

Acta Cryst. (1993). **C49**, 1–4

Structure de $\text{Ln}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

PAR J.-D. FOULON

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312 du CNRS), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier CEDEX 1, France

N. TIJANI

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Faculté des Sciences, Fès, Maroc

J. DURAND

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312 du CNRS), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier CEDEX 1, France

M. RAFIQ

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Faculté des Sciences, Fès, Maroc

ET L. COT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312 du CNRS), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier CEDEX 1, France

(Reçu le 7 décembre 1991, accepté le 9 avril 1992)

Abstract. Diprasedymium triphosphite monohydrate, $\text{Pr}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 539.8$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 9.620$ (2), $b = 8.005$ (1), $c = 13.119$ (2) Å, $\beta = 108.98$ (1)°, $V = 955.4$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_m = 3.72$ (1), $D_x = 3.754$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 10.68$ mm⁻¹, $F(000) = 992$, $T = 293$ K, $R = 0.025$ for 1947 independent reflections. Dineodymium triphosphite monohydrate, $\text{Nd}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 546.4$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 9.581$ (2), $b = 7.980$ (2), $c = 13.056$ (3) Å, $\beta = 108.95$ (1)°, $V = 944.2$ (4) Å³, $Z = 4$, $D_m = 3.81$ (1), $D_x = 3.845$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 11.51$ mm⁻¹, $F(000) = 1000$, $T = 293$ K, $R = 0.0305$ for 1992 independent reflections. The structure contains three independent phosphite anions. Both Ln^{3+} are eight-coordinated: one by eight O atoms of six different phosphite anions, but the other by only seven O atoms of six different phosphite anions and one water O atom.

Introduction. De récentes études nous ont permis de mettre en évidence plusieurs types de sels acides de phosphites de terres rares. Ces composés sont différents par leur degré d'hydratation ou le nombre d'atomes d'hydrogène acide. Les phases déjà isolées sont du type: $\text{MH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{La}$ ou Ce , $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Larbot, Battou, Durand & Cot, 1982), $\text{MH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ou Lu

(Durand, Loukili, Tijani, Rafiq & Cot, 1988) et $\text{LaH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Loukili, Durand, Larbot, Cot & Rafiq, 1991). Seules les trois dernières phases ont fait l'objet de détermination structurale (Loukili, Durand, Cot & Rafiq, 1988; Tijani, Durand & Cot, 1988; Loukili *et al.*, 1991).

En ce qui concerne les sels neutres de phosphites de terres rares, seul $\text{Ce}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a déjà été isolé, mais n'a pas fait l'objet de détermination structurale. Quelques sels neutres de phosphites alcalins: $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{H}$ (Colton & Henn, 1971), $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{H} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Rafiq, Durand & Cot, 1982), alcalino-terreux $\text{MgPO}_3\text{H} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Corbridge, 1956) et de métaux de transition $\text{CuPO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Handlovič, 1969) et $\text{Fe}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$ (Sghyar, Durand, Cot & Rafiq, 1991) ont fait l'objet de déterminations structurales.

La structure de $M_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $M = \text{Pr}$ ou Nd est le premier exemple d'arrangement de sels neutres de terres rares.

Partie expérimentale. L'oxyde de lanthanide $M_2\text{O}_3$ avec $M = \text{Pr}$ (Nd)* est dissous dans un excès d'acide phosphoreux. La solution obtenue est diluée puis placée dans un autoclave. Celle-ci est portée à 423 K pendant 72 h. On obtient des cristaux en

* Dans cette partie, lorsque le résultat n'est pas commun aux deux composés, le résultat entre parenthèses correspond à $\text{Nd}(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

forme d'aiguilles. Densité mesurée par pycnométrie dans le benzène à 293 K. Dimensions du cristal 0,13 × 0,12 × 0,06 mm (0,15 × 0,11 × 0,06 mm). Diffractomètre Siemens de type P3. Paramètres de maille calculés à partir de 20 réflexions ($5 \leq \theta \leq 10^\circ$). Mesures d'intensité effectuées avec balayage $\omega-2\theta$; $3 \leq 2\theta \leq 55^\circ$, largeur de balayage $1,2^\circ$; $-10 \leq h \leq 10$, $-1 \leq k \leq 9$, $-1 \leq l \leq 14$. Trois réflexions contrôles mesurées toutes les 50 réflexions; pas de variation d'intensité supérieure à 3%. 2730 (2731) réflexions mesurées, 2030 (2017) réflexions uniques [$R_{\text{int}} = 5,7\%$ (8,9%)] et 147 (1992) observées [$F \geq 5\sigma(F)$]. Corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption [(Walker & Stuart, 1983) valeurs de la correction d'absorption appliquée comprises entre 1,269 et 1,438 (1,191 et 1,582)]. Structure résolue par la méthode de Patterson tridimensionnelle; affinement des paramètres atomiques (sauf pour les atomes d'hydrogène) par la méthode des moindres carrés basée sur F ; atomes d'hydrogène observés par synthèse différence de Fourier puis placés selon la direction trouvée en position fixe tel que P—H = 1,35 Å pour les groupements PO₃H²⁻ et O—H = 1,08 Å pour la molécule d'eau; cycles finals d'affinement anisotrope pour tous les atomes sauf ceux d'hydrogène, schéma de pondération $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,000020F^2$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,000025F^2$]; résidu final de la synthèse de Fourier = $\pm 1,50 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; R final 0,032 (0,030), wR final 0,040 (0,037), $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,003$ (0,002). Facteurs de diffusion atomique à partir des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Calculateur utilisé VAX 3100, programme utilisé SHELX76 (Sheldrick, 1976).

Tableau 1. Paramètres de position atomique ($\times 10^5$ pour Pr et Nd, $\times 10^4$ pour P, O et H) et coefficients équivalents d'agitation thermique ($\text{Å}^2 \times 10^3$) et isotrope pour les atomes d'hydrogène ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

$$U_{\text{eq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Pr₂(PO₃H)₃.H₂O				
Pr(1)	44886 (4)	57770 (5)	26809 (3)	8 (0,2)
Pr(2)	87142 (4)	71232 (5)	46211 (3)	7 (0,2)
P(1)	1690 (2)	6966 (2)	4015 (2)	10 (1)
P(2)	6091 (2)	7514 (2)	5543 (2)	9 (1)
P(3)	7138 (2)	6153 (2)	1719 (2)	8 (1)
O(11)	500 (7)	8295 (7)	3575 (5)	15 (3)
O(12)	982 (7)	5639 (7)	4542 (5)	16 (3)
O(13)	2350 (6)	6209 (7)	3225 (5)	14 (3)
O(21)	6092 (6)	6564 (8)	4525 (4)	15 (3)
O(22)	7680 (7)	8120 (8)	6061 (5)	17 (3)
O(23)	5462 (7)	6575 (7)	6286 (5)	16 (3)
O(31)	5549 (6)	6718 (7)	1147 (5)	15 (3)
O(32)	7270 (6)	5885 (7)	2905 (5)	14 (3)
O(33)	7554 (6)	4627 (7)	1201 (5)	15 (3)
W	4547 (8)	8860 (8)	2951 (5)	27 (4)
H(1)	2834	7534	4847	30
H(2)	5097	8734	5115	30
H(3)	8220	7306	1904	30
H(W1)	3880	9952	2943	50
H(W2)	5603	9354	2984	50
Nd₂(PO₃H)₃.H₂O				
Nd(1)	44984 (4)	57867 (5)	26786 (3)	7 (0,2)
Nd(2)	87154 (4)	71154 (4)	46231 (3)	7 (0,2)
P(1)	1688 (2)	6962 (2)	4010 (1)	10 (1)
P(2)	6096 (2)	7506 (2)	5546 (1)	8 (1)
P(3)	7143 (2)	6152 (2)	1715 (1)	8 (1)
O(11)	499 (6)	8314 (6)	3565 (4)	14 (3)
O(12)	981 (6)	5618 (7)	4536 (4)	16 (3)
O(13)	2344 (6)	6209 (7)	3211 (4)	13 (3)
O(21)	6108 (6)	6550 (7)	4531 (4)	12 (3)
O(22)	7696 (6)	8107 (7)	6065 (4)	14 (3)
O(23)	5476 (6)	6571 (7)	6297 (4)	14 (3)
O(31)	5554 (6)	6724 (7)	1143 (4)	15 (3)
O(32)	7276 (6)	5861 (7)	2911 (4)	13 (3)
O(33)	7539 (6)	4613 (7)	1195 (4)	15 (3)
W	4539 (6)	8834 (7)	2952 (5)	22 (3)
H(1)	2772	7513	4896	30
H(2)	5309	8890	5112	30
H(3)	8176	7354	1829	30
H(W1)	3873	9923	2947	50
H(W2)	5604	9323	2982	50

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les valeurs des paramètres atomiques de position en fin d'affinement.* La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan $x0z$. Cette structure peut être décrite à partir de trois tétraèdres PO₃H²⁻ indépendants centrés en P(1), P(2) et P(3). Ces groupements PO₃H²⁻ sont les seules entités anioniques observées dans le cas de sels neutres de phosphites. Dans les sels acides, par contre, on a, soit la formation d'anions isolés comme dans Ca(HPO₃H)₂.H₂O (Larbot, Durand & Cot, 1984), soit la formation d'anions complexes tels que HP₂O₆H₂²⁻ dans NdH(PO₃H)₂.2H₂O (Loukili *et al.*, 1988) ou H₃P₃O₉H₃³⁻ dans La(HPO₃H)₃.H₂O (Tijani *et al.*, 1988).

* 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 55382: 39pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: DU0341]

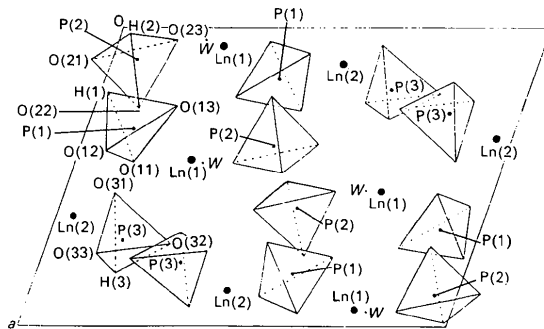


Fig. 1. Représentation de la structure de Ln₂(PO₃H)₃.H₂O sur le plan $x0z$.

Les distances et angles de liaison (Tableau 2) dans les groupements PO₃H²⁻, de symétrie proche de C_{3v}, sont identiques à ceux rencontrés dans le cas des autres phosphites connus. Pour chacun de ces groupements, on distinguera deux types d'atomes d'oxygène: les deux atomes d'oxygène reliés à deux ions métalliques et l'oxygène relié uniquement à un

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

Les atomes primés sont reliés à ceux du Tableau 1 par 0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z.

	Pr ₂ (PO ₃ H) ₃ ·H ₂ O	Nd ₂ (PO ₃ H) ₃ ·H ₂ O
Groupelement PO ₃ H		
P(1)—O(11)	1,531 (6)	1,539 (5)
P(1)—O(12)	1,543 (6)	1,543 (5)
P(1)—O(13)	1,506 (6)	1,506 (6)
P(1)—H(1)	1,35	1,35
P(2)—O(21)	1,538 (6)	1,533 (5)
P(2)—O(22)	1,535 (6)	1,538 (5)
P(2)—O(23)	1,505 (6)	1,499 (5)
P(2)—H(2)	1,35	1,35
P(3)—O(31)	1,535 (6)	1,532 (5)
P(3)—O(32)	1,535 (6)	1,543 (5)
P(3)—O(33)	1,514 (6)	1,510 (5)
P(3)—H(3)	1,35	1,35
O(11)—P(1)—O(12)		
	105,2 (3)	106,3 (3)
O(11)—P(1)—O(13)	116,8 (3)	116,3 (3)
O(12)—P(1)—O(13)	112,2 (3)	111,9 (3)
O(11)—P(1)—H(1)	112,5	111,3
O(12)—P(1)—H(1)	103,4	99,9
O(13)—P(1)—H(1)	106,0	110,1
O(21)—P(2)—O(22)	105,0 (3)	104,5 (3)
O(21)—P(2)—O(23)	115,4 (3)	115,7 (3)
O(22)—P(2)—O(23)	115,0 (3)	114,6 (3)
O(21)—P(2)—H(2)	101,3	101,7
O(22)—P(2)—H(2)	115,0	105,6
O(23)—P(2)—H(2)	114,5	113,3
O(31)—P(3)—O(32)	106,1 (3)	106,2 (3)
O(31)—P(3)—O(33)	112,6 (3)	112,3 (3)
O(32)—P(3)—O(33)	113,3 (3)	112,5 (3)
O(31)—P(3)—H(3)	118,2	114,8
O(32)—P(3)—H(3)	96,2	100,3
O(33)—P(3)—H(3)	109,3	110,2
Groupelement LnO ₈		
Ln(1)—O(11)	2,583 (6)	2,556 (5)
Ln(1)—O(13)	2,413 (7)	2,406 (5)
Ln(1)—O(21)	2,490 (6)	2,485 (5)
Ln(1)—O(22)	2,433 (6)	2,416 (5)
Ln(1)—O(23)	2,311 (6)	2,304 (5)
Ln(1)—O(31)	2,645 (6)	2,630 (5)
Ln(1)—O(32)	2,597 (6)	2,579 (5)
Ln(1)—W	2,492 (6)	2,456 (6)
Ln(2)—O(11)	2,693 (6)	2,697 (6)
Ln(2)—O(12)	2,516 (6)	2,512 (6)
Ln(2)—O(12)	2,443 (6)	2,417 (6)
Ln(2)—O(21)	2,524 (6)	2,502 (5)
Ln(2)—O(22)	2,534 (6)	2,514 (5)
Ln(2)—O(31)	2,385 (6)	2,373 (5)
Ln(2)—O(32)	2,439 (6)	2,429 (5)
Ln(2)—O(33)	2,411 (6)	2,393 (5)
Molécule d'eau		
W—O(13')	2,72 (1)	2,72 (1)
W—O(33')	2,72 (1)	2,73 (1)
W—H(W1)	1,08	1,08
W—H(W2)	1,08	1,08
H(W1)—O(13')	1,89	1,89
H(W2)—O(33')	1,76	1,77
Ln(1)—W—H(W1)	144,4	144,8
Ln(1)—W—H(W2)	110,2	109,4
H(W1)—W—H(W2)	104,6	105,0
W—H(W1)—O(13')	130,5	131,0
W—H(W2)—O(33')	145,1	145,0

seul Ln³⁺. La distance P—O pour ce dernier atome est, par conséquent, sensiblement plus faible que pour les deux autres.

L'environnement des deux ions métalliques asymétriques est constitué par huit atomes d'oxygène. Cet environnement est différent de par la nature des atomes d'oxygène impliqués et de par sa géométrie. Ln(1), qui se situe au centre d'un dodécaèdre déformé, est entouré par sept atomes d'oxygène de six groupements phosphites différents et par l'oxy-

gène de la molécule d'eau. Seuls des atomes d'oxygène provenant de six groupements phosphites différents entourent Ln(2) qui se situe au centre d'un antiprisme à base carrée déformé. Ces deux polyèdres mettent en commun des atomes d'oxygène, contribuant ainsi à l'enchaînement structural tridimensionnel au sein duquel alternent un dodécaèdre [Ln(1)O₈] et un antiprisme à base carrée [Ln(2)O₈] entourés de six tétraèdres PO₃H²⁻. Les chaînes ainsi constituées se propagent selon la direction [100]. Deux antiprismes [Ln(2)O₈] de deux chaînes voisines assurent la rigidité de l'édifice par mise en commun d'une arête O—O (Fig. 2). Les distances Pr—O (Nd—O) sont comprises entre 2,311 et 2,645 Å (2,304 et 2,697 Å) (Tableau 2). Toutes les autres distances Ln—O sont supérieures à 3 Å. Des valeurs similaires ont déjà été observées dans NdH(PO₃H)₂·2H₂O (Loukili *et al.*, 1988) (2,33–2,60 Å) alors que des valeurs comparables mais comprises dans un intervalle plus réduit ont été rapportées pour les phosphites acides de lanthane (Tijani *et al.*, 1988; Loukili *et al.*, 1991).

La molécule d'eau assure, avec les cations Ln³⁺, la cohésion de l'édifice structural. Le positionnement des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau a permis de déterminer la direction des liaisons hydrogènes (Tableau 2). Celles-ci se font uniquement avec O(13) et O(33) et sont faibles comme le montrent les distances W...O (de l'ordre de 2,70 Å) observées. Bien que O(21) soit à une distance de 2,80 Å de l'oxygène de la molécule d'eau, aucune liaison hydrogène ne s'effectue avec ce dernier atome. On remarque que ces liaisons hydrogènes se font uniquement avec des atomes d'oxygène reliés à un seul ion métallique. Par conséquent, trois types d'atomes d'oxygène appartenant au groupement HPO₃²⁻ pourront être distingués: les atomes d'oxygène liés à deux Ln³⁺, les atomes d'oxygène [O(13) et O(33)] liés à un seul Ln³⁺ et engagés dans une liaison hydrogène et l'atome d'oxygène O(23) lié uniquement à un seul Ln³⁺. Toutefois, aucune différence entre les liaisons P(1)—O(13), P(2)—O(23) et P(3)—O(33) n'est observée, ce qui confirme le caractère faible des liaisons hydrogènes.

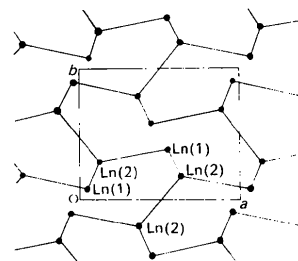


Fig. 2. Représentation schématique des chaînes de cations métalliques constituant l'armature de la structure tridimensionnelle (vue en projection selon l'axe z sur le plan xy).

Cette description est relative aux premiers sels neutres de phosphites de terres rares. D'autres phases dans cette famille de sels neutres ont pu être isolées et font l'objet d'études cristallographique et structurale.

Références

- COLTON, R. H. & HENN, D. E. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1207–1209.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 991–994.
- DURAND, J., LOUKILI, M., TIJANI, N., RAFIQ, M. & COT, L. (1988). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 297–307.
- HANDLOVIČ, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 227–231.
- LARBOT, A., BATTOU, N., DURAND, J. & COT, L. (1982). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. II*, **294**, 1073–1076.
- LARBOT, A., DURAND, J. & COT, L. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 154–158.
- LOUKILI, M., DURAND, J., COT, L. & RAFIQ, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 6–8.
- LOUKILI, M., DURAND, J., LARBOT, A., COT, L. & RAFIQ, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 477–479.
- RAFIQ, M., DURAND, J. & COT, L. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484**, 187–194.
- SGHYAR, M., DURAND, J., COT, L. & RAFIQ, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2515–2517.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- TIJANI, N., DURAND, J. & COT, L. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 2048–2050.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 4–7

Structure of a New Ternary Chalcogenide: FeTa(μ_4 -Te)(μ_3 -Te)₂

BY SHI-XIONG LIU,* GUAN-LIANG CAI AND JIN-LING HUANG

Institute of Structural Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, People's Republic of China

(Received 3 June 1991; accepted 25 March 1992)

Abstract. Iron tantalum tritelluride, FeTaTe₃, $M_r = 619.59$, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 7.407(4)$, $b = 3.625(3)$, $c = 9.966(3)$ Å, $\beta = 109.16(3)^\circ$, $V = 252.8(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 8.138$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 410.98$ cm⁻¹, $F(000) = 510$, $T = 295$ K, final $R = 0.051$ for 1145 observed reflections. The new layered ternary chalcogenide FeTaTe₃ has been prepared by high-temperature reaction of the elements. FeTaTe₃ displays a new layered structure type. Every layer contains octahedral Ta atoms and tetrahedral Fe atoms each coordinated by Te atoms. These polyhedra, which are distinctly irregular, join *via* shared edges to form chains along the b axis. The Fe—Te bond in the title compound is the first to be characterized in the layered compounds.

Introduction. The study of materials in the ternary systems Ni/Co—Ta/Nb—S/Se with layered structures has been motivated by a general utilitarian interest, an assortment of unusual structure features, and an interesting anisotropic behaviour (Hulliger, 1976; Canadell & Whangbo, 1987; Sunshine & Ibers, 1985, 1986). Compared with many ternary sulfides and selenides, studies of only a few ternary tellurides have been reported (Liimatta & Ibers, 1988, 1989; Huang, Liu & Huang, 1991). Recently, we synthesized some new tellurides and have determined their

structure and properties. Here we present the crystal structure of FeTa(μ_4 -Te)(μ_3 -Te)₂, in which the coordination geometry of the Ta atom is different from that found in [Ni₂Ta₂Te₄] (Huang, Liu & Huang, 1991).

Experimental. FeTa(μ_4 -Te)(μ_3 -Te)₂ was obtained by direct combination of the elements. Fe powders (99.8%, Shanghai Chemicals Supply Service Station) were reduced in H₂ atmosphere for 20 min at 1123 K and then immediately sealed in a silica tube. Ta powders (99.98%, Zhuzhou Hard Alloy Plant) and Te powders (99.999%, Shanghai Chemicals Supply Service Station) were mixed with reduced Fe powders. The mixture was loaded in a silica tube, and a suitable amount of I₂ (99.99%, Beijing Chemicals Factory) was added as a transport agent for crystal growth. The tube was evacuated to ~ 0.0133 Pa and sealed. Then the tube was heated at 1213 K for 10 d. Some small shiny grey-black needle-like crystals formed. The composition of the crystal was proved by standardless electron spectrum analysis on a JEOL scanning electron microscope after data collection by X-ray single-crystal diffraction. The analytical results shown in Table 1 agree with those from crystal-structure refinement within the experimental e.s.d. range.

A grey-black crystal with dimensions $0.08 \times 0.09 \times 0.31$ mm was selected and mounted on an

* To whom correspondence should be addressed.