

Sur un Nouveau Type d'Oxydes Doubles $M^{+IV}In_2O_5$ ($M=Ti,V$): Etude Cristallochimique

PAR JEAN SENEGAS, JEAN-PIERRE MANAUD ET JEAN GALY

Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 20 décembre 1974, accepté le 28 janvier 1975)

Two new compounds, In_2VO_5 and In_2TiO_5 , have been prepared by solid-state reactions. In_2VO_5 crystallizes as black needles with the unit-cell dimensions $a=7.232$, $b=3.468$, $c=14.82$ Å, space group $Pnma$, $Z=4$. The colourless In_2TiO_5 compound is isostructural ($a=7.237$, $b=3.429$, $c=14.86$ Å). The structure, determined by X-ray single-crystal analysis using a crystal of In_2VO_5 , was deduced from the Patterson function and refined by three-dimensional Fourier and least-squares methods to an R value of 0.046. The two independent indium ions are both in trigonal antiprisms flattened along a threefold axis; these polyhedra unite by edge-sharing into groups of four forming infinite ribbons in the direction of the short b axis. The ribbons $(In_2O_4)_n^{2n-}$ are held together by the vanadium ions which are five-coordinated, with the three oxygens belonging to the ribbons and the two extra oxygens at the corners of a trigonal bipyramid. The relationships to the La_2TiO_5 and Y_2TiO_5 structure types are discussed.

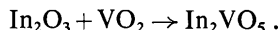
Au cours d'études cristallochimiques antérieures sur des phases contenant le vanadium au seul degré d'oxydation +IV, plusieurs hypovanadates ont été synthétisés et étudiés sur le plan chimique et radiocristallographique: CaV_2O_5 , CaV_3O_7 , CaV_4O_9 , SrV_5O_{11} , $MgVO_3$, MgV_2O_5 ... (Bouloux & Galy, 1973a, b, 1975; Bouloux, Galy & Hagenmuller, 1974). Les combinaisons de VO_2 avec d'autres oxydes métalliques pour former des composés définis sont relativement rares et peu connues sur le plan structural: TVO_3 ($T=Co, Ni, Cu$) (Chamberland, 1970), $CdVO_3\alpha$ et β (Reuter & Muller, 1969; Chamberland, 1974), CdV_3O_7 (Bouloux & Galy, 1973a, b).

La synthèse et la détermination de la structure cristalline d'un oxyde double inédit, In_2VO_5 , revêtaient donc une importance certaine; elles font l'objet de ce mémoire. Le composé homologue avec le titane(+IV), In_2TiO_5 , est isomorphe.

Etude des systèmes binaires $In_2O_3-VO_2$ et $In_2O_3-TiO_2$

Système $In_2O_3-VO_2$

L'étude a été réalisée à 1100°C. Une seule phase a été mise en évidence, In_2VO_5 . Celle-ci se prépare par action des deux oxydes In_2O_3 et VO_2 selon l'équation chimique:



La réaction a lieu en tube de silice dégazé et scellé sous vide afin d'éviter l'oxydation du vanadium. Une chauffe de 24 h, suivie d'une trempe à l'eau, conduit à une poudre microcristalline noir brillant. Un monocristal a été préparé par traitement de trois jours à 1250°C de la phase In_2VO_5 , suivi d'un refroidissement lent (environ 10°C h⁻¹). Le monocristal se présente sous la forme d'une petite aiguille de 0,12 mm de longueur et de 0,04 mm de diamètre.

Système $In_2O_3-TiO_2$

L'étude à 1250°C de ce système a révélé l'existence d'une seule phase, In_2TiO_5 . Celle-ci est préparée par interaction des oxydes d'indium et de titane, en tube scellé de platine, pendant 24 h.

Le produit obtenu est une poudre blanche, bien cristallisée, dont la température de fusion est voisine de 1600°C. L'examen du spectre X de poudre indique que In_2TiO_5 est probablement isotype de In_2VO_5 . Les paramètres cristallins et la densité de ces deux composés sont comparés au Tableau 1. L'indexation des spectres X de poudre de In_2VO_5 et In_2TiO_5 est donnée au Tableau 2.

Tableau 1. Données cristallographiques comparées de In_2VO_5 et In_2TiO_5

	In_2VO_5	In_2TiO_5
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique
Paramètres (Å)		
a	$7,232 \pm 0,004$	$7,237 \pm 0,004$
b	$3,468 \pm 0,002$	$3,429 \pm 0,002$
c	$14,82 \pm 0,01$	$14,86 \pm 0,01$
Groupe spatial	$Pnma$	$Pnma$
d_{exp} (g cm ⁻³)	$6,52 \pm 0,05$	$6,25 \pm 0,05$
d_{calc} (g cm ⁻³)	6,52	6,32
Z	4	4

Etude radiocristallographique

Les diagrammes de Bragg, Weissenberg et Buerger indiquent pour In_2VO_5 une symétrie orthorhombique. Les seules règles d'extinction relevées sont: $hk0: h \neq 2n$ et $0kl: k+l \neq 2n$.

Elles conduisent aux groupes spatiaux $Pnma$ et $Pn2_1a$. Les paramètres cristallins ont été approximativement déterminés puis affinés par indexation du spectre de poudre (Tableaux 1 et 2).

La densité mesurée par pycnométrie sur poudre dans l'orthophosphatate de diéthyle est en bon accord avec la densité calculée pour quatre motifs élémentaires In_2VO_5 par maille.

Les facteurs de diffusion ioniques de l'oxygène, de l'indium et du vanadium(+IV) ont été relevés ou interpolés à partir des tables de McMaster, Kerr Del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IRIS 80 à l'aide de programmes mis au point au laboratoire par M. Saux.

Etude structurale

Détermination de la structure

Les intensités diffractées par les divers plans réticulaires du monocristal ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Enraf-Nonius CAD 3 (radiation $\text{Mo K}\alpha$, monochromateur à lame de graphite). L'angle de Bragg maximum de balayage était $\theta = 35^\circ$. Seules ont été retenues les réflexions hkl dont l'intensité satisfait au test $I_{hkl} > 1,5\sigma(I_{hkl})$. Les 1263 réflexions indépendantes mesurées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Tableau 2. Indexation des spectres de poudre de In_2VO_5 et In_2TiO_5

In_2VO_5			In_2TiO_5								
h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0	h	k	l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
0	0	2	7,43	7,41	2	0	0	2	7,44	7,43	1
1	0	1	5,50	5,50	13	1	0	1	6,51	6,51	19
1	0	2	5,18	5,18	13	1	0	2	5,19	5,18	15
2	0	2	3,25	3,25	21	2	0	2	3,25	3,25	18
2	0	3	2,918	2,918	100	2	0	3	2,923	2,922	100
0	1	3	2,838	2,838	39	0	1	3	2,861	2,854	81
1	0	5	2,743	2,742	4	1	0	5	2,750	2,749	2
2	0	4	2,588	2,588	8	2	0	4	2,598	2,592	9
2	1	0	2,502	2,503	20	2	1	0	2,517	2,513	30
0	0	6	2,474	2,470	18	0	0	6	2,480	2,477	33
1	1	4	2,389	2,389	4	1	1	4	2,404	2,400	12
2	0	5	2,285	2,292	5	2	0	5	2,295	2,296	8
1	1	5	2,150	2,151	6	1	1	5	2,163	2,160	15
0	1	7	1,805	1,807	3	3	1	1	1,969	1,967	4
4	0	1	1,794	1,794	6	0	1	7	1,810	1,814	1
2	1	6	1,757	1,757	18	4	0	1	1,797	1,796	10
0	2	0	1,7342	1,7340	4	2	1	6	1,766	1,764	39
4	1	2	1,5670	1,5669	3	3	1	4	1,7501	1,7506	26
4	1	3	1,5252	1,5249	5	2	1	7	1,6233	1,6216	6
2	1	8	1,4894	1,4889	6	2	2	0	1,5720	1,5725	9
						4	1	3	1,5290	1,5281	14
						2	0	9	1,5020	1,5021	18
						2	1	8	1,4940	1,4937	15
						4	1	4	1,4750	1,4745	7
						3	0	8	1,4721	1,4718	3

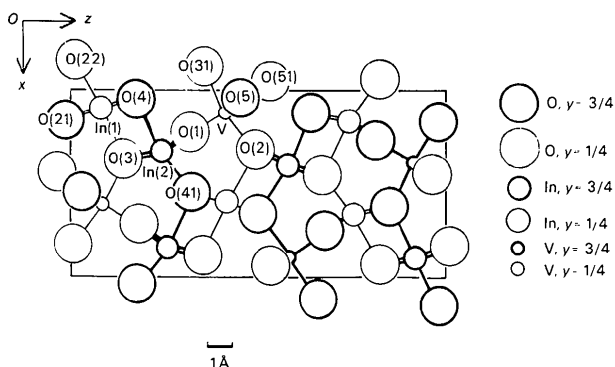


Fig. 1. Projection de la structure de In_2VO_5 sur le plan (010).

Tableau 3. Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique anisotrope avec leurs déviations standard

Les paramètres d'agitation thermique sont de la forme: $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl)]$.

		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}
In(1)	4(c)	0,0983 (1)	$\frac{1}{4}$	0,0840 (1)	0,0025 (1)	0,0050 (4)	0,0004 (1)	0	-0,0005 (1)	0
In(2)	4(c)	0,3307 (1)	$\frac{3}{4}$	0,2377 (1)	0,0014 (1)	0,0094 (4)	0,0005 (1)	0	-0,0004 (1)	0
V	4(c)	0,1094 (2)	$\frac{1}{4}$	0,4233 (1)	0,0007 (2)	0,0064 (9)	0,0003 (1)	0	-0,0002 (1)	0
O(1)	4(c)	0,240 (1)	$\frac{1}{4}$	0,3228 (5)	0,006 (2)	0,013 (6)	0,0004 (2)	0	0,0006 (4)	0
O(2)	4(c)	0,345 (1)	$\frac{1}{4}$	0,4959 (5)	0,001 (1)	0,013 (5)	0,0006 (2)	0	-0,0007 (4)	0
O(3)	4(c)	0,371 (1)	$\frac{1}{4}$	0,1492 (5)	0,002 (1)	0,010 (5)	0,0004 (2)	0	0,0001 (4)	0
O(4)	4(c)	0,061 (1)	$\frac{3}{4}$	0,1770 (5)	0,0019 (9)	0,008 (5)	0,0005 (2)	0	0,0001 (1)	0
O(5)	4(c)	0,067 (1)	$\frac{3}{4}$	0,4531 (6)	0,004 (1)	0,010 (6)	0,0012 (3)	0	0,0004 (4)	0

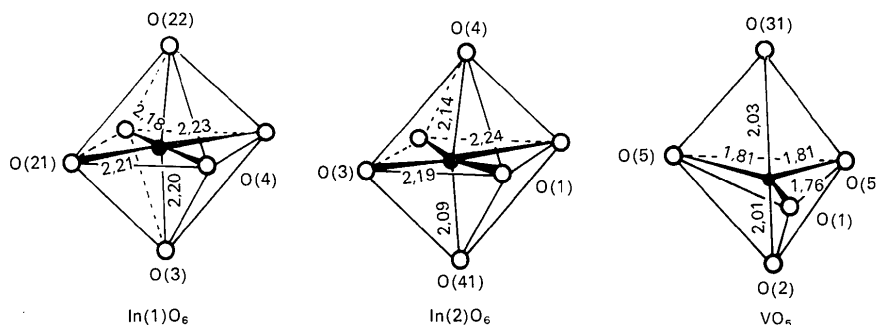


Fig. 2. Polyèdres de coordination de l'indium et du vanadium.

Tableau 4. Distances (Å) et angles ($^\circ$) interatomiques de In_2VO_5

(2x) In(1)-O(21)	2,209 (5)	(2x) O(1)-O(5)	2,878 (7)	(2x) O(1)-V	107,2 (2)	O(4)-O(21)-O(3)	56,0 (2)
In(1)-O(22)	2,180 (5)	(2x) O(1)-O(4)	3,055 (7)	O(1)-V	90,0 (2)	O(21)-O(4)-O(3)	70,7 (2)
In(1)-O(3)	2,196 (5)	(2x) O(1)-O(41)	2,903 (7)	O(1)-V	90,4 (2)	O(4)-O(21)-O(22)	76,5 (2)
In(1)-O(4)	2,231 (5)	(2x) O(1)-O(5)	3,468 (7)	O(2)-O(1)-V	52,9 (1)	O(21)-O(4)-O(22)	52,6 (1)
In(1)-In(2)	3,634 (1)	O(2)-O(51)	3,077 (7)	O(2)-V	48,9 (1)	O(3)-In(2)-O(1)	76,4 (2)
In(2)-O(1)	2,243 (5)	(2x) O(2)-O(5)	2,728 (7)	V-O(1)-O(31)	179,7 (2)	O(1)-In(2)-O(1)	101,3 (2)
In(2)-O(3)	2,193 (5)	(2x) O(21)-O(3)	2,836 (7)	O(5)-O(1)-O(5)	48,8 (1)	O(3)-In(2)-O(4)	82,6 (2)
In(2)-O(4)	2,144 (4)	(2x) O(21)-O(4)	3,257 (7)	O(5)-O(2)-O(5)	74,1 (2)	O(1)-In(2)-O(4)	88,2 (2)
In(2)-O(41)	2,093 (4)	(2x) O(22)-O(4)	2,767 (7)	O(5)-O(31)-O(5)	79,0 (2)	O(3)-In(2)-O(4)	104,8 (2)
V-In(1)	3,537 (1)	O(3)-O(3)	3,467 (7)	O(21)-In(1)-O(4)	79,7 (2)	O(1)-In(2)-O(4)	84,0 (2)
V-O(1)	1,762 (5)	O(3)-O(4)	3,468 (7)	O(4)-In(1)-O(4)	77,1 (2)	O(4)-In(2)-O(41)	167,7 (2)
V-O(2)	2,015 (5)	(2x) O(3)-O(4)	2,861 (7)	O(22)-In(1)-O(4)	102,0 (2)	O(3)-O(1)-O(1)	90,0 (2)
V-O(31)	2,031 (5)	(2x) O(3)-O(41)	3,397 (7)	O(21)-In(1)-O(21)	103,6 (2)	O(3)-O(1)-O(41)	73,9 (2)
V-O(51)	2,234 (5)	(2x) O(31)-O(51)	2,940 (7)	O(21)-In(1)-O(3)	80,5 (2)	O(3)-O(41)-O(1)	50,9 (1)
(2x) V-O(5)	1,815 (5)	O(5)-O(5)	2,706 (5)	O(4)-In(1)-O(3)	95,4 (2)	O(1)-O(3)-O(4)	66,0 (2)
O(1)-O(2)	2,678 (7)	O(5)-O(5)	2,428 (7)	O(22)-In(1)-O(3)	80,5 (2)	O(3)-O(1)-O(4)	58,8 (2)
O(1)-O(3)	2,742 (7)	O(4)-O(4)	3,468 (7)	O(21)-O(4)-O(4)	173,2 (2)		
O(1)-O(31)	2,698 (7)		3,468 (7)		90,0 (2)		

Le test de Srinivasan (1960) plaide en faveur du groupe centrosymétrique $Pnma$.

La déconvolution de la fonction de Patterson $P(uvw)$ permet de déterminer les coordonnées réduites des deux atomes d'indium dans des positions indépendantes $4(c)$:

		x	y	z
In(1)	4(c)	0,10	$\frac{1}{4}$	0,08
In(2)	4(c)	0,34	$\frac{3}{4}$	0,25

Après quelques cycles d'affinement, le facteur R est de 0,32. Une première synthèse de Fourier différence a alors permis de placer l'atome de vanadium ($R=0,26$), une deuxième série différence permettant de localiser les cinq atomes d'oxygène.

L'affinement, les atomes étant affectés de facteurs d'agitation thermique isotrope, permet d'abaisser le facteur R jusqu'à la valeur 0,08. Finalement, l'introduction de l'anisotropie au niveau des facteurs d'agitation thermique et l'utilisation de la matrice complète de l'algorithme conduisent à la valeur de $R=0,046$.*

Des essais ont été effectués avec le groupe non-centrosymétrique $Pn2_1a$, les affinements divergent rapidement.

Le groupe spatial finalement retenu est donc le groupe $Pnma$. Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des divers atomes sont donnés au Tableau 3 et les distances et angles interatomiques au Tableau 4.

Description de la structure

La projection de la structure sur le plan (010) est donnée à la Fig. 1.

Les atomes d'indium In(1) et In(2), en coordinence 6, occupent chacun le centre d'un octaèdre, plus précisément décrit comme un antiprisme triangulaire aplati selon un axe d'ordre 3.

Les distances In-O sont comprises entre 2,180 et 2,231 Å pour In(1) et 2,093 et 2,243 Å pour In(2). Ces distances sont en bon accord avec celles indiquées par Marezio (1966) pour l'oxyde d'indium In_2O_3 ; elles sont très proches de la somme des rayons ioniques: $r_{In^{3+}} + r_{O^{2-}} = 2,18$ Å ($r_{In^{3+}} = 0,80$ et $r_{O^{2-}} = 1,38$ Å (Shannon & Prewitt, 1969)). Les polyèdres InO_6 sont représentés à la Fig. 2.

Les antiprismes trigonaux sont groupés par quatre par l'intermédiaire d'arêtes communes formant des bandes infinies parallèles à l'axe O_y , alternativement orientées selon les plans (203) et (20 $\bar{3}$). Ces bandes sont liées entr'elles par l'intermédiaire de sommets communs au niveau des antiprismes qui les bordent. La distance entre ces bandes est fixée par la taille d'un antiprisme InO_6 . Le réseau tridimensionnel ainsi formé, de

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30901: 9 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

formule $(\text{In}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$, ménage en son sein des tunnels oxygénés parallèles à la direction [010].

Dans les tunnels s'insèrent les atomes de vanadium et d'oxygène restant. Le vanadium possède la coordi- nance 5 de type bipyramidal à base triangulaire (Fig. 2).

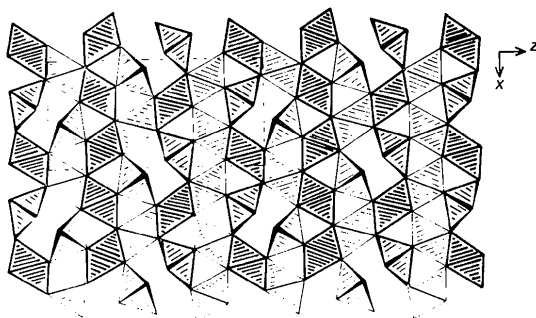


Fig. 3. Structure de In_2VO_5 idéalisée.

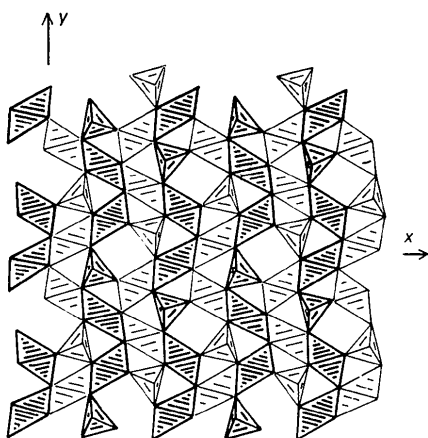


Fig. 4. Structure de La_2TiO_5 en projection sur le plan (001).

Le plan équatorial de la bipyramide relative au vanadium en côte $\frac{1}{4}$ est formé par les atomes d'oxygène O(1) et les deux atomes d'oxygène O(5) ($y = \frac{3}{4}$ et $y = -\frac{1}{4}$) les sommets étant O(2) et O(31). Les bipyramides VO_5 forment une chaîne infinie parallèle à l'axe Oy , par mise en commun des sommets O(5); les trois autres sommets de la bipyramide sont partagés entre trois bandes $(\text{In}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$ différentes (Fig. 3).

Discussion

Il est intéressant de comparer cette structure de In_2VO_5 (ou In_2TiO_5) d'un type nouveau avec celles de type La_2TiO_5 ou Y_2TiO_5 , respectivement déterminées par Guillen & Bertaut (1966) et Mumme & Wadsley (1968). Y_2TiO_5 est isotype de La_2TiO_5 . Dans les phases de type La_2TiO_5 (Guillen & Bertaut, 1966; données cristallographiques: $a = 10,97$, $b = 11,37$, $c = 3,93$ Å, $Z = 4$, groupe spatial $Pnam$), le lanthane possède une coordi- nance 7 et le titane une coordi nance 5 de type bipyramidal à base triangulaire.

Nous retiendrons pour la description de l'environne- ment oxygéné du lanthane celle de l'octaèdre avec un atome d'oxygène additionnel telle qu'elle a été proposée par Mumme & Wadsley (1968) pour l'yttrium. Le schéma de la structure de La_2TiO_5 en projection sur le plan (001) est donné à la Fig. 4.

A partir des Figs. 3 et 4 (In_2VO_5 et La_2TiO_5) une comparaison de ces deux types structuraux peut être effectuée.

Points communs

- Même groupe spatial (en tenant compte de la permntation des paramètres).
- Réseaux constitués de rubans infinis, selon le plus petit axe, de quatre octaèdres de large et un octaèdre d'épaisseur, $(\text{In}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$ et $(\text{La}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$.

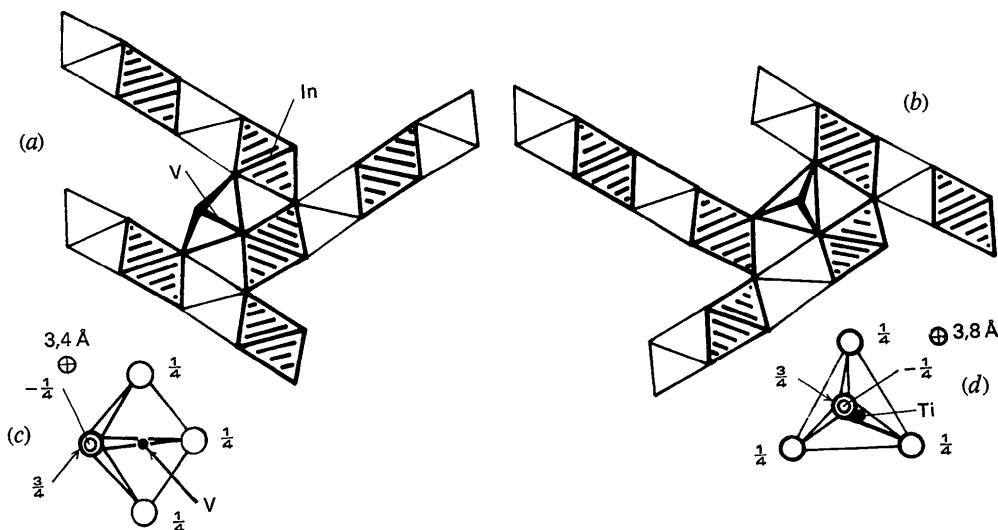


Fig. 5. (a) Connections entre octaèdres InO_6 et bipyramides VO_5 . (b) Connections entre octaèdres LaO_6 et bipyramides TiO_5 . (c) Bipyramide VO_5 dans In_2VO_5 . (d) Bipyramide TiO_5 dans La_2TiO_5 .

– Coordinence 5 de type bipyramidal à base triangulaire pour le titane ou le vanadium dans In_2VO_5 (ou In_2TiO_5) et La_2TiO_5 .

Différences

– La base triangulaire des bipyramides est perpendiculaire au petit axe ($c = 3,93 \text{ \AA}$) dans le cas de La_2TiO_5 , parallèle ($b = 3,468 \text{ \AA}$) dans le cas de In_2VO_5 .

– Les rubans $(La_2O_4)_n^{2n-}$ se connectent par l'intermédiaire de sommets communs dans le plan médian, alors que les rubans $(In_2O_4)_n^{2n-}$ s'associent au niveau de l'octaèdre les bordant.

Les Figs. 5(a) et 5(b) montrent les détails des connexions entre octaèdres InO_6 et LaO_6 et bipyramides VO_5 ou TiO_5 dans les deux structures In_2VO_5 et La_2TiO_5 . Le sommet de la bipyramide TiO_5 est lié à deux atomes de lanthane, cet oxygène complétant ainsi la coordinence de ce cation à 7.

La réorientation de l'axe de la bipyramide, lorsqu'on passe d'une structure à l'autre semble directement liée au glissement des rubans $(M_2O_4)_n^{2n-}$ ($M = La, In$) les uns par rapport aux autres. Ces bipyramides sont schématisées aux Figs. 5(c) et 5(d).

Références

- BOULOUX, J. C. & GALY, J. (1973a). *Acta Cryst.* B29, 269–275.
 BOULOUX, J. C. & GALY, J. (1973b). *Acta Cryst.* B29, 1335–1338.
 BOULOUX, J. C. & GALY, J. (1975). En cours de parution.
 BOULOUX, J. C., GALY, J. & HAGENMULLER, P. (1974). *Rev. Chim. Min.* 11, 48–69.
 CHAMBERLAND, B. L. (1970). *J. Solid-State Chem.* 2, 521–524.
 CHAMBERLAND, B. L. (1974). *J. Solid-State Chem.* 10, 249–251.
 GUILLEN, M. & BERTAUT, E. F. (1966). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, 262, 962–965.
 McMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *N.B.S. Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.
 MAREZIO, M. (1966). *Acta Cryst.* 20, 723–728.
 MUMME, W. G. & WADSLEY, A. D. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1327–1333.
 REUTER, V. B. & MULLER, K. (1969). *Z. anorg. allgem. Chem.* 368, 174–184.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B25, 925–945.
 SRINIVASAN, R. (1960). *Acta Cryst.* 13, 388–396.

Acta Cryst. (1975). B31, 1618

The Molecular Structures and Absolute Configurations of Eupalmerin Acetate and Eupalmerin Acetate Dibromide at Low Temperature

BY S. E. EALICK, DICK VAN DER HELM* AND A. J. WEINHEIMER

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73069, U.S.A.

(Received 16 December 1974; accepted 24 January 1975)

The crystal structures of eupalmerin acetate dibromide, $C_{22}H_{32}O_5Br_2$, and eupalmerin acetate, $C_{22}H_{32}O_5$, have been determined and refined by three-dimensional least-squares techniques. Eupalmerin acetate dibromide crystallizes in space group $P2_12_12_1$, $Z = 4$, with $a = 12.967$ (2), $b = 16.392$ (2) and $c = 10.5605$ (8) Å at $T = -110^\circ\text{C}$. The final R value for 2184 reflections, collected at -110°C , is 0.023. The absolute configuration was determined from the anomalous contribution of the bromine atoms. Eupalmerin acetate also crystallizes in space group $P2_12_12_1$, $Z = 4$, with $a = 10.693$ (6), $b = 18.842$ (7) and $c = 10.321$ (4) Å at $T = -110^\circ\text{C}$. The final R value for 2433 reflections, collected at -110°C , is 0.033. The absolute configuration of eupalmerin acetate was determined from the anomalous contribution of the five oxygen atoms and was in agreement with the absolute configuration of its heavy-atom derivative. The bromine addition reaction involves transannular participation of the epoxide function and does not reveal the absolute configuration of the epoxide except by inference. The absolute configuration of atoms C(3) and C(4) is the opposite of that in other similar compounds determined in this laboratory, while the lactone fusion is the same.

Introduction

Eupalmerin acetate (EPA) is a diterpene lactone isolated from the gorgonian *Eunicea palmeri* Bayer (Rehm, 1971).

The gorgonians are a prominent group of marine invertebrates (coelenterates) in the Caribbean region and have been the subject of considerable study in these laboratories. A number of terpenoids and other organic compounds isolated from gorgonians have shown various levels of biological activity (e.g. Ciereszko, Sifford & Weinheimer, 1960; Ciereszko,

* Supported by N.I.H. Development Award K4-GM-42,572.