

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				

Tableau 2. Dépouillement d'un diffractogramme de Te(OH)₆·2(NH₄)₂HPO₄

Les conditions expérimentales sont celles décrites pour le Tableau 1.

hkl	d _c	d _o	I _o	hkl	d _c	d _o	I _o
1 0 0	10,72	10,72	62	1 2 $\bar{1}$	3,183	3,183	42
0 1 0	5,71	5,72	18	1 1 $\bar{2}$	3,164	3,163	21
0 0 1	5,39	5,39	75	3 $\bar{1}$ 0	3,079	3,079	12
1 1 $\bar{1}$	5,28	5,29	81	0 1 $\bar{2}$	3,045	3,045	8
1 $\bar{1}$ 0	5,12	5,12	78	3 1 0	2,982	2,980	1
1 1 0	4,97	4,97	22	1 1 1	2,962	2,961	2
1 $\bar{1}$ 1	4,41	4,41	78	2 2 $\bar{1}$	2,908	2,907	1
2 0 $\bar{1}$	4,41			0 2 0	2,857	2,855	2
2 1 $\bar{1}$	4,30	4,30	26	1 0 $\bar{2}$	2,790	2,787	2
2 $\bar{1}$ 0	3,980	3,981	14	1 1 0	2,785		
2 1 0	3,841	3,839	100	1 2 $\bar{2}$	2,746	2,746	24
3 0 0	3,573	3,573	28	3 1 $\bar{2}$	2,709	2,706	1
2 $\bar{1}$ 1	3,427	3,426	18	3 $\bar{1}$ 1	2,708		
3 0 $\bar{1}$	3,410	3,410	26	2 0 $\bar{2}$	2,704	2,679	15
2 0 1	3,390	3,386	15	4 0 0	2,680		
$\bar{1}$ 1 1	3,265	3,264	32	0 2 $\bar{2}$	2,678		
0 2 $\bar{1}$	3,218	3,219	29	3 0 1	2,678		

mêmes raisons aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

En ce qui concerne Te(OH)₆·2(NH₄)₂HPO₄, l'exploitation de la fonction de Patterson permet la localisation de l'ensemble du motif. Quelques cycles d'affinement (Prewitt, 1966) amènent le résidu cristallographique à la valeur de 0,043 pour l'ensemble des 3896 réflexions mesurées. Ce même facteur est égal à 0,037 pour 3847 réflexions, telles que $(|F_o| - |F_c|)/\sigma < 6$.*

Pour Na₂HPO₄·Te(OH)₆·H₂O, seule la position des atomes de tellure et phosphore a pu être déterminée à l'aide de la fonction de Patterson. Plusieurs synthèses de Fourier successives ont été nécessaires pour trouver l'emplacement de tous les atomes de l'arrangement.

Après affinement des paramètres des positions atomiques, le résidu cristallographique est de 0,032 pour les 883 réflexions indépendantes mesurées et de 0,020 pour 845 réflexions telles que $(|F_o| - |F_c|)/\sigma < 4$.*

Les Tableaux 3 et 4 donnent respectivement les coordonnées des positions atomiques ainsi que les facteurs thermiques isotropes B_{eq} de Te(OH)₆·2(NH₄)₂HPO₄ et de Te(OH)₆·Na₂HPO₄·H₂O, correspondant aux derniers cycles d'affinement effectués avec 3847 plans pour le premier sel et 845 plans pour le second.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs des axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34311: 54 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.

Discussion. Te(OH)₆·2(NH₄)₂HPO₄. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan *ab*. Il s'agit d'un édifice cristallin tridimensionnel. Les atomes de tellure à l'origine de la maille possèdent un voisinage octaédrique centrosymétrique pratiquement régulier. Les distances Te—O et P—O dans les tétraèdres PO₄ (Tableau 5) sont de l'ordre de celles trouvées dans d'autres tellurates et phosphates.

Tableau 3. Paramètres des positions atomiques (× 10⁴) et B_{eq} de Te(OH)₆·2(NH₄)₂HPO₄

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Te	0	0	0	1,19
P	3246,3 (5)	3524,1 (9)	8462 (1)	1,33
N(1)	2201 (2)	7016 (4)	4266 (5)	2,82
N(2)	3903 (2)	516 (4)	2266 (4)	2,70
O(1)	1829 (2)	3698 (4)	7845 (4)	1,63
O(2)	3671 (2)	1082 (3)	6943 (4)	2,27
O(3)	3723 (2)	5245 (4)	7674 (4)	2,17
O(4)	3834 (2)	4407 (4)	1242 (4)	2,09
O(5)	16 (2)	1535 (4)	8080 (4)	2,54
O(6)	1138 (2)	2380 (4)	2755 (4)	2,74
O(7)	1424 (2)	8272 (4)	9037 (5)	2,65

Tableau 4. Paramètres des positions atomiques (× 10⁴) et B_{eq} de Te(OH)₆·Na₂HPO₄·H₂O

En raison de la propriété du groupe P6₃ d'être glissant suivant z, la cote z de l'atome O(1) a été maintenue constante durant les affinements.

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Te	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	8 (1)	0,81
P	0	0	2334 (2)	0,93
Na(1)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	4604 (3)	1,60
Na(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1820 (3)	1,67
O(1)	2747 (4)	1986 (4)	2677 (0)	1,32
O(2)	356 (4)	4368 (4)	727 (2)	1,26
O(3)	3831 (4)	727 (4)	4317 (2)	1,47
O(4)	0	0	1316 (3)	1,22
O(w)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	2957 (5)	1,67

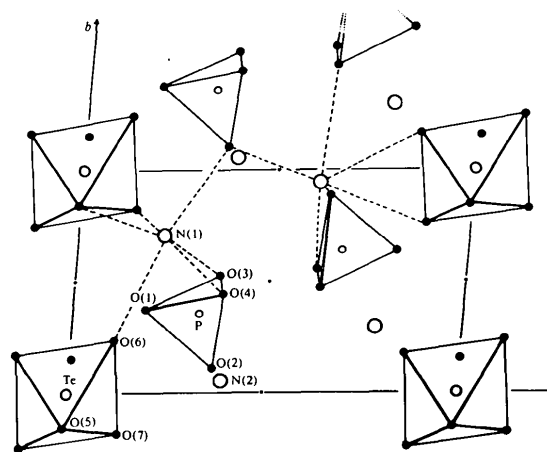
Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de Te(OH)₆·2(NH₄)₂HPO₄ sur le plan *ab*.

Tableau 5. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans les anions TeO₆ et PO₄ de Te(OH)₆·2(NH₄)₂HPO₄

Tétraèdre PO ₄				
P	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	<u>1,527 (2)</u>	2,542 (3)	2,474 (3)	2,545 (3)
O(2)	112,9 (1)	<u>1,524 (2)</u>	2,519 (3)	2,522 (3)
O(3)	104,5 (1)	107,4 (1)	<u>1,601 (3)</u>	2,530 (4)
O(4)	112,6 (1)	111,2 (1)	107,7 (1)	<u>1,532 (2)</u>
Polyèdre NH ₄ (1)-O				
NH ₄ (1)-O(2)	2,762 (3)		NH ₄ (1)-O(5)	2,839 (3)
NH ₄ (1)-O(3)	2,968 (4)		NH ₄ (1)-O(6)	2,955 (4)
NH ₄ (1)-O(4)	2,843 (3)		NH ₄ (1)-O(7)	3,082 (4)
Polyèdre NH ₄ (2)-O				
NH ₄ (2)-O(2)	2,887 (4)		NH ₄ (2)-O(4)	2,877 (4)
NH ₄ (2)-O(2)	2,800 (3)		NH ₄ (2)-O(6)	3,239 (3)
NH ₄ (2)-O(3)	3,259 (3)		NH ₄ (2)-O(7)	2,972 (3)
Octaèdre TeO ₆				
Te-O(5)	1,904 (3) (×2)		O(5)-Te-O(5)	180
Te-O(6)	1,916 (2) (×2)		O(6)-Te-O(6)	180
Te-O(7)	1,919 (2) (×2)		O(7)-Te-O(7)	180
O(5)-O(6)	2,684 (3)		O(5)-Te-O(6)	89,3 (1)
O(5)-O(6)	2,718 (4)		O(5)-Te-O(6)	90,7 (1)
O(5)-O(7)	2,711 (4)		O(5)-Te-O(7)	89,7 (1)
O(5)-O(7)	2,696 (5)		O(5)-Te-O(7)	90,3 (1)
O(6)-O(7)	2,659 (3)		O(6)-Te-O(7)	87,8 (1)
O(6)-O(7)	2,764 (3)		O(6)-Te-O(7)	92,1 (1)

Les atomes d'ammonium entourés chacun par six atomes d'oxygène font le lien entre les octaèdres TeO₆ et les tétraèdres PO₄.

Te(OH)₆·Na₂HPO₄·H₂O. La Fig. 2 donne une vue d'ensemble de la structure. La Fig. 3 est une projection sur le plan *ab* des tétraèdres PO₄ et des octaèdres TeO₆.

Les atomes de phosphore étant placés sur les axes 6, les tétraèdres PO₄, presque réguliers, possèdent la symétrie ternaire. Les atomes de tellure occupent la position spéciale 2(*b*), sur les axes 3. Ils ont également dans ce sel un voisinage octaédrique. Les tétraèdres PO₄ forment des plans alternant avec des plans d'octaèdres TeO₆, perpendiculairement à *c*, à des distances voisines de *c*/4, c'est-à-dire 3,75 Å.

Sont également en positions 2(*b*), les atomes de sodium et la molécule d'eau O(*w*). L'atome Na(1)

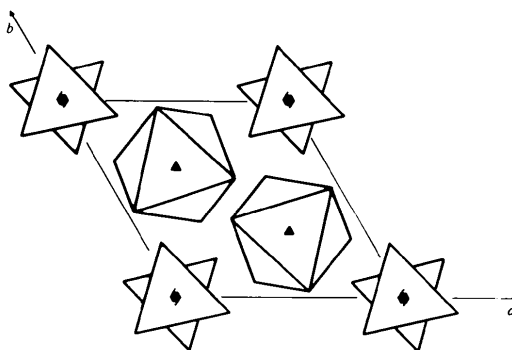


Fig. 3. Représentation des tétraèdres PO₄ et des octaèdres TeO₆ en projection sur le plan *ab*.

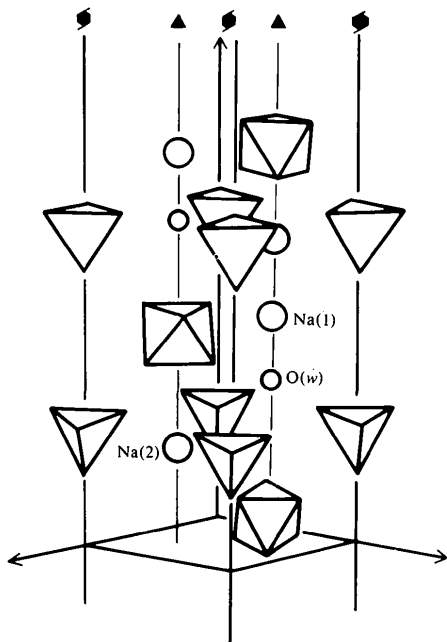


Fig. 2. Vue d'ensemble en perspective de la structure de Te(OH)₆·Na₂HPO₄·H₂O.

Tableau 6. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans les anions TeO₆ et PO₄ de Te(OH)₆·Na₂HPO₄·H₂O

Tétraèdre PO ₄			
P-O(1)	1,541 (2) (×3)	O(1)-O(1)	2,514 (3)
P-O(4)	1,537 (5)	O(1)-O(4)	2,516 (4)
	O(1)-P-O(1)		109,29 (9)
	∠(1)-P-O(4)		109,65 (9)
Octaèdre TeO ₆			
Te-O(2)	1,931 (2) (×3)		
Te-O(3)	1,910 (3) (×3)		
O(2)-Te-O(2)	91,5 (1)	O(2)-O(2)	2,766 (5)
O(3)-Te-O(3)	93,0 (1)	O(2)-O(3)	2,772 (4)
O(2)-Te-O(3)	92,4 (1)	O(2)-O(3)	2,557 (4)
O(2)-Te-O(3)	83,5 (1)	O(3)-O(3)	2,771 (5)
O(2)-Te-O(3)	173,7 (1)		
Environnement des atomes de sodium			
Na(1)-O(2)	2,583 (4) (×3)	Na(2)-O(1)	2,415 (3) (×3)
Na(1)-O(3)	2,336 (3) (×3)	Na(2)-O(2)	2,552 (4) (×3)
Na(1)-O(<i>w</i>)	2,487 (9)		
Environnement de O(<i>w</i>)			
O(<i>w</i>)-O(1)	2,644 (6) (×3)		
O(<i>w</i>)-O(3)	3,081 (6) (×3)		

possède un voisinage constitué par six atomes d'oxygène appartenant à trois octaèdres TeO₆ et par la molécule d'eau O(w).

L'atome Na(2) est entouré seulement de six atomes d'oxygène, provenant par moitié des octaèdres TeO₆ et des tétraèdres PO₄.

Le Tableau 6 donne les principales distances interatomiques et angles de liaison.

La présence d'une molécule d'eau sur un axe ternaire pose un problème en ce qui concerne une localisation éventuelle des protons de cette molécule. La présence à proximité de cette dernière de groupements HPO₄ suggère la possibilité de l'existence d'un groupement hydronium H₃O⁺. Dans cette hypothèse, les trois atomes d'oxygène O(1) distants de 2,64 Å de cette molécule d'eau seraient reliés à cette dernière par deux

liaisons hydrogène provenant des protons de la molécule d'eau, la dernière liaison étant assurée par le proton du groupement HPO₄. Un essai de localisation des protons par minimisation d'énergie (Tordjman, 1979) conduit à leur attribuer une position générale 6(c) en $x = 0,186$, $y = 0,682$, $z = 0,277$. Dans cette configuration, on observe les distances suivantes: H—O(w) = 0,96, H—O(1) = 1,70 Å, avec des angles O(1)—H—O(w) = 167 et H—O(w)—H = 112°. Une étude par diffraction de neutrons est envisagée pour vérifier cette hypothèse.

Références

- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
TORDJMAN, I. (1979). *J. Appl. Cryst.* 12. A paraître.

Acta Cryst. (1979). B35, 1447–1450

Structures of Ta₃As and (Nb,Ta)₃As*

BY YU WANG, L. D. CALVERT,† E. J. GABE AND J. B. TAYLOR

Chemistry Division, National Research Council of Canada, Ottawa K1A 0R9, Canada

(Received 11 October 1978; accepted 23 February 1979)

Abstract. Ta₃As (a new structure type), monoclinic, *B2/b*, $a = 14.6773$ (6), $b = 14.5505$ (4), $c = 5.0954$ (2) Å, $\gamma = 90.572$ (3)°, $Z = 16$; a full-matrix least-squares refinement gave $R = 0.081$ for 2440 observed *hkl*, using graphite-monochromated Mo radiation ($\lambda_{\alpha_1} = 0.70932$ Å). One (Nb,Ta)₃As crystal, *P4₂/n*, $a = 10.308$ (1), $c = 5.148$ (1) Å, $Z = 8$, had the Ti₃P-type structure; a refinement on a twin-type model gave $R = 0.072$ for 3709 observed *hkl*. Both structures contain [AsM₁₀] bicapped square antiprism units with average interatomic distances for Ta₃As and (Nb,Ta)₃As of $M-M = 3.12$ and 3.13 Å, $M-As = 2.74$ and 2.74 Å and $As-As = 3.87$ and 3.92 Å respectively. Ta₃As is an ordered variant of Nb₃As.

Introduction. Ta₃As and Nb₃As were reported to have the Ti₃P structure by Ganglberger, Nowotny & Benesovsky (1966). This was confirmed for Nb₃As by Rundqvist, Carlsson & Pontchour (1969) but they suggested the Fe₃P or α -V₃S structure for Ta₃As and, in addition, found some of the lines in Ta₃As powder patterns split or broadened, but were unable to obtain single crystals. Ta₃As was characterized as monoclinic with a new structure type by Murray, Taylor, Calvert, Wang, Gabe & Despault (1976) on the basis of powder

patterns and single-crystal precession photographs. Their powder patterns were not identical for all samples and their single crystals were twinned or of poor quality. Single-crystal studies were undertaken in an attempt to clarify these discrepancies. Many apparently good single crystals grown by iodide transport in tantalum crucibles (Murray *et al.*, 1976) were examined by Laue photographs and found to be twinned, *i.e.* Laue ellipses were doubled. The first good crystal found was mounted on a four-circle computer-controlled diffractometer. The symmetry was found to be tetragonal, not monoclinic as expected, with reflection conditions $00l, l = 2n$ and $hk0, h + k = 2n$ and a *c* axis of 5.148 Å, intermediate between those of Ta₃As (5.0954 Å) and Nb₃As (5.189 Å; Waterstrat, Yvon, Flack & Parthé, 1975). Cell parameters were obtained by centring reflections with $\theta > 60^\circ$ (Table 1). The Ta used in preparing these specimens was later found to have contained ~1% Nb. Intensities were measured (Table 1) using local programs (for details see Wang, Gabe, Calvert & Taylor, 1976*a*) and corrected for Lorentz, polarization and absorption effects. Because the composition was not certain the absorption coefficient was an experimental value. Intensities were measured at 10° intervals as the crystal was rotated around the diffraction vector ($0 < \psi < 180^\circ$) for several reflections and the appropriate absorption corrections were calculated with different values of μ .

* NRCC No. 17332.

† To whom correspondence should be addressed.