

atomic arrays that control the unit-cell dimensions, and secondly that the variable parameters of the other atoms all operate in the direction of their neighbours which are part of an atomic array controlling the unit-cell dimensions, as summarized below:

M : z : $M-N(1)$ distance along $[0001]$

$N(1)$: z : $N(1)-N(1)$ and $M-N(1)$ distances along $[0001]$

$N(3)$: x : $N(3)-N(3)$ and $M-N(3)$ distances approximately along $[10\bar{1}0]$, $[01\bar{1}0]$

$N(4)$: x, z : $N(4)-N(4)$ and $M-N(4)$ distances in $M-N(4)-M$ cage.

Clearly it is this feature which permits the structure to maintain a constant axial ratio despite the considerable variation of the sizes of the atoms in different phases, since major relative adjustments of the atom positions can occur without influencing the cell dimensions in the way that would be required if the atomic parameters concerned had fixed values.

This work was supported by a grant from the National Sciences and Engineering Research Council, Canada.

I am grateful to Miss Carolyn Bako and Mr S. Hull for assistance with calculations.

APPENDIX

An essential argument of the paper is that the $[0001]$ $M-M$ distance should be independent of D_M for phases

with the same N atom. Unfortunately only two of the six phases whose atomic parameters are accurately determined have the same N component, but the $M-M$ distance is identical to within 0.02 Å for them. Nevertheless, the relationship ($M-M$ distance) = $1.58 D_N - 0.103$ can be used to correct for the different sizes of the N atoms. The table below shows that the $M-M$ distances so adjusted for a constant D_N value of 2.8 Å are indeed very constant over a variation of D_M from 2.9 to 4.5 Å.

Phase	$M-M$ distance (Å)	D_M (Å)
Nb ₂ Be ₁₇	4.327	2.936
U ₂ Zn ₁₇	4.309	3.55
Th ₂ Fe ₁₇	4.318	3.596
Th ₂ Co ₁₇	4.313	3.596
Pr ₂ Fe ₁₇	4.297	3.656
Ba ₂ Mg ₁₇	4.387	4.486

References

- JOHNSON, Q., SMITH, G. S. & WOOD, D. H. (1969). *Acta Cryst.* B25, 464–469.
 JOHNSON, Q., WOOD, D. H., SMITH, G. S. & RAY, A. E. (1968). *Acta Cryst.* B24, 274–276.
 KANDA, F. A. & CARTER, W. S. (1973). *J. Less-Common Met.* 32, 97–102.
 PEARSON, W. B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, p. 396. New York: Wiley-Interscience.
 TEATUM, E., GSCHEIDNER, K. & WABER, J. (1960). LA-2345, US Department of Commerce, Washington, DC.
 ZACHARIASEN, W. H. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 3487–3497.

Acta Cryst. (1979). B35, 1333–1336

La Structure Cristalline du Fluorotitanate de Potassium KTiF₄

PAR R. SABATIER, G. CHARROIN, D. AVIGNANT ET J. C. COUSSEINS

Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Clermont-Ferrand II, BP 45 631750 Aubière, France

ET R. CHEVALIER

Laboratoire de Crystallographie et Physico-Chimie des Matériaux, Université de Clermont-Ferrand II, BP 45 63170 Aubière, France

(Reçu le 8 juin 1978, accepté le 5 mars 1979)

Abstract

The crystal structure of KTiF₄, $M_r = 162.99$, has been determined from X-ray diffraction data measured on an automatic diffractometer. The compound crystallizes in

the orthorhombic system, space group $Pcmm$ ($Pnma$) with eight molecules per unit cell. The lattice constants are $a = 7.944$ (10), $b = 7.750$ (10), $c = 12.195$ (8) Å, $D_m = 2.85$ (5), $D_c = 2.88$ Mg m⁻³, $Z = 8$. Least-squares refinement of coordinates and anisotropic

0567-7408/79/061333-04\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography

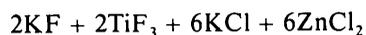
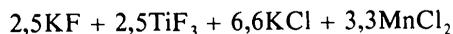
temperature factors for all atoms led to an R of 0.026 for 851 independent reflections. The structure consists of (TiF_6) octahedra sharing corners to form a *trans* layer $(\text{TiF}_6)_n$ perpendicular to the c axis. The K ions have seven nearest-neighbour F ions.

Introduction

Dans le cadre d'une étude générale des fluorotitanates alcalins, le système NaF-TiF_3 (Avignant, Cousson, Cousseins & Vedrine, 1976) et la structure cristalline de $\text{NaTiF}_4\alpha$ (Omaly, Batail, Grandjean, Avignant & Cousseins, 1976) avaient été étudiés. Reprenant les travaux de Belmont, Bolte & Charpin (1975) sur les composés ATiF_4 ($A = \text{K, Rb, Cs ou Tl}$) nous avons synthétisé KTiF_4 sous forme de monocristaux afin d'en déterminer la structure.

Partie expérimentale

Les monocristaux sont préparés par la méthode des flux de chlorures selon un processus décrit précédemment (Omaly, Batail, Grandjean, Avignant & Cousseins, 1976). Les produits de départ des réactions:



sont portés respectivement à 773 et 573 K plusieurs heures, puis la température est élevée à 923 K. On refroidit à 4 K h^{-1} jusqu'à 523 K. Les monocristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes rouge brun. Leur cliché correspond à ceux proposés respectivement par Belmont, Bolte & Charpin (1975) et plus récemment par Wanklynn, Garrard & Wondre (1976) pour KTiF_4 .

Les paramètres cristallins ont été déterminés par affinement par moindres carrés à partir de 25 réflexions centrées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4.

La densité a été mesurée par une méthode de flottation dans la liqueur de Clérici.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique dans les conditions suivantes: dimensions du cristal $0,28 \times 0,26 \times 0,07$ mm; anticathode de molybdène, monochromateur au graphite; balayage $\omega-2\theta$; angle de balayage: $1,00 + 0,30 \text{ tg } \theta$ en degré; ouverture du compteur: $2,00 + 1,00 \text{ tg } \theta$ en mm. Trois réflexions standards permettant de vérifier la stabilité et l'orientation du cristal ont été mesurées avec une périodicité d'une heure. 2623 réflexions indépendantes ont été mesurées pour des

valeurs de θ comprises entre 1 et 40° , dont 1529 réflexions sont non observables.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Bien que le coefficient linéaire d'absorption à la longueur d'onde utilisée soit de $3,42 \text{ mm}^{-1}$, nous avons néanmoins effectué une correction d'absorption à l'aide du programme *AGNOST* par la méthode analytique.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue à partir de la fonction de Patterson et par analogie avec la structure de KFeF_4 (Heger, Geller & Babel, 1971). En effet, les paramètres a, b, c de KTiF_4 sont reliés aux paramètres a', b', c' de KFeF_4 par les relations: $a \simeq 2b', b \simeq a', c \simeq c'$.

Un premier calcul de facteur de structure, effectué en positionnant les atomes de potassium dans les sites $4(c)$ et l'atome de titane en position générale $8(d)$ du groupe d'espace *Pcmn* conduit à une valeur du facteur R de 0,22 pour 627 réflexions observées telles que $F \geq 3\sigma(F)$.

L'affinement des coordonnées des atomes de titane et de potassium puis de leur facteur d'agitation thermique isotrope abaisse le facteur R à la valeur 0,152.

Un calcul de la fonction de densité électronique permet alors de positionner les 32 atomes de fluor présents dans la maille répartis sur cinq sites indépendants [trois en $8(d)$ et deux en $4(c)$]. Deux cycles d'affinement des coordonnées atomiques de l'ensemble des atomes puis de leur facteur d'agitation thermique isotrope donne $R = 0,089$.

Le passage à des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les cations K et Ti abaisse le facteur R à la valeur 0,076. Une nouvelle série d'affinements des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour l'ensemble des atomes conduit à $R = 0,040$.

Un dernier cycle d'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes portant sur 851 réflexions telles que $F \geq 2\sigma(F)$ aboutit à $R = 0,026$.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents isotropes (Å^2) pour KTiF_4

Les écarts types sont entre parenthèses.

	Site	x	y	z	$\langle B_{\text{eq}} \rangle$	
	Ti	8(<i>d</i>)	1320 (8)	6 (1)	2517 (1)	0,6
	K(1)	4(<i>c</i>)	1291 (17)	2500 (0)	5269 (1)	1,4
	K(2)	4(<i>c</i>)	6280 (18)	2500 (0)	5156 (1)	1,4
	F(1)	8(<i>d</i>)	1201 (14)	508 (3)	1007 (2)	1,6
	F(2)	8(<i>d</i>)	6374 (9)	490 (3)	966 (2)	1,3
	F(3)	8(<i>d</i>)	3747 (7)	375 (2)	2461 (2)	1,9
	F(4)	4(<i>c</i>)	939 (8)	2500 (0)	2904 (4)	1,8
	F(5)	4(<i>c</i>)	6599 (4)	2500 (0)	2857 (4)	1,2

La réponse négative du test d'optique non linéaire* réalisé sur un échantillon pulvérulent de KTiF_4 vient confirmer le groupe d'espace centrosymétrique $Pcmm$ dans lequel nous avons affiné la structure.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents isotropes des atomes indépendants sont donnés dans le Tableau 1. Le

* Nous tenons à remercier M le Professeur L. Cot du Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Chimie des Matériaux de l'Université de Montpellier qui a bien voulu effectuer le test d'optique sur un échantillon de KTiF_4 .

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) pour KTiF_4 avec les écarts types entre parenthèses

Ti—F(1)	1,884 (3)	F(1)—F(3)	2,691 (10)
Ti—F(2)	1,890 (3)	F(1)—F(5)	2,729 (4)
Ti—F(3)	1,951 (9)	F(1)—F(3 ^l)	2,785 (9)
Ti—F(5)	2,007 (3)	F(1)—F(4)	2,789 (5)
Ti—F(4)	2,013 (3)		
Ti—F(3 ^l)	2,065 (9)	F(2)—F(4 ^l)	2,718 (5)
		F(2)—F(3)	2,772 (8)
		F(2)—F(3 ^l)	2,772 (7)
		F(2)—F(5)	2,789 (5)
K(1)—F(1 ^{ll})	2,677 (13)	F(3)—F(4)	2,826 (7)
K(1)—F(1 ^{lll})	2,677 (13)	F(3)—F(5 ^l)	2,834 (5)
K(1)—F(2 ^{ll})	2,762 (12)	F(3)—F(5)	2,842 (6)
K(1)—F(2 ^{lll})	2,762 (12)	F(3)—F(4 ^l)	2,862 (6)
K(1)—F(2 ^l)	2,765 (4)		
K(1)—F(2 ^{lv})	2,765 (4)	Ti—Ti ^v	3,866 (5)
K(1)—F(4)	2,897 (6)	Ti—Ti ^{v*}	3,884 (5)
		Ti—Ti ^l	3,872 (5)
K(2)—F(2 ^{ll})	2,623 (12)	Ti—Ti ^{lll}	6,379 (5)
K(2)—F(2 ^{lll})	2,623 (12)	Ti—Ti ^{vl}	6,408 (6)
K(2)—F(1 ^{ll})	2,710 (14)		
K(2)—F(1 ^{lll})	2,710 (14)		
K(2)—F(1 ^l)	2,729 (4)		
K(2)—F(1 ^{lv})	2,729 (4)		
K(2)—F(5)	2,814 (5)		

Code de la symétrie

- | | |
|--|--|
| (i) $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$ | (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ |
| (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ | (v) $x, \frac{1}{2} - y, z$ |
| (iii) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$ | (vi) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ |
| | (vii) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ |

* Cet atome est affecté par la translation (0, -b, 0).

Tableau 3. Angles interatomiques (°) pour KTiF_4 , avec les écarts types entre parenthèses

F(1)—Ti—F(2 ^l)	178,4 (5)	F(2 ^l)—Ti—F(3 ^l)	88,9 (3)
F(1)—Ti—F(3)	89,1 (4)	F(3)—Ti—F(5 ^l)	91,4 (2)
F(1)—Ti—F(5 ^l)	89,0 (2)	F(3)—Ti—F(4)	90,9 (2)
F(1)—Ti—F(4)	91,3 (2)	F(3)—Ti—F(3 ^l)	178,7 (1)
F(1)—Ti—F(3 ^l)	89,6 (4)	F(5 ^l)—Ti—F(4)	177,6 (4)
F(2 ^l)—Ti—F(3)	92,4 (3)	F(5 ^l)—Ti—F(3 ^l)	88,5 (2)
F(2 ^l)—Ti—F(5 ^l)	91,3 (3)	F(4)—Ti—F(3 ^l)	89,2 (3)
F(2 ^l)—Ti—F(4)	88,2 (2)		
Ti—F(3)—Ti ^l	163,1 (1)		
Ti—F(4)—Ti ^v	147,7 (3)		
Ti ^l —F(5)—Ti ^{lv}	150,7 (3)		

Tableau 2 rassemble les distances interatomiques. Les angles interatomiques sont portés dans le Tableau 3.*

Description et discussion de la structure

Les Figs. 1 et 2 montrent respectivement les projections de la structure sur les plans (001) et (010). La structure de KTiF_4 peut être décrite comme une succession de feuillets de composition $(\text{TiF}_4)_n^{2-}$ perpendiculaires à l'axe c et distants environ de $c/2$, les atomes de K venant s'insérer entre ces feuillets. Dans NaTiF_4 les

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34316: 7 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.

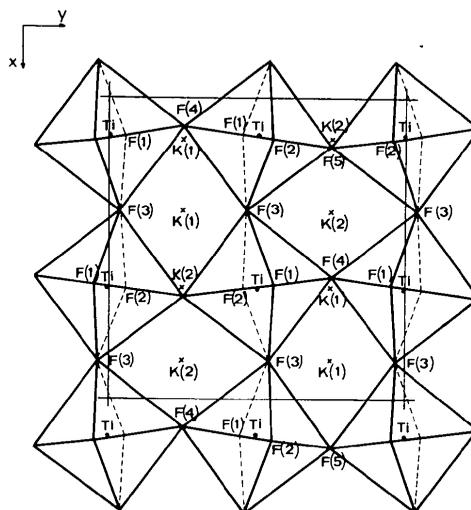


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

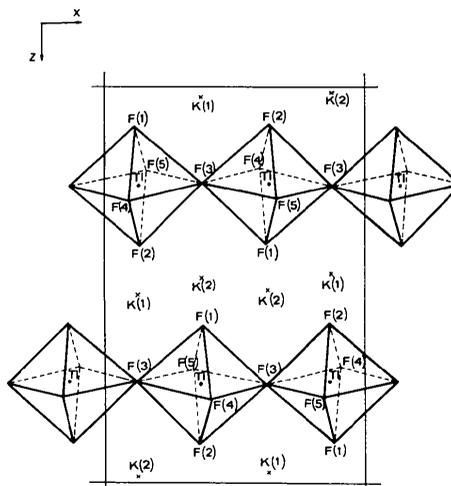


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (010).

couches $(\text{TiF}_4)_n^{2-}$ sont aussi perpendiculaires à l'axe c (Omaly, Batail, Grandjean, Avignant & Cousseins, 1976).

Les deux atomes de potassium indépendants occupent les positions particulières 4(c) de symétrie m dans le groupe d'espace $Pcmn$, ce qui explique que 6 sur 7 des distances K–F observées dans le Tableau 2 sont égales 2 à 2. De même que le potassium dans KFeF_4 (Heger, Geller & Babel, 1971) et à la différence du sodium dans $\text{NaTiF}_4\alpha$ (la coordinence du sodium était égale à 6) les atomes de potassium dans KTiF_4 sont entourés de sept atomes de fluor proches voisins [$\langle \text{K}(1)\text{--F} \rangle = 2,758$; $\langle \text{K}(2)\text{--F} \rangle = 2,705$ Å].

L'atome de titane indépendant occupe le centre d'un octaèdre fluoré assez fortement distordu et ne présentant aucun élément de symétrie. Les distances Ti–F qui s'échelonnent de 1,884 à 2,065 Å (Tableau 2) diffèrent notablement de la valeur 1,980 Å correspondant à la somme des rayons ioniques du titane et du fluor [$r_{\text{Ti}^{IV}} = 0,67$ et $r_{\text{F}^{IV}} = 1,31$ Å (Shannon & Prewitt, 1969)]. Des distances Ti–F aussi courtes étaient également observées dans $\text{NaTiF}_4\alpha$ [Ti–F(2) = 1,877 Å]. Cependant dans cette structure l'octaèdre fluoré entourant l'atome de titane indépendant était moins déformé [dans le groupe spatial $Pbcn$ le titane occupait le site 4(c) présentant une symétrie d'ordre 2].

Comme pour $\text{NaTiF}_4\alpha$ les feuillets $(\text{TiF}_4)_n^{2-}$ adoptent une configuration *trans*. Les octaèdres (TiF_6) mettent en commun les quatre sommets équatoriaux dont le plan moyen est proche du plan xOy . Pour l'octaèdre fluoré entourant le titane, le plan moyen A défini par les atomes F(3^I), F(5^I), F(3), F(4) (voir Fig. 1) est parallèle à l'axe Ox et son angle dièdre avec (xOy) est l'angle qu'il fait avec l'axe Oy soit $4,98^\circ$. Le plan moyen A' défini par les atomes F(3^{IV}), F(4), F(3^V), F(5^I) est le symétrique du plan A par rapport au miroir m , de ce fait l'angle dièdre entre les plans A et A' vaut

deux fois $4,98$ soit $9,96^\circ$ (Fig. 3). Il est à noter dans cette structure que les plans moyens de chaque octaèdre, définis par les quatre atomes de fluor mis en commun, sont alternativement de type A ou A' suivant Oy , sont du même type A ou A' suivant Ox (Fig. 3). Aussi devient-il possible de décrire les feuillets $(\text{TiF}_4)_n^{2-}$ comme étant formés de chaînes *trans* d'octaèdres $(\text{TiF}_6)_n$ se développant suivant la direction Ox . Suivant la direction Oy , les chaînes alternativement de type A ou de type A' se lient entre elles par des sommets communs dans les plans de symétrie m , la chaîne A' étant l'image de la chaîne A par rapport au miroir m .

Dans KFeF_4 , l'angle Fe–F–Fe était de 180° selon l'axe $Oy(b')$, de $156,7^\circ$ suivant l'axe $Ox(a')$, les couches $(\text{FeF}_4)_n^{2-}$ se développent perpendiculairement à l'axe $Oz(c')$. Dans KTiF_4 les angles Ti–F–Ti diffèrent notablement de 180° selon la direction Ox (Tableau 3), ce qui explique le doublement $a_{\text{KTiF}_4} = 2b'_{\text{KFeF}_4}$ auquel nous avons été conduit. Suivant la direction Oy , l'écart avec un angle plat est encore plus prononcé (Tableau 3). Une différence de cette importance était également observée à l'intérieur des couches $(\text{TiF}_4)_n^{2-}$ de $\text{NaTiF}_4\alpha$.

Dans KFeF_4 , les distances Fe–F reliant l'atome de fer aux fluors mis en commun étaient plus grandes que les distances Fe–F reliant l'atome de fer aux fluors non partagés (1,94 pour 1,85 Å). Un phénomène analogue était observé dans $\text{NaTiF}_4\alpha$ ($\langle \text{Ti--F}_{\text{non liés}} \rangle = 1,877$; $\langle \text{Ti--F}_{\text{liés}} \rangle = 2,022$ Å). Il l'est aussi dans KTiF_4 ($\langle \text{Ti--F}_{\text{non liés}} \rangle = 1,887$; $\langle \text{Ti--F}_{\text{liés}} \rangle = 2,009$ Å).

La distance moyenne $\langle \text{F--F} \rangle = 2,784$ Å (Tableau 2) est en bon accord avec un rayon ionique du fluor égal à 1,31 Å.

La distance importante séparant deux titanes interplanaires (en moyenne 6,394 Å) par rapport à celle séparant deux titanes intraplanaires proches voisins (en moyenne 3,924 Å) nous permet de penser, par analogie avec KFeF_4 où la distance entre les couches était de 6,14 Å, que KTiF_4 aura un comportement magnétique bidimensionnel avec une température de transition antiferromagnétique relativement basse.

Une étude magnétique est en cours.

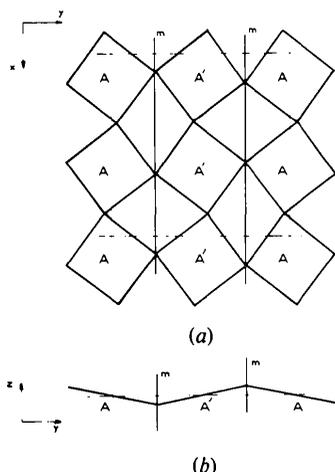


Fig. 3. Représentation idéalisée d'un feuillet $(\text{TiF}_4)_n^{2-}$ (a) dans le plan (001), (b) dans le plan (100).

Références

- AVIGNANT, D., COUSSON, A., COUSSEINS, J.-C. & VEDRINE, A. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1662–1664.
 BELMONT, J.-P., BOLTE, M. & CHARPIN, P. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 113–119.
 HEGER, G., GELLER, R. & BABEL, D. (1971). *Solid State Commun.* **9**, 335–340.
 OMALY, J., BATAIL, P., GRANDJEAN, D., AVIGNANT, D. & COUSSEINS, J.-C. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2106–2110.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.
 WANKLYNN, B. M., GARRARD, B. J. & WONDRE, F. (1976). *J. Cryst. Growth*, **33**, 165–168.