Les ions complexes plans  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  et les octaèdres  $[TiF_6]^{2-}$  forment des chaines dirigées suivant l'axe [101].

#### Liaisons interchaines

Chaque chaine  $--[TiF_6]^{2-}--[Cu(H_2O)_4]^{2+}--$  est entourée de six autres chaines, décalées par rapport à la chaine centrale. Au niveau d'un octaèdre  $[TiF_6]^{2-}$  de la chaine centrale sont situés six ions complexes [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. La cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons hydrogène intervenant entre les atomes de fluor d'une chaine et les molécules d'eau des chaines 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 [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, les distances O-H···F trouvées valent  $2,70 \pm 0,07$  Å et  $2,73 \pm 0,07$  Å 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 [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, les distances  $O-H \cdots F$  trouvées sont égales à 2,67 ± 0,07 Å et  $2,74 \pm 0,07$  Å.

Tableau 5. Liaisons hydrogène les plus courtes

		$\sigma$
$O_I - H \cdots F_{II}$	2,73 Å	0,035 Å
$O_I - H \cdots F_{II}'$	2,70	0,035
$O_{II}-H\cdots F_{III}$	2,67	0,035
$O_{II}-H\cdots F_{III}$	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  $\Gamma$  ET.



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.

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

# Structure Cristalline de l'Heptafluorotitanate de Cuivre et d'Ammonium Tétrahydraté NH<sub>4</sub>CuTiF<sub>7</sub>.4H<sub>2</sub>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, NH<sub>4</sub>CuTiF<sub>7</sub>.4H<sub>2</sub>O, has been determined with three-dimensional data. NH<sub>4</sub>CuTiF<sub>7</sub>.4H<sub>2</sub>O is tetragonal, P4/n with a=b=7.671, c=8.271 Å and two molecules per unit cell. Fourier and least-squares methods were used to determine positional coordinates. The structure is an aggregate of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, octahedral [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> and square planar [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ions; the double salt formula Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>TiF<sub>6</sub>.NH<sub>4</sub>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,  $NH_4CuTiF_7.4H_2O$  ainsi que des composés analogues:  $NH_4CuWO_2F_5.4H_2O$  et  $KCuTiF_7.4H_2O$ . Nous avons préparé, par des méthodes analogues les composés:  $RbCuTiF_7.4H_2O$ ;  $CsCuTiF_7.4H_2O$ ;  $NH_4CuSiF_7.4H_2O$ et  $NH_4CuSnF_7.4H_2O$ .

ļ

Tableau I. I unumerres utomiques	Tableau	1.	Paramètres	atomiques
----------------------------------	---------	----	------------	-----------

	Positions	x	у	Ζ
Ti	2(c)	4	4	0,1696
Cu	2(c)	i	j	0,6696
Fr	2(c)	Į.	i	0,3980
Ēr'	2(c)	1	i i	0,9376
Ēu	8(g)	0.3647	$0.460\overline{3}$	0,1707
$O(H_2O)$	8(g)	0.3285	0.4910	0,6725
Fu	2(b)	+	3	, ł
N	2(a)	Ĩ	3	Õ

Une étude radiocristallographique de l'ensemble de ces composés montre qu'ils sont isotypes (Decian, Fischer & Weiss, 1966).

Afin d'étudier la stéréochimie du cuivre ainsi que la constitution de ces sels, nous avons établi la structure cristalline de  $NH_4CuTiF_7.4H_2O$ .

#### **Données expérimentales**

 $NH_4CuTiF_7.4H_2O$  a été préparé selon une méthode de Marignac (1859). Il cristallise dans le système qua-

Tał	bleau	2.	Liste	des	h, 1	k, 1	!,	$ F_o $	et	F	•

<b>h k l</b>	20	Pc	h k l	Po	Fc	h k l	Fo	Fc
130	106	I 20	750	49	40	122	4I	42
150	71	- 63	770	34	- 33	132	53	- 67
170	31	35	800	62	54	I42	59	- 71
190	43	- 35	820	52	- 49	152	38	36
200	85	-IC6	840	40	40	I62	20	20
220	89	98	860	49	- 4I	172	21	- 2I
240	117	- 140	910	51	- 42	182	32	- 30
260	63	61	930	26	31	192	20	21
280	67	- 55	950	35	- 34	202	15	- 13
310	10	; I	10 0 0	46	- 39	222	13	8
330	88	- 60	10 2 0	39	37	232	60	- 12
350	45	1 43 . c1	10 4 0	42	- )/	242	10	24 AT
300	· 07	·- ,,		29	,2	272	32	- 33
400	: 00	: 106	121	8	- 10	282	21	17
4 2 0	101	- 164	131	12	- 5	292	24	26
440	61	: 60	I 4 I	18	22	302	25	19
460	60	- 55	161	17	- 15	322	28	- 18
480	56	. 47	201	13	18	332	43	45
510	84	- 74	261	16	- 12	342	44	42
530	79	70	: 27 I	22	19	352	24	- 25
550	31	- 34	301	3C	- 36	362	32	- 32
570	48	: 41	311	8	- 9	372	33	31
600	56	- 52	401	∠C	- IB	382	35	33
620	98	: 65	: 4 I I	20	18	4 C 2	19	- 12
640	57	- 54	4 2 1	16	14	412	: 34	- 30
660	: 68	55	4 3 1	20	- 21	422	19	16
7 1 0	: 4/ . 76	: 44	2 7 4 1	12		. 4 2 2	: 47 : 10	47
150	: ,,	: ,0	: 011	,		: * ) 2	,	: - 19
							•	
	·				·	·	•	• • • • • • •
	·	J	·	·	••••••		•	
h k l	Fo	Fc	h k l	70	Pc	hkl	Po	Pc
b k 1	Fo  39	Fc	h k 1 9 2 2	F0  24	Pc 27	h k 1 2 3 4	{ Po   80	Pc 87
b k 1 4 7 2 5 0 2	Fo  39 40	Fc 35 - 35	h k 1 9 2 2 9 4 2	F0  24 2C	Pc 27 - 25	h k 1 2 3 4 2 4 4	(Po  80 25	Pc 87 26
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 I 2	Fo  39 40 42	Fc 35 - 35 41	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2	Fo  24 2C 23	Pc 27 - 25 26	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4	Po   80 26 54	Pc 87 26 - 54
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 I 2 5 2 2	Fo  39 40 42 60	Pc 35 - 35 41 59	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2	Fo   24 2C 23	Pc 27 - 25 	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4	(Po   80 25 54 44	Pc 87 26 - 54 43
h k 1 4 7 2 5 0 2 5 I 2 5 2 2 5 3 2	Fo  39 40 42 6C 45	Fc 35 - 35 41 59 - 40	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2 I 3 3	Fo   24 2C 23 	Pc 27 - 25 26  34	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4	Po   80 25 54 44 25	Pc 87 26 - 54 43 - 31
h k 1 4 7 2 5 0 2 5 I 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2	Fo  39 40 42 6C 45 24	Fc 35 - 35 41 - 40 - 26	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2 I 3 3 I 5 3	Fo  24 2C 23 	Pc 27 - 25 26  34 - 24	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4 3 0 4	Po   80 25 54 44 25 56	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52
h k 1 4 7 2 5 0 2 5 I 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2	Fo  39 40 42 6C 45 24 19	Fc 35 - 35 41 59 - 40 - 26 21	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2 I 3 3 I 5 3 I 7 3	Fo   24 2C 23  36 23 IY	Pc 27 - 25 26  34 - 24 19 20	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4 3 0 4 3 1 4	Po   80 25 54 44 25 56 39	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32
h k 1 4 7 2 5 0 2 5 I 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 6 2 5 6 2	Fo  39 40 42 6C 45 24 19 33	Fc 35 - 35 41 59 - 40 - 26 21 31	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2 I 3 3 I 5 3 I 7 3 2 0 3	Fo   24 2C 23  36 23 IY 29	Pc 27 - 25 26  34 - 24 19 - 28 19	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4	Po           80           28           54           44           25           56           39           45	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32 44
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 6 2 5 7 2 5 7 2	Fo            39           40           42           6C           45           24           19           33           27           20	Fe 35 - 35 - 35 - 41 - 26 - 26 - 21 - 21 - 24 - 24	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2 I 3 3 I 5 3 I 7 3 2 0 3 2 6 3	24 26 23 36 23 19 29 18 33	Pc 27 - 25 -6  34 -24 19 - 28 18 35	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 3 4	Po           80           26           54           44           25           56           39           45           51           53	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32 44 42 - 55
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 3 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 6 2 5 7 2 5 8 2	Fol Fol Fol Fol Fol Fol Fol Fol	Fc 35 - 35 - 41 59 - 40 - 26 - 21 - 31 - 24 - 24 - 35	h k 1 9 2 2 9 4 2 1 G I 2 I G I 2 I 5 3 I 5 3 I 7 3 2 0 3 2 0 3 3 I 3 3 I 3	24 26 23 36 23 19 19 18 33 33	Pc 27 - 25  34      	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 3 4 3 5 4	Po           80           2b           54           44           25           56           39           45           51           53           34	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32 44 42 - 55 - 29
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 6 2 5 7 2 5 8 2 6 1 2 6 2 2	Fol 39 40 42 60 42 60 42 60 42 60 42 60 42 60 42 42 42 42 42 41 28	Fe 35 - 35 - 35 - 41 59 - 40 - 26 - 21 - 24 - 24 - 24 - 23	h k 1 9 2 2 9 4 2 1C I 2 1 7 3 2 0 3 2 6 3 3 1 3 3 3 3 3 7 3	Fo  24 2C 23 	Pc 27 - 25 26  34 - 24 19 - 28 18 35 - 13 - 15	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 3 0 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 3 4 3 5 4 3 5 4	Po   80 25 54 44 25 56 39 45 51 51 53 34 41	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32 44 42 - 55 - 29 41
h k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2 5 6 2 5 6 2 5 7 2 5 8 2 6 1 2 6 3 2	Fol 39 40 42 6C 45 24 51 24 53 33 27 20 41 28 28 24	Fe 35 - 35 - 35 - 41 - 59 - 40 - 26 - 21 - 31 - 24 - 24 - 24 - 24 - 35 - 35 - 35 - 35 - 35 - 35 - 41 - 35 - 35 - 41 - 26 - 31 - 31 - 35 - 26 - 26 - 24 - 24 - 23 - 23 - 35 - 35	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2 I 7 3 I 5 3 I 5 3 I 5 3 2 6 3 3 J 3 3 3 3 3 7 3 4 0 3	Fo  24 2C 23 	Pc 27 - 25 26  34 - 24 19 - 28 18 35 - 13 - 15 28	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 3 4 3 3 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 7 4	Po         80           2b         54           54         44           25         56           39         45           51         53           34         41           26         26	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32 44 42 - 55 - 29 41 25
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 7 2 5 7 2 5 7 2 5 7 2 5 7 2 6 1 2 6 2 2 6 5 2	Fo            39           40           42           6C           24           19           33           27           20           41           28           32	Fc 35 - 35 41 - 26 21 - 24 - 24 - 24 - 24 - 36 - 23 - 38 - 30	h k 1 9 2 2 9 4 2 IC I 2 I 3 3 I 5 3 I 7 3 2 6 3 3 I 3 3 3 3 3 7 3 4 6 3	Fo            24           2C           23	Pc 27 - 25 26 	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 3 4 3 3 4 3 5 4 3 6 4 3 7 4	Po         80           26         54           44         25           56         56           57         51           53         34           41         26           26         42	Pc 87 26 54 43 - 54 43 - 52 - 32 44 44 42 - 29 41 - 29 41 - 39
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 3 2 5 5 2 5 5 2 5 7 2 6 7 2 7 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	Fo            39           40           42           6C           45           24           19           33           27           20           41           28           40           32           32           17	Fc 35 - 35 41 - 26 - 26 - 21 31 - 24 - 24 - 24 - 24 - 23 - 35 - 35 - 35 - 40 - 26 - 21 - 35 - 24 - 25 - 23 - 35 - 17 - 24 - 25 - 25 - 25 - 26 - 27 - 24 - 24 - 26 - 27 -	h k 1 9 2 2 9 4 2 1C I 2 1 7 3 1 5 3 1 5 3 2 6 3 3 1 3 3 7 3 4 0 3 4 2 3 4 4 3	Fo            24           26           23	Pc 27 - 25 26 	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 4 3 4 3 5 4 3 5 4 3 6 4 3 7 4 3 6 4 4 0 4	Po           80           2b           54           44           25           56           39           45           51           53           34           41           26           14	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32 44 42 - 55 - 25 41 25 - 31 - 15
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 6 2 5 6 2 5 7 2 5 8 2 6 3 2 6 3 2 6 5 2 6 7 2	Fo           39           40           42           6c           45           24           33           27           20           41           28           40           32           17           29	Fc 35 - 35 - 35 - 35 - 35 - 36 - 26 - 26 - 26 - 21 - 21 - 24 - 24 - 24 - 23 - 36 - 30 - 35 - 35 - 35 - 40 - 26 - 26 - 27 - 28 - 28 - 29 - 29 - 24 - 29 - 20 - 20	h k 1 9 2 2 9 4 2 1C I 2 2 0 3 2 0 3 3 1 3 3 3 3 3 7 3 4 0 3 4 0 3 4 2 3 4 2 3 5 3 3	Fo            24           26           23	Pc 27 - 25 26  34 - 28 19 - 28 18 35 - 13 - 15 28 - 21 14 29	h k 1 2 3 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 3 4 3 3 4 3 5 4 3 6 4 3 7 4 3 6 4 4 0 4 4 1 4	Po         80           2b         54           44         25           56         39           45         51           53         34           26         42           42         42           45         56	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32 - 44 44 42 25 - 29 41 25 - 29 - 16 52
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 4 2 5 6 2 5 6 2 5 6 2 5 7 2 5 8 2 6 2 2 6 3 2 6 5 2 6 7 2 7 0 2	Fo            39           42           6C           45           24           19           33           27           20           41           28           40           32           17           29           24	Fe           35           - 35           - 35           - 41           59           - 26           21           21           - 26           - 21           - 36           - 24           - 36           - 30           - 17           - 29           - 24	h k 1 9 2 2 9 4 2 1C 1 2 1 5 3 1 5 3 3 1 3 3 3 3 3 7 3 4 0 3 4 0 3 4 4 3 5 5 5 3	Fo           24           26           23	Pc 27 - 25 -6  -24 19 - 24 19 - 24 19 - 28 - 13 - 15 - 28 - 21 14 - 29 - 18	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 5 4 2 7 4 2 5 4 3 0 4 3 0 4 3 0 4 3 0 4 3 0 4 3 0 4 3 5 4 3 7 4 3 7 4 3 7 4 3 7 4 3 7 4 4 0 4 4 1 4 4 1 2 4	Po           80           26           54           44           25           56           39           45           51           53           34           41           26           42           14           56           26           220	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 - 32 - 44 42 - 29 - 29 - 41 29 - 39 - 156 - 39 - 156 - 152 - 29 - 39 - 156 - 156 - 29 - 39 - 156 - 39 -
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 5 2 5 6 2 5 7 2 6 3 2 6 3 2 6 5 2 6 5 2 6 6 2 6 7 0 2 7 1 2	Pol           39           40           52           6C           45           19           33           27           20           41           28           40           32           17           24           24           20           21           22           23           24           20           22           21           22           23           24           24           24           24           26	Fc           35           - 35           41           59           - 40           - 26           21           31           - 24           36           - 36           30           - 17           - 24           30           - 24	h k 1 9 2 2 9 4 2 1 C I 2  I 3 3 I 5 3 I 7 3 2 6 3 3 I 3 3 7 3 4 0 3 4 4 3 5 3 3 5 4 4 3 5 3 3 6 2 3	Fo           24           26           23           36           23           14           29           21           12           29           21           12           13           15	Pc 27 - 25 -6  -4 -24 19 - 26 -8 -35 - 13 - 13 - 13 - 13 - 13 - 13 - 28 - 21 - 28 - 21 - 28 - 35 - 13 - 13 - 13 - 14 - 28 - 18 - 18 - 18 - 18 - 18 - 28 - 18 - 18 - 28 - 18 - 18 - 28 - 18 - 18 - 28 - 28	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 2 5 4 3 0 4 3 0 4 3 0 4 3 0 4 3 3 4 3 3 4 3 3 4 3 5 4 3 5 4 3 6 4 4 0 4 4 1 4 4 2 4 4 3 4	Po         80           2b         54           44         25           56         39           51         51           53         34           41         26           42         14           56         61	Pc 87 26 - 54 43 - 31 - 52 44 44 - 55 - 29 - 16 52 - 15 52 - 58
h k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2 5 7 2 5 7 2 5 8 2 6 2 2 6 3 2 6 6 2 2 6 7 2 7 0 2 7 0 2 7 1 2	Pol           39           40           42           6c           24           19           33           27           20           31           27           20           33           27           20           31           28           40           32           32           28           40           32           32           32           34	Pc           35           - 35           41           59           - 40           - 26           21           - 26           21           - 24           - 24           - 38           - 17           - 29           22           - 26           - 38           - 39           - 26           - 32	h k 1 9 2 2 9 4 2 1C I 2 I 3 3 I 5 3 I 7 3 2 6 3 3 7 3 3 7 3 4 0 3 4 4 2 3 5 3 3 5 5 3 5 6 2 3 5	Fo         Fo           24         C           25         Fo           23         Fo           24         Fo           25         Fo           29         Fo           21         Fo           12         Fo           29         Fo           17         Fo           29         Fo           17         Fo           29         Fo           17         Fo           29         Fo           29         Fo           20         Fo           21         Fo           22         Fo           23         Fo           24         Fo           25         Fo           26         Fo	Pc 27 26 	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4 3 0 4 3 1 4 3 3 4 3 3 4 3 3 4 3 5 4 3 6 4 3 6 4 3 6 4 4 0 4 4 1 4 4 0 4 4 0 4 4 5 4	Po         80           2b         54           44         25           56         39           45         51           51         51           53         34           41         26           42         26           42         26           42         6           42         26           56         20           61         22	Pc 87 26 - 54 43 - 52 - 52 - 52 - 32 44 42 - 55 - 39 - 15 52 - 39 - 51 - 52 - 39 - 51 - 39 - 52 - 52 - 39 - 52 - 39 - 52 - 52 - 52 - 52 - 52 - 39 - 52 - 5
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 2 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 7 2 5 7 2 5 7 2 5 7 2 6 3 2 6 3 2 6 3 2 6 7 2 7 0 2 7 1 2 2 7 3 2	Po            39           40           42           6C           45           24           33           27           20           41           28           40           32           17           29           29           24           25           27           20           32           31           32           32           34           29           24           26           20	Fe 35 41 - 35 41 - 26 31 - 26 - 27 31 - 24 - 24 - 24 - 25 - 35 - 35 - 40 - 26 - 31 - 26 - 35 - 35 - 40 - 26 - 35 - 35 - 35 - 40 - 26 - 35 - 26 - 35 - 26 - 27 - 26 - 26 - 26 - 26 - 26 - 26 - 26 - 26 - 27 - 26 - 27 - 26 - 27 - 26 - 27 - 27 - 28 - 29 - 29 - 29 - 29 - 29 - 22 - 29 - 22 - 29 - 22 - 29 - 22 - 29 - 22 - 29 - 22 - 22 - 22 - 29 - 22 - 22 - 22 - 22 - 29 - 22 - 22 - 22 - 22 - 22 - 29 - 22 - 22	h k 1 9 2 2 9 4 2 1 1 2 1 3 3 1 3 3 2 6 3 3 1 3 3 7 3 4 2 3 5 5 3 6 2 3 1 2 4	Fo            24           26           23           36           23           14           29           21           12           29           17           15           66	Pc 27 - 25 26  - 24 19 - 24 19 - 28 - 15 28 - 21 14 29 - 18 - 14        -	h k l 2 3 4 2 5 4 2 7 4 2 7 4 3 0 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 3 4 3 5 4 3 7 4 3 7 4 4 0 4 4 1 7 4	Po           80           26           54           44           25           56           51           53           34           41           26           42           14           26           26           26           21           44           22           44	Pc 87 26 - 54 43 - 52 - 52 - 32 44 42 - 55 - 29 41 255 - 29 - 16 52 - 39 - 16 530 - 54 - 55 - 39 - 55 - 26 - 55 - 26 - 55 - 26 - 55 - 26 - 32 - 32 - 32 - 32 - 32 - 35 - 26 - 32 - 32 - 32 - 32 - 32 - 32 - 32 - 35 - 25 - 25
h k 1 4 7 2 5 0 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 4 2 5 5 2 5 7 2 5 8 2 6 3 2 6 5 2 6 6 2 6 6 2 7 0 2 7 1 2 7 2 2 7 4 2 7	Fo            39           40           42           6C           45           24           19           27           20           32           17           28           40           32           17           28           41           28           41           28           41           28           42           24           24           26           24           20           26	Fe 35 - 35 - 41 - 26 - 21 - 24 - 24 - 24 - 23 - 35 - 40 - 26 - 21 - 35 - 40 - 26 - 21 - 24 - 23 - 35 - 24 - 23 - 35 - 24 - 23 - 35 - 24 - 25 - 25 - 24 - 25 - 26 - 26 - 27 - 26 - 27 - 26 - 27 - 27 - 28 - 26 - 27 - 26 - 27 - 26 - 27 - 26 - 27 - 27 - 26 - 27 - 26 - 27 - 26 - 27 - 27 - 27 - 26 - 27 - 27 - 26 - 27	h k 1 9 2 2 9 4 2 10 1 2  1 3 3 1 5 3 1 7 3 3 7 3 3 7 3 4 4 3 5 3 3 5 4 4 4 3 5 5 3 3 5 5 5 3 3 5 5 5 3 3 5 5 5 5	Fo            24           26           23	Pc 27 25 26 	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 5 4 2 7 4 2 9 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 2 4 3 2 4 3 3 4 3 3 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 4 2 4 4 2 4 4 2 4 4 5 4 4 7 4 5 5 4 5 5 4 2 5 4 3 5 4 4 5 3 5 4 4 5 5 4 4 5 4 4 5 4 4 5 4 4 5 4 4 5 4 5 4 5 4	Po         BO           26         54           44         25           56         56           57         51           53         34           26         42           14         26           61         22           61         22           44         49	Pc 87 26 43 - 54 43 - 52 - 52 - 32 44 42 - 29 41 - 29 41 - 29 - 41 - 29 - 41 - 52 - 32 - 32 - 44 - 29 - 41 - 29 - 19 - 52 - 39 - 52 - 59 - 58 - 58 - 50 - 52 - 58 - 58 - 50 - 52 - 58 - 50 - 52 - 58 - 50 - 52 - 58 - 50 - 55 - 58 - 50 - 55 - 58 - 56 - 55 - 58 - 56 - 56 - 58 - 56 - 56 -
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 4 2 5 6 2 5 7 8 2 6 1 2 6 3 2 6 5 2 6 6 7 2 7 0 2 7 0 2 7 3 2 7 4 2 7 4 2 7 5 2 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	Po            39           40           42           66           45           24           33           27           40           32           33           27           40           32           41           28           40           32           40           32           41           28           40           32           41           28           40           32           34           26           24           26           24           26           24           26           24	Pc 35 - 35 41 - 26 - 21 31 - 24 - 36 - 27 - 29 - 26 - 39 - 27 - 29 - 26 - 39 - 27 - 29 - 26 - 27 - 27 - 27 - 27 - 27 - 27 - 27 - 28 - 29 - 24 - 29 - 26 - 29 - 27 - 29 - 26 - 27 - 26 - 27 - 29 - 26 - 27 - 29 - 26 - 27 - 26 - 27 - 29 - 26 - 27 - 26 - 27 - 29 - 26 - 27 - 27 - 29 - 26 - 27 -	h k 1         9 2         9 4 2         I 1 3 3         I 5 3         I 7 3         2 0 3         3 1 3 3         3 3 3 3         3 7 3         4 4 3         5 5 3 3         5 5 3 3            I 2 4         I 3 4            I 2 4	Fo            24           2C           23	Pc 27 - 25 26 	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 3 0 4 3 1 4 3 1 4 3 4 3 4 3 4 3 5 4 3 5 4 3 5 4 3 6 4 4 0 4 4 0 4 4 1 4 4 0 4 4 1 4 4 5 4	Po           B0           2b           54           44           25           56           39           45           51           53           44           26           26           27           33           41           26           26           26           26           27           44           42           14           26           26           27           44           42           44           44           44           47	Pc 87 26 54 43 - 31 - 52 - 32 44 42 - 55 - 39 - 15 52 - 39 - 15 52 - 39 - 16 52 - 30 - 41 55 - 30 - 51 52 - 37 - 52 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 41 - 52 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 4 2 5 6 2 5 7 2 6 1 2 6 2 2 6 5 2 6 5 2 7 0 2 7 1 2 2 7 3 2 7 4 2 7 5 2 7 6 2 7 5 2 7 6 2 7 7 2 7 7 2 7 6 2 7 7 7 7 2 7	Fo            40           40           40           40           40           40           42           6c           45           24           27           28           40           27           28           40           28           40           28           40           28           40           28           40           28           40           28           29           217           28           40           22           24           22           24           22           24           24           25	Fc           35           - 35           41           59           - 26           21           31           32           - 24           - 24           - 23           - 35           - 17           - 28           - 30           - 17           - 24           - 23           - 24           - 23           - 24           - 24           - 23           - 24           - 24           - 30           - 24           - 24           - 32           - 21           - 23           - 31           - 31	h k 1 9 2 2 9 4 2 1C I 2  I 3 3 I 7 3 2 0 3 2 0 3 2 0 3 3 1 3 3 7 3 3 7 3 4 0 3 4 4 0 3 4 4 4 3 5 5 3 3 5 6 2 3  I 2 4 4 1 2 5 4	Fo            24           26           23	Pc 27 - 25 -6  -4 -28 -8 -13 -13 -13 -13 -13 -13 -13 -13	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 2 7 4 3 0 6 4 4 2 5 4 4 2 5 4 3 0 6 4 4 2 5 4 5 5 6 4 5 7 6 4 5 7 6 7 6 7 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	Po           80           26           54           44           25           39           45           51           53           34           41           26           14           26           27           34           41           26           27           34           41           26           27           44           42           24           44           47           70	Pc 87 26 543 51 52 52 52 52 52 41 42 55 5 29 41 25 5 19 50 19 50 50 41 51 50 50 - 41 51 50 - 37 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 3
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 5 2 5 5 2 5 5 2 5 6 2 5 7 2 6 1 2 6 3 2 6 6 2 6 7 2 7 1 2 7 2 2 7 4 2 7 5 2 8 0 2 2 8 1 2 5 0 2 5 8 2 6 7 2 7 7 2 7 7 2 8 0 2 7 8 2 7 8 2 7 8 2 8 7 2 7 7 2 8 8 2 7 8 2 7 8 2 7 8 2 7 8 2 7 7 2 7 7 2 8 8 2 7 8 2 7 8 2 7 8 2 7 8 2 7 7 2 7 7 2 8 0 2 7 8 2 7 9 2 8 9 2	Fo            39           40           42           60           45           24           9           333           27           28           40           32           28           40           32           28           40           32           26           24           26           32           26           24           20           32           32           33	Pc           35           - 35           41           59           - 40           - 21           31           - 24           - 23           - 36           - 17           - 24           - 26           - 31           - 24           - 25           - 21           21           - 23           - 23           - 39           - 24           - 25           - 21           21           - 25           - 23           - 31           - 31           - 15	h k 1 9 2 2 9 4 2 1 9 4 2 1 9 5 2 2 6 3 3 3 3 3 7 3 4 2 3 3 7 3 4 2 3 3 7 3 4 4 2 3 5 5 3 5 5 5 5	Fo          24           22         23           23         36           23         19           29         18           33         12           29         21           17         15	Pc 27 - 25 26 	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 5 4 2 7 4 3 0 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 0 4 3 1 4 3 2 4 3 6 4 4 3 4 4 0 4 4 0 4 4 1 4 4 5 4 4 7 4 4 7 4 5 7 4 5 7 4 5 7 4	Po           80           2b           24           25           34           45           51           34           41           26           26           27           33           41           26           26           27           33           41           26           26           27           28           44           49           44           70           36	Pc 87 26 - 52 - 52 - 52 - 32 44 42 - 55 - 39 - 15 - 29 41 25 - 39 - 52 - 39 - 55 - 52 - 39 - 55 - 52 - 39 - 55 - 52 - 59 - 55 - 59 - 55 - 59 - 56 - 59 - 59 - 56 - 59 - 56 - 59 - 50 - 70 - 70 - 32 - 30 - 70 - 32 - 30 - 70 - 32 - 30 -
b k 1 4 7 2 5 0 2 5 1 2 5 3 2 5 4 2 5 5 2 5 5 2 5 5 2 5 5 2 5 6 2 5 7 2 5 8 2 6 1 2 5 7 2 5 8 2 6 6 3 2 6 6 3 2 7 0 2 7 1 2 2 7 3 2 7 7 2 2 7 3 2 8 0 2 8 1 2 7 8 0 2 7 8 0 2 7 8 0 2 7 7 2 2 7 8 0 2 7 7 2 2 7 8 0 2 7 7 2 2 7 8 0 2 7 8 0 2 7 8 0 2 7 8 0 2 7 7 2 2 7 8 0 2 7 9 2 2 7 8 0 2 7 9 2 2 8 0 0 8 0	Fo            39           40           42           6C           45           24           19           33           27           28           41           28           32           17           29           24           26           24           26           15           37           17	Fe 35 - 35 - 35 - 35 - 35 - 26 - 26 - 26 - 26 - 21 - 31 - 24 - 23 - 24 - 23 - 29 - 24 - 29 - 24 - 29 - 24 - 29 - 25 - 29 - 24 - 29 - 26 - 29 - 29 - 29 - 21 - 29 - 29 - 25 - 29 - 39 - 39	h k 1 9 2 2 9 4 2 10 1 2 1 3 3 1 1 7 3 2 2 6 3 3 1 3 3 7 3 4 4 2 3 5 5 3 5 5 5 3 5 5 5 3 5 5 5 3 5 5 5 3 1 2 4 4 2 3 5 5 5 3 5 5 5 3 1 2 4 1 2 4 1 5 4 1 5 4 1 5 4 1 5 4	Fol           24           26           23           24           26           23           19           29           17           15           66           79           37	Pc 27 - 25  -24 19 - 24 19 - 28 18 - 13 - 15 - 13 - 15 - 21 14 - 29 - 18 - 13 - 15 - 29 - 18 - 15 - 21 - 25 - 24 - 24 - 24 - 25 - 24 - 25 - 24 - 25 - 24 - 25 - 24 - 25 - 24 - 24 - 24 - 24 - 24 - 24 - 25 - 24 - 24 - 24 - 25 - 24 - 24 - 24 - 25 - 24 - 25 - 24 - 25 - 24 - 25 - 24 - 25 - 24 - 29 - 21 - 29 - 21 - 29 - 21 - 29 - 21 - 29 - 25 - 25 - 21 - 29 - 25 - 25 - 21 - 29 - 25 - 25 - 21 - 25 - 25 - 25 - 25 - 21 - 25 - 2	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 7 4 2 7 4 2 7 4 3 0 4 3 0 4 3 0 4 3 0 4 3 2 4 3 3 4 3 3 4 3 3 4 3 3 4 3 3 4 3 3 6 4 1 4 0 4 4 1 4 4 1 4 4 1 4 5 1 4 5 5 3 4 5 5 4 5 5 4	{Po           80           2b           54           25           56           39           45           51           53           41           26           27           41           26           51           53           41           26           61           22           44           70           30           32	Pc 87 26 - 54 43 - 51 - 52 - 32 42 - 55 - 29 41 - 29 - 41 52 - 39 - 16 - 52 - 30 - 41 - 52 - 37 - 70 - 70 - 32 - 32 - 32 - 32 - 32 - 32 - 32 - 32
b k 1           4 7 2           5 0 2           5 1 2           5 3 2           5 4 2           5 6 2           5 6 2           5 8 2           6 6 3 2           6 6 3 2           6 6 7 2           7 7 3 2           7 7 4 2           7 7 5 2           7 8 3 2           8 3 2           8 3 2	Fo            39           40           42           6C           43           24           133           27           20           21           41           28           40           33           27           20           22           23           24           12           26           24           20           22           26           24           20           22           23           24           29	Pc           35           - 35           41           59           - 26           21           31           - 24           - 24           - 36           - 37           - 38           - 17           - 29           21           - 26           - 30           - 30           - 30           - 26           - 27           - 28           - 25           - 31           - 15           - 33           - 32           - 28	h k 1 9 2 2 9 2 2 9 2 2 9 2 2 1 3 3 1 5 3 1 5 3 2 2 6 3 3 3 3 3 3 7 3 4 2 3 3 3 3 3 4 7 3 4 4 2 3 5 5 3 3 5 5 5 3 5 5 5 3 5 6 2 3 1 4 4 2 1 5 4 1 5 4	Fol           24           2C           33           12           14           29           18           33           12           14           29           17           15              55           79           37           37           37           37           37           31           37           37           31           37	Pc 27 - 25 - 26 - 24 - 24 - 28 - 13 - 15 - 13 - 15 - 28 - 21 - 28 - 28 - 21 - 28 - 29 - 14 - 72 - 51 - 55 - 34 - 35 - 54 - 35 - 54 - 24 - 29 - 28 - 29 - 28 - 29 - 23 - 34 - 23 - 23 - 34 - 23 - 35 - 34 - 34	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 7 4 3 0 4 3 1 4 3 3 0 4 3 3 4 3 3 4 3 3 4 3 3 6 4 3 3 7 4 4 1 4 4 5 4 4 5 6 4 4 5 7 4 5 5 1 4 5 5 6 4	\$Po           80           2b           2c           54           44           25           56           39           51           51           53           34           41           26           42           56           56           56           70           30           23           38           23	Pc 87 26 54 43 - 51 - 52 - 32 44 42 - 52 - 32 44 42 - 55 - 29 41 - 52 - 32 - 34 - 52 - 35 - 32 - 44 - 52 - 35 - 39 - 52 - 39 - 58 - 30 - 30 - 31 - 36 - 30 - 30 - 36 - 36 - 36 - 36 - 36 - 37 - 36 -
b k 1           4 7 2           5 0 2           5 1 2           5 5 2 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 6 2           6 5 2           6 5 2           6 6 2           7 7 2           7 7 2           7 7 2           7 7 5 2           7 7 4 2           8 0 2           8 3 2           8 5 2           9 0 2	Fol           39           40           42           6C           45           24           19           37           20           41           28           40           32           17           29           24           29           24           26           26           25           15           31           17           29           24           25           34	Pe 35 - 35 - 35 - 35 - 35 - 26 - 26 - 24 - 24 - 24 - 24 - 24 - 24 - 25 - 26 - 36 - 36 - 36 - 36 - 36 - 26 - 21 - 36 - 24 - 24 - 24 - 25 - 26 - 26 - 26 - 27 - 26 - 27 - 26 - 24 - 24 - 24 - 25 - 26 - 26 - 26 - 27 - 26 - 26 - 26 - 27 - 26 - 25 - 25	h k 1 9 2 2 9 4 2 1 9 4 2 1 9 5 2 1 9 5 2 1 9 2 2 2 6 3 3 3 3 3 7 3 4 2 3 3 7 3 4 2 3 5 5 3 3 5 5 5 3 5 5 5 3 5 5 5 3 1 6 4 1 6	F0          24           22         3           23         3           14         23           19         3           12         14           29         17           15	Pc 27 - 25 - 6	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 7 4 2 7 4 2 7 4 3 0 4 3 1 4 3 3 4 3 5 4 4 1 4 4 2 4 4 4 2 4 4 4 5 4 4 5 5 5 4 5 5 5 4 5 5 5 4 5 5 5 4	Po           80           2b           24           25           44           25           39           51           53           54           44           25           56           39           45           51           53           34           41           26           26           20           21           44           49           44           30           38           23           36	Pc 87 26 - 52 - 52 - 52 - 32 44 42 - 55 - 29 41 25 - 39 - 19 - 52 - 39 - 52 - 52 - 39 - 52 - 52 - 30 - 44 - 52 - 30 - 4 - 7 - 7
b k 1           4 7 2           5 0 2           5 1 2           5 5 2 2           5 5 2 2           5 4 2           5 5 2           5 4 2           5 5 2           5 5 2           5 4 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 5 2           5 6 2           5 7 2           6 1 2           6 5 2           6 5 2           6 6 5 2           6 7 2           7 1 2           7 7 3 2           7 6 2           8 1 2           8 1 2           8 3 2           8 5 2           9 0 2           9 1 2	Fo            39           40           42           6c           45           24           19           33           27           28           41           28           32           17           29           34           26           23           17           27           29           34           29           34           29           34           29           34           29	Fe 35 - 35 - 35 - 35 - 35 - 26 - 26 - 26 - 26 - 26 - 24 - 23 - 30 - 24 - 23 - 24 - 23 - 24 - 23 - 24 - 25 - 25 - 25 - 25 - 25 - 25 - 25 - 26 - 27 - 24 - 25 - 26 - 27 - 27 - 26 - 27 - 27 - 26 - 27 - 27 - 26 - 27 - 28 - 27 - 28 - 27 - 28 - 28  - 28 - 28	h k 1 9 2 2 9 4 2 1 1 3 3 1 1 7 3 2 2 6 3 3 1 3 3 1 3 3 7 3 1 4 0 3 4 4 0 2 4 4 2 4 4 2 0 4 4 0 2 4 0 4 1 0 6 4 1 0 7 4 1 0 6 4 1 0 7 7 7 1 0	F0          24           22         -           36         -           37         19           29         12           14         29           17         15	Pc 27 - 25	h k 1 2 3 4 2 4 4 2 7 4 2 7 4 2 7 4 3 0 4 4 0 4 5 0 4	{Po           80           2b           54           25           56           39           45           51           53           41           26           41           26           61           22           44           70           320           38           23           36           26           27	Pc 87 26 - 54 43 - 51 - 52 - 32 42 - 55 - 29 41 42 - 55 - 29 19 - 16 52 - 39 - 16 52 - 39 - 16 52 - 39 - 5 - 29 - 30 - 41 52 - 37 - 70 - 70 - 32 - 38 - 38 - 38 - 39 - 19 - 58 - 39 - 38 - 39 - 19 - 38 - 39 - 39 - 39 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	В
	<u> </u>	0,0011	0,20 Ų
_		0,0010	0,16
_		0,018	2,75
	—	0,017	2,75
0,0056 Å	0,0059 Å	0,010 Å	4,23
0,0071	0,0073	0,012	2,55
· _	·		1,44
			2 7 2

## Tableau 2 (fin)

h k 1	Fe	Fe	h k l	Po	Fc	h k l	Fo	Pc
634	49	47	336	41	- 57	10 6	25	- 30
054 ·	36	- 3c	356	27	26			
674	31	35	: 376	32	: - 33	: I 2 8	27	: 35
7 6 4	27	- 33	406	53	49	1,8	30	- 39
714	28	- 25	: 4 2 6	: 53	- 50	148	: 31	: - 36
724	4C	40	446	38	36	158	32	29
734	23	22	: 4 6 6	: 35	- 35	:218	27	29
7.4.4	24	- 31	486	23	- 33	238	30	- 38
754	2Ι	- 21	:516	: 40	: - 37	248	30	27
764	36	36	936	36	37	258	31	30
814	41	42	: 5 5 6	22	- 24	308	30	31
854	26	52	576	25	29	318	30	- 21
9 6 4	36	36	: 6 0 6	34	: - 33	328	: 30	- 30
924	<b>∠</b> 9	- 33	626	45	48	338	30	31
		:	: 6 4 6	35	: - 35	: 348	31	31
136	49	47	666	35	37	4 0 6	30	- 22
156	35	- 33	716	26	28	4 1 8	30	- 30
176	23	24	736	22	- 25	4 2 8	36	22
196	21	: - 26	: 756	23	28	: 4 3 8	30	31
206	46	~ 45	8 C 6	36	36	5 C &	31	- 30
226	51	: 44	826	29	: - 34	:518	31	: 30
246	61	- 62	846	26	29	528	31	33
266	38	38	866	24	: - 3I	: 538	32	- 31
286	35	- 37	916	25	- 29	618	32	29
316	21	: 12			i.			

dratique; les formes principales observées sont: {110}, {111}, {101} et {001}.

Données cristallographiques:

 $a = b = 7,671 \pm 0,004 \text{ Å}$  $c = 8,271 \pm 0,005 \lambda$ Cu  $K\bar{\alpha} = 1,5418 \text{ Å}$ 

La masse volumique mesurée par picnométrie dans du xylène à 20 °C est égale à 2,27. La masse volumique calculée pour deux motifs élémentaires par maille est de 2,28.

Les réflexions hk0 telles que h+k=2n+1 sont systématiquement éteintes. Le groupe spatial est P4/n. Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'un rétigraphe muni d'un dispositif intégrateur. 242 réflexions indépendantes (sin  $\theta_{max}=0,556$ ) ont été mesurées par microdensitométrie et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée, le monocristal utilisé ayant été préalablement taillé sous forme d'un cylindre d'axe [001] possédant l'épaisseur critique correspondant à la radiation utilisée:  $\lambda Mo K\bar{\alpha}=0,7107$  Å.

#### Détermination et affinement de la structure

La projection de la fonction de Patterson suivant l'axe [001] et la méthode de l'atome lourd nous ont permis de déterminer approximativement les coordonnées xet y des différents atomes de la maille. Les cotes z ont été calculées par essais et erreurs à l'aide d'un modèle.

Un affinement tridimensionnel des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope

a été réalisé à l'aide de sections de la fonction différence au niveau de chaque atome et par une méthode de moindres carrés. Cependant, l'affinement par moindres carrés sur les coordonnées z et sur les facteurs d'agitation thermique des atomes  $F_I$  et  $F'_I$  n'a pas été effectué, les réflexions mesurées dans lesquelles interviennent ces atomes ont des intensités très faibles et sont peu nombreuses.

Le facteur résiduel final  $R = \Sigma ||F_0| - |F_c||/\Sigma |F_0|$  pour les 242 taches indépendantes mesurées est égal à 0,10.

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques finales, des facteurs d'agitation thermique isotrope et des déviations standard correspondantes calculées selon Cruickshank (1949). Le Tableau 2 donne les facteurs de structure observés  $|F_o|$  et les facteurs de structure calculés  $F_c$ . Les Figs. 1, 2, 3, 4



Fig.1. Section de la densité électronique à la cote z=0,170. Équidistance des lignes de niveau: 10 e.Å<sup>-3</sup>.



Fig.2. Section de la densité électronique à la cote z=0,670. Équidistance des lignes de niveau: 10 e.Å<sup>-3</sup>.

représentent les sections, perpendiculaires à [001], de la densité électronique et de la fonction différence aux cotes z du titane et du cuivre.

## Description et discussion de la structure

 $NH_4CuTiF_7.4H_2O$  est un sel double dont la structure cristalline est constituée par des ions complexes  $[TiF_6]^{2-}$ ,  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  et par des ions isolés F<sup>-</sup> et  $NH_4^+$ .

#### Entourage du titane

Le titane et deux fluors  $F_I$  et  $F'_I$  sont disposés sur l'axe d'ordre quatre, les deux fluors étant de part et d'autre du titane. Dans le plan de celui-ci et perpendiculairement à l'axe d'ordre quatre se trouvent quatre fluors  $F_{II}$  reproduits par l'axe. L'atome de titane est



Fig. 3. Section différence de la densité électronique à la cote z=0,170. Équidistance des lignes de niveau:  $0.5 \text{ e.}\text{Å}^{-3}$ .



Fig.4. Section différence de la densité électronique à la cote z=0,670. Équidistance des lignes de niveau: 0,5 e.Å<sup>-3</sup>.

donc entouré octaédriquement par 6 fluors. Les distances Ti-F<sub>I</sub>, Ti-F'<sub>I</sub> et Ti-F<sub>II</sub> dont les valeurs sont données dans le Tableau 3 ne sont pas significativement différentes. En effet, les déviations standard relatives aux atomes F<sub>I</sub> et F'<sub>I</sub> sont importantes du fait de la faible intensité et du petit nombre de taches de diffraction mesurées dans lesquelles interviennent ces atomes. On peut donc admettre, aux erreurs expérimentales près, que le groupe de symétrie ponctuel de l'ion complexe [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> est  $O_h$ .

T. 1.1	2	n · /	• ,	
I a niegu		Instances	intore	11010101000
1 autoau	J.	Distances	inicia	uomuaucs

	d	$\sigma(d)$
Ti –FI	1,889 Å	0,027 Å
Ti –Fı'	1,919	0,025
Ti –F11	1,838	0,020
Cu–F1	2,216	0,027
Cu-Ft'	2,246	0,025
$Cu-O(H_2O)$	1,946	0,024

#### Entourage du cuivre

Le cuivre est placé sur l'axe d'ordre quatre. Dans le plan du cuivre et perpendiculairement à l'axe sont disposées les molécules d'eau reproduites par cet axe. De part et d'autre du plan, on retrouve des fluors du type  $F_I$  et  $F'_I$ . Le cuivre est donc entouré octaédriquement par quatre molécules d'eau et deux ions fluors. Les distances Cu- $F_I$  et Cu- $F'_I$  dont les valeurs sont données dans le Tableau 3 ne sont pas significativement différentes mais elles sont plus longues que les distances Cu-F trouvées dans d'autres fluorures de cuivre (Billy & Haendler, 1957). Le groupe de symétrie ponctuel de l'entourage du cuivre est  $D_{4h}$ , aux erreurs expérimentales près.

# Enchaînement des ions [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> et [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>

La Fig. 5 montre que la structure de  $NH_4CuTiF_7.4H_2O$  comporte des chaînes dont les axes sont confondus avec les axes d'ordre quatre. Le motif périodique de



Fig. 5. Entourage de FIII et de N. Liaisons hydrogène.

ces chaînes est constitué par l'ion complexe  $[TiF_6]^{2-}$ octaédrique et l'ion plan  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ , la liaison entre les deux étant assurée par un fluor du type  $F_I$  ou  $F'_I$  provenant de l'ion  $[TiF_6]^{2-}$ . La maille élémentaire contient deux motifs de ce type.

# Entourage des ions $F_{III}$ et $NH_4^+$

Les ions  $F_{III}$  et  $NH_4^+$  placés entre les chaînes, sur les axes inverses d'ordre quatre, sont entourés tétraédriquement, les premiers par quatre molécules d'eau et les ions  $NH_4^+$  par quatre ions  $F_{II}$ .

Tableau 4. Distances interatomiques et angles

de valence						
Distances	d	$\sigma(d)$				
$F_{111} H - O(H_2O)$	2,520 Å	0,026 Å				
$F_{II} H - O (H_2 O)$	2,713	0,035				
$F_{II} - H - N$	2,775	0,021				
Angles de valence	θ	$\sigma(\theta)$				
$F_{III}-O-F_{II}$	111° 38′	1° 15'				
$O - F_{II} - N$	113 25	1 15				
$O - F_{III} - O'$	110 55	1 25				
O—–FIII–O''	108 39	1 25				
$F_{II} - N - F_{II'}$	118 51	1 10				
$F_{II} - N - F_{II}''$	105 20	1 10				

#### Liaisons hydrogène

La cohésion de l'ensemble de la structure est assurée par des liaisons hydrogène intervenant entre: (a) les ions  $F_{III}$  et les molécules d'eau provenant des ions complexes  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ , (b) les ions  $NH_4^+$  et les ions  $F_{II}$  provenant des ions complexes  $[TiF_6]^{2-}$ , (c) les molécules d'eau d'une chaîne et les ions  $F_{II}$  des quatre chaînes voisines.

L'entourage du cuivre et du titane dans  $NH_4CuTiF_7$ . 4H<sub>2</sub>O est analogue à celui trouvé dans  $CuTiF_6$  4H<sub>2</sub>O (Fischer, Keib & Weiss, 1967). Les ions  $F_{III}$  et  $NH_4^+$ ne sont liés aux autres ions que par des liaisons hydrogène et n'entrent pas dans les ions complexes  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  et  $[TiF_6]^{2-}$ .

L'heptafluorotitanate de cuivre et d'ammonium tétrahydraté et les composés isotypes doivent être considérés comme des sels doubles de formule:

 $Cu(H_2O)_4MF_6.NH_4F(M=Si, Ti, Sn);$   $Cu(H_2O)_4WO_2F_4.NH_4F;$  $Cu(H_2O)_4TiF_6.M'F(M'=K, Rb, Cs).$ 

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

#### Références

- BILLY, C. & HAENDLER, H. M. (1957). J. Amer. Chem. Soc. 79, 1049.
- CRUICKSHANK, D.W. J. (1949). Acta Cryst. 2, 65.
- DECIAN, A., FISCHER, J. & WEISS, R. (1966). Bull. Soc. chim. Fr. 8, 2647.
- FISCHER, J., KEIB, G. & WEISS, R. (1967). Acta Cryst. 22, 338.
- MARIGNAC, C. de (1859). Ann. de Mines (5) 15, 269, Oeuvres I, 637.

343