

- BRADLEY, D. C., HURSTHOUSE, M. B., SMALLWOOD, R. J. & WELCH, A. J. (1972). *Chem. Commun.* S. 872-873.
- BROWN, C. J. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 146-152.
- BUERGER, M. J. (1967). *Vector Space*, 2. Aufl., S. 239-247. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHURCHILL, M. R. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1213-1214.
- CLARK, A. H. & HAALAND, A. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3024-3030.
- COREY, E. R., CODY, V., GLICK, M. D. & RADONOVICH, L. J. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 1714-1717.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- DOMINGOS, A. M. & SHELDRIK, G. M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 517-519.
- GLIDEWELL, C., RANKIN, D. W. H., ROBIETTE, A. G. & SHELDRIK, G. M. (1970). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 318-325.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609-610.
- HOPE, H. & VICTOR, D. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1849-1853.
- HURSTHOUSE, M. B. & RODESILER, P. F. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 2100-2102.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, 2. Aufl., S. 275. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KIMURA, K., KATADA, K. & BAUER, S. H. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 416-420.
- KITAJGORODSKIJ, A. J. (1959). *Organic Chemical Crystallography*, S. 84-105. New York: Consultants Bureau.
- KOMEYAMA, M., YAMAMOTO, S., NISHIMURA, N. & HASEGAWA, S. (1973). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2606-2607.
- MÜLLER, U. (1973). *Struct. Bond.* **14**, 141-172.
- PAULING, L. (1968). *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 220-222. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH.
- RANKIN, D. W. H., ROBIETTE, A. G., SHELDRIK, G. M., SHELDRIK, W. S., AYLETT, B. J., ELLIS, J. A. & MONAGHAN, J. J. (1969). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 1224-1227.
- ROBB, M. A., HAINES, W. J. & CSIZMADIA, I. G. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 42-48.
- SCHERINGER, C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1470-1472.
- STOUT, H. G. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, S. 456-457. New York: Macmillan.
- VEITH, M. (1973). Unveröffentlichte Ergebnisse. Universität Karlsruhe (TH).
- WIBERG, N. (1971). *Angew. Chem.* **83**, 379-392.
- WIBERG, N., JOO, W. C. & UHLENBROCK, W. (1968). *Angew. Chem.* **80**, 661-662.
- ZWEERUS, H. P. (1967). *Programm zur Berechnung von Fourier- und Patterson-Synthesen*. Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniv., Utrecht, Niederlande.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1813

Structure Cristalline de l'Acide Tétraoxotellurique H_2TeO_4

PAR JACQUES MORET, ETIENNE PHILIPPOT ET MAURICE MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

ET OLIVER LINDQVIST

Department of Inorganic Chemistry, Chalmers Institute of Technology and the University of Göteborg,
P.O. Box, S-402 20 Göteborg 5, Suède

(Reçu le 21 janvier 1974, accepté le 8 mars 1974)

Single crystals of H_2TeO_4 have been prepared by hydrothermal synthesis and the crystal structure determined from three-dimensional X-ray data. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 5.884$ (2), $b = 4.844$ (1), $c = 5.224$ (1) Å, $\beta = 116.98$ (2)° and $Z = 2$. The structure was solved from three-dimensional Patterson and electron-density calculations and the structure parameters, excluding those of the hydrogen atoms, were refined to an R value of 0.042 with 441 independent reflexions. The structure contains $Te(VI)O_6$ octahedra with $Te(VI)-O$ bond distances in the range 1.903-1.930 Å. The $Te(VI)O_6$ octahedra are connected through four corners to form infinite sheets of composition $[Te(VI)O_2(OH)_2]_n$. These sheets are held together by hydrogen bonds, resulting in cleavage planes in the crystals. The H_2TeO_4 structure is closely related to those of $Te(OH)_6$, Te_2O_5 , TeO_3 .

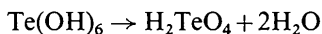
Introduction

Si nos connaissances structurales des oxoacides et oxydes du tellure ainsi que celles des tellurites(IV) et tellurates(VI) correspondants ont beaucoup progressé

durant ces dernières années (Lindqvist, 1973; Moret, 1972), on ne connaît cependant rien de précis sur la structure de l'acide métatellurique H_2TeO_4 .

Cet acide, que l'on doit considérer comme un produit de condensation de l'acide orthotellurique

$\text{Te}(\text{OH})_6$, est seulement connu comme phase microcristalline résultant de la dégradation théorique de l'acide orthotellurique suivant la réaction:



Deux variétés cristallisées ont été signalées (Glemser, Mya-Tha & Schwarzmann, 1966; Maurin & Moret, 1968). Indépendamment de l'hypothèse discutable d'une coordination tétraédrique du tellure pour la structure de cet acide, comme pourrait le laisser envisager des travaux récents sur K_2TeO_4 (Tarte & Leyder, 1971), on peut admettre, en supposant une coordination octaédrique pour l'atome de tellure au moins deux types d'arrangements des octaèdres: des chaînes infinies par partage d'une arête entre octaèdres successifs, des couches infinies par partage de quatre sommets entre octaèdres d'une même couche.

Etant donné l'importance des problèmes structuraux ainsi soulevés, nous avons préparé des monocristaux de cet acide.

Préparation

Une étude qualitative du système $\text{TeO}_3\text{-TeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ nous a permis de préciser les conditions de synthèse hydrothermale de l'acide métatellurique H_2TeO_4 . Des monocristaux relativement petits sont obtenus avec des traces de TeO_3 en présence d'un liquide visqueux de pH voisin de 1, quand 6 g de $\text{Te}(\text{OH})_6$ monoclinique + 0,6 g d'eau sont maintenus dans un tube scellé en or dans un autoclave de type Bridgman pendant deux mois sous une pression de 60 bars à une température de 280°C avec un gradient de température, entre les deux parties extrêmes du tube, voisin de 20°C (Moret, 1972). Une analyse par diffractogramme X de poudre, préparée par broyage de quelques uns des petits cristaux ainsi obtenus, donne un diffractogramme identique à celui établi lors de la synthèse de cet acide par décomposition thermique de l'acide orthotellurique (Maurin & Moret, 1968).

Propriétés chimiques

L'acide métatellurique se présente sous la forme d'un solide blanc ayant une densité de 4,7 g cm⁻³. Il est stable jusqu'à 250°C (Moret & Maurin, 1968). Ce composé est insoluble dans les solutions acides (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) mais peut être facilement attaqué par fusion alcaline.

Partie expérimentale

Le cristal choisi pour la détermination de la structure de l'acide tétraoxotellurique, H_2TeO_4 , est un petit parallélépipède rectangle d'arêtes 0,015 × 0,02 × 0,04 mm. Il n'a pas été possible de préparer des cristaux de plus grandes dimensions. Cependant, nous avons entrepris depuis une étude de croissance cristalline de cet acide pour préparer des monocristaux de dimensions plus grandes utilisables pour une étude plus fine par diffraction neutronique.

En premier lieu, dans cette étude, les paramètres et le groupe d'espace de la maille cristalline ont été précisés à l'aide d'une chambre de précession de Buerger: H_2TeO_4 cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec $Z=2$.

Les paramètres approchés de la maille, ainsi obtenus, ont été affinés à l'aide de diffractogrammes sur poudre par la méthode des moindres carrés. Le Tableau 1 rassemble ces valeurs ainsi que les autres données radio-cristallographiques relatives à ce cristal. Le Tableau 2 contient les données du diffractogramme de poudre; distances interréticulaires expérimentales et calculées avec les indéxations des plans correspondants et leurs intensités relatives.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Maille monoclinique:	$a = 5,884 (2) \text{ \AA}$
	$b = 4,844 (1)$
	$c = 5,224 (1)$
	$\beta = 116,98 (2)^\circ$
	$V = 132,69 \text{ \AA}^3$
Nombre de motifs par maille:	$Z = 2$
Masse molaire:	$M = 193,60$
Densité (20°C):	$D_m = 4,7 \text{ g cm}^{-3}$
	$D_x = 4,84 \text{ g cm}^{-3}$
Conditions d'extinction:	$h0l$ quand $l = 2n + 1$
	$0k0$ quand $k = 2n + 1$
Groupe d'espace:	$P2_1/c$
Positions générales:	$\pm(x, y, z); \pm(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$
Forme du cristal:	parallélépipède blanc

Pour la détermination de la structure cristalline, les intensités des plans de diffraction ont été mesurées sur le monocristal choisi, à l'aide d'un diffractomètre trois-cercles Nonius pour la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Le monocristal étant petit, les intensités mesurées sont faibles et parmi les 885 réflexions indépendantes mesurées avec $\sin \theta/\lambda < 0,506$ seulement 441 réflexions ayant $\sigma(I)/I < 0,30$ ont été retenues pour l'analyse structurale.

Détermination de la structure

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle a été calculée à l'aide des intensités des 441 réflexions indépendantes retenues, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Comme l'impose le nombre de motifs par maille $Z=2$, on doit retrouver l'atome de tellure en position particulière pour le groupe d'espace envisagé $P2_1/c$. Nous l'avons ainsi localisé en position $2(a)$ (0,0,0, et 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) sur un centre de symétrie de la maille. Ceci est d'ailleurs en accord avec nos mesures puisque nous avons les réflexions hkl avec $k+l=2n+1$ très faibles (condition d'extinction supplémentaire favorisée par la présence de l'atome lourd du motif sur un centre de symétrie dans le groupe d'espace $P2_1/c$).

Un affinement du facteur de température isotrope de cet atome et d'un facteur d'échelle global entre F_o et F_c suivi d'une synthèse de Fourier tridimensionnelle permet de localiser les atomes d'oxygène du motif en position générale.

été pondérés à l'aide de la relation $w = (a + bF_o + cF_o^2 + dF_o^3)^{-1}$. Une pondération satisfaisante a été obtenue pour $a = 6,0$; $b = 0,0015$ et $c = 0,000025$.

Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/50. La correction des données était exécutée avec le programme *DATAP2* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965), les sommations de Fourier avec le programme *DRF* (écrit par A. Zalkin, Berkeley, California) et l'affinement par la méthode des moindres carrés avec le programme *BLOCK* (écrit par O. Lindgren, Göteborg) et dans le stade final avec le programme *LINUS* (Busing, Martin & Levy, 1962; Coppens & Hamilton, 1970).

Discussion

La coordination de l'atome de Te(VI) dans H_2TeO_4 est bien octaédrique. Quatre atomes d'oxygène dans chaque octaèdre sont reliés à quatre atomes de tellure pour former des plans infinis parallèles au plan b, c (voir Figs. 1 et 2). Bien que les positions des atomes d'hydrogène ne puissent être déduites de cette étude par rayons X, on peut supposer que les deux atomes d'oxygène terminaux dans chaque octaèdre [oxygène O(1)], situés au-dessus et au-dessous d'une couche, correspondent aux groupes hydroxyles. La distribution des distances Te-O confirme ce point de vue comme nous le verrons par la suite. La composition d'une telle couche peut donc être formulée $[Te(VI)O_2(OH)_2]_n$.

Des couches comparables à celles-ci, de formule $[Te(VI)O_4]_n$, ont été rencontrées dans Te_2O_5 (Lindqvist & Moret, 1973a). Il est intéressant de constater que les deux paramètres de la maille impliqués dans les couches ont pour chacun des composés des grandeurs très comparables; c et b dans H_2TeO_4 avec 5,244 et 4,854 Å ainsi que a et b dans Te_2O_5 avec 5,369 et 4,696 Å.

Dans Te_2O_5 cependant, ces couches sont reliées par des liaisons O-Te(IV)-O mettant en jeu entre les couches des chaînes infinies constituées par des bipyramides à base triangle de tellure(IV) reliées entre elles. Dans H_2TeO_4 , les couches d'octaèdre sont probablement reliées par des liaisons hydrogène comme nous allons le montrer plus loin. Cette structure en couche est d'ailleurs clairement illustrée par l'existence de plans de clivage, parallèles au plan b, c (voir Fig. 3), mis en évidence par la photographie d'un petit monocristal prise à l'aide d'un microscope à balayage électronique.

Les longueurs de liaison et les angles pour l'octaèdre de coordination TeO_6 sont donnés dans le Tableau 5 (voir Fig. 4). La longueur de la liaison Te-OH de 1,903 (8) Å semble tout à fait normale si on la compare aux valeurs trouvées dans les structures de $Te(OH)_6$ mon. (Lindqvist, 1970; Lindqvist & Lehmann, 1973) et de $H_2Te_2O_6$ (Lindqvist & Moret, 1973b).

Les deux longueurs de liaison Te-O indépendantes dans les ponts Te(VI)-O-Te(VI) sont légèrement différentes 1,905 (8) et 1,930 (8) Å (voir Fig. 4). De telles différences sont aussi rencontrées dans Te_2O_5 où les

quatre distances indépendantes Te(VI)-O_{pont} se situent dans l'intervalle 1,907 (5)-1,972 (4) Å. Dans Te_2O_5 ces différences plus importantes peuvent être expliquées par la contrainte des octaèdres Te(VI)O₆ due aux liaisons fortes Te(IV)-O entre les couches. Dans H_2TeO_4 , étant donné les faibles interactions entre plans, il paraît normal de trouver de plus faibles distorsions.

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) au sein de l'octaèdre TeO_6 (voir Fig. 4)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

2Te-O(1)	1,903 (8)	O(1)-Te-O(1)	180
2Te-O''(2)	1,905 (8)	2O(1)-Te-O'(2)	93,8 (4)
2Te-O'(2)	1,930 (8)	2O(1)-Te-O''(2)	91,4 (4)
		2O(1)-Te-O'(2)	86,3 (4)
		2O(1)-Te-O''(2)	88,6 (4)
		2O'(2)-Te-O''(2)	89,0 (2)
		2O''(2)-Te-O''(2)	91,0 (2)
		O'(2)-Te-O'(2)	180
		O''(2)-Te-O''(2)	180

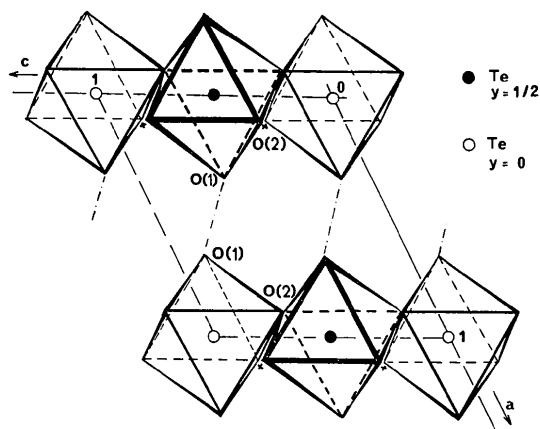


Fig. 2. Projection de la structure de H_2TeO_4 sur le plan a, c . Les octaèdres TeO_6 ont été arbitrairement décalés en x , pour plus de clarté.

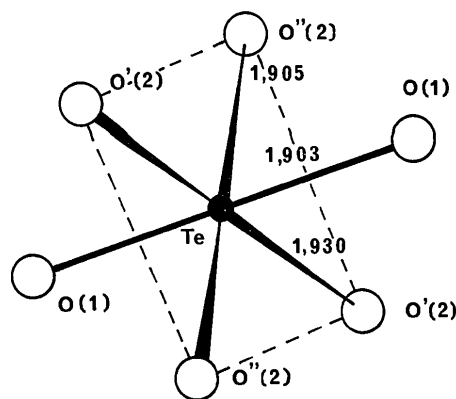


Fig. 4. Octaèdres TeO_6 dans H_2TeO_4 avec les distances Te-O en Å.

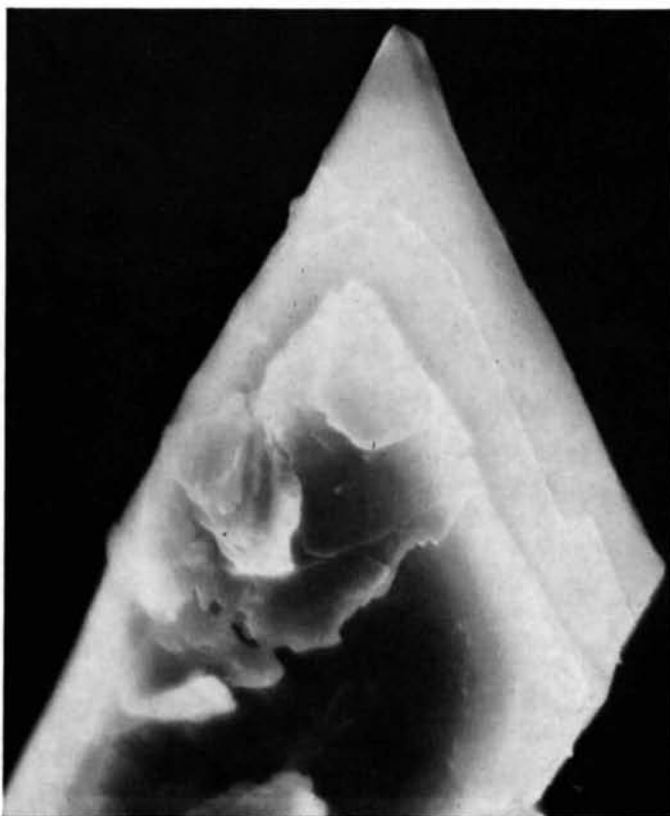


Fig. 3. Cristal de H_2TeO_4 . Grossissement: 10 000. Microscope à balayage électronique.

De même, les valeurs des angles $O_{\text{pont}}\text{-Te(VI)}\text{-}O_{\text{pont}}$ s'écartent beaucoup moins de 90° dans H_2TeO_4 (voir Tableau 5) que dans Te_2O_5 (plus de 3°).

La variation des valeurs des angles $O_{\text{pont}}\text{-Te(VI)}\text{-OH}$ est quelque peu plus importante (voir Tableau 5). Ces écarts par rapport à 90° sont probablement dus à l'influence des liaisons hydrogène sur la position des liaisons OH. Un effet semblable a été discuté lors de l'étude par diffraction neutronique de l'acide orthotellurique mon. (Lindqvist & Lehmann, 1973).

Il y a plusieurs distances oxygène-oxygène dans la structure qui pourraient correspondre à des liaisons hydrogène. Toutes les distances O-O inférieures à $3,6 \text{ \AA}$ ont été rassemblées dans le Tableau 6 et celles reliant deux plans différents d'octaèdres ont été marquées d'un astérisque.

Tableau 6. Distances (\AA) oxygène-oxygène inférieures à $3,6 \text{ \AA}$ dans la structure

O(1)-O(2)	2,620 (12) \AA	O(2)-O(2)	2,950 (17) \AA
O(1)-O(2)	2,659 (12)	*2O(1)-O(1)	2,979 (9)
2O(2)-O(2)	2,689 (4)	O(1)-O(2)	3,033 (12)
O(1)-O(2)	2,726 (12)	*O(1)-O(1)	3,092 (16)
2O(2)-O(2)	2,735 (8)	*O(1)-O(2)	3,141 (12)
O(1)-O(2)	2,797 (12)	*O(1)-O(2)	3,348 (12)
2O(1)-O(1)	2,843 (7)		

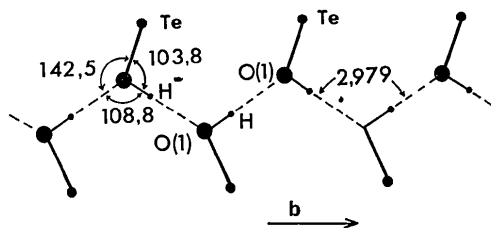


Fig. 5. Chaîne infinie des liaisons hydrogène probables dans H_2TeO_4 , se développant parallèlement à l'axe b entre deux couches d'octaèdres TeO_6 .

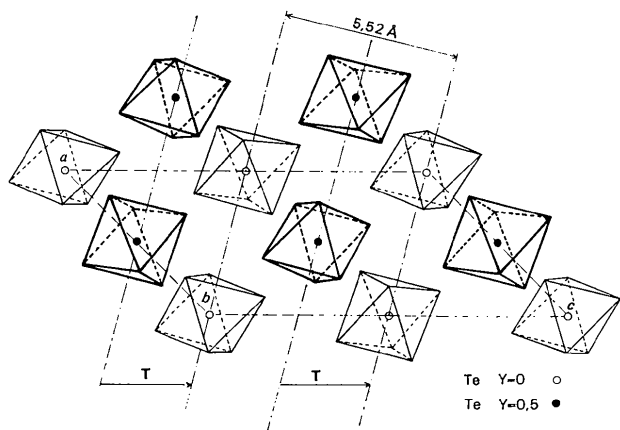


Fig. 6. Te(OH)_6 monoclinique (projection parallèlement à l'axe b). La translation T montre le déplacement des octaèdres permettant une comparaison avec la structure de H_2TeO_4 .

Pour des raisons de géométrie et de cohésion de l'édifice cristallin, on peut écarter toutes les distances oxygène-oxygène entre atomes d'un même octaèdre (les angles Te-OH-O sont d'ailleurs dans ce cas très fermés, souvent inférieurs à 90°). D'autre part, à notre connaissance, ce type de liaison n'a jamais été rencontré dans des cas comparables pour des combinaisons oxyhydrogénées du tellure.

Des possibilités restantes, nous retiendrons les distances O(1)-O(1) de $2,979 \text{ \AA}$ entre plan d'octaèdre (interplanaire) et O(1)-O(1) de $2,843 \text{ \AA}$ à l'intérieur d'un plan d'octaèdre (intraplanaire) les autres étant nettement supérieures (O-O $3,092 \text{ \AA}$) et ne pouvant plus être considérées comme des liaisons hydrogène de force suffisante.

Si on considère dans l'arrangement interplanaire les deux angles Te-O(1)-O(1) , (Fig. 5) on constate que leurs valeurs sont respectivement $103,8 (3)$ et $142,5 (4)^\circ$.

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus récemment dans l'étude de l'acide orthotellurique monoclinique par diffraction neutronique (Lindqvist & Lehmann, 1973). En effet, tous les angles Te(VI)-O-H sont voisins de 110° ($112,6\text{--}115,0^\circ$), par contre, les angles $\text{Te-O}\cdots\text{H}$ sont nettement supérieurs ($126,2\text{--}129,7^\circ$). Etant donné que dans ce travail les angles $\text{O-H}\cdots\text{O}$ sont tous légèrement différents de 180° (valeur moyenne $173,5^\circ$), on peut supposer que l'on a un groupement hydroxyle quand l'angle $\text{Te-O(1)H-O(1)} = 103,8 (3)^\circ$. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la valeur de l'angle O(1)-O(1)H-O(1) [$108,8 (5)^\circ$] en accord également avec la valeur moyenne de l'angle $\text{H-O}\cdots\text{H}$ trouvée dans l'étude structurale de Te(OH)_6 ($114,0^\circ$).

Pour l'arrangement intraplanaire, les angles correspondant ne sont pas aussi favorables à l'existence d'une liaison hydrogène. Les deux angles différents Te-O(1)H-O(1) étant respectivement de $91,7 (2)^\circ$ et $103,9 (2)^\circ$ et l'angle O(1)-O(1)H-O(1) de $133,5 (6)^\circ$. La somme de ces trois angles est alors seulement de 329° indiquant pour les trois liaisons O(1) possibles une forte déviation à la planéité.

Pour ces raisons et puisqu'il peut être avancé que les liaisons hydrogène interplanaires auront un effet de stabilisation de la structure il paraît très raisonnable de suggérer leur existence entre les couches comme le montre la Fig. 5 où l'on voit que la série de liaisons hydrogène constituent des lignes brisées régulières et planaires.

L'arrangement structural en couche ainsi défini pour H_2TeO_4 est à rapprocher des arrangements structuraux des acides orthotelluriques cubique (Cohen-Addad, 1971) et monoclinique (Lindqvist, 1970). Ces deux acides sont constitués de plans d'octaèdres indépendants reliés par des liaisons hydrogène (voir Figs. 6 et 7). Il est intéressant de constater que la distance entre deux couches d'octaèdres dans H_2TeO_4 ($5,24 \text{ \AA}$) est comparable à la distance qui sépare trois plans successifs d'octaèdres dans Te(OH)_6 cubique ($5,54 \text{ \AA}$) et dans Te(OH)_6 monoclinique ($5,52 \text{ \AA}$).

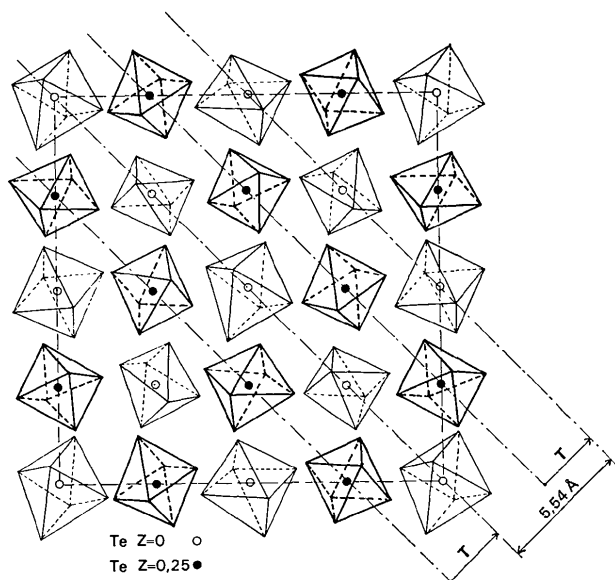


Fig. 7. $\text{Te}(\text{OH})_6$ cubique. La translation T montre le déplacement des octaèdres permettant une comparaison avec la structure de H_2TeO_4 .

On peut alors proposer un mécanisme formel de transformation de l'acide orthotellurique $\text{Te}(\text{OH})_6$ en acide métatellurique H_2TeO_4 . Celui-ci consiste en une condensation de deux plans successifs dans les arrangements structuraux de $\text{Te}(\text{OH})_6$ aussi bien monoclinique que cubique. Le léger déplacement nécessaire des octaèdres d'une couche par rapport à l'autre, perpendiculairement à la couche, est suivi de la perte de molécules d'eau en engendrant les couches $[\text{Te}(\text{VI})\text{O}_2(\text{OH})_2]_n$ ren-

contrées dans H_2TeO_4 . Voir Figs. 6, 7 (position des flèches T).

Signalons que la déshydratation ultérieure de H_2TeO_4 conduit à une mise en commun de tous les oxygènes des octaèdres avec élimination d'une molécule d'eau et formation de TeO_3 dont la structure est isotype de PdF_3 .

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COHEN-ADDAD, C. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 172-174.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71-83.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- GLEMSE, O., MYA-THA, M. & SCHWARZMANN, E. (1966). *Naturwissenschaften*, **53**, 431.
- LINDQVIST, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* **23**, 3062-3070.
- LINDQVIST, O. (1973). Thèse. Chalmers Institute of Technology. Univ. of Gothenburg, Göteborg, Sweden.
- LINDQVIST, O. & LEHMANN, M. S. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 85-95.
- LINDQVIST, O. & MORET, J. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 643-650.
- LINDQVIST, O. & MORET, J. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 956-963.
- MAURIN, M. & MORET, J. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 22-24.
- MORET, J. (1972). Thèse. A.O. 7530. Univ. des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France.
- MORET, J. & MAURIN, M. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 708-710.
- TARTE, P. & LEYDER, L. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 852-854.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1818

The Crystal Structure of Tetracyanomethane, $\text{C}(\text{CN})_4$

BY DOYLE BRITTON

Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, U.S.A.

(Received 10 January 1974; accepted 27 February 1974)

Tetracyanomethane is trigonal with hexagonal axes $a = 9.062(2)$ and $c = 11.625(3)$ Å; $Z = 6$, space group $R\bar{3}c$. Least-squares refinement of diffractometer data converged at a conventional R value of 0.046. The molecule has full tetrahedral symmetry within experimental error with average bond lengths: C-C, 1.481(3), corrected 1.488 Å; $\text{C}\equiv\text{N}$, 1.147(5), corrected 1.168 Å. The structure is a trigonal distortion of the cubic SiF_4 structure. One nitrogen atom points directly at the central carbon atom of an adjacent molecule with a $\text{N}\cdots\text{C}$ (in CN) distance of 3.05 Å. The remaining three (equivalent) nitrogen atoms point approximately at the central carbon atoms of three adjacent molecules with $\text{N}\cdots\text{C}$ (in CN) distances of 3.00, 3.10, and 3.19 Å. These short distances are regarded as evidence of donor-acceptor interactions.

Introduction

Tetracyanomethane, $\text{C}(\text{CN})_4$, has recently been prepared by Mayer (1969). The vibrational spectra (Hester,

Lee & Mayer, 1970) show the molecule to have the expected $\bar{4}3m$ (T_d) symmetry. This is confirmed by the electron diffraction measurements on the gaseous molecule (Oberhammer, 1971), which also give the