

three hydrogen bonds [indeed O(4) accepts four such bonds]. The bridging O(1) is anomalous in not accepting any hydrogen bonds.

We thank Professor J. M. Thomas for his continued support and encouragement.

References

- ADAMS, J. M. & PRITCHARD, R. G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2438–2440.
 ADAMS, J. M. & SMALL, R. W. H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 832–835.

- DUMAS, Y., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1623–1630.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 SPEAKMAN, J. C. (1972). In *Chemical Crystallography*, edited by J. M. ROBERTSON. London: Butterworth.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The X-RAY system – version of June 1972. Update of April 1974. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 3227

Structure Cristalline de la Phase β -KYb₃F₁₀

PAR S. ALÉONARD, J. C. GUITEL, Y. LE FUR ET M. T. ROUX

Laboratoire des Rayons X, CNRS, 166X, 38042 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 26 mai 1976, accepté le 8 juin 1976)

Potassium ytterbium fluoride β -KYb₃F₁₀ is hexagonal. The unit cell, with $a = 8.067$ (2), $c = 13.203$ (4) Å, contains four formula units and the space group is $P6_3mc$. The crystal structure has been solved from single-crystal diffractometer data by Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method with anisotropic temperature factors. The final R value is 0.032 for 789 independent observed reflexions ($R_w = 0.041$). The Yb atoms are surrounded by quadratic antiprisms of F atoms, and three antiprisms share two of their edges to form planar (Yb₃F₁₈)⁹⁻ groups. These groups are three-dimensionally linked, but they form four planes which stack, perpendicular to c , in the sequence $ABA'B'$. The two species of K atoms are surrounded by 15 and 16 F atoms respectively. Bindings between antiprisms and polyhedra are discussed as well as analogies between the structures of KY₃F₁₀, KYb₃F₁₀ and fluorite.

Introduction

Lors de l'établissement du diagramme d'équilibre du système KF–YbF₃, Labeau, Aléonard, Védrine, Boutonnet & Cousseins (1974) ont mis en évidence l'existence d'un composé KYb₃F₁₀, dont les variétés α et γ sont isotypes de KY₃F₁₀ étudié par Pierce & Hong (1973) [maille cubique de constante $a = 11,431$ (6) Å, groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $Z = 8$], mais dont la variété β , formée à 796°C et stable jusqu'à 952°C, présente un type structural nouveau. Le composé β -KYb₃F₁₀ cristallise avec une maille hexagonale de constantes $a = 8,067$ (2), $c = 13,203$ (4) Å renfermant quatre unités formulaires. Les extinctions observées: $hh2hl$ n'existent qu'avec $l = 2n$, permettaient soit les trois groupes spatiaux hexagonaux $P6_3mc$, $P\bar{6}2c$ et $P6_3/mmc$, soit les deux groupes spatiaux trigonaux $P3|c$ et $P\bar{3}1c$.

L'étude structurale montrera que la structure de β -KYb₃F₁₀ se décrit dans le groupe hexagonal $P6_3mc$.

Conditions expérimentales

Le cristal choisi, de forme polyédrique, a été érodé jusqu'à l'obtention d'une sphère de 0,174 mm de diamètre.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent, avec monochromateur de graphite. Le domaine angulaire exploré s'étendait jusqu'à 30° (θ). Toutes les raies hkl de la sphère d'Ewald ont été mesurées en balayage $\omega - 2\theta$ dans un domaine $\Delta\omega = 1,20 + 0,15 \text{ tg } \theta^\circ$, à la vitesse de 0,02° s⁻¹. Le temps de mesure du fond continu, de part et d'autre de ce domaine, a été adapté à l'intensité de la réflexion et n'ont été retenues que les intensités telles que $I_{\text{pic}} - 2\sqrt{I_{\text{pic}}} > I_{\text{fond continu}}$.

Ainsi ont été mesurées 14 597 réflexions. Après correction du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation, leur classement en fonction de θ croissant indiquait des intensités pratiquement identiques pour les raies hhl et $h\bar{h}l$ d'une part, hkl et $h\bar{k}l$ d'autre part. Ce qui permettait de trancher en faveur des groupes spatiaux hexagonaux. Après élimination des raies nulles, il restait 842 réflexions indépendantes: à chacune d'elles a été attribuée la moyenne des intensités des réflexions équivalentes.

La valeur du coefficient d'absorption linéaire de KYb₃F₁₀ est $\mu = 191,8 \text{ cm}^{-1}$ à la longueur d'onde $\lambda(\text{Ag K}\alpha)$. Le facteur de transmission pour un échantillon sphérique de $\mu R = 1,668$ variant de 23% de sa

valeur entre 4 et 30° (θ), les intensités des raies de diffraction ont été corrigées des effets d'absorption pour un cristal sphérique.

Résolution et affinement de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer & Waber (1965) en ce qui concerne les ions F⁻, K⁺ et Yb³⁺. Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les trois atomes de F, K et Yb avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ donnés par Cromer & Liberman (1970).

Le sel étudié n'étant pas piézoélectrique (Aléonard, Gonzalès, Gorius & Roux, 1975), nous avons d'abord envisagé l'hypothèse du groupe centrosymétrique

$P6_3/mmc$. L'étude des sections de Patterson permettait effectivement de situer les atomes d'ytterbium en 6(*g*) ($\frac{1}{2}, 0, 0; \dots$) et 6(*h*) ($x, 2x, \frac{1}{4}; \dots$ avec $x \simeq \frac{1}{6}$) et les atomes de potassium en 2(*a*) [0,0,0; 0,0, $\frac{1}{2}$] et 2(*d*) [$\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$]. Mais, en utilisant les signes des contributions des atomes d'ytterbium et de potassium, il n'a pas été possible de localiser les atomes de fluor, par synthèses de Fourier dans ce groupe. Par contre, ces mêmes synthèses de Fourier, réalisées dans le groupe noncentrosymétrique $P6_3mc$, ont permis de déterminer les coordonnées de 36 atomes de fluor: 12F(1), 6F(2), 6F(3), 6F(4) et 6F(7). Une première série d'affinements par moindres carrés a alors été effectuée, au moyen du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966), en n'introduisant que les 12 atomes d'ytterbium et les 36 atomes de fluor, avec des facteurs de température isotropes. Elle a conduit à une valeur de *R* de 0,087 ($R =$

Tableau 1. Paramètres atomiques et coefficients de température isotropes

	Positions	Symétries ponctuelles	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Yb(1)	6(<i>c</i>)	<i>m</i>	0,50577 (3)	-0,50577 (3)	-0,01171 (0)	0,500
Yb(2)	6(<i>c</i>)	<i>m</i>	0,17375 (3)	-0,17375 (3)	0,24831 (5)	0,471
K(1)	2(<i>a</i>)	<i>3m</i>	0,00	0,00	-0,01258 (151)	2,482
K(2)	2(<i>b</i>)	<i>3m</i>	0,33333	-0,33333	0,73920 (71)	1,837
F(1)	12(<i>a</i>)	<i>1</i>	0,33343 (67)	0,33620 (67)	0,11155 (45)	0,734
F(2)	6(<i>c</i>)	<i>m</i>	0,22198 (60)	-0,22198 (60)	0,95298 (64)	1,054
F(3)	6(<i>c</i>)	<i>m</i>	0,18395 (59)	-0,18395 (59)	0,42421 (77)	0,888
F(4)	6(<i>c</i>)	<i>m</i>	0,11022 (65)	-0,11022 (65)	0,78224 (64)	1,094
F(5)	2(<i>b</i>)	<i>3m</i>	0,33333	-0,33333	0,20420 (103)	0,709
F(6)	2(<i>b</i>)	<i>3m</i>	0,33333	-0,33333	0,53435 (115)	1,408
F(7)	6(<i>c</i>)	<i>m</i>	0,48333 (64)	-0,48333 (64)	0,31355 (77)	0,893

Tableau 2. Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Yb(1)	283 (5)	283 (5)	70 (2)	178 (5)	19 (2)	-19 (2)
Yb(2)	259 (5)	259 (5)	64 (2)	145 (5)	8 (2)	-8 (2)
K(1)	1105 (70)	1105 (70)	446 (49)	552 (35)	0	0
K(2)	1131 (72)	1131 (72)	155 (34)	566 (36)	0	0
F(1)	551 (68)	547 (68)	30 (25)	335 (60)	98 (25)	109 (25)
F(2)	488 (89)	488 (89)	183 (35)	255 (102)	41 (27)	-41 (27)
F(3)	306 (80)	306 (80)	148 (42)	-12 (87)	51 (27)	-51 (27)
F(4)	404 (79)	404 (79)	179 (33)	30 (97)	-52 (29)	52 (29)
F(5)	433 (34)	433 (134)	62 (45)	217 (67)	0	0
F(6)	904 (185)	904 (185)	98 (53)	452 (92)	0	0
F(7)	374 (86)	374 (86)	135 (39)	83 (97)	-59 (27)	59 (27)

Tableau 3. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique

$u^2 =$ carrés moyens des amplitudes de vibration thermique (Å^2) le long des axes principaux des ellipsoïdes; $\theta_a, \theta_b, \theta_c$, angles (°) de ces axes avec les axes cristallographiques *a, b, c*.

	<i>u</i>	θ_a	θ_b	θ_c		<i>u</i>	θ_a	θ_b	θ_c		<i>u</i>	θ_a	θ_b	θ_c
Yb(1)	0,087	60	60	90	F(1)	0,130	64	61	68	F(5)	0,104	60	60	90
	0,087	58	122	37		0,103	152	32	88		0,103	150	30	90
	0,062	134	46	53		0,020	98	103	22		0,074	90	90	0
Yb(2)	0,082	60	60	90	F(2)	0,135	65	115	29	F(6)	0,150	150	30	90
	0,080	129	51	133		0,111	60	60	90		0,150	60	60	90
	0,070	127	53	43		0,097	139	41	61		0,093	90	90	0
K(1)	0,199	90	90	0	F(3)	0,139	134	46	127	F(7)	0,137	133	47	51
	0,166	150	30	90		0,097	122	58	37		0,087	60	60	90
	0,166	60	60	90		0,070	60	60	90		0,087	57	123	39
K(2)	0,167	60	60	90	F(4)	0,149	134	46	53					
	0,167	150	30	90		0,110	58	122	37					
	0,117	90	90	0		0,085	60	60	90					

$\sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$). Une synthèse de Fourier-différence a confirmé la position des quatre atomes de potassium et a permis de localiser les quatre derniers atomes de fluor: 2F(5) et 2F(6). De nouveaux cycles d'affinement, toujours avec des facteurs de température isotropes, ont permis d'abaisser le facteur de véricité à 0,057. Après rejet de 53 réflexions pour lesquelles $F_o - F_c / \sigma > 5$, une dernière série d'affinements avec des facteurs de température anisotropes a conduit aux valeurs $R = 0,032$ et $R_w = 0,041$ [en utilisant, pour minimiser l'expression $\sum w(|F_o - |F_c||^2)$, la pondération déterminée selon Corfield, Doedens & Ibers (1967)].

Les paramètres des positions atomiques et les facteurs de température isotropes sont consignés dans le Tableau 1, les facteurs de température anisotropes dans le Tableau 2, les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique dans le Tableau 3, et les distances interatomiques et les angles des principales liaisons dans le Tableau 4.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31950: 10 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.

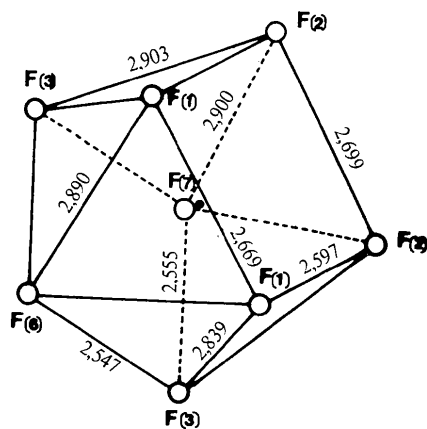


Fig. 1. Environnement de Yb(1).

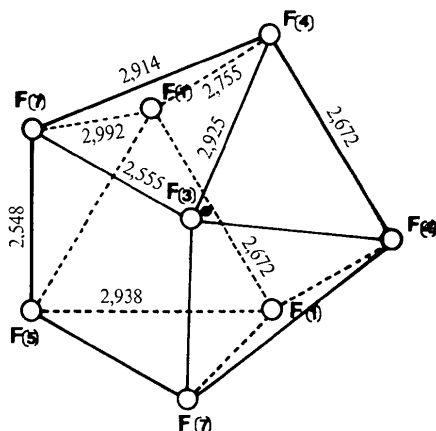


Fig. 2. Environnement de Yb(2).

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$

Environnement de Yb(1) et Yb(2)

Yb(1)—F(3) 2,335 (5) (× 2)	Yb(2)—F(7) 2,334 (6) (× 2)
Yb(1)—F(6) 2,333 (4)	Yb(2)—F(3) 2,329 (10)
Yb(1)—F(7) 2,314 (10)	Yb(2)—F(5) 2,308 (3)
Yb(1)—F(1) 2,108 (5) (× 2)	Yb(2)—F(1) 2,249 (6) (× 2)
Yb(1)—F(2) 2,170 (6) (× 2)	Yb(2)—F(4) 2,177 (6) (× 2)

F(1)—F(1) 2,669 (11)	F(1)—F(1) 2,672 (12)
F(2)—F(2) 2,699 (13)	F(4)—F(4) 2,672 (13)
F(2)—F(3) 2,903 (7) (× 2)	F(1)—F(7) 2,992 (11) (× 2)
F(1)—F(2) 2,597 (10) (× 2)	F(1)—F(4) 2,755 (9) (× 2)
F(1)—F(3) 2,839 (11) (× 2)	F(3)—F(7) 2,555 (10) (× 2)
F(2)—F(7) 2,900 (10) (× 2)	F(5)—F(7) 2,548 (11) (× 2)
F(3)—F(7) 2,555 (10) (× 2)	F(1)—F(5) 2,938 (8) (× 2)
F(1)—F(6) 2,890 (8) (× 2)	F(3)—F(4) 2,925 (9) (× 2)
F(3)—F(6) 2,547 (12) (× 2)	F(4)—F(7) 2,914 (7) (× 2)
F(3)—F(3) 3,621 (14)	F(7)—F(7) 3,636 (14)

F(1)—F(1)—F(2) 90,3 (5)	F(1)—F(1)—F(4) 89,4 (5)
F(1)—F(2)—F(2) 89,7 (5)	F(1)—F(4)—F(4) 89,7 (5)
F(3)—F(7)—F(3) 91,8 (5)	F(7)—F(3)—F(7) 89,1 (5)
F(7)—F(3)—F(6) 88,9 (5)	F(3)—F(7)—F(5) 90,3 (5)
F(2)—F(3)—F(1) 54,0 (4)	F(7)—F(4)—F(3) 51,4 (4)
F(2)—F(7)—F(2) 55,8 (4)	F(4)—F(7)—F(1) 54,7 (4)
F(7)—F(2)—F(3) 52,1 (4)	F(4)—F(3)—F(4) 54,2 (4)
F(1)—F(6)—F(1) 55,0 (2)	F(5)—F(1)—F(7) 50,9 (2)
F(6)—F(1)—F(3) 52,8 (2)	F(1)—F(5)—F(1) 54,1 (2)

Environnement de K(1) et K(2)

K(1)—F(3) 2,706 (9) (× 3)	K(2)—F(6) 2,707 (18)
K(1)—F(2) 3,140 (7) (× 3)	K(2)—F(7) 2,747 (8) (× 3)
K(1)—F(4) 3,119 (20) (× 3)	K(2)—F(4) 3,174 (7) (× 3)
K(1)—F(1) 3,164 (12) (× 6)	K(2)—F(2) 3,226 (11) (× 3)
	K(2)—F(1) 3,187 (8) (× 6)

F(4)—F(4) 2,672 (13) (× 3)	F(2)—F(2) 2,699 (13) (× 3)
F(1)—F(1) 2,672 (12) (× 6)	F(2)—F(4) 2,745 (11) (× 3)
F(2)—F(4) 2,745 (11) (× 3)	F(2)—F(7) 2,900 (10) (× 6)
F(3)—F(4) 2,925 (9) (× 6)	F(4)—F(7) 2,914 (6) (× 6)
F(2)—F(3) 2,903 (6) (× 6)	F(1)—F(1) 2,669 (11) (× 3)
F(1)—F(3) 2,839 (11) (× 6)	F(1)—F(1) 2,672 (12) (× 3)
F(1)—F(2) 2,597 (9) (× 6)	F(1)—F(6) 2,890 (8) (× 6)
F(2)—F(2) 2,699 (13) (× 3)	F(1)—F(4) 2,754 (9) (× 6)
F(3)—F(3) 3,621 (14) (× 3)	F(1)—F(7) 2,992 (11) (× 6)
	F(4)—F(4) 2,672 (13) (× 3)
	F(6)—F(7) 3,594 (15) (× 3)
	F(7)—F(7) 3,636 (14) (× 3)

F(3)—K(1)—F(3) 110,9 (3)	F(7)—K(2)—F(7) 107,9 (2)
	F(6)—K(2)—F(7) 110,9 (2)

Description de la structure

Etude de l'environnement des atomes d'ytterbium

Cet environnement est représenté sur les Figs. 1 et 2. Les deux atomes d'ytterbium sont entourés de huit atomes de fluor, à des distances sensiblement égales à la somme des rayons ioniques pour quatre d'entre eux, soit en moyenne 2,325 Å [à comparer à la valeur théorique de 2,31 Å donnée par Shannon & Prewitt (1969)], mais inférieures à cette somme pour les quatre autres.

Six atomes de fluor forment un prisme trigonal dont trois côtés sont perpendiculaires au miroir contenant la terre rare: soit les côtés F(1)—F(1), F(2)—F(2) et F(3)—F(3) autour de Yb(1); F(1)—F(1), F(4)—F(4) et F(7)—F(7) autour de Yb(2).

Les deux autres atomes de fluor, situés sur ce miroir sont aux sommets de deux prismes ayant pour bases deux faces du prisme trigonal: soit, en ce qui concerne l'environnement de Yb(2), les prismes de sommets F(3) et F(5), de bases respectives F(7)F(4)F(4)F(7) et F(7)F(1)F(1)F(7). Ce prisme trigonal semble être à la base de l'environnement des terres rares dans les fluorures correspondants. [Etudes de LaF₃ par de Rango, Tsoucaris & Zelwer (1966) et Cheetham, Fender, Fuess & Wright (1976). Etudes de YF₃ par Zalkin & Templeton (1953) et Cheetham & Norman (1974).]

Cependant, une des arêtes des prismes trigonaux se révèle beaucoup plus longue que les deux autres [F(7)–F(7) 3,636, F(3)–F(3) 3,621 Å, au lieu de $\sim 2,70$ Å].

Or, autour de Yb(1), les quatre atomes F(1), F(2), F(2), F(1) d'une part et F(6), F(3), F(7), F(3) d'autre part se sont révélés dans un même plan, de même que les quatre atomes F(1), F(4), F(4), F(1) d'une part et F(5), F(7), F(3), F(7) d'autre part autour de Yb(2). Si bien que les atomes d'ytterbium peuvent plus justement être considérés comme placés entre deux plans, perpendiculaires au miroir sur lequel ils sont situés. L'établissement de l'équation de ces deux plans a montré qu'ils étaient sensiblement parallèles et que dans chacun d'eux, les quatre atomes de fluor formaient sensiblement des carrés: angles voisins de 90° et distances F–F dans chacun d'eux différant au plus de 0,10 Å. De plus, les valeurs des angles formés en joignant le sommet d'un carré aux deux sommets correspondants de l'autre, comprises entre 51 et 56°, indiquent une rotation d'environ 45° d'un des carrés par rapport à l'autre (la valeur théorique pour deux carrés égaux étant de 52,10°).

Nous retrouvons le même environnement d'antiprisme quadratique d'Archimède que celui observé par Pierce & Hong (1973) dans KY₃F₁₀. Et de même que dans ce dernier composé, une des bases carrées de l'antiprisme se révèle légèrement plus petite que l'autre et il lui correspond les distances Yb–F les plus faibles.

Ces résultats sont en parfait accord avec ce que laissait prévoir l'analogie des spectres de fluorescence des composés KY₃F₁₀ et TiY₃F₁₀ (isotype de β -KYb₃F₁₀) dopés à l'euporium (Porcher & Caro, 1975).

Etude de l'environnement des atomes de potassium

Cet environnement est représenté sur les Figs. 3 et 4.

Les ions K(2) sont au centre d'un polyèdre complexe comprenant quatre fluors [1F(6) et 3F(7)] à la distance moyenne de 2,727 Å et de 12 autres à une distance moyenne de 3,193 Å. Les quatre premiers forment approximativement un tétraèdre [F(6)–K(2)–F(7) 110,9, F(7)–K(2)–F(7) 107,90°; valeur caractérisant un tétraèdre idéal: 109,5°]. Cet environnement est analogue à celui présenté par les ions K⁺ dans KY₃F₁₀.

Les ions K(1) sont entourés de trois fluors à 2,706 Å [3F(3)] et de 12 fluors à une distance moyenne de 3,146 Å. Cet environnement ne diffère du précédent que par l'absence d'un ion F⁻ sur l'axe 6.

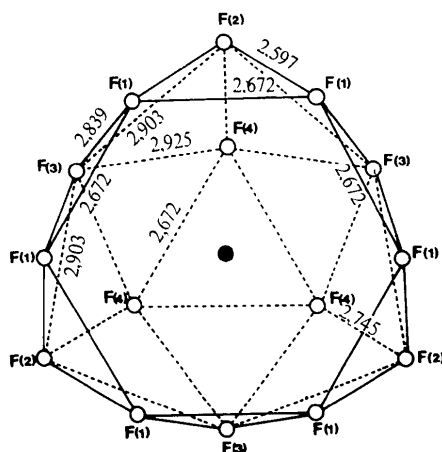


Fig. 3. Environnement de K(1).

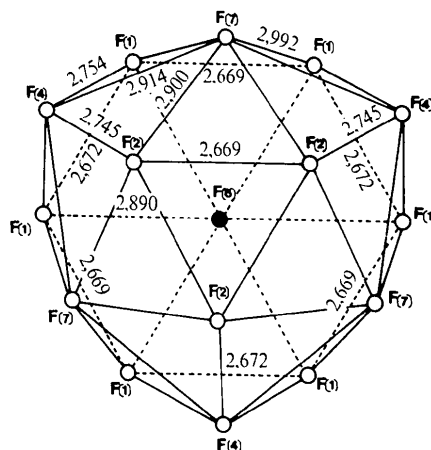


Fig. 4. Environnement de K(2).

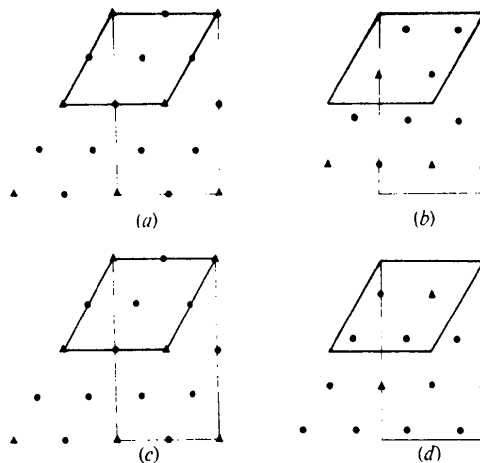


Fig. 5. Répartition des cations dans β -KYb₃F₁₀: (a) $z=0$; (b) $z=\frac{1}{4}$; (c) $z=\frac{1}{2}$; (d) $z=\frac{3}{4}$. ● Yb, ▲ K.

Caractéristiques de la structure

Les cations se révèlent situés, d'une part dans des plans parallèles à (001), de cotes approximatives $z =$

$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$, d'autre part dans des plans 'ondulés', parallèles à (100) de cotes moyennes $x=0$ et $x=\frac{1}{2}$ ($\Delta x = 0,08$). Cette répartition est schématisée sur la Fig. 5 qui

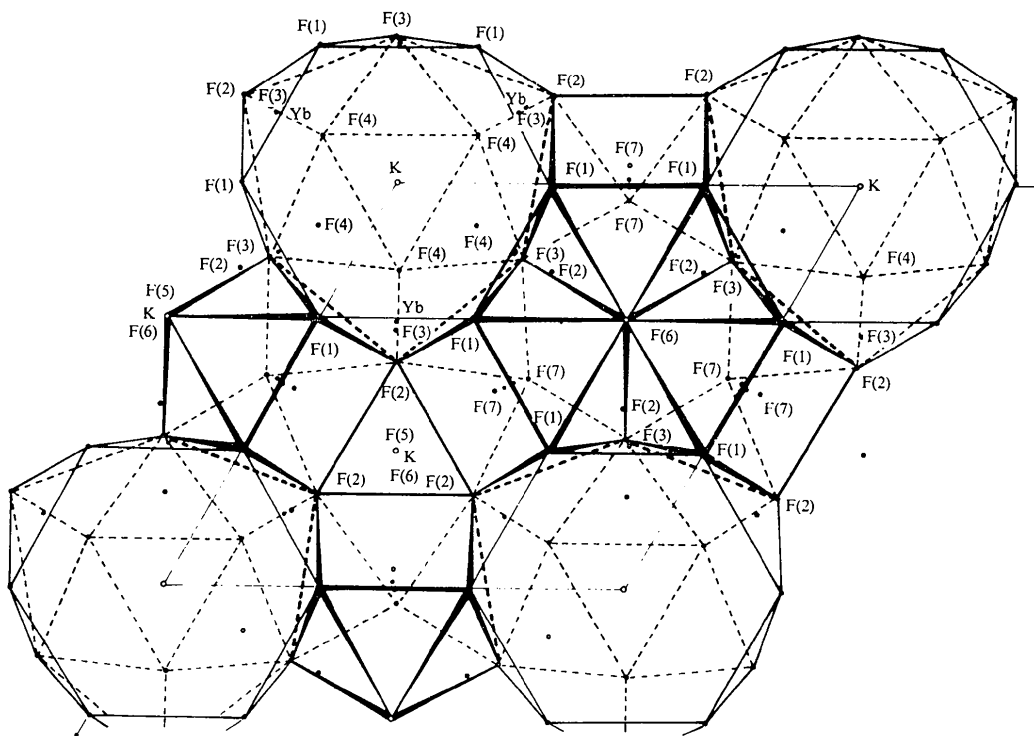


Fig. 6. Plan cationique de cote $z = \frac{1}{2}$.

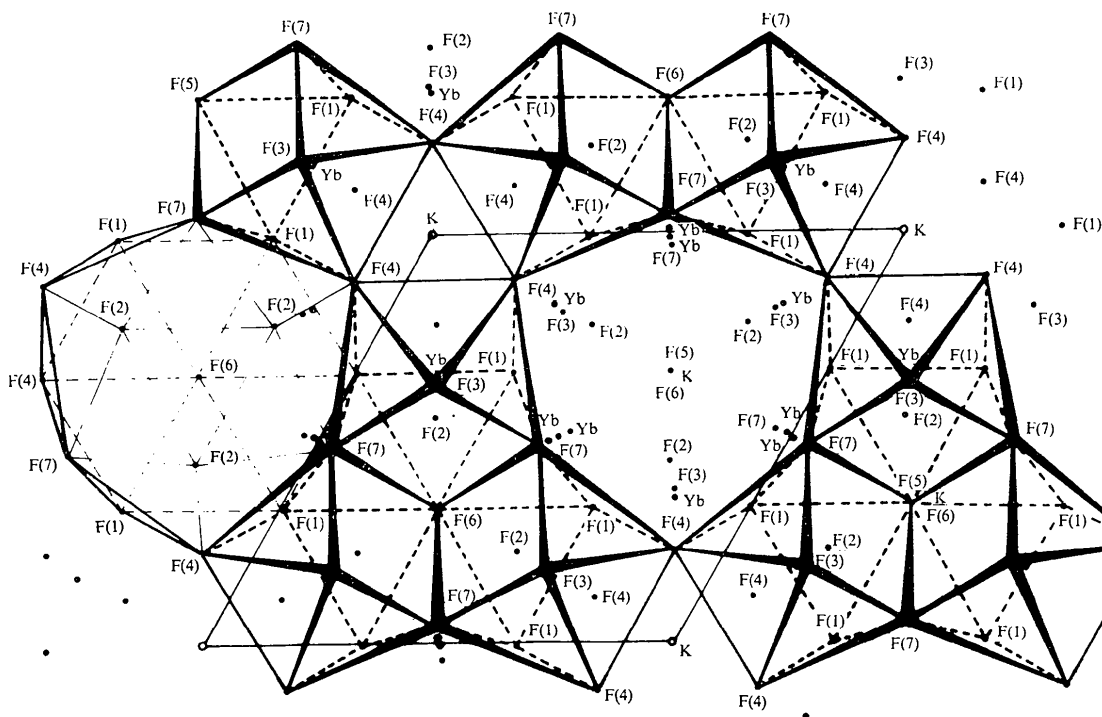


Fig. 7. Plan cationique de cote $z = \frac{3}{4}$.

montre, de plus, que, dans ces plans, les cations s'alignent parallèlement aux directions $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{a} + \mathbf{b}$ et $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ avec l'alternance systématique d'une chaîne Yb-Yb-Yb... et Yb-K-Yb...

L'enchaînement des antiprismes et des polyèdres entourant les cations situés dans les plans de cotes $z = \frac{1}{2}$, $z = \frac{3}{4}$ et $x \simeq \frac{1}{2}$ est représenté sur les Figs. 6, 7 et 8. Cette dernière correspond, en fait, à la projection de la structure sur le plan (100) de la maille orthohexagonale correspondante ($a' = a/3 = 13,97$, $b' = 8,067$, $c' = 13,203$ Å) et met en évidence la superposition, perpendiculairement à \mathbf{c} , des chaînes se propageant parallèlement à la direction \mathbf{b} .

Dans les chaînes d'antiprismes, deux antiprismes voisins partagent alternativement un sommet et un côté.

Dans les chaînes Yb-K-Yb..., les antiprismes lient deux chaînes Yb-Yb-Yb... en partageant deux de leurs côtés avec ceux des deux antiprismes d'une chaîne

liés par un côté et deux de leurs sommets avec ceux des deux antiprismes de l'autre chaîne, liés, eux, par un sommet.

Une telle liaison entre les antiprismes conduit à la formation de groupements de trois antiprismes liés deux à deux par un côté et les plans cationiques parallèles à (001) peuvent être considérés comme formés par l'enchaînement de groupements $(Yb_3F_{18})^{9-}$, liés par leurs sommets et, entre lesquels se logent les ions K^+ .

C'est ce même enchaînement que l'on retrouve dans les plans 'ondulés' parallèles à (100), en observant que les plans de cotes $z = \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$ se superposent aux plans de cotes respectives $z = 0$ et $\frac{1}{4}$ par rotation autour de l'axe hélicoïdal [00z] d'ordre 2. On peut donc considérer que perpendiculairement à \mathbf{c} , les plans cationiques s'empilent selon la séquence $ABA'B'$.

Dans la maille élémentaire, chaque plan contient un groupement $(Yb_3F_{18})^{9-}$ et un polyèdre de potassium. Chaque groupement partage six sommets [6F(2) ou

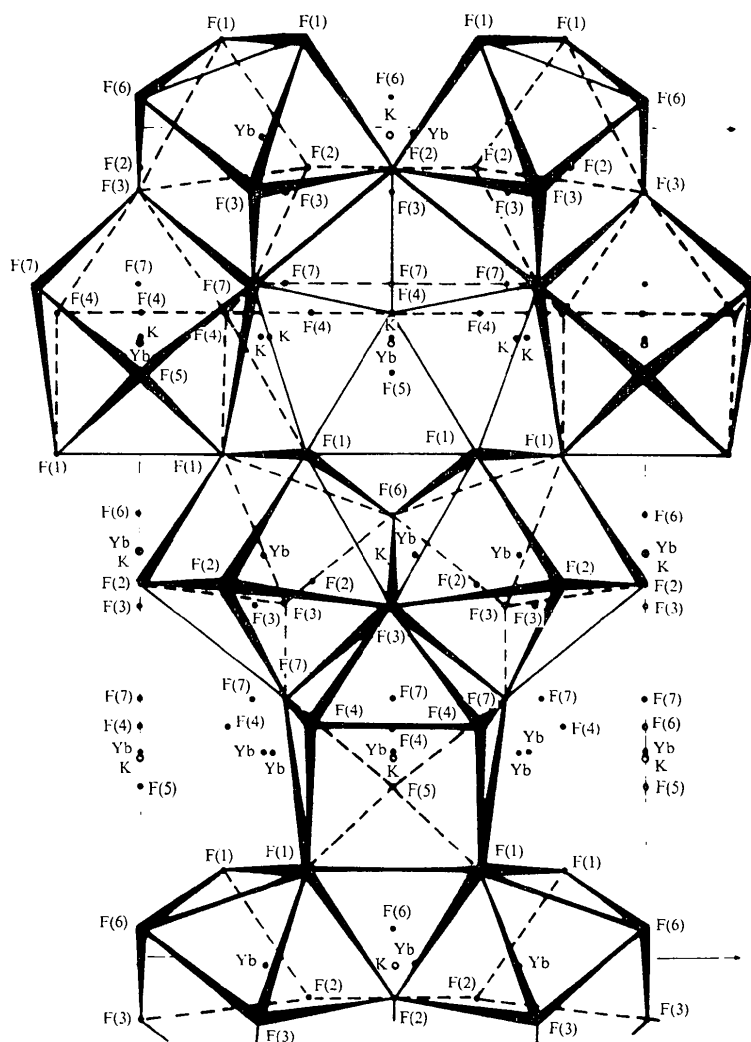


Fig. 8. Plan 'ondulé' parallèle au plan (100) de la maille orthohexagonale de cote $x \simeq \frac{1}{2}$.

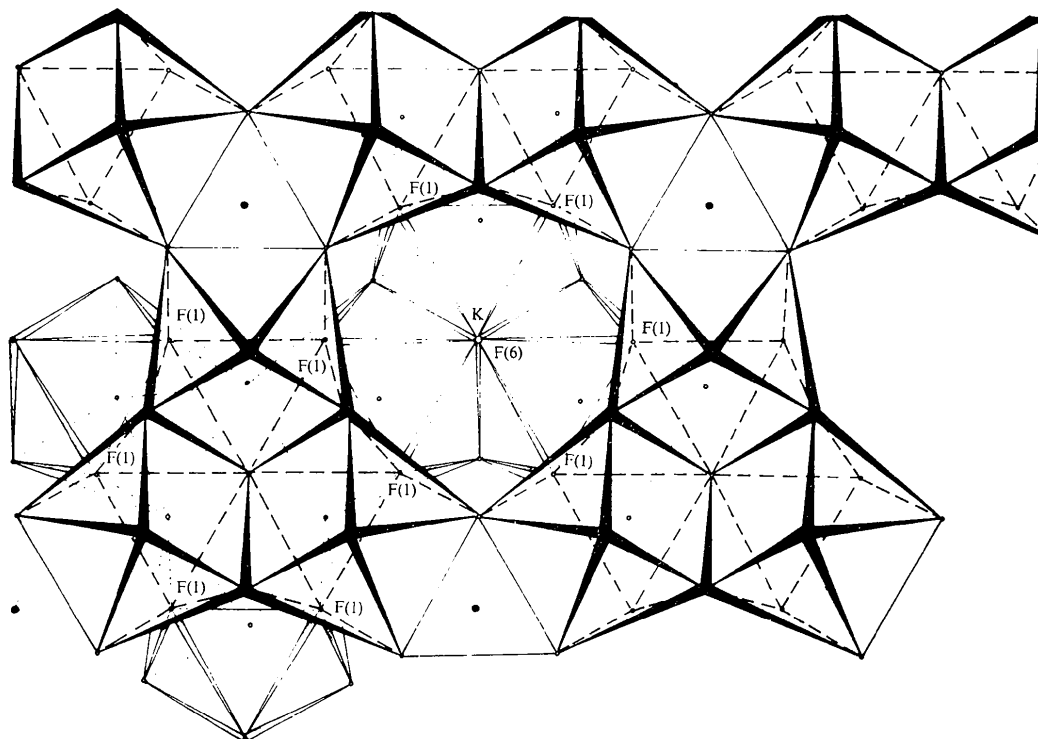


Fig. 9. Superposition des plans cationiques de cotes $z = \frac{1}{2}(A')$ et $z = \frac{3}{4}(B')$.

6F(4)] avec ceux de six groupements voisins, situés dans le même plan.

Celui situé dans le plan de cote $z = \frac{3}{4}$ (plan B') partage six sommets [6F(1): Fig. 9] avec ceux de trois groupements situés dans le plan inférieur A' et six

côtés [6F(3)–F(7): Fig. 10] avec ceux d'un groupement $(Yb_3F_{18})^{9-}$ qui se superpose directement à lui dans le plan supérieur A .

Celui situé dans le plan de cote $z = 0$ (plan A) partage donc six côtés avec ceux du groupement $(Yb_3F_{18})^{9-}$ situé exactement au-dessus de lui, mais trois faces [3F(1)–F(6)–F(1): Fig. 11] avec celles du polyèdre de potassium qui se superpose directement à lui dans le plan supérieur B .

On retrouve des enchaînements identiques pour les groupements situés respectivement dans les plans B ($z = \frac{1}{4}$) et A' ($z = \frac{1}{2}$).

Les polyèdres de potassium partagent six faces [6F(2)–F(1)–F(3): Fig. 6, ou 6F(7)–F(1)–F(4): Fig. 7] avec celles des trois groupements $(Yb_3F_{18})^{9-}$ voisins situés dans le même plan.

Ceux entourant un atome K(2), par exemple celui situé dans le plan B' ($z = \frac{3}{4}$), partagent trois faces [3F(1)–F(6)–F(1): Fig. 9] avec celles du groupement $(Yb_3F_{18})^{9-}$ situé immédiatement en-dessous d'eux et trois faces [3F(2)–F(7)–F(2): Fig. 10] avec celles appartenant à trois groupements $(Yb_3F_{18})^{9-}$ situés dans le plan supérieur.

Ceux entourant un atome K(1), par exemple celui situé dans le plan A ($z = 0$), partagent trois faces [3F(4)–F(3)–F(4): Fig. 10] avec celles de trois groupements $(Yb_3F_{18})^{9-}$ situés dans le plan inférieur et trois côtés [3F(1)–F(1): Fig. 11] avec ceux appartenant à trois groupements $(Yb_3F_{18})^{9-}$ situés dans le plan supérieur.

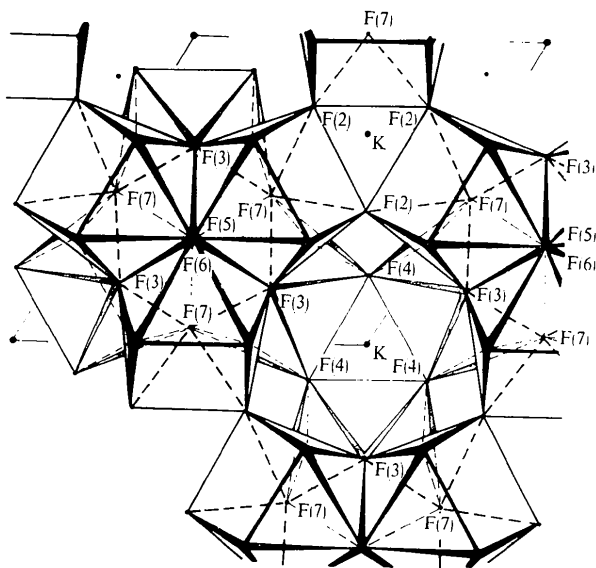


Fig. 10. Superposition des plans cationiques de cotes $z = \frac{3}{4}(B')$ et $z = 0(A)$.

La séquence $ABA'B'A \dots$ correspond donc à la superposition suivante: le long de l'axe $[00z]$: un polyèdre – 'réunion de trois groupements' – un polyèdre – 'réunion de trois groupements' – un polyèdre \dots , le long des axes $[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z]$: un groupement $(Yb_3F_{18})^{9-}$ – un polyèdre de potassium – 'réunion de trois groupements' – un groupement $(Yb_3F_{18})^{9-}$ – un groupement $(Yb_3F_{18})^{9-} \dots$.

On constate qu'au cours de cette séquence, les groupements plans sont toujours liés deux à deux par six côtés pour former des groupements $(Yb_6F_{32})^{14-}$, comprenant six antiprismes d'ytterbium greffés sur les faces d'un cube central de fluor vide [de sommets F(3), F(7), F(3), F(6), F(7), F(5), F(7), F(3): Fig. 10].

Ces groupements correspondent à l'ensemble 'cube anionique vide entouré de six cubes anioniques pleins', caractérisant la structure fluorine, les faces extérieures des cubes pleins ayant tourné de 45° dans leur plan.

C'est ce même type d'enchaînement des antiprismes d'yttrium qui a été observé par Pierce dans KY_3F_{10} .

De plus, entre les constantes a et c de la maille de β -KYb₃F₁₀ et a_0 de la maille cubique de KY_3F_{10} existent les relations $a = a_0/\sqrt{2}$ et $c = 4a_0\sqrt{3}/6 (= 2a_0/\sqrt{3})$.

La représentation du réseau cubique à faces centrées de KY_3F_{10} avec une maille hexagonale de constantes $a_{\text{hex}} = a_0/\sqrt{2}$ et $c_{\text{hex}} = a_0/\sqrt{3} (= 6a_0\sqrt{3}/6)$ permet de comparer la structure de ce composé avec celle de β -KYb₃F₁₀.

Ces deux fluorures sont tous les deux décrits par la superposition, perpendiculairement à la direction c , de respectivement six et quatre plans cationiques (KY_3F_{10} étant caractérisé par la séquence $ABC'A'B'C'$).

Sur les Figs. 12 et 13, ces plans cationiques ont été schématisés, groupés deux à deux. La séquence $B'ABA'$ observée dans β -KYb₃F₁₀ correspond à la séquence $A'B'CB$ de KY_3F_{10} .

Il convient de noter que le modèle de structure proposé par Podbereskaya, Baidina, Borisov & Belov (1976) pour $NH_4Er_3F_{10}$, composé isotype de β -KYb₃F₁₀, et publié à la fin de la rédaction de ce travail, est en assez bon accord avec la structure que nous proposons pour β -KYb₃F₁₀. Ces auteurs ont également mis en évidence les analogies de structure entre les trois composés KY_3F_{10} , $NH_4Er_3F_{10}$ et la fluorine.

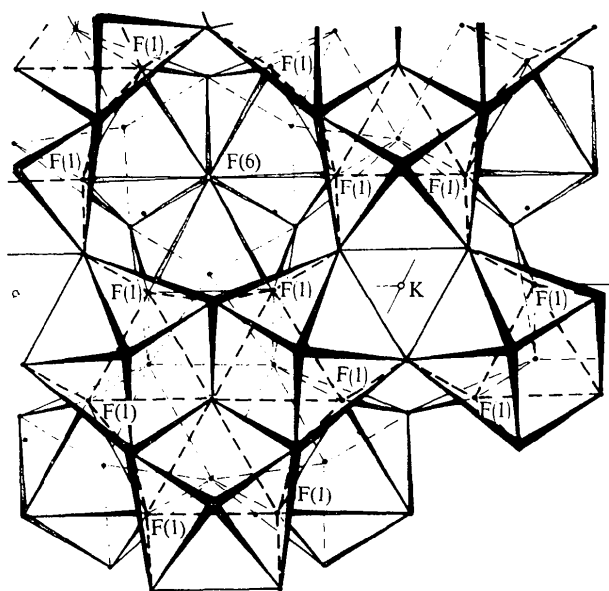


Fig. 11. Superposition des plans cationiques de cotes $z=0(A)$ et $z=\frac{1}{4}(B)$.

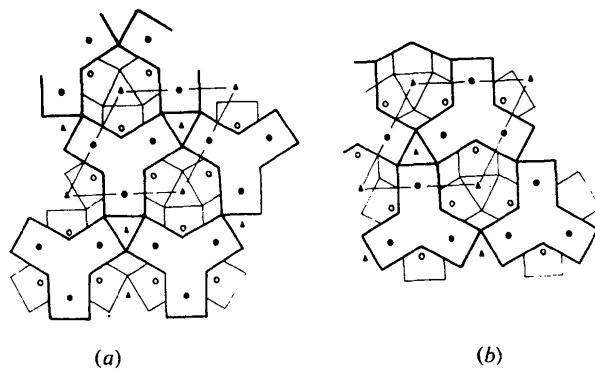


Fig. 12. Composé β -KYb₃F₁₀; empilement des plans cationiques perpendiculairement à la direction c . Superposition des plans de cotes (a) $z = \frac{2}{3}$ et 0; (b) $z = \frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$.

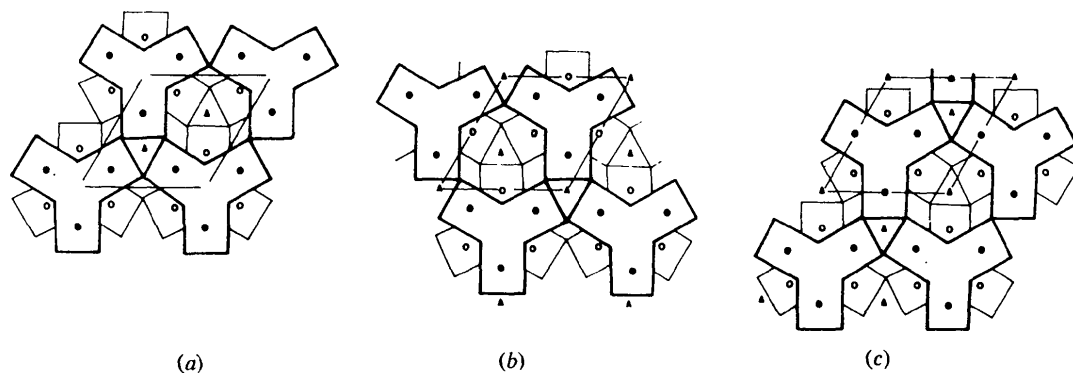


Fig. 13. Composé KY_3F_{10} décrit avec une maille hexagonale. Empilement des plans cationiques perpendiculairement à la direction c . Superposition des plans de cotes (a) $z = 0,91$ et $0,08$; (b) $z = \frac{1}{4}$ et $0,41$; (c) $z = 0,58$ et $\frac{2}{3}$.

Références

- ALÉONARD, S., GONZALÈS, O., GORIUS, M. F. & ROUX, M. T. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 1185–1192.
- CHEETHAM, A. K., FENDER, B. E. F., FUESS, H. & WRIGHT, A. F. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 94–97.
- CHEETHAM, A. K. & NORMAN, N. (1974). *Acta Chem. Scand.* **A28**, 55–60.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53** (5), 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- LABEAU, M., ALÉONARD, S., VÉDRINE, A., BOUTONNET, R. & COUSSEINS, J. C. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 615–624.
- PIERCE, J. W. & HONG, Y. P. (1973). *Proc. Tenth Rare-Earth Res. Conf.*, pp. 527–538.
- PODBERESKAYA, N. V., BAĪDINA, I. A., BORISOV, S. V. & BELOV, N. V. (1976). *J. Strukt. Chim.* **17** (1), 147–152.
- PORCHER, P. & CARO, P. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **280**, 633–635.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- RANGO, C. DE, TSOUCARIS, G. & ZELWER, C. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **263**, 64–66.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.
- ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2453–2458.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 3235

The Crystal and Molecular Structures of 1:1 Molecular Complexes between Tryptophan Metabolites – 5-Methoxyindole-3-acetic Acid:5-Methoxytryptamine and Indole-3-acetic Acid:5-Methoxytryptamine

BY TOSHIMASA SAKAKI, AKIKO SOGO, AKIO WAKAHARA,* TADASHI KANAI,† TAKAJI FUJIWARA AND KEN-ICHI TOMITA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University, Yamadakami, Suita, Osaka, Japan 565

(Received 26 March 1976; accepted 19 May 1976)

Two 1:1 molecular complexes, 5-methoxyindole-3-acetic acid (5-MIAA):5-methoxytryptamine (5-MT) and indole-3-acetic acid (IAA):5-methoxytryptamine (5-MT) crystallize in the monoclinic space group $P2_1/c$. Unit-cell dimensions are $a=12.418$ (3), $b=6.346$ (2), $c=26.496$ (4) Å and $\beta=104.64$ (1)° for 5-MIAA:5-MT, and $a=11.847$ (8), $b=6.714$ (8), $c=23.648$ (4) Å and $\beta=95.35$ (5)° for IAA:5-MT. The crystal structure of 5-MIAA:5-MT was solved by a direct method and phases from this complex were used for the structure determination of IAA:5-MT. By block-diagonal least-squares refinements, the R values dropped to 0.080 for 5-MIAA:5-MT and 0.077 for IAA:5-MT. The interaction between the acid and amine components in both 5-MIAA:5-MT and IAA:5-MT takes the form of an ion pair (salt bridge) between the positive charge at the terminal amino N of 5-MT and the negative charge at the carboxyl O of 5-MIAA (or IAA). The molecular packing and hydrogen-bonding systems are similar in both complexes: the amino group and indole N of 5-MT are hydrogen-bonded to the carboxyl O of 5-MIAA (or IAA); the indole N of 5-MIAA or IAA is not involved in hydrogen bonding. The molecules in both structures are held together by three-dimensional frameworks of hydrogen bonds around the twofold screw axis to form an infinite helical array in the b direction.

Introduction

Various biological and biochemical investigations of biogenic monoamines have been reported. 5-MT, one of the biogenic monoamines, occurs in the pineal gland, where it is synthesized from serotonin by a methylating enzyme, hydroxyindole-*O*-methyltransferase (HIOMT) (Axelrod & Weissbach, 1961).

Through its metabolic pathway, 5-MT is usually converted to 5-MIAA (Erspamer, Ferrini & Glässer,

1960; Kveder & McIsaac, 1961), but it is also well known that 5-MT is excreted into urine to a certain extent (Franzen & Gross, 1965; Dreux & Halter, 1970).

It is supposed that 5-MT is excreted into urine in spite of its high reactivity because it can form a molecular complex with an acid in a living body as protection against enzymatic action. Therefore, we investigated the complex formation between 5-MT and a series of acid compounds found in the living body (Table 1).

Of these complexes, 5-MIAA:5-MT and IAA:5-MT are of most interest because 5-MIAA and IAA are both final products of the tryptophan metabolic pathway, so that interaction between 5-MT and these acids

* Present address: Research Laboratories, Fujisawa Pharmaceutical Co. Ltd, Kashima, Yodogawa-ku, Osaka, Japan.

† Present address: Research Laboratories, Kohjin Co. Ltd, Komiyacho, Hachi-ouji City, Tokyo, Japan.