

L'atome de cadmium, situé sur un axe binaire du groupe, s'entoure d'un octaèdre assez peu déformé de quatre atomes d'oxygène extérieurs du groupement Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et de deux molécules d'eau. Le groupement ammonium a une coordination formée d'une molécule d'eau et de sept atomes d'oxygène dont un est l'oxygène de liaison O(L12) du groupement Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

L'anion Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est caractérisé par un angle Cr(1)–O(L12)–Cr(2) de 121,1° faible par rapport à la moyenne des angles de ce type observés dans les dichromates. Sa configuration se rapproche de la configuration (a) de symétrie *mm* décrite par Wilhelmin (1966).

Les polyèdres de coordination des cations forment des enchaînements bidimensionnels infinis approximativement contenus dans les plans (404).

Ce corps présente une certaine analogie structurale avec CdK<sub>2</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Durif & Averbuch-Pouchot, 1979), en ce qui concerne l'environnement des cations potassium et ammonium et la forme des anions Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Le Tableau 2 donne les principales distances interatomiques et angles de liaison de cet arrangement.

#### Références

- BLUM, D. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 605.  
 DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1456–1457.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 WILHELMIN, K. A. (1966). *Ark. Kemi*, **26**, 149–156.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 139–141

### Structure d'un Tellurate d'Ammonium: NH<sub>4</sub>TeO<sub>3</sub>(OH)

PAR L. BENMILOUD, J. MORET, M. MAURIN ET E. PHILIPPOT

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

(Reçu le 4 juillet 1979, accepté le 1 octobre 1979)

**Abstract.** NH<sub>4</sub>TeO<sub>3</sub>(OH), triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 5.149$  (2),  $b = 7.095$  (3),  $c = 7.349$  (3) Å,  $\alpha = 123.27$  (2),  $\beta = 111.79$  (2),  $\gamma = 70.85$  (2)°,  $Z = 2$ ,  $V = 205.7$  Å<sup>3</sup>,  $M_r = 210.6$ ,  $d_c = 3.4$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 7.36$  mm<sup>-1</sup>. The structure was solved by means of Patterson and Fourier syntheses and refined to a final  $R$  value of 0.038 using 859 independent reflexions. This structure is characterized by chains of (TeO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> octahedra which share two edges and are also linked by short symmetric hydrogen bonds.

**Introduction.** L'étude du ternaire NH<sub>3</sub>–TeO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O par synthèse hydrothermale sous pression conduit à la formation de la phase NH<sub>4</sub>TeO<sub>3</sub>(OH).

Peu de travaux ont été effectués sur ces tellurates d'ammonium; on peut citer dans ce système ternaire NH<sub>3</sub>–TeO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O les phases (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> (Meyer & Holowatyj, 1948), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> (Swartz, Wynne & Hercules, 1971) et récemment (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub> (Moret, Maurin & Philippot, 1978).

Nous allons présenter ici les résultats obtenus pour la phase NH<sub>4</sub>TeO<sub>3</sub>(OH) de composition globale: NH<sub>3</sub>·TeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. La synthèse hydrothermale de NH<sub>4</sub>TeO<sub>3</sub>(OH) a été effectuée à partir d'un mélange convenable d'acide orthotellurique Te(OH)<sub>6</sub> (mono-

clinique) et d'une solution d'ammoniaque à 25% dans un tube d'or scellé. Ce mélange, maintenu à une température de 533 K sous une pression de 6 MPa pendant trois jours conduit à la formation d'une masse bien cristallisée. Les monocristaux se présentent sous formes d'aiguilles incolores.

Une étude préliminaire en chambre de Weissenberg permet de déterminer les constantes radiocristallographiques de la maille de ce composé.

L'enregistrement des intensités des réflexions a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (rayonnement Mo  $K\alpha$ , monochromateur à lame de graphite) avec un balayage  $\omega$ – $\theta$ . 859 réflexions indépendantes pour une valeur de  $\theta < 30^\circ$  et de  $\sigma(I)/I < 0,3$  ont été conservées pour la détermination et l'affinement de la structure (Susa & Steinfink, 1971). (Dimensions du cristal: 0,28 × 0,12 × 0,11 mm.)

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser la position de l'atome de tellure dans la maille, une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution de cet atome permet de localiser l'ensemble des atomes d'oxygène et d'azote. L'affinement de ces atomes en tenant compte de leur facteur de température isotrope conduit à une valeur de

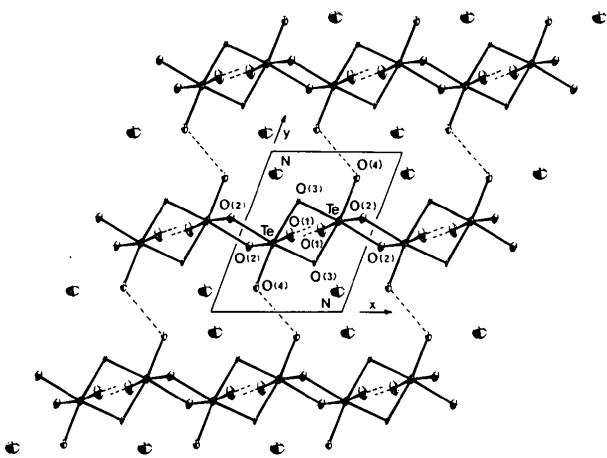
Tableau 1. Paramètres atomiques finals de  $\text{NH}_4\text{TeO}_3(\text{OH})$  et facteurs de température isotropes correspondants

	Notation de Wyckoff		x	y	z	$B_{\text{eq}}$ , ( $\text{\AA}^2$ )
Te	2(i)		0,3203 (1)	0,4365 (1)	0,5772 (1)	0,90 (2)
O(1)	2(i)		0,567 (2)	0,519 (1)	0,862 (1)	1,8 (2)
O(2)	2(i)		0,012 (1)	0,391 (1)	0,299 (1)	1,0 (1)
O(3)	2(i)		0,611 (1)	0,296 (1)	0,410 (1)	1,0 (2)
O(4)	2(i)		0,291 (2)	0,157 (1)	0,528 (1)	2,1 (3)
N	2(i)		0,065 (2)	0,163 (2)	0,834 (2)	2,1 (3)

$R = 0,046$ . Un affinement tenant compte des vibrations anisotropes des atomes converge vers une valeur de  $R = 0,038$ . 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 qui ne nous a pas donné de résultats positifs. 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. Les positions atomiques finales ainsi que les facteurs de température correspondants sont rassemblés dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** L'arrangement structural de  $\text{NH}_4\text{TeO}_3(\text{OH})$  est schématisé sur la Fig. 1. Il est constitué de chaînes d'octaédres  $\text{TeO}_6$ , parallèles à l'axe  $a$ , formées par la mise en commun de deux arêtes entre deux octaédres voisins, reliées entre elles par

\* 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 34804: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2 HU, Angleterre.

Fig. 1. Structure de  $\text{NH}_4\text{TeO}_3(\text{OH})$ . En pointillé, ----, liaisons hydrogène symétriques probables.Tableau 2. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) caractéristiques de l'environnement de l'atome de tellure par les atomes d'oxygène

Code de symétrie	(i) $-x, 1-y, 1-z$		(ii) $1-x, 1-y, 1-z$	
		Distance ( $\text{\AA}$ )	Angle ( $^\circ$ )	Distance ( $\text{\AA}$ )
Te—O(4)	1,858 (7)	Te—O(2)	1,952 (7)	
Te—O(1)	1,870 (7)	Te—O(3 <sup>ii</sup> )	1,989 (7)	
Te—O(3)	1,948 (7)	Te—O(2)	2,003 (7)	
O(1)—Te—O(2)	170,7 (3)	O(2)—Te—O(4)	89,2 (3)	
O(1)—Te—O(2')	92,6 (3)	O(2')—Te—O(3)	167,0 (3)	
O(1)—Te—O(3)	96,8 (3)	O(2')—Te—O(3 <sup>ii</sup> )	92,8 (3)	
O(1)—Te—O(3 <sup>ii</sup> )	88,6 (3)	O(2')—Te—O(4)	96,1 (3)	
O(1)—Te—O(4)	94,6 (4)	O(3)—Te—O(3 <sup>ii</sup> )	78,5 (3)	
O(2)—Te—O(2')	78,6 (3)	O(3)—Te—O(4)	91,1 (3)	
O(2)—Te—O(3)	91,5 (3)	O(3 <sup>ii</sup> )—Te—O(4)	170,3 (3)	
O(2)—Te—O(3 <sup>ii</sup> )	88,9 (3)			

l'intermédiaire des cations ammoniums. Les distances et angles caractéristiques des octaédres  $\text{TeO}_6$  sont rassemblés dans le Tableau 2. Les octaédres  $\text{TeO}_6$  sont très distordus et on peut classer les longueurs de liaisons Te—O en deux groupes, liaisons terminales  $\langle \text{Te—O} \rangle = 1,864 \text{ \AA}$  et liaisons de pont  $\langle \text{Te—O} \rangle = 1,973 \text{ \AA}$ . Il est légitime de penser à propos de cette nette différence de longueur des liaisons Te—O que la charge anionique de  $\text{TeO}_4^{2-}$  est préférentiellement située sur les deux atomes d'oxygène terminaux.

Le type d'enchaînement d'octaédres par partage d'arêtes de formule globale  $(\text{TeO}_4)_n$  est celui qu'on retrouve dans d'autres tellurates alcalins de même stoechiométrie,  $\text{Li}_2\text{TeO}_4$  (Daniel, Moret, Philippot & Maurin, 1977),  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  (Daniel, Maurin, Moret & Philippot, 1977), et  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$  (Lindqvist, 1972).

Les cations ammonium qui assurent la cohésion entre ces chaînes sont situés en site octaédrique très déformé (Tableau 3). Cette structure se rapproche de  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$  (Lindqvist, 1972) monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/c$ . On peut, en effet, transformer la maille triclinique de  $\text{NH}_4\text{TeO}_3(\text{OH})$  en une maille double, pseudo-monoclinique, voisine de  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ :

	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )
$\text{KTeO}_3(\text{OH})$	8,01	11,72	5,12	90	125,8	90
$\text{NH}_4\text{TeO}_3(\text{OH})$	8,35	11,70	5,12	89,5	124,7	91,2

Dans les deux cas les arrangements structuraux en chaînes d'octaédres sont très voisins. Toutefois la

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

Code de symétrie	(iv) $x, y, 1+z$	
		Distance ( $\text{\AA}$ )
(i) $1-x, 1-y, 2-z$	N—O(1 <sup>iii</sup> )	2,930 (13) $\text{\AA}$
(ii) $-x, -y, 1-z$	N—O(4 <sup>ii</sup> )	2,842 (13)
(iii) $-1+x, y, z$	N—O(4)	2,862 (13)
	N—O(2 <sup>iv</sup> )	2,954 (12)
	N—O(3 <sup>v</sup> )	2,972 (12)

différence entre les deux structures réside dans la localisation des atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles.

Pour  $\text{KTeO}_3(\text{OH})$  il y a une seule possibilité car une seule distance  $\text{O}-\text{O} = 2,48 \text{ \AA}$  convient à l'existence d'une liaison  $\text{OH}-\text{O}$ , forte. Par contre, cette localisation est plus difficile dans le cas de  $\text{NH}_4\text{TeO}_3(\text{OH})$  car il existe deux distances  $\text{O}-\text{O}$  voisines  $\text{O}(1)-\text{O}(1) = 2,535 \text{ \AA}$  et  $\text{O}(4)-\text{O}(4) = 2,506 \text{ \AA}$  mettant en jeu des atomes d'oxygène d'octaèdres différents.

Ces couples d'atomes d'oxygène étant constitués d'atomes équivalents, la seule localisation possible des atomes d'hydrogène est en position particulière sur les centres d'inversion ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  et  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ) faisant correspondre respectivement les deux atomes  $\text{O}(1)$  et  $\text{O}(4)$ . Dans ces conditions, il y aurait formation de ponts d'hydrogène  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  (Fig. 1) symétriques avec consolidation de la cohésion entre chaîne  $(\text{TeO}_4)_n$ .

Pour vérifier cette hypothèse nous avons entrepris une étude complémentaire par spectrométrie infrarouge. Le spectre obtenu ne présente pas de bandes d'absorption caractéristiques de  $\text{Te}-\text{OH}$  comme dans  $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$  (Jumas, Maurin & Philippot, 1976) avec  $\delta(\text{Te}-\text{O}-\text{H}) = 1120 \text{ cm}^{-1}$  et deux  $\delta(\text{Te}-\text{O}-\text{H}) = 2238 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, on note entre 1900 et  $800 \text{ cm}^{-1}$  une absorption attribuable à la

vibration de valence de la liaison hydrogène courte  $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{H}-\text{O})$  avec un centre de gravité vers  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . Cette particularité caractérise (Rozière, 1973) une liaison hydrogène courte et symétrique et confirme la localisation proposée des atomes d'hydrogène.

#### Références

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 DANIEL, F., MAURIN, M., MORET, J. & PHILIPPOT, E. (1977). *J. Solid State Chem.* **22**, 385–399.  
 DANIEL, F., MORET, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1977). *J. Solid State Chem.* **22**, 113–119.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–399.  
 JUMAS, J. C., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1976). *J. Fluorine Chem.* **8**, 329–340.  
 LINDQVIST, O. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 4107–4120.  
 MEYER, J. & HOLOWATYJ, M. (1948). *Chem. Ber.* **81**, 119–123.  
 MORET, J., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1979). *Rev. Chim. Minér.* **16**, 39–47.  
 ROZIERE, J. (1973). Thèse de Spécialité, Montpellier.  
 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.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 141–142

## Hexakis(thionitrosyl fluoride)cobalt(II) Hexafluoroarsenate

BY BRUNO BUSS, PETER G. JONES,\* RÜDIGER MEWS, MATHIAS NOLTEMAYER AND GEORGE M. SHELDRIK

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen, Federal Republic of Germany*

(Received 29 August 1979; accepted 4 October 1979)

**Abstract.**  $[\text{Co}(\text{NSF})_6](\text{AsF}_6)_2$ ,  $M_r = 827.17$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 13.105(9)$ ,  $b = 9.201(7)$ ,  $c = 9.366(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.43(4)^\circ$ ,  $U = 1129 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_x = 2.432 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 4.3 \text{ mm}^{-1}$  (Mo  $K\alpha$ ).  $R = 0.104$  for 1296 unique observed reflexions. The Co atom lies at the origin and is octahedrally coordinated. The S–N and S–F distances are much shorter than in free NSF, but the N–S–F angle is not greatly altered.

**Introduction.** The unstable thionitrosyl fluoride, NSF, can be stabilized by its incorporation as a ligand in transition-metal complexes. We report here the structure of the  $\text{Co}^{\text{II}}$  derivative. A preliminary note has

appeared (Buss, Jones, Mews, Noltemeyer & Sheldrick, 1979).

Black crystals were obtained from liquid  $\text{SO}_2$  and sealed in glass capillaries. A crystal  $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}$  was used to collect data on a Syntex  $P2_1$  diffractometer with monochromated Mo  $K\alpha$  radiation. 3314 reflexions were collected in the range  $3 < 2\theta < 55^\circ$ ; after application of Lp and empirical absorption corrections, averaging equivalent reflexions gave 1296 reflexions with  $F > 3\sigma(F)$ .

All attempts to solve the structure in space group  $P2_1/n$  were unsuccessful. Application of direct methods in  $P2_1$ , with the program XCS D and renormalized  $E$  values to allow for weak parity groups, gave three peaks interpreted as Co and two As atoms. The

\* To whom correspondence should be addressed.