

SELS ALCALINS DES COMPLEXES OXALATO TITANATES(IV)

2. La structure cristalline de l'oxalato titanate(IV) de potassium hydraté $K_2[TiO(CO_2O_4)_2] \cdot 2.25 H_2O^*$

MONCEF HADDAD ET FRANÇOIS BRISSE

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

SOMMAIRE

La structure de l'oxalato titanate (IV) de potassium, $K_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 2.25 H_2O$ a été résolue par la méthode de multisolucion. La structure a été affinée par moindres carrés, par la méthode d'approximation des blocs diagonaux, à partir de 2793 réflexions observées et a conduit à un résidu de 0.042. Les cristaux ont une maille triclinique de dimensions a 9.861(5), b 11.085(6), c 11.768(7) Å, α 68.21(4), β 85.15(4), γ 76.37(4)°, groupe spatial $P\bar{1}$, $Z = 4$. La structure contient des anions tétramères de composition $[TiO(C_2O_4)_2]_4^{8-}$. Ces anions cycliques sont formés de quatre octaèdres partageant deux de leurs sommets. Les groupements oxalates se placent aux autres sommets des octaèdres. Deux des quatre ions potassium de l'unité asymétrique sont sur des sites d'occupation $\frac{1}{2}$. La coordination des ions potassium varie de 7 à 9. Les molécules d'eau sont réparties sur 6 sites de l'unité asymétrique; trois de ces sites ont une occupation de $\frac{1}{2}$.

ABSTRACT

The structure of the potassium salt of the oxalato titanate(IV) complex, $K_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 2.25 H_2O$ has been solved by direct methods and refined by block-diagonal least-squares from 2793 observed reflections to a final R value of 0.042. The crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$; the unit-cell dimensions are: a 9.861(5), b 11.085(6), c 11.768(7) Å, α 68.21(4), β 85.15(4), γ 76.37(4)°, $Z = 4$. The structure contains tetrameric anions of chemical composition $[TiO(C_2O_4)_2]_4^{8-}$. Each of these cyclic anions consists of four octahedra each sharing two corners. The four other corners are part of the oxalato groups. Two of the four potassium ions in the asymmetric unit are equally distributed over four different sites. The coordination of the potassium ions varies from 7 to 9. There are 6 sites for the water molecules in the asymmetric unit. Three of these sites have an occupancy factor of $\frac{1}{2}$.

INTRODUCTION

Dans un premier article (Brisse & Haddad

*Cet article est dédié au professeur J. D. H. Donnay, à l'occasion de son 75ième anniversaire.

1977) nous avons décrit la synthèse et la caractérisation des oxalato titanates (IV) alcalins, $M_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs$. Nous rapportons ici l'analyse structurale de l'oxalato titanate (IV) de potassium qui fut entreprise afin de déterminer si l'anion inhabituel observé par van de Velde *et al.* (1974) était particulier au sel d'ammonium étudié par ces auteurs. D'autre part, le nombre de molécules d'eau de cristallisation du sel de potassium est incertain. En effet, Péchard (1893), puis Broadbent *et al.* (1969) trouvèrent deux molécules d'eau alors que Papazian *et al.* (1971) n'en observèrent qu'une seule. Enfin, puisque les cations potassium et ammonium ont des rayons ioniques comparables, la comparaison des structures de ces deux sels permettrait de déterminer l'effet des ions NH_4^+ sur l'organisation des ponts hydrogène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les cristaux de l'oxalato titanate (IV) de potassium ont été obtenus par recristallisation dans l'eau du produit commercial des Laboratoires K & K Inc. Les films de précession révèlent que le cristal appartient au système triclinique. Les dimensions de la maille ont été obtenues par moindres carrés au cours de la procédure d'orientation du cristal sur le diffractomètre automatique. Ces valeurs ainsi que d'autres données cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau 1. La densité, mesurée par flottation dans un mélange de CH_2I_2 et de CCl_4 , indique l'existence de 4 groupements formulaires $K_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ par maille. Le cristal utilisé, un prisme à six faces, avait pour dimensions 0.25, 0.36, 0.25 et 0.50 mm mesurées perpendiculaires aux faces (001), (010), (011) et (100) respectivement.

Les intensités de 3055 réflexions indépendantes (hkl , $h\bar{k}l$, $\bar{h}kl$, $\bar{h}\bar{k}l$) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Syntex $P\bar{1}$ avec la radiation $K\alpha$ du molybdène obtenue par réflexion sur un monochromateur de graphite. La méthode de mesure $\theta-2\theta$ a été utilisée avec

TABLEAU 1. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

$K_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 2.25 H_2O$	$M_r = 354.15$	$F(000) = 722$
Système triclinique		
groupe spatial $P\bar{1}$		
$a = 9.861(5)$	$b = 11.085(6)$	$c = 11.768(7)\text{\AA}$
$\alpha = 68.21(4)$	$\beta = 85.15(4)$	$\gamma = 76.37(4)^\circ$
$V = 1160 \text{\AA}^3$	$d_{obs} = 2.04(1)$	$d_{ca} = 2.107 \text{ g cm}^{-3}$
$Z = 4$	$\mu(MoK\alpha) = 15.8 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda(MoK\alpha) = 0.71069 \text{\AA}$

TABLEAU 3. FACTEURS DE MERITE (FDM) DU MEILLEUR GROUPE DE PHASES ET VALEURS EXTREMES

	FDM absolu	ψ_o^* ($\times 10^3$)	R-Karle	FDM combiné
Meilleur groupe	1.171	0.271	14.49	2.56
Valeur maximum	1.197	0.472	33.11	
Valeur minimum	0.828	0.200	12.18	

* $\psi_o = \sum_H \sum_{H'} \frac{E_H}{E_{H'}} E_{H-H'}$ pour tous les H tels que $E_H = 0$ ou presque

des vitesses de balayage comprises entre 1 et $24^\circ(2\theta) \text{ min}^{-1}$. Le rapport RBS de la durée de mesure du bruit de fond à celle du comptage de l'intensité est de 0.40. La moyenne des intensités de trois réflexions témoins mesurées toutes les 50 réflexions a varié de moins de 5% au cours de la collection des intensités. Toutes les intensités ont été corrigées pour le bruit de fond et ramenées à une échelle commune. Une correction d'absorption basée sur les faces du cristal a été appliquée. Le facteur de transmission variait entre 0.54 et 0.60. Au cours du calcul de la correction d'absorption le facteur $dA^*/d\mu$ a été évalué pour la correction d'extinction secondaire telle que décrite par Åsbrink & Werner (1966). Parmi les 3055 réflexions mesurées, 2793 réflexions pour lesquelles $I \geq 1.96\sigma(I)$ sont considérées observées. Le calcul de $\sigma(I)$ a été effectué par la relation $\sigma^2(I) = [I_T + BV^2/(RBS)^2 + p I_N^2]/T$ où T est le coefficient de transmission, I_T l'intensité totale, B le bruit de fond, V la vitesse de balayage, p une constante d'instabilité à longue échéance ($= 0.01$) et I_N l'intensité nette. Les facteurs de diffusion des atomes Ti, K, O et C sont tirés de Cromer & Waber (1965). Les parties réelles et imaginaires de la dispersion anormale de Ti et de K viennent de Cromer (1965).

DÉTERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Les moyennes statistiques des facteurs de structures normalisés $|E|$, corrigés pour l'agitation thermique isotrope, indiquaient une structure centrosymétrique (Tableau 2). La structure a été déterminée dans le groupe spatial $P\bar{1}$, par application du programme de multisolution MULTAN. Les 210 réflexions telles que $E \geq$

TABLEAU 2. MOYENNES STATISTIQUES DES FACTEURS DE STRUCTURE NORMALISÉS

	Centrosymétrique*	Expérimentale	Non centrosymétrique*
$\langle E ^2 - 1 \rangle$	0.968	0.935	0.736
$\langle E \rangle$	0.798	0.814	0.886

* Hanic (1966)

1.80 ont permis d'engendrer 955 relations $\Sigma 2$. Les trois réflexions 541 ($E = 3.42$), 553 ($E = 2.94$) et $20\bar{3}$ ($E = 2.85$) ont servi à fixer l'origine. Des symboles furent assignés à 4 autres réflexions. Le Tableau 3 permet de comparer les facteurs de mérite (FDM) des 16 solutions ainsi obtenues. Les phases des 210 réflexions, correspondant au groupe possédant le meilleur ensemble de facteurs de mérite, ont permis de calculer une carte E où l'on a pu reconnaître 2 atomes de titane, 4 atomes de potassium et 8 atomes d'oxygène. Le résidu conventionnel, $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ calculé pour ces 14 atomes avec un facteur thermique isotrope global de 2.4\AA^2 , égalait 0.51.

Dix-huit atomes supplémentaires apparurent sur une synthèse de Fourier différence. Le résidu était alors de 0.36 et il ne manquait plus qu'un atome d'oxygène, deux carbones et une molécule d'eau. Trois atomes supplémentaires furent localisés sur une nouvelle synthèse de Fourier différence et le résidu s'abaissait à 0.24. Le comportement de l'atome de potassium K(4) n'était pas normal. En effet, on observait dans son voisinage immédiat, à 0.55 et 0.41 Å, deux pics importants de densité électronique ayant pour hauteur 4.5 et 4.4 $e\text{\AA}^{-3}$ respectivement.

Un affinement supposant une distribution statistique de l'atome K(4) entre deux positions K(41) et K(42), avec un facteur d'occupation de 0.5 sur les deux positions, permettait d'abaisser R à 0.15. L'affinement anisotrope de tous les atomes excepté les oxygènes des molécules d'eau faisait stocendre R à 0.10.

D'après la stoechiométrie du composé, nous devrions avoir 4 molécules d'eau par unité asymétrique. Trois d'entre elles, OW(1), OW(2) et OW(3) ont été trouvées précédemment. Une nouvelle carte de synthèse de Fourier différence a révélé l'existence de deux pics de densité électronique de hauteur 4.3 et 3.1 $e\text{\AA}^{-3}$. Nous avons alors supposé que la quatrième molécule d'eau était aussi distribuée de manière statistique. L'affinement amenait R à 0.082 mais les coefficients d'agitation thermique ne convergeraient pas bien et il restait encore des fluctua-

tions de densité électronique non négligeables. Les hauteurs des pics résiduels variaient entre 7.2 et 2.9 $e\text{\AA}^{-3}$. Différents modèles de distribution des molécules d'eau furent envisagés. Nous avons décidé d'arrêter l'affinement quand 1½ molécules d'eau furent réparties sur les 3 sites les plus importants. Le résidu était alors de 0.042 pour les réflexions observées seulement et 0.048 pour toutes les réflexions. Les résidus de densité électronique variaient entre -0.7 et 1.2 $e\text{\AA}^{-3}$.

A cause des problèmes de désordre des molécules d'eau, nous n'avons pas essayé d'en localiser les atomes d'hydrogène. L'affinement a été conduit avec une pondération unité pour toutes les réflexions. Une analyse de la distribution des $\Sigma w\Delta F^2/N$ en fonction de F_0 ou de $\sin \theta/\lambda$ ne fournit aucune amélioration significative du schéma de pondération.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les listes des facteurs thermiques anisotropes, des facteurs de structure et des plans moyens dans l'anion $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_4^{8-}$ ont été déposées en archives. On peut en obtenir une copie en s'adressant à: Dépôt des données non publiées, Bibliothèque Scientifique Nationale, Conseil National de Recherches du Canada, Ottawa, Ontario, K1A 0S2.

Les coordonnées atomiques sont présentées dans le Tableau 4. La stoechiométrie observée à la fin de l'affinement est alors: $\text{K}_8[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans une maille du sel complexe. Tout comme van de Velde *et al.* (1974) l'observèrent pour $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, le sel de potassium étudié ici est aussi composé d'anions tétramériques centrosymétriques de formule $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_4^{8-}$ (Fig. 1). Le centre de l'anion coïncide avec un des centres de symétrie de la maille.

TABLEAU 4. COORDONNEES FRACTIONNAIRES ($\times 10^4$)

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
K(1)	0	0	0
K(2)	819(1)	6303(1)	493(2)
K(3)	7140(1)	5616(1)	2050(1)
K(4)	3247(3)	-2157(3)	2878(3)
K(42)	2994(3)	-2138(2)	2397(2)
K(5)	296(6)	1053(7)	3734(5)
Ti(1)	4582(1)	1016(1)	2819(1)
Ti(2)	3336(1)	1968(1)	5347(1)
O(1)	4569(3)	746(3)	6474(3)
O(2)	3701(3)	1263(3)	4135(3)
O(11)	6089(3)	1923(3)	2842(3)
O(12)	5775(3)	1001(3)	1211(3)
O(13)	3082(3)	563(3)	2115(3)
O(14)	3541(3)	2872(3)	1638(3)
C(11)	6910(5)	2241(5)	1909(5)
C(12)	6771(5)	1618(5)	966(4)
O(15)	7716(5)	2974(5)	1750(4)
O(16)	7570(4)	1728(4)	88(3)
O(17)	1227(4)	1368(4)	877(4)
O(18)	1768(4)	3883(3)	297(3)
C(13)	2201(5)	1513(5)	1345(4)
C(14)	2497(5)	2894(5)	1049(4)
O(21)	1640(3)	1176(3)	5863(3)
O(22)	2417(4)	2791(4)	6615(3)
O(23)	4613(3)	3209(3)	4824(3)
O(24)	2101(4)	3678(3)	4099(3)
C(21)	904(5)	1386(5)	6764(5)
C(22)	1416(6)	2323(5)	7237(5)
O(25)	-83(5)	905(5)	7234(4)
O(26)	895(5)	2520(5)	8150(4)
O(27)	4960(5)	5167(4)	3527(4)
O(28)	2255(6)	5638(4)	2653(4)
C(23)	4232(6)	4347(5)	3962(5)
C(24)	2732(6)	4612(5)	3506(5)
OW(1)	-314(8)	4018(7)	2828(9)
OW(2)	2227(6)	-903(5)	4949(4)
OW(3)	5498(4)	-1758(4)	1124(4)
OW(4)	2430(13)	6560(15)	4962(11)
OW(5)	4788(12)	5419(11)	791(11)
OW(6)	2240(12)	-2038(14)	5048(12)

Les atomes K(1), K(41), K(42), K(5) et les molécules d'eau OW(4), OW(5) et OW(6) ont une occupation fractionnaire de ½.

Description de l'anion

Les distances et les angles entre atomes de l'anion sont présentées en Figure 2. Les atomes

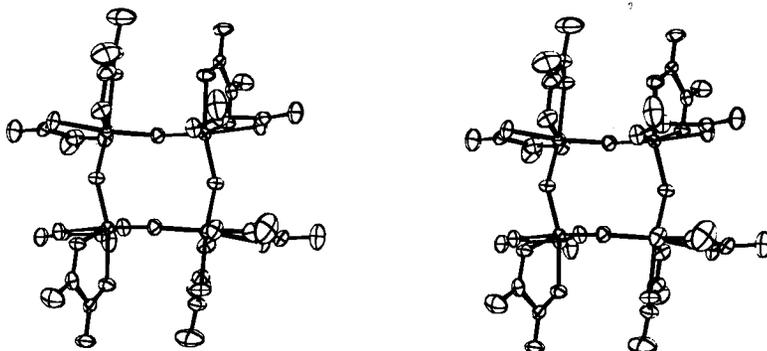


Fig. 1. Vues stéréoscopiques de l'anion $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_4^{8-}$. Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 50%.

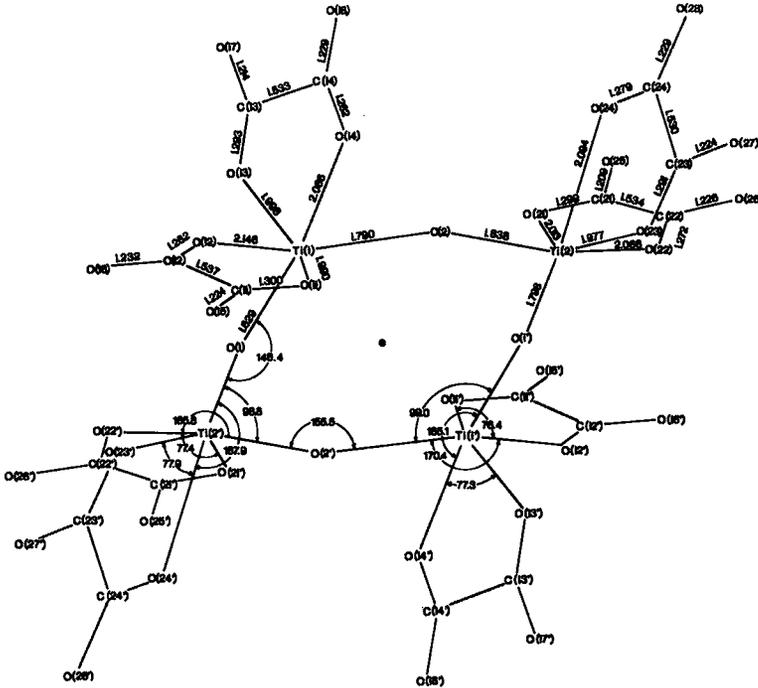


FIG. 2. Distances et angles de l'anion $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_4^{8-}$.

de titane sont au centre d'octaèdres déformés dont les sommets sont occupés par les oxygènes. Chaque octaèdre est relié à deux autres par le partage de deux oxygènes pour former un système cyclique à 4 octaèdres. La Figure 3 permet de visualiser cette association d'octaèdres.

L'arrangement cyclique des octaèdres est en tout point comparable à ce qui a été observé pour le pentafluorure de molybdène MoF_5 (Edwards *et al.* 1962) et pour les fluorures de niobium et de tantale NbF_5 et TaF_5 (Edwards 1964). Les unités structurales de ces composés sont en effet des tétramères cycliques de com-

position M_4F_{20} , $M = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}$.

Un des objectifs de ce travail était d'obtenir des informations structurales sur le sel de baryum de l'ion oxalato titanate (IV) en vue d'identifier les produits intermédiaires de la décomposition thermique qui se termine au titanate de baryum BaTiO_3 . Il est donc intéressant de représenter côte à côte sur la Figure 4 l'anion $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_4^{8-}$, une maille du titanate de baryum et une molécule du fluorure M_4F_{20} .

La différence principale tirée de cette comparaison réside dans le fait que les atomes M et F qui constituent le cycle M_4F_{20} sont dans un même plan alors que les huit atomes qui occu-

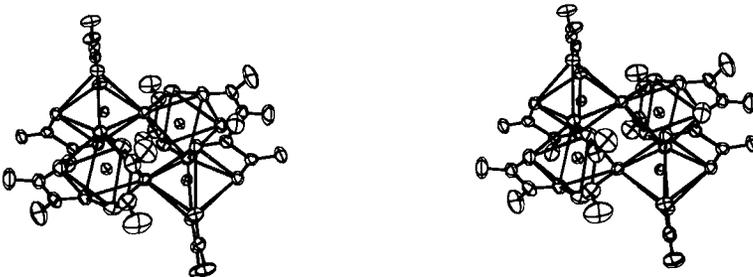


FIG. 3. Vues stéréoscopiques de l'anion représenté sous forme d'une association d'octaèdres.

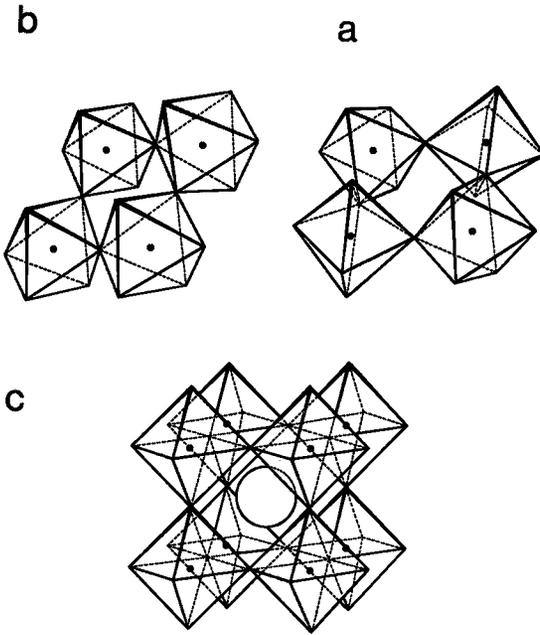


FIG. 4. Comparaison de l'anion [TiO(C₂O₄)₂]⁴⁻ (a), au fluorure M₂F₂₀ (b) et à une maille de perovskite (c).

pent des positions analogues dans l'anion oxalato titanate (IV) ne sont pas coplanaires. Le plan 1 constitué des atomes Ti(1), Ti(2), Ti(1') et Ti(2') fait un angle de 16° avec le plan 2 des atomes d'oxygène O(1), O(2), O(1') et O(2'). Les équations de ces plans ont été déposées en archives. Dans le plan 1, les Ti forment un quadrilatère presque carré: Ti(1) - Ti(2) = 3.545; Ti(1) - Ti(2') = 3.473 Å; Ti(1) - Ti(2) - Ti(1') = 93°; Ti(2') - Ti(1) - Ti(2) = 87°. Par contre dans le plan 2, les O forment un losange presque parfait O(1) - O(2) = 2.753; O(1) - O(2') = 2.762; O(1) - O(2) - O(1') = 102.8° et O(2') - O(1) - O(2) = 77.3°. Les angles de torsion dans le cycle anionique sont présentés dans le Tableau 5.

TABLEAU 5. ANGLES DE TORSION DE L'ANION

Liaison	Angle de torsion
Ti(1) - O(2)	113.8
O(2) - Ti(2)	-87.8
Ti(2) - O(1')	-37.0
O(1') - Ti(1')	62.1

Les distances Ti-O (oxalate) en position *trans* par rapport aux oxygènes pontants sont nettement plus longues [2.086(5), 2.145(5), 2.066(6), 2.094(6)Å] que les autres distances Ti-O (oxalate) [1.998(5), 1.990(5), 1.977(6), 2.013(6)Å]. Les déformations des octaèdres se manifestent par des angles O-Ti-O qui s'écartent de 90° par au plus 23°.

Groupements oxalates

Les moyennes des distances et des angles analogues dans les quatre groupements oxalates sont rassemblées dans la Figure 5. L'effet *trans* décrit par van de Velde *et al.* (1974) pour (NH₄)₂[TiO(C₂O₄)₂]·H₂O est aussi remarquablement présent dans le sel de potassium. Cet effet qui se manifeste par une alternance liaison courte, liaison longue, liaison courte est parfaitement illustré en suivant la séquence des liaisons Ti - O(11), O(11) - C(11), C(11) = O(15). Pour la séquence Ti - O(12), O(12) - C(12), C(12) = O(16), l'ordre est inversé. En ce qui concerne les angles des groupements oxalates, la seule dissymétrie notable se manifeste pour les angles C(11) - O(11) ... Ti = 119.2° et C(12) - O(12) ... Ti = 116.2°. Les atomes des groupements oxalates ne sont pas vraiment coplanaires puisque certains atomes s'écartent des plans moyens par 10 fois l'écart-type. En général, les atomes de titane sont en dehors de ces plans moyens. Comme on pouvait s'y attendre, les plans moyens des groupements oxalates coordonnés au même atome de titane sont presque perpendiculaires entre eux, les angles dièdres entre ces plans sont de 100.0 et 97.1°. Les orientations des groupements oxalates attachés à deux atomes de titane différents sont presque parallèles entre eux, les angles dièdres entre ces groupements étant alors de 7.4 et 27°.

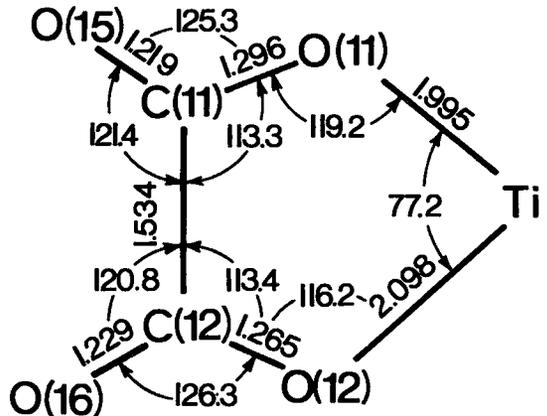


FIG. 5. Distances et angles des groupements oxalates. Moyennes des quatre groupements.

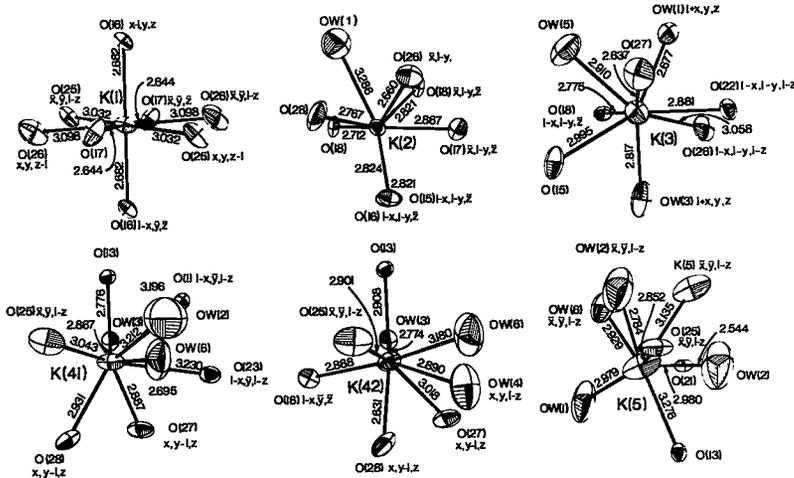


FIG. 6. Coordination des ions potassium.

Les ions potassium

Les six positions occupées par les ions potassium sont entourées d'atomes d'oxygène. Les ions K(1)*, K(2) et K(3) ont huit voisins, alors que K(4)* en a neuf et K(42)* et K(5) ont tous deux une coordination de 7. Les ions ou molécules marqués d'un astérisque sont sur une position dont le facteur d'occupation n'est que 1/2. La Figure 6 présente les distances entre les ions K⁺ et les atomes d'oxygène qui les entourent. La distance moyenne potassium-oxygène pour les ions octacoordinés est de 2.85 Å, pour l'ion K(41)* nonacoordiné elle est de 2.98 Å et pour K(42)* et K(5)* qui sont heptacoordinés, les distances moyennes sont 2.87 et 2.90 Å, ce qui est relativement élevé. Toutes les distances K-O sont raisonnables mais il faut remarquer que K(41)* et K(42)* ne sont qu'à 0.627 Å l'un de l'autre. De la même manière K(5)* en (x,y,z) et son homologue en (x̄,ȳ, 1-z) sont séparés par 3.135 Å seulement. L'ion K(1)*, situé à l'origine de la maille, a la coordination peu courante d'une bipyramide à base hexagonale, alors que les ions K(2), K(3) et K(5)* se trouvent chacun au centre d'un antiprisme à base carrée très déformée.

Les molécules d'eau

En établissant les coordinations des ions K⁺, nous avons couplé K(41)* avec OW(6)* et K(42)* avec OW(4)* car il est exclu que K(41)* et K(42)* puissent coexister dans la même unité asymétrique. Pour la même raison OW(4)* et OW(6)*, n'étant séparés que de 1.56 Å, ne peuvent se retrouver dans la même unité asymétrique. Le Tableau 6 liste les dis-

tances entre atomes d'oxygène et molécules d'eau qui pourraient correspondre à des ponts hydrogène.

Les distances OW...O ne sont pas particulièrement courtes. Elles varient entre 2.76 et 3.18 Å et correspondent donc à des liaisons hydrogène relativement faibles. La coordination autour de chacune des molécules d'eau respecte globalement un arrangement tétraédrique.

Cohésion moléculaire

La disposition relative des unités structurales à l'intérieur de la maille et représentée par la paire stéréoscopique de la Figure 7. Les anions tétramères, placés sur les centres de symétrie à 1/2, 0, 1/2, ont un diamètre d'environ 15 Å. Ce sont les anions qui, en raison de leurs grandes dimensions, jouent un rôle prépondérant dans l'organisation des unités structurales. Les ions

TABLEAU 6. COORDINATION DES MOLECULES D'EAU

OW(1)		OW(4)*			
O(24)	1 ⁺	2.758(9)Å	O(23)	2,+a+b+a	2.973(14)Å
O(15)	1,-b	3.019(9)	O(27)	2,+a+b+a	3.027(14)
OW(4)*	1,-b	3.138(15)	OW(2)	2,+b+a	3.138(15)
			OW(2)	1,+b	2.766(18)
OW(2)		OW(5)*			
O(2)	1	2.896(7)	O(14)	1	3.120(13)
O(21)	1	2.812(7)	O(27)	1	3.142(13)
O(11)	2,+a+a	2.892(6)	O(28)	1	3.175(13)
OW(4)*	1,-b	2.766(18)			
OW(6)*	1	1.217(17)			
OW(3)		OW(6)*			
O(12)	1	3.171(6)	OW(2)*	1	1.217(17)
O(12)	2,+a	2.855(5)	O(11)	2,+a+a	3.132(14)
O(22)	2,+a+a	3.166(5)	O(23)	2,+a+a	3.009(14)

* Molécules d'eau placées sur des positions dont l'occupation n'est que 1/2.
 +, Premier symbole: symétrie 1,+x,y,-z; 2,-x,-y,-z; deuxième symbole: translations de la maille.

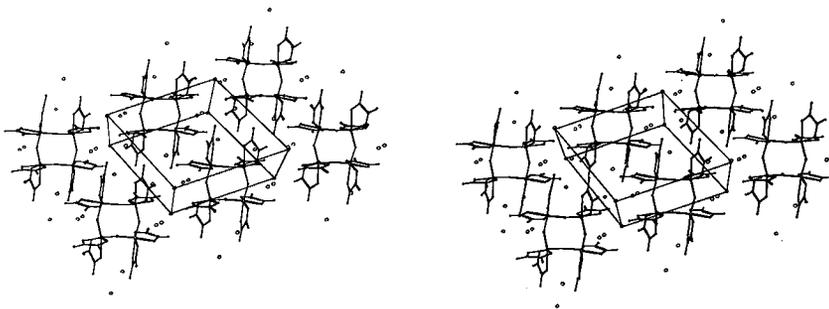


FIG. 7. Organisation des unités structurales dans le cristal.

potassium et les molécules d'eau iront se placer dans les interstices entre les anions. Le fait que dans cette structure un certain nombre de sites des ions K^+ et des molécules d'eau n'ont qu'une occupation de $\frac{1}{2}$ est compatible avec une grande liberté de mouvement. Cette conclusion est corroborée par l'observation de Papazian *et al.* (1971) qui ont remarqué que toute l'eau de cristallisation pouvait être éliminée par simple pompage.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement Drs. F. Rochon et J. Hubert pour avoir fait la collection des intensités diffractées sur le diffractomètre de l'Université du Québec à Montréal, ainsi que S. Pérez pour sa contribution à la détermination de la structure. Nous remercions également le Conseil National de Recherches du Canada pour l'aide financière apportée à ce travail (CNR A-5968).

RÉFÉRENCES

- ÅSBRINK, S. & WERNER, P. E. (1966): The secondary extinction correction applied to a crystal of arbitrary shape. *Acta Cryst.* 20, 407-410.
- BRISSE, F. & HADDAD, M. (1977): Alkaline salts of oxalato titanate (IV) complexes. Part 1. Syntheses and characterizations. *Inorg. Chim. Acta* 24, 173-177.
- BROADBENT, D., DOLLIMORE, D. & DOLLIMORE, J. (1969): Thermogravimetry and differential thermal analysis studies on potassium titanyl oxalate and potassium aluminium oxalate and related oxalates. *The Analyst* 94, 543-553.
- CROMER, D. T. (1965): Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Cryst.* 18, 17-23.
- & WABER, J. T. (1965): Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Cryst.* 18, 104-109.
- EDWARDS, A. J. (1964): The structures of niobium and tantalum pentafluorides. *J. Chem. Soc.*, 3714-3718.
- , PEACOCK, R. D. & SMALL, R. W. H. (1962): The preparation and structure of molybdenum pentafluoride. *J. Chem. Soc.*, 4486-4491.
- HANIC, F. (1966): The crystal structure of pyridoxine hydrochloride. A comparison of the symbolic addition procedure and the heavy atom method. *Acta Cryst.* 21, 332-340.
- PAPAZIAN, H. A., PIZZOLATO, P. J. & PATRICK, J. A. (1971): Thermal decomposition of oxalates of ammonium and potassium. *J. Amer. Ceram. Soc.* 54, 250-254.
- PÉCHARD, E. (1893): Sur les combinaisons de l'acide oxalique avec les acides titanique et stannique. *C.R. Acad. Sci. Paris* 116, 1513-1516.
- VAN DE VELDE, G. M. H., HARKEMA, S. & GELLINGS, P. J. (1974): The crystal and molecular structure of ammonium titanyl oxalate. *Inorg. Chim. Acta* 11, 243-252.

Reçu novembre, 1977; manuscrit révisé accepté avril, 1978.