

polytypes in vapour-phase grown ZnS) are both in disaccord with Rai's proposal. It should also be noted that Rai does not mention the fact that stacking faults have negative energies in $2H$ in a wide temperature range. This fact is closely related to the rarity of occurrence of figure 1 from the Zhdanov symbol. Though Rai's hypothesis also deals adequately with the 'absence of the 1's', it contradicts a wide range of experimental facts mentioned above.

Conclusions

The highest polytype identified in ZnS has 44 layers in its elementary stacking sequence (Table 1). Thus, the length of the Burgers vector of the generating screw dislocation of the crystal containing polytypes of this family is about 140 Å.

Both the 'direct method' and the 'elimination method' are reliable for polytype identification, the second being simpler and faster. Both are superior to the trial and error procedures used for polytype identification, as the latter do not seem to fulfil the criteria of reliability.

The authors wish to thank Professor E. Alexander for helpful discussions. Mr I. Natanson grew the crystals and Mr A. Kessar gave valuable technical assistance.

References

ALEXANDER, E., KALMAN, Z. H., MARDIX, S. & STEINBERGER, I. T. (1970). *Phil. Mag.* **21**, 1237.

- BLANK, H., DELAVIGNETTE, P. & AMELINCKX, S. (1962). *Phys. Stat. Sol.* **3**, 1660.
- BRAFMAN, O. & STEINBERGER, I. T. (1966). *Phys. Rev.* **143**, 501.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. & FARKAS-JAHNKE, M. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 24.
- DORNBERGER-SCHIFF, K., SCHMITTLER, H. & FARKAS-JAHNKE, M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 216.
- FARKAS-JAHNKE, M. (1966). *Acta Cryst.* **21**, A173.
- FARKAS-JAHNKE, M. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 35.
- FRANK, F. C. (1951). *Phil. Mag.* **42**, 1014.
- GOMES DE MESQUITA, A. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 128.
- GOMES DE MESQUITA, A. H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1461.
- KIFLAWI, I. & MARDIX, S. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1195.
- KIFLAWI, I., MARDIX, S. & STEINBERGER, I. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1581.
- MARDIX, S., KALMAN, Z. H. & STEINBERGER, I. T. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 599.
- MARDIX, S., LANG, A. R. & BLECH, I. (1971). *Phil. Mag.* **24**, 683.
- MARDIX, S., STEINBERGER, I. T. & KALMAN, Z. H. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 24.
- MARDIX, S. & STEINBERGER, I. T. (1970). *J. Appl. Phys.* **41**, 5339.
- MITCHELL, R. S. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 1.
- RAI, K. N. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 206.
- STEINBERGER, I. T., ALEXANDER, E., BRADA, Y., KALMAN, Z. H., KIFLAWI, I. & MARDIX, S. (1971). *J. Cryst. Growth*. In the press.
- TOKONAMI, M. (1966). *Miner. J. Japan*, **4**, 401.
- TOKONAMI, M. & HOSOYA, S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 908.
- VERMA, A. R. & KRISHNA, P. (1966). *Polytypism and Polymorphism in Crystals*, pp. 166, 248. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 2115

Structure du Pentafluorodibéryllate CsBe_2F_5

PAR Y. LE FUR ET S. ALÉONARD

Rayons X, C.N.R.S., Cedex 166, 38 Grenoble Gare, France

(Reçu le 17 janvier 1972)

The structure of CsBe_2F_5 has been studied by X-ray and neutron diffraction. This pentafluorodiberyllate is cubic, space group $P4_32$. The unit cell, with $a=7.936$ Å, contains four molecules of CsBe_2F_5 . The structure is characterized by the complex succession of linked ten-membered rings of BeF_4 tetrahedra lying parallel to the [110] and [111] directions. The other pentafluorodiberyllates of potassium, ammonium, rubidium, thallium and the high temperature form of CsBe_2F_5 have a sheet structure.

Introduction

Dans une précédente note (Le Fur, 1972), nous montrons que TlBe_2F_5 de même que RbBe_2F_5 (et probablement $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{F}_5$ et KBe_2F_5) présentent une structure 'en couche', caractérisée par la présence de feuillets Be_4F_{10} perpendiculaires à un axe pseudo-hexagonal.

Les données cristallographiques indiquées par Breusov & Simanov (1959) en ce qui concerne la forme β - CsBe_2F_5 , stable à température ordinaire, semblent indiquer un type de structure différent. Aussi avons-nous repris l'étude de ce composé et nous montrerons qu'effectivement il ne possède pas une structure 'en couche'.

Préparation du composé

Le carbonate Cs_2CO_3 a été dissous dans une solution fluorhydrique contenant un gros excès de BeF_2 (rapport molaire $\text{BeF}_2/\text{CsF}=2,5$). Une évaporation à 55°C permet de retirer des monocristaux de CsBe_2F_5 qui se présentent sous forme de pyramides à base carrée.

Une étude, par analyse thermique différentielle, a permis de mettre en évidence l'existence d'un point de transition à 454°C et de déterminer le point de fusion, soit 489°C .

Etude cristallographique

Les diagrammes de poudre obtenus aux rayons X et aux neutrons s'indexent dans le système cubique avec la constante de maille $a=7,93_{6\pm 3}$ Å et la seule condition: existence des raies $h00$ seulement pour $h=4n$.^{*} Donc seuls sont possibles les deux groupes spatiaux $P4_132$ ou $P4_332$. Le volume de la maille de $499,6$ Å³ laisse prévoir l'existence de 4 unités CsBe_2F_5 , conduisant donc à une densité de $3,28$ g.cm⁻³.

Des sections de Patterson perpendiculaires à un axe cristallographique, réalisées à partir des intensités observées aux rayons X nous ont permis de localiser dans le groupe spatial $P4_132$:

$$\begin{aligned} 4\text{Cs en } 4(a): & \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \dots \\ 8\text{F}_I \text{ en } 8(c): & x x x, \text{ avec } x \neq 0 \\ 12\text{F}_I \text{ en } 12(d): & \text{avec } x \neq 0,070 \end{aligned}$$

Ces mêmes sections réalisées à partir des intensités observées aux neutrons, nous ont permis de vérifier les positions précédentes et de localiser l'atome de béryllium en:

$$(8c): x x x, \dots \text{ avec } x \neq 0,130.$$

Après affinement par moindres carrés, réalisé sur calculatrice CAE 510, l'indice de véracité:

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

est passé de 60 à 4% avec les paramètres de position indiqués dans le Tableau 1 et un facteur de température moyen $B=0,4$.

Le calcul des distances entre plus proches voisins nous a permis de repérer les tétraèdres $(\text{BeF}_4)^{2-}$: les atomes de béryllium, sur un axe ternaire, sont entourés d'un fluor F_I , lui-même sur cet axe, à la distance $\text{Be}-\text{F}_I=1,50$ Å et de trois fluors F_{II} à une distance $\text{Be}-\text{F}_{II}=1,55$ Å, les distances F_I-F_{II} et $\text{F}_{II}-\text{F}_{II}$ étant alors respectivement de 2,56 et 2,46 Å.

La projection de la structure sur le plan (001) (Fig. 1) fait alors apparaître une succession de tétraèdres liés entre eux par leurs trois sommets F_{II} et dont les

fluors F_I entourent de grosses cavités dans lesquelles se logent deux ions de césium.

Si les tétraèdres $(\text{BeF}_4)^{2-}$ sont représentés uniquement par leur atome de béryllium central, on voit (Fig. 2) que la structure de CsBe_2F_5 est caractérisée

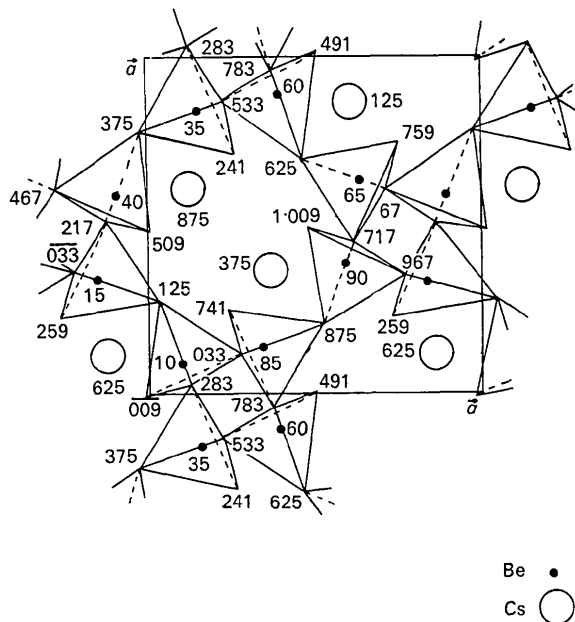


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

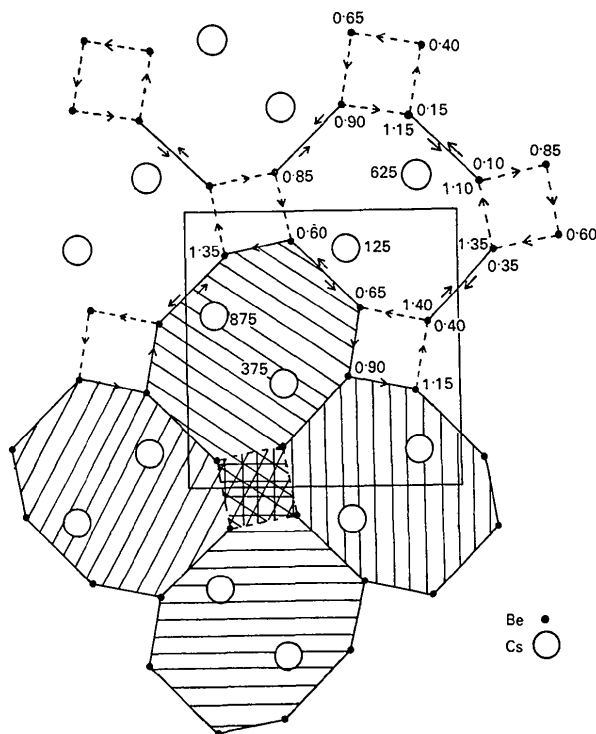


Fig. 2. Projection sur le plan (001).

* La seule publication relative à CsBe_2F_5 , due à Breusov (1959), indique une cristallisation dans le système orthorhombique avec les constantes de maille: $a=6,992$ kX, $b=8,195$ kX, $c=8,794$ kX.

par l'enchaînement complexe de cycles formés de dix tétraèdres, se propageant :

– les uns, perpendiculairement aux directions [110]. Ce sont les cycles fléchés dont 4 atomes de béryllium se trouvent précisément dans un plan (110) et délimitant des 'canaux' dans lesquels se logent 2 atomes de césium par maille.

La Fig. 3 représente la projection d'un de ces cycles sur le plan (110). Les distances indiquées sont, en Å, celles de l'atome de béryllium situé au centre du tétraèdre de fluor au plan de projection.

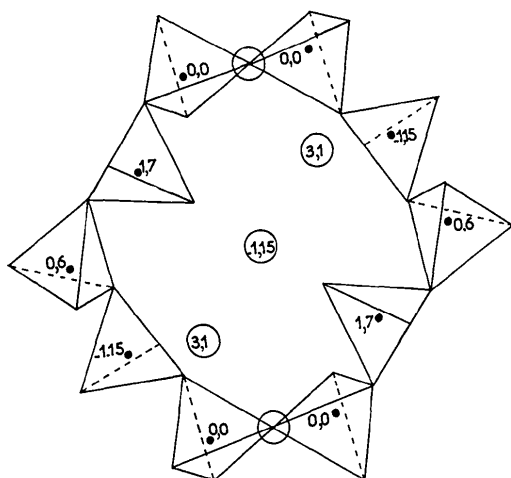


Fig. 3. Projection d'un cycle sur le plan (110).

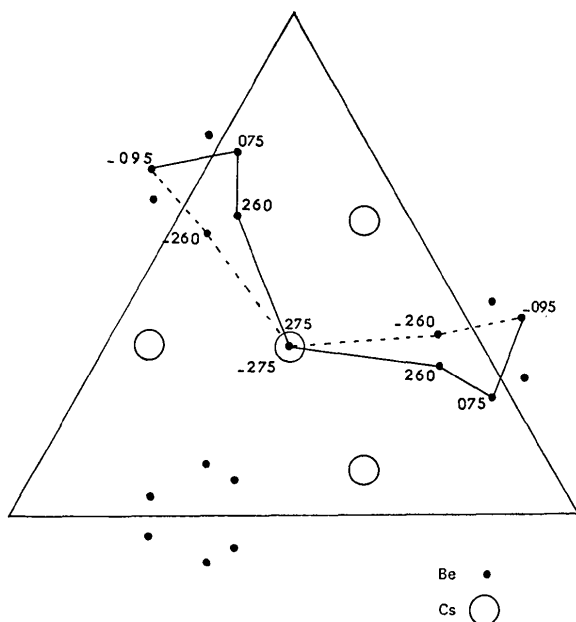


Fig. 4. Projection d'un cycle sur le plan (111).

– les autres, parallèlement aux directions [111]. Ce sont les cycles ombrés de la Fig. 2, 'entourant' chacun un atome de césium comme le met en évidence leur projection sur un plan (111) passant par un atome de césium (Fig. 4).

Ces atomes de césium, sur un site de symétrie 32, ont pour plus proches voisins :

$$6 F_I \text{ à la distance Cs-F}_I = 3,23 \text{ \AA}$$

$$6 F_{II} \text{ à la distance Cs-F}_{II} = 3,44 \text{ \AA}.$$

Sur la Fig. 5 est représentée la projection de cet environnement sur un plan (111).

Dans le Tableau 2 sont indiquées les distances réticulaires déduites de l'examen de clichés de focalisation [réalisés sur chambre de Guinier ($2\pi R = 360 \text{ mm}$) à la longueur d'onde $K\alpha$ du cobalt] ainsi que les pF^2 observés aux rayons X et aux neutrons, comparés aux

Tableau 1. Les paramètres de position atomique dans CsBe_2F_5

	x	σ_x
Cs	$\frac{1}{3}$	
Be	0,1006	0,0008
F _I	0,991	0,002
F _{II}	0,0329	0,0008

Tableau 2. Dépouillement des diffractogrammes

hkl	d_{ca1}	d_{obs}	$p(F_{\text{obs}}^2)^*$	pF_{ca1}^2	$p(F_{\text{obs}}^2)^\dagger$	pF_{ca1}^2
110	5,61	5,60	25	30	280	263
111	4,58	4,57	38	37	41	38
210	3,55	3,54	317	347	28	28
211	3,239	3,237	352	343	791	756
220	2,806	2,806	10	10	102	110
221	2,645	—	—	0,4	—	0
310	2,510	2,511	170	140	62	71
311	2,392	2,391	385	362	782	809
222	2,291	2,290	238	188	47	42
320	2,201	2,198	346	270	—	1
321	2,121	2,119	208	250	400	392
400	1,984	1,984	58	77	24	22
322	1,925	1,926	22	4	525	6
410						
411	1,871	1,872	219	152	34	6
330						
331	1,820	1,820	51	57	3	2
420	1,774	—	16	15	245	257
421	1,732	1,732	389	407	150	148
332	1,692	1,693	133	127	271	264
422	1,620	1,620	45	38	700	709
430	1,587	—	—	9	137	149
510	1,556	1,557	210	53	304	159
431						
511	1,527	1,528	124	96	155	5
333						
432	1,474	1,475	560	358	1675	76
520						
521	1,449	1,449	143	153	—	390

* Obtenus aux rayons X sur Philips Norelco avec la longueur d'onde du cuivre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

† Obtenus aux neutrons (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble) $\lambda = 1,126 \text{ \AA}$.

pF^2 calculés à partir des paramètres de position donnés dans le Tableau 1.

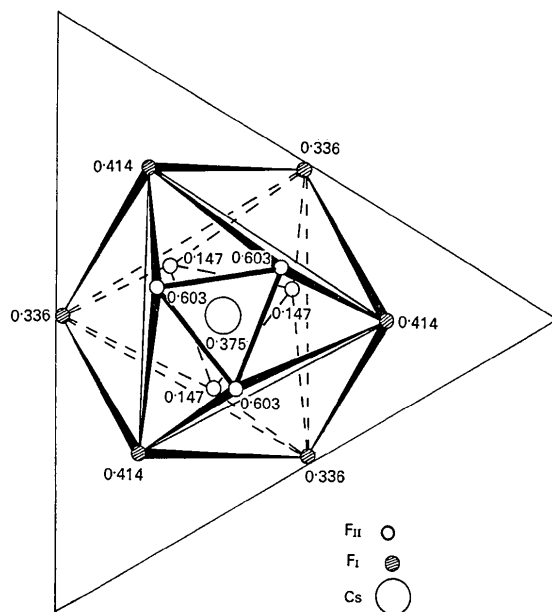


Fig. 5. Projection sur le plan (111) de l'environnement d'un atome de césium.

Une telle structure semble entièrement nouvelle et surtout se distingue nettement de celle de tous les autres pentafluorodibéryllates de potassium, ammonium, rubidium et thallium, qui eux possèdent une structure en couche.

Cependant, au dessus du point de transition, CsBe_2F_5 cristallise lui aussi avec ce dernier type de structure.

Nous avons pu retenir cette forme à température ambiante à partir d'échantillons trempés et indexer son cliché de poudre dans le système monoclinique avec les constantes de maille:

$$a=8,03_2, b=4,71_4, c=6,39_5 \text{ \AA}, \beta=91,39^\circ$$

(d'où un volume moléculaire de 242 \AA^3 et une densité de $3,92 \text{ g.cm}^{-3}$). En fait, cette forme est métastable à température ordinaire et la forme cubique commence à apparaître au bout d'un jour, la transformation étant complète au bout d'un mois.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la RCP No. 219 'Structure et propriétés physiques de nouveaux composés fluorés'.

Références

- LE FUR, Y. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1159.
BREUSOV, B. & SIMANOV, V. I. (1959). *Zh. Neorg. Khim.* 4, 2582.

Acta Cryst. (1972). B28, 2118

Exemple de Résolution de Structure Cristalline dans le Cas d'un Désordre Moléculaire. Cas des Bromures de Triméthyl-2,3,4 Thiazolium et de Diisopropyl-2,4 Méthyl-3 Thiazolium Trihydrate

PAR GÉRARD PÈPE ET MARCEL PIERROT

Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline associé au C.N.R.S., Université de Provence,
Centre de Saint Jérôme, 13 Marseille, France

(Reçu le 17 février 1972)

The structure determinations of 2,3,4-trimethylthiazolium bromide and 2,4-diisopropyl-3-methylthiazolium bromide have been undertaken to obtain the geometry of the thiazolium ring and to compare it with those present in differently substituted compounds whose structures are already established. The molecular disorder in the crystals of both compounds has been obtained, thus allowing the determination of the geometry of the trimethyl compound. For the diisopropyl compound, the number of parameters is too large to allow a total resolution of the structure.

Introduction

Au cours de la résolution des structures cristallines et moléculaires des bromures de triméthyl-2,3,4 thiazolium (I) et de diisopropyl-2,4 méthyl-3 thiazolium

trihydrate (II), l'affinement des paramètres atomiques conduisait à un facteur d'agitation thermique négatif pour l'atome C(5), et à une longueur de liaison C(4)-C(5) trop longue; ces phénomènes ont été attribués à un désordre moléculaire. L'approche de ce