

## INORGANIC COMPOUNDS

*Acta Cryst.* (1995). C51, 2459–2461

### $K_3Nb_3Ti_2O_{11}F_4$

ZAHIR LADJEROUD, FADILA BALEGROUNE,  
ACHOURA GUEHRIA ET LALDIA BENZIADA

*Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Institut de  
Chimie, USTHB, BP 32 El-Alia, Bab-Ezzouar, Alger,  
Algérie*

SMAIL TRIKI

*Laboratoire de Cristalchimie, Université de Rennes I,  
Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France*

(Reçu le 3 février 1995, accepté le 16 juin 1995)

#### Abstract

In the crystal structure of the tetragonal bronze  $K_3Nb_3Ti_2F_4O_{11}$  (potassium niobium titanium fluoride oxide), the asymmetric unit contains two  $STX_6$  octahedra, where  $X = O, F$  or  $OF (= 1/4 F + 3/4 O)$ , and  $ST = (3/5 Nb + 2/5 Ti)$ . The average  $ST-X$  distance is 1.966 Å and the valency angles vary from 173.7 (2) to 180°. The K-atom environment is similar to that in ferroelectric phases, but the weak distortion of the octahedra and the occupation of their centres by  $Nb^{5+}$  and  $Ti^{4+}$  cations result in paraelectric behaviour.

#### Commentaire

Les oxydes de formule générale  $A_2BC_2Nb_5O_{15}$ , présentent un grand intérêt en raison de leurs applications, notamment dans les domaines de l'optique non linéaire et de l'électro-optique (Van Uitert, Singh, Levinstein, Geusic & Bonner, 1967; Geusic, Levinstein, Rubin, Singh & Van Uitert, 1967; Van Uitert, Levinstein, Rubin, Capio, Dearborn & Bonner, 1968; Scott, Giess & O'Kane, 1969). Ces matériaux cristallisent dans la structure bronzes oxygénés de tungstène quadratiques.

Récemment, nous avons isolé dans le système  $KNbO_3-TiOF_2$  un nouvel oxyfluorure de type bronzes quadratiques, de formule  $K_3Nb_3Ti_2O_{11}F_4$  (Ladjeroud, Benziada & Ravez, 1995).

La structure a été résolue par les méthodes directes (*MULTAN*11/82; Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et de synthèses de Fourier différence successives dans le groupe spatial centrosymétrique  $P4/mbm$ . La centrosymétrie a été déterminée au préalable par un test d'optique non linéaire (Ladjeroud, Benziada & Ravez, 1995). Au cours de la résolution, un désordre statistique entre les atomes de niobium et de titane et entre les atomes d'oxygène

et de fluor a été observé. Les meilleurs résultats d'affinement ont été obtenus lorsqu'on considère un désordre statistique total entre Nb et Ti (atomes affinis par introduction de l'atome fictif  $ST = 3/5 Nb + 2/5 Ti$ ) et un désordre cette fois-ci partiel entre certains atomes d'oxygène et ceux du fluor ( $OF = 1/4 F + 3/4 O$ ). La stoechiométrie ( $K_3Nb_3Ti_2O_{11}F_4$ ) se retrouve ainsi facilement en considérant chaque atome dans sa position spéciale exacte. L'unité asymétrique comporte deux octaèdres légèrement distordus, dont les bases sont parallèles au plan (001) de la maille quadratique (Fig. 1). La valeur moyenne des distances  $ST-X$  ( $X = O, F, OF$ ) dans les octaèdres  $STX_6$  est égale à 1,966 Å. L'écart maximum par rapport à cette valeur atteint 2,3% soit 0,04 Å. Les angles valenciels sont compris entre 173,7 (2) et 180°. Ce résultat est en bon accord avec le coefficient  $\alpha = 10^{1/2}c/a$ . En effet,  $\alpha$  qui représente la moyenne des distorsions des octaèdres individuels pour le réseau des bronzes de tungstène quadratiques a pour valeur 0,99. Cette valeur très proche de 1 implique que l'octaèdre est très faiblement distordu (Giess, Scott, Burns, O'Kane & Segmüller, 1969).

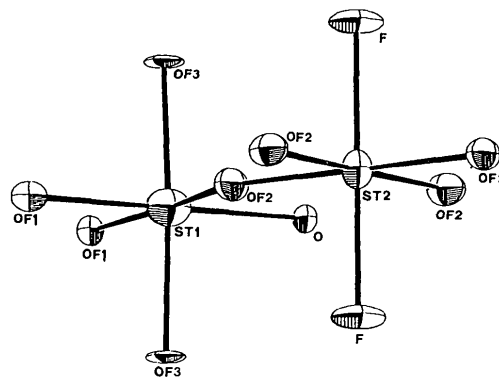


Fig. 1. Structure moléculaire et numérotation atomique de  $K_3Nb_3Ti_2O_{11}F_4$ .

La Fig. 2 montre la projection de la structure dans le plan (001): un réseau d'octaèdres liés entre eux par les sommets laisse apparaître des cavités de section pentagonale, carrée et triangulaire. Ces sites se juxtaposent parallèlement à la direction [001] de la maille quadratique en formant des tunnels: à section carrée occupés par K1 (coordinnence 12); à section pentagonale occupés par K2 (coordinnence 15) et à section triangulaire vides.

L'environnement des cations alcalino-terreux est semblable à celui des phases ferroélectriques. En revanche, la faible distorsion des octaèdres et l'occupation de leurs centres par les cations  $Nb^{5+}$  et  $Ti^{4+}$  sont responsables de la centrosymétrie et donc du comportement paraélectrique de  $K_3Nb_3Ti_2O_{11}F_4$ .

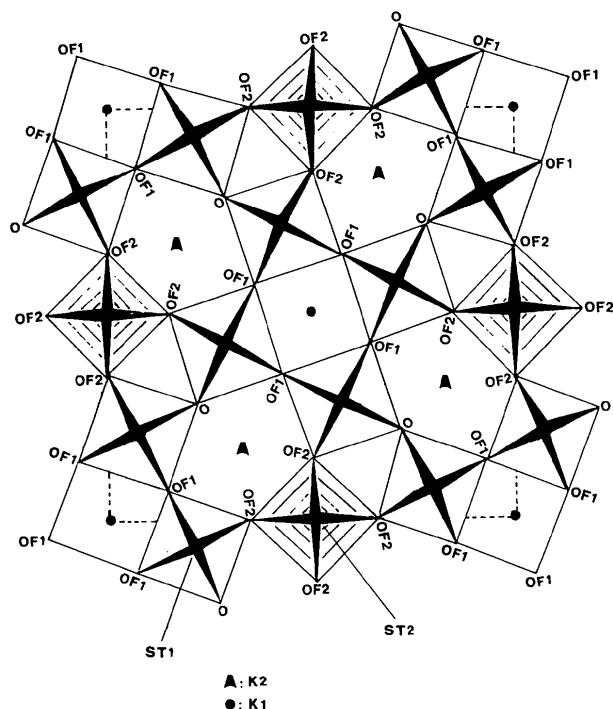


Fig. 2. Projection de la structure dans le plan (001).

### Partie expérimentale

K<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>11</sub>F<sub>4</sub> est préparé par fusion et refroidissement lent d'un mélange de poudre en tube de platine scellé sous argon sec.

#### Données cristallines

K<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>11</sub>

$M_r = 743,8$

Tétragone

$P4/mbm$

$a = 12,582 (2) \text{ \AA}$

$c = 3,937 (2) \text{ \AA}$

$V = 623 (1) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 3,964 \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m = 3,94 (2) \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m$  mesurée par picnométrie

Mo  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

$\theta = 7-13,5^\circ$

$\mu = 4,89 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Prismatique

$0,32 \times 0,25 \times 0,12 \text{ mm}$

Incolore

#### Collection des données

Diffraction Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage  $\theta-2\theta$

Correction d'absorption:

empirique (Walker & Stuart, 1983)

$T_{\min} = 0,22$ ,  $T_{\max} = 0,51$

1016 réflexions mesurées

544 réflexions indépendantes

406 réflexions observées

$[I > 6\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0,031$

$\theta_{\max} = 30^\circ$

$h = 0 \rightarrow 5$

$k = 0 \rightarrow 17$

$l = 0 \rightarrow 17$

3 réflexions de référence

fréquence: 60 min

variation d'intensité: 0,2%

#### Affinement

Affinement à partir des  $F$

$R = 0,047$

Correction d'extinction:

Stout & Jensen (1968)

$wR = 0,072$

$S = 2,136$

343 réflexions

42 paramètres

$w = 4F^2/[\sigma^2(I) + (0,06F_o^2)^2]$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,02$

$\Delta\rho_{\max} = 1,98 \text{ e \AA}^{-3}$

(près de l'atome ST)

$\Delta\rho_{\min} = -2,88 \text{ e \AA}^{-3}$

(près de l'atome ST)

Coefficient d'extinction:

$2,519 \times 10^{-7}$

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ )

ST et OF sont désordonnés: ST = 60% Nb + 40% Ti; OF = 75% O + 25% F.  $B_{\text{eq}} = (4/3)\sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ .

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
ST1	0,07269 (8)	0,21451 (8)	1/2	2,15 (2)
ST2	0	1/2	1/2	1,78 (2)
K1	0	0	0	2,84 (5)
K2	0,1731 (2)	$x + 1/2$	0	3,25 (3)
F	0	1/2	0	2,8 (1)
OF1	0,1410 (4)	0,0701 (3)	1/2	1,34 (9)
OF2	0,3450 (4)	0,0019 (4)	1/2	1,75 (9)
OF3	0,0770 (4)	0,2071 (4)	0	1,51 (9)
O	0,2862 (4)	$x + 1/2$	1/2	1,11 (8)

Tableau 2. Paramètres géométriques ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

ST1—OF1	2,010 (5)	ST1—O <sup>ii</sup>	1,991 (3)
ST1—OF1 <sup>i</sup>	2,021 (5)	ST2—F	1,968 (1)
ST1—OF2 <sup>i</sup>	1,892 (5)	ST2—OF2 <sup>i</sup>	1,950 (5)
ST1—OF3	1,9715 (10)		

OF1—ST1—OF1 <sup>i</sup>	88,0 (2)	OF3—ST1—OF3 <sup>iii</sup>	173,7 (2)
OF1—ST1—OF2 <sup>i</sup>	175,6 (2)	OF3—ST1—O <sup>ii</sup>	89,8 (1)
OF1—ST1—OF3	86,9 (2)	F—ST2—F <sup>iii</sup>	180,0
OF1—ST1—O <sup>ii</sup>	91,6 (2)	F—ST2—OF2 <sup>i</sup>	90,0
OF1 <sup>i</sup> —ST1—OF2 <sup>i</sup>	87,5 (2)	OF2 <sup>i</sup> —ST2—OF2 <sup>ii</sup>	180,0
OF1 <sup>i</sup> —ST1—OF3	90,1 (1)	OF2 <sup>ii</sup> —ST2—OF2 <sup>i</sup>	88,6 (2)
OF1 <sup>i</sup> —ST1—O <sup>ii</sup>	179,7 (6)	OF2 <sup>i</sup> —ST2—OF2 <sup>i</sup>	91,4 (2)
OF2 <sup>i</sup> —ST1—OF3	93,1 (2)	ST1 <sup>ii</sup> —OF2—ST2 <sup>ii</sup>	149,5 (3)
OF2 <sup>i</sup> —ST1—O <sup>ii</sup>	92,8 (2)		

Codes de symétrie: (i)  $-y, x, z$ ; (ii)  $1 - y, x, z$ ; (iii)  $x, y, 1 + z$ ; (iv)  $y, 1 - x, 1 - z$ ; (v)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$ ; (vi)  $y, -x, 1 - z$ .

Tous les calculs ont été effectués au moyen de la chaîne de programme SDP (B. A. Frenz & Associates Inc., 1985) implantée sur MicroVAX 3100.

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1178). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

### Références

- B. A. Frenz & Associates Inc. (1985). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Geusic, J. E., Levinstein, H. J., Rubin, J. J., Singh, S. & Van Uitert, L. G. (1967). *Appl. Phys. Lett.* **11**, 269-271.
- Giess, E. A., Scott, B. A., Burns, G., O'Kane, D. F. & Segmüller, A. (1969). *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 276-281.
- Ladjeroud, Z., Benziada, L. & Ravez, J. (1995). *J. Fluorine Chem.* **70**, 163-166.

- Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- Scott, B. A., Giess, E. A. & O'Kane, D. F. (1969). *Mater. Res. Bull.* **4**, 107–117.
- Stout, G. & Jensen, L. H. (1968). Dans *X-ray Structure Determination*. Londres: MacMillan.
- Van Uitert, L. G., Levinstein, H. J., Rubin, J. J., Capio, C. D., Dearborn, E. F. & Bonner, W. A. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 47–57.
- Van Uitert, L. G., Singh, S., Levinstein, H. J., Geusic, J. E. & Bonner, W. A. (1967). *Appl. Phys. Lett.* **11**, 161–163.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 2461–2464

## Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>

C. GUÉNEAU AND C. SERVANT

*Laboratoire de Métallurgie Structurale, URA CNRS 1107, Université Paris Sud, 91405 Orsay CEDEX, France*

F. D'YVOIRE

*Laboratoire de Chimie des Solides, URA CNRS 446, Université Paris Sud, 91405 Orsay CEDEX, France*

N. RODIER

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 5 rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France*

(Received 24 March 1995; accepted 14 June 1995)

### Abstract

The structure of diiron trialuminium trisilicide is a compact three-dimensional arrangement of three symmetry-non-equivalent FeM<sub>10</sub> and one FeM<sub>9</sub> Fe-centred polyhedra (*M* = Al or Si) connected by face, edge and corner sharing. The average distances are Fe—Si 2.381 and Fe—Al 2.585 Å. Si has 9–11 neighbours and Al 11 or 12 neighbours at distances less than 3.1 Å.

### Comment

Industrial ferrosilicon alloys containing about 65 wt% Si have several applications in foundry and steel metallurgy, notably as cast-iron inoculants (graphite nucleation agents) and for the elaboration of thin magnetic sheets. They contain two major phases: an  $\alpha$ -leboite (FeSi<sub>2.4</sub>) matrix and pure silicon in the form

of platelets. A few percent of alloying elements such as Al, Ca, Mn and Zr enter the composition of some minor phases. The effects of these elements on the grinding behaviour of the material have been investigated (Guéneau, 1993). In model ferrosilicon alloys containing 1–4 wt% Al, two phases of nominal formulae FeAl<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> were observed. The crystal structure of FeAl<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> is reported elsewhere (Guéneau, Servant, d'Yvoire & Rodier, 1995). The compound Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> was discovered by Zarechnyuk, German, Yanson, Rykhal & Muraveva (1981) who refer to it as Al<sub>40</sub>Fe<sub>22</sub>Si<sub>38</sub>. Anglèzio (1990) observed its presence in industrial ferrosilicon alloys and used the formula Fe<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>Si<sub>7</sub>. The formula Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> adopted here is in closer agreement with the crystal structure, but is idealized. Our electron microprobe analyses indicate a composition range with the following atomic percentages: Fe 22.7–25, Al 38.5–42, Si 33–37.5% (calculated for Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>: 25, 37.5 and 37.5%, respectively). The composition of the crystal investigated closely fits the formula Fe<sub>2</sub>Al<sub>3.2</sub>Si<sub>2.8</sub>, which suggests a partial substitution of Al for Si.

The structure is a compact arrangement of FeM<sub>10</sub> and FeM<sub>9</sub> polyhedra (*M* = Al or Si) connected by face, edge and corner sharing. Fig. 1(a) represents what can be considered as the basic unit of the structure, *i.e.* four polyhedra, Fe(1)M<sub>10</sub>, Fe(2)M<sub>10</sub>, Fe(3)M<sub>10</sub> and Fe(4)M<sub>9</sub>, hereafter designated by [Fe1], [Fe2], [Fe3] and [Fe4], respectively, centred on Fe atoms lying on the same (010) plane. [Fe1] and [Fe2] share a rectangular face, Si(3)—Al(6)—Si(4)—Al(6) (see Table 2), with a relatively short Fe(1)—Fe(2) distance (2.816 Å). [Fe1] and [Fe3] share an edge, as do [Fe2] and [Fe4]. As shown in Fig. 1(b), such basic units are linked by a common edge, Al(1)—Al(2), to form infinite strips running parallel to [100]. The strips lying on the same (010) plane are isolated from one another but are connected by corner (*C*), edge (*E*) or face (*F*) sharing with the strips lying on adjacent layers. The connections between polyhedra are listed in Table 3.

Another description of the structure can be given in terms of the alternate stacking of corrugated layers *A* and *B* parallel to (001) (Fig. 1b). In the *A* layer, which contains [Fe1] and [Fe2] polyhedra, each [Fe1] (or [Fe2]) polyhedron is connected to four [Fe2] ([Fe1]) polyhedra by face or edge sharing. In the *B* layer, comprising [Fe3] and [Fe4] polyhedra, each [Fe3] ([Fe4]) polyhedron is connected to two [Fe3] ([Fe4]) and four [Fe4] ([Fe3]) polyhedra by edge sharing. In addition, adjacent *A* and *B* layers have faces, edges and corners in common.

The interatomic distances (Table 2) agree satisfactorily with the values observed in other intermetallic compounds. As expected, the Si—Fe distances (mean value 2.381 Å) are significantly shorter than the Al—Fe distances (mean value 2.585 Å). The slightly longer Si(1)—Fe and Si(6)—Fe mean distances, compared with