

liaisons uranyles sont plus courtes avec une distance moyenne de 1,80 (1) Å, elles sont pratiquement linéaires [178,8 (5)°]. Les écarts aux plans moyens passant par les cinq atomes d'oxygène et U(1) ou U(2) sont de -0,061 (11) à 0,074 (12) Å. Ca et OW(5) se trouvent respectivement à -3,947 (2) et 3,490 (27) Å du plan moyen passant par U(1), alors qu'ils sont à -4,050 (2) et 4,258 (27) Å de celui qui passe par U(2). La molécule d'eau libre équilibre donc la structure par rapport à la couche de silicate d'uranyle puisqu'elle se trouve approximativement à la même distance que Ca de ces plans.

#### Environnement des ions Ca<sup>2+</sup>

L'environnement des ions Ca se présente comme une dipyramide pentagonale déformée. Le calcul du plan moyen passant par les atomes d'oxygène O(11), O(3), OW(3), O(2) et OW(4) montre que c'est autour de la liaison Ca-O(11) ou Ca-OH que les autres atomes du polyèdre s'organisent.

#### Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène (Fig. 2b) renforcent les liaisons entre les couches de silicate d'uranyle, le calcium et l'eau [OW(5)]. Une des deux liaisons donneurs de OW(5) est bifurquée vers O(12) et O(4). Les angles O-H...O sont compris entre 122 et 179°. Les distances O...O varient de 2,70 (4) à 3,17 Å (Tableau 2); ces valeurs extrêmes relient OW(5) au reste de la structure et pourraient expliquer la très forte agitation thermique de 11,3 Å<sup>2</sup> de cette molécule libre contre 3,0 Å<sup>2</sup> en moyenne pour les quatre autres molécules d'eau qui sont liées à l'atome de calcium (Tableau 1). Les valeurs trouvées sont conformes aux valeurs répertoriées par Schuster, Zundel & Sandorfy

(1976). La somme des valences électrostatiques afférentes à chaque atome d'oxygène a été calculée selon la formule de Brown & Wu (1976) pour les atomes lourds et selon celle de Brown (1976) pour les liaisons hydrogène; elle reste voisine de deux à l'intérieur des limites généralement acceptées, la valeur moyenne étant égale à 2,05.

En conclusion, cette étude a pu définir que c'est le groupement (OH)<sup>-</sup> qui équilibre les charges et de ce fait, elle montre aussi que les composés uranophane alpha et beta ont une formule identique.

L'auteur remercie Dr F. Cesbron de lui avoir proposé cette étude.

#### Références

- BROWN, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24-31.  
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1957-1959.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.  
 SCHUSTER, P., ZUNDEL, G. & SANDORFY, C. (1976). *The Hydrogen Bond*, p. 406. New York: North-Holland.  
 SMITH, D. K., GRUNER, J. W. & LIPSCOMB, W. N. (1957). *Am. Mineral.* **42**, 594-618.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.  
 STOHL, F. V. & SMITH, D. K. (1981). *Am. Mineral.* **66**, 610-625.  
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.  
 VISWANATHAN, K. & HARNEIT, O. (1986). *Am. Mineral.* **71**, 1489-1493.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 424-427

## Structure du Sulfure d'Etain et d'Indium, In<sub>14</sub>Sn<sub>5</sub>S<sub>26</sub>

PAR A. LIKFORMAN, S. JAULMES ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS, UA 200 (Laboratoire de Physique),  
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris-Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire,  
 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 14 octobre 1987, accepté le 26 novembre 1987)

**Abstract.** In<sub>14</sub>Sn<sub>5</sub>S<sub>26</sub>,  $M_r = 3034.6$ , monoclinic,  $B2/m$ ,  $a = 37.917$  (4),  $b = 13.758$  (3),  $c = 3.8433$  (6) Å,  $\gamma = 91.20$  (1)°,  $V = 2004$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 4.98$ ,  $D_x = 5.03$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 12.17$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2704$ ,  $T = 293$  K, final  $R = 0.0456$  for 2434 independent reflections. In<sup>3+</sup> atoms

have deformed octahedral environments with In-S distances 2.49-2.90 Å. Seven octahedra form a ribbon parallel to the (xOz) plane. These ribbons associate to form a stepped layer. Sn<sup>2+</sup> atoms lie inside dicapped trigonal prisms of S atoms with Sn-S distances 2.81-3.37 Å.

0108-2701/88/030424-04\$03.00

© 1988 International Union of Crystallography

**Introduction.** L'étude du système ternaire In–Sn–S nous a précédemment conduits à la mise en évidence d'une solution solide de formule  $\text{In}_{(6-x)}\text{Sn}_{0,5x}\text{S}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) dont nous avons décrit la structure cristalline pour la composition limite  $x = 1$  (Likforman, Guittard & Jaulmes, 1984).

Plusieurs phases ont été observées dans le système quasi-binaire  $\text{In}_2\text{S}_3$ –SnS. Nous avons précédemment décrit la structure du composé  $\text{In}_{18}\text{Sn}_7\text{S}_{34}$  (soit 9  $\text{In}_2\text{S}_3$ , 7 SnS) (Likforman, Guittard & Jaulmes, 1987). Nous exposons ici la structure cristalline du composé  $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$  (soit 7  $\text{In}_2\text{S}_3$ , 5 SnS) dont l'existence était jusqu'ici inconnue.

**Partie expérimentale.** Les monocristaux ont été extraits d'une masse polycristalline d'une échantillon de composition globale  $\text{In}_6\text{Sn}_2\text{S}_{11}$ , préparé à partir d'un mélange de  $\text{In}_2\text{S}_3$  et SnS chauffé en ampoule de silice scellée sous vide. La température est portée en 24 h à 1170 K et maintenue 48 h. Ce chauffage est suivi d'une trempe. Après la détermination de la structure qui conduit à la formule  $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$ , nous avons préparé suivant le même protocole un mélange de composition 7  $\text{In}_2\text{S}_3$  + 5 SnS, qui permet d'obtenir le composé sous forme pure. Soulignons que cette phase n'est obtenue que par trempe; par refroidissement lent on obtient une autre phase dont la structure est actuellement en cours d'étude. La structure décrite ici correspond donc à une forme de haute température.

Le cristal utilisé est un petit parallélépipède noir brillant de dimensions:  $50 \times 80 \times 200 \mu\text{m}$ . Les corrections d'absorption ont été réalisées à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Les valeurs maximale et minimale du facteur de transmission sont respectivement 0,546 et 0,360. La masse volumique  $D_m$  a été mesurée par pycnométrie à 293 K. 25 réflexions indépendantes ont été utilisées pour affiner les paramètres de la maille ( $3 < \theta < 11^\circ$ ). 3366 réflexions indépendantes ont été enregistrées à 293 K à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex–Nicolet P3F  $[(\sin\theta)/\lambda \text{ max.} = 0,705 \text{ \AA}^{-1}]$ .  $0 \leq h \leq 52$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $0 \leq l \leq 5$ . Balayage  $\omega$ – $2\theta$ ,  $2\theta$  varie de  $2\theta_1 - 0,7^\circ$  à  $2\theta_2 + 0,7^\circ$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène. Deux réflexions de contrôle:  $00\bar{2}$  et  $18, \bar{1}, 0$  sont vérifiées toutes les 50 mesures. La valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité est de  $\sigma_i = 0,021$ . Les intensités ont été corrigées des facteurs Lorentz et de polarisation. 2434 réflexions d'intensité  $I > 3\sigma(I)$  ont été conservées pour les affinements. L'écart-type  $\sigma(I)$  sur la mesure de l'intensité  $I$  est déduit de l'écart-type  $\sigma_c$  sur le taux de comptage et de l'écart-type  $\sigma_i$  sur la variation de l'intensité des réflexions de référence par la relation  $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$ .

La recherche de la structure a été faite à l'aide du programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger,

Tableau 1. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) des atomes*

				$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}\pi^2 \sum U_{ij}$	
	$x$	$y$	$z$	Facteur d'occupation du site	$B_{\text{eq}}$
In(1)	0,0	0,0	0,0	1,0	1,00
In(2)	0,0	0,5	0,0	1,0	1,05
In(3)	0,16624 (3)	0,43140 (8)	0,0	1,0	1,21
In(4)	0,10500 (3)	0,96351 (7)	0,0	1,0	1,22
In(5)	0,21890 (3)	0,90911 (8)	0,5	1,0	1,37
In(6)	0,24714 (3)	0,62830 (8)	0,0	1,0	1,29
In(7)	0,08675 (3)	0,49460 (8)	0,5	1,0	1,14
In(8)	0,04124 (3)	0,79103 (7)	0,5	1,0	1,00
Sn(1)	0,16876 (4)	0,14674 (9)	0,5	1,0	2,22
Sn(2)	0,06834 (4)	0,2245 (1)	0,5	1,0	3,41
Sn(3)	0,34904 (9)	0,2815 (3)	0,0	0,5	5,10
S(1)	0,13217 (9)	0,3516 (2)	0,5	1,0	0,90
S(2)	0,12564 (8)	0,5746 (2)	0,0	1,0	0,93
S(3)	0,03225 (9)	0,6027 (2)	0,5	1,0	0,82
S(4)	0,11337 (9)	0,1446 (2)	0,0	1,0	0,95
S(5)	0,05013 (9)	0,9903 (3)	0,5	1,0	1,14
S(6)	0,08751 (9)	0,7882 (2)	0,0	1,0	0,91
S(7)	0,14897 (8)	0,9489 (2)	0,5	1,0	0,97
S(8)	0,21586 (9)	0,0482 (2)	0,0	1,0	1,09
S(9)	0,05438 (9)	0,3946 (2)	0,0	1,0	0,90
S(10)	0,20823 (9)	0,7842 (2)	0,0	1,0	1,05
S(11)	0,00507 (8)	0,1819 (2)	0,0	1,0	0,85
S(12)	0,21377 (9)	0,3074 (2)	0,0	1,0	1,01
S(13)	0,2908 (1)	0,4621 (4)	0,0	1,0	2,74

Tableau 2. *Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et écarts-type, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille*

In(1)–S(11)	2,506 (3) $\times$ 2	In(2)–S(9)	2,546 (3) $\times$ 2
In(1)–S(5)	2,708 (3) $\times$ 4	In(2)–S(3)	2,667 (2) $\times$ 4
In(3)–S(12)	2,508 (4)	In(4)–S(6)	2,488 (3)
In(3)–S(2)	2,526 (4)	In(4)–S(4)	2,505 (3)
In(3)–S(1)	2,551 (2) $\times$ 2	In(4)–S(7)	2,555 (2) $\times$ 2
In(3)–S(13)	2,898 (3) $\times$ 2	In(4)–S(5)	2,862 (3) $\times$ 2
In(5)–S(8)	2,530 (4)	In(6)–S(12)	2,572 (2) $\times$ 2
In(5)–S(10)	2,604 (2) $\times$ 2	In(6)–S(10)	2,629 (4)
In(5)–S(8)	2,716 (3) $\times$ 2	In(6)–S(13)	2,689 (3) $\times$ 2
In(5)–S(7)	2,719 (3)	In(6)–S(13)	2,850 (6)
In(7)–S(3)	2,572 (3)	In(8)–S(6)	2,603 (2) $\times$ 2
In(7)–S(1)	2,642 (4)	In(8)–S(3)	2,606 (3)
In(7)–S(2)	2,648 (2) $\times$ 2	In(8)–S(11)	2,635 (2) $\times$ 2
In(7)–S(9)	2,650 (2) $\times$ 2	In(8)–S(5)	2,756 (4)
Sn(1)–S(7)	2,808 (4)	Sn(2)–S(4)	2,810 (3) $\times$ 2
Sn(1)–S(4)	2,846 (3) $\times$ 2	Sn(2)–S(1)	2,956 (4)
Sn(1)–S(8)	2,971 (3) $\times$ 2	Sn(2)–S(9)	3,083 (3) $\times$ 2
Sn(1)–S(1)	3,168 (4)	Sn(2)–S(11)	3,120 (3) $\times$ 2
Sn(1)–S(12)	3,367 (3) $\times$ 2	Sn(2)–S(5)	3,280 (4)
Sn(3)–S(2)	2,907 (3) $\times$ 2	Sn(3)–S(6)	3,240 (4) $\times$ 2
Sn(3)–S(10)	3,024 (3) $\times$ 2	Sn(3)–S(13)	3,360 (8)
Sn(3)–S(7)	3,173 (5)		

Germain, Declercq & Woolfson, 1980), suivi de plusieurs séries de Fourier. Les affinements (sur  $F$ ) ont été réalisés avec le programme *ORXFLS* de Busing (1971) modifié (ordinateur: Sperry 1100/1). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

L'agitation thermique est anisotrope pour tous les atomes. L'extinction secondaire a été corrigée, elle est sensiblement isotrope de type I défini par Becker & Coppens (1975): cristal mosaïque avec une distribution

angulaire gaussienne d'écart-type  $\sigma = 47''$ .  $S = 5,6$ .  $\Delta/\sigma$  max. =  $2 \times 10^{-4}$ . Pour les 2434 réflexions  $R = 0,0456$  et  $wR = 0,049$  avec  $w = 1/\sigma(F)$ . Les fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier des différences atteignent  $3,2 \text{ e}^{-3}$  au voisinage du site de l'étain Sn(3), partiellement occupé. L'attribution des sites métalliques à l'indium et à l'étain est fondée sur l'observation des facteurs d'agitation thermique et des environnements des atomes. Les facteurs d'agitation thermique isotrope de huit atomes métalliques prennent des valeurs comprises entre 1,00 et  $1,37 \text{ \AA}^2$ . Ces atomes occupent un environnement octaédrique avec des distances M—S dont la moyenne dans chaque octaèdre varie de 2,63 à 2,66 Å. Ce type d'environnement est courant pour l'indium trivalent et les distances moyennes correspondent à celles que l'on observe habituellement en site octaédrique: 2,64 Å dans  $\text{In}_3\text{Sn}_{0,5}\text{S}_7$  (Likforman, Guittard & Jaulmes, 1984), 2,60 Å dans  $\text{In}_{2,77}\text{S}_4$  (Likforman, Guittard, Tomas & Flahaut, 1980), 2,63 Å dans  $\text{In}_2\text{S}_3$  (Steigman, Sutherland & Goodyear, 1965). Les trois autres atomes lourds ont un polyèdre de coordination de plus grand volume et moins rigide, leurs coefficients d'agitation thermique isotrope sont respectivement 2,22, 3,41 et  $5,10 \text{ \AA}^2$ . Ils sont situés chacun dans un prisme dicapé à bases triangulaires. On retrouve cet environnement avec des coefficients d'agitation du même ordre de grandeur pour l'un des atomes d'étain divalent dans d'autres composés tels que  $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$  (Parise & Smith, 1984): distance moyenne M(14)—S de 3,08 Å. On le trouve également dans  $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$  (Jumas, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1980) où la distance moyenne est de 3,07 Å pour Sn(4')—S. Pour Sn(1), Sn(2) et Sn(3) nous observons respectivement comme distance moyenne Sn—S: 3,04, 3,03 et 3,11 Å.

Les derniers cycles d'affinement montrent que le site de Sn(3) n'est que partiellement occupé et l'affinement du facteur d'occupation de ce site conduit à la valeur 0,50. Cette proportion permet précisément d'équilibrer les charges à partir d'indium trivalent et d'étain divalent.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le Tableau 1, les distances interatomiques dans le Tableau 2.\* La projection, parallèlement à la direction  $c$ , d'une demi-maille est représentée sur la Fig. 1. Les atomes d'indium sont entourés chacun par six atomes de soufre situés à une distance moyenne de 2,64 Å, la distance In—S la plus courte étant de 2,49 Å et la plus longue de 2,90 Å. Chaque atome d'indium se trouve

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44556: 15 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.

ainsi à l'intérieur d'un octaèdre déformé. Parmi ces octaèdres, certains s'associent par groupe de sept par mise en commun d'arêtes (Fig. 2). Chacun de ces octaèdres est également lié, par des arêtes, à ses homologues des mailles voisines parallèlement à l'axe binaire. Ils forment ainsi un ruban de sept octaèdres de largeur, presque parallèle au plan  $(xOz)$  et allongé suivant  $Oz$ . Les rubans s'associent entre eux par mise en commun d'une arête appartenant à l'octaèdre terminal de chacun d'eux. L'ensemble de ces rubans forme ainsi un feuillet en gradin, parallèle au plan  $xOz$ .

D'autres groupes d'octaèdres ( $\text{InS}_6$ ), présentant soit des arêtes, soit des sommets communs, s'intercalent entre deux feuillets voisins mais ne partagent avec ces derniers que des sommets.

L'ensemble laisse des cavités prismatiques, disposées en files parallèles à  $c$ , dans lesquelles s'insèrent les atomes d'étain. Ces cavités forment, soit des files uniques [Sn(3)], soit des files doubles [Sn(1) et Sn(2)]. Les atomes d'étain sont donc à l'intérieur de prismes dicapés à bases triangulaires. La distance Sn—S la plus courte est de 2,81 Å et la plus longue de 3,37 Å.

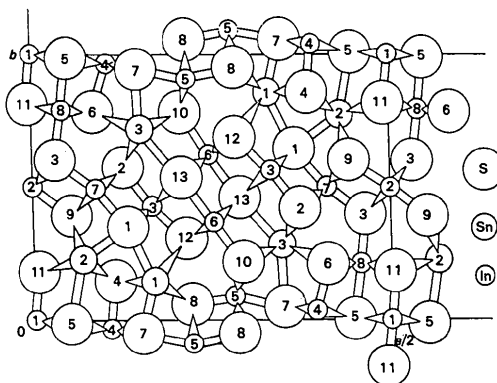


Fig. 1. Projection de la moitié de la maille, parallèlement à la direction  $c$ . Les atomes ont une cote  $z = 0$  ou  $z = \frac{1}{2}$ .

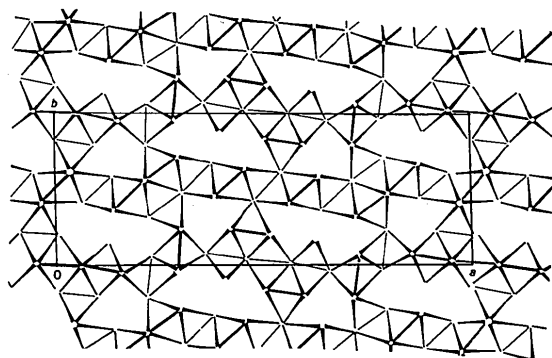


Fig. 2. Enchaînement des octaèdres dans  $\text{In}_{11}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$ . Les plans équatoriaux perpendiculaires au plan  $(xOy)$  sont représentés par des traits: épais si les atomes qui les définissent sont en  $z = 0$  et  $\pm 1$ ; fins si les atomes sont en  $z = \frac{1}{2}$ .

Le site prismatique de la file unique n'est que partiellement occupé, ce qui se traduit par un allongement des distances interatomiques moyennes Sn(3)—S: 3,11 Å au lieu de Sn(1)—S: 3,04 Å et Sn(2)—S: 3,03 Å. Les deux atomes Sn(1) et Sn(2) sont par contre très semblables, leurs sites prismatiques mettent en commun trois atomes de soufre, deux sur une arête du prisme et le troisième dans le plan équatorial.

La structure du composé  $\text{In}_4\text{Sn}_5\text{S}_{26}$  se révèle identique à celle du composé  $\text{Pb}_3\text{In}_{6,67}\text{S}_{13}$  (soit  $\text{In}_{13,33}\text{Pb}_6\text{S}_{26}$ ) décrite par Ginderow (1978): les positions atomiques sont sensiblement identiques et l'unique différence porte sur les taux d'occupation de deux des sites atomiques. On observe en effet, pour deux sites correspondants, Sn(3) et Pb(1) d'une part, In(6) et site I d'autre part, les taux d'occupation suivants:

$\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$	$\text{In}_{13,33}\text{Pb}_6\text{S}_{26}$ (Ginderow, 1978)
Sn(3): $\frac{1}{2}$ Sn + $\frac{1}{2}$ □	Pb(1): $\frac{2}{3}$ Pb + $\frac{1}{3}$ □
In(6): In pur	Site I: $\frac{2}{3}$ In + $\frac{1}{3}$ Pb.

Ainsi s'expliquent les différences de composition, bien que les structures soient isotopes. Il apparaît donc que ces structures sont dominées par la stabilité de l'édifice formé par les octaèdres d'indium, dans les interstices prismatiques desquels les atomes d'étain ou de plomb viennent s'insérer. Les occupations différentes de ces sites sont difficilement explicables, et demandent pour

être interprétées une étude plus approfondie de ce type structural et des types semblables où interviennent des réseaux complexes formés par les octaèdres ( $\text{InS}_6$ ).

#### Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 GINDEROW, D. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1804–1811.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2940–2945.  
 LIKFORMAN, A., GUITTARD, M. & JAULMES, S. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 917–919.  
 LIKFORMAN, A., GUITTARD, M. & JAULMES, S. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 177–179.  
 LIKFORMAN, A., GUITTARD, M., TOMAS, A. & FLAHAUT, J. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 353–359.  
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 PARISE, J. B. & SMITH, P. P. K. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1772–1776.  
 STEIGMAN, G. A., SUTHERLAND, H. H. & GOODYEAR, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 967–971.

*Acta Cryst.* (1988). **C44**, 427–429

## Structure of Silver Telluryl Nitrate, $\text{AgTeO}_2\text{NO}_3$

BY CARIN OLSSON, LARS-GUNNAR JOHANSSON AND STEFAN KAZIKOWSKI

*Department of Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology and the University of Göteborg, S-412 96 Göteborg, Sweden*

(Received 18 September 1987; accepted 16 November 1987)

**Abstract.**  $M_r = 329.5$ , orthorhombic,  $Pbcn$ ,  $a = 5.667$  (2),  $b = 14.202$  (8),  $c = 5.232$  (2) Å,  $V = 421.1$  (3) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 5.19$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 114.2$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 584$ ,  $T = 290$  K, final  $R = 0.034$  for 480 independent reflexions. The structure contains infinite  $\text{TeO}_2$  chains, parallel to the  $c$  axis, connected by  $\text{Ag}^+$  ions forming  $\text{AgTeO}_2^+$  sheets. Successive sheets are separated by layers containing discrete  $\text{NO}_3^-$  ions.

**Introduction.** The increased metallic character of tellurium compared with sulfur and selenium is reflected by its ability to form tetravalent cationic species in aqueous solution. Thus  $\text{TeO}_2$  dissolves in concentrated nitric acid to form a  $\text{Te}^{\text{IV}}$  solution from which the compound  $\text{Te}_2\text{O}_4\text{HNO}_3$  may be precipitated.

As part of our work on the aqueous chemistry of  $\text{Te}^{\text{IV}}$ , we discovered a related compound of composition  $\text{AgTeO}_2\text{NO}_3$  which forms when  $\text{Ag}_2\text{Te}$  is treated with concentrated  $\text{HNO}_3(\text{aq.})$ .

**Experimental.**  $\text{AgTeO}_2\text{NO}_3$  was synthesized in the following way: 0.376 g  $\text{Ag}_2\text{Te}$  was dissolved in 12 ml boiling 65%  $\text{HNO}_3(\text{aq.})$  The colourless solution was slowly cooled to room temperature, precipitating colourless needle-shaped crystals. The crystal mass was then washed with a small amount of cold concentrated  $\text{HNO}_3(\text{aq.})$ . The compound is stable in dry air at room temperature. Ag and Te were analysed by atomic absorption spectroscopy confirming the stoichiometry of the compound. An IR study, using the KBr disc method, showed absorptions typical of the nitrate ion.