

Table 2 shows a variation of the lattice constants which is essentially a consequence of the normal lanthanide contraction. To represent this variation graphically in a series of isostructural rare-earth intermetallic compounds, one may simply plot cell dimensions *versus* trivalent ionic radii of the rare-earth atoms. A linear trend is likewise obtained if the quantity $(V/n)^{1/3}$, *i.e.* the cube root of the ratio of the unit-cell volume to the total number of atoms, is plotted against the rare-earth trivalent ionic radius (Parthé, 1967). A plot of this kind is shown in Fig. 1. Small deviations from linearity can be seen for Co, Ni and Rh compounds. It remains to be clarified whether these deviations are due to imprecisely measured lattice parameters (determined by different authors and reviewed by Parthé & Moreau, 1977) or whether they indicate a non-stoichiometric composition. For Nd₃Rh, at least, Raman (1972) reported that the composition is closer to Nd₄Rh. Presumably there are vacancies at the Fe and C sites in this compound.

This work was supported in part by the Swiss National Science Foundation under Project No. 2.004-0.78.

References

- CHABOT, B. & PARTHÉ, E. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3173–3177.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
- DMITRIEVA, N. V., RESUCHINA, T. N., VAREKHA, L. M., KRAVIENKO, L. I., VOROBEV, V. D., GUSYNIN, B. A., DOMASHEV, V. F. & MELNIKOVA, V. A. (1973). *Metallofizika*, 49, 109–117.
- DMITRIEVA, N. V., VOROBEV, V. D., VAREKHA, L. M., DOMASHEV, V. F. & GUSYNIN, B. A. (1974). *Metallofizika*, 52, 121–123.
- FLACK, H. D. (1977). *Acta Cryst.* A33, 890–898.
- IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1975). *J. Less-Common Met.* 43, 205–209.
- IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1976). *Rev. Chim. Minér.* 13, 55–61.
- KRIPJAKEVIČ, P. I., MARKIV, V. YA. & BURNASOVA, V. V. (1970). *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR*, 32, 551–553.
- LARSON, A. C., CROMER, D. T. & ROOF, R. B. (1963). *Acta Cryst.* 16, 835–836.
- LE ROY, J., MOREAU, J.-M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1978). *Acta Cryst.* B34, 9–13.
- MOFFATT, W. G. (1978). *The Handbook of Binary Phase Diagrams*. Schenectady: General Electric Company.
- PARTHÉ, E. (1967). *Colloq. Int. CNRS*, 157, 195–205.
- PARTHÉ, E. & MOREAU, J. M. (1977). *J. Less-Common Met.* 53, 1–24.
- RAMAN, A. (1972). *J. Less-Common Met.* 26, 199–206.
- XRAY system (1976). Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHÉ, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* 10, 73–74.

Acta Cryst. (1979). B35, 1439–1441

Bariumhexaoxidtellurat(IV,VI): Sauerstoffkoordinationszahl Fünf am vierwertigen Tellur

VON MEHMET KOÇAK, CHRISTOPH PLATTE UND MARTIN TRÖMEL

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 13. Dezember 1978; angenommen am 26. Februar 1979)

Abstract. BaTe₂O₆, orthorhombic, $a = 5.569$ (2), $b = 12.796$ (4), $c = 7.320$ (3) Å, *Cmcm*, $Z = 4$, $D_x = 6.219$ (4), $D_o = 6.19$ (3) Mg m⁻³. BaTe₂O₆ has been prepared from BaO–TeO₂ melts in the presence of air at 973 K. In this structure, which has been refined to $R = 0.058$, octahedral Te^{VI}O₆ [$d_{\text{Te-O}} = 1.902$ (4) and 1.924 (3) Å] and pyramidal Te^{IV}O₅ groups [$d_{\text{Te-O}} = 1.830$ (9) and 2.126 (4) Å] are connected by common corners, forming Te₂O₆ layers.

Einleitung. Im Rahmen von Untersuchungen über Oxotellurate(IV) fanden wir im System Ba–Te–O die Verbindung BaTe₂O₆, deren Zusammensetzung durch

chemische Analyse bestimmt wurde: Barium (gravimetrisch als Sulfat) 27,9 (3), berechnet 28,1%; Tellur (gravimetrisch als Element) 52,1 (1), berechnet 52,2%. Die Gitterkonstanten der Verbindung wurden aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt und nach Zählrohr-Guinier-Aufnahmen (Huber System 600, Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, Quarzmonochromator) mit Silicium ($a = 5,4305$ Å) als externem Standard verfeinert. Die Filmaufnahmen zeigten die Auslöschungen hkl nur mit $h + k = 2n$ vorhanden, $h0l$ nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$ vorhanden. Danach kamen die Raumgruppe *Cmcm* und ihre nichtzentrosymmetrischen Untergruppen *Cmc2*, und *C2cm* in Betracht. Reflex-

intensitäten eines plättchenförmigen Kristalls, der in Richtung der *a*-, *b*- bzw. *c*-Achse die Abmessungen 0,250 (5), 0,025 (5) bzw. 0,088 (5) mm aufwies, wurden mit einem automatischen Zweikreisdiffraktometer Huber RHD 402 aufgenommen (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, ω - $2\theta'$ -scan, Drehung um die *a*-Achse). Im Winkelbereich bis $\theta = 35^\circ$ wurden von 1051 möglichen symmetrisch unabhängigen Reflexen (ohne systematisch ausgelöschte) 948 gemessen; davon wurden 165 mit *I* kleiner als 5σ bei der Verfeinerung gleich Null gesetzt. Nach Absorptionskorrektur (Wuensch & Prewitt, 1965; $\mu = 19,1 \text{ mm}^{-1}$) wurden die Daten mit den Programmen des 'XRAY system' (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) ausgewertet. Dabei wurden Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968) verwendet. Die Intensitätsstatistik zeigte Zentrosymmetrie entsprechend der Raumgruppe *Cmcm* an. Schweratomlagen wurden aus Pattersonsynthesen, Sauerstoffpositionen durch Fouriersynthesen ermittelt. In der abschliessenden anisotropen Kleinste-Quadrate-Rechnung (unter Einschluss aller Reflexe $R = 0,058$) waren die letzten Parameteränderungen in der Grössenordnung von 1% der Standardabweichungen.* Bei Versuchen, das gleiche Strukturmodell in den nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen zu verfeinern, blieben die Abweichungen von der zentrosymmetrischen Anordnung innerhalb der Fehlergrenzen. Dabei zeigten die in der Raumgruppe *Cmcm* nicht variablen oder symmetrisch äquivalenten Parameter hohe Korrelationen bzw. konvergierten schlecht.

Diskussion. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1, Schweratom-Sauerstoff-Abstände in Tabelle 2 zusammengestellt.

Te(1) ist oktaedrisch koordiniert; dabei weichen die Winkel O(1)–Te(1)–O(3) mit $93,3 (3)$ bzw. $86,7 (3)^\circ$ und O(3)–Te(1)–O(3') mit $93,0 (2)$ bzw. $87,0 (2)^\circ$ nur wenig von 90° ab.

Te(2) erscheint, wenn nur Abstände $< 3,0 \text{ \AA}$ betrachtet werden, fünffach koordiniert, wobei die Sauerstoffatome die Ecken einer nahezu quadratischen Pyramide bilden und das Telluratome sich unterhalb der Basisfläche befindet (Fig. 1). Die Bindungswinkel O(2)–Te(2)–O(3) betragen $83,4 (1)^\circ$, die Winkel O(3)–Te(2)–O(3') $90,5 (2)$, $166,8 (2)$ bzw. $87,9 (2)^\circ$.

BaTe₂O₆ repräsentiert einen bisher unbekanntem Strukturtyp. Die Verbindung ist wegen ihrer Zusammensetzung von Interesse, da hier fünfwertiges Tellur oder äquivalente Mengen von vier- und sechswertigem vorliegen können. Die Kristallstruktur zeigt,

* Die Liste der Strukturformfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34292: 8 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

	Lage	x	y	z	B (\AA^2)
Te(1)	4(a)	0	0	0	0,53 (2)
Te(2)	4(c)	0	0,58586 (5)	0,25	0,63 (2)
Ba	4(c)	0	0,28160 (6)	0,25	1,23 (2)
O(1)	4(c)	0	0,9535 (8)	0,25	1,5 (2)
O(2)	4(c)	0	0,7289 (7)	0,25	0,9 (1)
O(3)	16(h)	0,7350 (7)	0,6049 (3)	0,4563 (6)	0,9 (1)

Tabelle 2. Schweratom-Sauerstoff-Abstände (in \AA , bis $3,5 \text{ \AA}$)

	O(1)	O(2)	O(3)
Te(1)	$2 \times 1,924 (3)$	–	$4 \times 1,902 (4)$
Te(2)	$2 \times 3,259 (5)$	$1,830 (9)$	$4 \times 2,126 (4)$
Ba	–	$2 \times 2,865 (2)$	$4 \times 2,985 (4)$ $4 \times 3,018 (4)$

dass der letztere Fall verwirklicht ist. Te(1) weist die für sechswertiges Tellur charakteristische, nur wenig verzerrte oktaedrische Koordination mit den zu erwartenden Bindungslängen auf. Der mittlere Bindungsabstand von $1,909 (11) \text{ \AA}$ entspricht denen von $1,908 (1)$ bzw. $1,910 (3) \text{ \AA}$ in Te(OH)₆ (Lindqvist & Lehmann, 1973).

Auch die Differenz zwischen kürzeren und längeren Bindungsabständen ist für niedrigersymmetrische Koordination am sechswertigen Tellur nicht ungewöhnlich, vgl. z.B. $1,848 (4)$ bis $1,972 (4) \text{ \AA}$ in Te₂O₅ (Lindqvist & Moret, 1973), $1,903 (8)$ bis $1,948 (9) \text{ \AA}$ in Te₄O₉ (Lindqvist, Mark & Moret, 1975).

Te(2), demnach vierwertig, liegt hier in einer ungewöhnlichen (1 + 4)-Koordination vor. Ein ähnlicher Fall scheint bei Sauerstoffverbindungen bisher erst einmal beschrieben worden zu sein (K₂Te₄O₁₂; Daniel, Moret, Maurin & Philippot, 1978). Sehr ähnliche Koordinationsverhältnisse sind im übrigen von Tellur-Fluor-Verbindungen bekannt (z.B. KTeF₅; Mastin, Ryan & Asprey, 1970). Für Te^{IV} werden sonst die Sauerstoffkoordinationszahlen drei und vier gefunden, deren Geometrien sich von der hier beschriebenen dadurch ableiten, dass zwei benachbarte Basisatome (bzw. nur eins von ihnen) wegfallen und die gegenüberliegenden ihren Abstand zum Tellur etwa auf den des Spitzenatoms verkürzen. Dabei werden die Winkel nur

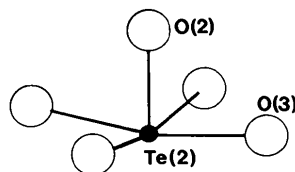


Fig. 1. Koordination am vierwertigen Tellur.

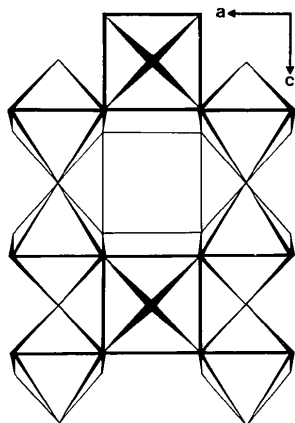


Fig. 2. Zum Aufbau der Te_2O_6 -Schichten aus $\text{Te}(1)\text{O}_6$ -Oktaedern und $\text{Te}(2)\text{O}_5$ -Pyramiden.

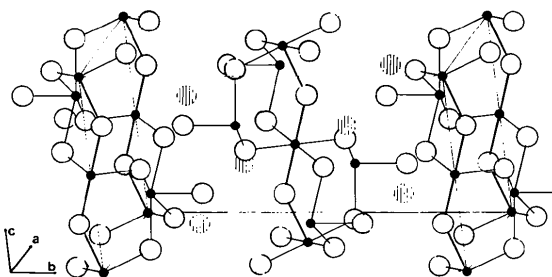


Fig. 3. Struktur von BaTe_2O_6 . Offene Kreise: Sauerstoff, gefüllt: Tellur, schraffiert: Barium.

wenig verändert. Allgemein sind die $\text{Te}-\text{O}$ -Bindungen um so länger, je kürzer der Abstand zwischen dem Telluratom und einem weiteren Sauerstoffatom in *trans*-Stellung zur Bindung ist; im Grenzfall der Koordinationszahl vier stehen sich zwei Bindungen von *ca* 2,09 Å gegenüber (Brown, 1974). Die Koordination in BaTe_2O_6 zeigt entsprechendes mit zwei Paaren

äquivalenter Bindungen am gleichen Telluratom und nur wenig abweichenden Bindungslängen.

Die TeO_6 -Gruppen sind in *c*-Richtung über gegenüberliegenden Ecken zu gewinkelten Ketten verknüpft, und vierwertige Telluratome verbinden diese Ketten in *a*-Richtung so, dass je zwei Sauerstoffatome zweier Nachbarketten die Basis einer TeO_5 -Pyramide bilden (Fig. 2) und die Pyramidenspitzen nach den Aussenseiten der Te_2O_6 -Schicht zeigen. In *b*-Richtung wechseln diese Schichten mit Bariumschichten ab (Fig. 3). Dabei kann das Koordinationspolyeder um Barium als ein verzerrter Würfel mit zwei zusätzlichen Sauerstoffatomen über gegenüberliegenden Flächen aufgefasst werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung und dem Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt/Main für Rechenzeit an der Univac 1108.

Literatur

- BROWN, I. D. (1974). *J. Solid State Chem.* **11**, 214–233.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DANIEL, F., MORET, J., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1782–1786.
 LINDQVIST, O. & LEHMANN, M. S. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 85–95.
 LINDQVIST, O., MARK, W. & MORET, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1255–1259.
 LINDQVIST, O. & MORET, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 643–650.
 MASTIN, S. H., RYAN, R. R. & ASPREY, L. B. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2100–2103.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 WUENSCH, B. J. & PREWITT, C. T. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 24–59.

Acta Cryst. (1969). **B35**, 1441–1444

Structure d'un Arséniate Vanadate d'Ammonium: $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{As}_6\text{V}_4\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR A. DURIF ET M. T. AVERBUCH-POUCHOT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 8 novembre 1978, accepté le 5 mars 1979)

Abstract. $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{As}_6\text{V}_4\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, monoclinic, $C2/m$, $a = 14.40$ (2), $b = 16.31$ (2), $c = 9.831$ (5) Å, $\beta = 136.29$ (5)°, $Z = 2$, $D_x = 2.67$ Mg m⁻³. The main feature of this compound is the existence of a new type

of condensed anion: $\text{As}_6\text{V}_4\text{O}_{30}$. This anion may be briefly described as a double pair of edge-sharing VO_6 octahedra linked by AsO_4 tetrahedra. The crystal structure has been solved using 935 independent