

Structure Cristalline de α -NaTiF₄

PAR JEAN OMALY,* PATRICK BATAIL ET DANIEL GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallographie, E.R.A. au CNRS n° 139, U.E.R. 'S.P.M.', Faculté des Sciences, 35031 Rennes Cédex, France

ET DANIEL AVIGNANT ET JEAN-CLAUDE COUSSEINS

Laboratoire de Chimie Minérale III, Université de Clermont-Ferrand, U.E.R. 'Sciences Exactes et Naturelles', B.P. 45, 63170 Aubière, France

(Reçu le 4 décembre 1975, accepté le 15 janvier 1976)

The synthesis of α -NaTiF₄ is described and its crystal structure has been determined by a single-crystal X-ray study. The material crystallizes with four molecules in space group *Pbcn* of the orthorhombic system in a cell with dimensions: $a=4.976$ (3), $b=5.755$ (9), $c=11.070$ (5) Å. The structure has been solved by the three-dimensional Patterson method and refined by full-matrix least squares to a final R of 0.030 ($R''=0.038$). The slightly distorted hexagonal close-packed structure revealed that both Na⁺ and Ti³⁺ are octahedrally surrounded by fluorine atoms with Na⁺-F⁻=2.232, 2.304 and 2.470 Å and Ti³⁺-F⁻=1.877, 2.000 and 2.043 Å.

Introduction

Une étude du système NaF-TiF₃-MnF₂ effectuée par Barbalat & Védérine (1974) avait permis de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles, en particulier le composé NaTiF₄. Ce composé présente une transformation polymorphique réversible à 520°C notée: α -NaTiF₄ \rightleftharpoons β -NaTiF₄. Dans un premier temps, nous avons effectué la synthèse de la forme basse température de NaTiF₄ sous forme de monocristaux afin d'en déterminer la structure. L'étude de la forme β est en cours.

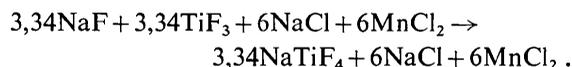
Partie expérimentale

Synthèse

La technique des flux de chlorures, utilisée avec succès par De Pape et ses collaborateurs (Nouet, Jacoboni, Freye, Gerard & De Pape, 1971; Courbion, Jacoboni & De Pape, 1974) pour l'élaboration de monocristaux de nombreux fluorures de métaux de transition, nous a semblé être la plus adaptée à la croissance cristalline de α -NaTiF₄.

Les essais de croissance ont été effectués dans un bain de chlorure de manganèse et de chlorure de so-

dium de composition voisine de celle de l'eutectique ($\theta_f=420^\circ\text{C}$). Le mélange de fluorures et de chlorures est introduit dans un creuset de platine de grandes dimensions pouvant contenir jusqu'à 20 g de mélange. Ce creuset est ensuite placé dans un réacteur en monel construit au laboratoire et permettant de travailler sous atmosphère contrôlée d'argon après dégazage sous vide secondaire. On effectue une montée progressive de la température jusqu'à 800°C, puis on programme le refroidissement (5°C/h) jusqu'à 300°C. L'équation réactionnelle qui a fourni les meilleurs résultats est la suivante:



Les monocristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes monocliniques de couleur marron clair.

Un dosage à la microsonde de Castaing et l'analyse chimique nous ont permis de vérifier leur composition.

Etude cristallographique

Les paramètres cristallins déterminés sur chambres de Weissenberg et de Buerger ont été affinés par moindres carrés à partir du diffractogramme X de poudre.

Données cristallographiques

NaTiF₄, $M=146,88$. Orthorhombique: $a=4,976$ (3), $b=5,755$ (9), $c=11,070$ (5) Å, $D_m=2,98$ (flottation), $D_c=3,08$ g cm⁻³; $Z=4$. Groupe spatial: *Pbcn*.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^5$)

Les facteurs de température anisotropes sont de la forme $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

	Site	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ti	4(c)	0	-15577 (8)	25000	630 (18)	532 (13)	158 (4)	0	48 (6)	0
Na	4(b)	0	50000	0	1539 (51)	1109 (39)	305 (10)	485 (43)	-343 (20)	-234 (16)
F(1)	8(d)	74670 (28)	8649 (24)	18836 (12)	949 (43)	815 (34)	245 (9)	475 (34)	-48 (19)	-33 (15)
F(2)	8(d)	83367 (27)	82239 (23)	40177 (12)	1116 (46)	834 (34)	193 (9)	199 (35)	207 (18)	51 (15)

* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Minérale I, Université de Clermont-Ferrand, U.E.R. 'Sciences Exactes et Naturelles', B.P. 45, 63170, Aubière, France.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4 dans les conditions suivantes: dimensions du cristal: 0,18 × 0,18 × 0,24 mm; anticathode de molybdène, mono-

chromateur au graphite; balayage $\omega-2\theta$; angle de balayage: $0,80 + 0,45 \text{ tg } \theta$ en degré; ouverture du compteur: $2,50 + 0,45 \text{ tg } \theta$ en mm. Trois réflexions, standards d'intensités, ont été mesurées avec une périodicité de 100 réflexions. 1316 réflexions ont été mesurées pour des valeurs de θ comprises entre 2 et 33° .

Le coefficient linéaire d'absorption à la longueur d'onde utilisée est de $67,5 \text{ cm}^{-1}$; aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les intensités des réflexions équivalentes ont été moyennées après correction de Lorentz-polarisation et 522 réflexions indépendantes telles que $I > \sigma(I)$ ont été conservées.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue à partir de la fonction de Patterson par la méthode de l'atome lourd. L'atome de titane indépendant occupe le site 4(c) du groupe d'espace *Pbcn* et l'atome de sodium a été placé dans le site 4(b). Les deux atomes de fluor indépendants sont en position générale, 8(d). Le facteur *R* obtenu par un calcul de facteurs de structure à partir de cette hypothèse est de 0,26.

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide d'une adaptation locale du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Les facteurs de diffusion atomique sont calculés à partir de la relation $f_{0j} = A \exp(-a \sin^2 \theta/\lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta/\lambda^2) + C$ (Vand, Eiland & Pepinsky, 1957) en utilisant les constantes de Moore (1963). Les coefficients *Af'* et *Af''* des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour la dispersion anormale, ont été appliqués aux atomes de titane et sodium. La fonction minimisée est $\sum \omega (|F_o| - K|F_c|)^2$. Le schéma de pondération utilisé, basé sur la statistique de comptage a été décrit par ailleurs (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973).

Trois cycles d'affinement des coordonnées atomiques des atomes indépendants, affectés de facteurs de températures isotropes et deux cycles d'affinement des facteurs de température anisotropes ont convergés vers une valeur finale de l'indice *R* de 0,030. Le facteur pondéré $R'' = [\sum \omega (|F_o| - K|F_c|)^2 / \sum \omega |F_o|^2]^{1/2}$ est de 0,038. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique des atomes indépendants sont rassemblés dans le Tableau 1 avec les écarts types entre parenthèses.*

Description et discussion de la structure

Le Tableau 2 rassemble les distances interatomiques inférieures à 4 Å. Les atomes de titane et de sodium entourés chacun de six atomes de fluor, se placent au centre de symétrie d'octaédres [TiF₆] et [NaF₆].

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31628: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

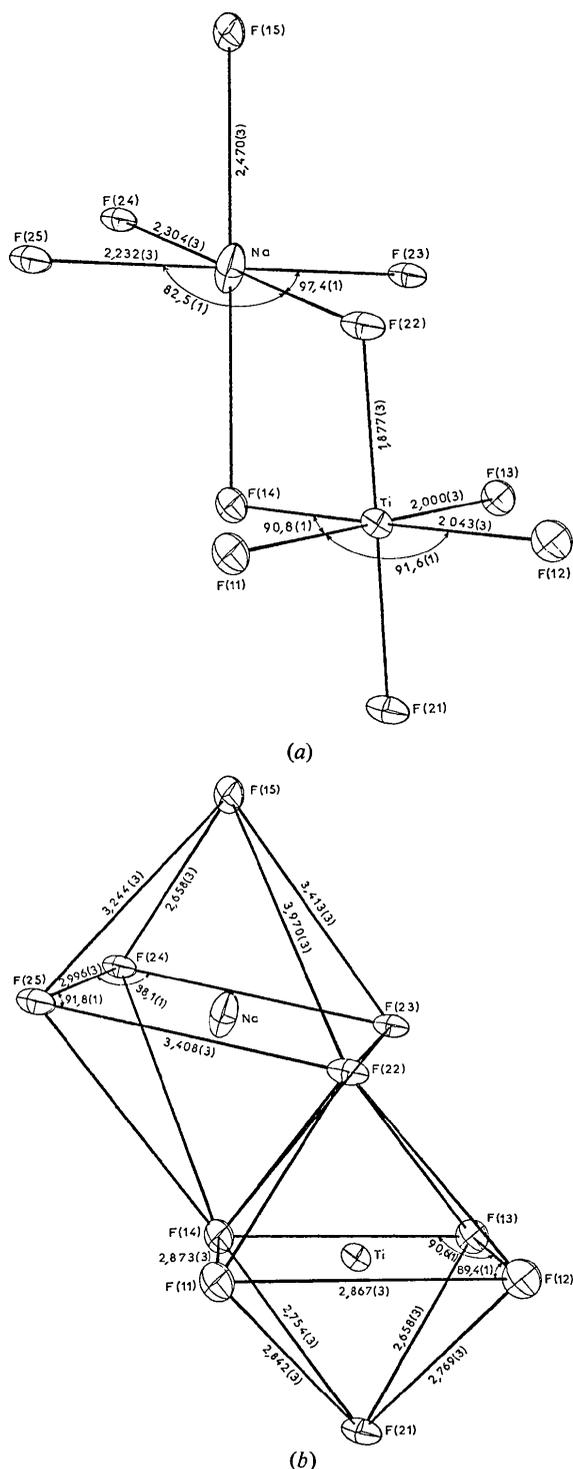


Fig. 1. Environnement des atomes de titane et de sodium (dessin ORTEP).

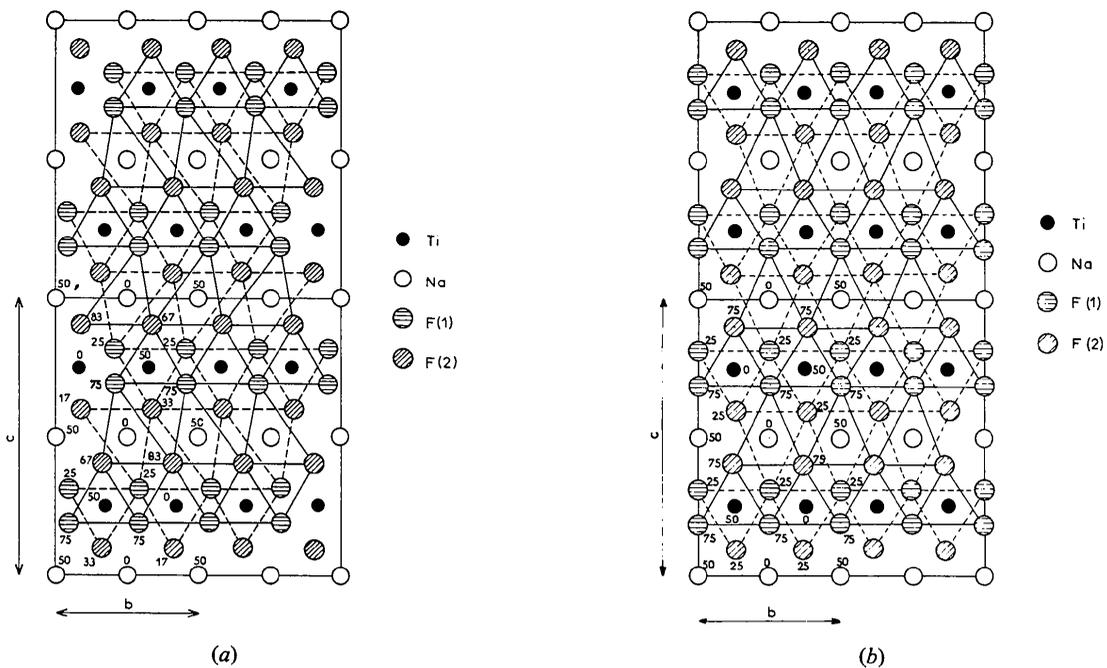


Fig. 2. Structure (a) réelle et (b) idéalisée de α -NaTiF₄ en projection sur le plan (100).

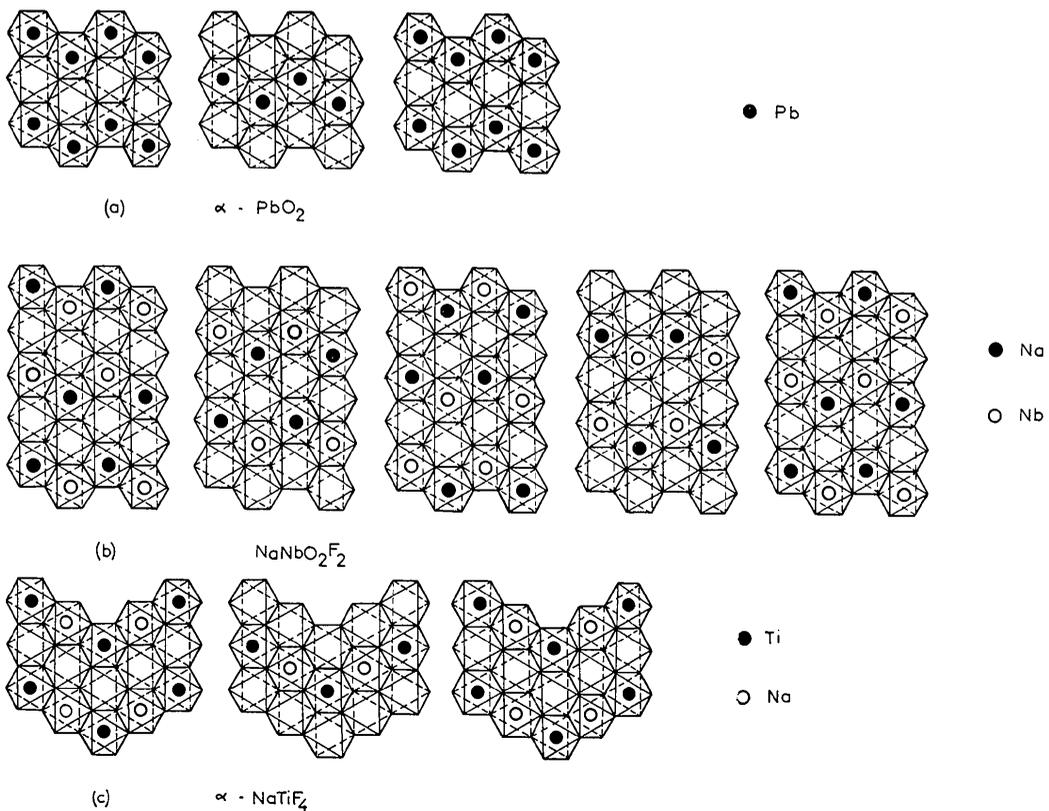


Fig. 3. Séquences d'empilements des structures idéalisées de (a) α -PbO₂, (b) NaNbO₂F₂ et (c) α -NaTiF₄.

La Fig. 1, vue en perspective de deux octaèdres de sodium et de titane réalisée par le programme ORTEP

(Johnson, 1965), rassemble les distances et les angles caractéristiques.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Atome 1	Atome 2	Distance	Symétrie	T _x	T _y	T _z		
Ti	F(1)	2,000 (3)	I	-1	0	0		
		2,000 (3)	IV	1	0	0		
		2,043 (3)	VI	-1	-1	0		
		2,043 (3)	VII	0	-1	0		
	F(2)	1,877 (3)	I	-1	-1	0		
		1,877 (3)	IV	1	-1	0		
		3,627 (3)	VI	-1	-1	0		
		3,627 (3)	VII	0	-1	0		
	Na	F(1)	3,406 (3)	I	-1	0	0	
			3,695 (3)	II	0	0	-1	
			2,470 (3)	III	-1	0	0	
			3,406 (3)	V	1	1	0	
3,695 (3)			VI	-1	0	0		
2,470 (3)			VII	0	0	0		
F(2)			2,232 (3)	II	0	1	-1	
		3,636 (3)	II	1	1	-1		
		2,304 (3)	IV	1	0	0		
		2,232 (3)	VI	-1	-1	0		
		2,304 (3)	VIII	-1	1	-1		
F(1)		F(1)	2,809 (3)	IV	1	0	0	
	2,878 (3)		VII	1	0	0		
	2,878 (3)		VII	1	-1	0		
	F(2)	2,842 (3)	I	0	-1	0		
		3,970 (3)	II	1	0	-1		
		3,413 (3)	IV	1	-1	0		
		3,372 (3)	VI	0	-1	0		
		2,657 (3)	VI	-1	-1	0		
		2,754 (3)	VII	1	-1	0		
		3,245 (3)	VIII	0	1	-1		
		F(2)	F(2)	3,408 (3)	III	0	1	1
				3,408 (3)	III	-1	1	1
2,996 (3)	VII			1	0	0		
2,996 (3)	VII			1	-1	0		

Code de la symétrie:

I	x, y, z	V	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
II	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	VI	$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
III	$x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}$	VII	$\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$
IV	$\bar{x}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	VIII	$x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$

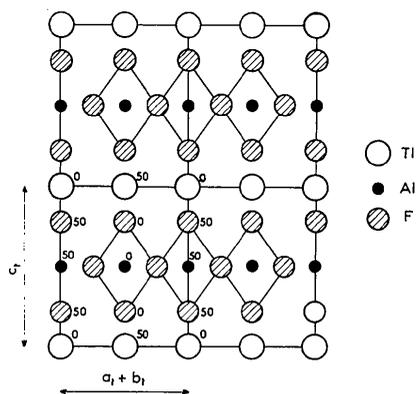


Fig. 4. Structure de TlAlF₄ en projection sur le plan (110).

Parmi les trois types de distances Ti-F observées [Fig. 1(a)] la distance de 1,877 Å est très inférieure à 1,97 Å, somme des rayons ioniques du titane ($r_{Ti^{3+}} = 0,67$ Å pour la coordinence 6) et du fluor ($r_{F^-} = 1,30$ Å pour la coordinence 3) (Shannon & Prewitt, 1969). De même, parmi les trois types de distances Na-F, la distance de 2,232 Å est très inférieure à 2,32 Å, somme des rayons ioniques du sodium ($r_{Na^+} = 1,02$ Å pour la coordinence 6) et du fluor.

La structure de α -NaTiF₄ est représentée [Fig. (2a)] en projection sur le plan (100). Elle peut être décrite comme résultant de la distorsion d'un empilement hexagonal compact idéal (h.c.) représenté sur la Fig. 2(b).

Cette distorsion peut se définir comme la combinaison d'un glissement de $\pm b/12$ des couches successives d'octaèdres [TiF₆] et d'une rotation de $\pm 8,3^\circ$ de chaque octaèdre autour d'un axe passant par l'atome de titane et parallèle à l'axe cristallographique [010].

La position des atomes de sodium reste inchangée par rapport à la structure hexagonale compacte idéale.

Le glissement des couches [TiF₆] implique l'existence de deux distances courtes (2,230 Å) dans le polyèdre de coordination du sodium tandis que la rotation des octaèdres [TiF₆] impose deux distances titane-fluor faibles (1,877 Å) et deux distances sodium-fluor fortes (2,470 Å).

La mise en évidence d'un empilement hexagonal compact pour α -NaTiF₄ nous amène à comparer cette structure [Fig. 3(c)] à celle de α -PbO₂ (Wells, 1975) représentée sur la Fig. 3(a), ainsi qu'à la structure de NaNbO₂F₂ (Anderson & Galy, 1969) [Fig. 3(b)] qui constitue le type structural auquel se rattache NaFeF₄ (Tressaud, Portier, De Pape & Hagenmuller, 1970).

La structure de NaNbO₂F₂ conserve la disposition cationique de α -PbO₂, avec toutefois un ordre entre le sodium et le niobium. Par contre la structure de α -NaTiF₄ diffère de celle de α -PbO₂ par une répartition cationique différente, l'ordre entre atomes de titane et de sodium existant également.

L'existence dans la structure de α -NaTiF₄ de couches d'octaèdres [TiF₆] conduit par ailleurs à envisager une relation avec le type structural TlAlF₄ (Brossset, 1973). La structure cristalline idéalisée de TlAlF₄ est représentée en projection sur la Fig. 4. Cette structure peut être décrite géométriquement comme une distorsion de la structure hexagonale compacte, analogue à celle observée pour α -NaTiF₄:

- glissement de $\pm b/4$ des couches [AlF₆];
- rotation de $\pm 35,2^\circ$ des octaèdres [AlF₆] autour d'un axe parallèle à l'axe [010].

Un certain nombre de fluorures doubles $A^+B^{3+}F_4$: RbTiF₄, CsTiF₄ (Hebecker, 1975), α -RbFeF₄ (Tressaud, Galy & Portier, 1969), CsFeF₄ (Babel, Wall & Heger, 1974) dérivant de TlAlF₄, peuvent également être reliés au modèle h.c. Il semblerait donc possible

d'établir une filiation structurale continue entre le modèle hexagonal compact et le type TlAlF₄, l'amplitude des glissements et des rotations d'octaèdres dépendant essentiellement de la dimension tant absolue que relative des rayons atomiques cationiques.

Toutefois, il faut noter que la structure de KFeF₄ (Heger, Geller & Babel, 1971) qui dérive de TlAlF₄ également par un glissement des couches d'octaèdres [FeF₆] et une rotation de ces octaèdres, n'est pas fiable directement au modèle hexagonal compact.

Ainsi la filiation structurale à l'intérieur de ces composés A⁺B³⁺F₄ dépend peut-être d'autres paramètres que nous n'avons pas mis en évidence ici. D'autres études structurales dans cette série, actuellement en cours, permettront peut-être de préciser ce point.

Références

- ANDERSON, S. & GALY, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 847–850.
 BABEL, D., WALL, F. & HEGER, G. (1974). *Z. Naturforsch.* **29b**, 139–148.
 BARBALAT, C. & VEDRINE, A. (1974). *Rev. Chim. Minér. Fr.* **11**, 388–398.
 BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48–57.
 BROSSET, C. (1937). *Z. anorg. allgem. Chem.* **235**, 139–147.
 COURBION, G., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 425–437.
 HEBECKER, C. (1975). *Z. anorg. allgem. Chem.* **412**, 37–45.
 HEGER, G., GELLER, R. & BABEL, D. (1971). *Solid State Commun.* **9**, 335–340.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3794, révisé en 1971.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 NOUET, J., JACOBONI, C., FREYE, G., GERARD, J. Y. & DE PAPE, R. (1971). *J. Cryst. Growth*, **8**, 94–98.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-squares Program*.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
 TRESSAUD, A., GALY, J. & PORTIER, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **92**, 335–341.
 TRESSAUD, A., PORTIER, J., DE PAPE, R. & HAGENMULLER, P. (1970). *J. Solid State Chem.* **2**, 269–277.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
 WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edition, p. 145. Oxford Univ. Press.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2110

Études Conformationnelles de Dérivés d'Oligométhylène Glycols et de Composés Apparentés. V. Structure Cristalline et Moléculaire du Téréphtalate de Méthyle, C₁₀H₁₀O₄

PAR FRANÇOIS BRISSE ET SERGE PÉREZ

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6210, Montréal, H3C 3V1, P.Q., Canada

(Reçu le 8 décembre 1975, accepté le 20 janvier 1976)

Crystals of dimethyl terephthalate, C₁₀H₁₀O₄, belong to the orthorhombic space group *Pbca*. The unit-cell dimensions are $a = 21.942$ (5), $b = 7.097$ (2) and $c = 6.009$ (2) Å. The crystal structure was solved by packing analysis. Full-matrix least-squares refinement of the coordinates and thermal parameters led to an *R* index of 0.045 for 687 reflexions with $I/\sigma(I) \geq 2.0$. The molecule situated on a crystallographic centre of symmetry is almost planar. The plane of the carboxylate group is tilted by 4.7° with respect to the plane of the benzene ring. The molecular structure is compared with those of terephthalic acid and the terephthalate ion. A standard geometry is proposed for the terephthalate portion of the molecule to be used in a conformational analysis of poly(oligomethylene terephthalates).

Introduction

La détermination de la structure cristalline et moléculaire du téréphtalate de méthyle, C₁₀H₁₀O₄, a été entreprise dans le cadre de notre étude systématique des molécules modèles des poly-(oligométhylène téréphtalates) (Pérez & Brisse, 1975a). Les premiers résultats de cette étude (Pérez & Brisse, 1975b, 1976a,b) comparés à ceux d'une analyse conformationnelle (Sundararajan, Labrie & Marchessault, 1975) ont montré que l'étude cristallographique de telles molécules modèles permettait, non seulement une connais-

sance précise de la géométrie des sous unités monomères composant le polymère, mais aussi d'accéder aux conformations possibles de la chaîne macromoléculaire. Il va sans dire que le choix d'un modèle acceptable est limité par certaines considérations. Ainsi, à l'encontre du téréphtalate de bis(hydroxyéthyl-2) étudié par Kashino & Haisa (1975) les composés choisis pour notre travail ne sont pas susceptibles de former des liaisons hydrogène qui pourraient partiellement affecter les données structurales recherchées. Pour accéder à l'entité que représente la chaîne macromoléculaire, les différentes molécules modèles néces-