

## Nouveaux oxydes à structure en feuillets: Les titanates de potassium non-stoechiométriques $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$

D. GROULT, C. MERCEY, ET B. RAVEAU

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251,  
ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

Received March 5, 1979; in revised form June 24, 1979

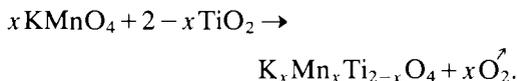
Nonstoichiometric titanates,  $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$ , have been synthesized for  $M = Mg, Zn, Ni, Cu, Fe^{II}, Mn^{III}$  with  $0.70 \leq x \leq 0.90$ . These oxides are orthorhombic, probable space group  $Cmc2_1$ , with  $a \sim 3.8 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 15.5 \text{ \AA}$ , and  $c \sim 3 \text{ \AA}$ . They are characterized by a new layer structure whose relations with  $Rb_xTi_{2-x}M_xO_4$  and lepidocrocite are discussed.

### Introduction

Les titanates substitués  $A_x(M_yTi_{2-y})O_4$  où  $A$  est un ion monovalent de grande taille et dont le réseau d'accueil est constitué d'octaèdres  $MO_6$  et  $TiO_6$  liés par les arêtes et les sommets, se répartissent principalement entre deux types structuraux dont la nature dépend du taux d'insertion. Pour  $x < 0,5$ , les composés adoptent une structure à tunnels, celle de la hollandite, quelle que soit la nature des ions en insertion,  $K^+, Rb^+, Tl^+$  ou  $Cs^+$  (1-8). Le second type structural a été isolé et décrit dans le cas du rubidium et du césium pour  $0,6 < x < 0,8$  par Reid *et al.* (9), ainsi que par Verbaere *et al.* dans le cas du thallium (8). A la différence de la hollandite, cette structure constituée de feuillets octaédriques ( $M_2O_4$ ), liés entre eux par des ions  $A^+$ , n'a jamais été observée dans le cas du potassium. Le présent travail est relatif à une nouvelle structure en feuillets qui caractérise les oxydes  $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$  ( $M = Fe, Mn, Mg, Ni, Cu, Zn$ ); les relations avec les phases  $Rb_x(M_xTi_{2-x})O_4$  décrites par Reid *et al.* (9) pour  $0,6 < x < 0,8$  sont étudiées.

### Synthèse des oxydes $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$

La synthèse des composés  $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$  a été réalisée à partir des mélanges du carbonate  $K_2CO_3$  préalablement séché à  $200^\circ C$  et des oxydes  $TiO_2, MO$  ( $M = Mg, Ni, Cu, Zn$ ) ou  $Fe_2O_3$  pris dans les proportions convenables; les mélanges intimement broyés dans un mortier d'agate, sont chauffés à l'air, en creuset de platine, par étapes successives d'une douzaine d'heures à  $800, 900, 1000$  et  $1100^\circ C$ . Dans le cas du manganèse, la réaction est effectuée à partir de  $KMnO_4$  et  $TiO_2$  suivant:



La transformation  $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{III}$  est suivie par thermogravimétrie en opérant par paliers isothermes de  $200$  à  $1000^\circ C$ . Un recuit de  $24$  hr, à  $1100^\circ C$  en tube de platine placé dans un tube de silice scellé sous vide, est toutefois nécessaire à l'obtention d'une phase pure. Dans ces conditions, une nouvelle famille d'oxydes non-stoechio-

métriques  $K_x(Ti_{2-x/2}Mg_{x/2})O_4$  a été isolée pour  $0,70 \leq x \leq 0,90$ . Ce type de structure a, de plus, été observé pour d'autres éléments que la magnésium: les oxydes isotypes  $K_{0,80}(M_yTi_{2-y})O_4$  ont en effet été isolés pour  $M = Zn, Ni, Cu, Fe^{III}, Mn^{III}$ . Par contre, tous les essais effectués dans le cas du chrome trivalent ont échoué: ils conduisent à un mélange de phases où prédomine la hollandite  $K_{0,50}(Cr_{0,50}Ti_{1,50})O_4$  (2).

### Etude structurale

L'aspect général des diffractogrammes de ces composés (Fig. 1), fait apparaître un certain nombre de raies communes avec celles du composé  $Rb_{0,80}Mg_{0,40}Ti_{1,60}O_4$ . Cette observation nous a permis d'indexer les diagrammes de poudre de ces phases dans une maille orthorhombique (Tableau I) de paramètres voisins de ceux donnés par Reid *et al.* (9) dans le cas des oxydes de type  $Rb_xMn_xTi_{2-x}O_4$ . Les densités observées, impliquent deux unités  $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$  par maille. L'étude par diffraction électronique de microcristaux de  $K_{0,8}(Mg_{0,40}Ti_{1,60})O_4$  confirme la symétrie orthorhombique de ces composés. Les conditions d'extinction— $hkl$

tels que  $h+k=2n+1$  et  $h0l$  tels que  $l=2n+1$ —très différentes de celles observée pour les titanates de rubidium— $hkl$  tels que  $h+k+l=2n+1$ —indiquent cependant que les deux types structuraux présentent de différences notables.

En l'absence de monocristaux de taille convenable, la détermination structurale a été effectuée à partir des diagramme de poudre pour deux composés  $K_{0,80}(Mg_{0,40}Ti_{1,60})O_4$ ,  $K_{0,80}(Zn_{0,40}Ti_{1,60})O_4$  sur l'ensemble des raies visibles avec ou sans superposition dans l'intervalle  $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$ , soit environ 50  $hkl$ , dont les intensité ont été enregistrées à l'aide d'un goniomètre Philips utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre. Trois groupes d'espaces— $Cmcm$ ,  $C2cm$  et  $Cmc2_1$ —étant possibles, des essais de double de fréquence laser ont été réalisés sur les composés  $K_{0,80}(M_{0,40}Ti_{1,60})O_4$  ( $M = Zn, Mg$ ). Aucun effet n'est décelable dans le cas du magnésium. Par contre, un effet notable environ trois fois supérieur à celui du quartz a été observé pour le titanate de zinc impliquant pour ce type structural un groupe non centrosymétrique. Compte tenu de ces résultats, les calculs d'intensité ont donc été conduits tout d'abord dans le groupe  $Cmc2_1$  tous les atomes étant placés dans les posi-

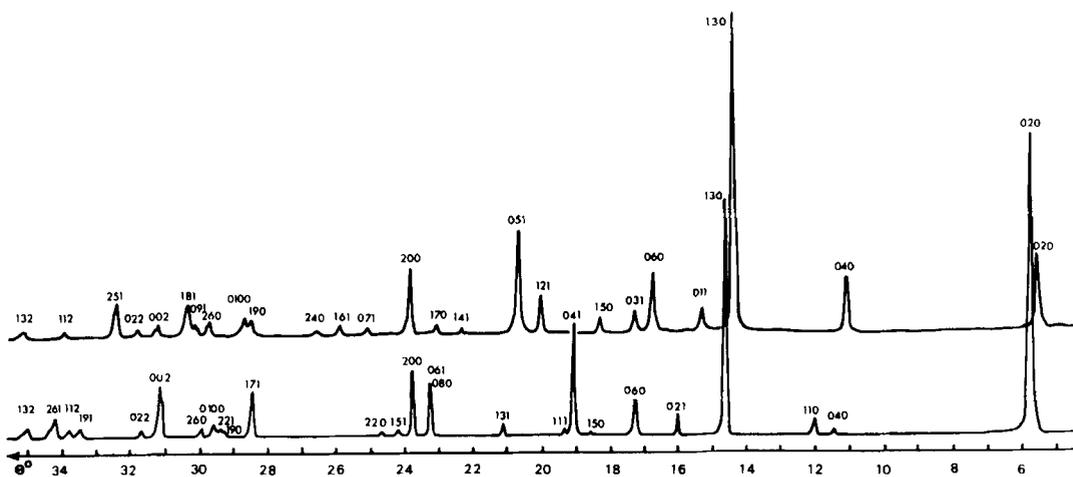


FIG. 1. Comparaison du diffractogramme X du titanate de potassium  $K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$  (a) avec celui du titanate de rubidium  $Rb_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$  (b)

TABLEAU I  
PARAMÈTRES CRISTALLINS ET DENSITÉS OBSERVÉS POUR LES TITANATES  
 $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$

Composition	a (Å) ±0,0005	b (Å) ±0,005	c (Å) ±0,0005	V (Å <sup>3</sup> ) ±1,1	d <sub>obs</sub> ±0,03	d <sub>calc</sub>
K <sub>0,7</sub> Mg <sub>0,35</sub> Ti <sub>1,65</sub> O <sub>4</sub>	3,8139	15,687	2,9786	178,2	—	3,335
K <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,40</sub> Ti <sub>1,60</sub> O <sub>4</sub>	3,8207	15,641	2,9814	178,1	3,40	3,394
K <sub>0,9</sub> Mg <sub>0,45</sub> Ti <sub>1,55</sub> O <sub>4</sub>	3,8307	15,518	2,9862	177,5	—	3,450
K <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,40</sub> Ti <sub>1,60</sub> O <sub>4</sub>	3,8064	15,692	2,9850	178,3	3,67	3,691
K <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,40</sub> Ti <sub>1,60</sub> O <sub>4</sub>	3,8361	15,559	2,9648	176,9	3,71	3,669
K <sub>0,8</sub> Cu <sub>0,40</sub> Ti <sub>1,60</sub> O <sub>4</sub>	3,8054	15,630	2,9857	177,6	3,64	3,692
K <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,80</sub> Ti <sub>1,20</sub> O <sub>4</sub>	3,8118	15,732	2,9715	178,2	3,70	3,682
K <sub>0,8</sub> Mn <sub>0,80</sub> Ti <sub>1,20</sub> O <sub>4</sub>	3,9061	15,540	2,9408	178,5	3,66	3,661
Rb <sub>0,80</sub> Mg <sub>0,40</sub> Ti <sub>1,60</sub> O <sub>4</sub> <sup>a</sup>	3,8280	16,097	2,9820	183,7	3,93	3,954

<sup>a</sup> Isotype des oxydes Rb<sub>x</sub>M<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> décrits par Reid *et al.* (9).

tions 4(a). Les paramètres variables y et z des atomes métalliques (M et Ti répartis statistiquement) et des atomes d'oxygène ont été choisis initialement de façon à former des rubans d'octaèdres joints par les arêtes, les ions potassium étant distribués statistiquement en 4(a) entre les couches octaédriques avec un taux d'occupation de 40%. Après plusieurs cycles d'affinement portant successivement sur les coordonnées des atomes métalliques puis des atomes d'oxygène et des facteurs d'agitation thermique, le facteur R

calculé sur les intensités, se stabilise à des valeurs proches de 0,05 conduisant aux coordonnées atomiques rassemblées dans le Tableau II. Le Tableau III montre à titre d'exemple le bon accord entre les intensités observées et calculées pour le composé K<sub>0,80</sub>(Mg<sub>0,40</sub>Ti<sub>1,60</sub>)O<sub>4</sub>.

Les calculs d'intensité effectués dans le groupe centrosymétrique *Cmcm* conduisent à des facteurs de confiance sensiblement plus élevés (R<sub>I</sub> = 0,08), confirmant ainsi le caractère non-centrosymétrique de ce type de

TABLEAU II  
PARAMÈTRES ATOMIQUES DES COMPOSÉS K<sub>0,80</sub>(M<sub>x/2</sub>Ti<sub>2-x/2</sub>)O<sub>4</sub><sup>a</sup> (M = Mg, Zn)  
GROUPE SPATIAL *Cmc*2<sub>1</sub>

		Atome			
		K <sup>+</sup> 4(a)	(M, Ti) <sub>b</sub> 4(a)	O(1) 4(a)	O(2) 4(a)
K <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,4</sub> Ti <sub>1,6</sub> O <sub>4</sub> (R <sub>I</sub> <sup>c</sup> = 0,053)	y	0,0014(10)	0,3136(2)	0,3835(3)	0,2178(5)
	z	0,243(11)	0,639(10)	0,096(11)	0,148(21)
	B(Å <sup>2</sup> )	0,80(49)	0,96(12)	0,84(38)	0,98(35)
K <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,4</sub> Ti <sub>1,6</sub> O <sub>4</sub> (R <sub>I</sub> = 0,052)	y	0,0015(12)	0,3145(2)	0,3836(4)	0,2178(6)
	z	0,244(11)	0,628(10)	0,092(13)	0,157(25)
	B(Å <sup>2</sup> )	1,75(67)	0,82(13)	1,86(52)	0,19(50)

<sup>a</sup> Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

<sup>b</sup> Répartition statistique.

<sup>c</sup> R<sub>I</sub> = Σ|I<sub>o</sub> - I<sub>c</sub>| / ΣI<sub>o</sub>.

TABLEAU III

VALEURS DES DISTANCES INTERRÉCULAIRES ET DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES POUR  $K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$ 

$h k l$	$d_{obs}$ (Å)	$d_{calc}$ (Å)	$I_{obs}$	$I_{calc}$	$h k l$	$d_{obs}$ (Å)	$d_{calc}$ (Å)	$I_{obs}$	$I_{calc}$
0 2 0	7,822	7,820	100,0	99,5	0 2 2	1,4644	1,4643	3,0	3,1
0 4 0	3,909	3,910	1,5	2,4	1 9 1	1,3975	1,3974	5,1	6,2
1 1 0	3,709	3,711	5,3	4,2	0 4 2	—	1,3929		
1 3 0	3,081	3,081	81,6	79,7	1 1 2	1,3835	1,3833	3,8	3,9
0 2 1	2,7836	2,7858	8,7	8,5	0 1 0 1	—	1,3850		
0 6 0	2,6062	2,6068	10,4	9,9	2 6 1	1,3688	1,3688	9,3	9,2
1 5 0	2,4200	2,4204	1,0	1,0	2 8 0	—	1,3663		
0 4 1	2,3698	2,3708	40,2	39,2	1 3 2	1,3420	1,3419	6,6	7,1
1 1 1	2,3242	2,3243	3,0	3,0	1 1 1 0	1,3326	1,3326		
1 3 1	2,1421	2,1427	3,8	3,9	0 6 2	1,2941	1,2940	1,0	1,4
0 6 1	1,9615	1,9624	22,8	21,5	3 3 0	1,2371	1,2371	2,8	3,2
0 8 0	—	1,9551	23,3	24,0	2 1 0 0	1,2101	1,2102	2,2	2,9
1 7 0	—	1,9287							
2 0 0	1,9097	1,9103	6,0	4,0	3 5 0	—	1,1795	3,5	4,6
1 5 1	1,8786	1,8791							
2 2 0	1,8557	1,8557	2,8	3,4	1 7 2	—	1,1794		
1 7 1	1,6190	1,6194	17,6	17,9	2 0 2	1,1752	1,1752	0,8	0,7
1 9 0	1,5821	1,5819	17,6	17,9	3 1 1	1,1678	1,1679	1,5	2,2
2 2 1	1,5756	1,5755							
0 1 0 0	1,5642	1,5641	10,8	10,8	2 2 2	1,1621	1,1621	2,4	4,3
2 6 0	1,5408	1,5408			4,1	3,7	1 1 3 0		
0 0 2	1,4906	1,4907	20,5	18,8	3 3 1	—	1,1427	0,8	1,3
2 4 1	1,4873	1,4875			2 1 0 1	1,1210	1,1213	0,8	1,4
					2 6 2	1,0712	1,0713	2,2	2,8
					3 7 1	1,0372	1,0373		

structure. De la même façon, des affinements effectués dans le groupe  $C2cm$  se traduisent par des valeurs de  $R$  plus élevées ( $R_I = 0,07$ ).

#### Description de la structure: Relation avec les structures de type $Rb_x(Mn_xTi_{2-x})O_4$ et de type lepidocrocite $\gamma$ -FeOOH

La projection de la structure du composé  $K_{0,80}(Mg_{0,40}Ti_{1,60})O_4$  sur les plans (100) et (001) (Fig. 2), montre que la charpente octaédrique de ces phases est constituée comme celle du titanate de rubidium  $Rb_{0,75}Mn_{0,75}Ti_{1,25}O_4$  (9) d'octaèdres  $MO_6$  et  $TiO_6$  liés par les arêtes et formant des doubles couches infinies ( $M_2O_4$ ) parallèles à (010). Les distances interatomiques et les déformations des octaèdres (Tableau IV)

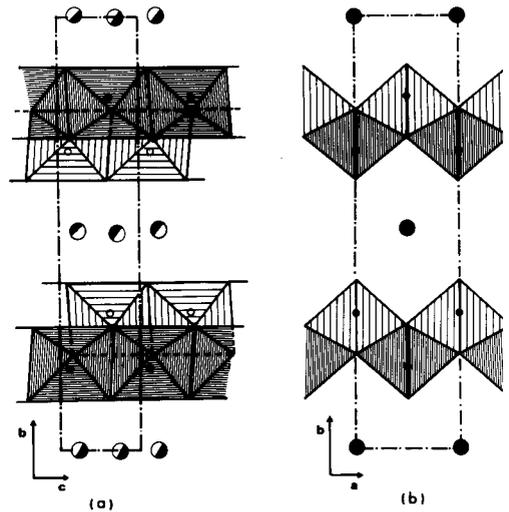


FIG. 2. Projection de la structure du titanate de potassium et de magnésium  $K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$  dans les plans (100) (a) et (001) (b).

TABLEAU IV  
DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON CALCULÉS POUR LES  
COMPOSÉS  $K_{0,80}(M_{x/2}Ti_{2-x/2})O_4$  ( $M = Mg, Zn$ )<sup>a</sup>

		$K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$	$K_{0,8}Zn_{0,4}Ti_{1,6}O_4$
Distances (Å)			
K-O(1)	(X2)	2,69(2)	2,69(2)
K-O(1')	(X2)	2,82(2)	2,82(2)
K-O(1'')	(X2)	3,25(3)	3,26(3)
K-O(2)	(X1)	3,40(2)	3,40(2)
O(1)-O(1')	(X2)	3,93(2)	3,94(2)
O(1')-O(1'')	(X2)	2,98(3)	2,98(5)
O(1)-O(1'')	(X2)	3,93(2)	3,94(2)
(M, Ti)-O(1)	(X1)	1,95(3)	1,93(4)
(M, Ti)-O(1''')	(X1)	1,75(3)	1,76(4)
(M, Ti)-O(2)	(X1)	2,09(5)	2,07(5)
(M, Ti)-O(2')	(X1)	2,13(5)	2,19(6)
(M, Ti)-O(2'')	(X2)	1,97(1)	1,97(1)
O(1)-O(1''')	(X1)	2,98(4)	2,98(5)
O(2)-O(2')	(X1)	2,98(5)	2,98(8)
O(1)-O(2)	(X2)	2,60(1)	2,61(1)
O(1)-O(2'')	(X2)	2,98(4)	2,99(5)
O(1''')-O(2'')	(X2)	2,82(3)	2,80(4)
O(2)-O(2'')	(X4)	2,62(5)	2,62(6)
Angles (degrés)			
O(1)-(M, Ti)-O(1''')		107,2(6)	107,8(9)
O(1)-(M, Ti)-O(2)		79,7(8)	81,3(10)
O(1''')-(M, Ti)-O(2')		83,3(8)	81,9(10)
O(1)-(M, Ti)-O(2'')		98,6(8)	100,4(10)
O(1''')-(M, Ti)-O(2'')		98,3(9)	97,1(11)
O(2)-(M, Ti)-O(2')		89,6(10)	88,9(11)
O(2)-(M, Ti)-O(2'')		80,3(10)	80,8(12)
O(2')-(M, Ti)-O(2'')		79,4(10)	77,8(11)

<sup>a</sup> Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

sont très semblables dans les deux types structuraux; nous retrouvons en particulier de part et d'autre du plan de base, deux distances oxygène-oxygène longues ( $\langle O-O \rangle = 2,90 \text{ \AA}$ ) et deux distances plus courtes ( $\langle O-O \rangle = 2,62 \text{ \AA}$ ).

La structure des titanates de potassium diffère de celles des composés du rubidium et de la lépidocrocite par la disposition relative des couches octaédriques ( $M_2O_4$ ), ce qui se traduit par le passage du groupe  $Imm2$  pour  $Rb_xMn_xTi_{2-x}O_4$  au groupe  $Cmc2_1$  pour

$K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ . Les filiations structurales des réseaux octaédriques idéalisés de ces trois types caractérisés par des mailles orthorhombiques de mêmes dimensions, sont représentées sur la Fig. 3. Elles montrent que la structure des titanates de potassium se déduit de celle des titanates de rubidium par un simple glissement de  $c/2$  d'une couche sur deux par rapport aux couches adjacentes, et de celle de la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  par un glissement  $(a+c)/2$ . Il en résulte une coordination des ions

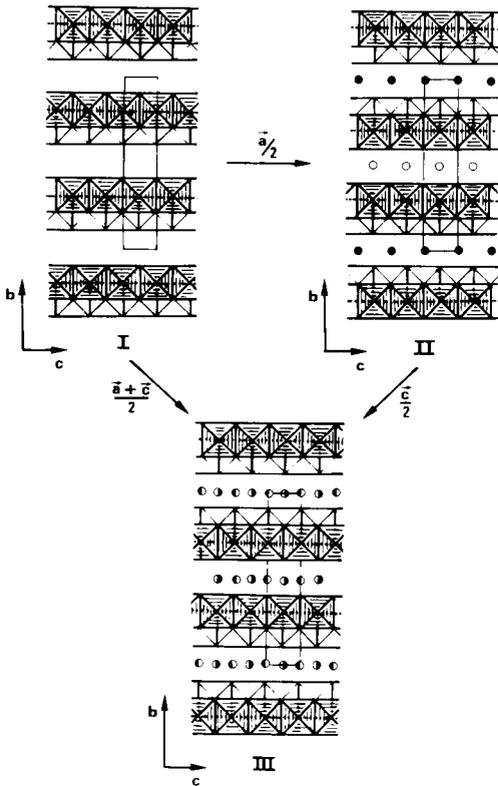


FIG. 3. Relations structurales entre les réseaux octaédriques idéalisés de la lépidocrocite (I) et des titanates  $Rb_xM_yTi_{2-x}O_4$  (II) et  $K_xM_yTi_{2-x}O_4$  (III).

$K^+$  différente de celle des ions  $Rb^+$ . Cette nouvelle disposition des couches fait en effet apparaître des cavités prismatiques à base triangulaire (Fig. 2). Les ions potassium présentent donc une coordination 6+1: six atomes d'oxygène se situent en effet aux sommets d'un prisme droit à base triangulaire, le septième oxygène se situant sur la normale à l'une des faces de ce prisme, à la même cote que  $K^+$  (Fig. 4). Cet entourage est très différent de celui du rubidium qui présente une coordination cubique déformée. Ce changement de coordination du cation en insertion est à rapprocher des résultats observés dans les structures lamellaires  $A_xTiS_2$  (10) et  $A_xMO_2$  (11), confirmant ici l'influence de la taille de l'ion

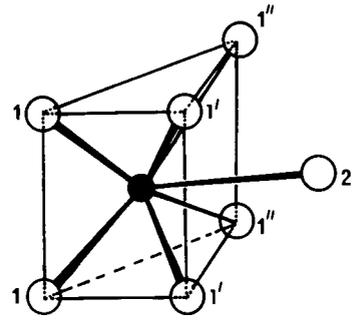


FIG. 4. Environnement de l'ion  $K^+$  dans  $K_xMg_{x/2}Ti_{2-x/2}O_4$ .

alcalin. Il faut toutefois noter que les ions  $K^+$  n'occupent pas le centre du prisme mais se situent davantage d'un même côté d'une face de ce dernier, conduisant à quatre distances  $K-O$  courtes, comprises entre 2,69 et 2,82 Å, donc voisines de la somme des rayons ioniques de Shannon et Prewitt, et trois distances très supérieures, comprises entre 3,25 et 3,40 Å. Les distances entre deux sites potassium voisins, très courtes (1,49 Å) impliquent qu'un site sur deux soit au maximum occupé par les ions  $K^+$  en accord avec le taux d'occupation observé, inférieur à 50%. On peut aisément rendre compte de la répartition statistique observée pour les ions  $K^+$  sur les sites 4(a) par l'existence de files  $K^+-\square-K^+-\square \dots$  parallèles à l'axe  $c$  dans lesquelles, au maximum, un site sur deux est occupé de façon ordonnée par les ions  $K^+$  ces rangées étant réparties de façon statistique entre les couches et à l'intérieur d'une même couche. Il faut toutefois noter que les diagrammes de diffraction électronique fond apparaître, pour certains cristaux, des taches supplémentaires, tantôt diffuses, tantôt bien résolues mais de faible intensité. Ce phénomène, dont l'étude est actuellement en cours, pourrait être lié à un ordre partiel des cations  $K^+$  en accord avec les résultats observés par Verbaere *et al.* (8) pour l'oxyde  $Tl_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$  et par Beyeler (12) pour la hollandite  $K_{1,54}Mg_{0,77}Ti_{7,23}O_{16}$ .

### Les solutions solides

#### $K_{0,80-x}Rb_x(Mg_{0,40}Ti_{1,60})O_4$

Compte tenu de la parenté structurale des titanates  $K_{0,80}(Mg_{0,40}Ti_{1,60})O_4$  et  $Rb_{0,80}(Mg_{0,40}Ti_{1,60})O_4$ , la possibilité d'intercroissance entre ces deux types structuraux ne pouvait être écartée. L'étude de la solution solide  $K_{0,80-x}Rb_x(Mg_{0,40}Ti_{1,60})O_4$  (Fig. 5) indique l'absence de toute intercroissance mais révèle au contraire une discontinuité très nette dans l'évolution des paramètres de la maille au voisinage de  $x = 0,21$  qui correspond au passage des phases de type III ( $K_{0,80}Mg_{0,40}Ti_{1,60}O_4$ ) aux phases de type II ( $Rb_{0,80}Mg_{0,40}Ti_{1,60}O_4$ ). L'introduction du rubidium dans les sites prismatiques du réseau III est ainsi peu favorable à la stabilité de ce nouveau type de composés en raison de sa taille plus grande que celle du potassium. Ce dernier est par contre susceptible d'occuper dans une assez forte proportion les sites pseudocubiques du réseau II, la substitution  $Rb^+ \rightarrow K^+$  s'accompagnant

d'une diminution sensible des paramètres cristallins.

### Discussion et conclusion

Cette structure est à rapprocher du modèle proposé par Roth *et al.* (13) pour le composé  $K_xLi_xTi_{4-x/2}O_8$  ( $x + x/2 \leq 2$ ) caractérisé par une maille orthorhombique de dimensions et de symétrie analogues. Celle-ci fait en effet apparaître des doubles couches ( $M_2O_4$ ) de géométrie comparable et de disposition relative identique à celle observée pour nos composés. En revanche, les positions proposées pour les ions en insertion ( $K^+$  et  $Li^+$ ) entre les couches ( $M_2O_4$ ) sont différentes des positions données ici pour les ions potassium. Le facteur de confiance, calculé sur les intensités, obtenu par Roth *et al.* est toutefois particulièrement élevé ( $R_I = 0,34$  pour les 19 premières raies de diffraction). La phase étudiée n'ayant pas été obtenue à l'état pur, la composition proposée est sans aucun doute erronée. Une étude effectuée au laboratoire a d'ailleurs permis d'isoler l'oxyde isotype  $K_{0,8}(Li_{0,266}Ti_{1,733})O_4$  dont les paramètres  $a = 3,831$ ;  $b = 15,584$ ;  $c = 2,976$ , très proches de ceux de  $K_xLi_xTi_{4-x/2}O_8$  ( $x \sim 4/3$ ), laissent supposer l'absence de lithium entre les feuillets ( $M_2O_4$ ).

De plus, les ions  $K^+$  sont vraisemblablement localisés dans les sites de coordinence prismatique trigonale et non sur les positions 4(b) du groupe  $Cmcm$  comme il a été proposé par Roth *et al.* (13).

Le type structural mis en évidence peut également être comparé à d'autres structures lamellaires constituées d'un réseau anionique autre que celui de l'oxygène. C'est le cas de l'oxychlorure  $FeOCl$  décrit par Lind (14) et des composés intercalaires  $Li_xFeOCl$  isolés par Palvadeau *et al.* (15). Cette dernière famille structurale est en effet caractérisée par des feuillets  $Fe_2O_2Cl_2$  de géométrie voisine mais de disposition relative différente.

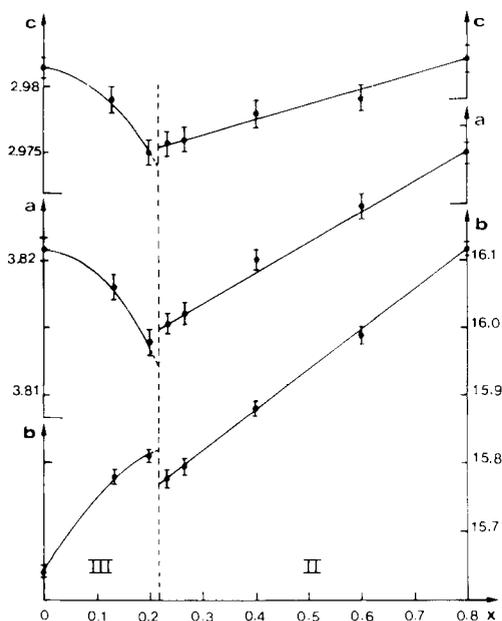


FIG. 5. Evolution des paramètres cristallins des composés  $K_{0,8-x}Rb_x(Mg_{0,4}Ti_{1,6})O_4$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ).

Les filiations structurales observées entre ces différents composés peut, en particulier, laisser entrevoir la possibilité d'existence de phases multiples. Ainsi, par exemple, la grande similitude des deux structures limites du potassium et du rubidium, nous a conduit à envisager leur intercroissance, celle-ci pouvant résulter d'une mise en ordre des cations  $K^+$  et  $Rb^+$  par plans. L'étude des composés  $K_{0,80-x}Rb_x(Mg_{0,40}Ti_{1,60})O_4$  met en fait en évidence une distribution statistique de ces cations, conduisant à deux solutions solides caractérisées par les structures limites. Une étude du comportement d'autres cations monovalents dans ce type de structures est actuellement en cours.

### Remerciements

Les auteurs remercient le Docteur D. Bernard (Laboratoire de Chimie Minérale D, Université de Rennes) qui a effectué les tests de doublage de fréquence laser.

### Bibliographie

1. A. BYSTROM ET A. M. BYSTROM, *Acta Crystallogr.* **3**, 146 (1950).
2. G. BAYER ET W. HOFFMAN, *Amer. Mineral.* **51** 511 (1966).
3. M. LUNDBERG ET S. ANDERSSON, *Acta Chem Scand.* **18**, 817 (1964).
4. A. D. WADSLEY ET S. ANDERSSON, *Natur (London)* **192**, 551 (1961).
5. T. BIRCHALL, N. N. GREENWOOD, ET A. F. REID, *J. Chem. Soc. A* **16**, 2382 (1969).
6. A. F. REID ET J. A. WATTS, *J. Solid State Chem.* **1** 310 (1970).
7. A. VERBAERE ET M. TOURNOUX, *Bull. Soc Chim. Fr.* **3**, 896 (1972).
8. A. VERBAERE, M. DION, ET M. TOURNOUX *Rev. Chim. Mineral.* **12**, 156 (1975).
9. A. F. REID, W. G. MUMME, ET A. D. WADSLEY *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 1228 (1968).
10. J. ROUXEL, *J. Solid State Chem.* **17**, 223 (1976).
11. C. DELMAS, C. FOUASSIER, ET P. HAGEN MULLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1483 (1976).
12. H. U. BEYELER, *Phys. Rev. Lett.* **37**(23), 155 (1976).
13. R. S. ROTH, H. S. PARKER, ET W. S. BROWER *Mater. Res. Bull.* **8**, 327 (1973).
14. M. D. LIND, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 1051 (1970).
15. P. PALVADEAU, L. COIC, J. ROUXEL, ET J. PORTIER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 221 (1978).