

Fig.4. La coordination d'un atome de baryum.

sodium-oxygène sont comprises entre 2,309 et 2,586 Å. La Fig. 3 et le Tableau 5 précisent cette coordination.

Les atomes de baryum sont entourés de huit atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,65 et 3,064 Å. La Fig. 4 et le Tableau 5 donnent les détails de ce voisinage.

On peut remarquer que les oxygènes de liaison ( $\text{O}_i$ ) ne participent pas aux figures de coordination des cations associés (Ba et Na).

### Références

- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.  
*International Tables for X-ray Crystallography*, (1968). Vol III. Birmingham: Kynoch Press.  
 MARTIN, C. & DURIF, A. (1972). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* A paraître.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 2352

## Structure Cristalline du Polyphosphate de Cuivre-Lithium $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$

PAR M. LAÜGT, I. TORDJMAN, J. C. GUITEL ET M. ROUDAUT

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

(Reçu le 21 décembre 1971, revu le 17 mars 1972)

The crystal structure of  $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$  has been determined by single-crystal X-ray methods. The unit cell is orthorhombic with  $a=8.703 \pm 0.003$ ,  $b=8.197 \pm 0.003$ ,  $c=8.613 \pm 0.003$  Å and contains four formula units. The space group is  $P2_12_12_1$ . 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 0.080.  $(\text{PO}_3)_\infty$  chains twist around  $2_1$  axes along the  $a$  direction. Their period is of six  $\text{PO}_4$  tetrahedra.  $\text{LiO}_6$  and  $\text{CuO}_6$  octahedra are connected so as to build a three-dimensional framework.

Le polyphosphate mixte de cuivre lithium  $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$  a été mis en évidence lors de l'établissement du diagramme de phases  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2\text{-LiPO}_3$  (Laügt, 1969). Il fait partie d'une série de composés isotypes de formule  $\text{M}^{\text{II}}\text{Li}(\text{PO}_3)_3$  où  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$  (Averbuch-Pouchot & Rakotomahanina Ralaisoa, 1970).

C'est le sel de cuivre-lithium qui a été choisi pour la détermination de la structure des composés de cette série.

### I. Préparation

Le polyphosphate de cuivre-lithium  $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$  cristallise lorsqu'on fait agir un mélange de carbonate de cuivre et de carbonate de lithium en excès sur le l'acide phosphorique à 85%. Le mélange est porté à 460°C pendant trois heures. Les cristaux qui apparaissent sont tétraédriques.

### II. Détermination de la maille

L'étude des cristaux, par la méthode de Weissenberg, conduit à leur attribuer une maille orthorhombique de paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 8,703 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 8,197 \pm 0,003 \\ c &= 8,613 \pm 0,003 \end{aligned}$$

Les règles d'extinction des réflexions observées:

$$\begin{aligned} h \ 0 \ 0 &\text{ existe pour } h = 2n \\ 0 \ k \ 0 &\text{ existe pour } k = 2n \\ 0 \ 0 \ l &\text{ existe pour } l = 2n \end{aligned}$$

conduisent au groupe d'espace  $P2_12_12_1$ .

### III. Mesures physiques sur $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$

$\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$  se décompose avant la fusion à  $728^\circ \pm 4^\circ\text{C}$ . Cette mesure a été effectuée par analyse thermique différentielle en montée de température. La densité observée vaut  $3,25 \text{ g.cm}^{-3}$ . La densité calculée est égale à  $3,32 \text{ g.cm}^{-3}$ . Le test de piézoélectricité est positif. La chromatographie sur couche mince de cellulose montre qu'il s'agit d'un polyphosphate à longues chaînes.

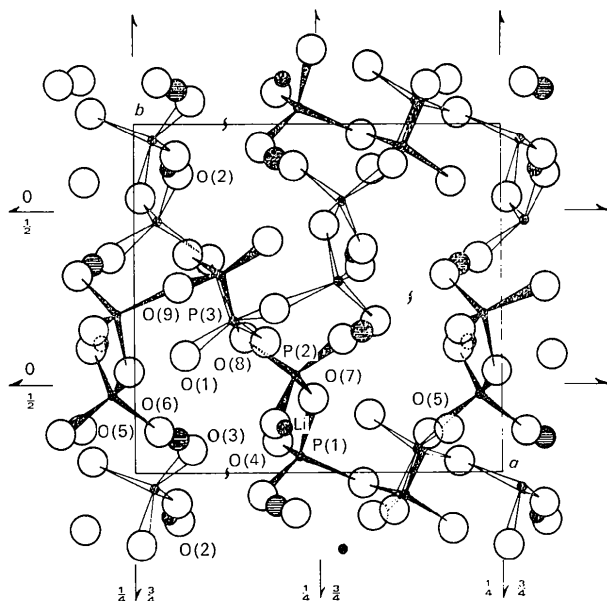


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

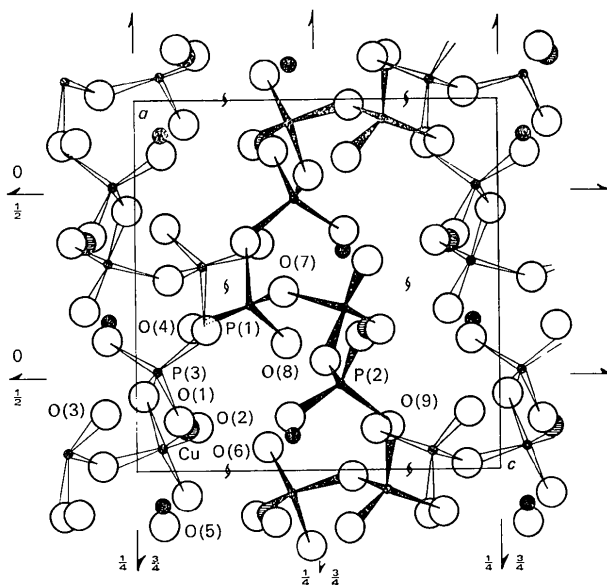


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (010).

### IV. Détermination de la structure

#### 1. 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 était celle du molybdène, filtrée au zirconium. Le cristal avait la forme d'un tétraèdre, de 0,12 mm d'arête environ. La direction  $c$  du cristal était orientée suivant l'axe  $\phi$  du goniomètre. Les mouvements  $\Omega$  et  $2\theta$  du goniomètre étaient couplés. L'exploration de la plupart des réflexions a été effectuée par pas de  $0,03^\circ$  sur  $\Omega$ , dans un domaine d'intégration de  $0,96^\circ$  en  $2\theta$  pour  $\theta < 25^\circ$  et de  $1,68^\circ$  pour  $25^\circ < \theta < 45^\circ$ . Chaque mesure durait 48 sec, dont la moitié était consacrée à l'évaluation du fond continu de part et d'autre de la raie. Cependant, 108 réflexions (de 200 à 941 dans le Tableau 3) ont été intégrées par pas de  $0,01^\circ$ . Trois réflexions de référence (412, 040, 214) ont été mesurées périodiquement. Aucune variation statistique notable de leur intensité n'a été observée. Pour  $\theta < 25^\circ$ , les intensités des 662 réflexions possible ont été mesurées. Pour  $25^\circ < \theta < 45^\circ$ , 552 réflexions seulement ont été mesurées, sur les 2214 possibles, les autres ayant été éliminées au préalable par des mesures rapides de hauteur de pics. La correction de Lorentz-polarisation a été effectuée point par point avant l'intégration. La correction d'absorption a été négligée.

Le calcul des écarts quadratiques moyens a été effectué à partir de 25 mesures de chacune des trois réflexions de référence. On trouve:

$h$	$k$	$l$	$f_o$	$\sigma f_o$
4	1	2	96,0	1,8
0	4	0	115,5	1,1
2	1	4	77,0	1,3

#### 2. Détermination de la structure

Chaque maille contient quatre unités de formule  $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$ , les anions formant des chaînes infinies de tétraèdres. Des considérations de symétrie permettent de prévoir que la maille est traversée par deux chaînes dont la période est de six tétraèdres, trois d'entre eux seulement étant indépendants.

L'examen des projections et sections de Patterson a permis de déterminer la position des atomes de cuivre. Les pics Cu-O correspondant aux atomes d'oxygène qui participent à l'environnement du cuivre ont permis une localisation approximative de ces atomes d'oxygène.

Les autres sites ont été déterminés suivant la méthode statistique de Karle (1968). Les facteurs de structure normalisés ont été calculés. Les positions atomiques déjà connues: Cu, O(1) et P(3) (dont les coordonnées  $x$  et  $y$  seules se sont révélées exactes par la suite), ont permis de calculer des valeurs approximatives des phases de 56 réflexions pour lesquelles  $E > 1,70$ . A partir de ces valeurs, les phases de 160 réflexions telles

Tableau 1. Coordonnées de positions atomiques et leurs déviations standards

Sites	x	y	z
Cu	0,1170 (2)	0,0969 (2)	0,1384 (2)
P(1)	0,4485 (5)	0,0468 (5)	0,3146 (4)
P(2)	0,4372 (5)	0,2771 (5)	0,5735 (4)
P(3)	0,2673 (4)	0,4336 (4)	0,0601 (5)
O(1)	0,1359 (13)	0,3345 (13)	0,1180 (13)
O(2)	0,1215 (15)	0,8600 (13)	0,1717 (11)
O(3)	0,1537 (13)	0,0632 (15)	0,9151 (13)
O(4)	0,3910 (13)	0,0882 (15)	0,1588 (11)
O(5)	0,8553 (13)	0,1274 (15)	0,0761 (14)
O(6)	0,0631 (13)	0,1185 (12)	0,3613 (14)
O(7)	0,4860 (12)	0,2097 (15)	0,4089 (13)
O(8)	0,2967 (14)	0,3869 (16)	0,5224 (14)
O(9)	0,1177 (16)	0,5300 (14)	0,6977 (13)
Li	0,3956 (52)	0,1278 (33)	0,9205 (48)

que  $E$  soit  $> 1,44$  ont été calculées suivant la formule:

$$\operatorname{tg} \varphi_h = \frac{\sum E_{h-k} E_k \sin (\varphi_{h-k} + \varphi_k)}{\sum E_{h-k} E_k \cos (\varphi_{h-k} + \varphi_k)}$$

Une synthèse de Fourier ponctualisée a alors permis de localiser les trois atomes de phosphore de l'unité formulaire, et les six atomes d'oxygène qui participent à l'environnement du cuivre. Les pics parasites étaient trop nombreux pour que tous les atomes d'oxygène puissent être localisés. Des considérations géométriques ont alors conduit à une localisation approximative des atomes d'oxygène de liaison entre les phosphores, les environnements de ceux-ci ayant été assimilés à des tétraèdres réguliers. Les valeurs ainsi calculées ont servi lors d'un premier cycle d'affinement

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique

Les valeurs de  $\beta_{ij}$  sont multipliées par  $10^5$ . Les  $\sigma$  calculés sont indiqués entre parenthèses.

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cu	198 (20)	134 (20)	136 (18)	-12 (19)	25 (18)	6 (19)
P(1)	106 (39)	67 (42)	76 (33)	80 (35)	-50 (32)	0 (32)
P(2)	89 (36)	90 (41)	118 (37)	18 (34)	36 (37)	-8 (34)
P(3)	121 (41)	18 (41)	169 (38)	15 (30)	-11 (33)	27 (32)
O(1)	188 (118)	87 (108)	216 (115)	-26 (84)	106 (96)	-13 (88)
O(2)	400 (124)	151 (110)	0 (82)	110 (118)	49 (105)	-52 (80)
O(3)	202 (102)	361 (149)	183 (108)	-95 (104)	-49 (92)	72 (109)
O(4)	158 (104)	299 (128)	227 (108)	0 (120)	-94 (97)	126 (103)
O(5)	207 (114)	429 (157)	168 (104)	38 (106)	-25 (93)	142 (104)
O(6)	215 (104)	56 (114)	311 (102)	-21 (84)	-52 (119)	108 (114)
O(7)	96 (97)	370 (142)	201 (109)	-85 (103)	7 (95)	-151 (112)
O(8)	348 (135)	277 (154)	375 (127)	-56 (116)	97 (112)	108 (121)
O(9)	265 (109)	349 (138)	218 (112)	-66 (120)	115 (114)	-70 (100)
Li	1121 (585)	0 (297)	1136 (494)	457 (348)	-534 (529)	91 (316)

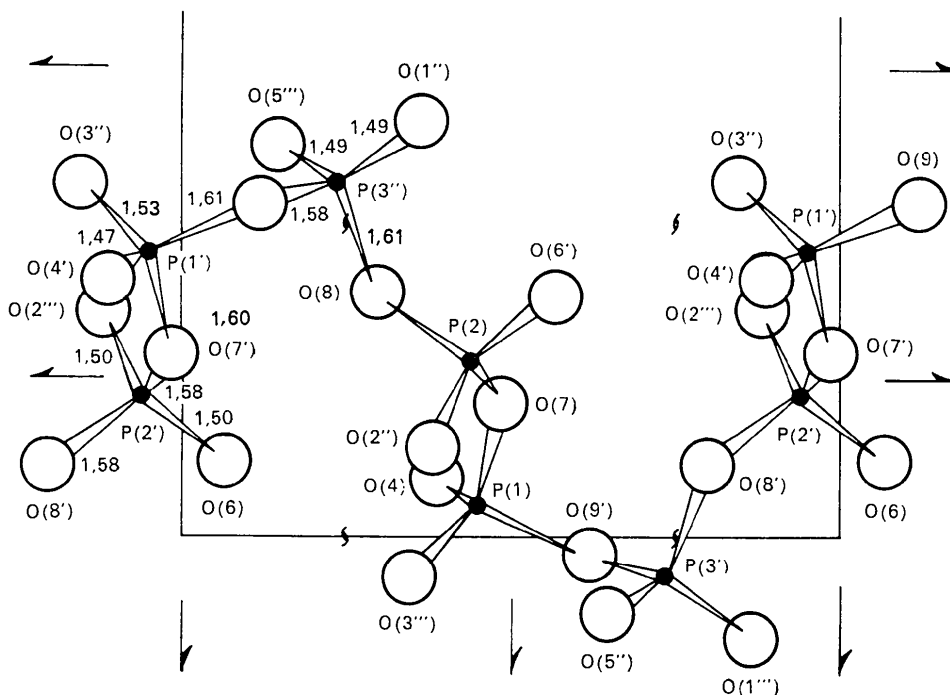


Fig. 3. Projection d'une période de la chaîne (PO<sub>3</sub>) sur le plan (001).



serve un pic positif à l'emplacement qui lui a été attribué.

Le Tableau 1 donne les coordonnées de position de tous les atomes indépendants. Les facteurs de température anisotropes sont donnés dans le Tableau 2. Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés, ramenés à l'échelle absolue, sont indiquées dans le Tableau 3.

### V. Description de la structure

Les chaînes, dont la période est de six tétraèdres  $\text{PO}_4$ , se développent autour des axes hélicoïdaux parallèles à la dimension  $a=8,703 \text{ \AA}$  de la maille. Les Fig. 1 et 2 représentent la structure en projection sur les plans (001) et (010) respectivement. Dans ces figures, les liaisons internes de la chaîne qui s'enroule autour de l'axe hélicoïdal parallèle à  $a=\frac{1}{2}$  et  $z=\frac{1}{2}$  ont été représentées en noir.

La Fig. 3 représente une période de la chaîne  $(\text{PO}_3)_\infty$ .

Les distances entre atomes de phosphore voisins valent 2,85 à 2,97  $\text{\AA}$ . L'environnement de ces atomes est tétraédrique. Les tétraèdres sont irréguliers: les distances phosphore-oxygène de liaison sont comprises entre 1,58 et 1,61  $\text{\AA}$  alors que les distances phosphore-oxygène libre (participant à l'environnement du cuivre et du lithium) sont plus courtes et varient de 1,47 à 1,50  $\text{\AA}$ .

Les distances O-O entre oxygènes appartenant au même tétraèdre sont comprises entre 2,40 et 2,57  $\text{\AA}$ . Entre oxygènes appartenant à des tétraèdres différents, les distances sont supérieures à 2,72  $\text{\AA}$ .

Le Tableau 4 donne les valeurs des distances entre les atomes des trois tétraèdres indépendants de la chaîne. Les valeurs de  $\sigma$  sur les distances sont de l'ordre de 0,01  $\text{\AA}$  pour les liaisons P-O et 0,02  $\text{\AA}$  pour les distances O-O. Le calcul des  $\sigma$  sur les distances tient compte des  $\sigma$  sur les paramètres de la maille. Le Tableau 5 donne les valeurs des angles entre vecteurs interatomiques dans la chaîne.

Tableau 4. Distances interatomiques dans les chaînes  $(\text{PO}_3)_\infty$

P(1)-O(4)	1,47 (1) $\text{\AA}$	O(7)-O(8)	2,40 (2) $\text{\AA}$
P(1)-O(3)	1,53 (1)	O(7)-O(2)	2,51 (2)
P(1)-O(7)	1,59 (1)	O(7)-O(6)	2,52 (2)
P(1)-O(9)	1,60 (1)	O(8)-O(2)	2,50 (2)
P(2)-O(2)	1,50 (1)	O(8)-O(2)	2,53 (2)
P(2)-O(6)	1,50 (1)	O(2)-O(6)	2,56 (2)
P(2)-O(7)	1,58 (1)	O(8)-O(9)	2,47 (2)
P(2)-O(8)	1,58 (1)	O(8)-O(5)	2,52 (2)
P(3)-O(5)	1,49 (1)	O(8)-O(1)	2,50 (2)
P(3)-O(1)	1,49 (1)	O(9)-O(5)	2,50 (2)
P(3)-O(8)	1,61 (1)	O(9)-O(1)	2,51 (2)
P(3)-O(9)	1,58 (1)	O(5)-O(1)	2,56 (2)
O(4)-O(7)	2,51 (2)	P(1)-P(2)	2,923 (5)
O(3)-O(7)	2,55 (2)	P(2)-P(3)	2,969 (5)
O(3)-O(4)	2,56 (2)	P(1)-P(3)	2,850 (5)
O(3)-O(9)	2,57 (2)		
O(4)-O(9)	2,52 (2)		
O(7)-O(9)	2,45 (2)		

Tableau 5. Angles des liaisons dans les chaînes  $(\text{PO}_3)_\infty$

O(4)-P(1)-O(7)	109,9 (1,3)°
O(3)-P(1)-O(7)	108,8 (1,4)
O(3)-P(1)-O(4)	116,9 (1,5)
O(3)-P(1)-O(9)	109,8 (1,5)
O(4)-P(1)-O(9)	110,0 (1,5)
O(7)-P(1)-O(9)	100,0 (1,2)
O(7)-P(2)-O(8)	99,1 (1,2)
O(7)-P(2)-O(2)	109,7 (1,3)
O(7)-P(2)-O(6)	109,8 (1,4)
O(8)-P(2)-O(2)	108,7 (1,4)
O(8)-P(2)-O(6)	110,1 (1,5)
O(2)-P(2)-O(6)	117,8 (1,5)
O(8)-P(3)-O(9)	101,4 (1,3)
O(8)-P(3)-O(5)	109,1 (1,5)
O(8)-P(3)-O(1)	107,3 (1,4)
O(9)-P(3)-O(5)	109,5 (1,4)
O(9)-P(3)-O(1)	109,7 (1,4)
O(5)-P(3)-O(1)	118,4 (1,6)
P(1)-O(7)-P(2)	134,0 (1,6)
P(2)-O(8)-P(3)	137,3 (1,8)
P(3)-O(9)-P(1)	127,2 (1,4)

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont un environnement octaédrique déformé d'oxygènes. Ils sont entourés de quatre oxygènes à courte distance (1,96 à 1,98  $\text{\AA}$ ) formant un carré et deux oxygènes à des distances plus longues (2,35 et 2,39  $\text{\AA}$ ) qui complètent l'octaèdre dans des directions à peu près normales au carré. La Fig. 4 représente cet environnement. Les Tableaux 6 et 7 donnent les valeurs des distances entre atomes et des angles entre vecteurs interatomiques dans l'environnement du cuivre.

Les ions  $\text{Li}^+$  ont eux aussi un environnement octaédrique irrégulier, les distances Li-O étant comprises

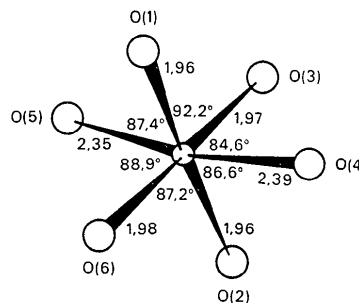


Fig. 4. Voisinage du cuivre projeté sur le plan (111).

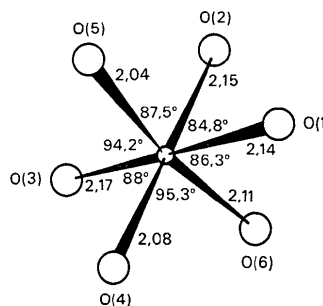


Fig. 5. Voisinage du lithium projeté sur le plan (111).

Tableau 6. Distances interatomiques dans les octaèdres

CuO <sub>6</sub>			
Cu-O(1)	1,96 (1) Å	O(1)-O(6)	2,81 (2) Å
Cu-O(6)	1,98 (1)	O(1)-O(3)	2,83 (2)
Cu-O(3)	1,97 (1)	O(2)-O(6)	2,72 (1)
Cu-O(2)	1,96 (1)	O(2)-O(3)	2,78 (2)
Cu-O(4)	2,39 (1)	O(1)-O(4)	3,02 (2)
Cu-O(5)	2,35 (1)	O(1)-O(5)	2,99 (2)
		O(2)-O(4)	3,00 (2)
		O(2)-O(5)	3,29 (2)
		O(6)-O(4)	3,35 (2)
		O(5)-O(6)	3,05 (2)
		O(3)-O(4)	2,95 (2)
		O(3)-O(5)	2,99 (2)

Tableau 8. Distances interatomiques dans les octaèdres

LiO <sub>6</sub>			
Li-O(3)	2,17 (5) Å	O(3)-O(4)	2,95 (2) Å
Li-O(4)	2,08 (4)	O(3)-O(6)	2,91 (2)
Li-O(6)	2,11 (3)	O(3)-O(2)	2,93 (2)
Li-O(2)	2,15 (4)	O(3)-O(5)	3,08 (2)
Li-O(5)	2,04 (3)	O(1)-O(4)	3,25 (2)
Li-O(1)	2,14 (5)	O(1)-O(6)	2,90 (1)
		O(1)-O(2)	2,89 (2)
		O(1)-O(5)	2,99 (2)
		O(5)-O(4)	3,10 (2)
		O(5)-O(2)	2,89 (2)
		O(6)-O(4)	3,10 (2)
		O(6)-O(2)	2,72 (1)

Tableau 7. Angles des liaisons dans les octaèdres CuO<sub>6</sub>

O(1)-Cu-O(6)	91,0 (0,8)°
O(1)-Cu-O(4)	87,3 (0,7)
O(1)-Cu-O(3)	92,2 (0,8)
O(1)-Cu-O(5)	87,4 (0,7)
O(2)-Cu-O(6)	87,2 (0,7)
O(2)-Cu-O(4)	86,6 (0,7)
O(2)-Cu-O(3)	90,1 (0,8)
O(2)-Cu-O(5)	99,1 (0,8)
O(4)-Cu-O(6)	99,6 (0,8)
O(5)-Cu-O(6)	88,9 (0,7)
O(3)-Cu-O(4)	84,6 (0,7)
O(3)-Cu-O(5)	87,1 (0,7)

Tableau 9. Angles des liaisons dans les octaèdres LiO<sub>6</sub>

O(3)-Li-O(4)	88,0 (1,7)°
O(3)-Li-O(6)	85,8 (1,5)
O(3)-Li-O(2)	85,5 (1,6)
O(3)-Li-O(5)	94,2 (1,8)
O(1)-Li-O(4)	101,0 (2,2)
O(1)-Li-O(6)	86,3 (1,5)
O(1)-Li-O(2)	84,8 (1,6)
O(1)-Li-O(5)	91,6 (1,7)
O(5)-Li-O(4)	97,8 (1,8)
O(5)-Li-O(2)	87,5 (1,5)
O(6)-Li-O(4)	95,3 (1,7)
O(6)-Li-O(2)	79,4 (1,3)

entre 2,04 et 2,17 Å. Cet environnement est représenté par la Fig. 5. Les Tableaux 8 et 9 donnent les valeurs des distances interatomiques qui lui sont relatives, et les valeurs des angles entre vecteurs interatomiques.

Les octaèdres formant l'environnement de Cu<sup>2+</sup> et Li<sup>+</sup> mettent leurs arêtes en commun pour former un enchaînement à trois dimensions. Chaque octaèdre CuO<sub>6</sub> est relié à trois octaèdres de coordinance du lithium et inversement, chaque octaèdre LiO<sub>6</sub> partage

ses six atomes d'oxygène avec 3 octaèdres CuO<sub>6</sub>. La Fig. 6 donne une représentation de cet enchaînement, projeté suivant la direction [001]. Il peut être décrit comme une succession de chaînes d'octaèdres CuO<sub>6</sub> et LiO<sub>6</sub>, dont la période est de quatre octaèdres s'enroulant autour d'un axe hélicoïdal, et de chaînes, dont la période est de huit octaèdres, enroulées dans l'autre sens autour des autres axes hélicoïdaux, chaque octaèdre appartenant à la fois aux 2 sortes de spirales.

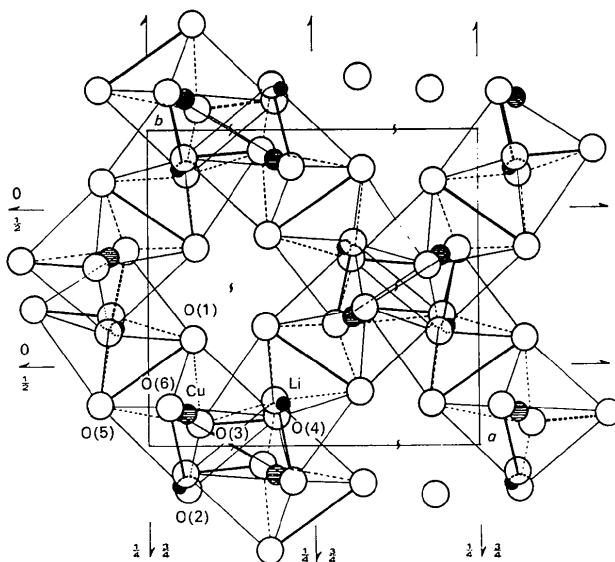


Fig. 6. Enchaînement des sites octaédriques de cuivre et de lithium projeté sur le plan (001).

Cette description est la même quelle que soit la direction  $x$ ,  $y$  ou  $z$  envisagée pour les axes  $2_1$ . La succession des sites est toujours Cu Li Cu Li . . . Cette disposition des sites laisse de grandes lacunes pour le passage des chaînes phosphorées.

L'empilement des oxygènes peut être considéré comme la déformation d'un empilement compact ABAB, si on le projette sur le plan (111). L'enchaînement des sites de cations présente alors une pseudo-symétrie ternaire d'axe [111].

### Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & RAKOTOMAHANINA RALAI-SOA, E. (1970). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **93**, 394.  
 BASSI, G., GUITEL, J. C. & GEYNET, M. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 230.  
 BUSING, W., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 KARLE, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 182.  
 LAÜGT, M. (1969). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **269C**, 1122.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 2358

## The Crystal Structure of the 1:1 Molecular Complex between Lumiflavinium Chloride and Hydroquinone

BY ROLF KARLSSON

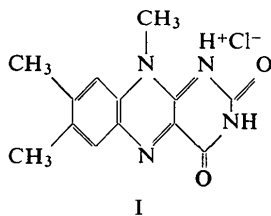
*Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Stockholm, Box 6801, S-113 86 Stockholm, Sweden*

(Received 6 July 1971 and in revised form 14 March 1972)

Crystals of the 1:1 molecular complex between lumiflavinium chloride and hydroquinone are monoclinic, space group  $P2_1/c$  with  $a = 24.15$ ,  $b = 12.52$ ,  $c = 12.39$  Å,  $\beta = 93.74^\circ$ . There are two complexes per asymmetric unit, related by a pseudo-translation  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ , causing the reflexions with  $h+l$  odd to be weak. The structure was solved by direct methods. The problem of determining the phases of the weak odd reflexions was solved by expressing each structure factor as a linear function of the atomic displacement parameters due to the pseudo-translation. The complexes crystallize as isolated units, held together by hydrogen bonds. Within each complex, the angle between the molecular planes is  $5.6^\circ$  and the average perpendicular separation is 3.49 Å.

### Introduction

The investigation of the complex between lumiflavinium chloride (I) and hydroquinone was undertaken because complexes of this kind have been suggested by Tollin (1965) as possible models with bondings similar to those present in coenzyme-protein complexes. Tollin pointed out the existence of a donor-acceptor  $\pi$ - $\pi$  complex in acid solutions, and made spectroscopic, e.s.r. and conductivity measurements on crystals, both with and without hydroquinone.



The crystal structure of the related complex with HBr instead of HCl has been determined at this Institute (Tillberg & Norrestam, 1972). The complex between riboflavin, hydroquinone and HBr has been investigated by Bear, Waters & Waters (1970).

### Experimental

Crystals of the complex were kindly supplied by Dr Göran Eriksson of the Institute of Biophysics, University of Stockholm. They are dark green, fairly regular prisms, frequently twinned. Oscillation and Weissenberg photographs were taken along all three axes for the zero and first layers with Ni-filtered Cu  $K\alpha$  radiation for preliminary examination of the space group and cell constants. Accurate cell constants were determined on a Siemens four-circle diffractometer.

The crystal data are: monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a = 24.15(2)$ ,  $b = 12.52(1)$ ,  $c = 12.39(1)$  Å,  $\beta = 93.74^\circ(5)$ ,  $Z = 8$ ,  $U = 3738$  Å<sup>3</sup>,  $F(000) = 1680$ ,  $D_m = 1.419$  g.cm<sup>-3</sup> (floatation in xylene and carbon tetrachloride),  $D_c = 1.421$  g.cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 21$  cm<sup>-1</sup>.

6329 independent intensities were collected by using two crystals of approximate dimensions  $0.12 \times 0.22 \times 0.30$  mm and  $0.10 \times 0.10 \times 0.19$  mm, Ni-filtered Cu  $K\alpha$  radiation and the  $\theta$ - $2\theta$  scan technique. The scan interval was  $1.60^\circ$  for all reflexions, in steps of  $0.01^\circ$  with a maximum step time of 0.6 sec. The intensities of three, quite strong reference reflexions 040, 004 and 460 were checked approximately every 150 reflexions. The first crystal slowly decomposed in the X-ray beam but