

Fig. 4. Overlap of molecules in parallel planes 3.4 Å apart. The vertical overlap of molecule v with the central molecule is shown by shading \ and the vertical overlap of the central molecule with molecule iii is shown by shading /. The cross-hatched area represents an area in which the central molecule is sandwiched between molecules iii and v.

molecules in planes 3.4 Å apart are shown and the extent of vertical stacking is indicated by the shading. The overlap of one chloromethylacridinium ion with another at $1-x, 1-y, 1-z$ (molecule iii) is almost identical with the overlap of pairs of molecules of 10-chloromethyl-2,3,9-trimethylantracene related by a center of symmetry (Chomyn *et al.*, 1972).

We thank Dr R. M. Peck for the crystals and Dr H. L. Carrell for collecting the data. This research was supported by grants CA-10925, CA-06927 and RR-

05539 from the National Institutes of Health, U.S. Public Health Service, and by an appropriation from the Commonwealth of Pennsylvania.

References

- CHOMYN, A., GLUSKER, J. P., BERMAN, H. M. & CARRELL, H. L. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3512–3517.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* 53, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
- DAUDEL, P., GACHELIN, F., DELCEY, M. C., JACQUIGNON, P., BUU HOI, N. P. & QUEVAL, P. (1971/1972). *Chem.-Biol. Interact.* 4, 223–231.
- GABE, E. J. & GLUSKER, J. P. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1925–1930.
- GANTZEL, P. K., SPARKS, R. A., LONG, R. E. & TRUEBLOOD, K. N. (1969). *UCLALS4*. Program in Fortran IV.
- GLUSKER, J. P., BERMAN, H. M. & CARRELL, H. L. (1972). *Acta Cryst.* A28, S44.
- JOHNSON, C. K. (1963). 1620 Programs from I.C.R., *ICR 10. Absorption Factors for a Crystal Ground as an Ellipsoid of Revolution*.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LERMAN, L. S. (1964). *J. Cell Comp. Physiol.* 64 Suppl., 1.
- PHILLIPS, D. C. (1956). *Acta Cryst.* 9, 237–250.
- PHILLIPS, D. C., AHMED, F. R. & BARNES, W. H. (1960). *Acta Cryst.* 13, 365–377.
- STEWART, J. M. (1972). The X-RAY system, version of 1972. Technical Report TR-192 of the Computer Science Center, Univ. of Maryland, June 1972.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* 16, 1139–1144.

Acta Cryst. (1974). B30, 2049

Structure Cristalline du Fluorobéryllate de Potassium–Holmium KHoBeF_6 . Caractéristiques Cristallographiques des Composés Isotypes

PAR Y. LE FUR, I. TORDJMAN, S. ALÉONARD, G. BASSI ET M. T. ROUX

Laboratoire des Rayons X, B.P. 166, Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France

(Reçu le 18 décembre 1973, accepté le 6 février 1974)

The fluoroberyllate KHoBeF_6 crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/m$, with $a = 7.414$ (1), $b = 5.826$ (3), $c = 6.356$ (2) Å, $\beta = 119.12^\circ$, $Z = 2$. The crystal structure has been determined from single-crystal diffractometer measurements using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.053. BeF_4 tetrahedra connect chains of HoF_8 anti-prisms which propagate along the b direction. Lattice parameters of isotypic compounds are given.

Préparation et caractéristiques du composé KHoBeF_6

Le fluorobéryllate de potassium–holmium a été obtenu à partir de deux préparations différentes:

– En chauffant sous atmosphère d'azote, à 550°C et pendant 24 h, le résidu obtenu par évaporation d'une solution fluorhydrique de BeF_2 , KF et HoCl_3 .

– En maintenant à 650°C pendant 48 h en tube scellé de platine, le mélange $\text{KHoF}_4 + \text{BeF}_2$.

Ce composé cristallise sous forme de petits octaèdres assez réguliers aux sommets tronqués, après fusion à 650°C suivie d'un refroidissement lent (3°h^{-1}).

Le dosage du potassium et du béryllium, réalisé au Laboratoire d'analyses, de recherches et d'essais chi-

miques ENSEEG, a permis de confirmer la formule chimique de nos composés: KHoBeF_6 .

Une étude par analyse thermique différentielle en montée en température indique, pour KHoBeF_6 , une température de fusion de $530 \pm 5^\circ\text{C}$.

Le test de piézoélectricité pratiqué sur des cristaux est négatif.

Le spectre infrarouge réalisé sur appareil Perkin-Elmer présente une large bande d'absorption vers 800 cm^{-1} , caractéristique du groupement tétraédrique isolé BeF_4 .

Maille et groupe spatial

L'étude de monocristaux par la méthode de Weissenberg conduit à leur attribuer une maille monoclinique de constantes:

$$\begin{aligned} a &= 7,414 (1) \text{ \AA} \\ b &= 5,826 (3) \\ c &= 6,356 (2) \\ \beta &= 119,12^\circ \\ V &= 240 \text{ \AA}^3 \\ Z &= 2. \end{aligned}$$

La condition d'existence des réflexions $0k0$ avec $k=2n$ conduit aux groupes spatiaux $P2_1$ et $P2_1/m$.

Données expérimentales

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Hilger-Watts piloté en temps réel par un ordinateur CII 510 à l'aide du langage Lami (Bassi, Guitel & Geynet, 1972).

La radiation utilisée a été celle du molybdène filtrée au zirconium. L'axe b du cristal était orienté suivant l'axe φ du goniomètre. Nous avons mesuré des réflexions dans le domaine $3^\circ < \theta < 33^\circ$.

La correction de Lorentz-polarisation a été effectuée point par point avant l'intégration. La correction d'absorption a été négligée (le cristal étant très petit: 0,02 mm dans sa plus grande dimension).

Trois réflexions de référence (102, 220, 300) ont été mesurées périodiquement. Lorsqu'une variation statistique notable était observée, nous avons rejeté les réflexions correspondantes: nous en avons conservé 607 pour la détermination de la structure.

Détermination de la structure

L'examen de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser, sans ambiguïté, les atomes d'holmium et de potassium en position $2(e)$ du groupe centrosymétrique $P2_1/m$.

Ceci nous a conduit tout naturellement à poursuivre la détermination de la structure dans ce groupe.

Une synthèse de Fourier, utilisant les phases des contributions aux facteurs de structure des atomes ainsi trouvés, fait apparaître huit atomes de fluor environnant les terres rares. De plus, des considérations stériques, basées sur l'hypothèse d'une coordination tétraédrique régulière des atomes de béryllium, permettent de localiser les quatre autres fluors.

Une première série d'affinement des paramètres de positions atomiques des différents sites et de leurs coefficients isotropes de température conduit à un résidu

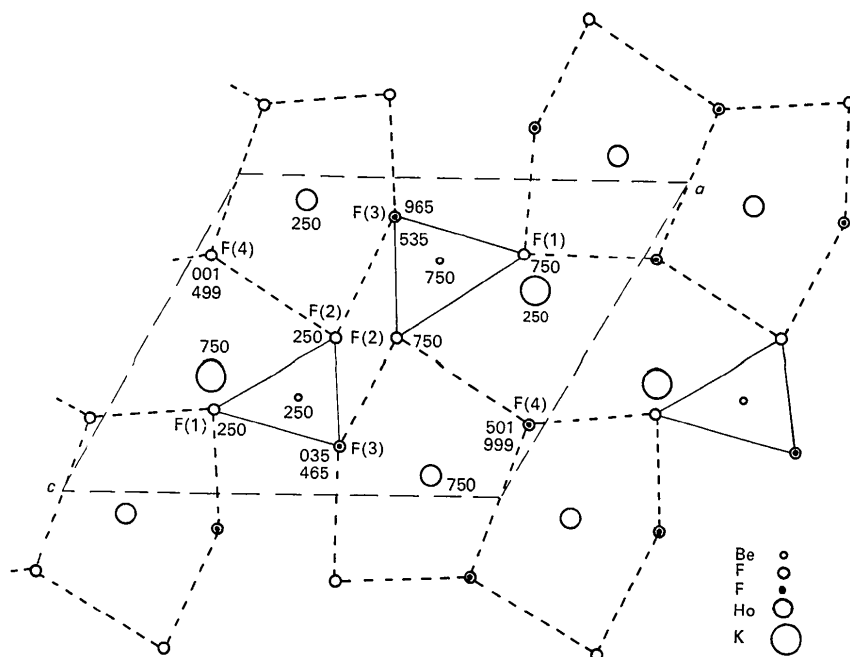


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (010). Les cotes relatives sont indiquées en millièmes.

cristallographique global de moins de 6% sur les facteurs de structure.

Une seconde série d'affinement des mêmes paramètres anisotropes et des coefficients d'agitation thermique anisotropes β_{ij} (excepté pour le Be qui conserve un coefficient isotrope), permet d'atteindre un résidu global de 5,3%.*

Le Tableau 1 donne les coordonnées de position de tous les atomes indépendants et leurs coefficients isotropes de température. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont indiqués dans le Tableau 2. Le Tableau 3 donne les dimensions et les directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique. Dans le Tableau 4 sont indiquées les distances interatomiques dans les tétraèdres BeF_4 et les antiprismes HoF_8 .

Tableau 1. Paramètres de positions atomiques dans KHoBeF_6 et coefficients isotropes de température

	x	y	z	B
Ho	0,18092 (9)	0,250	0,0680 (1)	0,38 (2)
K	0,7957 (7)	0,250	0,3683 (7)	1,21 (6)
F(1)	0,260 (1)	0,250	0,746 (2)	0,98 (16)
F(2)	0,411 (2)	0,250	0,465 (2)	1,13 (17)
F(3)	0,401 (1)	0,965 (1)	0,133 (1)	1,05 (12)
F(4)	0,035 (1)	0,001 (1)	0,214 (1)	1,24 (11)
Be	0,457 (3)	0,250	0,728 (2)	0,22 (20)

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30370: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

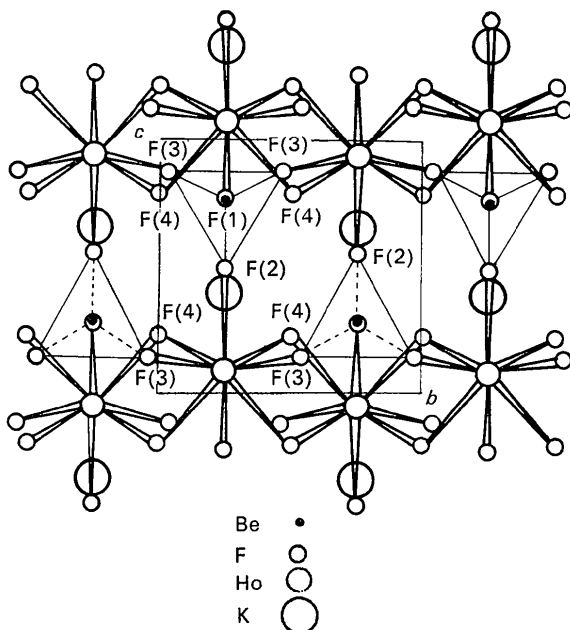


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (100).

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotropes

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ho	0,0015	0,0031	0,0034	0	0,0007	0
K	0,0118	0,0062	0,0081	0	0,0053	0
F(1)	0,002	0,018	0,010	0	0,002	0
F(2)	0,009	0,012	0,002	0	0,001	0
F(3)	0,007	0,009	0,007	0,005	0,003	0,005
F(4)	0,009	0,010	0,006	-0,006	0,004	-0,003

Tableau 3. Grandeurs et directions des axes principaux des ellipsoïdes thermiques

U^2 = carré moyen des amplitudes de vibration thermique le long des axes principaux des ellipsoïdes de vibration.
 $\theta_{1a}, \theta_{1b}, \theta_{1c}$: angles des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique avec les axes cristallographiques.

	i	U	θ_{1a}	θ_{1b}	θ_{1c}
Ho	1	0,0795	122,65	90,0	3,53
	2	0,0729	90,0	0,0	90,0
	3	0,0558	32,65	90,0	84,47
K	1	0,1604	17,49	90,0	101,63
	2	0,1063	107,49	90,0	11,63
	3	0,1032	90,0	0,0	90,0
F(1)	1	0,1751	90,0	0,0	90,0
	2	0,1309	110,22	90,0	8,90
	3	0,0595	20,22	90,0	98,91
F(2)	1	0,1490	2,50	90,0	116,62
	2	0,1427	90,0	0,0	90,0
	3	0,0572	92,50	90,0	26,63
F(3)	1	0,1565	54,55	45,28	85,62
	2	0,1199	140,34	72,03	30,37
	3	0,0610	105,45	50,20	119,99
F(4)	1	0,1738	42,47	129,70	99,66
	2	0,1027	122,38	110,85	21,62
	3	0,0827	65,72	46,99	70,85

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans KHoBeF_6

Tétraèdres BeF_4

Be—F(1)	1,52 (2)	F(1)—F(2)	2,53 (2)
Be—F(2)	1,53 (2)	F(1)—F(3)	2,57 (1)
2[Be—F(3)]	1,59 (1)	F(3)—F(3)	2,51 (1)
		F(2)—F(3)	2,57 (1)

F(1)—Be—F(2)	111,7 (9)
2[F(1)—Be—F(3)]	160,7 (9)
F(2)—Be—F(3)	109,9 (8)
2[F(3)—Be—F(3)]	103,3 (8)

Environnement de l'holmium

Ho—F(1)	2,385 (10)	F(1)—F(3)	2,72 (1)
Ho—F(2)	2,252 (8)	F(3)—F(3)	2,75 (2)
2[Ho—F(3)]	2,222 (8)	2[F(2)—F(3)]	2,66 (1)
2[Ho—F(4)]	2,262 (9)	2[F(2)—F(4)]	2,84 (1)
2[Ho—F(4)]	2,267 (7)	2[F(1)—F(4)]	2,74 (1)
		2[F(3)—F(4)]	2,905 (9)–3,01 (2)
		2[F(4)—F(4)]	2,93 (2)–2,90 (2)

Environnement du potassium

K—F(1)	2,982 (2)
2[K—F(1)]	3,092 (9)
K—F(2)	3,199 (16)
2[K—F(3)]	3,054 (8)
2[K—F(3)]	3,046 (9)
2[K—F(4)]	2,739 (8)
2[K—F(4)]	2,808 (11)

Description de la structure

Les Figs. 1 et 2 représentent les projections de l'ensemble de la structure parallèlement aux directions [010] et [100].

Chaque terre rare est entourée par 8 fluors formant un antiprisme à bases presque carrées. Ces antiprismes mettent une arête en commun pour former un enchaînement se déployant parallèlement à l'axe b (Fig. 2). Il y a une seule chaîne par maille. Comme le montre la Fig. 1, chaque tétraèdre BeF_4 relie entre elles trois chaînes. En effet, dans chaque tétraèdre, deux sommets appartiennent à deux antiprismes différents d'une même chaîne [F(3)] et les deux autres à deux chaînes différentes [F(2) et F(1)]. Les tétraèdres BeF_4 sont presque réguliers (Tableau 4).

L'environnement des ions holmium est représenté Fig. 2.

Tableau 5. *Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{M}^{\text{I}}\text{LnBeF}_6$: a, b, c (Å), β (°) et volume moléculaire (Å³)*

Ln	M ^I	K	NH ₄	Rb
Lu	a	7,336 (5)	7,456 (3)	7,415 (9)
	b	5,724 (2)	5,722 (3)	5,784 (10)
	c	6,327 (2)	6,495 (3)	6,485 (8)
	β	119,31	117,90	118,28
	V	115,6	122,4	123,0
Yb	a	7,364 (5)	7,467 (5)	7,448 (2)
	b	5,759 (3)	5,756 (4)	5,780 (3)
	c	6,339 (3)	6,494 (3)	6,448 (2)
	β	119,33	117,88	118,33
	V	117,1	122,8	122,1
Tm	a	7,386 (6)	7,466 (4)	7,446 (8)
	b	5,775 (3)	5,785 (2)	5,814 (3)
	c	6,366 (8)	6,475 (2)	6,454 (5)
	β	119,32	117,83	118,20
	V	118,3	123,6	123,1
Er	a	7,400 (3)	7,528 (3)	7,448 (8)
	b	5,793 (3)	5,801 (2)	5,825 (7)
	c	6,363 (4)	6,512 (3)	6,450 (7)
	β	119,17	117,87	117,57
	V	119,0	125,5	124,0

Tableau 5 (suite)

Y	a	7,549 (6)	7,537 (9)	7,493 (8)
	b	5,803 (4)	5,790 (6)	5,833 (5)
	c	6,412 (6)	6,486 (7)	6,462 (7)
	β	119,59	117,89	117,96
	V	120,1	124,5	124,7
Ho	a	7,414 (1)	7,545 (2)	7,505 (3)
	b	5,826 (3)	5,832 (1)	5,849 (2)
	c	6,356 (2)	6,516 (2)	6,463 (2)
	β	119,12	117,92	118,14
	V	119,9	126,6	125,1
Dy	a	7,436 (4)	7,577 (4)	7,526 (1)
	b	5,842 (2)	5,848 (2)	5,870 (1)
	c	6,378 (3)	6,543 (2)	6,480 (1)
	β	119,06	117,89	118,26
	V	121,1	128,2	126,0

Les ions potassium sont environnés par 12 fluors. Les différentes distances Ho-F, F-F et K-F sont rapportées dans le Tableau 4.

Composés isotypes: $\text{M}^{\text{I}}\text{LnBeF}_6$

Nous avons essayé de remplacer le potassium par le rubidium, l'ammonium, le césium et le thallium (l'ion Tl^+ étant souvent assimilé aux ions alcalins).

20 composés présentant la même structure ont été obtenus en remplaçant le potassium par le rubidium ou l'ammonium et avec les terres rares suivantes: Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, ainsi qu'avec Y.

Aucun de ces composés ne se forme avec le thallium ni avec le césium. Il semble donc qu'on ne puisse faire rentrer dans une telle structure ni les grosses terres rares (de rayon ionique supérieur à $R_{\text{Dy}}=0,91$ Å) (Shannon & Prewitt, 1969), ni les gros ions alcalins.

Le Tableau 5 donne les caractéristiques cristallographiques de ces composés.

Références

- BASSI, G., GUITEL, J. C. & GEYNET, M. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 230-233.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.