

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.

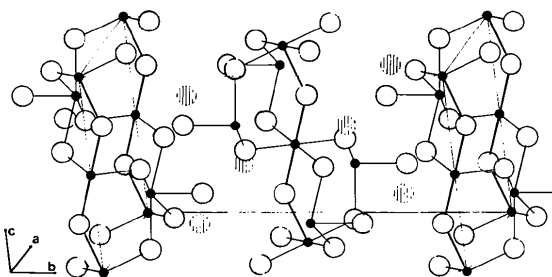


Fig. 3. Struktur von BaTe_2O_6 . Offene Kreise: Sauerstoff, gefüllt: Tellur, schraffiert: Barium.

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

reflections and refined to a final R value 0.041 for 725 reflections.

Introduction. L'existence récemment montrée d'anions mixtes $\text{PCr}_2\text{O}_{10}$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1977), $\text{AsCr}_2\text{O}_{10}$ (Blum, Averbuch-Pouchot & Guitel, 1979) et $\text{AsCr}_3\text{O}_{13}$ (Averbuch-Pouchot, 1979), nous a conduit à rechercher les possibilités d'existence d'anions mixtes renfermant à la fois de l'arsenic et du vanadium. Le but de ce travail est l'étude structurale d'un de ces nouveaux anions tel qu'il se présente dans $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6(\text{As}_6\text{V}_4\text{O}_{30}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

On porte à l'ébullition un mélange de 10 g de métavanadate d'ammonium dans 200 ml d'acide arsénique à 50%. Durant l'ébullition ($\frac{1}{4}$ d'heure environ), on ajoute lentement 5 g de bicarbonate d'ammonium. La liqueur obtenue est alors filtrée puis abandonnée à température ambiante. Au bout de quelques jours apparaissent des prismes monocliniques de couleur orangée.

Un fragment de prisme taillé approximativement en forme de cube d'arête environ $\frac{12}{100}$ mm a été utilisé pour les mesures. 935 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100, utilisant la longueur d'onde de l'argent ($\lambda K_{\alpha_1, \alpha_2} = 0,5608 \text{ \AA}$). Au cours de cette mesure, les réflexions de référence se sont abaissées de façon notable dans la dernière partie des mesures. Les intensités mesurées dans cette dernière zone ont donc été en conséquence corrigées en fonction de la courbe d'effondrement des réflexions standard. Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1,40^\circ$ à la vitesse de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. Le domaine exploré s'étendait de 3 à 30° (θ), aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

L'utilisation du programme *MULTAN* (Main, Germain & Woolfson, 1970) permet de localiser immédiatement la totalité des atomes de vanadium et

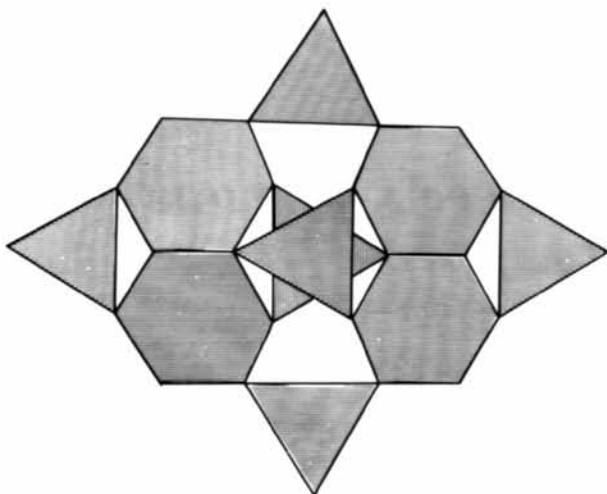


Fig. 1. Représentation schématique de l'anion $\text{V}_4\text{As}_6\text{O}_{30}$.

d'arsenic. Après quelques cycles d'affinement de ces atomes, une synthèse de Fourier-différence révèle la totalité de l'arrangement atomique; quelques cycles d'affinement supplémentaires effectués après introduction de paramètres thermiques anisotropes pour les atomes de vanadium et d'arsenic conduisent rapidement à un facteur de véricité de 0,041 pour les 725 réflexions conservées en fin d'affinement.* Ces 725 réflexions conservées obéissent aux critères suivants: (a) $F_o > 10$ à l'échelle de nos mesures (échelle allant de 0 à 156); (b) $(F_o - F_c)/\sigma < 3$.

Discussion. La maille renferme deux anions $\text{V}_4\text{As}_6\text{O}_{30}$ centrosymétriques situés autour des centres de symétrie en $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$. Ces anions possèdent la symétrie du miroir. Les quatre atomes de vanadium de cet anion ont une coordination tétraédrique. La représentation très schématique qui en est donnée dans la Fig. 1 est celle qui en permet le plus facilement une description simple. Les octaèdres VO_6 y sont représentés sous forme d'hexagones, les tétraèdres AsO_4 sous forme de triangles. Les quatre octaèdres VO_6 se répartissent en deux paires d'octaèdres centrosymétriques. Dans chacune de ces paires, les octaèdres mettent en commun une arête située dans le miroir et formée par les atomes d'oxygène O(5) et O(6).

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34309: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

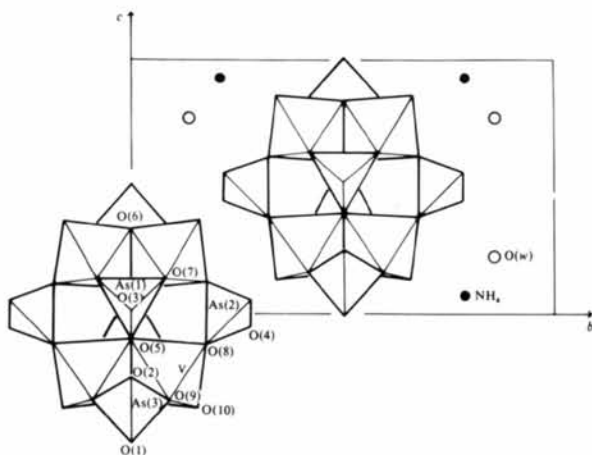


Fig. 2. Projection de l'arrangement atomique sur le plan bc selon la direction $a + c$. Les cercles noirs sont les ions ammonium, les cercles vides, les molécules d'eau. Seuls deux anions $\text{V}_4\text{As}_6\text{O}_{30}$ ont été représentés sur la figure.

Tableau 1. *Coordonnées des positions atomiques* ($\times 10^4$)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
As(1)	8243 (1)	$\frac{1}{2}$	2859 (2)	2,37
As(2)	0	2743,8 (7)	$\frac{1}{2}$	3,14
As(3)	7519 (1)	0	4017 (2)	2,89
V	5107 (1)	9041 (1)	7670 (2)	3,11
NH_4	1507 (11)	2155 (6)	2270 (20)	5,89
O(1)	3039 (10)	$\frac{1}{2}$	2949 (19)	4,26
O(2)	1100 (8)	0	3564 (16)	3,18
O(3)	1571 (9)	0	1466 (17)	4,01
O(4)	3728 (7)	2837 (4)	3119 (13)	4,36
O(5)	4151 (8)	0	5215 (15)	2,68
O(6)	4341 (8)	0	0986 (14)	2,79
O(7)	3445 (5)	0853 (3)	2099 (11)	2,66
O(8)	0727 (6)	3260 (3)	4544 (10)	2,92
O(9)	1584 (6)	4130 (4)	3257 (11)	3,15
O(10)	4194 (6)	1601 (3)	0594 (11)	3,50
O(w)	4446 (9)	3606 (5)	1660 (16)	5,77

Ces paires sont reliées entre elles:

– d'une part, par les deux tétraèdres $\text{As}(1)\text{O}_4$ visibles au centre de la figure, tétraèdres qui mettent donc en commun trois de leurs sommets avec les octaèdres VO_6 ; l'un de ces tétraèdres $\text{As}(1)\text{O}_4$ pointe donc vers le haut de la figure, l'autre vers le bas.

– d'autre part, par les deux tétraèdres $\text{As}(2)\text{O}_4$, qui eux ne partagent que deux de leurs atomes d'oxygène avec les octaèdres VO_6 . Ces tétraèdres $\text{As}(2)\text{O}_4$ sont ceux situés à la partie supérieure et inférieure de la figure.

Aux deux autres extrémités de la figure, à son extrême gauche et à son extrême droite, les deux tétraèdres $\text{As}(3)\text{O}_4$ relient entre eux les deux octaèdres d'une même paire.

La cohésion entre les anions est assurée par les ions ammonium et les molécules d'eau. La Fig. 2 donne une projection selon la direction $\mathbf{a} + \mathbf{c}$ de l'ensemble de la structure sur le plan bc . Deux seulement des anions complexes y ont été représentés.

L'arrangement des ions ammonium et des molécules d'eau est assez particulier. Le polyèdre de coordination des ions ammonium est un octaèdre assez déformé, composé de quatre atomes d'oxygène et de deux molécules d'eau. Ces octaèdres se regroupent en paires, mettant en commun une face, ce qui conduit à des distances NH_4-NH_4 relativement courtes (3,279 Å).

Le Tableau 1 donne les coordonnées des positions atomiques, le Tableau 2 les principales distances interatomiques dans l'anion $\text{V}_4\text{As}_6\text{O}_{30}$, et le Tableau 3 les distances interatomiques dans le polyèdre de coordination des ions ammonium.

Tableau 3. *Distances interatomiques NH_4-O et $\text{NH}_4-\text{O}(W)$ dans le polyèdre de coordination de l'ammonium*

$\text{NH}_4-\text{O}(w)$	2,852 (24) Å	$\text{NH}_4-\text{O}(w)'$	3,270 (24) Å
$\text{NH}_4-\text{O}(4)$	2,881 (21)	$\text{NH}_4-\text{O}(8)$	2,846 (11)
$\text{NH}_4-\text{O}(10)$	3,161 (16)	$\text{NH}_4-\text{O}(10)'$	2,992 (19)

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$) dans l'anion $\text{V}_4\text{As}_6\text{O}_{30}$*

Tétraèdre $\text{As}(1)\text{O}_4$		Tétraèdre $\text{As}(2)\text{O}_4$		Tétraèdre $\text{As}(3)\text{O}_4$	
As(1)—O(3)	1,705 (12)	As(2)—O(4) ($\times 2$)	1,666 (6)	As(3)—O(1)	1,675 (23)
As(1)—O(5)	1,642 (13)	As(2)—O(8) ($\times 2$)	1,638 (11)	As(3)—O(2)	1,665 (9)
As(1)—O(7) ($\times 2$)	1,700 (8)	O(4)—As(2)—O(4)	110,7 (4)	As(3)—O(9) ($\times 2$)	1,712 (6)
O(3)—As(1)—O(5)	110,8 (5)	O(4)—As(2)—O(8)	113,3 (4)	O(1)—As(3)—O(2)	106,3 (5)
O(3)—As(1)—O(7)	103,7 (4)	O(4)—As(2)—O(8)'	110,8 (4)	O(1)—As(3)—O(9)	107,1 (5)
O(5)—As(1)—O(7)	113,9 (4)	O(8)—As(2)—O(8)'	118,2 (4)	O(2)—As(3)—O(9)	112,0 (4)
O(7)—As—O(7)'	109,8 (4)	O(4)—O(4)	2,741 (20)	O(9)—As(3)—O(9)	112,0 (4)
O(3)—O(5)	2,755 (10)	O(4)—O(8)	2,760 (11)	O(1)—O(2)	2,673 (24)
O(3)—O(7)	2,678 (17)	O(4)—O(8)'	2,546 (13)	O(1)—O(9)	2,724 (21)
O(5)—O(7)	2,801 (16)	O(8)—O(8)	2,810 (16)	O(2)—O(9)	2,800 (8)
O(7)—O(7)	2,782 (16)			O(9)—O(9)	2,838 (17)
Octaèdre VO_6					
V—O(5)	2,316 (9)	O(5)—V—O(6)	78,1 (3)	O(5)—O(6)	2,634 (17)
V—O(6)	1,818 (6)	O(5)—V—O(7)	80,8 (3)	O(5)—O(7)	2,771 (8)
V—O(7)	1,936 (11)	O(5)—V—O(8)	81,9 (3)	O(5)—O(8)	2,844 (5)
V—O(8)	2,007 (8)	O(5)—V—O(9)	81,8 (3)	O(5)—O(9)	2,772 (19)
V—O(9)	1,889 (9)	O(5)—V—O(10)	178,2 (4)	O(5)—O(10)	3,909 (12)
V—O(10)	1,594 (8)			O(7)—O(8)	2,693 (8)
O(6)—V—O(7)	88,3 (4)			O(7)—O(9)	3,780 (14)
O(6)—V—O(8)	159,9 (4)			O(7)—O(10)	2,675 (16)
O(6)—V—O(9)	91,1 (4)			O(8)—O(9)	2,719 (16)
O(6)—V—O(10)	100,5 (4)			O(8)—O(10)	2,759 (13)
				O(9)—O(10)	2,664 (8)

Références

AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1979). *J. Solid State Chem. A* paraître.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst. B33*, 1431–1435.

BLUM, D., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1979). *Acta Cryst. B35*, 726–727.
 MAIN, P., GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1970). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1444–1447

Structures de Deux Phosphotellurates: $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR A. DURIF, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET J. C. GUITEL

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

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

Abstract. $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: hexagonal, $P6_3$, $a = 5.908$ (3), $c = 15.09$ (1) Å, $Z = 2$, $D_x = 2.83$ Mg m^{-3} . $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.15$ (1), $b = 6.484$ (3), $c = 6.329$ (4) Å, $\alpha = 118.15$ (1), $\beta = 105.80$ (1), $\gamma = 84.36$ (1)°, $Z = 1$, $D_x = 2.11$ Mg m^{-3} . The crystal structures of these two salts have been determined (with final R values of 0.020 and 0.037 respectively). The main feature of these two atomic arrangements is the coexistence of two different types of anions [$\text{Te}(\text{OH})_6$ and PO_4] in the unit cell.

Introduction. Ces deux sels se préparent facilement en mettant en solution dans l'eau des quantités stoechiométriques des deux constituants: acide tellurique $\text{Te}(\text{OH})_6$ et monophosphate acide de l'alcalin. La solution obtenue est portée quelques minutes à l'ébullition puis abandonnée à température ambiante. Au bout de quelques jours apparaissent les premiers cristaux, dans le cas du sel de sodium sous forme de bipyramides ou de plaquettes hexagonales, dans le cas du sel d'ammonium sous la forme de prismes tricliniques courts.

Le sel de sodium est hexagonal avec les dimensions de maille rapportées dans l'*Abstract*. Le Tableau 1 donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce sel, tandis que le Tableau 2 fournit celui du sel d'ammonium. Les dimensions de la maille triclinique de ce dernier sel figurent dans l'*Abstract*.

$\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le cristal utilisé était une bipyramide hexagonale trapue de $\frac{1}{100}$ mm de hauteur totale et d'un diamètre équivalent. 4731 réflexions ont été mesurées en utilisant la longueur d'onde de l'argent ($\lambda_{K\alpha_1, \alpha_2} = 0,5608$ Å) monochromatisée par une lame de graphite. Chaque réflexion était mesurée dans un domaine angulaire de $1,40^\circ$ en balayage ω , avec une vitesse de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. A chaque extrémité de ce domaine,

le fond continu était mesuré durant dix secondes. Les mesures s'étendaient de 4 à 35° (θ). Aucune variation significative des intensités des deux réflexions de référence 306 et $30\bar{6}$ n'a été observée durant les mesures. De cet ensemble de 4731 réflexions, on a retiré 883 réflexions indépendantes.

Compte tenu des dimensions du cristal et de la longueur d'onde utilisée aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

$\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Dans ce cas le cristal utilisé était un fragment de prisme triclinique rendu approximativement cubique avec une arête moyenne de $\frac{11}{100}$ mm. Les conditions expérimentales sont sensiblement les mêmes que pour le cristal précédent à l'exception du domaine de balayage réduit ici à $1,20^\circ$ et de l'angle limite de mesure, ici 30° (θ). Les deux réflexions de référence ($21\bar{4}$ et $2\bar{1}4$) n'ont subi aucune variation significative durant la mesure des 3896 réflexions. Ici comme dans le cas précédent et pour les

Tableau 1. *Dépouillement d'un diffractogramme de $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ effectué à longueur d'onde du cuivre $K\alpha_1, \alpha_2$*

Les intensités sont les hauteurs des pics au dessus du fond continu.

hkl	d_c	d_o	I_o	hkl	d_c	d_o	I_o
0 0 2	7,54	7,54	1000	2 0 2	2,423	2,423	25
1 0 0	5,12	5,12	17	1 1 4	2,326	2,326	99
1 0 1	4,85	4,85	234	2 0 3	2,280	2,280	57
1 0 2	4,23	4,23	343	1 0 6	2,257	2,257	77
0 0 4	3,772	3,772	789	2 0 4	2,117	2,117	21
1 0 3	3,587	3,587	314	1 0 7	1,987	1,987	72
1 0 4	3,036	3,036	24	2 0 5	1,951	1,952	28
1 1 0	2,954	2,955	91	2 1 0	1,934	1,934	6
1 1 2	2,751	2,752	34	1 1 6	1,915	1,915	90
1 0 5	2,599	2,598	46	0 0 8	1,886	1,886	10
1 1 3	2,547	2,546	50	2 1 2	1,873	1,873	22
0 0 6	2,515	2,515	31				