

Table 2. *Interatomic distances (Å) with estimated standard deviations in parentheses*

Zn—Cl(1)	2.233 (4)	Zn...Rb(1)	3.779 (2)
Zn—Cl(2)	2.254 (4)	Zn...Rb(2)	3.963 (2)
Zn—Cl(3)	2.241 (3)		
Rb coordination			
Rb(1)...Cl(1)(1+x,y,z)	3.261 (4)	Rb(2)...Cl(2)($\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$)	3.312 (4)
Rb(1)...Cl(3)(x,y,z)	3.541 (3)	Rb(2)...Cl(3)(1-x, $\frac{1}{2}+y, 1-z$)	3.313 (3)
Rb(1)...Cl(3)(x, $\frac{1}{2}-y, z$)	3.541 (3)	Rb(2)...Cl(3)(1-x, -y, 1-z)	3.313 (3)
Rb(1)...Cl(2)(1-x, $\frac{1}{2}+y, 1-z$)	3.673 (1)	Rb(2)...Cl(1)($\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$)	3.349 (4)
Rb(1)...Cl(2)(1-x, y- $\frac{1}{2}$, 1-z)	3.673 (1)	Rb(2)...Cl(3)($\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$)	3.349 (4)
Rb(1)...Cl(2)(x,y,z)	3.691 (4)	Rb(2)...Cl(3)($\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$)	3.349 (4)
Rb(1)...Cl(3)(1-x, $\frac{1}{2}+y, 1-z$)	3.727 (5)	Rb(2)...Cl(2)(x,y,z)	3.350 (4)
Rb(1)...Cl(3)(1-x, -y, 1-z)	3.727 (5)	Rb(2)...Cl(1)($\frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$)	3.861 (1)
		Rb(2)...Cl(1)($\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$)	3.861 (1)
Angles (°) within ZnCl₄²⁻			
Cl(1)—Zn—Cl(2)	114.3 (2)	Cl(2)—Zn—Cl(3)	106.2 (1)
Cl(1)—Zn—Cl(3)	111.2 (2)	Cl(3)—Zn—Cl(3)	107.3 (2)

(Heming, Lehman, Henkel & Krebs, 1981; Morosin & Lingafelter, 1959), a displacement of the X(2) halide with respect to its normal tetrahedral position; Cl(1) and Cl(3) are displaced to lesser extents. The closest approach of the Rb⁺ cations (which also lie on the mirror plane) to the anion is the Rb(1)...Cl(1) distance of 3.261 (4) Å. This distance lies within the sum of the two ionic radii, 3.3 Å, and is slightly longer than the Rb...Cl distance of 3.24 Å in RbCl (Olshausen, 1925). Morosin & Lingafelter have shown that for Cs₂[ZnBr₄] the Cs(2) ion is in a more confined environment than the Cs(1) ion; the smaller temperature factor for Cs(2)

is consistent with this packing. A similar situation is found in the present structure in which Rb(2) ($U_{eq} = 0.041 \text{ \AA}^2$) is surrounded by seven Cl atoms at distances less than 3.35 Å, whereas Rb(1) ($U_{eq} = 0.066 \text{ \AA}^2$) has only one nearest neighbor at less than this value.

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for financial support, the University of British Columbia Computing Centre for assistance, and E. A. Secco for providing crystals.

References

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 HEMING, M., LEHMAN, G., HENKEL, G. & KREBS, B. (1981). *Z. Naturforsch. Teil A*, **36**, 286–293.
 MCGINNETY, J. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2845–2852.
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 MOROSIN, B. & LINGAFELTER, E. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 744–745.
 OLSHAUSEN, S. V. (1925). *Z. Kristallogr.* **61**, 463–514.
 ROBINSON, M. T. (1958). *J. Phys. Chem.* **62**, 925–928.
 SAWADA, S., SHIROISHI, Y., YAMAMOTO, A., TAKASHIGA, M. & MATSUI, M. (1977). *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 2099–2100.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 318–320

Fluorure de Neptunium et de Sodium: $\text{NaNp}_3\text{F}_{13}$

PAR ALAIN COUSSON, HICHAM ABAZLI ET MONIQUE PAGÈS

Institut Curie, Section de Physique et Chimie, Laboratoire Curie, associé au CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris CEDEX 05, France

ET MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 10 mars 1982, accepté le 15 novembre 1982)

Abstract. $M_r = 981$, hexagonal, $P6_3/mmc$, $a = 8.022$ (5), $c = 16.513$ (9) Å, $V = 1062$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_m = 6.13 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 257 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1621$, $R = 0.066$ for 599 independent reflexions. The title compound is closely related to $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$, the Cs atoms being substituted by the linear groups Na–F–Na. Np ions are at the centers of trigonal tricapped prisms, the Np–F distances ranging from 2.288 (6) to 2.55 (1) Å. Na ions have a five

coordination and Na–F distances vary between 2.42 (5) and 2.65 (3) Å.

Introduction. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des systèmes fluorures alcalins–fluorure de neptunium tétravalent. Lors de l'étude sous pression du système NaF–NpF₄ nous avons mis en évidence une phase dont les caractéristiques cristallographiques sont très voisines de celles du composé

$\text{CsU}_6\text{F}_{25}$. Il paraissait peu vraisemblable que le sodium puisse se substituer au césium, étant donné la différence de taille entre ces deux cations, sans qu'il y ait modification de la charpente anionique. Nous avons donc entrepris l'étude structurale de ce composé, ce qui a permis de déterminer sa formule chimique.

Partie expérimentale. Synthèse hydrothermale en milieu fluorhydrique (mélange en quantités stoechiométriques des fluorures de sodium et de neptunium en tube d'or scellé, 0,25 GPa, 800 K); prisme à base hexagonale, vert clair, $0,003 \times 0,012 \times 0,01$ cm; les conditions d'extinction relevées sur les clichés de Weissenberg ou de précession et le groupe de Laue conduisent aux groupes $P6_3/mmc$, $P62c$, $P6_3mc$; moindres carrés dans le système hexagonal. Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, $\text{Mo K}\alpha$, méthode d'intégration $\omega/2\theta$, vitesse de balayage = $0,02^\circ\text{s}^{-1}$ (θ varie de 1 à 40°), trois raies de référence toutes les heures, 841 réflexions non nulles indépendantes, corrigées du facteur de Lorentz-polarisation; corrections d'absorption par la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965), *AGNOST* (Ahmed, 1974), minimum de transmission: 0,231, maximum: 0,552, Patterson tridimensionnelle pour la localisation du neptunium dans $P6_3/mmc$. L'affinement par moindres carrés permet de corriger successivement le facteur d'échelle, les coordonnées puis les facteurs d'agitation thermique isotrope de Np; emplacement de 7F^- et 1Na^+ indépendants par synthèse de Fourier différence. Après une série d'affinements [*AFFINE*: modification du Busing, Martin & Levy (1962)], $R = 0,082$ avec toutes les réflexions non nulles. Après élimination des plans faibles ($F_{\min} > F_{\max}/20$), $R = 0,066$ pour 599 réflexions et $R_w = 0,09$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$, $\sigma(F_o) = \sigma(F_o^2)/2F_o$.* Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); nous avons pris en compte la dispersion anormale des atomes lourds.

Discussion. Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1. Les principales distances interatomiques sont reportées dans le Tableau 2. On constate que les distances Np—F et Na—F sont en bon accord avec celles qui sont généralement admises.

La Fig. 1 représente la projection de la structure dans le plan $(x,y,0)$. L'arrangement des atomes de neptunium — entourés de neuf atomes de fluor formant un prisme trigonal tricappé — est identique à celui des atomes d'uranium du composé $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$ dont la structure a été déterminée par Brunton (1971a).

* 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 38207: 5 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.

La différence essentielle entre les deux structures réside dans le fait que, le long de l'axe 6_3 , Cs est remplacé par l'ensemble Na—F(7)—Na (Fig. 2), la position de tous les autres atomes étant pratiquement inchangée.

Tableau 1. Paramètres de positions atomiques ($\times 10^4$) et B_{eq} (\AA^2) pour chaque atome

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j.$$

	x	y	z	B_{eq}
Np	1619 (1)	-1619 (1)	1129 (1)	1,00 (0,04)
Na	3333	6667	9104 (19)	4,5 (1,2)
F(1)	1350 (27)	-1350 (27)	2500	0,8 (0,2)
F(2)	5385 (23)	-5385 (23)	8358 (10)	1,5 (0,4)
F(3)	3305 (22)	0	0	1,9 (0,2)
F(4)	3333	6667	571 (20)	1,6 (0,8)
F(5)	0	0	862 (24)	4,1 (1,4)
F(6)	1680 (31)	-1680 (31)	8521 (9)	3,2 (0,6)
F(7)	3333	6667	7500	0,9 (0,9)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (\AA)

2 Np—F(3)	2,288 (6)	4 F(1)—F(6)	2,73 (3)
Np—F(5)	2,292 (8)	4 F(1)—F(2)	2,80 (2)
Np—F(1)	2,295 (5)	3 F(2)—F(4)	2,51 (3)
2 Np—F(2)	2,31 (1)	2 F(2)—F(6)	2,63 (3)
2 Np—F(6)	2,36 (2)	F(2)—F(2)	2,83 (3)
Np—F(4)	2,55 (1)	2 F(3)—F(3)	2,65 (2)
		F(3)—F(3)	2,72 (4)
Na—F(4)	2,42 (5)	2 F(3)—F(6)	2,78 (2)
3 Na—F(6)	2,49 (3)	6 F(3)—F(4)	2,85 (1)
Na—F(7)	2,65 (3)	3 F(5)—F(6)	2,55 (3)
		F(5)—F(5)	2,85 (8)
		6 F(6)—F(7)	2,85 (3)

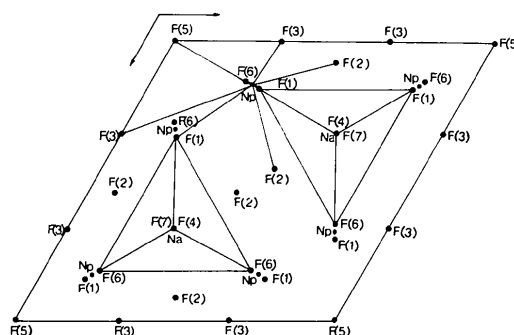


Fig. 1. Projection partielle de la structure dans le plan $(x,y,0)$.

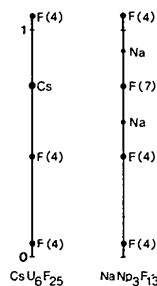


Fig. 2. Passage de $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$ à $\text{NaNp}_3\text{F}_{13}$ par remplacement de Cs par Na—F(7)—Na le long des axes 6_3 .

Les atomes de sodium se trouvent au centre de bipyramides triangulaires d'atomes de fluor et ont la coordinence 5. Ces polyèdres de fluor sont joints par les sommets, selon *c*, par les atomes F(7) qui ne sont donc reliés qu'à deux atomes de sodium. Cet écart à la loi de répartition électrostatique des charges (Pauling, 1929) dans un cristal ionique est à rapprocher des observations précédentes concernant les composés Li₃ThF₇ (Cousson, Pagès & Chevalier, 1978), Na₇Zr₆F₃₁ et K₇Th₆F₃₁ (Burns, Ellison & Levy, 1968; Brunton, 1971*b*; Zachariassen & Penneman, 1980) et (Na,Li)₇Th₆F₃₁ (Brunton & Sears, 1969) et demeure jusqu'à présent sans explication.

En conclusion, l'étude structurale de ce nouveau fluorure d'actinide obtenu par synthèse hydrothermale a permis de comprendre son isotypie avec le composé CsU₆F₂₅ et de déterminer sa formule – NaNp₃F₁₃ – *a priori* imprévisible.

Références

- AHMED, F. R. (1974). *Crystallographic Computing Methods*. Copenhagen: Munksgaard.
 BRUNTON, G. (1971*a*). *Acta Cryst.* **B27**, 245–248.
 BRUNTON, G. (1971*b*). *Acta Cryst.* **B27**, 2290–2292.
 BRUNTON, G. & SEARS, D. R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2519–2527.
 BURNS, J. H., ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 230–237.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 COUSSON, A., PAGÈS, M. & CHEVALIER, R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1776–1778.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 PAULING, L. (1929). *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.
 ZACHARIASSEN, W. H. & PENNEMAN, R. A. (1980). *J. Less-Common Met.* **69**, 369–377.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 320–322

The Structure of Tribarium Undeca-oxotetratellurate(IV), Ba₃Te₄O₁₁

BY D. HOTTENTOT AND B. O. LOOPSTRA

Laboratory for Crystallography, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, The Netherlands

(Received 13 May 1982; accepted 23 November 1982)

Abstract. $M_r = 1098.4$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.4245(5)$, $b = 9.9759(9)$, $c = 7.8877(4)$ Å, $\alpha = 110.58(1)$, $\beta = 103.27(1)$, $\gamma = 97.80(1)^\circ$, $V = 658.5$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 5.54$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 176.39$ cm⁻¹, $F(000) = 928$, $R = 0.032$ for 3682 reflections. The structure consists of TeO₃²⁻ and Te₃O₈⁴⁻ ions which form Te₈O₂₂¹²⁻ rings around a centre of symmetry with Te–O bonds of about 2.7 Å length. The Ba²⁺ ions couple these rings together. The TeO₃²⁻ ion has the usual pyramidal shape, the Te₃O₈⁴⁻ ion has a pseudotwofold axis instead of the twofold axis found previously in Zn₂Te₃O₈ and Nb₂Te₃O₁₁.

Introduction. In the course of an investigation of the crystal structures of alkaline-earth tellurates and tellurites we found a barium compound which was present in all products resulting from solid-state reactions between BaCO₃ and TeO₂ in weight ratios from 1:1 to 1:2. Heating a 1:2 mixture at 1000 K over 8 d resulted in a single-phase product. Indexing of the Guinier powder pattern (Cu $K\alpha$, internal standard α -SiO₂) by means of the program *ITO* (Visser, 1969) led to the triclinic unit cell mentioned above. These cell dimensions differed from all known tellurates and tellurites of

barium, BaTeO₄ (Sleight, Foris & Licis, 1972), BaTe₂O₆ (Kocak, Platte & Trömel, 1979*a*), BaTeO₃ I (Folger, 1975; Kocak, Platte & Trömel, 1979*b*), BaTeO₃ II (Kocak, Platte & Trömel, 1979*b*) and BaTeO₃·H₂O (Rottensten Nielsen, Grønbaek Hazell & Rasmussen, 1971). As we were able to isolate tiny crystals from the product we decided to undertake a structure determination of the compound, in spite of the fact that its formula was unknown.

Experimental. Platelet, 0.025 × 0.025 × 0.005 cm, Nonius CAD-4, graphite-monochromated Mo $K\alpha$, θ - 2θ scan, 3781 measured, 99 with $I < 3\sigma(I)$, 3682 unique. From the intensities it was obvious that a subcell was present with $a = 3.8658$, $b = 3.9683$, $c = 3.8563$ Å, $\alpha = 109.65$, $\beta = 104.73$, $\gamma = 110.77^\circ$, and a volume 1/14 of the true cell, containing one heavy atom. It is related to the true cell by the transformation 4/14, -2/14, 4/14; 2/14, 6/14, 2/14; -5/14, -1/14, 2/14. In accordance with this a Patterson synthesis revealed per unit cell fourteen maxima of approximately equal weight. All of these can be transformed to lie on one straight line through the origin with coordinates $x = n/14$, $y = 8n/14$, $z = 8n/14$