

position could be described as adopting triangular-prismatic coordination by O. However, the bond-strength sums show that such a cation is significantly underbonded (3.5 valence units), so that the two more remote O(3), which contribute 0.15 v.u. each, belong to the coordination figure. Bond-strength sums calculated for the structure with this cation at $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ differ significantly from those of the determined structure only for the atom O(3), whose bonding improves from 1.79 in the former case, to 1.96 v.u. Therefore, this study has allowed little insight into the unusual cation behaviour: the more precise results that could be expected from a single-crystal study may be of benefit in this regard.

References

- BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957–1959.
 GATEHOUSE, B. M., GREY, I. E., HILL, R. J. & ROSSELL, H. J. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 306–312.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Tables 2.2A and 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press.
 PYATENKO, YU. A. (1971). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **7**, 630–633.
 PYATENKO, YU. A. & PUDOVKINA, Z. V. (1961). *Kristallografiya*, **6**, 196–199.
 ROSSELL, H. J. & SCOTT, H. G. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 345–350.
 ROSSELL, H. J. & SCOTT, H. G. (1977). *J. Phys. (Paris)*, **38**, (Suppl. to No. 12), C7-28–C7-31.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 595–597

Structure d'un Trimétaphosphate–Tellurate de Rubidium Monohydraté: $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$

PAR N. BOUDJADA 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 5 janvier 1981, accepté le 28 juillet 1981)

Abstract. $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 15.56$ (1), $b = 8.358$ (3), $c = 13.72$ (1) Å, $\beta = 113.27$ (5)°, $Z = 4$. The structure has been solved by direct methods. The final R value is 0.04 for 1833 reflexions. As already described for trimetaphosphates–tellurates of sodium and potassium, P_3O_9 and TeO_6 anions are independent.

Introduction. Le sel de rubidium $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est le troisième exemple de phosphate–tellurate renfermant un anion cyclique P_3O_9 . Son étude structurale montre que, conformément aux résultats des travaux antérieurs sur les sels de sodium: $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Boudjada, Averbuch-Pouchot & Durif, 1981a) et de potassium: $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Boudjada, Averbuch-Pouchot & Durif, 1981b), les groupements TeO_6 sont indépendants des cycles trimetaphosphates P_3O_9 . Cette absence d'anions mixtes condensés phosphotellurates dans les sels cités ci-dessus se retrouve dans les monophosphates–tellurates précédemment étudiés: $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Durif, Averbuch-Pouchot & Guitel, 1979), $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{RbH}_2\text{PO}_4$ (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1979), $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Ag}_2\text{HPO}_4$ (Durif & Averbuch-Pouchot, 1981), $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot$

$2\text{TiH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Ti}_2\text{HPO}_4$ et $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{TiH}_2\text{PO}_4$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1981) qui présentent la même caractéristique: les tétraèdres PO_4 et les groupements TeO_6 forment des entités séparées. Notons que cette particularité se retrouve dans les monoarséniates–tellurates isotopes des monophosphates–tellurates cités plus haut: $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$ et $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Rb}_2\text{HASO}_4 \cdot \text{H}_2\text{RbAsO}_4$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1979).

Les cristaux de $\text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont des prismes monocliniques incolores; leur longueur peut atteindre 15 mm. Le cristal choisi pour recueillir les données de diffraction était un fragment de prisme, taillé approximativement sous la forme d'un cube d'arête $\approx 15/100$ mm. A l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'argent (0.5608 Å) monochromatisée par une lame de graphite, 2612 réflexions ont été mesurées parmi lesquelles 1833 indépendantes. Ces mesures ont été effectuées sur un domaine angulaire s'étendant de 3 à 20° (θ). Chaque raie était explorée en balayage ω à la vitesse de 0,02° s⁻¹ dans un zone angulaire de 1,20°; le fond continu était mesuré durant 10 s de part et d'autre de cette zone. Les deux réflexions de référence 218 et 218 n'ont subi aucune variation d'intensité durant la

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents, avec les écarts types entre parenthèses

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Te	1541,6 (3)	2805,0 (7)	6739,2 (4)	1,06 (1)
Rb(1)	2234,1 (6)	4963 (1)	9629,6 (7)	1,99 (2)
Rb(2)	4403,5 (6)	1923 (1)	8611,8 (7)	2,09 (2)
Rb(3)	3589,1 (7)	3144 (1)	3796,5 (7)	2,31 (2)
P(1)	1293 (1)	2623 (3)	1409 (2)	1,24 (5)
P(2)	4563 (1)	3827 (3)	1271 (2)	1,28 (5)
P(3)	772 (1)	2790 (3)	3216 (2)	1,56 (5)
O(1)	4119 (4)	8846 (8)	2514 (4)	1,76 (16)
O(2)	2310 (4)	8754 (8)	2344 (5)	1,85 (17)
O(3)	3491 (5)	6688 (9)	6071 (5)	2,47 (20)
O(4)	2787 (4)	6633 (8)	3944 (5)	1,69 (16)
O(5)	3145 (5)	6068 (8)	2250 (5)	2,23 (17)
O(6)	5133 (5)	6767 (11)	7527 (5)	2,66 (18)
O(7)	5438 (5)	887 (10)	3695 (5)	2,54 (19)
O(8)	4246 (4)	5514 (8)	1232 (6)	2,16 (18)
O(9)	4442 (4)	6154 (8)	8830 (5)	1,48 (15)
O(10)	3980 (4)	8739 (8)	9491 (5)	1,87 (17)
O(11)	3936 (4)	2655 (9)	538 (6)	2,40 (20)
O(12)	8895 (4)	6430 (8)	7660 (5)	1,82 (17)
O(13)	2240 (4)	1892 (9)	1853 (5)	2,05 (18)
O(14)	425 (4)	1768 (9)	5788 (5)	2,15 (16)
O(15)	6335 (5)	385 (8)	5816 (5)	1,88 (17)
O(W)	8815 (5)	1618 (10)	6108 (6)	3,15 (22)

collecte des données. Aucune correction d'absorption n'a été faite en raison des dimensions du cristal et de la longueur d'onde utilisée.

Le groupe d'espace $P2_1/a$ a été retenu en raison des extinctions observées. Les difficultés d'interprétation de la fonction de Patterson nous ont poussé à utiliser les méthodes directes pour la localisation des atomes de Te et de Rb.

Les synthèses de Fourier 'différence' qui ont suivi ont révélé la totalité de l'arrangement atomique. Une série de cycles d'affinements avec les facteurs thermiques isotropes a conduit à une valeur du résidu R de 0,05. Une autre série d'affinements effectuée avec les facteurs thermiques anisotropes sur 1597 réflexions telles que $F_o > 2\sigma_{F_o}$ a abouti à une valeur de R de 0,037. Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs thermiques isotropes B_{eq} de ce composé sont rassemblés dans le Tableau 1.*

Discussion. La Fig. 1 représente une projection de l'ensemble des atomes sur le plan ac . Comme cela a été décrit dans les trimétaphosphates-tellurates déjà étudiés, les groupements P_3O_9 et les octaèdres TeO_6

* 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 36339: 14 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.

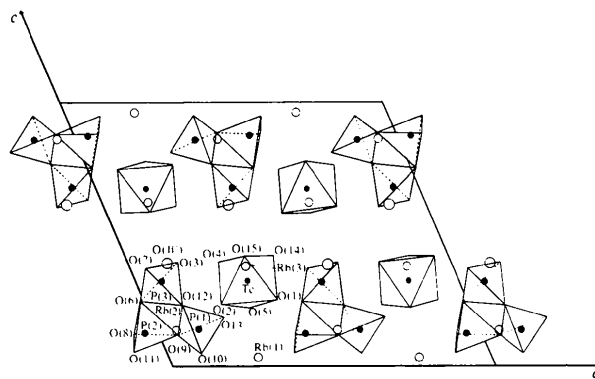


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de Te(OH)₆·Rb₃P₃O₉·H₂O sur le plan ac .

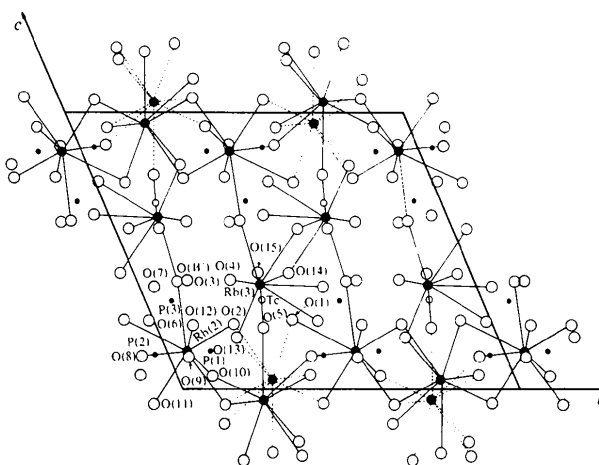


Fig. 2. Enchaînements des polyèdres de coordination RbO_n avec les anions P_3O_9 et TeO_6 .

sont indépendants. Une schématisation de l'arrangement atomique se traduirait par un édifice composé de plans contenant les anions P_3O_9 et TeO_6 , empilés parallèlement à ac à des ordonnées $y = 0,22$, $y = 0,28$, $y = 0,72$ et $y = 0,78$. Dans chacun de ces plans, les octaèdres TeO_6 et les cycles P_3O_9 se rangent parallèlement à l'axe c à des cotes $z = \frac{1}{3}$ et $z = \frac{2}{3}$. Les atomes de tellure et de phosphore sont en position générale. Le Tableau 2 rassemble les principales caractéristiques des anions cycliques P_3O_9 ; elles sont très voisines de celles des nombreux cycles trimétaphosphates déjà décrits. Le Tableau 3 regroupe les distances Te—O et angles O—Te—O dans l'anion TeO_6 ; l'observation de ces caractéristiques prouve que l'octaèdre TeO_6 est presque régulier. La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par les atomes de rubidium qui occupent en position générale, trois sites différents. Leurs enchaînements avec les anions P_3O_9 et TeO_6 sont représentés en Fig. 2. Les atomes Rb(1) sont situés dans des plans ac de cote $y \approx 0$ et $y \approx 0,5$. Ils lient tout comme les atomes Rb(3),

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaison dans le cycle trimétaphosphate P₃O₉

Les distances P—O (Å) sont soulignées; les distances O—O (Å) sont inscrites dans le triangle supérieur, les angles O—P—O (°) dans le triangle inférieur.

Tétraèdre P(1)O₄

P(1)	O(9)	O(10)	O(12)	O(13)
O(9)	<u>1,621 (7)</u>	2,554 (10)	2,510 (9)	2,484 (8)
O(10)	111,3 (4)	<u>1,470 (7)</u>	2,467 (10)	2,573 (8)
O(12)	101,3 (3)	105,6 (4)	<u>1,625 (8)</u>	2,542 (11)
O(13)	106,1 (4)	121,1 (4)	109,6 (4)	<u>1,485 (6)</u>

Tétraèdre P(2)O₄

P(2)	O(6)	O(8)	O(9)	O(11)
O(6)	<u>1,605 (7)</u>	2,484 (10)	2,477 (11)	2,519 (9)
O(8)	106,8 (4)	<u>1,488 (7)</u>	2,501 (10)	2,546 (10)
O(9)	100,9 (4)	107,7 (4)	<u>1,607 (7)</u>	2,526 (9)
O(11)	110,2 (4)	119,2 (4)	110,5 (4)	<u>1,465 (7)</u>

Tétraèdre P(3)O₄

P(3)	O(3)	O(6)	O(7)	O(12)
O(3)	<u>1,494 (7)</u>	2,547 (8)	2,562 (11)	2,557 (10)
O(6)	109,7 (4)	<u>1,618 (7)</u>	2,504 (11)	2,509 (11)
O(7)	118,8 (4)	107,7 (4)	<u>1,481 (9)</u>	2,503 (11)
O(12)	110,2 (4)	101,4 (4)	107,5 (4)	<u>1,622 (8)</u>

P(1)—O(9)—P(2)	127,0 (4)	P(1)—P(2)	2,889 (3)
P(1)—O(12)—P(3)	126,7 (4)	P(1)—P(3)	2,902 (4)
P(2)—O(6)—P(3)	129,8 (5)	P(2)—P(3)	2,920 (3)

Tableau 3. Distances Te—O (Å) et angles O—Te—O (°) dans l'anion octaédrique TeO₆

Te—O(1)	1,923 (7)	Te—O(5)	1,933 (7)
Te—O(2)	1,905 (6)	Te—O(14)	1,919 (6)
Te—O(4)	1,925 (7)	Te—O(15)	1,918 (7)
O(1)—Te—O(2)	91,1 (3)	O(2)—Te—O(15)	88,7 (3)
O(1)—Te—O(4)	175,9 (3)	O(4)—Te—O(5)	86,3 (3)
O(1)—Te—O(5)	89,6 (3)	O(4)—Te—O(14)	87,7 (3)
O(1)—Te—O(14)	92,0 (3)	O(4)—Te—O(15)	93,5 (3)
O(1)—Te—O(15)	90,6 (3)	O(5)—Te—O(14)	93,0 (3)
O(2)—Te—O(4)	89,2 (3)	O(5)—Te—O(15)	174,8 (3)
O(2)—Te—O(5)	86,2 (3)	O(14)—Te—O(15)	92,1 (3)
O(2)—Te—O(14)	176,8 (3)		

Tableau 4. Distances Rb—O (Å) dans les polyèdres de coordination RbO_n

Rb(1)—O(1)	3,011 (5)	Rb(2)—O(1)	3,300 (7)
Rb(1)—O(2)	3,221 (8)	Rb(2)—O(2)	2,900 (6)
Rb(1)—O(5)	3,430 (7)	Rb(2)—O(8)	2,949 (7)
Rb(1)—O(8)	3,068 (6)	Rb(2)—O(10)	3,098 (7)
Rb(1)—O(10)	2,807 (8)	Rb(2)—O(10)	2,870 (5)
Rb(1)—O(11)	3,112 (7)	Rb(2)—O(11)	3,068 (9)
Rb(1)—O(11)	2,847 (8)	Rb(2)—O(12)	3,061 (7)
Rb(1)—O(13)	2,955 (8)	Rb(2)—O(W)	3,413 (9)
Rb(3)—O(4)	3,210 (7)	Rb(3)—O(14)	3,341 (7)
Rb(3)—O(5)	3,130 (7)	Rb(3)—O(14)	3,077 (5)
Rb(3)—O(6)	3,181 (8)	Rb(3)—O(15)	2,991 (7)
Rb(3)—O(7)	3,490 (8)	Rb(3)—O(W)	3,057 (9)
Rb(3)—O(13)	2,862 (6)		

deux cycles P₃O₉ et deux octaèdres TeO₆ entre eux, chaque anion étant contenu dans un plan différent. Les atomes Rb(2) associent un couple d'anions TeO₆ et P₃O₉, contenu dans un plan à un autre couple situé dans un plan différent. Les polyèdres Rb(2)O_n et Rb(3)O_n ont une molécule d'eau commune.

Les principales distances Rb—O dans les divers polyèdres de coordination sont données dans le Tableau 4.

Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1979). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **289**, 101–104.
- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1981). *Mater. Res. Bull.* A paraître.
- AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 1219–1223.
- BOUDJADA, N., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1981a). *Acta Cryst.* **B37**, 645–647.
- BOUDJADA, N., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1981b). *Acta Cryst.* **B37**, 647–649.
- DURIF, A. & AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1981). *Mater. Res. Bull.* A paraître.
- DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1444–1447.