

References

- BART, J. C. J. & MACGILLAVRY, C. H. (1968a). *Acta Cryst.* **B24**, 1569.
- BART, J. C. J. & MACGILLAVRY, C. H. (1968b). *Acta Cryst.* **B24**, 1587.
- BARTON, D. H. R. (1970). *Science*, **169**, 539.
- BRAUN, P. B., HORNSTRA, J. & LEENHOUTS, J. I. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 90.
- BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1967). *Bull. Soc. chim. Fr.* **12**, 4562.
- BUSHWELLER, C. H. (1967). *Diss. Abstr. B, U.S.A.* **28**, 94.
- CHIANG, J. F. & BAUER, S. H. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1898.
- EICHHORN, E. L. (1956). Thesis, p. 59. Amsterdam.
- EICHHORN, E. L. (1957). *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.* **B60**, 33.
- EICHHORN, E. L. & MACGILLAVRY, C. H. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 872.
- GEISE, H. J. & BUYS, H. R. (1970). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **11**, 1147.
- HONIG, B., HUDSON, B., SYKES, B. D. & KARPLUS, M. (1971). Private communication to Professor MacGillavry.
- HUBBARD, R. & WALD, G. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, p. 545. Edited by A. RICH & N. DAVIDSON. San Francisco: Freeman
- KOCH, B. & MACGILLAVRY, C. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A48.
- KOCH, B. (1972). To be published.
- LANGLET, J., PULLMAN, B. & BERTHOD, H. (1970). *J. Mol. Struct.* **6**, 139.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
- PAUL-ROY, S., SCHENK, H. & MACGILLAVRY, C. H. (1969). *Chem. Commun.* p. 1517
- PULLMAN, B., LANGLET, J. & BERTHOD, H. (1969). *J. Theor. Biol.* **23**, 492.
- SCHENK, H. (1969). *Automation of the Symbolic Addition Method. Application to Some Compounds from the Vitamin-A Chemistry*. Amsterdam: North Holland.
- SCHWIETER, U., ENGLERT, G., RIGASSI, N. & VETTER, W. (1969). *Pure Appl. Chem.* **20**, 365.
- SLY, W. G. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 511.
- STAM, C. H. & MACGILLAVRY, C. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 62.
- STERLING, C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 500, 1224.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1159

Structure du Pentafluorodibéryllate* TlBe_2F_5

PAR YVETTE LE FUR

C.N.R.S., Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Cedex 166, 38-Grenoble-Gare, France

(Reçu le 29 juillet 1971)

The structure of TlBe_2F_5 has been studied by neutron diffraction. This pentafluorodiberyllate is monoclinic, space group $P2_1/c$. The unit cell with $a = 8.06$; $b = 4.65$, $c = 12.63$ Å, $\beta = 90^\circ$ contains 4 TlBe_2F_5 molecules. It is a sheet structure with two $(\text{Be}_4\text{F}_{10})^{2-}$ sheets per unit cell lying parallel to (001) at $z = \frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$ and two thallium ions lying half way between successive pairs of sheets. As in RbBe_2F_5 , each sheet consists of linked six-membered rings of BeF_4 tetrahedra with hexagonal symmetry, and unshared vertices of the tetrahedra lie on both sides of each sheet. Successive pairs of sheets are related by symmetry centres, and thallium ions, lying on symmetry centres, are surrounded by six unshared fluorine ions, three of which belong to one sheet, and three belong to the next sheet.

Introduction

Bien que l'existence de pentafluorodibéryllates MBe_2F_5 avec $\text{M} = \text{NH}_4$, K, Rb et Cs ait été mise en évidence depuis 1957 [(Tamm & Novoselova, 1957; Breusov, 1958; Breusov & Simanov, 1959; Breusov, Vagurtova, Novoselova & Simanov, 1959; Toropov & Grebenshchikov, 1961)], seul le sel de rubidium a fait l'objet d'une étude cristallographique approfondie (Ilyukhin & Belov, 1962).

Il a pu être obtenu sous forme de monocristaux et l'observation d'un clivage très net parallèlement au plan (001) avait déjà conduit plusieurs auteurs à le

considérer comme analogue à la sanbornite BaSi_2O_5 (Douglass, 1958). Sa structure est effectivement caractérisée par l'alternance de couches d'ions Rb^+ et de feuillets Be_4F_{10} constitués par des cycles liés de six tétraèdres $(\text{BeF}_4)^{2-}$. Sa maille triclinique de groupe spatial $P1$ et contenant 2 unités moléculaires aurait pour constantes:

$$\begin{aligned} a &= 7,98 \text{ \AA}, & b &= 4,69 \text{ \AA}, & c &= 6,12 \text{ \AA} \\ \alpha &= 89^\circ 40', & \beta &= 91^\circ, & \gamma &= 90^\circ 27'. \end{aligned}$$

Ce qui révèle:

- l'existence d'une symétrie pseudo-hexagonale ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$; $a/b \neq \sqrt{3}$).
- et la présence, dans une maille, d'une seule couche de feuillet Be_4F_{10} , perpendiculaire à l'axe pseudo-hexagonal.

* Ce travail a été réalisé dans le cadre de la R.C.P. n° 219 'Structure et propriétés physiques de nouveaux composés fluorés'.

Sur la Fig. 1 est reproduite la projection sur le plan (001) de la structure de RbBe_2F_5 proposée par Ilyukhin & Belov (1962).

Les sommets libres des tétraèdres $(\text{BeF}_4)^{2-}$ sont situés alternativement de part et d'autre de chaque feuillet, et les ions Rb^+ sont sensiblement au centre d'octaèdres formés par trois fluorures d'un feuillet et trois autres du feuillet suivant.

D'après les données cristallographiques indiquées dans la littérature, le composé du potassium et de l'ammonium présenteraient le même type de structure.

Nous montrerons qu'il en est sensiblement de même pour le composé du thallium, dont l'existence n'avait pas encore été signalée jusqu'ici.

Préparation du composé

Le carbonate Tl_2CO_3 a été dissous dans une solution fluorhydrique contenant un gros excès de BeF_2 (rapport molaire $\text{BeF}_2/\text{TlF} = 2,5$).

Une évaporation à environ 55°C permet de retirer des monocristaux de TlBe_2F_5 .

Ils se présentent sous forme de petites plaquettes très fines, empilées les unes sur les autres, donc très difficiles à isoler.

Une étude par analyse thermique différentielle nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un point de transition à 270°C et de déterminer son point de fusion, soit 360°C .

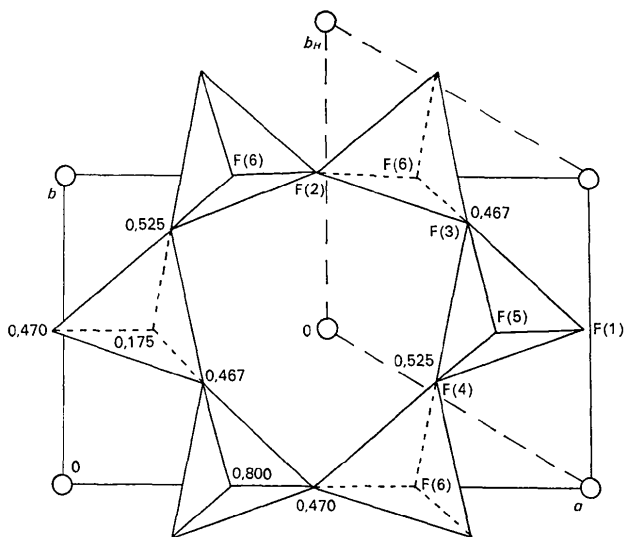


Fig. 1. Projection (001) de RbBe_2F_5 .

Etude cristallographique

Aux rayons X, son diagramme de poudre s'indexe parfaitement dans le système hexagonal, avec les constantes de maille:

$a = 4,657_{\pm 3} \text{ \AA}$ et $c = 12,638_{\pm 7} \text{ \AA}$, cette dernière étant

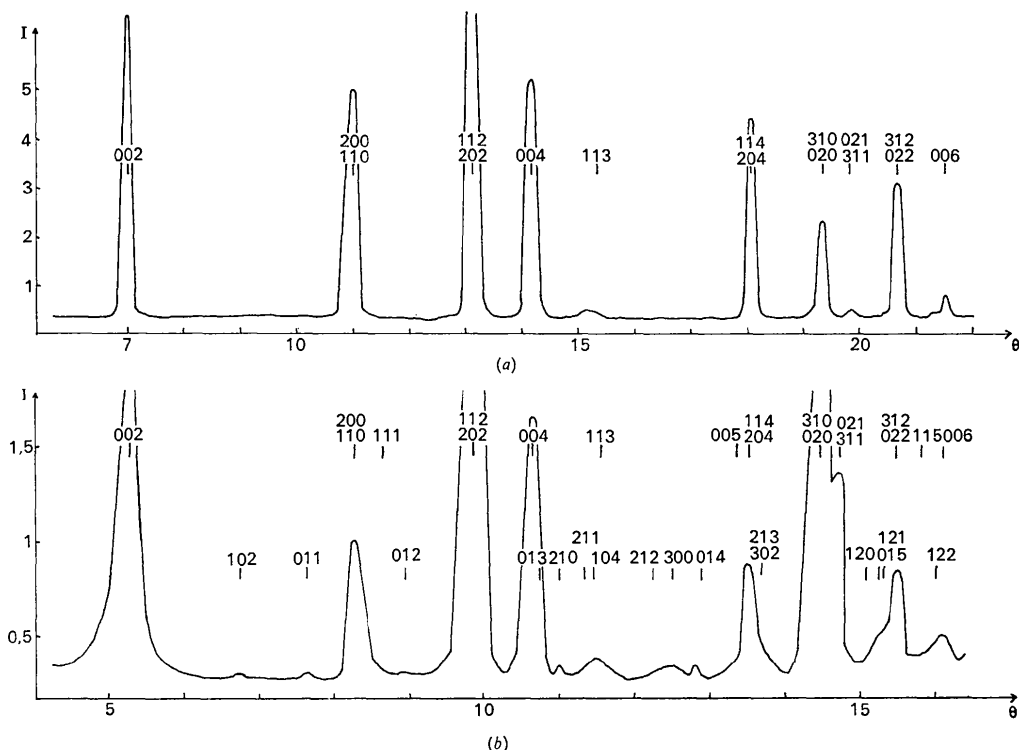


Fig. 2. Diagrammes de TlBe_2F_5 , (a) rayons X, (b) neutrons.

confirmée par l'oscillation d'un monocristal autour d'une direction perpendiculaire à la face d'une plaque.

Ce composé semble donc présenter le même type de structure que les sels de potassium, ammonium et rubidium, mais l'axe c , deux fois plus grand, laisse prévoir la présence de deux feuillettes Be_4F_{10} par maille.

Une première hypothèse consistait donc à considérer cette structure comme formée par la superposition, perpendiculairement à l'axe c , de deux mailles de RbBe_2F_5 .

Les ions Tl^+ sont placés aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$ et, par analogie avec la sanbornite, les fluors libres des tétraèdres qui se correspondent dans deux couches Be_4F_{10} successives sont dirigés dans la même direction. Ces tétraèdres sont seulement légèrement décalés l'un par rapport à l'autre, leurs sommets liés restant toutefois sur les axes a et b de la maille hexagonale.

Nous pouvions effectivement décrire une telle structure dans le groupe spatial $P\bar{3}c1$ avec, au départ, les paramètres de position suivants:

$$\begin{aligned} &2 \text{ Tl en } 2(b): 000; 00\frac{1}{2} \\ &6\text{F}(1) \text{ en } 6(f): \pm(x0\frac{1}{4}, 0x\frac{1}{4}, \bar{x}\bar{x}\frac{1}{4}) \text{ avec } x=0,440 \\ &4 \text{ F}(2) \text{ en } 4(d): \pm(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z, \frac{1}{3}\frac{2}{3}z + z) \text{ avec } z=0,09 \\ &4 \text{ Be en } 4(d): \text{ avec } z=0,230 \end{aligned}$$

Mais une telle structure n'a pu être affinée.

Par analogie avec les autres pentafluorodibéryllates, nous pouvions considérer la maille comme monoclinique et seulement pseudo-hexagonale, avec les constantes*:

$$a=8,06_{6\pm 3} \text{ \AA}, \quad b=4,65_{7\pm 3} \text{ \AA}, \quad c=12,63_{8\pm 7} \text{ \AA} \quad \beta=90^\circ, \\ (Z=4, \text{ vol. mol.} = 118,7 \text{ \AA}^3, \quad d_c=4,43 \text{ g.cm}^{-3}).$$

Ceci nous a été confirmé par une étude à basse température:† dès 5°C , apparaît un dédoublement des raies hkl en hkl et $hk\bar{l}$, indiquant un angle $\beta=90^\circ$. Une diminution progressive de la température entraîne une variation continue non seulement des constantes de maille, mais aussi de β .

A $5,5^\circ\text{K}$, nous avons pu mesurer:

$$a=8,17_{2\pm 8} \text{ \AA}, \quad b=4,55_{5\pm 6} \text{ \AA}, \quad c=12,39_{\pm 1} \text{ \AA}, \quad \beta=93,55^\circ \\ (\text{Vol. mol.} = 115,1 \text{ \AA}^3, \quad d_c=4,58 \text{ g.cm}^{-3}).$$

L'indexation du cliché de poudre ne montrant que l'existence des raies

$$\begin{aligned} &hkl \text{ pour } h+k=2n \\ &\text{et } h0l \text{ pour } l=2n, \end{aligned}$$

* Les constantes de maille ont été déterminées à partir de diagrammes de poudres effectués sur une chambre de Guinier ($2\pi R=360 \text{ mm}$) fonctionnant à la longueur d'onde du cobalt $K\alpha_1$ et après affinement par la méthode des moindres carrés sur calculatrice CAE 510

† Etude réalisée par Melle F. Sayetat au laboratoire de Rayons X de Grenoble.

seuls étaient possibles les deux groupes spatiaux Cc et $C2/c$; le fait que sur le diffractogramme n'apparaissent pratiquement que les raies hkl avec $l=2n$, permet de placer le thallium dans la position spéciale $4(a)$ du groupe $C2/c$, position inexistante dans le groupe Cc .

$$\text{Partis d'un indice de véracité } R = \frac{\sum |pF_{\text{obs}}^2 - pF_{\text{calc}}^2|}{\sum pF_{\text{calc}}^2}$$

= 18% pour les paramètres de position:

$$\begin{aligned} &4 \text{ Tl en } 4(a): \\ &000, 00\frac{1}{2}; \\ &4 \text{ F}(1) \text{ en } 4(c): \\ &0y\frac{1}{4}, 0\bar{y}\frac{3}{4} \text{ avec } y=0,440 \\ &8 \text{ F}(1') \text{ en } 8(f): \\ &xyz, \dots \text{ avec } x=0,225, y=0,780 \text{ et } z=0,250 \\ &8 \text{ F}(2) \text{ en } 8(f): \\ &xyz, \dots \text{ avec } x=0,167, y=0,500 \text{ et } z=0,090 \\ &8 \text{ Be en } 8(f): \\ &xyz, \dots \text{ avec } x=0,167, y=0,500 \text{ et } z=0,230, \end{aligned}$$

nous avons pu le faire descendre à 12% après 8 cycles d'affinement par moindres carrés réalisés sur la calculatrice CAE 510 du Laboratoire.

Notre modèle semblait donc confirmé.

Nous l'avons précisé grâce à une étude aux neutrons effectuée à la longueur d'onde $\lambda=1,163 \text{ \AA}$.*

L'apparition de raies hkl avec $h+k=2n+1$ (Fig. 2), nous a montré que TlBe_2F_5 cristallisait en fait dans le groupe primitif $P2/c$. Le fait que ces raies n'apparaissent pas aux rayons X est à attribuer:

- à la position spéciale du thallium (en $2(a)$ et $2(b)$ dans le groupe spatial $P2/c$), dont la contribution aux raies hkl est nulle pour $h+k=2n+1$.

- et aux faibles facteurs de diffusion du fluor et du béryllium par rapport à celui de thallium.

Par contre, leurs facteurs de Fermi sont du même ordre de grandeur que celui du thallium (soit respectivement $b_F=0,55$, $b_{\text{Be}}=0,774$ et $b_{\text{Tl}}=0,87$): ce qui a permis la mise en évidence de raies hkl avec $h+k=2n+1$ qui, toutefois, sont assez faibles.

La structure a été affinée dans ce nouveau groupe spatial à partir des paramètres de position obtenus précédemment. Avec un facteur de température moyen $B=1,8$, l'indice de véracité est descendu à 3,4% pour les paramètres de position donnés dans le Tableau 1.

* Etude réalisée au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Tableau 1. Paramètres de position atomique dans TlBe_2F_5

	x	y	z
Tl(1)	0,0	0,0	0,0
Tl(2)	0,500	0,500	0,0
F(1)	0,0	0,450 (8)	0,250
F(2)	0,500	0,922 (10)	0,250
F(3)	0,197 (4)	0,885 (7)	0,234 (7)
F(4)	0,690 (8)	0,325 (9)	0,224 (4)
F(5)	0,184 (14)	0,580 (12)	0,090 (3)
F(6)	0,683 (12)	0,991 (14)	0,089 (2)
Be(1)	0,176 (6)	0,472 (9)	0,213 (3)
Be(2)	0,660 (13)	0,968 (10)	0,199 (3)

A ces paramètres de position, correspondent, dans les tétraèdres $(BeF_4)^{2-}$ et les octaèdres $(TlF_6)^{5-}$, les distances interatomiques indiquées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Distances interatomiques dans $TlBe_2F_5$ (en Å)

		Tétraèdre $Be(2)-F_4$	
		F(1)-F(5)	2,58
		F(1)-F(3)	2,56
Be(2)-F(1)	1,50	F(1)-F(4)	2,58
Be(2)-F(5)	1,64	F(5)-F(3)	2,30
Be(2)-F(3)	1,92	F(3)-F(4)	2,78
Be(2)-F(4)	1,50	F(5)-F(4)	2,81
		Tétraèdre $Be(1)-F_4$	
		F(2)-F(6)	2,53
		F(2)-F(3)	2,45
Be(1)-F(2)	1,46	F(2)-F(4)	2,43
Be(1)-F(6)	1,40	F(6)-F(3)	2,48
Be(1)-F(3)	1,48	F(3)-F(4)	2,28
Be(1)-F(4)	1,69	F(4)-F(6)	2,30
		Octaèdres $Tl-F_6$	
Tl(1)-2F(6)	2,79		
Tl(1)-2F(5)	2,69		
Tl(1)-2F(5')	3,25		
Tl(2)-2F(5)	2,81		
Tl(2)-2F(6)	2,92		
Tl(2)-2F(6')	2,98		

Le Tableau 3 correspond au dépouillement du diagramme de neutrons dont les pF^2 observés sont comparés aux pF^2 calculés avec les paramètres de position obtenus.

Table 3. Diagramme de $TlBe_2F_5$ aux neutrons

$h k l$	d_{obs}	d_{calc}	pF^2_{obs}	pF^2_{calc}	$h k l$	d_{obs}	d_{calc}	pF^2_{obs}	pF^2_{calc}
1 0 0				0,3	0 1 4		2,615		0,8
0 0 2	6,31	6,32	76,5	76,1	1 1 4	2,488	2,487	112,0	23,5
1 0 2	4,03	4,97	51,5	0,3	1 1 4				8,5
1 0 2				0,9	2 0 4				0,2
0 1 0				1,3	2 0 4				79,9
0 1 1	4,37	0,6	3 0 2	2,474	0,1				
1 1 0	4,03	4,03	51,5	18,7	3 0 2	0,7			
2 0 0				25,9	2 1 3	2,470	5,7		
1 1 1				3,1	2 1 3	4,6			
1 1 1	3,40	3,84	830,0	2,8	0 2 0	293,5			
0 1 2				0,1	3 1 0	2,331	2,329	580,0	
1 1 2				3,5	0 2 1	155,7			
1 1 2	3,40	3,40	830,0	537,2	3 1 1	227,0			
2 0 2				288,6	3 1 1	45,3			
2 0 2				0,4	1 2 0	2,237			
0 0 4	3,16	3,16	151,0	166,1	0 1 5	2,222	0,1		
0 1 3	3,05	3,12	1,5	7,1	1 2 1	2,220	2,203	22,7	0,2
2 1 0				0,3	1 2 1	22,5			
2 1 1				1,4	2 1 4	0,4			
2 1 1	2,964	2,964	13,5	2,1	2 1 4	2,194	1,2		
1 0 4				2,0	0 2 2	130,1	0,6		
1 0 4				0,2	3 1 2	2,188	2,185	90,6	
1 1 3	2,905	2,913	2,0	4,7	3 1 2	41,1			
1 1 3				0,0	1 1 5	2,142	0,0		
2 1 2				1,7	1 1 5	0,3			
2 1 2	2,763	2,746	2,0	2,0	1 2 2	2,109	60,0	8,5	
3 0 0				0,1	1 2 2	0,2			
					0 0 6	2,103	2,106	49,2	

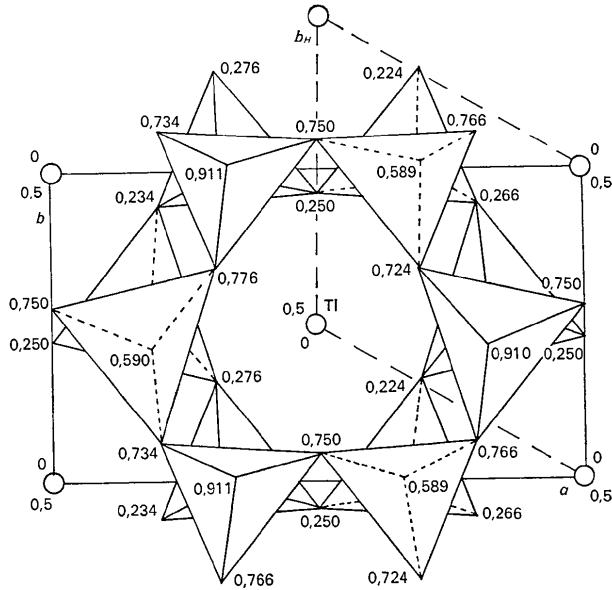


Fig. 3. Projection (001) de $TlBe_2F_5$.

Sur la Fig. 3 est reproduite la projection sur le plan (001) du modèle proposé pour la structure de $TlBe_2F_5$.

Comme dans $RbBe_2F_5$, mais contrairement à la sanbornite $BaSi_2O_5$, chaque feuillet Be_4F_{10} présente une symétrie hexagonale. Deux feuillets se déduisent l'un de l'autre par l'opération d'un centre de symétrie. Les ions Tl^+ , placés entre deux feuillets, sont eux-mêmes situés sur les centres de symétrie (en 000 et $00\frac{1}{2}$): ils se trouvent alors, comme dans $RbBe_2F_5$ au

centre d'octaèdres assez réguliers dont les sommets sont constitués par six fluors libres: 2F(5), 2F(6) et 2F(6'), appartenant deux à deux à deux couches successives.

Références

BREUSOV, O. N. (1958). *Proc. Acad. Sci. USSR*, **118**, 935.
BREUSOV, O. N., VAGURTOVA, N. M., NOVOSELOVA, A. V. & SIMANOV, YU. P. (1959). *Russ. J. Inorg. Chem.* **4**, 1008.

BREUSOV, O. N. & SIMANOV, YU. P. (1959). *Russ. J. Inorg. Chem.* **4**, 1190.

DOUGLASS, R. M. (1958). *Amer. Min.* **43**, 517.

ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1962). *Sov. Phys. Crystallogr.* **6**, 685.

TAMM, N. S. & NOVOSELOVA, A. U. (1957). *J. Inorg. Chem.* **2**, 1428.

TOROPOV, N. A. & GREBENSHCHIKOV, R. G. (1961). *Russ. J. Inorg. Chem.* **6**, 469.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1163

The Crystal Structures of Free Radical Salts and Complexes. II. (*N*-(*n*-Propyl)quinolinium)⁺(7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane)₂⁻

BY T. SUNDARESAN AND S. C. WALLWORK

Department of Chemistry, University of Nottingham, England

(Received 6 September 1971)

The 2:1 complex formed between tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and *N*-(*n*-propyl)-quinolinium (NPQ) crystallizes as brown triclinic crystals, space group *P* $\bar{1}$, with 2 molecules of the complex in the unit cell of dimensions $a = 7.53$, $b = 15.15$, $c = 14.30$ Å, $\alpha = 111.2$, $\beta = 88.9$, $\gamma = 99.1^\circ$. The structure was solved by Patterson methods and refined by block-diagonal least squares using 2114 independent reflexions measured on a linear diffractometer. The final residual, *R*, was 0.080. The TCNQ moieties are packed plane-to-plane to form a column along the *c* axis. The characteristic overlap and short interplanar spacings indicate charge-transfer interaction between four TCNQ moieties stacked as tetramers.

Introduction

Many molecular complexes of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) exhibit large specific conductances for organic crystals. The structural investigation of the complex (*N*-(*n*-propyl)-quinolinium)⁺(TCNQ)₂⁻ is described to assist further elucidation of the relationship between the electrical properties and the structures of TCNQ complexes, following the structure of the (morpholinium⁺)₂(TCNQ)₃⁻ complex reported in part I (Sundaresan & Wallwork, 1972).

Experimental

Crystal data

(C₁₂H₁₄N)(C₁₂H₄N₄)₂, M.W.580.6,
Triclinic,
 $a = 7.53 \pm 0.02$, $b = 15.15 \pm 0.02$, $c = 14.30 \pm 0.04$ Å,
 $\alpha = 111.2 \pm 0.1^\circ$, $\beta = 88.9 \pm 0.5^\circ$, $\gamma = 99.1 \pm 0.6^\circ$;
 $U = 1499.5$ Å³;
 $D_m = 1.292$ g.cm⁻³, $Z = 2$, $D_c = 1.284$ g.cm⁻³;
 $F(000) = 602$;
Mo *K*α ($\lambda = 0.7107$ Å), $\mu = 0.87$ cm⁻¹;
Space group *P* $\bar{1}$.

Crystals of the complex were deposited when boiling solutions of NPQ iodide and TCNQ in acetonitrile were mixed and allowed to cool very slowly. The space group and the cell constants were deduced initially

from oscillation and Weissenberg photographs using Cu *K*α radiation. The cell dimensions were subsequently refined on a Hilger and Watts linear diffractometer. Intensity data for 7 layers were collected with the crystal rotating about its *a* axis on the diffractometer using a scintillation counter and Mo *K*α radiation. A total of 1696 significant counts were recorded out of 3755 reflexions measured on the diffractometer. In view of the small size of the specimen, no absorption corrections were made. The intensities were corrected for Lorentz and polarization factors.

Structure determination

A three-dimensional Patterson map was computed using F_0^2 as coefficients. Vectors typical of TCNQ were recognized round the origin and round peaks at (1) $x = 0.086$, $y = 0.033$, $z = -0.244$; (2) $x = 0.141$, $y = 0.067$, $z = 0.489$ and (3) $x = 0.227$, $y = 0.122$, $z = 0.233$. These peaks could all be interpreted in terms of a trial structure in which TCNQ moieties were stacked along the *z* axis, spaced by roughly $c/4$, as shown in Fig. 2. The strong peak at (1) was taken to represent the combined vectors between the two crystallographically independent TCNQ moieties (*A* and *B*) and also the centrosymmetrically related pair of TCNQ moieties (*A'* and *A*), while the strong peak at (2) was taken to represent the vectors between the TCNQ moieties *B'* and *A*. The relatively weaker peak at (3) was taken to represent the