

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,

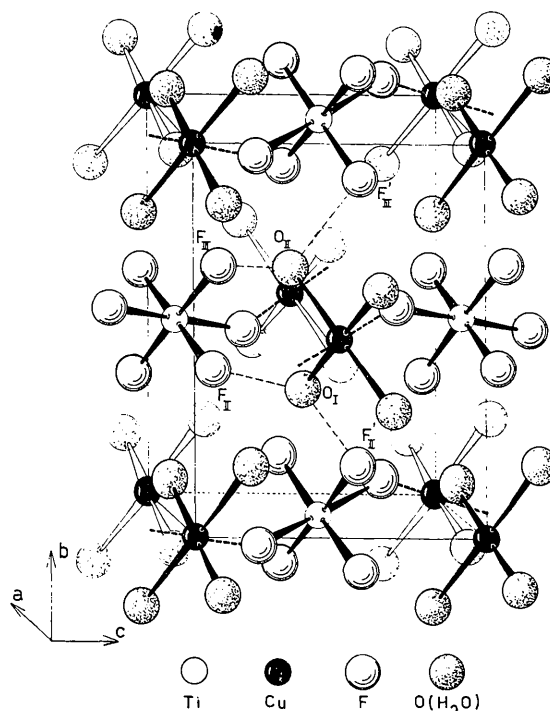


Fig. 1. La maille du fluorotitanate de cuivre tétrahydraté.

### 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  $\text{NH}_4\text{CuSnF}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Tableau 1. Paramètres atomiques

	Positions	x	y	z	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	B
Ti	2(c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1696	—	—	0,0011	0,20 Å <sup>2</sup>
Cu	2(c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,6696	—	—	0,0010	0,16
F <sub>I</sub>	2(c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,3980	—	—	0,018	2,75
F <sub>I'</sub>	2(c)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,9376	—	—	0,017	2,75
F <sub>II</sub>	8(g)	0,3647	0,4603	0,1707	0,0056 Å	0,0059 Å	0,010 Å	4,23
O(H <sub>2</sub> O)	8(g)	0,3285	0,4910	0,6725	0,0071	0,0073	0,012	2,55
F <sub>III</sub>	2(b)	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	1,44
N	2(a)	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	—	—	—	2,73

Une étude radiocristallographique de l'ensemble de ces composés montre qu'ils sont isotopes (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<sub>4</sub>CuTiF<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O.

### Données expérimentales

NH<sub>4</sub>CuTiF<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O a été préparé selon une méthode de Marignac (1859). Il cristallise dans le système qua-

Tableau 2. Liste des h, k, l, |F<sub>o</sub>| et F<sub>c</sub>

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
1 3 0	106	120	7 5 0	49	40	1 2 2	41	42
1 5 0	71	63	7 7 0	34	33	1 3 2	53	67
1 7 0	31	35	8 0 0	62	54	1 4 2	59	71
1 9 0	43	35	8 2 0	52	49	1 5 2	38	36
2 0 0	85	106	8 4 0	40	40	1 6 2	20	20
2 2 0	89	98	8 6 0	49	41	1 7 2	21	21
2 4 0	117	140	9 1 0	51	42	1 8 2	32	30
2 6 0	65	61	9 3 0	26	31	1 9 2	20	21
2 8 0	67	55	9 5 0	35	34	2 0 2	15	13
3 1 0	10	1	10 0 0	46	39	2 2 2	13	8
3 3 0	88	60	10 2 0	39	37	2 3 2	60	72
3 5 0	45	43	10 4 0	42	37	2 4 2	37	34
3 7 0	65	53	12 0 0	29	32	2 5 2	40	41
3 9 0	31	33	—	—	—	2 7 2	34	33
4 0 0	99	106	1 2 1	8	10	2 8 2	21	17
4 2 0	101	104	1 3 1	12	5	2 9 2	26	26
4 4 0	61	60	1 4 1	18	22	3 0 2	25	19
4 6 0	60	55	1 6 1	17	15	3 2 2	28	18
4 8 0	56	47	2 0 1	13	18	3 3 2	43	45
5 1 0	84	74	2 6 1	16	12	3 4 2	44	42
5 3 0	79	70	2 7 1	22	19	3 5 2	24	25
5 5 0	31	34	3 0 1	30	36	3 6 2	32	32
5 7 0	48	41	3 1 1	8	9	3 7 2	33	31
6 0 0	56	52	4 0 1	20	16	3 8 2	35	33
6 2 0	98	85	4 1 1	20	18	4 0 2	19	12
6 4 0	57	54	4 2 1	16	14	4 1 2	34	30
6 6 0	68	55	4 3 1	20	21	4 2 2	15	16
7 1 0	47	44	5 4 1	22	20	4 3 2	45	43
7 3 0	35	36	6 1 1	13	6	4 5 2	19	19

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
4 7 2	39	35	9 2 2	24	27	2 3 4	80	87
5 0 2	40	35	9 4 2	20	25	2 4 4	26	26
5 1 2	42	41	10 1 2	23	26	2 5 4	54	54
5 2 2	60	59	—	—	—	2 7 4	44	45
5 3 2	45	40	1 3 3	36	34	2 9 4	25	31
5 4 2	24	26	1 5 3	23	24	3 0 4	56	52
5 5 2	19	21	1 7 3	14	19	3 1 4	39	32
5 6 2	33	31	2 0 3	29	28	3 2 4	45	44
5 7 2	27	24	2 6 3	18	18	3 3 4	51	42
5 8 2	20	24	3 1 3	33	35	3 4 4	53	55
6 1 2	41	36	3 3 3	12	13	3 5 4	34	29
6 2 2	28	23	3 7 3	14	15	3 6 4	41	41
6 3 2	40	38	4 0 3	29	28	3 7 4	26	25
6 5 2	32	30	4 2 3	21	21	3 8 4	42	39
6 6 2	17	17	4 4 3	12	14	4 0 4	14	16
6 7 2	29	29	5 3 3	29	29	4 1 4	56	52
7 0 2	24	24	5 5 3	17	18	4 2 4	20	19
7 1 2	26	26	6 2 3	15	14	4 3 4	61	58
7 2 2	34	32	—	—	—	4 5 4	22	30
7 3 2	20	21	1 2 4	66	72	4 7 4	44	41
7 4 2	26	25	1 3 4	53	51	5 0 4	49	56
7 5 2	24	23	1 4 4	79	85	5 1 4	44	37
7 6 2	32	31	1 5 4	37	34	5 2 4	70	70
8 0 2	15	15	1 6 4	30	33	5 3 4	30	32
8 1 2	33	33	1 7 4	21	23	5 4 4	38	38
8 3 2	17	22	1 8 4	37	37	5 5 4	23	22
8 5 2	29	28	2 0 4	13	14	5 6 4	36	38
9 0 2	34	31	2 1 4	40	32	6 1 4	46	47
9 1 2	29	25	2 2 4	22	16	6 2 4	20	19

Tableau 2 (fin)

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
6 3 4	49	47	3 3 6	41	37	10 0 6	25	30
6 5 4	36	30	3 5 6	27	26	—	—	—
6 7 4	31	35	3 7 6	32	33	1 2 6	27	35
7 0 4	27	33	4 0 6	53	44	1 3 6	30	34
7 1 4	28	25	4 2 6	53	50	1 4 6	31	36
7 2 4	40	40	4 4 6	38	36	1 5 6	32	29
7 3 4	23	24	4 6 6	35	35	2 1 6	27	25
7 4 4	24	32	4 8 6	25	33	2 3 6	30	38
7 5 4	21	21	5 1 6	40	37	2 4 6	30	27
7 6 4	36	36	5 3 6	36	37	2 5 6	31	30
8 1 4	41	42	5 5 6	22	24	3 0 6	30	31
8 5 4	26	32	5 7 6	25	29	3 1 6	30	21
9 0 4	36	35	6 0 6	34	33	3 2 6	30	30
9 2 4	29	33	6 2 6	46	48	3 3 6	30	31
—	—	—	6 4 6	35	35	3 4 6	31	31
1 3 6	49	47	6 6 6	35	37	4 0 6	30	22
1 5 6	35	33	7 1 6	26	28	4 1 6	30	30
1 7 6	23	24	7 3 6	22	25	4 2 6	30	22
1 9 6	21	26	7 5 6	23	28	4 3 6	30	31
2 0 6	46	45	8 0 6	36	36	5 0 6	31	30
2 2 6	51	44	8 2 6	29	34	5 1 6	31	30
2 4 6	61	62	8 4 6	26	29	5 2 6	31	33
2 6 6	38	38	8 6 6	24	31	5 3 6	32	31
2 8 6	35	37	9 1 6	25	29	6 1 6	32	29
3 1 6	21	12	—	—	—	—	—	—

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

### Données cristallographiques:

$$a = b = 7,671 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$c = 8,271 \pm 0,005$$

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

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 ( $\sin \theta_{\text{max}} = 0,556$ ) 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:  $\lambda \text{Mo } K\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$ .

### 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  $x$  et  $y$  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  $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$  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

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

$NH_4CuTiF_7 \cdot 4H_2O$  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  $F^-$  et  $NH_4^+$ .

#### Entourage du titane

Le titane et deux fluorures  $F_I$  et  $F'_I$  sont disposés sur l'axe d'ordre quatre, les deux fluorures 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 fluorures  $F_{II}$  reproduits par l'axe. L'atome de titane est

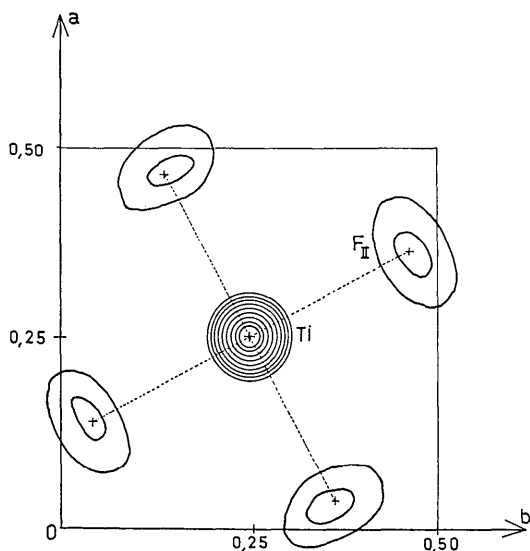


Fig. 1. Section de la densité électronique à la cote  $z=0,170$ . Équidistance des lignes de niveau:  $10 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

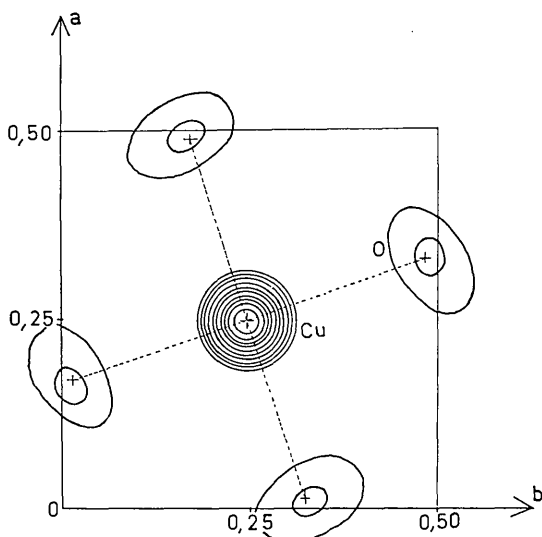


Fig. 2. Section de la densité électronique à la cote  $z=0,670$ . Équidistance des lignes de niveau:  $10 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

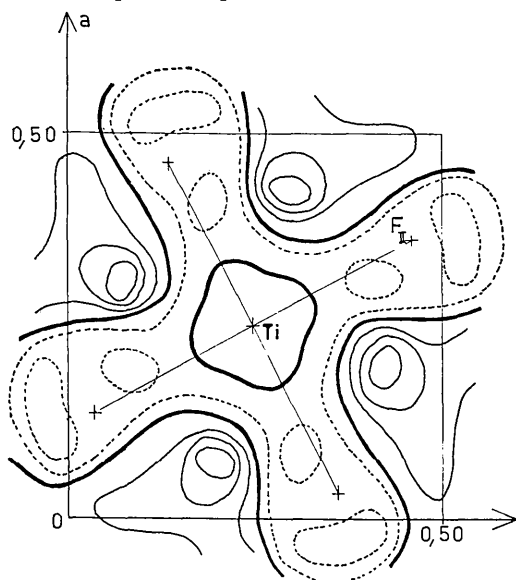


Fig. 3. Section différence de la densité électronique à la cote  $z=0,170$ . Équidistance des lignes de niveau:  $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

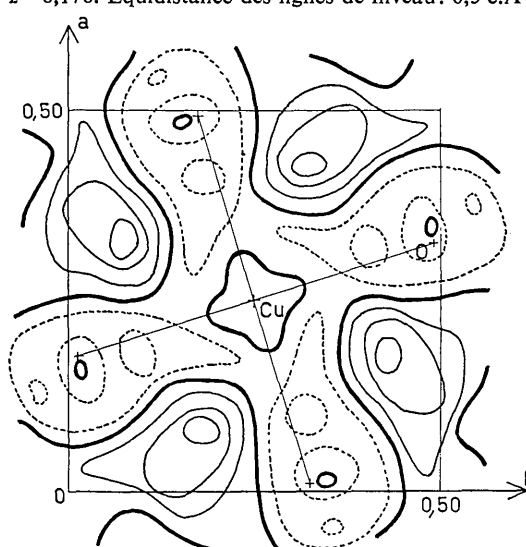


Fig. 4. Section différence de la densité électronique à la cote  $z=0,670$ . Équidistance des lignes de niveau:  $0,5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ .

donc entouré octaédriquement par 6 fluors. Les distances  $Ti-F_I$ ,  $Ti-F'_I$  et  $Ti-F_{II}$  dont les valeurs sont données dans le Tableau 3 ne sont pas significativement différentes. En effet, les déviations standard relatives aux atomes  $F_I$  et  $F'_I$  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  $[TiF_6]^{2-}$  est  $O_h$ .

Tableau 3. Distances interatomiques

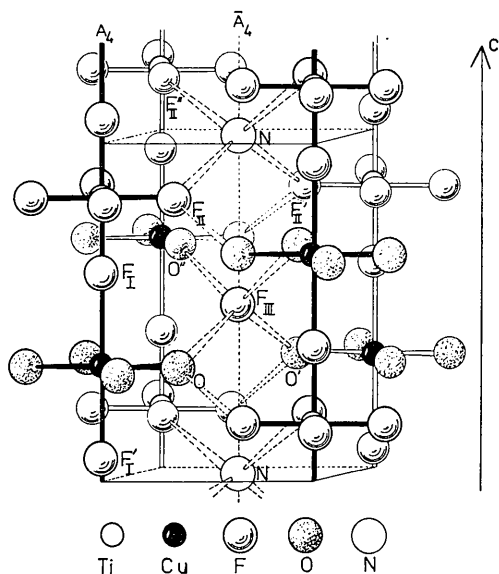
	$d$	$\sigma(d)$
Ti - $F_I$	1,889 Å	0,027 Å
Ti - $F'_I$	1,919	0,025
Ti - $F_{II}$	1,838	0,020
Cu - $F_I$	2,216	0,027
Cu - $F'_I$	2,246	0,025
Cu - O(H <sub>2</sub> O)	1,946	0,024

#### 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 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ et $[TiF_6]^{2-}$

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

Fig. 5. Entourage de  $F_{III}$  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

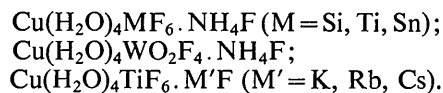
Distances	$d$	$\sigma(d)$
$F_{III} \cdots H-O (H_2O)$	2,520 Å	0,026 Å
$F_{II} \cdots H-O (H_2O)$	2,713	0,035
$F_{II} \cdots H-N$	2,775	0,021
Angles de valence	$\theta$	$\sigma(\theta)$
$F_{III}-O-F_{II}$	111° 38'	1° 15'
$O-F_{II}-N$	113 25	1 15
$O-F_{III}-O'$	110 55	1 25
$O-F_{III}-O''$	108 39	1 25
$F_{II}-N-F_{II}'$	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  $NH_4CuTiF_7 \cdot 4H_2O$  est analogue à celui trouvé dans  $CuTiF_6 \cdot 4H_2O$  (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:



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 7 ET.

#### Références

- BILLY, C. & HAENDLER, H. M. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1049.  
 CRICKSHANK, 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.  
 MARNIGNAC, C. de (1859). *Ann. de Mines* (5) **15**, 269. Oeuvres I, 637.