

- REAU, J. M., MAGNIEZ, G., CHAMINADE, J. P., POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 88–92.
- REAU, J. M., MAGNIEZ, G., RABARDEL, L., CHAMINADE, J. P., POUCHARD, M. & HAMMOU, A. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 867–872.
- SELEBORG, M. (1967). *Chem. Commun.* pp. 1126–1127.
- VLASSE, M., BOUKHARI, A., CHAMINADE, J. P. & POUCHARD, M. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 101–108.
- VLASSE, M., CHAMINADE, J. P., MASSIES, J. C. & POUCHARD, M. (1975). *J. Solid State Chem.* **12**, 102–109.
- VLASSE, M., CHAMINADE, J. P. & POUCHARD, M. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 117–126.
- VLASSE, M., CHAMINADE, J. P. & POUCHARD, M. (1976). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **99**, 3–7.
- VLASSE, M., CHAMINADE, J. P., SAUX, M. & POUCHARD, M. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 429–434.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1986–1989

Pentacoordination de l'Atome de Tellure(IV) par les Atomes d'Oxygène. Etude Cristallochimique d'un Oxotellurate Mixte: $NH_4[Te^{IV}Te^{VI}O_5(OH)]$

PAR ETIENNE PHILIPPOT, LEILA BENMILOUD, MAURICE MAURIN ET JACQUES MORET

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 10 janvier 1979, accepté le 21 mai 1979)

Abstract

$NH_4[Te^{IV}Te^{VI}O_5(OH)]$, $M_r = 370.24$, is orthorhombic, space group $Pnma$, with cell parameters $a = 7.340$ (2), $b = 5.546$ (1), $c = 13.164$ (3) Å, $Z = 4$, $V = 535.9$ Å³, and $d_m = 4.50$, $d_x = 4.59$ Mg m⁻³. The structure refinement was performed to a final R value of 0.024. The structure is built up from sheets of $Te^{VI}O_6$ octahedra chains and $Te^{IV}O_5$ pyramids linked together through the NH_4^+ cations, and is characterized by the pyramidal five-coordination of tellurium(IV) by O atoms, with one short axial Te–O bond of 1.920 Å and four long equatorial Te–O bonds of 2.090 ± 0.002 Å. The interaction between the NH_4^+ cation and the lone pair of tellurium(IV) is discussed.

Introduction

Nous avons entrepris récemment une étude systématique du diagramme quaternaire NH_3 – TeO_2 – TeO_3 – H_2O par synthèse hydrothermale sous pression. Peu de travaux ont été effectués sur ces tellurates d'ammonium. Il faut toutefois signaler dans le système ternaire NH_3 – TeO_2 – H_2O , les phases $(NH_4)_2[TeO_3]$ et $(NH_4)_2[Te_4O_9].4H_2O$ (Julien, Dugué & Khodadad, 1971) ainsi que $NH_4[HTeO_3]$ (Khodadad & Julien, 1970). Pour le système ternaire NH_3 – TeO_3 – H_2O , on peut citer $(NH_4)_2[TeO_2(OH)_4]$ (Meyer & Holowatyj, 1948), $(NH_4)_2[TeO_4]$ (Swartz, Wynne & Hercules, 1971) et tout récemment $(NH_4)_2[Te_3O_8(OH)_4]$ par nous-mêmes (Moret, Maurin & Philippot, 1979).

0567-7408/79/091986-04\$01.00

Excepté ce dernier travail, aucune étude cristallochimique complète n'avait été effectuée sur les phases de ces systèmes. D'autre part, à notre connaissance, aucune phase du système quaternaire n'avait encore pu être isolée. D'une manière plus générale, les phases mixtes présentant l'atome de tellure à ses deux degrés d'oxydation, IV et VI, associé avec des cations métalliques sont particulièrement rares. Seule la phase $K_2[Te^{IV}Te^{VI}O_{12}]$ (Daniel, Moret, Maurin & Philippot, 1978) est connue avec certitude.

Nous allons présenter ici les résultats obtenus pour la première phase isolée dans le système quaternaire pour le rapport des constituants le plus simple (H_2O , TeO_2 , TeO_3 , NH_3) soit la formule $NH_4[Te^{IV}Te^{VI}O_5(OH)]$.

Partie expérimentale

La synthèse hydrothermale de $NH_4[Te^{IV}Te^{VI}O_5(OH)]$ a été conduite sur des quantités convenables de $Te(OH)_6$ et de TeO_2 en solution ammoniacale dans un tube d'or scellé. Le mélange ainsi obtenu, maintenu à 523 K sous une pression de 70×10^5 Pa pendant trois jours, conduit à la formation d'une masse bien cristallisée.

Une première étude préliminaire en chambre de précession de Buerger permet de déterminer les constantes radiocristallographiques de la maille de cette phase. Les monocristaux se présentent sous forme d'aiguilles jaunes pales de section rectangulaire.

© 1979 International Union of Crystallography

La mesure des intensités de réflexion a été effectuée à l'aide d'un monocristal de dimensions $0,08 \times 0,075 \times 0,25$ mm dont l'axe a est la direction d'allongement. Nous avons utilisé un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (rayonnement $K\alpha$ du molybdène, monochromateur à lame de graphite) avec un balayage ω - θ . 559 réflexions pour une valeur de $\theta \leq 30^\circ$ et de $\sigma(I)/I \leq 0,3$ (Susa & Steinfink, 1971) ont été conservées pour la détermination et l'affinement de la structure. Les corrections d'absorption ($\mu = 11,25$ mm $^{-1}$, facteur de transmission entre 0,89 et 0,95) ont été calculées en fin d'affinement isotrope.

Détermination et affinement de la structure

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les deux atomes de tellure indépendants en position particulière 4(c). Une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution de ces deux atomes permet de localiser l'ensemble des autres atomes indépendants excepté ceux d'hydrogène. Un affinement avec facteur d'agitation thermique isotrope converge alors vers une valeur de $R = 0,085$.

Après l'introduction des corrections dues à l'absorption ($R = 0,030$), un affinement tenant compte des vibrations anisotropes des atomes converge vers une valeur de $R = 0,024$.* Les coordonnées atomiques résultantes ainsi que les facteurs de températures isotropes correspondants sont rassemblés dans le Tableau 1.

Pour contrôler l'affinement de la structure et essayer de localiser la présence des atomes d'hydrogène du motif, nous avons calculé une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle. Le désaccord maximum entre F_o et F_c correspond à des pics voisins de 1,9 e

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34494: 6 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.

Tableau 1. Paramètres atomiques finals de $\text{NH}_4\text{-}[\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})]$ et facteurs de températures isotropes correspondants

| Notation de Wyckoff | x | y | z | B (Å 2) | |
|---------------------|------|-------------|-------------|---------------|----------|
| Te(1) | 4(c) | 0,18725 (7) | 0,25 | 0,32485 (3) | 0,74 (2) |
| Te(2) | 4(c) | 0,56107 (9) | 0,25 | 0,75340 (3) | 0,59 (2) |
| O(1) | 4(c) | 0,7085 (9) | 0,25 | 0,0298 (4) | 1,1 (4) |
| O(2) | 4(c) | 0,8122 (7) | 0,25 | 0,7989 (4) | 0,8 (1) |
| O(3) | 8(d) | 0,4884 (5) | -0,0106 (7) | 0,1457 (3) | 0,9 (1) |
| O(4) | 8(d) | 0,8901 (5) | -0,0091 (7) | 0,1538 (3) | 1,0 (1) |
| N | 4(c) | 0,1835 (13) | 0,25 | 0,0422 (5) | 1,6 (2) |

Å $^{-3}$. Ces pics sont dans le voisinage direct des atomes lourds de tellure et aucune localisation probable des atomes d'hydrogène n'a pu être proposée.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux calculés par Doyle & Turner (1968) pour l'azote et l'oxygène et par Cromer & Waber (1965) pour le tellure.

Description et discussion de la structure

L'arrangement structural de $\text{NH}_4[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{OH})]$, phase mixte 1:1 de tellure(IV) et tellure(VI), a été schématisé sur la Fig. 1. Il est essentiellement constitué de couches d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ et de pyramides $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_5$, reliées par les cations ammonium.

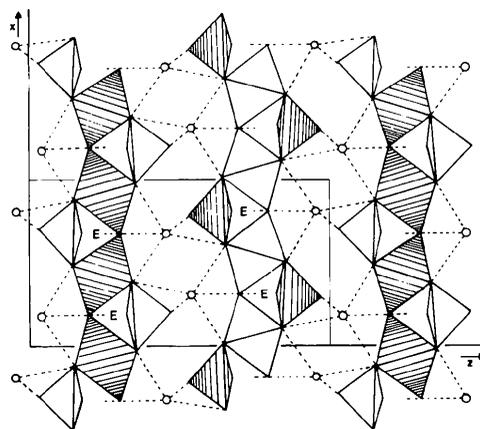


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{NH}_4[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{OH})]$ parallèlement à l'axe y . En hachuré, environnement des atomes de tellure situés à la cote $y = \frac{1}{4}$. En pointillé, environnement de l'atome d'azote; chaque pointillé correspond à deux atomes d'oxygène situés de part et d'autre d'un plan de symétrie passant par l'atome d'azote.

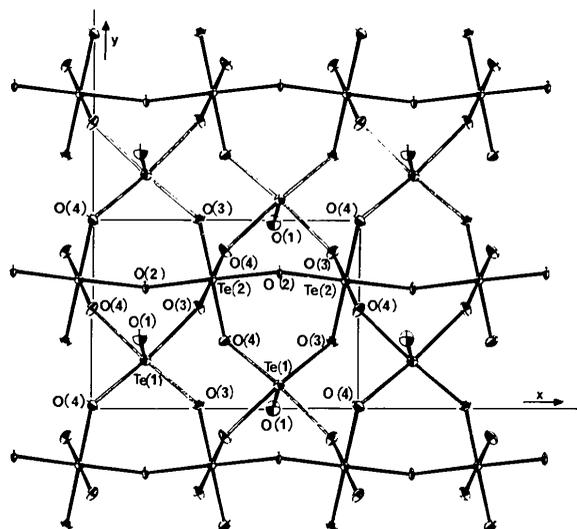


Fig. 2. Couche de chaînes d'octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ et de pyramides $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_5$ perpendiculaire à l'axe z (ORTEP, Johnson, 1965).

Une de ces couches a été représentée à la Fig. 2. On constate tout d'abord que chaque octaèdre TeO_6 partage deux sommets opposés avec deux octaèdres voisins pour former des chaînes parallèles à l'axe a . Ces chaînes sont reliées par l'intermédiaire de pyramides à base rectangulaire TeO_5 . Dans ce motif, les quatre atomes d'oxygène équatoriaux sont partagés avec quatre octaèdres TeO_6 différents, l'atome d'oxygène axial étant alternativement de part et d'autre de la couche (Fig. 1).

Les distances et angles caractéristiques des octaèdres TeO_6 et des pyramides TeO_5 ont été rassemblés dans le Tableau 2. Les octaèdres TeO_6 sont relativement peu distordus, en particulier du point de vue de la longueur de liaison. La raison en est que tous les atomes d'oxygène sont impliqués dans des ponts $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$. Ce n'est plus le cas de la pyramide TeO_5 qui présente une longueur de liaison axiale $\text{Te}(1)-\text{O}(1) = 1,920(8) \text{ \AA}$ beaucoup plus courte que les quatre autres liaisons équatoriales ($2,090 \pm 0,002 \text{ \AA}$). Cette différence, ainsi que la valeur des angles $\text{O}-\text{Te}-\text{O}$ tous inférieurs à 90° et 180° , s'explique par l'activité de la paire électronique non liée, E , de l'atome de tellure(IV), en accord avec la théorie des répulsions des paires électroniques des couches de valence (Gillespie & Nyholm, 1957).

De part le peu de déformation de la pyramide TeO_5 et l'absence de perturbation pouvant être induite par d'autres atomes d'oxygène supplémentaires dans le voisinage de l'atome de Te^{IV} (Tableau 2), on peut situer le centre de gravité de E dans une direction sensiblement opposée à $\text{Te}(1)-\text{O}(1)$, venant ainsi compléter l'environnement octaédrique de l'atome de tellure(IV): TeO_5E .

Il faut noter aussi que ce type de coordination de l'atome de tellure(IV) par les atomes d'oxygène est particulièrement rare, puisqu'il n'avait été rencontrée que très déformé dans $\text{K}_2[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}_3^{\text{VI}}\text{O}_{12}]$ (Daniel *et al.*, 1978), bien qu'il soit habituel pour les composés fluorés: $\text{K}[\text{TeF}_5]$ (Mastin, Ryan & Asprey, 1970),

Tableau 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) caractéristiques de l'environnement des atomes de tellure(IV) et tellure(VI) par les atomes d'oxygène

| | | | |
|-------------------------------------|-----------|---|-----------|
| $\text{Te}(1)-\text{O}(1)$ | 1,920 (8) | $2 \times \text{O}(1)-\text{Te}(1)-\text{O}(3)$ | 82,6 (3) |
| $2 \times \text{Te}(1)-\text{O}(4)$ | 2,088 (6) | $2 \times \text{O}(1)-\text{Te}(1)-\text{O}(4)$ | 78,9 (3) |
| $2 \times \text{Te}(1)-\text{O}(3)$ | 2,091 (5) | $\text{O}(3)-\text{Te}(1)-\text{O}(3)$ | 87,4 (3) |
| $2 \times \text{Te}(1)-\text{O}(2)$ | 3,216 (4) | $2 \times \text{O}(3)-\text{Te}(1)-\text{O}(4)$ | 89,8 (2) |
| | | $2 \times \text{O}(3)-\text{Te}(1)-\text{O}(4)$ | 161,5 (2) |
| | | $\text{O}(4)-\text{Te}(1)-\text{O}(4)$ | 87,0 (3) |
| $2 \times \text{Te}(2)-\text{O}(4)$ | 1,906 (6) | $\text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(2)$ | 177,4 (2) |
| $2 \times \text{Te}(2)-\text{O}(3)$ | 1,914 (5) | $2 \times \text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(3)$ | 88,0 (2) |
| $\text{Te}(2)-\text{O}(2)$ | 1,938 (8) | $2 \times \text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(4)$ | 91,9 (2) |
| $\text{Te}(2)-\text{O}(2)$ | 1,952 (8) | $2 \times \text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(3)$ | 93,9 (2) |
| | | $2 \times \text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(4)$ | 86,2 (2) |
| | | $\text{O}(3)-\text{Te}(2)-\text{O}(3)$ | 87,8 (3) |
| | | $2 \times \text{O}(3)-\text{Te}(2)-\text{O}(4)$ | 179,4 (2) |
| | | $2 \times \text{O}(3)-\text{Te}(2)-\text{O}(4)$ | 91,6 (2) |
| | | $\text{O}(4)-\text{Te}(2)-\text{O}(4)$ | 89,0 (3) |

$\text{Cs}[\text{TeF}_5]$ (Jumas, Maurin & Philippot, 1977). Bien que le nombre de ces études se réduise pour l'instant à deux, il semble que cette coordination soit favorisée par la présence simultanée de l'atome de tellure à ses deux degrés d'oxydation et de cations métalliques puisqu'elle n'a jamais été rencontrée autre part.

Il ressort de la description de ces couches d'octaèdres TeO_6 et de pyramides TeO_5 que seuls les atomes d'oxygène $\text{O}(1)$ ne sont pas impliqués dans les ponts $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ et offrent donc la seule localisation plausible du groupement hydroxyle du motif qui serait ainsi $\text{O}(1)-\text{H}$.

De part la position particulière de l'atome $\text{O}(1)$ sur un miroir, il doit en être de même de l'atome d'hydrogène. Il faut d'ailleurs s'attendre à une certaine mobilité de cet atome car, en dehors des autres atomes d'oxygène de la même pyramide TeO_5 , l'atome $\text{O}(1)$ a un environnement lâche excluant toute liaison hydrogène forte. Ainsi, pour une distance inférieure à $3,7 \text{ \AA}$, on rencontre: $2 \times \text{O}(1)-\text{O}(3) = 3,03$; $2 \times \text{O}(1)-\text{N} = 3,04$; $\text{O}(1)-\text{O}(2) = 3,13$; et $\text{O}(1)-\text{N} = 3,49 \text{ \AA}$. Les deux premières possibilités sont peu probables, car elles nécessiteraient une distribution statistique entre deux sites équivalents de part et d'autre du plan de symétrie. Quant aux deux dernières, elles ne correspondraient qu'à des interactions très faibles.

La cohésion entre les couches ainsi définies est assurée par les cations ammonium (Fig. 1), dont l'environnement est résumé dans le Tableau 3. Si dans un premier stade on se limite aux atomes d'oxygène, on constate que cet environnement est un polyèdre irrégulier à huit sommets, quatre dans chaque couche voisine. Toutefois, il faut certainement tenir compte de la paire libre E de l'atome de tellure(IV). En effet (Fig. 1), la distance entre atomes N et $\text{Te}(1)$, coplanaires, est égale à $3,72 \text{ \AA}$, la direction $\text{Te}(1)-\text{N}$ est sensiblement opposée à celle de $\text{Te}(1)-\text{O}(1)$, au voisinage du centre de gravité de la paire libre E . Si on se rapporte à des travaux récents (Galy, Meunier, Andersson & Aström, 1975), ces auteurs s'accordent pour une distance $\text{Te}^{\text{IV}}-E$ voisine de $1,2 \text{ \AA}$. Dans ces conditions, cela correspond dans notre cas à une distance $\text{N}-E \simeq 2,5 \text{ \AA}$ (nettement inférieure aux autres distances $\text{N}-\text{O}$), qui doit représenter une interaction assez forte et conduit à envisager, pour l'environnement de l'ion NH_4^+ , un groupement de formulation $[(\text{NH}_4)\text{O}_8 + E]$ [E de l'atome de tellure(IV)].

Cette forte interaction $\text{N}-E$ paraît ici justifiée par le fait que la charge anionique de l'anion $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{OH})]^-$ est relativement délocalisée sur

Tableau 3. Environnement du cation ammonium par les atomes d'oxygène

| | | | |
|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------|
| $2 \times \text{N}-\text{O}(4)$ | 2,955 (11) \AA | $2 \times \text{N}-\text{O}(1)$ | 3,036 (6) \AA |
| $2 \times \text{N}-\text{O}(4)$ | 2,976 (12) | $2 \times \text{N}-\text{O}(2)$ | 3,474 (8) |
| $2 \times \text{N}-\text{O}(3)$ | 2,992 (12) | | |

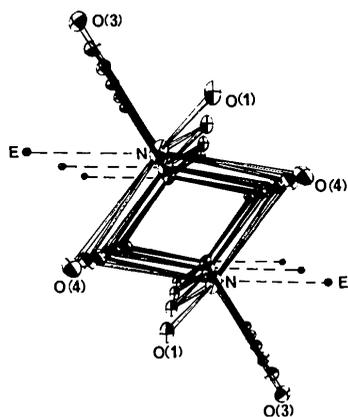


Fig. 3. Enchaînement des polyèdres $[(\text{NH}_4)\text{O}_8 + (\text{E})\text{Te}^{\text{IV}}]$ parallèlement à l'axe y (ORTEP, Johnson, 1965).

l'ensemble des atomes d'oxygène. En effet, excepté la distance $\text{Te}(1)\text{—O}(1)$ courte, où l'atome $\text{O}(1)$ est aussi lié à un atome d'hydrogène, les autres distances Te—O sont nettement plus longues et voisines. Les polyèdres $[(\text{NH}_4)\text{O}_8 + \text{E}]$ ainsi définis sont réunis le long de l'axe y pour former des doubles chaînes (Fig. 3), nettement individualisées les unes des autres (Fig. 1).

Etant donné l'arrangement structural des cations ammonium d'une part, et des groupements hydroxyles peu rigides d'autre part, nous nous attacherons à dégager les caractéristiques de conductivité électrique de ce composé.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1989–1995

Multicomponent Polyanions.

22. The Molecular and Crystal Structure of $\text{K}_8\text{Mo}_4\text{V}_8\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, a Compound Containing a Structurally New Heteropolyanion

BY ARNE BJÖRNBERG

Department of Inorganic Chemistry, University of Umeå, S-901 87 Umeå, Sweden

(Received 10 April 1979; accepted 21 May 1979)

Abstract

$\text{K}_8\text{Mo}_4\text{V}_8\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ is monoclinic, space group $C2/c$, with $a = 23.255$ (2), $b = 11.708$ (1), $c = 18.453$ (8) Å, $\beta = 114.11$ (2)°, $Z = 4$. Refinement resulted in a final R of 0.055, based on 6798 independent reflexions. The structure contains discrete $\text{Mo}_4\text{V}_8\text{O}_{36}^{8-}$ anions consisting of twelve edge-sharing polyhedra. Two MoO_6 and four VO_6 octahedra form a ring around an inversion center. This ring is capped on each side by a VO_5 square

pyramid. The remaining two Mo and V atoms are attached at the edge of the ring in MoO_6 octahedra and VO_5 trigonal bipyramids. The MoO_6 octahedra are separated from one another and share no O atoms. The structure is held together by $\text{O—K}^+\text{—O}$ bonds as well as by hydrogen bonds. One water molecule is distributed between two different positions. The Mo—O distances vary between 1.69 and 2.38 Å, and the V—O distances between 1.61 and 2.76 Å. Each K^+ ion is surrounded by eight to ten anion or water O atoms within 3.24 Å.

0567-7408/79/091989-07\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography

Références

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DANIEL, F., MORET, J., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1782–1786.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ASTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Q. Rev. Chem. Soc.* **11**, 339–380.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JULIEN, R., DUGUÉ, J. & KHODADAD, P. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1163–1165.
- JUMAS, J. C., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1977). *J. Fluorine Chem.* **10**, 219–230.
- KHODADAD, P. & JULIEN, R. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1358–1360.
- MASTIN, S. H., RYAN, R. R. & ASPREY, L. B. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2100–2103.
- MEYER, J. & HOLOWATYJ, M. (1948). *Chem. Ber.* **81**, 119–123.
- MORET, J., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1979). *Rev. Chim. Minér.* A paraître.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.
- SWARTZ, W. E., WYNNE, K. J. & HERCULES, D. M. (1971). *Anal. Chem.* **43**, 1884–1887.