

variable, l'établissement d'un ordre partiel entre le potassium et les molécules d'eau, permettent d'expliquer l'abaissement de symétrie observé pour les monocristaux obtenus ainsi que les fluctuations d'intensités diffractées, pour un même plan réticulaire, d'un monocristal à un autre. On comprend aussi pourquoi ce sont les positions des atomes placés dans les cavités qui sont les plus imprécises dans notre détermination de la structure idéalisée de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$.

Malgré cela nous pensons que cette première approche structurale garde son intérêt. En effet, la caractérisation du squelette tridimensionnel $n\{Zn_3[Fe(CN)_6]_2\}$, nouveau dans la série des hexacyano-métallates, permet de comprendre les propriétés zeolithiques et d'échangeur d'ions de ce composé. De plus les éléments de discussion qui sont apparus au cours de cette étude fournissent une bonne explication d'une certaine disparité observée dans les données bibliographiques de ce ferrocyanure.

Ce travail est actuellement poursuivi au Laboratoire et nous espérons pouvoir répondre aux questions restées en suspens, en particulier par une étude plus fine des techniques de cristallisation.

Les calculs ont été effectués aux centres de calcul de l'Université de Poitiers (CICUP) et du CNRS (CIRCE).

Nous remercions M R. Giraud et M G. Remond (BRGM, Orléans, France) pour les analyses effectuées à la microsonde.

Références

- BAILEY, W. E., WILLIAMS, R. J. & MILLIGAN, W. O. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1365–1368.
- BEALL, G. W., MILLIGAN, W. O., KORP, J. & BERNAL, I. (1977). *Inorg. Chem.* **16**(11), 2715–2718.
- BUSER, H. J., SCHWARZENBACH, D., PETTER, W. & LUDI, A. (1977). *Inorg. Chem.* **16**(11), 2704–2710.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). Report LA-3056. Los Alamos Scientific Laboratory.
- HENISCH, H. K. (1970). *Crystal Growth in Gels*. Pennsylvania State Univ. Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III, pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- KAWAMURA, S., KUROTAKI, K. & IZAWA, M. (1969). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3003–3004.
- KEGGIN, J. F. & MILES, F. D. (1936). *Nature (London)*, **137**, 577–578.
- LUDI, A., GÜDEL, H. U. & RÜEGG, M. (1970). *Inorg. Chem.* **9**(10), 2224–2227.
- RENAUD, A., GRAVEREAU, P., GARNIER, E. & CARTRAUD, P. (1979). *Thermochim. Acta*, **31**, 243–250.
- RÜEGG, M., LUDI, A. & RIEDER, K. (1971). *Inorg. Chem.* **10**(8), 1773–1777.
- SWANSON, B. I., HAMBURG, S. I. & RYAN, R. R. (1974). *Inorg. Chem.* **13**(7), 1685–1687.
- TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.
- TOURNARIE, M. (1969). *J. Phys. Radium*, **30**, 737–750.
- VLASSELAER, S., D'OLIESLAGER, W. & D'HONT, M. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 327–330.
- World List of Crystallographic Computer Programs* (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2848–2851

Monotellurure de Gallium, GaTe

PAR M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, M. GUITTARD ET F. ALAPINI

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 30 mars 1979, accepté le 18 juillet 1979)

Abstract

GaTe crystallizes in the monoclinic system, space group $B2/m$, with $a = 17.404$ (2), $b = 10.456$ (2), $c = 4.077$ (2) Å, $\gamma = 104.44$ (1)°, $Z = 12$, $d_{\text{calc}} = 5.45$, $d_{\text{exp}} = 5.40$ Mg m⁻³. The structure has been solved by direct methods and refined by a least-squares procedure to a final R value of 0.0305 for 1182 reflexions collected by an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$). Tetrahedra around Ga atoms are formed by three Ga–Te bonds and one Ga–Ga covalent bond.

0567-7408/79/122848-04\$01.00

Introduction

Le réseau de GaTe a été longtemps discuté. Hahn & Klingler (1949), dans une courte note, proposent une maille monoclinique: $a = 12,7$, $b = 4,0$, $c = 14,99$ Å, $\beta = 103,9^\circ$ et $Z = 12$. Schubert, Dörre & Gunzel (1954) attribuent à ce même composé une autre maille monoclinique: $a = 23,76$, $b = 4,068$, $c = 10,46$ Å et $\beta = 45,4^\circ$. Newman, Brice & Wright (1961) trouvent $a = 17,37$, $b = 4,074$, $c = 10,44$ Å et $\beta = 104,12^\circ$. Cette dernière maille a été reprise par Pearson (1967). Semi-

© 1979 International Union of Crystallography

letov & Vlassov (1963), par diffraction d'électrons sur couches minces, décrivent une maille hexagonale de type InSe avec $a = 4,06$ et $c = 16,96$ Å; l'étude de la structure faite, par ces derniers auteurs, dans ces conditions fait apparaître des paires Ga–Ga (2,71 Å) séparées par des atomes de tellure (Ga–Te = 2,61 Å); chaque atome de gallium y possède un environnement tétraédrique.

Préparation des cristaux

La préparation d'un monocristal de GaTe, de taille et de qualité requise pour l'étude de la structure, est une opération délicate et qui a nécessité de nombreux essais. Par fusion et refroidissement lent on obtient des paquets d'aiguilles trop fines. Des essais de croissance cristalline par l'utilisation d'un sel fondu (KBr) ou par transport en présence d'iode n'ont rien donné. Finalement des petits cristaux convenant à l'étude de la structure ont été obtenus en faisant agir la vapeur de tellure sur du gallium liquide en ampoule scellée à 1373 K, puis en soumettant ce produit à un recuit à 673 K pendant quinze jours, ce qui permet d'assurer la croissance des germes formés à plus haute température.

Une étude de GaTe en chambre chauffante de Guinier–Lenné a été réalisée pour mettre en évidence son éventuelle transformation dans une phase qui pourrait avoir une symétrie supérieure, par exemple la forme hexagonale indiquée par Semiletov. Le diagramme de rayons X reste identique à lui-même jusqu'à la fusion. La maille hexagonale n'apparaît pas; elle est peut-être due à la technique de préparation en couches minces.

Données expérimentales

Le cristal de GaTe utilisé pour cette étude est de couleur noire. Il a des dimensions suffisamment petites pour que l'on puisse négliger l'absorption des rayons X.

La maille monoclinique, identique à celle qui a été trouvée par Newman *et al.* (1961), donne le même réseau que celle de Schubert *et al.* (1954). Par contre elle est incompatible avec les résultats de Hahn & Klingler et avec ceux de Semiletov & Vlassov.

L'extinction systématique observée sur l'ensemble des réflexions hkl : $h + l = 2n + 1$ conduit à trois groupes d'espace: $B2$, Bm et $B2/m$. C'est la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité qui a montré que le groupe d'espace est centrosymétrique.

Les intensités de 1182 réflexions indépendantes par symétrie ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Nonius CAD-4 avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Pour les mesures on a opéré un balayage en $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2

étant respectivement les angles de Bragg correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B = 1,03$ Å²) et du facteur d'échelle déterminés par la méthode de Wilson. C'est à partir des réflexions:

h	k	l	E	h	k	l	E
3	$\bar{8}$	1	2,61 +	17	$\bar{2}$	1	2,80 A
10	$\bar{3}$	2	2,31 +	3	0	3	2,70 B
				10	0	4	3,03 C

que les phases de 170 réflexions dont le facteur normalisé est supérieur à 1,40, ont été calculées par le programme *LSAM* de Germain & Woolfson (1971).

En attribuant aux trois symboles *A*, *B* et *C* les signes + ou – on obtient huit solutions distinctes. Parmi celles-ci, celle qui présente la meilleure figure de mérite donne une série de Fourier où l'on trouve pour une maille douze pics de poids égaux, que nous avons supposés être du tellure. La densité électronique calculée avec les phases déterminées par ces atomes de tellure définit les positions des atomes de gallium.

Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Après plusieurs cycles d'affinement nous introduisons des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes. Les calculs d'affinement convergent bien mais les réflexions de forte intensité, à faible $\sin \theta/\lambda$ restent entachées d'une erreur systématique ($F_{\text{obs}} < F_{\text{calc}}$) qui est beaucoup plus grande que celle qui atteint les autres réflexions. Nous effectuons alors trois cycles d'affinement avec le programme *ORXFLS* (Busing, 1971) où l'on introduit une correction de l'extinction secondaire dans le cristal selon la méthode approchée de Becker & Coppens (1974). Le facteur *R* atteint la valeur 0,0305 pour 1182 réflexions indépendantes, compte tenu de la diffusion anormale.*

Description de la structure

La Fig. 1 montre la projection de la structure sur le plan xOy . Les atomes de gallium (Tableau 1) sont liés

* 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 34688: 9 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.

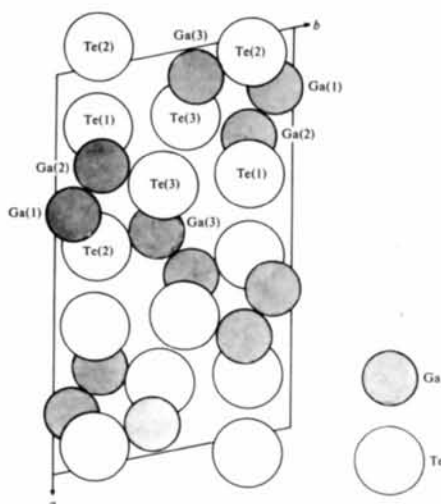


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOy . Les atomes en $z = \frac{1}{4}$ cachent les atomes en $z = 0$.

Tableau 1. Coordonnées des atomes et coefficients de température isotrope équivalents (\AA^2), avec leurs écarts types entre parenthèses

	x	y	z	B_{eq}
Te(1)	0,15828 (4)	0,17774 (8)	0	1,01 (2)
Te(2)	0,45971 (5)	0,17264 (8)	0	1,12 (2)
Te(3)	0,15659 (5)	0,55126 (8)	0	1,08 (2)
Ga(1)	0,86261 (9)	0,0809 (1)	0	1,18 (4)
Ga(2)	0,75885 (8)	0,1994 (1)	0	1,10 (4)
Ga(3)	0,43676 (9)	0,4173 (1)	0	0,91 (4)

deux à deux et forment des paires indépendantes les unes des autres: paires Ga(1)—Ga(2) et paires Ga(3)—Ga(3). Les distances interatomiques (Tableau 2) Ga—Ga prouvent le caractère essentiellement covalent de ces liaisons. Chaque atome de gallium est lié par ailleurs à trois atomes de tellure. Ainsi chaque atome de gallium a un environnement tétraédrique déformé de trois atomes de tellure et d'un atome de gallium. Chaque paire de gallium est entourée par six atomes de tellure qui forment un octaèdre autour d'elle. Il y a donc deux sortes d'octaèdres $O(1)$ et $O(2)$ qui ont pour volume respectivement 45,2 et 47,1 \AA^3 et dont les longueurs moyennes des arêtes sont respectivement 4,68 et 4,69 \AA . Ces octaèdres mettent des arêtes en commun et forment de cette façon des feuillettes $(\text{GaTe})_n$ sensiblement parallèles au plan bissecteur de l'angle dièdre $bc \wedge ac$. Dans les feuillettes $(\text{GaTe})_n$ les atomes de gallium sont enfouis dans la partie centrale, tandis que les atomes de tellure d'un feuillet sont en contact avec ceux de deux feuillettes voisins, et c'est par leur intermédiaire que se font les interactions entre deux feuillettes contigus. Ces contacts forment, si l'on prend les atomes

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) avec leurs écarts types entre parenthèses, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille

Ga(1)—Ga(2)	2,431 (2)	Ga(3)—Ga(3)	2,437 (3)
Ga(1)—Te(1)	2,638 (2)	Ga(3)—Te(2)	2,686 (2)
Ga(1)—Te(2)	2,669 (1) $\times 2$	Ga(3)—Te(3)	2,678 (1) $\times 2$
Ga(2)—Te(1)	2,660 (1) $\times 2$		
Ga(2)—Te(3)	2,656 (2)		

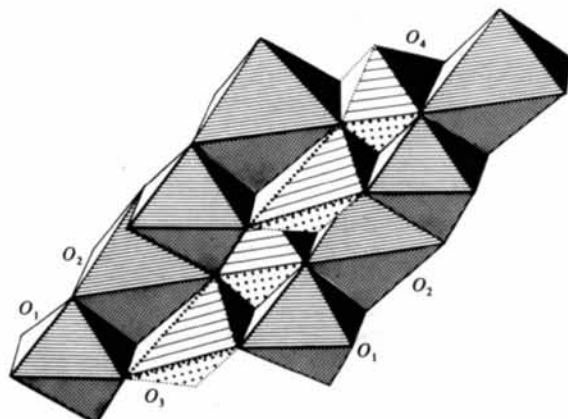


Fig. 2. Enchaînement des octaèdres parallèlement au plan ab dans la structure GaTe. Les deux rangées d'octaèdres O_1 et O_2 renferment des paires de gallium. Les octaèdres de la rangée centrale (O_3 et O_4) sont vides.

de tellure pour point de repère, de nouveaux octaèdres, de deux types. Les longueurs moyennes des 'arêtes' sont respectivement 4,24 et 4,13 \AA et leurs volumes respectivement 34,4 et 33,0 \AA^3 . Les octaèdres sont vides ce qui explique que les 'arêtes' de ces octaèdres soient plus courtes que celles des octaèdres contenant les paires de gallium et leurs volumes beaucoup plus petits (octaèdres O_3 et O_4 de la Fig. 2). Comme aucune distance qui puisse correspondre à une liaison covalente entre atomes de tellure n'apparaît dans cette structure, à la différence de ce que nous avons observé dans Ga_2Te_3 (Julien-Pouzol, Jaulmes & Alapini, 1977), nous pouvons supposer que les atomes de tellure possèdent une paire d'électrons non liés. L'environnement du tellure est dissymétrique, chaque atome de tellure étant lié à trois atomes de gallium [les liaisons Ga—Te ont toutes des longueurs similaires (Tableau 2)]; le tout constitue un tétraèdre. D'autre part les observations faites avec des sulfures de thallium (Leclerc & Bailly, 1973; Leclerc & Kabré, 1975; Julien-Pouzol, Jaulmes & Laruelle, 1979) nous suggèrent que des atomes disposant d'une paire d'électrons non liés ont tendance à se rassembler dans la même région de la structure. Les paires libres des atomes de tellure seraient concentrées dans les octaèdres (Tableau 3) qui paraissent vides et qui assurent la jonction entre deux feuillettes $(\text{GaTe})_n$. Nous avons mis en évidence cette disposition

Tableau 3. Distances Te—Te (Å) dans les différents octaèdres

Octaèdre n° 1		Octaèdre n° 3	
Te(1)—Te(2)	4,248 (1) × 2	Te(2)—Te(1)	4,001 (1) × 2
Te(1)—Te(1)	5,838 (2) × 2	Te(2)—Te(3)	4,981 (2) × 2
Te(3)—Te(1)	4,244 (1) × 2	Te(3)—Te(1)	4,244 (1) × 2
Te(3)—Te(2)	4,416 (1) × 2	Te(3)—Te(3)	4,197 (2) × 2
Te(1)—Te(1)	4,077 (2)	Te(1)—Te(1)	4,077 (2)
Te(2)—Te(2)	4,077 (2)	Te(3)—Te(3)	4,077 (2)
Te(1)—Te(2)	5,260 (1) × 2	Te(1)—Te(3)	3,913 (1) × 2
Octaèdre n° 2		Octaèdre n° 4	
Te(2)—Te(3)	4,981 (2) × 4	Te(1)—Te(2)	4,001 (1) × 4
Te(2)—Te(3)	4,416 (1) × 4	Te(1)—Te(2)	4,248 (1) × 4
Te(3)—Te(3)	4,077 (2) × 2	Te(2)—Te(2)	4,077 (2) × 2
Te(3)—Te(3)	5,286 (2) × 2	Te(2)—Te(2)	4,186 (2) × 2

Tableau 4. Principaux angles interatomiques (°)

Ga(1)—Te(1)—Ga(2)	90,38 (4) × 2
Ga(2)—Te(1)—Ga(2)	100,08 (6)
Ga(1)—Te(2)—Ga(1)	99,61 (6)
Ga(1)—Te(2)—Ga(3)	96,37 (4) × 2
Ga(2)—Te(3)—Ga(3)	94,82 (4) × 2
Ga(3)—Te(3)—Ga(3)	99,16 (6)
Ga(2)—Ga(1)—Te(1)	126,32 (7)
Ga(2)—Ga(1)—Te(2)	107,54 (5) × 2
Te(1)—Ga(1)—Te(2)	106,34 (5) × 2
Te(2)—Ga(1)—Te(2)	99,61 (6)
Ga(1)—Ga(2)—Te(3)	101,53 (6)
Ga(1)—Ga(2)—Te(1)	120,90 (4) × 2
Te(3)—Ga(2)—Te(1)	105,98 (5) × 2
Te(1)—Ga(2)—Te(1)	100,08 (6)
Ga(3)—Ga(3)—Te(3)	112,40 (6) × 2
Ga(3)—Ga(3)—Te(2)	110,71 (9)
Te(3)—Ga(3)—Te(3)	99,16 (6)
Te(3)—Ga(3)—Te(2)	110,85 (4) × 2

dans la Fig. 2. Une couche d'octaèdres est liée à la suivante, parallèlement à *c* en mettant en commun des arêtes parallèles à (001) des octaèdres de types O_1 et O_2 .

Les principaux angles interatomiques sont donnés dans le Tableau 4.

Conclusion

Comme dans le type structural du sulfure GaS et du séléniure GaSe, les atomes de gallium forment des paires Ga—Ga covalentes et chaque atome de gallium a une coordinence tétraédrique (une liaison Ga—Ga et trois liaisons Ga—Te). Dans la structure de GaTe, comme dans celle du type GaS, les atomes de gallium et les non-métaux sont disposés en feuillets parallèles séparés par les paires électroniques non liées des non-métaux. Mais tandis que dans GaTe, les paires Ga—Ga sont alternativement parallèles et perpendiculaires au plan de feuillet, dans GaS ou GaSe les paires Ga—Ga sont toutes perpendiculaires au plan du feuillet et contiennent les axes ternaires du réseau. Cette disposition alternée dans GaTe conduit à une compacité plus grande de la structure, que la grande taille des atomes rend possible.

Nous remercions vivement M le Professeur R. Chevalier (Laboratoire de Cristallographie, Université de Clermont—Ferrand) qui a fait nos mesures dans son Laboratoire.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* A30, 129–148.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
- HAHN, V. H. & KLINGLER, W. (1949). *Z. Anorg. Chem.* 259, 135–142.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JULIEN-POUZOL, M., JAULMES, S. & ALAPINI, F. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2270–2272.
- JULIEN-POUZOL, M., JAULMES, S. & LARUELLE, P. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1313–1315.
- LECLERC, B. & BAILLY, M. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2334–2336.
- LECLERC, B. & KABRÉ, T. S. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1675–1677.
- NEWMAN, P. C., BRICE, J. C. & WRIGHT, H. C. (1961). *Philips Res. Rep.* 16, 41–50.
- PEARSON, V. P. (1967). *Structures of Metals and Alloys*, Tome 2, p. 958. New York: Pergamon Press.
- SCHUBERT, K., DÖRRE, E. & GUNZEL, E. (1954). *Naturwissenschaften*, 41, 448.
- SEMILETOV, S. A. & VLASSOV, V. A. (1963). *Kristallografiya*, 8, 877–883.