

## Structure du Trimétaphosphate–Tellurate d'Ammonium, $2(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{Te}(\text{OH})_6$

PAR N. BOUDJADA, A. BOUDJADA ET J. C. GUITEL

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

(Reçu le 12 mai 1982, accepté le 16 février 1983)

**Abstract.**  $M_r = 811.7$ , rhombohedral,  $R\bar{3}$ ,  $a = 8.773$  (5) Å,  $\alpha = 100.37$  (5)°,  $V = 642.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 2.091$  g cm<sup>-3</sup>. The corresponding hexagonal unit cell is  $a = 11.16$  (1),  $c = 17.86$  (1) Å,  $Z = 3$ . Graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 16.3$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 406$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.019$  for 1189 reflexions. As in all phosphate–tellurates already described, the phosphate groups (here  $\text{P}_3\text{O}_9$ ) are independent of the  $\text{Te}(\text{OH})_6$  octahedra. Hydrogen atoms have been located and a complete scheme of the hydrogen bonds is given.

**Introduction.** L'acide tellurique a la propriété de former des composés d'addition avec certains phosphates minéraux: les phosphate–tellurates. Les monophosphate–tellurates ont été systématisés (Averbuch-Pouchot, Durif & Guitel, 1980; Averbuch-Pouchot & Durif, 1981).

Le domaine de ces composés a ensuite été élargi aux diphosphate–tellurates (Averbuch-Pouchot & Durif, 1982a) puis aux tétramétaphosphate–tellurates (Averbuch-Pouchot & Durif, 1982b). Le présent travail est la continuation d'une étude systématique des trimétaphosphate–tellurates. Nous y décrivons la préparation chimique et la structure cristalline du trimétaphosphate–tellurate d'ammonium:  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{NH}_4)_3\text{P}_3\text{O}_9$ . Comme dans les trois exemples déjà connus de trimétaphosphate–tellurates:  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Boudjada, Averbuch-Pouchot & Durif, 1981a),  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Boudjada, Averbuch-Pouchot & Durif, 1981b),  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot \text{Rb}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Boudjada & Durif, 1982), nous allons retrouver ici une propriété d'ailleurs commune à tous les phosphate–tellurates, l'anion phosphorique (ici  $\text{P}_3\text{O}_9$ ) est indépendant du groupement octaédrique  $\text{Te}(\text{OH})_6$ .

**Partie expérimentale.** Des monocristaux du trimétaphosphate–tellurate d'ammonium s'obtiennent facilement en évaporant lentement à température ambiante une solution aqueuse de trimétaphosphate d'ammonium et d'acide tellurique en proportions stoechiométriques. Le cristal est un prisme trapu hexagonal, approximativement en forme d'un cube de 15/100 mm d'arête, paramètres cristallins déterminés avec 27  $hkl$ , 3863 réflexions mesurées, diffractomètre automatique Nonius

CAD-4  $3 < \theta < 30^\circ$ , en balayage  $\omega$  dans une zone angulaire de  $1,60^\circ$ , les réflexions de référence n'ont subi aucune variation notable, aucune correction d'absorption n'a été effectuée, 1256 réflexions indépendantes [63 avec  $I < 3\sigma(I)$  non observées]; la structure a été résolue par des méthodes classiques: affinement avec  $F$ , interprétation de la fonction de Patterson suivie par des synthèses de Fourier successives, affinements par moindres carrés effectués sur tous les atomes sauf les atomes hydrogène,  $R = 0,06$  avec des facteurs thermiques isotropes; une synthèse de Fourier-différence révèle les positions de tous les atomes d'hydrogène, avec les facteurs thermiques anisotropes pour les atomes lourds et isotropes pour les protons,  $R = 0,019$ ,  $R_w = 0,023$  avec un schéma unitaire de pondération. Rapport de moindres carrés changement maximum à erreur est 0,10, une série de Fourier-différence a des pics inférieure à  $1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ . Les facteurs de diffusion étaient ceux des atomes neutres (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Les programmes *SDP* (Enraf–Nonius, 1979) ont été utilisés.

**Discussion.** Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques pour cet arrangement ainsi que les  $B_{eq}$  pour les atomes lourds et les facteurs thermiques isotropes pour les atomes d'hydrogène.\*

Les octaèdres  $\text{Te}(\text{OH})_6$  et les anions cycliques sont tous deux situés sur les axes ternaires de l'arrangement formant des rangées:  $\text{Te}(\text{OH})_6 - \text{P}_3\text{O}_9 - \text{P}_3\text{O}_9 - \text{Te}(\text{OH})_6 \dots$  le long de ces axes, tandis que les groupements  $\text{NH}_4$  forment des chaînes hélicoïdales autour des axes 3<sub>1</sub>. La Fig. 1 représente la projection selon  $c$  de l'arrangement réduit aux seuls groupements  $\text{P}_3\text{O}_9$  et aux atomes d'azote.

La Fig. 2 représente le même arrangement projeté selon la même direction mais réduit cette fois aux seuls groupements  $\text{Te}(\text{OH})_6$  et  $\text{NH}_4$  montrant ainsi la répartition de l'ensemble des atomes d'hydrogène de la structure.

\* 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 38380: 11 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.

Le Tableau 2 rassemble les principales distances interatomiques et angles des liaisons dans l'anion cyclique P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, tandis que le Tableau 3 donne les mêmes caractéristiques géométriques pour le groupement Te(OH)<sub>6</sub> y compris le schéma des liaisons hydrogène auxquelles participent les protons de ce groupement. Le Tableau 4 rassemble les principales caractéristiques des groupements NH<sub>4</sub> ainsi que le schéma des liaisons hydrogène dans lesquelles les protons de ce groupement sont impliqués. La Fig. 3 montre en projection selon c ce même réseau de liaisons hydrogène.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques (×10<sup>4</sup>) et facteurs thermiques équivalents pour tous les atomes sauf les atomes H*

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

Relevé des B isotropes pour les atomes H.

	x	y	z	B <sub>eq</sub> /B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Te	0	0	0	0,65 (2)
P	2019,0 (4)	5037,7 (4)	-12,6 (3)	0,95 (3)
O	1516 (1)	334 (1)	632,5 (8)	1,3 (1)
O(E1)	2705 (1)	543 (1)	3878,6 (8)	1,6 (1)
O(L)	1126 (1)	1397 (1)	3526,1 (8)	1,2 (1)
O(E2)	3694 (1)	5092 (1)	4154,2 (8)	1,7 (1)
N	2375 (2)	2717 (2)	1607 (1)	2,1 (2)
H	1830 (30)	-60 (30)	550 (20)	4,4 (8)
H(N1)	3890 (30)	10 (30)	1350 (20)	3,1 (6)
H(N2)	3570 (30)	600 (30)	2050 (20)	5,1 (8)
H(N3)	1960 (40)	3110 (40)	1230 (20)	6,6 (10)
H(N4)	1480 (30)	4750 (30)	4890 (20)	6,0 (9)

Tableau 2. *Principales caractéristiques des cycles P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>*

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

P	O(E1)	O(L)	O(L)	O(E2)
O(E1)	<u>1,483 (2)</u>	2,489 (2)	2,471 (2)	2,564 (3)
O(L)	<u>107,2 (1)</u>	<u>1,608 (2)</u>	2,483 (3)	2,532 (2)
O(L)	106,0 (1)	<u>101,1 (1)</u>	<u>1,610 (2)</u>	2,547 (3)
O(E2)	119,8 (1)	110,1 (1)	<u>111,0 (1)</u>	<u>1,480 (2)</u>
P—O(L)—P		128,3 (1)		
P—P		2,896 (1)		

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans les octaèdres Te(OH)<sub>6</sub> et caractéristiques des liaisons hydrogène des atomes H du groupement*

(6×) Te—O	1,912 (2)				
(3×) O—O	3,823 (3)	(3×) O—Te—O	180,0 (1)		
(6×) O—O	2,737 (3)	(6×) O—Te—O	88,6 (1)		
(6×) O—O	2,669 (3)	(6×) O—Te—O	91,4 (1)		
Te—O—H...O(E1)					
(6×) O—H	1,07 (5)	H...O(E1)	2,00 (5)	O—H...O(E1)	168 (5)
		Te—H	2,30 (5)	Te—O—H	115 (4)
				Te—O(E1)	4,056 (2)

Tableau 4. *Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans les tétraèdres NH<sub>4</sub> (schéma des liaisons hydrogène des atomes H du groupement)*

	N—H	H...O	N—O	N—H...O
N—H(N1)...O(E1)	0,90 (4)	1,92 (4)	2,812 (3)	170 (4)
N—H(N2)...O(E2)	0,99 (5)	1,89 (5)	2,870 (3)	168 (4)
N—H(N3)...O(E1)	1,03 (6)	2,01 (6)	3,035 (3)	176 (4)
N—H(N4)...O(E2)	0,84 (6)	2,22 (6)	2,916 (4)	140 (5)
N	O		2,914 (3)	
N	O(E2)		3,112 (4)	
N	O		3,152 (3)	
			H—N—H	O—N—O
O(E1)...H(N1)—N—H(N2)...O(E2)			109 (4)	96,0 (1)
O(E1)...H(N1)—N—H(N3)...O(E1)			110 (4)	112,9 (1)
O(E1)...H(N1)—N—H(N4)...O(E2)			110 (4)	89,7 (1)
O(E2)...H(N2)—N—H(N3)...O(E1)			98 (4)	104,1 (1)
O(E2)...H(N2)—N—H(N4)...O(E2)			111 (4)	95,4 (1)
O(E1)...H(N3)—N—H(N4)...O(E2)			118 (5)	148,0 (1)

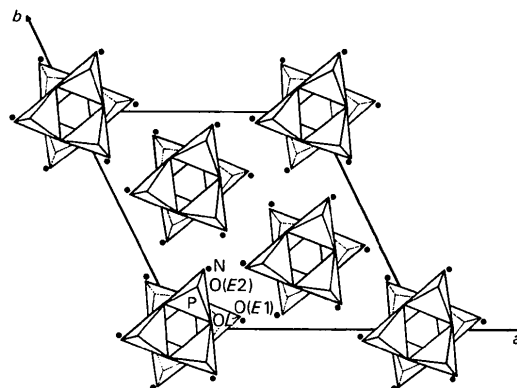


Fig. 1. Représentation des groupements P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et des atomes d'azote projetés selon l'axe c de la maille.

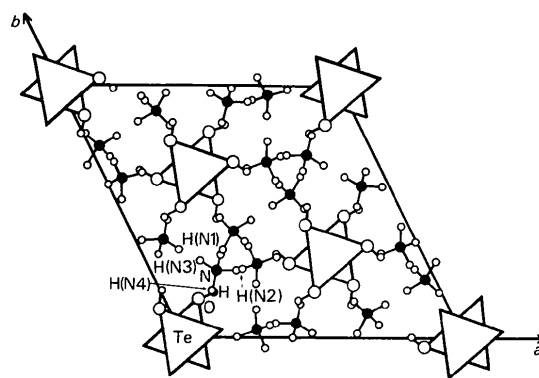


Fig. 2. Projection des octaèdres Te(OH)<sub>6</sub> et des tétraèdres NH<sub>4</sub> selon l'axe c de la maille.

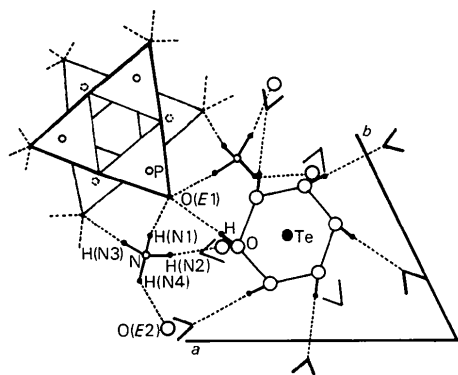


Fig. 3. Schéma des liaisons hydrogène pour chacun des atomes H des groupements  $\text{Te}(\text{OH})_6$  et  $\text{NH}_4^+$ , représenté sur le plan  $(a,b)$ .

## Références

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1981). *Mater. Res. Bull.* **16**, 71–76.  
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1982a). *J. Solid State Chem.* A paraître.  
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1982b). *J. Solid State Chem.* A paraître.  
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 387–395.  
 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.  
 BOUDJADA, N. & DURIF, A. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 595–597.  
 Enraf-Nonius (1979). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 658–661

## Preparation and Structure of Sodium Octatungstotetraphosphate(12–) Icosahydrate, $\text{Na}_{12}\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{40}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , a 1:2 ( $X:M$ ) Heteropolyanion

BY B. M. GATEHOUSE\* AND A. J. JOZSA

*Chemistry Department, Monash University, Clayton, Victoria 3168, Australia*

(Received 22 October 1982; accepted 15 December 1982)

**Abstract.**  $M_r = 2870.9$ , monoclinic,  $I2/a$ ,  $a = 19.636$  (3),  $b = 18.346$  (3),  $c = 16.187$  (8) Å,  $\beta = 94.80$  (1)°,  $U = 5810.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m$  (measured by flotation in  $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{CCl}_4$ ) = 3.29 (3),  $D_x = 3.28$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 16.39$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 5214$ ,  $T = 293$  K. Final  $R = 0.051$  for 2687 counter reflections. The structure consists of isolated heteropolyanions  $[\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{40}]^{12-}$  in the form of a shell of  $\text{WO}_6$  octahedra and  $\text{PO}_4$  tetrahedra (four blocks of  $[\text{PW}_2\text{O}_{13}]$  linked by corner-sharing of the polyhedra). There is a large cavity in the centre of the anion that is occupied by a sodium ion. The heteropolyanions are embedded in a matrix of sodium ions and water molecules.

**Introduction.** Heteropolyanions have been of considerable interest from as long ago as the first structure report by Keggin (1934) on the anion that became known as the 'Keggin anion',  $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ . Two excellent recent reviews dealing with the heteropoly-molybdates and tungstates are available by Weakley (1974) and Kazanskii, Torchenkova & Spitsyn (1974).

The first structural reports on heteropolyanions with an  $X:M$  ratio (heteroatom to Mo/W) of 1:3 appeared only recently for the 1:3 arsenomolybdate polyanions

$[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$  and  $[(\text{PhAs})_2\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$  (Filowitz & Klemperer, 1976),  $[(\text{PhAs})_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{46}]^{4-}$  (Filowitz & Klemperer, 1977),  $[(\text{CH}_3\text{As})_2\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$  (Kwak, Rajkovic, Stalick, Pope & Quicksall, 1976) and  $[\text{H}_4\text{As}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{50}]^{4-}$  (Nishikawa & Sasaki, 1975), using <sup>17</sup>O NMR studies in solution, and X-ray studies in the last two cases.

The preparation of sodium tritungstophosphate  $\text{Na}_3\text{PW}_3\text{O}_{13}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , with an  $X:M$  ratio of 1:3, was reported by Kehrmann & Mellett (1923), and as structural data on the 1:3 anion series were lacking at the time this study was commenced, its structure determination was of interest. Soon after commencement of the solution, however, it became clear that the heteropolyanion prepared belonged to a new series with an  $X:M$  ratio of 1:2.

The structure determination of  $\text{Na}_{12}\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{40}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  is reported here. A brief preliminary communication has been published elsewhere (Gatehouse & Jozsa, 1977).

**Experimental.** Crystals of  $\text{Na}_{12}[\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{40}]\cdot \text{aq}$  were obtained during an attempt to prepare  $\text{Na}_3\text{PW}_3\text{O}_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  using the method suggested by Kehrmann & Mellett (1923), whereby the complex anion should be formed following acidification of an aqueous solution containing the basic oxoanions. Thus,

\* To whom correspondence should be addressed.