table 2 (suite)

h k l	$ F_o $	$F_c$	h k l	$ F_o $	$F_c$	h k l	$ F_o $	$F_c$	h k l	$ F_o $	$F_c$
0 3 3	28,3	22,5	5 3 3	30,0	30,8	4 4 4	34,4	33,1	3 5 7	26,0	26,9
0 3 6	17,4	-13,1	5 3 5	22,1	22,5	4 4 6	54,7	34,7	3 5 9	26,2	21,0
0 3 7	14,7	15,4	5 3 7	16,6	23,7	4 4 b	26,9	30,3	3 5 T	42,4	52,8
1 3 2	46,6	-41,8	5 3 9	17,5	44,7	4 4 2	26,2	32,1	3 5 Z	11,6	14,0
1 3 3	51,2	45,1	5 3 T	45,0	45,3	4 4 3	14,9	15,2	3 5 3	36,2	37,4
1 3 5	56,9	54,8	5 3 Z	17,7	18,9	4 4 4	30,4	30,5	3 5 5	29,9	33,2
1 3 7	47,7	40,8	5 3 3	30,9	31,4	4 4 6	38,7	40,3	3 5 7	32,5	34,4
1 3 9	26,1	27,4	5 3 5	45,4	45,4	4 4 B	50,1	45,4	3 5 9	30,9	31,5
1 3 11	19,2	22,6	5 3 7	43,6	41,5	4 4 C	33,8	31,4	3 5 T	24,9	26,5
1 3 13	18,6	22,0	5 3 9	31,1	30,2	6 4 0	36,5	39,9	4 5 3	14,1	11,3
1 3 15	34,3	-33,6	7 3 1	27,7	21,5	6 4 2	32,9	37,3	0 6 1	17,0	14,4
1 3 17	110,3	115,5	7 3 3	27,0	32,5	6 4 4	20,4	24,6	0 6 2	63,6	62,9
1 3 19	74,5	75,7	7 3 5	16,8	23,4	6 4 2	35,3	36,5	0 6 3	24,3	-16,7
1 3 21	33,2	29,8	7 3 T	21,0	23,7	6 4 4	33,1	34,3	0 6 4	36,3	32,0
1 3 23	25,9	25,2	7 3 3	25,4	26,4	6 4 6	34,4	34,4	0 6 5	14,3	-12,6
1 3 25	26,4	26,9	7 3 5	27,0	29,2	6 4 B	20,3	24,0	0 6 6	38,0	37,9
1 3 27	20,5	20,5	7 3 7	24,2	27,4	8 4 4	23,0	20,8	0 6 8	36,6	37,4
2 3 0	13,1	-12,0	7 3 9	12,9	19,9	8 4 6	23,6	25,6	0 6 10	26,6	27,1
2 3 1	25,4	24,6	0 4 1	40,4	41,8	8 4 8	20,1	22,6	1 6 0	14,1	16,1
2 3 2	13,2	12,2	0 4 2	37,8	36,2	0 5 1	27,0	27,2	1 6 2	16,1	15,0
2 3 5	15,2	10,3	0 4 4	89,8	82,4	0 5 2	14,1	-12,8	2 6 0	54,0	62,8
2 3 7	14,9	14,6	0 4 6	35,6	36,0	0 5 3	17,2	14,1	2 6 2	84,2	93,0
2 3 9	15,0	15,2	0 4 8	36,5	34,3	0 5 4	13,2	9,6	2 6 3	31,5	26,6
2 3 11	10,1	-8,5	0 4 10	26,1	26,5	1 5 0	15,7	14,0	2 6 4	46,4	45,5
3 3 0	21,2	15,4	1 4 0	20,5	22,6	1 5 1	48,5	52,0	2 6 5	14,8	11,8
3 3 1	77,2	75,1	1 4 2	26,3	22,4	1 5 2	17,2	14,5	2 6 6	22,0	15,8
3 3 2	22,7	17,9	1 4 3	17,2	12,7	1 5 3	44,1	41,0	2 6 8	24,7	24,8
3 3 3	43,0	40,6	1 4 5	33,4	33,8	1 5 4	23,0	18,3	2 6 2	33,4	34,0
3 3 5	43,8	45,1	2 4 0	84,0	94,0	1 5 5	37,7	34,2	2 6 3	20,6	-19,7
3 3 7	36,8	37,2	2 4 1	30,4	29,4	1 5 6	16,2	-12,6	2 6 4	43,3	46,8
3 3 9	19,6	24,0	2 4 2	95,8	52,2	1 5 7	35,4	34,1	2 6 6	46,2	45,6
3 3 11	73,0	73,3	2 4 3	15,2	11,7	1 5 9	29,7	30,0	2 6 8	34,1	34,0
3 3 13	24,2	25,2	2 4 4	36,0	36,4	1 5 11	22,0	24,6	2 6 0	46,2	47,5
3 3 15	57,0	54,4	2 4 6	39,9	36,6	1 5 T	75,5	74,5	4 6 2	33,0	37,5
3 3 17	11,0	-13,0	2 4 8	27,4	27,1	1 5 Z	33,5	-27,3	4 6 3	17,0	-15,0
3 3 19	13,6	16,3	2 4 2	120,7	121,1	1 5 3	60,5	60,1	4 6 4	37,7	39,4
3 3 21	35,0	33,9	2 4 4	60,7	57,6	1 5 5	25,6	20,6	4 6 6	29,0	29,9
3 3 23	40,1	39,0	2 4 5	21,8	18,5	1 5 5	99,3	96,9	4 6 2	37,5	43,1
3 3 25	32,1	29,6	2 4 5	24,5	23,1	1 5 7	36,7	39,3	4 6 3	23,0	23,1
3 3 27	14,7	19,8	2 4 6	21,5	23,1	1 5 9	26,5	27,4	4 6 4	46,9	45,8
4 3 2	10,4	-9,4	2 4 10	31,8	29,2	1 5 T	20,5	21,7	4 6 6	39,4	39,2
4 3 3	13,9	18,3	2 4 11	23,6	29,0	2 5 1	13,8	13,4	4 6 8	23,3	24,9
4 3 5	12,1	11,9	3 4 0	10,4	14,0	2 5 0	36,8	-37,5	6 6 0	26,1	32,6
4 3 7	14,3	12,2	3 4 2	14,1	14,1	2 5 1	98,1	98,8	6 6 2	22,6	24,2
4 3 9	11,0	12,7	3 4 6	17,7	16,8	2 5 2	12,0	-11,4	6 6 4	32,6	24,2
4 3 11	14,5	11,8	4 4 0	48,8	47,6	2 5 3	52,1	54,2	6 6 2	34,1	37,3
5 3 1	40,6	42,5	4 4 2	36,4	36,3	2 5 5	40,8	41,0	6 6 4	28,6	33,9
									6 6 6	20,9	22,8

0,083 pour les 374 réflexions indépendantes mesurées. Il est égal à 0,126 pour l'ensemble des réflexions situées dans la sphère de réflexion ( $\sin \theta_{\max} = 0,670$ ).

Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques finales, les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotrope trouvées et les déviations standard calculées selon Cruickshank (1949). Le Tableau 2 donne les facteurs de structure observés et calculés.

Description de la structure

Entourage du titane

Chaque atome de titane est entouré octaédriquement par six atomes de fluor. Le Tableau 3 donne les distances titane-fluor observées et les valeurs des angles de valence. L'octaèdre  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  est régulier aux erreurs expérimentales près.

Tableau 3. Distances et angles de valence titane-fluor

Liaisons		$\sigma$
Ti-F <sub>I</sub>	1,86 Å	0,030 Å
Ti-F <sub>II</sub>	1,88	0,030
Ti-F <sub>III</sub>	1,86	0,030
Angles		$\sigma$
F <sub>I</sub> -Ti-F <sub>II</sub>	87° 47'	1° 20'
F <sub>I</sub> -Ti-F <sub>III</sub>	92 22	1 20
F <sub>II</sub> -Ti-F <sub>III</sub>	89 36	1 20

ment utilisé:  $\lambda K\alpha$  du Mo). Sept strates de l'espace réciproque,  $h0l$  à  $h6l$ , ont été enregistrées et 374 réflexions indépendantes ont été mesurées par microdensitométrie.

Détermination de la structure

La structure cristalline du composé  $\text{CuTiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été déterminée par la méthode de l'atome lourd; les deux atomes de cuivre et les deux atomes de titane présents dans la maille période sont obligatoirement situés sur un centre de symétrie du groupe  $P2_1/c$ . Les coordonnées atomiques approchées des autres atomes ont été déterminées à l'aide de sections de la densité électronique.

Affinement de la structure

Les coordonnées atomiques approchées ont été affinées dans un premier stade sans facteurs d'agitation thermique, par une méthode de moindres carrés avec un programme d'affinement tridimensionnel à matrice complète. La pondération affectée à chaque tache a été calculée suivant le schéma de Cruickshank (1952, 1961). Après trois cycles d'affinement, le facteur résiduel  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  a pris la valeur 0,156.

Dans un deuxième stade, des facteurs d'agitation thermique isotrope ont été introduits et après trois autres cycles d'affinement le facteur  $R$  est passé à 0,095.

L'affinement de la structure a été poursuivi à l'aide de sections de la fonction différence au niveau de chaque atome; le facteur  $R$  final obtenu est égal à

Entourage du cuivre

Chaque atome de cuivre est entouré par quatre molécules d'eau et deux atomes de fluor.

Les quatre molécules d'eau sont situées dans un plan contenant le cuivre et forment l'ion complexe plan  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Les quatre distances cuivre-molécule d'eau valent 1,95 et 1,97 Å (Tableau 4). Les deux atomes de fluor proviennent de deux ions  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  situés de part et d'autre de l'ion  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .

Tableau 4. Distances interatomiques et angles de valence de l'ion  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

Liaisons		$\sigma$
Cu-O <sub>I</sub>	1,95 Å	0,025 Å
Cu-O <sub>II</sub>	1,97	0,025
Cu-F <sub>I</sub>	2,31	0,030
Angles		$\sigma$
O <sub>I</sub> -Cu-O <sub>II</sub>	91° 21'	1° 20'
F <sub>I</sub> -Cu-O <sub>I</sub>	94 36	1 20
F <sub>I</sub> -Cu-O <sub>II</sub>	88 23	1 20

Les distances Cu-F valent 2,31 Å (Tableau 4). Ces distances sont nettement plus longues que celles correspondant à une liaison cuivre-fluor normale (Cu-F, 1,93 Å; Billy & Haendler, 1957).

L'entourage immédiat du cuivre présente la distorsion tétragonale classique de quatre liaisons courtes et deux liaisons longues. Le Tableau 4 donne les valeurs des distances interatomiques et les angles de valence observés dans le polyèdre de coordination du cuivre.

Les ions complexes plans  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  et les octaèdres  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  forment des chaînes dirigées suivant l'axe [101].

### Liaisons interchaines

Chaque chaîne  $-\text{[TiF}_6]^{2-}-\text{[Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}-$  est entourée de six autres chaînes, décalées par rapport à la chaîne centrale. Au niveau d'un octaèdre  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  de la chaîne centrale sont situés six ions complexes  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . La cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons hydrogène intervenant entre les atomes de fluor d'une chaîne et les molécules d'eau des chaînes voisines; les liaisons hydrogène les plus courtes sont indiquées dans le Tableau 5 ainsi que sur la Fig. 1, qui représente la structure en perspective. Chaque molécule d'eau du type I échange deux liaisons hydrogène avec deux atomes de fluor du type II provenant de deux octaèdres  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , les distances  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$  trouvées valent  $2,70 \pm 0,07 \text{ \AA}$  et  $2,73 \pm 0,07 \text{ \AA}$  respectivement. Les molécules d'eau du type II échangent également deux liaisons hydrogène avec deux atomes de fluor du type III provenant de deux octaèdres  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , les distances  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$  trouvées sont égales à  $2,67 \pm 0,07 \text{ \AA}$  et  $2,74 \pm 0,07 \text{ \AA}$ .

Tableau 5. Liaisons hydrogène les plus courtes

		$\sigma$
$\text{O}_I-\text{H}\cdots\text{F}_{II}$	2,73 Å	0,035 Å
$\text{O}_I-\text{H}\cdots\text{F}_{II}'$	2,70	0,035
$\text{O}_{II}-\text{H}\cdots\text{F}_{III}$	2,67	0,035
$\text{O}_{II}-\text{H}\cdots\text{F}_{III}'$	2,74	0,035

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

*Acta Cryst.* (1967). **22**, 340

## Structure Cristalline de l'Heptafluorotitanate de Cuivre et d'Ammonium Tétrahydraté $\text{NH}_4\text{CuTiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR A. DECIAN, J. FISCHER ET R. WEISS

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

(Reçu le 20 juin 1966)

The crystal structure of copper ammonium heptafluorotitanate tetrahydrate,  $\text{NH}_4\text{CuTiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , has been determined with three-dimensional data.  $\text{NH}_4\text{CuTiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is tetragonal,  $P4/n$  with  $a=b=7.671$ ,  $c=8.271 \text{ \AA}$  and two molecules per unit cell. Fourier and least-squares methods were used to determine positional coordinates. The structure is an aggregate of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{F}^-$ , octahedral  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  and square planar  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  ions; the double salt formula  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$  is therefore appropriate.

### Introduction

C'est Marignac qui a signalé, pour la première fois semble-t-il, l'existence de l'heptafluorotitanate de cuivre et d'ammonium à quatre molécules d'eau,

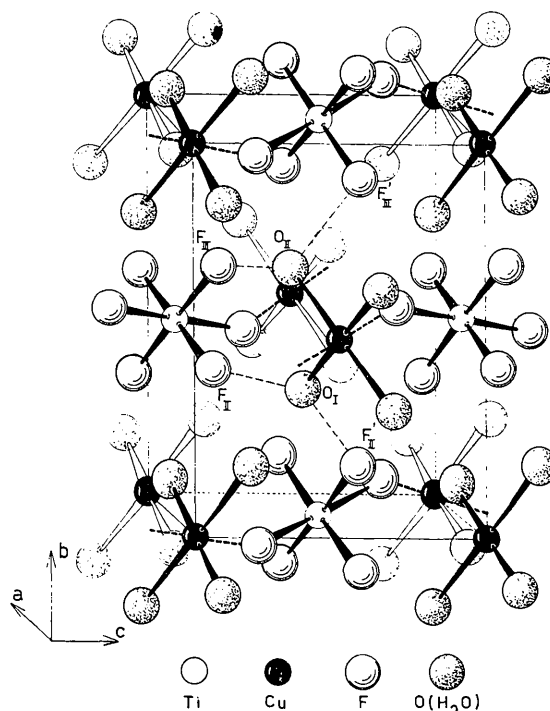


Fig. 1. La maille du fluorotitanate de cuivre tétrahydraté.

### Références

- FISCHER, J., DECIAN, A. & WEISS, R. (1966). *Bull. Soc. chim. Fr.* **8**, 2646.  
 MARIGNAC, M. C. (1866). *Ann. Chim. Phys.* **4**, 6.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 511.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.  
 BILLY, C. & HAENDLER, H. M. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1049.

$\text{NH}_4\text{CuTiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ainsi que des composés analogues:  $\text{NH}_4\text{CuWO}_2\text{F}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KCuTiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Nous avons préparé, par des méthodes analogues les composés:  $\text{RbCuTiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CsCuTiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{CuSiF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4\text{CuSnF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .