

les. Il en est de même pour $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à $T > 230\text{K}$, mais dans ce cas la strate équatoriale comporte elle aussi, de très faibles réflexions de surstructure.

La présence de ces réflexions supplémentaires suggère l'existence de corrélations périodiques tridimensionnelles entre les octaèdres d'oxygène et/ou de fluor, pouvant induire des déplacements atomiques parallèlement à c . Le cas du fluosilicate de fer est particulièrement intéressant. La portée de corrélation varie continuellement et rapidement avec la température: très grande vers 250K, elle est déjà faible à la température ambiante ce qui se traduit par l'élargissement important des réflexions supplémentaires. Cette évolution avec la température incline à penser que le désordre structural a un caractère dynamique: les octaèdres d'anions oscilleraient, leurs orientations restant corrélées à plus ou moins grande distance. Par ailleurs, l'analyse des intensités des réflexions supplémentaires devrait permettre de caractériser la modulation des positions atomiques le long de c .

Transformation de phase

Les trois composés ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$) subissent respectivement vers 240K, 230K et 300 K une transformation de phase avec abaissement de symétrie: la maille devient monoclinique ($P2_1/c$; $Z=2$) et se déduit de la maille hexagonale par l'opération matricielle:

$$\begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Cette transformation de phase avait déjà été observée dans le cas de $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tsujikawa & Couture, 1955; Kodera, Torii, Osaki & Watanabe, 1972). La distorsion du réseau s'accompagne généralement d'un triple maclage du cristal par rapport aux plans miroirs initiaux. L'axe ternaire initial devient l'axe [101] commun aux trois individus de macle. Sur le cliché de la Fig. 1(c), relatif au composé $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pour lequel on peut observer la coexistence des deux phases dans un domaine de température d'environ trente degrés, il apparaît, en particulier, un hexagone de réflexions de surstructure monoclinique se déduisant par une rotation de trente degrés de l'hexagone de taches de surstructure très affaiblies de la phase de haute température: les taches situées aux sommets opposés de l'hexagone sont relatives à un même individu de macle.

Dans le cas de $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pour $T < 300\text{K}$, Syoyama & Osaki (1972) ont pu obtenir un cristal non maclé et établir que les deux octaèdres de chaque type d'anion

présents dans la maille ont chacun leur orientation propre, les deux orientations alternant pour les couches successives perpendiculaires à l'axe binaire b . Dans le cas des fluosilicates de fer ou de manganèse [Fig. 1(c)] la présence de fines traînées de diffusion témoigne au contraire d'un certain désordre planaire. Le fait qu'elles soient uniquement issues des réflexions de surstructure ($k+l=2n+1$) indique que le désordre concerne l'orientation des octaèdres.

De chaque tache de surstructure, qui ne provient que d'un individu de macle, partent deux traînées de diffusion à 120° , soit à $\pm 60^\circ$ de b^* . Il n'existe pas de traînées de diffusion suivant b^* entre deux taches d'un même individu de macle. Par ailleurs, les réflexions de surstructure elles-mêmes sont peu déformées. Ceci peut s'interpréter en admettant un ordre tridimensionnel pour les octaèdres d'un type d'anions et un ordre seulement bidimensionnel pour les octaèdres de l'autre type d'anions, le désordre planaire se produisant alors dans des directions à $\pm 60^\circ$ de b , symétriques par rapport au plan miroir avec glissement.

Il y a lieu de rapprocher ces transformations de phases des observations faites en r.m.n. (Dereppe, Lobo & Van Meerssche, 1964; Skjaeveland & Svare, 1974). On constate, en effet, que les mouvements rapides de protons, dans les trois composés, cessent aux températures de transition cristallographique; les mouvements d'atomes de fluor persistant jusqu'à plus basse température, tout au moins pour les composés de fer et de magnésium. L'ordre tridimensionnel pourrait donc concerner l'orientation des octaèdres $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Dans le cas de $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la largeur de la raie de résonance, pour protons ou fluor, évolue graduellement ce qui est à mettre en parallèle avec une transformation de phase très progressive pour ce composé. Ces observations de r. m. n. militent également en faveur d'un désordre dynamique affectant les orientations d'octaèdres dans la phase de haute température.

Références

- DEREPPE, J. M., LOBO, W. & VAN MEERSSCHE, M. (1964). *J. Chim. Phys.* **61**, 1076–1081.
 HAMILTON, W. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 353–360.
 KODERA, E., TORII, A., OSAKI, K. & WATANABE, T. (1972). *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 863.
 SKJAEVELAND, S. M. & SVARE, I. (1974). *Phys. Scripta*, **10**, 273–276.
 SYOYAMA, S. & OSAKI, K. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2626–2627.
 TSUJIKAWA, I. & COUTURE, L. (1955). *J. Phys. Radium*, **16** 430–431.

Acta Cryst. (1975). **A31**, 858

Corrections to the relation between reduced and conventional unit cells for centred monoclinic lattices.

By H. GRIMMER, *Gabelrütteweg 71, 3323 Bärswil, Switzerland*

(Received 22 May 1975; accepted 23 May 1975)

The centred monoclinic lattices numbers 17 and 27 can be C or A lattices as well as I lattices.

Drs A. Santoro and A. Mighell have pointed out to us that the treatment of lattice number 17 by Grimmer (1975) is incomplete. \mathbf{a} , \mathbf{b} , and \mathbf{c} are the shortest three non-coplanar vectors of the primitive monoclinic lattice. C -

centring the primitive cell yields new lattice vectors $\mathbf{d}^\pm = \frac{1}{2}(\mathbf{a} \pm \mathbf{b})$, which are shorter than the longer of the two vectors \mathbf{a} and \mathbf{b} , and $\mathbf{l}^\pm = \mathbf{d}^\pm + \mathbf{c}$, which may be among the shortest three non-coplanar vectors of the C lattice. In the

Table 1. *The shortest three non-coplanar vectors giving rise to the lattices 17 and 27*

Lattice	Lengths of the shortest three non-coplanar vectors			Right-handed reduced basis			Number
	Shortest	Second	Third	\hat{a}	\hat{b}	\hat{c}	
C	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	$-\mathbf{b}$	$-\mathbf{d}^+$	$-\mathbf{l}^+$	27
	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	$-\mathbf{d}^+$	\mathbf{d}^-	\mathbf{l}^+	17
A	<i>b</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	\mathbf{b}	$-\mathbf{e}^-$	$-\mathbf{k}^-$	27
	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>k</i>	$-\mathbf{e}^-$	\mathbf{e}^+	\mathbf{k}^-	17
I	<i>b</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	$-\mathbf{b}$	$-\mathbf{f}^+$	\mathbf{g}^-	27
	<i>f</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	$-\mathbf{f}^+$	\mathbf{f}^-	$-\mathbf{g}^-$	17

Table 2. *The conditions under which the reduced matrices 17 and 27 describe a C, A, or I lattice*

Number	$\hat{a} \cdot \hat{a}$	$\hat{b} \cdot \hat{b}$	$\hat{c} \cdot \hat{c}$	C lattice	Conditions for A lattice	I lattice
	$\hat{b} \cdot \hat{c}$	$\hat{a} \cdot \hat{c}$	$\hat{a} \cdot \hat{b}$			
17	A	A	C	$3A - C \leq 2D$	$2D \leq 3A - C \leq 2E$	$2E \leq 3A - C$
27	$-D$	$-E$	$-A + D + E$	$3B - C \leq A - 2D$	$A - 2D \leq 3B - C \leq 2D$	$2D \leq 3B - C$
	A	B	C			
	D	$\frac{1}{2}A$	$\frac{1}{2}A$			

case of *A*-centring we obtain vectors $\mathbf{e}^\pm = \frac{1}{2}(\mathbf{c} \pm \mathbf{b})$, which are shorter than the longer of the two vectors \mathbf{b} and \mathbf{c} , and $\mathbf{k}^\pm = \mathbf{e}^\pm + \mathbf{a}$, which may be among the shortest three non-coplanar vectors. Taking into account that

$$d < l \equiv l^\pm = \frac{1}{2}(a^2 + b^2 + 4c^2 + 4\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})^{1/2}, \quad c < l \text{ if } a < b,$$

and

$$e < k \equiv k^\pm = \frac{1}{2}(4a^2 + b^2 + c^2 + 4\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})^{1/2},$$

we find that four rows should be added to Table 1. Furthermore $(a+c)^2$, which appears four times in that table, should be replaced by $(\mathbf{a} + \mathbf{c})^2$.

We also reproduce in Table 1 the rows corresponding to the *I* lattices 17 and 27 because the reduced basis was given

incorrectly in these two cases. We conclude that among the 13 cases of centred monoclinic lattice there are only four that consist of one type of lattice exclusively: 28 and 29 are *C* lattices, 30 is an *A* lattice, 43 an *I* lattice. Table 2, which lists the remaining cases has to be supplemented by numbers 17 and 27.

For the Mighell-Santoro-Donnay choice of the conventional cell both *C* and *I* centring come into play for numbers 10, 14, 17, 20, 25, 27, 37, 39, and 41. The rest of the paper and in particular Tables 3-5 remain unchanged.

Reference

GRIMMER, H. (1975). *Acta Cryst.* A31, 15-18.