

- HODGESON, P. G., WHITNALL, J. & KENNARD, C. H. L. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 713-716.
- JOSWIG, W., FUESS, H. & FERRARIS, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2798-2801.
- KOESTER, L. (1977). *Neutron Physics. Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 80, edited by G. HÖHLER. Berlin: Springer.
- KÜPPERS, H., SCHÄFER, W. & WILL, G. (1982). *Z. Kristallogr.* **159**, 231-238.
- PYATENKO, YU. A. (1973). *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 677-682.
- ROBINSON, D. J. & KENNARD, C. H. L. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 185-188.
- SEQUEIRA, A., RAMANADHAM, M., RAJAGOPAL, H. & PADMANABHAN, V. M. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1839-1843.
- SIKKA, J. K. & CHIDAMBARAM, R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 310-315.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. W. & HALL, S. R. (1972). The XRAY72 system-version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- WHITAKER, A. (1968). *Mineral. Mag.* **36**, 820-824.
- WHITAKER, A. & JEFFERY, J. W. (1970a). *Acta Cryst.* **B26**, 1429-1440.
- WHITAKER, A. & JEFFERY, J. W. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 1440-1444.
- WHITNALL, J., KENNARD, C. H. L. & NIMMO, J. K. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 717-720.
- WHITNALL, J., KENNARD, C. H. L., NIMMO, J. K. & MOORE, F. K. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 709-712.
- WILLIAMS, P. P. & DENT GLASSER, L. S. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2269-2275.

Acta Cryst. (1986). **B42**, 258-262

Structures Cristallines à 415 K (Phase II) et 295 K (Phase III) de KFeF_4

PAR JACQUES LAPASSET, PHILIPPE SCIAU, JACQUES MORET ET NICOLE GROS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,* Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 15 juillet 1985, accepté le 17 décembre 1985)

Abstract

$M_r = 170.95$, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$. Phase II: orthorhombic, $Amma$ ($Cmcm$), $a = 7.68$ (1), $b = 3.92$ (1), $c = 12.39$ (2) \AA , $V = 373$ (2) \AA^3 , $Z = 4$, $D_x = 3.043 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 5.09 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 324$, $T = 415$ (3) K, final $R = 0.032$ for 640 reflexions. Phase III: orthorhombic, $Pm\bar{c}n$ ($Pnma$), $a = 7.64$ (1), $b = 7.81$ (1), $c = 12.33$ (2) \AA , $V = 735$ (3) \AA^3 , $Z = 8$, $D_x = 3.086 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 5.17 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 648$, $T = 295$ (2) K, final $R = 0.044$ for 1507 reflexions. The space group of III is a subgroup of II, in agreement with a phase transition involving related structures. Phase II corresponds to a 12.4 (2)° tilt along \mathbf{b} , and phase III to a supplementary 6.8 (2)° tilt along \mathbf{c} for FeF_6 octahedra. Corresponding notations (adapted from Glazer's notation for perovskites) are $a^0b^+c^0$ and $a^0b^+c^+$.

Introduction

Des mesures de constante diélectrique et de diffraction aux rayons X ont montré (Hidaka, Garrard & Wanklyn, 1979) que KFeF_4 pouvait exister, à l'état solide, sous trois formes différentes. Ainsi, par abaissement de la température, ce composé passe d'abord, à 563 K, d'une phase I (groupe $Am\bar{m}\bar{m}$) à une phase II (groupe $Amma$), par une transition du

premier ordre qui s'accompagne du doublement du paramètre a ; il existe ensuite, aux alentours de 368 K une seconde transition apparemment continue (Hidaka *et al.*, 1979), mais qui serait également du premier ordre (Saint-Grégoire, Pérez, Almairac & Lopez, 1985); cette transition se traduit par l'apparition de réflexions de surstructure, entraînant le doublement du paramètre b , et le passage à une maille de type P (phase III).

Seule a été publiée une étude structurale effectuée à la température ambiante (Heger, Geller & Babel, 1971), dans laquelle les auteurs ont négligé les réflexions de surstructure, de faible intensité, qui différencient sur les diagrammes de diffraction X les phases II et III; la structure ainsi déterminée dans le groupe $Amma$, ne peut donc être qu'une approximation de celle de la phase II.

Il était donc nécessaire, afin d'étudier la transition à 368 K, de connaître de façon précise les structures des phases II et III de KFeF_4 .

Partie expérimentale

Synthèse hydrothermale à basse température (473 K) par double diffusion à partir de Fe_2O_3 et KF, dans une solution de HF.

Monocristaux de dimensions: $0,12 \times 0,16 \times 0,034$ mm et $0,14 \times 0,36 \times 0,08$ mm pour les études successives des phases II et III. Diffractomètre Nonius CAD-3. Phase II: cristal chauffé par jet d'air chaud.

* Laboratoire associé au CNRS (n°233).

Phase III: température ambiante. Paramètres de la maille déterminés dans les deux cas à l'aide de 20 réflexions telles que $16 \leq \theta \leq 42^\circ$. Corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption (Escande, 1971). $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0,96$ et $0,99 \text{ \AA}^{-1}$; $0 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 7$, $0 \leq l \leq 23$ et $0 \leq h \leq 15$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 24$ pour les phases II et III respectivement. Une réflexion de référence collectée toutes les 60 mesures; on ne constate pas de variation systématique des intensités. Balayage $\theta-2\theta$. 842 et 3515 réflexions enregistrées; nombres réduits à 640 et 1507 respectivement pour les phases II et III, après moyenne des réflexions équivalentes et élimination lorsque $I < 3\sigma(I)$.

Déterminations structurales

Les affinements ont été menés à l'aide du programme ORXFLS3 (Busing *et al.*, 1971) en minimisant la quantité: $\sum w|k|F_o| - |F_c|$ avec $w = 1/\sigma(I)$. Une correction d'extinction isotrope a été appliquée: On trouve des facteurs g' (Coppens & Hamilton, 1970) de 1,22 (8) et 0,77 (2) pour les phases II et III respectivement. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La numérotation utilisée pour les atomes est déduite de celle de Heger *et al.* (1971).

Phase II

Les conditions d'existence des réflexions: $hkl: k + l = 2n$, $hk0: h = 2n$ et $k = 2n$, conduisent au groupe de symétrie *Amma* (*Cmcm*) retenu dans l'étude de Heger *et al.* Les résultats obtenus par ces auteurs (approximation de la structure de la phase II) ont servi de point de départ à nos affinements. Nous avons ainsi obtenu une valeur commune de 3,2% pour wR et R (facteur d'accord conventionnel). En fin d'affinement $(\Delta/\sigma)_{\max} < 5 \times 10^{-6}$. Les hauteurs maxima et minima de la synthèse ΔF finale sont respectivement de 0,5 et de $-0,4 \text{ e \AA}^{-3}$.†

Phase III

La présence des réflexions de surstructure à $\mathbf{b}^*/2$ entraîne le doublement du paramètre b , soit: $b' = 2b$. L'absence de condition d'extinction dans l'espace montre que la nouvelle maille est de type *P*; nous avons observé les conditions d'existence suivantes: $hk0: h + k = 2n$ et $h0l: l = 2n$, qui correspondent soit au groupe *Pmcn* (*Pnma*), soit au groupe *P2₁cn* (*Pna2₁*). Les réflexions de surstructure étant de faible intensité, il est évident que les atomes de fer, les plus lourds du composé, doivent être placés de façon

identique, relativement les uns par rapport aux autres, dans les deux phases. Pour que cette condition soit réalisée (que l'on soit dans l'un ou l'autre des deux groupes possibles), il est nécessaire de placer ces atomes à $b'/8$ des plans de glissement c ainsi que sur les 2_1 parallèles à b' , ce qui détermine les coordonnées y et z de ces atomes.

Dans le groupe *Pmcn*, la distance entre deux miroirs consécutifs est $a/2 = 3,48 \text{ \AA}$, valeur qui correspond à la distance qui sépare deux fluors opposés dans un octaèdre FeF_6 . Il s'ensuit que ces octaèdres peuvent être, soit symétriques par rapport à ces plans de symétrie (Fe sur le miroir à $x = \frac{1}{4}$ ou $\frac{3}{4}$), soit s'intercaler entre eux avec deux fluors opposés sur les miroirs (coordonnée x du Fe = 0 ou $\frac{1}{2}$). On peut ensuite placer les autres atomes de façon à obtenir une organisation générale identique à celle de la phase II. Des deux hypothèses, seule la deuxième a donné après affinement des résultats acceptables: Nous avons ainsi obtenu $wR = 2,6$ et $R = 4,4\%$. En fin d'affinement $(\Delta/\sigma)_{\max} < 5 \times 10^{-6}$. Les hauteurs respectives des maxima et minima de la synthèse ΔF finale sont 0,8 et $-0,4 \text{ e \AA}^{-3}$. Cette hypothèse correspond à un motif de base comportant: un atome de fer et trois fluors F(1), F(31), F(32) en position générale; deux potassiums K(1), K(2) et deux fluors F(21), F(22) en position particulière 4(c), sur les miroirs (Fig. 3).

La structure ainsi obtenue peut également être décrite dans le groupe polaire *P2₁cn*, sous-groupe du *Pmcn*, dans lequel on a supprimé le miroir perpendiculaire à \mathbf{a} , ainsi que les centres de symétrie et les axes 2_1 orthogonaux à \mathbf{a} . On doit alors soumettre aux opérations de symétrie, un motif constitué de deux octaèdres FeF_6 et de deux potassiums. Après affinement, en fixant l'origine du groupe (libre suivant un 2_1) à la même hauteur qu'un atome de fer, nous avons obtenu des résultats qui ne sont pas significativement différents de ceux trouvés pour le groupe *Pmcn*: ce dernier correspond par conséquent à la structure réelle.

Les coordonnées atomiques obtenues pour les structures des phases II et III figurent dans le Tableau 1.

Discussion

Relation groupe-sous-groupe

Le groupe de symétrie de la phase III est un sous-groupe de celui de la phase II. La relation entre les deux mailles est représentée sur la Fig. 1. Il est évidemment possible de décrire la structure de départ (groupe *Amma*, phase II) dans le groupe *Pmcn* de la phase III; on passe de la première à la seconde maille par une transformation affine de matrice:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ et de translation } \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix}.$$

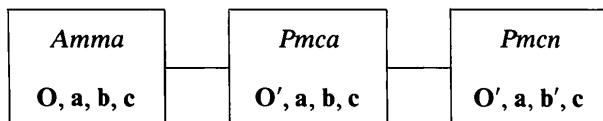
† Les listes des facteurs des facteurs de structure et des paramètres d'agitation thermique anisotrope pour les phases II et III ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42664: 28 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} (\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j) (i, j = 1, 2, 3).$$

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Phase II				
K	$\frac{1}{4}$	0	0,72852 (9)	2,16 (3)
Fe	0	0	0	0,87 (1)
F(1)	0	0	$\frac{1}{2}$	3,20 (8)
F(2)	$\frac{1}{4}$	0	0,9659 (3)	2,45 (7)
F(3)	0,0463 (3)	0	0,1488 (2)	2,03 (4)
Phase III				
K(1)	$\frac{1}{4}$	0,1210 (3)	0,97551 (8)	1,46 (2)
K(2)	$\frac{1}{4}$	0,1201 (3)	0,51705 (7)	1,34 (2)
Fe	0,00035 (5)	0,1255 (1)	0,24894 (4)	0,606 (3)
F(1)	0,0313 (2)	0,1227 (5)	0,7517 (2)	1,75 (3)
F(21)	$\frac{1}{4}$	0,0959 (5)	0,2145 (3)	1,26 (6)
F(22)	$\frac{1}{4}$	0,1540 (5)	0,2827 (3)	1,36 (7)
F(31)	0,0476 (3)	0,1202 (6)	0,3983 (2)	1,36 (4)
F(32)	0,9543 (3)	0,1308 (6)	0,0997 (2)	1,41 (4)

On constate que les éléments de symétrie du groupe *Pmcn* constituent bien un sous ensemble de ceux du groupe *Amma*. Cependant, le *Pmcn* n'est pas sous-groupe maximal de *Amma*. A partir des *International Tables for Crystallography* (1983), on peut établir le treillis de correspondances successives groupe-sous-groupe maximal entre *Amma* et *Pmcn*:



dans lequel, O désigne l'origine au centre $2/m$ de la maille *Amma*, O' l'origine commune, placée sur un centre de symétrie (de coordonnées $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ dans O, a, b, c) de *Pmca* et de *Pmcn*.

Ces relations entre groupes auraient pu être également trouvées en vérifiant (Billiet, Sayari & Zarrouk, 1978), que les translations du réseau de la phase III font partie de celui de la phase II, et que la famille

des positions générale de Wyckoff du groupe *Pmcn* est un sous ensemble de la famille des positions correspondante du groupe *Amma*. Les deux phases ayant même symétrie d'orientation, on en conclut que le *Pmcn* est un sous-groupe 'klassengleich' non maximal de *Amma*.

Organisations structurales

Quelle que soit la phase, KFeF_4 est formé de feuillets (perpendiculaires à c) d'octaèdres FeF_6 liés par quatre de leurs sommets, entre lesquels s'intercalent les ions K^+ qui assurent la cohérence de l'ensemble (Figs. 2 et 3).

Dans la phase I, les axes des octaèdres sont parallèles aux axes cristallographiques. La transition I \rightarrow II correspond à un mouvement de bascule alterné des octaèdres suivant b, ce qui entraîne le doublement du paramètre a (Hidaka *et al.*, 1979).

La transition II \rightarrow III correspond à un second basculement des octaèdres par rapport à une direction parallèle à c, la périodicité étant maintenant doublée suivant b; la projection de la structure le long de a montre qu'il n'y a pas eu de rotation des octaèdres suivant cet axe (Fig. 3). Si on adapte pour ces structures en couche, le modèle (établi pour les structures de type perovskites) de 'tilt' de Glazer (1972, 1975), la structure des feuillets de la phase I devra être représentée par les symboles $a^0b^0c^0$; celle de II par $a^0b^+c^+$, tandis que celle de III devra être représentée par $a^0b^+c^+$. Ce dernier résultat contredit les hypothèses de Hidaka *et al.* (1979) qui avaient prévu l'existence dans la phase III de la succession suivant c de deux types de couches d'octaèdres, de notations $a^+b^+c^0$ et $a^0b^+c^0$.

Pour un feuillet donné, les octaèdres FeF_6 sont alignés parallèlement à a et b. Deux feuillets successifs se placent parallèlement l'un par rapport à l'autre, avec un décalage égal à b, de telle manière que les sommets libres d'octaèdres alignés suivant a se présentent face à un sillon, de même direction, du feuillet

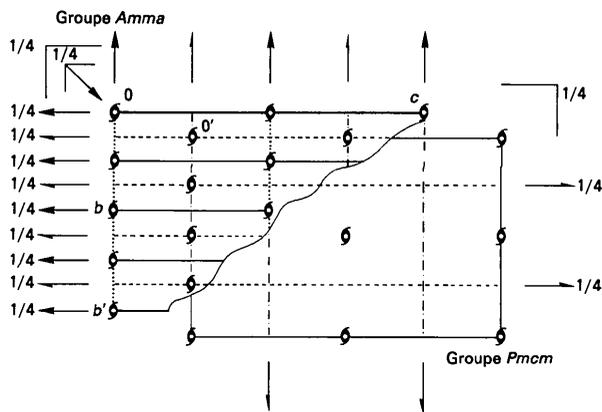


Fig. 1. Relation entre les groupes spatiaux *Cmcm* et *Pnma*. Le paramètre a de projection est le même pour les deux groupes et les origines O et O' sont toutes deux à la côte 0.

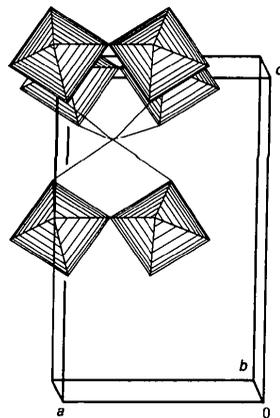


Fig. 2. Phase II. Contacts entre potassium et fluorures terminaux d'octaèdres FeF_6 appartenant à deux feuillets successifs.

suivant. Les ions K^+ , placés entre les feuillets, sont en contact, d'un côté avec quatre fluors terminaux entourant une dépression entre octaèdres, et s'insèrent de l'autre côté, entre deux fluors terminaux appartenant à l'autre feuillet (Fig. 2).

Phase II

Le mouvement de bascule des octaèdres [d'angle $12,4 (2)^\circ$] qui correspond à la transition I \rightarrow II a pour effet d'écarter ces deux fluors terminaux et de laisser pénétrer plus en avant les ions K^+ vers le plan médian du feuillet et vers F(1), tandis que de l'autre côté, les atomes entourant la dépression se rapprochent deux

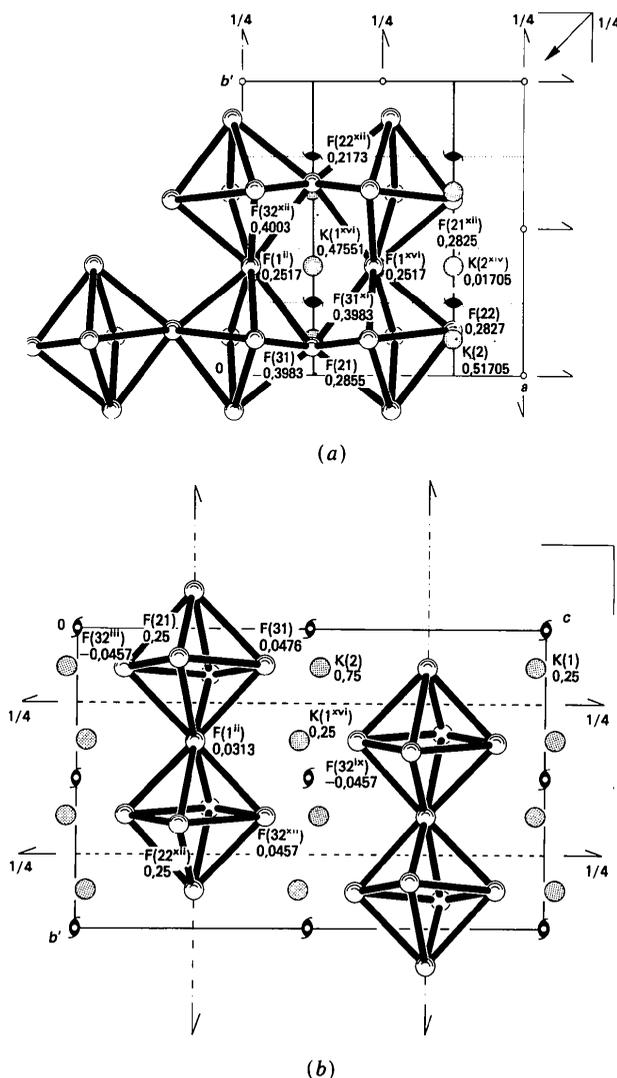


Fig. 3. Phase III. (a) Projection suivant c d'une couche d'octaèdres dont les centres sont proches de la cote $0,25c$. (b) Projection suivant a de quelques octaèdres appartenant à deux feuillets successifs. Les positions équivalentes figurant sur ces projections sont indiquées dans le Tableau 2. Les cotes, en fraction du paramètre de projection, sont indiquées au dessous de la notation des atomes. Pour plus de clarté, nous n'avons pas représenté les atomes de fer situés au centre des octaèdres.

Tableau 2. Longueurs (\AA) et angles ($^\circ$) de liaisons

Phase II			
Fe-F(1')	1,960 (5)	F(1)-F(2')	2,776 (4)
Fe-F(2 ⁱⁱ)	1,966 (3)	F(1)-F(3 ⁱⁱⁱ)	2,715 (4)
Fe-F(3)	1,878 (2)	F(3)-F(2 ⁱⁱ)	2,754 (3)
K-F(1)	3,421 (3)	F(3)-F(2 ^{iv})	2,683 (4)
K-F(2)	2,941 (4)	F(3)-F(3 ^v)	3,260 (4)
K-F(3 ^{vi})	2,736 (3)	F(3)-F(3 ^{vi})	3,129 (5)
K-F(3 ⁱⁱⁱ)	2,695 (4)		
Fe ^{vii} -F(2)-Fe ^{viii}	155,2 (2)	F(2 ⁱⁱ)-Fe-F(3)	91,5 (1)
Codes de symétrie: (i) $x, y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (ii) $x, y, z - 1$; (iii) $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (iv) $-x, y, 1 - z$; (v) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (vi) $\frac{1}{2} - x, y, z$; (vii) $x, y, z + 1$; (viii) $\frac{1}{2} - x, -y, z + 1$.			
Phase III			
Fe-F(1')	1,954 (4)	K(2)-F(31 ^{vi})	2,681 (4)
Fe-F(1 ⁱⁱ)	1,981 (4)	K(2)-F(31 ^{viii})	2,771 (3)
Fe-F(21)	1,975 (3)	K(2)-F(32 ^v)	2,727 (4)
Fe-F(22 ⁱⁱⁱ)	1,977 (3)	F(1)-F(22 ^{ix})	2,798 (4)
Fe-F(31)	2,023 (3)	F(1)-F(22 ^x)	2,770 (5)
Fe-F(32 ⁱⁱⁱ)	2,021 (3)	F(1)-F(21 ^v)	2,805 (5)
K(1)-F(1)	3,420 (5)	F(1)-F(21 ⁱ)	2,782 (4)
K(1)-F(21 ^v)	4,123 (6)	F(1)-F(31 ⁱ)	2,821 (5)
K(1)-F(21 ^{iv})	3,191 (6)	F(1)-F(31 ^v)	2,804 (5)
K(1)F(22 ^{vi})	4,056 (6)	F(1)-F(32 ^{vi})	2,803 (5)
K(1)-F(31 ^v)	2,746 (4)	F(1)-F(32 ^{ix})	2,856 (5)
K(1)-F(32 ^{vi})	2,703 (4)	F(21)-F(31)	2,903 (4)
K(1)-F(32 ^{viii})	2,802 (3)	F(21)-F(32 ⁱⁱⁱ)	2,742 (4)
K(2)-F(1 ^{viii})	3,795 (5)	F(22)-F(31 ^{viii})	2,759 (4)
K(2)-F(21 ^v)	3,957 (5)	F(22)-F(32)	2,901 (4)
K(2)-F(22)	3,136 (6)	F(31)-F(32 ^{ix})	3,391 (5)
K(2)-F(22 ^v)	3,956 (6)		
Fe ⁱ -F(1)-Fe ^v	166,0 (1)	F(1 ⁱ)-Fe-F(31)	90,3 (2)
Fe-F(21)-Fe ^{xi}	149,8 (2)	F(1 ⁱⁱ)-Fe-F(31)	88,9 (2)
Fe ^{viii} -F(22)-Fe ^{xi}	150,6 (2)	F(1 ⁱⁱⁱ)-Fe-F(32 ⁱⁱⁱ)	91,1 (2)
F(1 ⁱ)-Fe-F(1 ⁱⁱ)	179,15 (3)	F(1 ^{iv})-Fe-F(32 ⁱⁱⁱ)	89,7 (2)
F(31)-Fe-F(32 ⁱⁱⁱ)	179,77 (7)	F(21)-Fe-F(22 ⁱⁱⁱ)	179,6 (2)
F(1 ⁱ)-Fe-F(21)	90,1 (1)	F(21)-Fe-F(31)	93,1 (2)
F(1 ⁱⁱ)-Fe-F(21)	90,3 (1)	F(21)-Fe-F(32 ⁱⁱⁱ)	86,7 (2)
F(1 ⁱ)-Fe-F(22 ⁱⁱⁱ)	89,6 (1)	F(22 ⁱⁱⁱ)-Fe-F(31)	87,2 (2)
F(1 ⁱⁱ)-Fe-F(22 ⁱⁱⁱ)	90,0 (1)	F(22 ⁱⁱⁱ)-Fe-F(32 ⁱⁱⁱ)	93,0 (2)

Codes de symétrie: (i) $-x, -y, 1 - z$; (ii) $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iii) $x - 1, y, z$; (iv) $x, y, z + 1$; (v) $x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$; (vi) $1 - x, -y, 1 - z$; (vii) $x - 1, y, 1 + z$; (viii) $1 + x, y, z$; (ix) $x - 1, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$; (x) $x - \frac{1}{2}, -y, 1 - z$; (xi) $\frac{1}{2} - x, y, z$; (xii) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (xiii) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (xiv) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (xv) $x, y, z - 1$; (xvi) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$.

à deux et repoussent, mais d'une moindre quantité, les potassiums (Fig. 2). La résultante de ces mouvements rapproche les feuillets et augmente par conséquent la compacité de la structure.

A cause des conditions expérimentales utilisées par Heger *et al.* (1971), les résultats obtenus par ces auteurs correspondent en fait à la structure moyenne de la phase III décrite dans le système cristallin de II. Bien qu'une telle démarche permette d'appréhender l'organisation générale de II, elle conduit dans ce cas à donner une valeur systématiquement trop faible des distances de liaison. Ces différences ne remettent néanmoins pas en cause la discussion donnée par Heger *et al.* Nos résultats montrent qu'il existe de plus, au niveau des fluors, une agitation thermique fortement anisotrope qui correspond certainement à un effet prétransitional: Ces atomes vibrent préférentiellement dans un plan orthogonal aux directions Fe-F, ce qui doit correspondre à une rotation d'ensemble des octaèdres autour des atomes de fer.

Phase III

Les octaèdres ont subi, dans cette phase une seconde rotation de $6,8 (2)^\circ$ autour de c . A ce mouvement est associé un raccourcissement des paramètres de la maille [$0,04 (2)$, $0,03 (2)$ et $0,07 (4) \text{ \AA}$ pour a , b' et c respectivement] qui correspond à un nouveau tassement de la structure. Ce second mouvement n'affecte pas fondamentalement l'organisation générale du composé; on remarque néanmoins qu'il existe maintenant deux types différents de dépressions entre octaèdres, correspondant aux atomes non équivalents $\text{K}(1)$ et $\text{K}(2)$, ce qui entraîne des environnements différents pour les deux potassiums: Dans l'une de ces dépressions, correspondant par exemple à $\text{K}(1^{\text{xvi}})$ (Fig. 3a), les rotations autour de c ont rapproché $\text{F}(1^{\text{ii}})$ et $\text{F}(1^{\text{xvi}})$ et éloigné $\text{F}(21)$ de $\text{F}(22^{\text{xiii}})$. La conclusion est inversée pour l'autre type de dépression [correspondant par exemple à $\text{K}(2^{\text{xiv}})$]. Ces mouvements ont peu d'influence sur les positions des fluors terminaux: Les potassiums se placent dans des positions relatives très proches de celles trouvées dans la phase II; seules, les distances des ions K^+ avec leurs seconds voisins (Tableau 2) ont été modifiées. La rotation caractérisant la phase III laisse pratiquement inchangés les contacts opposés entre les potassiums et les deux fluors terminaux du feuillet suivant (Fig. 3).

Géométrie des octaèdres

Dans les deux phases étudiées, les octaèdres FeF_6 paraissent réguliers et peu déformés (Tableau 2). Il existe cependant des différences, que nous n'avons

pu interpréter, suivant le type de phase dans lequel on se place: Dans la phase II on observe une distance Fe-fluor terminal $\text{F}(3)$, nettement plus courte: $1,878 (2) \text{ \AA}$ que les distances Fe-F liés, soit $1,963 \text{ \AA}$ en moyenne, comme dans NH_4FeF_4 (Leblanc, Ferey, De Pape & Teillet, 1985) où les distances correspondantes moyennes sont de $1,956$ et $1,867 \text{ \AA}$. Ce résultat est inversé pour les octaèdres de la phase III: les distances Fe-F liés, qui s'écartent peu de leur valeur moyenne $1,972 \text{ \AA}$, proche de celle trouvée pour la phase II, sont plus courtes que les distances Fe-F terminal: $2,022 \text{ \AA}$ en moyenne.

Références

- BILLIET, Y., SAYARI, A. & ZARROUK, H. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 414-421.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 COPPENS, P. & HAMILTON W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71-83.
 ESCANDE, A. (1971). Thèse de doctorat de 3^e cycle, Montpellier.
 GLAZER, A. M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3384-3392.
 GLAZER, A. M. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 756-762.
 HEGER, G., GELLER, R. & BABEL, D. (1971). *Solid State Commun.* **9**, 335-340.
 HIDAKA, M., GARRARD, B. J. & WANKLYN, B. M. R. (1979). *J. Phys. C*, **12**, 2737-2743.
International Tables for Crystallography (1983). Tome A. Dordrecht: D. Reidel.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 LEBLANC, M., FERREY, G., DE PAPE, R. & TEILLET, J. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 657-660.
 SAINT-GRÉGOIRE, P., PÉREZ, A., ALMAIRAC, R. & LOPEZ, M. (1985). *Phys. Status Solidi A*, **87**, K1-K6.

Acta Cryst. (1986). **B42**, 262-272

Analysis of the Diffuse Scattering from Disordered Molecular Crystals: Application to 1,4-Dibromo-2,5-diethyl-3,6-dimethylbenzene at 295 K

BY T. R. WELBERRY AND J. SIRIPITAYANANON

Research School of Chemistry, Australian National University, PO Box 4, Canberra City, ACT 2601, Australia

(Received 27 August 1985; accepted 23 December 1985)

Abstract

The disorder diffuse X-ray scattering (DDS) in 1,4-dibromo-2,5-diethyl-3,6-dimethylbenzene, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (BEMB1), has been analysed using the least-squares procedure of Epstein & Welberry [*Acta Cryst.* (1983), **A39**, 882-892]. Data from five reciprocal-lattice sections were used to obtain values for all intermolecular

correlation coefficients within a 20 \AA neighbourhood. Of the 43 correlations within this neighbourhood, 18 were found to be significantly different from zero, and of these three were significant at the 3σ level. The largest correlation of $-0.208(25)$ was between a central molecule and its nearest neighbour in the $[201]$ crystal direction. The correlation coefficients were generally smaller for this non-polar molecule