

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, 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 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 NH_4^+ and Cs^+ modifies the tridymite structure of 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 $M=\text{K}$, Rb , Tl , NH_4 et 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 γ légèrement inférieur à 90° .

Etude structurale

Structure de 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 BeF_4 et 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 BeF_4 pointant vers le bas et un tétraèdre 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 K^+ .

Tableau 1. Paramètres de position des différents ions de KLiBeF_4

| | x | σx | y | σy | z | σz |
|------|---------------|------------|---------------|------------|--------|------------|
| 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 $Pcmm$. 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 NH_4LiSO_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'orthofluoroberyllate, 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_{obs}^2 | pF_{cal}^2 | hkl | pF_{obs}^2 | pF_{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 | | 54,3 | 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 | σx | y | σy | z | σz | $B(\text{Å}^2)$ |
|---------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-----------------|
| 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 | | 0,9 |
| 314 | | 140,4 | 620 | | 6,8 |
| 124 | | 0 | 325 | | 73,7 |
| 323 | | 0 | 234 | | 2,9 |
| 032 | | 0,2 | 306 | | 3,4 |
| 115 | 117,6 | 75,0 | 613 | 95,8 | 15,7 |
| 205 | | 52,3 | 621 | | 0 |
| 231 | | 73,0 | 141 | | 0 |
| 132 | | 101,1 | 701 | | 0 |
| 422 | | 61,3 | 026 | | 0 |
| 512 | | 92,8 | 316 | | 4,6 |
| 224 | | 97,2 | 240 | | 0 |
| 404 | | 37,4 | 530 | | 11,2 |
| 215 | | 67,7 | 80,7 | | 0 |
| 503 | | 10,6 | 13,0 | | 0 |
| 232 | 7,2 | 0,9 | 0 | | |
| 330 | 412,7 | 306,4 | 505 | 1117 | 1,3 |
| 600 | | 103,8 | 622 | | 101,4 |
| 305 | | 0,0 | 433 | | 283,8 |
| 414 | | 0 | 241 | | 74,6 |
| 331 | | 0 | 531 | | 49,7 |
| 601 | | 0 | 142 | | 105,9 |
| 133 | | 7,1 | 711 | | 50 |
| 423 | | 38,3 | 334 | | 4,7 |
| 513 | | 60,8 | 702 | | 43,9 |
| 521 | | 98,4 | 604 | | 28,6 |
| 324 | 0 | 7,8 | 524 | 1,1 | |
| 315 | 0 | 6,2 | 107 | 2,1 | |
| 006 | 0 | 14,6 | 135 | 18,2 | |
| 611 | 2 | 226 | 433 | 0,3 | |
| 332 | 85,1 | 425 | 241 | 21,1 | |
| 125 | 51,7 | 515 | 711 | 241,0 | |
| 106 | 0 | 406 | 334 | 0,0 | |
| 602 | 0,2 | 242 | 702 | 75,6 | |
| 233 | 27,3 | 532 | 604 | 1,3 | |
| 522 | 0 | 712 | 524 | 3,6 | |
| 016 | 11,2 | 10,7 | 107 | 24,3 | |
| 504 | 0 | 2,8 | 135 | 27,9 | |
| 225 | 37 | 207 | 226 | 12,6 | |
| 116 | 17,6 | 341 | 425 | 10,8 | |
| 206 | 46,9 | 623 | 515 | 13,2 | |
| 405 | 1,5 | 235 | 406 | 77,4 | |
| 612 | 0,6 | 416 | 242 | 77,4 | |
| 431 | 0 | 12,5 | 532 | 120,6 | |
| 034 | 0 | 10,6 | 712 | 59,2 | |
| 134 | 23,8 | 326 | 614 | 9,0 | |
| 424 | 43,7 | 434 | 117 | 0,0 | |
| 514 | 74,9 | 217 | 207 | 0,1 | |
| 333 | 3,5 | | 341 | 0,9 | |

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 BeF₄ et LiF₄ 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 NH₄⁺ 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 NH₄LiBeF₄

| Distances interatomiques (Å) | | Angles de liaison (°) | | |
|--------------------------------|--|-----------------------|--------------|-----|
| Polyèdres | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(1)($\frac{1}{2}$) | 3,1 | F(1)-Li-F(2) | 118 |
| NH ₄ F ₉ | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(1')($\frac{1}{2}$) | 3,2 | F(1)-Li-F(3) | 108 |
| | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(1')($\frac{3}{2}$) | 3,0 | F(1)-Li-F(4) | 110 |
| | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(2)($\frac{3}{2}$) | 2,8 | F(2)-Li-F(3) | 109 |
| | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(2')($\frac{1}{2}$) | 3,0 | F(2)-Li-F(4) | 123 |
| | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(3)($\frac{3}{2}$) | 3,1 | F(3)-Li-F(4) | 122 |
| | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(3')($\frac{1}{2}$) | 2,7 | | |
| | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(4)($\frac{3}{2}$) | 3,3 | | |
| | NH ₄ ($\frac{1}{2}$)-F(4')($\frac{1}{2}$) | 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 | |
| Tétraèdres | F(1)-F(4) | 2,9 | F(2)-Be-F(3) | 117 |
| LiF ₄ | 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 | | | |
| Tétraèdres | F(1)-F(3) | 2,7 | | |
| BeF ₄ | 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 NH₄LiBeF₄, dont la projection sur le plan (001) est représentée sur la Fig. 2.

Comme précédemment, les bases des tétraèdres BeF₄ et LiF₄ forment des couches situées approximative-

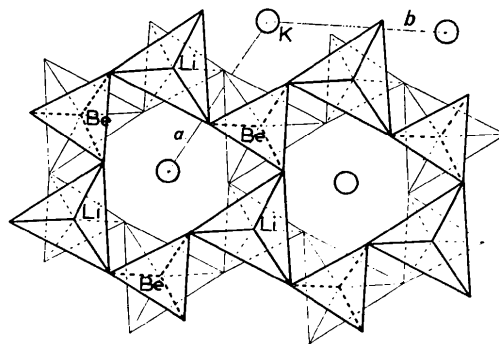


Fig. 1. KLiBeF₄ projection (001).

Structure de 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 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 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.

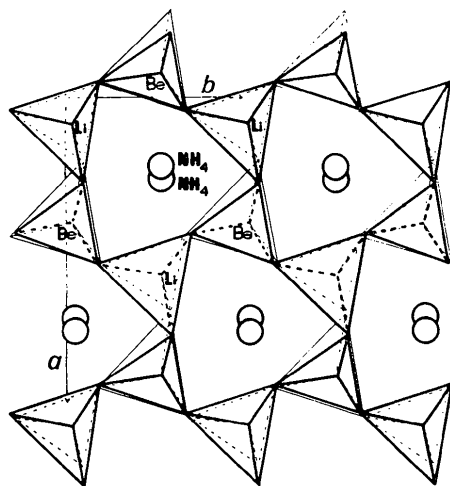


Fig. 2. $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$ projection (001).

Tableau 5. Paramètres de position des différents ions de CsLiBeF_4 (étude aux neutrons)

| | x | σx | y | σy | z | σz |
|------|--------|------------|--------|------------|-------|------------|
| 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 CsLiBeF_4

| hkl | pF_{obs}^2 | pF_{cal}^2 | hkl | pF_{obs}^2 | pF_{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 | 014 | 1,6 | | |
| 020 | 4,0 | 321 | 2,9 | | |
| 310 | 6,2 | 3 $\bar{2}$ 1 | 0,0 | | |
| 3 $\bar{1}$ 0 | 8,0 | 114 | 1,9 | | |
| 021 | 9,9 | 1 $\bar{1}$ 4 | 22,4 | 4,2 | |
| 311 | 28,0 | 16,4 | 204 | 2,6 | |
| 3 $\bar{1}$ 1 | 0,0 | 023 | 6,2 | | |
| 013 | 0,7 | 313 | 10,5 | | |
| 302 | 4,9 | 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 CsLiBeF_4 (Å)

| Polyèdres CsF_{15} | Tétraèdres BeF_4 | Tétraèdres 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 | | | | |

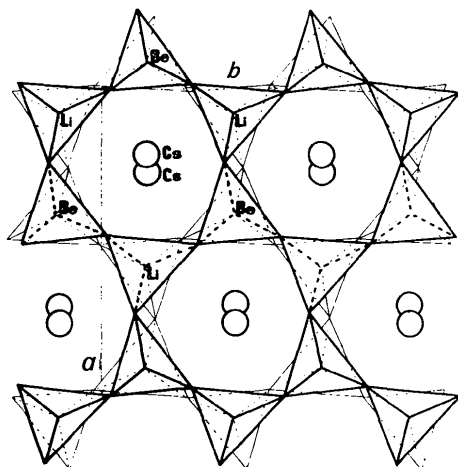


Fig. 3. CsLiBeF₄ projection (001).

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 CsLiBeF₄ 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 LiF₄ et BeF₄, 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 MLiBeF₄ avec M = K, Rb, Tl, NH₄ 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.