

The crystal structure comprises complex cations  $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{MeAsO})_4\text{NO}_3]^+$  together with nitrate anions. The metal atom is pentacoordinated by four arsine oxides, related by crystallographic fourfold rotation, and one nitrate forming a square-based pyramidal array of ligands. The plane NiO(1)As makes an angle of  $11.2(1)^\circ$  to the basal plane of the four arsine oxide donor atoms. Not uncommonly, the angle Ni—O(1)—As of  $128.2(4)^\circ$  is larger than the 'ideal' expected for  $sp^2$  hybridization at the donor atom. Coordination of the As atoms closely approximates tetrahedral and the detailed geometry of the phenyl groups is normal. The Ni atom lies  $0.37(1) \text{ \AA}$  above the basal plane defined by the arsine oxide donors.

The coordinated nitrate ligand is disordered amongst four rotationally equivalent sites with the central N(1) atom lying on the crystallographic tetrad. The angle subtended at the donor O atom, *i.e.* N(1)—O(2)—Ni, is  $123(2)^\circ$ , indicative of oxygen donation to the metal *via*  $sp^2$ -hybridized electron lone pairs, so maximizing  $\pi$ -electron delocalization throughout the nitrate group, as expected. However, the Ni atom lies some  $0.38(1) \text{ \AA}$  out of the nitrate plane so that the oxygen donor lone pair must be presumed not to be oriented exactly towards the metal atom. The misdirected nature of this

oxygen–nickel valency provides the focus of a recent ligand-field analysis (Fenton & Gerloch, 1987) and contributes significantly to the very large anisotropy (1.3 and 8.6) of the ESR *g* tensor in the basal plane, as observed by Bencini *et al.* (1979). The tilting of the nitrate plane that causes this bent bonding presumably indicates a compromise between the primary coordination forces and those deriving from the lattice, most particularly from a network of C—H...O contacts, with H...O in the range  $2.43\text{--}2.75 \text{ \AA}$ . Packing in the lattice is illustrated in Fig. 2.

#### References

- BENCINI, A., BENELLI, C., GATTESCHI, D. & ZANCHINI, C. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 2526–2528.  
 FENTON, N. D. & GERLOCH, M. (1987). *Inorg. Chem.* Submitted.  
 GERLOCH, M., KOHL, J., LEWIS, J. & URLAND, W. (1970). *J. Chem. Soc. A*, pp. 3269–3283, 3283–3296.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 99, 149. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)  
 LEWIS, J., NYHOLM, R. S. & RODLEY, G. A. (1965). *Nature (London)*, **207**, 72–73.  
 PAULING, P., ROBERTSON, G. B. & RODLEY, G. A. (1965). *Nature (London)*, **207**, 73–74.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 2031–2033

## Structure du Borate d'Uranium $\text{UB}_2\text{O}_6$

PAR MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 2 février 1987, accepté le 17 juin 1987)

**Abstract.**  $M_r = 355.71$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 12.504(3)$ ,  $b = 4.183(1)$ ,  $c = 10.453(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 122.18(3)^\circ$ ,  $V = 462.7(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 5.10 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 33.7 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 600$ ,  $T = 290 \text{ K}$ ; 1707 contributing reflexions,  $R(F) = 0.066$ ,  $wR = 0.082$ . This compound has a true lamellar structure with neutral layers held together by van der Waals forces between oxygen atoms (O—O  $2.91 \text{ \AA}$ ). Inside the layers  $\text{U}^{6+}$  has a uranyl bond (U—O  $1.75 \text{ \AA}$ ) perpendicular to four other neighbours (U—O  $2.38\text{--}2.49 \text{ \AA}$ ) and these polyhedra are shared by opposite edges. B atoms are in  $\text{BO}_3$  triangles (B—O  $1.32\text{--}1.39 \text{ \AA}$ ) which lie in chains between the  $\text{UO}_6$  octahedra arrays.

**Introduction.** En 1967, Hoekstra synthétisa le borate d'uranium  $\text{UB}_2\text{O}_6$  sous forme de poudre et en étudia les

spectres Raman et infra-rouge. Quelques années plus tard, Holcombe & Johnson (1980) obtenaient des monocristaux de formule identique mais petits et toujours maclés et ils ne purent que confirmer leur symétrie monoclinique. L'obtention de grands cristaux non maclés, dont le cliché de poudre est identique à celui décrit par les auteurs précédents, nous a permis d'en établir la structure.

**Partie expérimentale.** Chauffage à l'air à  $1423 \text{ K}$  pendant 15 heures de  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{SrCO}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  avec  $1\text{U} + 1\text{Sr} + 12\text{B}$ . Grands cristaux lamellaires transparents, en masse jaune pâle. La microsonde de Castaing ne décèle pas de strontium.

Symétrie monoclinique  $C2$ ,  $Cc$  ou  $C2/c$  mise en évidence sur films. Plaquette (001) allongée suivant  $[201]$ . Après coupure au rasoir, dimension maximale

310  $\mu\text{m}$ , dimension minimale 5  $\mu\text{m}$ . Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, méthode d'intégration  $\omega/2\theta$  avec  $0,025^\circ \text{ s}^{-1}$ . Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre  $10$  et  $15^\circ \theta$ . 1748 réflexions indépendantes non nulles avec  $4 \leq \theta \leq 45^\circ$  et  $-24 \leq h \leq 20$ ,  $0 \leq k \leq 8$ ,  $0 \leq l \leq 18$ . Trois réflexions de référence ( $422$ ,  $004$ ,  $5\bar{1}3$ ) mesurées toutes les heures avec une variation moyenne d'intensité de  $0,02$ . Correction de l'absorption par la méthode analytique de Meulenaer & Tompa (1965). Transmission comprise entre  $0,038$  et  $0,824$ .

Les sections de Patterson tridimensionnelles donnent le site de l'uranium. Les séries-différence donnent les autres atomes. Affinements par moindres carrés [AFINE, modification du programme Busing, Martin & Lévy (1963)] des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes. Fonction minimisée:  $\sum w(\Delta F^2)$  avec  $w = 1/\sigma^2$ .  $R = 0,066$ ,  $wR = 0,082$  pour les 1701 réflexions telles que  $I \geq 3\sigma(I)$ . Au dernier cycle,  $S = 6,1$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,025$ ;  $\Delta\rho_{\text{max}} = 4 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  localisé au voisinage du site de l'uranium. Facteurs de diffusion extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), dispersion anormale prise en compte pour U. Ordinateur utilisé: MATRA 570/CX.\*

**Discussion.** Les paramètres atomiques et facteurs de température isotropes équivalents sont reportés dans le Tableau 1. Les distances et les angles des polyèdres entourant les cations figurent dans le Tableau 2.

La structure est constituée de feuillets de composition  $(\text{UB}_2\text{O}_6)_\infty$  situés dans le plan  $(h0l)$ . La Fig. 1(a) représente les feuillets de profil dans une projection selon  $[010]$ ; la Fig. 1(b) illustre la structure de l'un d'eux situé au niveau  $z = \frac{1}{4}$  dans une projection selon  $[001]$ .

L'uranium U<sup>6+</sup> est classiquement entouré d'un octaèdre aplati comprenant quatre oxygènes O(1) dans le plan des feuillets, perpendiculairement à une liaison uranyle rectiligne de  $1,75 \text{ \AA}$ . Ces octaèdres s'enchaînent par les arêtes dans la direction  $[001]$ .

Les atomes de bore sont au centre de triangles plans liés par un sommet [O(2)] qui forment des chaînes en zigzags reliant les octaèdres UO<sub>6</sub> par l'intermédiaire de O(1). Les distances cations-anions dans un feuillet sont tout à fait normales. Elles confirment les déductions tirées de l'observation des spectres infra-rouge: coordination trois pour le bore et liaison uranyle voisine de  $1,72 \text{ \AA}$  (Hoekstra, 1967).

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44167: 12 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.

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température équivalents

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

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
U	0	2407 (1)	2500	0,68 (1)
O(1)	1026 (7)	2433 (8)	7562 (11)	1,2 (2)
O(2)	2983 (4)	1830 (11)	7614 (7)	1,0 (1)
O(3)	893 (9)	2439 (12)	4487 (11)	1,9 (3)
B	3013 (6)	1484 (15)	2509 (10)	0,9 (2)

Tableau 2. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) caractéristiques

U—O(3)	1,758 (9)	O(1)—O(2)	2,279 (9)
U—O(3)	1,758 (9)	O(1)—O(2)	2,432 (13)
U—O(1)	2,379 (6)	O(1)—O(1)	2,499 (22)
U—O(1)	2,379 (6)	O(1)—O(2)	2,702 (8)
U—O(1)	2,494 (6)	O(1)—O(3)	2,930 (14)
U—O(1)	2,494 (6)	O(2)—O(2)	2,363 (6)
B—O(1)	1,322 (14)	O(2)—O(3)*	2,912 (10)
B—O(2)	1,377 (10)	U—B	3,017 (9)
B—O(2)	1,393 (8)	U—B	3,512 (8)
		U—B	3,782 (10)
O(3)—U—O(3)	179,138 (317)	O(1)—U—O(1)	63,375 (449)
O(3)—U—O(1)	88,873 (352)	O(1)—U—O(1)	118,243 (436)
O(3)—U—O(1)	91,860 (357)	O(1)—U—O(1)	178,383 (98)
O(3)—U—O(1)	88,202 (341)	O(1)—U—O(1)	178,383 (98)
O(3)—U—O(1)	91,052 (339)	O(1)—U—O(1)	118,243 (436)
O(3)—U—O(1)	91,860 (357)	O(1)—U—O(1)	60,140 (434)
O(3)—U—O(1)	88,873 (352)	O(1)—B—O(2)	128,548 (574)
O(3)—U—O(1)	91,052 (339)	O(1)—B—O(2)	114,129 (689)
O(3)—U—O(1)	88,202 (341)	O(2)—B—O(2)	117,145 (655)

\* Distance interfoliaire.

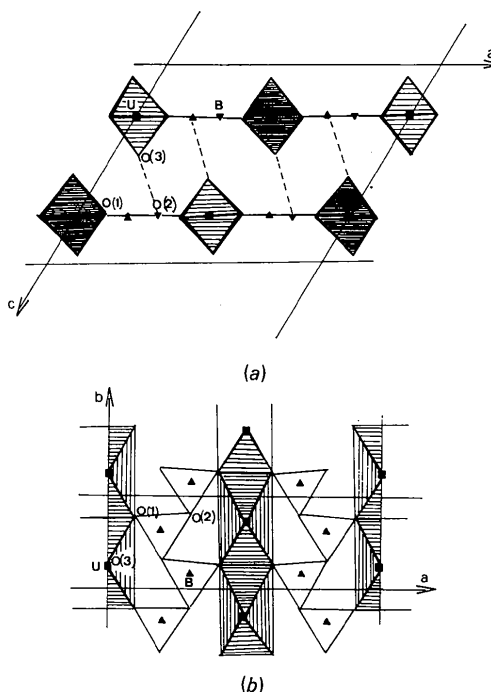


Fig. 1. (a) Projection de la structure de UB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sur le plan  $(h0l)$ . (b) Structure d'un feuillet projeté selon  $[001]$  en  $z = \frac{1}{4}$ .

L'originalité de la structure réside dans le fait que les différents feuillets ne sont reliés que par les forces de van der Waals, ce qui explique les difficultés rencontrées lors du choix d'un monocristal. On se trouve donc en présence d'un véritable cristal moléculaire dont la cohésion est assurée par les interactions O(2)—O(3) indiquées sur la Fig. 1(a). La distance O(2)—O(3) = 2,91 (1) Å, qui constitue la distance la plus courte entre les feuillets, correspond d'ailleurs bien à une distance de van der Waals pour l'atome d'oxygène (Pauling, 1965).

Bien que de tels cristaux soient plus rares dans les composés minéraux que dans les composés organiques, beaucoup de composés bidimensionnels minéraux ont déjà été décrits et étudiés pour l'anisotropie de leurs propriétés physiques et leur possibilité d'intercaler d'autres molécules. Toutefois, il semble que ce borate d'uranium soit peu propice pour cette dernière propriété puisque les études chimiques antérieures (Hoekstra, 1967) ont prouvé qu'il était insoluble dans l'eau à 298 K. et qu'il s'hydrolysait au bout de plusieurs jours en  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et en acide borique. Elles ont aussi montré que c'était un des sels d'uranium les plus stables

thermiquement et qu'il ne se décomposait qu'au-dessus de 1073 K.

En conclusion, il ressort de l'étude structurale de  $\text{UO}_2\text{B}_2\text{O}_6$  que ce composé est un lamellaire vrai. Sa présence n'est pas à exclure d'éventuels produits de recristallisation susceptibles de se former parmi les verres des déchets nucléaires.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- HOEKSTRA, H. R. (1967). *Lanthanides/Actinides Chemistry. Advances in Chemistry*, Tome 71, édité par R. F. GOULD, pp. 320–330. Washington, DC: American Chemical Society.
- HOLCOMBE, C. E. & JOHNSON, D. M. (1980). *J. Cryst. Growth*, **49**, 207–210.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- PAULING, L. (1965). *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 2033–2036

## Structure of Tetratellurium Decachloro- $\mu$ -oxo-diniobate

BY M. J. COLLINS, R. J. GILLESPIE, J. W. KOLIS AND J. F. SAWYER

*The Departments of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario L8S 4M1, Canada and University of Toronto, Toronto, Ontario M5S 1A1, Canada*

(Received 1 December 1986; accepted 2 June 1987)

**Abstract.**  $M_r$  for  $\text{Te}_4[\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}\text{O}] = 1066.7$ , triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.507$  (2),  $b = 8.554$  (1),  $c = 8.894$  (2) Å,  $\alpha = 80.35$  (1),  $\beta = 85.22$  (2),  $\gamma = 73.75$  (2)°,  $V = 468.2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 3.78$  g cm<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 87.3$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 468$ ,  $T = 298$  K,  $R = 0.0378$  for 2321 unique reflections with  $I > 3\sigma(I)$ . The compound is prepared from the melt of Te,  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$  and  $\text{NbOCl}_3$  in appropriate stoichiometry. The structure consists of a square  $\text{Te}_4^{2+}$  cation and an  $\text{Nb}_2\text{OCl}_{10}^-$  anion. The anion contains a linear Nb—O—Nb bond which contains eclipsed Cl atoms, and is involved in considerable ion pairing with the  $\text{Te}_4^{2+}$  cation through asymmetric Cl bridges. These are out of the plane of the  $\text{Te}_4^{2+}$  ring and result in lengthening of the Te bonds.

**Introduction.** The  $\text{Te}_4^{2+}$  ion was first prepared as the  $\text{AlCl}_4^-$  salt from the reaction of tellurium with tellurium

tetrachloride and aluminium trichloride in the molten state (Couch, Lokken & Corbett, 1972).



An alternative more general method is the oxidation of tellurium with oxidizing agents such as  $\text{AsF}_5$  and  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2$  solution (Dean, Gillespie & Ummat, 1974). In the course of study of the reactivity of  $\text{Te}_4^{2+}$ , we attempted to prepare the new compound  $\text{Te}_4(\text{NbCl}_6)_2$  by a modification of the molten-salt method in which  $\text{AlCl}_3$  was replaced by  $\text{NbCl}_5$ . However, the crystals obtained were invariably twinned. When an equimolar mixture of  $\text{NbCl}_5$  and  $\text{NbOCl}_3$  was used, crystals of  $\text{Te}_4[\text{Nb}_2\text{OCl}_{10}]$ , which were suitable for X-ray crystallography, were obtained.

**Experimental.** The title compound was prepared by mixing the reactants in the correct stoichiometry in a