

The distances from the plane (3) through C(12), C(13), C(15) and C(16) to the atoms N(11) and C(14) are shown in Table 8. In either compound, the atom N(11) deviates upward from the plane (3), while the atom C(14) deviates downward from the plane by almost the same distance. Thus, the piperidine ring takes a normal chair form.

The intermolecular distances less than 3.6 Å are listed in Table 9, and some of these are shown in Fig. 3. All the intermolecular contacts except for the two  $N^+ - H \cdots O^-$  hydrogen bonds correspond to normal van der Waals distances.

The cell dimensions of the present two compounds are very similar, but the lattice constant  $b$  for the  $p$ -bromo compound (27.30 Å) is significantly greater than that for the  $p$ -chloro compound (26.37 Å). It can be shown that the contact between X(10) of molecule I(000) and C(14) of molecule II(001) is responsible for this difference.

The authors wish to thank Dr Noritake Yasuoka of Osaka University for the use of his computer program.

#### References

- CRUICKSHANK, D. W. J., JONES, D. W. & WALKER, G. (1964). *J. Chem. Soc.* p. 1303.
- HANSON, H. H., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- HIROKAWA, S., OHASHI, T. & NITTA, I. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 87.
- HUGHES, E. W. & MOORE, W. J. (1949). *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2618.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KALYANI, V. & VIJAYAN, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1281.
- KASHINO, S. (1967). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 248.
- KASHINO, S., KANEI, K. & HASEGAWA, S. (1972). To be published.
- MATHIESON, A. M. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 399.
- MILLS, H. H. & SPEAKMAN, J. C. (1963). *J. Chem. Soc.* p. 4355.
- NAHRINGBAUER, I. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 956.
- OKAYA, Y. & ASHIDA, T. (1967). *HBL5* 4, *The Universal Crystallographic Computing System* (I), p. 65. Japanese Crystallographic Association.
- PIMENTEL, G. C. & MCCLELLAN, A. L. (1960). *The Hydrogen Bond*, p. 286. San Francisco and London: Freeman.
- RÉRAT, C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 72.
- SAKURAI, T. (1967). *RSDA* 4, *The Universal Crystallographic Computing System* (I), p. 78. Japanese Crystallographic Association.
- SAKURAI, T. (1968). *RSSF* 5, *The UNICS News* (I), p. 27. Japanese Crystallographic Association.
- SHRIVASTAVA, H. N. & SPEAKMAN, J. C. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 1151.
- SIM, G. A., ROBERTSON, J. M. & GOODWIN, T. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 157.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 1383

## Structure des Orthofluoroberyllates de Lithium $M\text{LiBeF}_4$

PAR J. LE ROY ET S. ALÉONARD

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S., Cédex 166, Laboratoire de Diffraction Neutronique, C.E.N.-G., 38-Grenoble-Gare, France

(Reçu le 5 novembre 1970)

The structures of the three orthofluoroberyllates,  $\text{KLiBeF}_4$  (hexagonal system, space group  $P6_3$ ,  $Z=2$ ),  $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$  (orthorhombic system, space group  $Pc2_1n$ ,  $Z=4$ ) and  $\text{CsLiBeF}_4$  (monoclinic system, space group  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ) have been studied by neutron diffraction. For the three compounds, parameters for the different ions and interatomic distances are tabulated. This work shows how the introduction of the ions  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Cs}^+$  modifies the tridymite structure of  $\text{KLiBeF}_4$ .

#### Introduction

Dans une précédente note (Le Roy & Aléonard, 1970), nous avons signalé l'existence de la série d'orthofluoroberyllates  $M\text{LiBeF}_4$  avec  $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4$  et  $\text{Cs}$ . Nous avons donné leurs constantes de mailles et leur groupe spatial:

- Les orthofluoroberyllates de K, Rb et Tl cristallisent dans le système hexagonal (groupe spatial  $P6_3$ ,  $Z=2$ ) avec  $a$  variant de 5,07 à 5,22 Å et  $c$  de 8,56 à 8,76 Å.
- Le composé de l'ammonium a une maille ortho-

rhombique pseudo-hexagonale (groupe spatial  $Pc2_1n$ ,  $Z=4$ ), dont les constantes sont reliées aux précédentes par:

$$\begin{aligned} a_{\text{orth}} &\neq a_{\text{hex}} \cdot \sqrt{3} \\ b_{\text{orth}} &\neq b_{\text{hex}} \\ c_{\text{orth}} &= c_{\text{hex}} \end{aligned}$$

- Le sel de césium a une maille monoclinique (groupe spatial  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ), analogue à la précédente, mais avec un angle  $\gamma$  légèrement inférieur à  $90^\circ$ .

**Etude structurale**

*Structure de  $\text{KLiBeF}_4$  (étude par diffraction X)*

L'affinement de la structure de ce composé, à partir d'un diagramme de poudre réalisé sur diffractomètre Philips-Norelco avec la radiation du cuivre, a confirmé le groupe spatial  $P6_3$  déjà proposé par Hahn, Lohre & Chung, (1969), et a permis de définir les paramètres de position des différents ions (ils sont rappelés dans le Tableau 1). Les distances interatomiques et les angles de liaison obtenus, bien que peu précis (30 observations), sont suffisamment bons pour que soit confirmé le modèle de structure proposé, dont la projection sur le plan (001) est reproduite sur la Fig. 1. Elle est essentiellement caractérisée par un enchaînement de tétraèdres  $\text{BeF}_4$  et  $\text{LiF}_4$  tel que:

- Tous les atomes de F se trouvent dans des couches perpendiculaires à l'axe  $c$ , aux cotes approximatives  $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{4}$ .

- Dans les couches aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ , chaque atome de F est partagé par un tétraèdre  $\text{BeF}_4$  pointant vers le bas et un tétraèdre  $\text{LiF}_4$  pointant vers le haut: si bien qu'on a, en fait, des couches de tétraèdres, ceux-ci formant, dans chaque couche, autour de chaque axe  $6_3$  situé aux noeuds du réseau, des cycles de 6 tétraèdres pointant alternativement en bas et en haut.

- Les deux couches aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  sont reliées entre elles par les ions F(1) aux cotes 0 et  $\frac{1}{2}$ .

- Les atomes de K, sur les axes ternaires  $\langle 00z \rangle$  sont au centre des cavités formées par 2 cycles situés autour de cet axe dans 2 couches adjacentes, à des distances des ions F(1) et F(2), voisines de 2,9 Å.

Une telle structure correspond à celle de la forme haute température de la tridymite (Gibbs, 1926), dans les cavités de laquelle sont logés les ions  $\text{K}^+$ .

Tableau 1. Paramètres de position des différents ions de  $\text{KLiBeF}_4$

	$x$	$\sigma x$	$y$	$\sigma y$	$z$	$\sigma z$
K	0		0		0,016	0,020
Be	$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		0,187	0,013
Li*	$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		0,81	
F(1)	$\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		-0,005	0,019
F(2)	0,337	0,003	0,949	0,003	0,256	0,019

\* Le lithium a été placé au centre de gravité des tétraèdres  $(\text{LiF}_4)^{3-}$ .

*Structure de  $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$  (étude par diffraction X)*

L'examen d'un monocristal à la chambre de Weissenberg nous laissait le choix entre les 2 groupes spatiaux  $Pc2_1n$  et  $Pcmn$ . Le résultat positif d'un test piézoélectrique nous a permis de retenir le seul groupe spatial  $Pc2_1n$ , groupe également attribué réemment par Dolase (1969) au sulfate  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ .

Tous les ions ne peuvent être qu'en position générale:

$$4(a): x, y, z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$$

$$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$$

et l'affinement de la structure de l'orthofluorobéryllate, à partir d'un diagramme de poudre, a confirmé l'isotypie de ces 2 composés.

Dans le Tableau 2, sont indiqués les paramètres de position et les coefficients de température des différents ions obtenus pour un indice de véricité

$$R = \frac{\sum |pF_{\text{obs}}^2 - pF_{\text{cal}}^2|}{\sum pF_{\text{obs}}^2} = 8,2\% .$$

Tableau 3. Comparaison des  $pF^2$  observés et calculés dans  $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$

$hkl$	$pF_{\text{obs}}^2$	$pF_{\text{cal}}^2$	$hkl$	$pF_{\text{obs}}^2$	$pF_{\text{cal}}^2$
101	47,5	73,3	401	0	10,1
110	37	22,4	122	588	5,0
200		13,1	004		541,1
002	130	116,2	104	20,4	14,1
111	110	51,1	303	0	1,6
201		48,2	411	193,8	37,6
102	0	0,4	222		89,7
012	0	1,4	402	42,7	
211	576	248,1	014	13,7	23,7
112		193,7	114		11,5
202	301	140,1	204	13,1	9,2
301		4,5	313		9,2
103	44	20,6	321	13,1	2,9
212	12,7	5,9	123	8,4	15,5
020	576	368,4	412	0	1,2
310		219,2	214	0	2,7
311	0	17,4	322	0	4,9
302	0	2,2	223		4,9
113	114,6	3,0	403	112,1	16,4
203		5,8	501		81,2
121	220	97,1	304	7,6	10,6
220		91,7	130		33,5
400	1664	30,3	420	161,8	52,6
022		372,0	510		72,5
312	213	1171,2	105	20,6	15,4
213		49,0			
221	0	17,7			

Tableau 2. Paramètres de position et coefficients de température des différents ions de  $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$

	$x$	$\sigma x$	$y$	$\sigma y$	$z$	$\sigma z$	$B(\text{Å}^2)$
$\text{NH}_4$	0,231	0,003	0,537	0,010	0,498	0,006	0,5
Li*	0,410		0,993		0,317		1,5
Be	0,082	0,007	0		0,225	0,003	1,5
F(1)	0,088	0,004	0,027	0,010	0,020	0,002	1,3
F(2)	0,456	0,006	0,670	0,011	0,249	0,005	2,1
F(3)	0,054	0,005	0,691	0,012	0,257	0,004	2,1
F(4)	0,218	0,003	0,096	0,013	0,259	0,004	2,1

\* Là encore, le lithium a été placé au centre de gravité de son tétraèdre.

Tableau 3 (suite)

<i>hkl</i>	$pF_{obs}^2$	$pF_{cal}^2$	<i>hkl</i>	$pF_{obs}^2$	$pF_{cal}^2$	
413	486	1,6	603	59,6	11,1	
131		21,8	216		18,1	
421		32,3	415		35,4	
511		52,1	523		0	
024		264,5	432		0	
502		0,2	040		6,8	
314		140,4	620		73,7	
124		0	325		95,8	
323		0	234		2,9	
032		0,2	306		3,4	
115	117,6	75,0	613	0	15,7	
205		52,3	621		4,6	
231		73,0	141		0	
132		101,1	701		0	
422		61,3	026		101,4	
512		92,8	316		283,8	
224		97,2	240		74,6	
404		37,4	530		49,7	
215		67,7	80,7		042	105,9
503		10,6	13,0		710	50
232	7,2	0,9	126	1117	4,7	
330	412,7	306,4	505		43,9	
600		103,8	622		28,6	
305		0,0	433		1,1	
414		0	241		2,1	
331		0	531		18,2	
601		0	142		0,3	
133		7,1	711		21,1	
423		38,3	334		241,0	
513		60,8	702		0,0	
521		98,4	604	75,6		
324	0	7,8	524	0		
315	0	6,2	107	0		
006	0	14,6	135	24,3		
611	2	226	27,9			
332	85,1	425	72,1	12,6		
125	51,7	515		10,8		
106	0	406		13,2		
602	0,2	242		77,4		
233	27,3	532		272	120,6	
522	0,4	712			59,2	
016	11,2	10,7			614	9,0
504	0	2,8			117	0,0
225	37	207			0	
116	17,6	341			0	
206	46,9	17,3	623		9,0	
405	1,5	235	30,6			
612	0,6	416	9,4			
431	0	12,5	143		3,7	
034	0	10,6	703	0		
134	23,8	326	31,2			
424	43,7	434	2,5			
514	117,1	74,9	217	4,7		
333	3,5					

ment aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ , reliées entre elles par les sommets F(1), situés aux cotes approximatives 0 et  $\frac{1}{2}$ . Mais ici, dans chaque couche, les cycles de 6 tétraèdres sont tels que 3 tétraèdres adjacents pointent vers le haut, les 3 autres pointant vers le bas. De plus, les tétraèdres BeF<sub>4</sub> et LiF<sub>4</sub> situés sur 2 couches successives et liés par un même fluor F(1) sont approximativement superposés en projection (001). Si bien que, comme l'indique Dollase (1969), vues le long de l'axe *c*, les couches successives de cycles de tétraèdres sont presque exactement 'éclipsées'.

Les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se trouvent encore au centre de grosses cavités du réseau de tétraèdres, avec un environnement qui semble être de 9 fluors, à des distances variant de 2,7 à 3,3 Å.

Tableau 4. Distances interatomiques et angles de liaison dans NH<sub>4</sub>LiBeF<sub>4</sub>

Distances interatomiques (Å)		Angles de liaison (°)	
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(1)( $\frac{1}{2}$ )	3,1	F(1)-Li-F(2)	118
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(1')( $\frac{1}{2}$ )	3,2	F(1)-Li-F(3)	108
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(1'')( $\frac{1}{2}$ )	3,0	F(1)-Li-F(4)	110
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(2)( $\frac{3}{4}$ )	2,8	F(2)-Li-F(3)	109
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(2')( $\frac{1}{4}$ )	3,0	F(2)-Li-F(4)	123
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(3)( $\frac{3}{4}$ )	3,1	F(3)-Li-F(4)	122
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(3')( $\frac{1}{4}$ )	2,7		
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(4)( $\frac{3}{4}$ )	3,3		
NH <sub>4</sub> ( $\frac{1}{2}$ )-F(4')( $\frac{1}{4}$ )	3,1		
Li-F	1,8	F(1)-Be-F(2)	98
F(1)-F(2)	3,0	F(1)-Be-F(3)	104
F(1)-F(3)	2,9	F(1)-Be-F(4)	99
F(1)-F(4)	2,9	F(2)-Be-F(3)	117
F(2)-F(3)	2,9	F(2)-Be-F(4)	116
F(2)-F(4)	3,1	F(3)-Be-F(4)	117
F(3)-F(4)	3,1		
Be-F(1)	1,8		
Be-F(2)	1,5		
Be-F(3)	1,7		
Be-F(4)	1,4		
F(1)-F(2)	2,4		
F(1)-F(3)	2,7		
F(1)-F(4)	2,4		
F(2)-F(3)	2,7		
F(2)-F(4)	2,4		
F(3)-F(4)	2,6		

Dans le Tableau 3 sont comparés les  $pF_{obs}^2$  et les  $pF_{cal}^2$  avec les paramètres trouvés (159 observations).

Les principales distances interatomiques et quelques angles de liaison sont indiqués dans le Tableau 4.

Toutes ces données sont encore suffisamment bonnes pour que soit confirmé le modèle de structure proposé pour NH<sub>4</sub>LiBeF<sub>4</sub>, dont la projection sur le plan (001) est représentée sur la Fig. 2.

Comme précédemment, les bases des tétraèdres BeF<sub>4</sub> et LiF<sub>4</sub> forment des couches situées approximative-

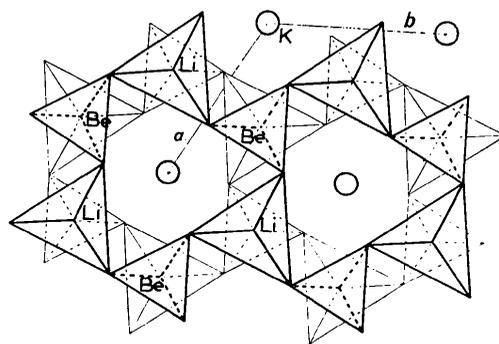


Fig. 1. KLiBeF<sub>4</sub> projection (001).

Structure de  $\text{CsLiBeF}_4$  (Etude aux rayons X et aux neutrons)

Le type de structure trouvé pour  $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$  est également celui proposé par Hahn (1969) pour  $\text{CsLiBe}_4$  c'est-à-dire présence de couches sensiblement perpendiculaires à l'axe  $c$ , formées par des cycles de 6 tétraèdres dont 3 adjacents pointent vers le haut, les 3 autres pointant vers le bas.

Pour décrire cet arrangement dans le groupe spatial  $P2_1/n$  appliqué à une maille monoclinique dont l'axe binaire est l'axe  $c$  et l'angle  $\gamma \neq 90^\circ$ , nous avons placé les différents ions de  $\text{CsLiBeF}_4$  en position générale:

$$4(e'): \pm(x, y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$$

en leur attribuant, au départ, les paramètres de position suivants:

	$x$	$y$	$z$
Cs	0,25	0,25	0
Li	0,42	0,75	0,3
Be	0,08	0,75	0,2
F(1)	0,08	0,75	0
F(2)	0	0	0,25
F(3)	0	0,5	0,25
F(4)	0,25	0,75	0,25

Un affinement, réalisé à partir d'un diagramme de poudre obtenu par diffraction X, a conduit à un indice de véracité de 11,4% pour un coefficient moyen de température de 1,8. Il a permis de localiser le césium et, approximativement, les fluors.

Ces derniers, ainsi que le béryllium, ont été 'situés' après affinement réalisé à partir d'un diagramme de poudre obtenu avec des neutrons monochromatisés à 1 Å. L'indice de véracité atteint était de 1% pour un coefficient moyen de température de 1,87.

Les différents paramètres de position obtenus sont indiqués dans le Tableau 5: la localisation du lithium reste encore imprécise.

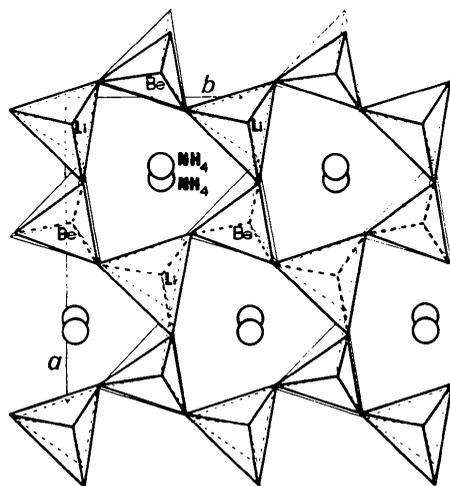


Fig. 2.  $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$  projection (001).

Tableau 5. Paramètres de position des différents ions de  $\text{CsLiBeF}_4$  (étude aux neutrons)

	$x$	$\sigma x$	$y$	$\sigma y$	$z$	$\sigma z$
Cs	0,245	0,006	0,297	0,003	0,003	0,004
Li	0,417	0,006	0,758	0,028	0,317	0,002
Be	0,070	0,002	0,806	0,005	0,226	0,002
F(1)	0,062	0,005	0,758	0,007	0,053	0,001
F(2)	-0,051	0,006	-0,024	0,008	0,273	0,005
F(3)	0,021	0,003	0,516	0,005	0,262	0,006
F(4)	0,275	0,004	0,793	0,006	0,227	0,004

Tableau 6. Comparaison des  $pF^2$  observés et calculés dans  $\text{CsLiBeF}_4$

$hkl$	$pF_{\text{obs}}^2$	$pF_{\text{cal}}^2$	$hkl$	$pF_{\text{obs}}^2$	$pF_{\text{cal}}^2$
110	59,6	3,8	220	102,5	12,0
1 $\bar{1}$ 0		0,6	2 $\bar{2}$ 0		6,4
200		3,8	400		12,7
011		0,2	022		12,6
002		12,7	312		10,9
111		15,0	3 $\bar{1}$ 2		8,0
1 $\bar{1}$ 1		15,4	221		8,9
201		4,0	221		6,1
102		4,3	401		17,7
012		8,5	213		2,2
211	4,9	2 $\bar{1}$ 3	0,0		
2 $\bar{1}$ 1	1,2	122	3,4		
112	60,6	19,3	1 $\bar{2}$ 2	1,3	
1 $\bar{1}$ 2	10,0	004	49,5	48,4	
202	16,7	222	15,3		
103	3,3	2 $\bar{2}$ 2	27,6	7,5	
212	0,2	402	27,6	4,3	
2 $\bar{1}$ 2	24,2	2,9	014	1,6	
020	4,0	321	321	2,9	
310	6,2	3 $\bar{2}$ 1	321	0,0	
3 $\bar{1}$ 0	8,0	114	114	1,9	
021	9,9	1 $\bar{1}$ 4	1 $\bar{1}$ 4	4,2	
311	28,0	16,4	204	22,4	2,6
3 $\bar{1}$ 1	0,0	0,0	023	6,2	
013	0,7	313	313	10,5	
302	4,9	3 $\bar{1}$ 3	3 $\bar{1}$ 3	0,2	
121	0,5				
1 $\bar{2}$ 1	20,2	12,7			
113	0,9				
1 $\bar{1}$ 3	1,2				
203	0,1				

Tableau 7. Distances interatomiques dans  $\text{CsLiBeF}_4$  (Å)

Polyèdres $\text{CsF}_{15}$	Tétraèdres $\text{BeF}_4$	Tétraèdres $\text{LiF}_4$			
Cs-F(1)	3,0	Be-F(1)	1,5	Li-F(1)	2,1
Cs-F(1')	3,4	Be-F(2)	1,5	Li-F(2)	1,7
Cs-F(1'')	2,9	Be-F(3)	1,7	Li-F(3)	1,8
		Be-F(4)	1,9	Li-F(4)	1,6
Cs-F(2)	4,0	F(1)-F(2)	2,5	F(1)-F(2)	3,2
Cs-F(2')	3,4	F(1)-F(3)	2,3	F(1)-F(3)	3,2
Cs-F(2'')	2,9	F(1)-F(4)	2,5	F(1)-F(4)	3,2
Cs-F(2''')	3,7	F(2)-F(3)	2,6	F(2)-F(3)	3,0
Cs-F(3)	3,3	F(2)-F(4)	3,2	F(2)-F(4)	2,4
Cs-F(3')	3,5	F(3)-F(4)	2,8	F(3)-F(4)	2,6
Cs-F(3'')	3,6				
Cs-F(3''')	3,5				
Cs-F(4)	3,3				
Cs-F(4')	3,4				
Cs-F(4'')	4,0				
Cs-F(4''')	3,3				

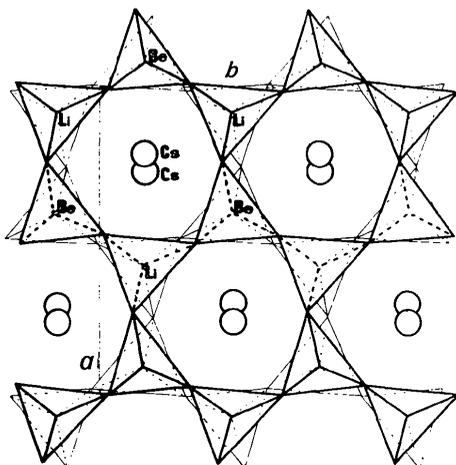


Fig. 3. CsLiBeF<sub>4</sub> projection (001).

Les  $pF^2$  calculés avec ces paramètres sont comparés aux  $pF^2$  observés, dans le Tableau 6 (57 observations) et les principales distances interatomiques sont indiquées dans le Tableau 7.

Là encore, le modèle de structure proposé pour CsLiBeF<sub>4</sub> peut être considéré comme confirmé: sa projection sur le plan (001) est représentée sur la Fig. 3. Elle met en évidence un net écartement des tétraèdres LiF<sub>4</sub> et BeF<sub>4</sub>, augmentant la cavité dans laquelle vient se loger le césium. Celui-ci peut être considéré comme entouré de 15 fluors à des distances variant de 2,9 à 4,0 Å.

On remarque que la distance Be-F(4) semble supérieure aux 3 autres (1,9 au lieu de 1,6 Å), à l'inverse de la distance Li-F(4) (1,6 au lieu de 1,8 Å). Il est probable que les fluors F(4), qui relient 2 tétraèdres pointant

en sens inverse dans une même couche, sont soumis à des contraintes particulières.

### Conclusion

Cette étude d'ensemble des composés MLiBeF<sub>4</sub> avec M = K, Rb, Tl, NH<sub>4</sub> et Cs a mis en évidence la modification d'une structure en fonction de la nature de l'ion M.

- Pour M = K, Rb et Tl, on a une simple structure tridymite, avec l'ion M situé au centre de la cavité, sur un axe  $6_3$ .

- Pour l'ammonium, on observe le même réseau de tétraèdres, mais avec inversion de certains d'entre eux, ce qui se traduit par le passage d'une symétrie hexagonale à une symétrie orthorhombique, où la maille reste très proche de celle ortho-hexagonale précédente.

- C'est cette même inversion que l'on observe dans le cas du césium, mais l'élargissement de la cavité nécessaire pour le recevoir entraîne une déformation du réseau orthorhombique en un réseau monoclinique centro-symétrique.

Il est à signaler que tous ces composés, sauf naturellement celui du césium, sont piézoélectriques à la température ambiante.

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

### Références

- DOLLASE, W. A. (1969). *Acta Cryst.* B25, 2298.  
 GIBBS, R. E. (1926). *Proc. Roy. Soc.* A113, 351.  
 HAHN, T., LOHRE, G. & CHUNG, S. J. (1969). *Naturwissenschaften*, 56, 459.  
 LE ROY, J. & ALÉONARD, S. (1970). *Materials Research Bulletin*, 409.