

Table 3. Short intermolecular distances (Å) in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of ammonium pentaborate tetrahydrate and in the  $\alpha$  phase of potassium pentaborate tetrahydrate

	$\alpha$ -NH <sub>4</sub>	$\beta$ -NH <sub>4</sub>	$\alpha$ -K
N...O(4) <sup>i</sup>	2.930 (8)		
N...O(9) <sup>iii</sup>	2.927 (8)	2.998 (3)	2.819 (3)
N...O(12) <sup>j</sup>	2.935 (8)	2.935 (3)	2.856 (3)
N...O(15) <sup>iii</sup>	2.959 (9)		
N...O(16) <sup>iii</sup>	2.946 (10)	3.018 (4)	2.902 (4)
N...O(17) <sup>j</sup>	2.995 (9)		
N...O(6) <sup>ii</sup>	3.168 (7)	3.231 (5)	3.034 (4)
N...O(7) <sup>ii</sup>	3.182 (9)		
O(17)...O(13) <sup>j</sup>	2.671 (7)	2.696 (3)	2.676 (5)
O(16)...O(14) <sup>j</sup>	2.675 (7)		
O(17)...O(7) <sup>vii</sup>	2.867 (7)	2.926 (3)	2.920 (5)
O(16)...O(6) <sup>vi</sup>	2.877 (7)		
O(17)...O(11) <sup>viii</sup>	2.839 (7)	2.788 (4)	2.827 (6)
O(16)...O(2) <sup>v</sup>	2.866 (7)		
O(14)...O(15) <sup>iv</sup>	2.640 (8)	2.665 (4)	2.661 (6)
O(12)...O(13) <sup>ix</sup>	2.672 (7)		

Symmetry code

(i)	$x, y, z$	(vi)	$x + \frac{1}{2}, 1 - y, z - \frac{1}{2}$
(ii)	$x - \frac{1}{2}, \bar{y}, z - \frac{1}{2}$	(vii)	$x - \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$
(iii)	$x, y - \frac{1}{2}, z$	(viii)	$\frac{1}{2} + x, y, z + \frac{1}{2}$
(iv)	$x + 1, y, z$	(ix)	$x, y, z - 1$
(v)	$\frac{1}{2} + x, 1 - y, z + \frac{1}{2}$		

indicates that the ammonium ion is more bulky than the K<sup>+</sup> ion. The structure of the  $\beta$  phase shows a pseudo  $b$  plane normal to the  $c$  axis ( $a'$  axis in Table 2), but the main difference from the  $\alpha$  phase is in the locations of the water molecules.

We thank Dr T. Debaerdemaeker and Dr J. M. Amigó for carrying out the intensity measurements.

#### References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada.
- COOK, W. R. & JAFFE, H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 705–706.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, edited by J. S. ROLLETT, pp. 112–116. Oxford: Pergamon Press.
- GROTH, P. (1908). *Chemische Kristallographie*, Vol. 2, pp. 733–734. Leipzig: Engelmann.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KHAN, A. A. & BAUR, W. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2721–2726.
- MERLINO, S. (1969). *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Naples*, **47**, 85–99.
- ZACHARIASEN, W. H. & PLETTINGER, H. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 376–379.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 645–647

## Structure du Trimétaphosphate–Tellurate de Sodium Hexahydraté Te(OH)<sub>6</sub>·2Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O

PAR N. BOUDJADA, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF

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

(Reçu le 22 mai 1980, accepté le 6 novembre 1980)

**Abstract.** Te(OH)<sub>6</sub>·2Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O is hexagonal,  $P6_3/m$ , with  $a = 11.67$  (1),  $c = 12.12$  (1) Å and  $Z = 2$ . The structure has been solved by the Patterson method with 741 independent reflections to a final  $R$  value of 0.04. The main feature of this atomic arrangement is the coexistence of two different and independent types of anions: P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> rings and TeO<sub>6</sub> octahedra linked by NaO<sub>6</sub> octahedra. This compound is the first example of a phosphate–tellurate containing a condensed phosphate ion.

**Introduction.** Des études structurales récentes entreprises dans le domaine des phosphates–tellurates montrent que dans ce type de composé, il n'y a pas formation d'anions mixtes condensés phospho-

telluriques mais coexistence de groupements phosphates et d'octaédres TeO<sub>6</sub> indépendants. Ces études étaient jusqu'à présent limitées aux composés enfermant des groupements monophosphate (tétraèdre PO<sub>4</sub>): Te(OH)<sub>6</sub>·2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et Te(OH)<sub>6</sub>·Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O par Durif, Averbuch-Pouchot & Guitel (1979), Te(OH)<sub>6</sub>·Rb<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> par Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel (1979), Te(OH)<sub>6</sub>·Cs<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et Te(OH)<sub>6</sub>·Cs<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> par Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel (1980).

Il était intéressant de vérifier si les groupements phosphates condensés existant dans les polyphosphates ou les métaphosphates, pouvaient de la même manière coexister avec des octaédres TeO<sub>6</sub>. L'objet du présent travail est l'étude structurale du

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température isotropes
$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Te	0	0	0	1,1
P	4977 (1)	7505 (1)	4922 (1)	1,1
Na(1)	1300 (3)	5574 (3)	$\frac{1}{4}$	1,6
Na(2)	1266 (4)	8465 (4)	$\frac{1}{4}$	2,0
O(E1)	2425 (4)	4796 (4)	1283 (3)	1,5
O(L)	4058 (4)	5970 (4)	5271 (3)	1,3
O(E2)	6113 (4)	8076 (4)	5706 (4)	1,7
O(4)	8670 (4)	-4 (4)	4061 (4)	1,7
O(W1)	3487 (7)	247 (6)	$\frac{1}{4}$	2,1
O(W2)	3867 (6)	3476 (6)	$\frac{1}{4}$	2,0

premier exemple de trimétaphosphate-tellurate:  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  montrant la coexistence d'un anion cyclique  $\text{P}_3\text{O}_9$  avec des octaèdres  $\text{TeO}_6$ .

Les cristaux de ce sel se présentent sous la forme de prismes hexagonaux pouvant atteindre plusieurs millimètres. C'est un fragment de prisme approximativement cubique de forme et d'arête 0.15 mm qui a été utilisé pour recueillir les données de diffraction. A l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent  $K\alpha$  (0,5608  $\text{\AA}$ ), monochromatisée par une lame de graphite, 5043 raies ont été mesurées parmi lesquelles 1063 indépendantes dans un domaine angulaire s'étendant de 3 à 24° ( $\theta$ ). Chaque réflexion était explorée en balayage  $\omega$  à la vitesse de 0,02°  $\text{s}^{-1}$  dans une zone angulaire de 1,20°; le fond continu était mesuré durant 5 s de part et d'autre de cette zone. Les deux réflexions de référence (880 et 880) n'ont subi aucune variation significative de leur intensité, au cours des mesures. Aucune correction d'absorption n'a été faite en raison des dimensions du cristal, et de la longueur d'onde utilisée.

Les seules extinctions observées étant sur les plans 00*l* pour tout  $l = 2n + 1$ , et la répartition des intensités indiquant que la symétrie est hexagonale, nous avons entrepris l'étude de la fonction tridimensionnelle de Patterson en prenant comme hypothèse le groupe spatial  $P6_3$ . Après localisation des atomes de tellure et de phosphore il apparaît que le groupe spatial vrai est  $P6_3/m$ . Les synthèses de Fourier successives effectuées à ce stade et qui ont révélé la totalité de l'arrangement atomique confirmer ce groupe spatial. Quelques cycles d'affinement avec des facteurs thermiques isotropes ont conduit à une valeur de  $R$  de 0,06. Par la suite, la série d'affinements avec des facteurs thermiques anisotropes effectuée sur 741 réflexions telles que  $F_o > 2\sigma_{F_o}$  a abouti à une valeur de  $R$  de 0,04. Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs thermiques  $B_{\text{eq}}$  sont reportés dans le Tableau 1.\*

\* 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 35789: 8 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.** Dans tous les exemples précédemment cités de phosphates-tellurates, les groupements phosphates  $\text{PO}_4$  étaient indépendants des octaèdres  $\text{TeO}_6$ . On retrouve ici la même caractéristique: les anions cycliques  $\text{P}_3\text{O}_9$  centrés sur les axes ternaires internes et les groupements  $\text{TeO}_6$  situés à l'origine sur les axes 6<sub>3</sub> sont également indépendants.

La Fig. 1 donne une projection de la totalité de cet arrangement sur le plan  $ab$ .

Les atomes de phosphore des cycles  $\text{P}_3\text{O}_9$  sont approximativement en 0 et  $\frac{1}{2}$  ( $\pm 0,01$  et  $\pm 0,49$ ), les atomes d'oxygène de ces cycles [O(L)] sont à des côtes sensiblement identiques ( $\pm 0,03$  et  $\pm 0,47$ ) ce qui confère à ces cycles une forme presque plane et relativement inhabituelle, comparable à celle observée dans les trimétaphosphates de type  $M^I M^{II} \text{P}_3\text{O}_9$  isotypes à la bénitoïte par Andrieu, Diament, Durif, Pouchot & Tranqui (1966) ainsi que par Masse, Grenier, Averbuch-Pouchot, Tranqui & Durif (1967). Le Tableau 2 donne les principales caractéristiques géométriques de ces cycles (distances et angles de liaisons) qui sont en tous points comparables aux nombreux groupements  $\text{P}_3\text{O}_9$  déjà connus.

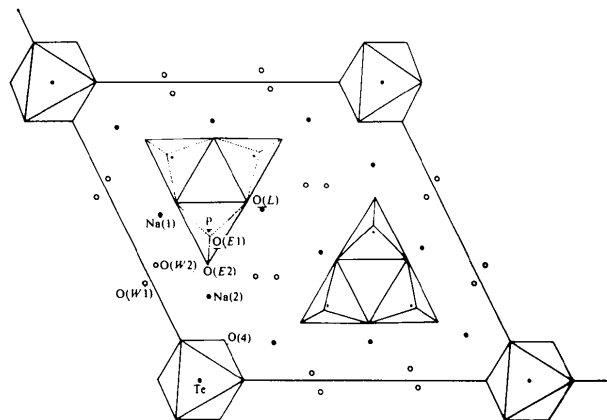


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sur le plan  $ab$ . L'effet des miroirs situés en  $z = \frac{1}{4}$  et  $z = \frac{3}{4}$  superpose les anions  $\text{P}_3\text{O}_9$  et les octaèdres  $\text{TeO}_6$ .

Tableau 2. Principales caractéristiques du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  dans  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les distances P—O ( $\text{\AA}$ ) sont soulignées, les angles O—P—O ( $^\circ$ ) sont inscrits dans le triangle inférieur et les distances O—O ( $\text{\AA}$ ) dans le triangle supérieur.

P	O(E1)	O(L)	O(L)	O(E2)
O(E1)	<u>1,479</u> (3)	2,539 (4)	2,549 (4)	2,581 (4)
O(L)	110,7 (2)	<u>1,617</u> (3)	2,487 (4)	2,484 (4)
O(L)	110,1 (2)	100,6 (2)	<u>1,617</u> (3)	2,493 (4)
O(E2)	120,8 (2)	106,1 (2)	106,6 (2)	<u>1,490</u> (3)
P—O(L)—P	125,6 (2)		P—P	2,877 (3)

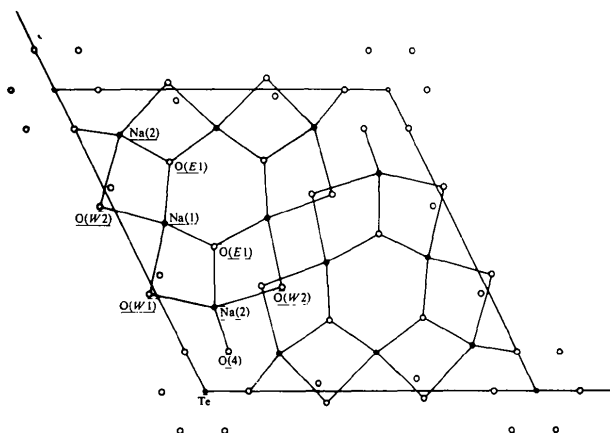


Fig. 2. Projection des octaèdres  $\text{NaO}_6$  de l'arrangement sur le plan  $ab$ . Seuls quatre des six voisins des sodium apparaissent à cause de l'effet du miroir qui superpose les oxygènes extérieurs des groupements  $\text{P}_3\text{O}_9$  [ $\text{O}(E1)$ ] et les oxygènes des octaèdres  $\text{TeO}_6$  [ $\text{O}(4)$ ].

Les groupements  $\text{TeO}_6$  situés à l'origine et en  $0,0,\frac{1}{2}$  sont des octaèdres quasi réguliers.

Les deux sites d'atomes de sodium ainsi que les deux sites de molécules d'eau sont situés dans les plans miroirs en  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ .

Les atomes de sodium  $\text{Na}(1)$  sont entourés d'un octaèdre très déformé d'oxygène formé par quatre atomes d'oxygène extérieurs du cycle  $\text{P}_3\text{O}_9$  [ $\text{O}(E)$ ] et deux molécules d'eau.

Les atomes de sodium  $\text{Na}(2)$  sont également dans un octaèdre très déformé formé par deux atomes d'oxygène extérieurs [ $\text{O}(E)$ ] des cycles  $\text{P}_3\text{O}_9$ , deux molécules d'eau et deux atomes d'oxygène provenant des octaèdres  $\text{TeO}_6$ .

*Acta Cryst.* (1981). B37, 647–649

## Structure d'un Trimétaphosphate-Tellurate de Potassium Dihydraté $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR N. BOUDJADA, M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 22 Septembre 1980, accepté le 3 décembre 1980)

**Abstract.**  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 15.61$  (4),  $b = 7.456$  (2),  $c = 14.84$  (4) Å,  $\beta = 108.01$  (5)°,  $Z = 4$ . The structure has been solved by using 4271 independent reflections. The final  $R$  value is 0.03. It is the second example of a phosphate-tellurate with a condensed phosphate ion. As in the already-described sodium compound  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot$

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les octaèdres  $\text{TeO}_6$  et  $\text{NaO}_6$

Environnement de Te			
(6×) Te—O(4)	1,923 (3)	O(4)—Te—O(4)	91.5 (1)
O(4)—Te—O(4)	180.0 (2)	O(4)—Te—O(4)	88.5 (1)
Environnement de Na(1)			
(2×) Na(1)—O(E1)	2,433 (3)	Na(1)—O(W1)	2,398 (5)
(2×) Na(1)—O(E1)	2,504 (3)	Na(1)—O(W2)	2,367 (5)
O(E1)—Na(1)—O(E1)	83,1 (1)	O(E1)—Na(1)—O(W1)	79,4 (1)
	74,7 (1)		143,1 (1)
	72,2 (1)	O(E1)—Na(1)—O(W2)	141,5 (1)
(2×) O(E1)—Na(1)—O(E1)	126,5 (1)		80,7 (1)
			93,2 (1)
Environnement de Na(2)			
(2×) Na(2)—O(E1)	2,501 (3)	Na(2)—O(W1)	2,377 (5)
(2×) Na(2)—O(4)	2,484 (3)	Na(2)—O(W2)	2,424 (5)
O(4)—Na(2)—O(4)	99,3 (2)	O(4)—Na(2)—O(W2)	86,0 (1)
O(4)—Na(2)—O(E1)	160,8 (2)	O(E1)—Na(2)—O(E1)	72,4 (1)
	92,6 (1)	O(E1)—Na(2)—O(W1)	78,5 (1)
O(4)—Na(2)—O(W1)	110,8 (1)	O(W1)—Na(2)—O(W2)	152,9 (2)

Il est à noter que ces octaèdres  $\text{NaO}_6$  se regroupent par six pour former des enchaînements finis dont la Fig. 2 donne la reproduction. Le Tableau 3 rassemble les principales distances interatomiques et angles de liaison dans ces octaèdres  $\text{NaO}_6$ .

### Références

- ANDRIEU, R., DIAMENT, R., DURIF, A., POUCHOT, M. T. & TRANQUI, D. (1966). *C.R. Acad. Sci.* **262**, 718–721.  
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 1219–1223.  
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 387–395.  
 DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1444–1447.  
 MASSE, R., GRENIER, J. C., AVERBUCH-POUCHOT, M. T., TRANQUI, D. & DURIF, A. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **90**, 158–161.

$6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_3\text{O}_9$  ring anions and  $\text{TeO}_6$  octahedra are independent.

**Introduction.** L'étude structurale d'un grand nombre de phosphates tellurates:  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  par Durif, Averbuch-Pouchot & Guitel (1979),  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{RbH}_2\text{PO}_4$  par