

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978). A **34**, 143–157.

Acta Cryst. (1979). B **35**, 1675–1677

Structure d'un Paratungstate d'Ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

PAR M. T. AVERBUCH-POUCHOT, I. TORDJMAN, A. DURIF ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 8 novembre 1978, accepté le 12 mars 1979)

Abstract. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.94$ (2), $b = 13.21$ (1), $c = 16.63$ (1) Å, $\alpha = 102.46$ (5), $\beta = 97.31$ (5), $\gamma = 88.61$ (5)°, $Z = 2$, $D_x = 4.14$ Mg m⁻³. The crystal structure has been solved using 5437 independent reflexions, and refined to $R = 0.040$ with 4025 reflexions. Two independent $\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ anions are located around symmetry centers at $(0, 0, \frac{1}{2})$ and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Introduction. Des essais de préparation de paratungstates d'ammonium par action, à l'ébullition, d'ammoniaque sur un mélange d'eau et d'anhydride tungstique nous conduisent le plus souvent après refroidissement et évaporation à température ambiante de la solution obtenue au paratungstate $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ orthorhombique décrit par Allmann (1971). Dans le cas où cette réaction est conduite en présence d'un sel de baryum, on constate en plus de la formation de ce dernier sel (toujours majoritaire), la formation de cristaux tricliniques, dont la formule chimique après l'examen structural se révèle être $(\text{NH}_4)_6\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Le cristal utilisé était un polyèdre à faces multiples, quasi assimilable à une sphère d'un diamètre de 0,1 mm. 5437 réflexions indépendantes ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent $K\alpha_1\alpha_2$ (0,5608 Å). Chaque réflexion était mesurée par un balayage ω dans un domaine de 1,20° à la vitesse de 0,02° s⁻¹. Le domaine exploré s'étendait de 3 à 20° (θ). Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité du domaine de balayage de chaque réflexion. Les intensités des deux réflexions de référence choisies (090 et 090) n'ont pas varié durant les mesures de manière significative. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée au cours de la réduction des données expérimentales.

L'utilisation du programme *MULTAN* (Main, Woolfson & Germain, 1971) permet de localiser immédiatement les douze sites de tungstène. Après

quelques cycles d'affinement de ces atomes lourds, des synthèses de Fourier-différence révèlent la totalité de l'arrangement atomique.

Après quelques cycles d'affinement sur l'ensemble des positions atomiques, on aboutit à un indice résiduel final de 0,04 pour les 4025 réflexions conservées en fin d'affinement et qui obéissent aux critères suivants: (a) $||F_o| - |F_c||/\sigma < 3$; (b) $F_o > 10$ dans notre échelle de mesure qui s'étage de 0 à 997.

Le traitement anisotrope des facteurs thermiques n'a été effectué que pour les douze sites de tungstène.

Le Tableau 1 donne les paramètres de position obtenus et les valeurs des B_{eq} ou des B_{iso} .*

Discussion. Tous les atomes de tungstène se trouvent en coordination octaédrique. Ces octaèdres WO_6

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34335: 57 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.

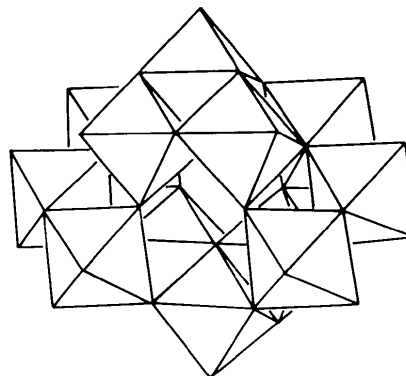


Fig. 1. Représentation perspective de l'anion $\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ d'après le schéma donné par Allmann (1971).

Tableau 1. Paramètres de position atomique ($\times 10^3$)

Les valeurs des paramètres thermiques (\AA^2) sont les B_{eq} pour les sites de tungstène et les B_{iso} pour les autres sites.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
W(1)	742,4 (1)	953,3 (1)	620,36 (9)	1,17	O(24)	900 (1)	54 (1)	481 (1)	1,61
W(2)	729,2 (1)	544,7 (1)	-0,39 (8)	1,01	O(25)	825 (1)	221 (1)	429 (1)	1,97
W(3)	793,9 (1)	265,7 (1)	961,47 (9)	1,28	O(26)	849 (1)	33 (1)	331 (1)	1,79
W(4)	240,9 (1)	831,9 (1)	490,09 (9)	1,08	O(27)	812 (1)	455 (1)	228 (1)	2,01
W(5)	637,7 (1)	330,7 (1)	804,37 (8)	1,15	O(28)	973 (1)	207 (1)	311 (1)	2,11
W(6)	778,4 (1)	715,4 (1)	509,07 (9)	1,27	O(29)	810 (1)	144 (1)	988 (1)	2,16
W(7)	580,1 (1)	609,4 (1)	835,15 (9)	1,22	O(30)	683 (1)	498 (1)	86 (1)	1,67
W(8)	520,8 (1)	721,5 (1)	25,69 (9)	1,06	O(31)	457 (1)	440 (1)	49 (1)	1,66
W(9)	726,4 (1)	370,7 (1)	149,62 (9)	1,28	O(32)	44 (1)	232 (1)	485,0 (9)	1,20
W(10)	979,7 (1)	696,4 (1)	388,80 (9)	1,19	O(33)	384 (2)	352 (2)	254 (1)	3,30
W(11)	36,3 (1)	863,7 (1)	610,82 (8)	0,99	O(34)	405 (1)	66 (1)	397,9 (9)	0,89
W(12)	795,6 (1)	935,0 (1)	392,22 (8)	0,91	O(35)	223 (1)	194 (1)	385,5 (9)	0,95
O(1)	242 (1)	111 (1)	514,6 (9)	1,13	O(36)	437 (1)	265 (1)	93 (1)	1,99
O(2)	366 (1)	302 (1)	523 (1)	2,16	O(37)	78 (1)	40 (1)	379,0 (9)	0,87
O(3)	176 (1)	319 (1)	601 (1)	2,58	O(38)	238 (1)	10 (1)	272 (1)	2,04
O(4)	85 (1)	149 (1)	622 (1)	1,80	O(39)	277 (1)	407 (1)	112 (1)	1,97
O(5)	316 (1)	313 (1)	959 (1)	1,32	O(40)	181 (2)	400 (1)	459 (1)	3,29
O(6)	127 (1)	436 (1)	976 (1)	2,00	O(41)	507 (1)	330 (1)	886 (1)	1,59
O(7)	471 (1)	144 (1)	937 (1)	2,98	O(42)	34 (1)	338 (2)	714 (2)	5,73
O(8)	310 (1)	123 (1)	685 (1)	2,44	NH ₄ (1)	489 (2)	122 (2)	575 (1)	2,02
O(9)	917 (1)	276 (1)	922 (1)	2,85	NH ₄ (2)	922 (2)	164 (2)	751 (2)	2,55
O(10)	743 (1)	85 (1)	593 (1)	1,45	NH ₄ (3)	975 (2)	169 (2)	139 (2)	3,04
O(11)	547 (1)	249 (1)	727 (1)	2,35	NH ₄ (4)	524 (2)	47 (2)	774 (1)	2,39
O(12)	574 (1)	458 (1)	793 (1)	2,05	NH ₄ (5)	316 (2)	343 (2)	755 (2)	4,25
O(13)	653 (1)	259 (1)	527 (1)	2,51	NH ₄ (6)	630 (2)	53 (2)	61 (2)	2,79
O(14)	722 (1)	410 (1)	928,4 (9)	2,41	O(W1)	962 (2)	487 (2)	851 (2)	7,06
O(15)	759 (1)	337 (1)	758 (1)	2,20	O(W2)	642 (2)	134 (2)	262 (2)	4,57
O(16)	971 (1)	419 (1)	581 (1)	2,16	O(W3)	382 (2)	78 (2)	102 (2)	4,58
O(17)	878 (1)	236 (1)	589 (1)	2,30	O(W4)	139 (2)	329 (2)	254 (2)	5,07
O(18)	692 (1)	223 (1)	859 (1)	2,62	O(W5)	498 (2)	248 (2)	364 (2)	6,38
O(19)	836 (1)	350 (1)	72,1 (9)	1,14	O(W6)	886 (2)	424 (2)	401 (2)	5,46
O(20)	583 (1)	400 (1)	188 (1)	1,99	O(W7)	162 (3)	4 (2)	843 (2)	7,48
O(21)	686 (1)	59 (1)	431,4 (9)	0,97	O(W8)	130 (3)	199 (3)	924 (2)	9,63
O(22)	630 (1)	291 (1)	27,2 (9)	0,90	O(W9)	745 (2)	460 (2)	637 (2)	6,68
O(23)	745 (1)	248 (1)	179 (1)	2,87	O(W10)	166 (3)	43 (3)	121 (2)	9,85

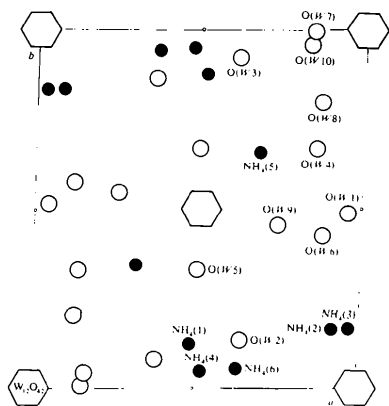


Fig. 2. Projection *ab* de l'ensemble de la structure; les polyanions étant schématisés par des hexagones.

s'assemblent par groupe de douze, pour former des anions condensés de formule $\text{W}_{12}\text{O}_{42}$. Ces anions, centrosymétriques, sont en tous points semblables à ceux décrits par Allmann (1971) et d'Amour & Allmann

(1973) pour $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ici deux anions indépendants de ce type sont situés autour des centres de symétrie en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et $(0, 0, \frac{1}{2})$. Le premier formé par les atomes W(2), W(3), W(5), W(7), W(8) et W(9), le second par W(1), W(4), W(6), W(10), W(11) et W(12). Le Tableau 2 donne les distances W—O dans ces deux anions. La Fig. 1 donne une vue perspective de ce type d'anion.

La cohésion entre ces deux anions est assurée par les ions ammonium et les molécules d'eau. Les distances $\text{NH}_4\text{—O}$ et $\text{NH}_4\text{—H}_2\text{O}$ dans les six polyèdres de coordination des ions ammonium sont données dans le Tableau 3.

La Fig. 2 donne une projection *ab* de l'ensemble de cet arrangement destinée essentiellement à montrer les positions respectives des molécules d'eau et des ions ammonium. Vu la complexité des anions $\text{W}_{12}\text{O}_{42}$, ces derniers sont simplement schématisés par des hexagones.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) W—O dans les deux anions W₁₂O₄₂

Les écarts standards sont donnés entre parenthèses.

Premier anion			
W(2)—O(5)	1,95 (1)	W(3)—O(9)	1,70 (2)
W(2)—O(6)	1,72 (2)	W(3)—O(14)	2,23 (2)
W(2)—O(14)	1,91 (2)	W(3)—O(18)	1,95 (2)
W(2)—O(30)	1,84 (2)	W(3)—O(19)	1,95 (1)
W(2)—O(31)	2,28 (2)	W(3)—O(22)	2,35 (1)
W(2)—O(39)	2,07 (2)	W(3)—O(29)	1,75 (2)
W(5)—O(11)	1,75 (1)	W(7)—O(12)	1,98 (2)
W(5)—O(12)	1,86 (2)	W(7)—O(20)	1,94 (2)
W(5)—O(14)	2,23 (1)	W(7)—O(31)	2,26 (2)
W(5)—O(15)	1,73 (2)	W(7)—O(33)	1,77 (2)
W(5)—O(18)	1,91 (2)	W(7)—O(36)	1,85 (2)
W(5)—O(41)	2,20 (2)	W(7)—O(39)	1,85 (2)
W(8)—O(5)	2,00 (1)	W(9)—O(19)	1,93 (2)
W(8)—O(7)	1,76 (2)	W(9)—O(20)	1,90 (2)
W(8)—O(22)	1,88 (1)	W(9)—O(22)	2,26 (1)
W(8)—O(31)	2,26 (2)	W(9)—O(23)	1,79 (2)
W(8)—O(36)	2,14 (2)	W(9)—O(27)	1,75 (2)
W(8)—O(41)	1,80 (2)	W(9)—O(30)	2,18 (2)
Deuxième anion			
W(1)—O(1)	2,25 (1)	W(4)—O(10)	1,97 (2)
W(1)—O(10)	1,89 (2)	W(4)—O(13)	1,73 (2)
W(1)—O(34)	1,77 (1)	W(4)—O(17)	1,91 (2)
W(1)—O(35)	1,97 (2)	W(4)—O(21)	1,87 (1)
W(1)—O(37)	2,15 (1)	W(4)—O(24)	2,25 (2)
W(1)—O(38)	1,74 (2)	W(4)—O(25)	1,89 (2)
W(6)—O(1)	2,41 (2)	W(10)—O(3)	1,91 (2)
W(6)—O(2)	1,74 (2)	W(10)—O(4)	2,21 (2)
W(6)—O(3)	1,93 (2)	W(10)—O(16)	1,77 (2)
W(6)—O(35)	1,90 (1)	W(10)—O(17)	1,90 (2)
W(6)—O(40)	1,76 (2)	W(10)—O(32)	2,16 (1)
W(6)—O(32)	2,24 (1)	W(10)—O(42)	1,66 (3)
W(11)—O(24)	2,27 (2)	W(12)—O(1)	1,89 (2)
W(11)—O(25)	2,08 (2)	W(12)—O(4)	1,79 (2)
W(11)—O(26)	1,97 (2)	W(12)—O(8)	1,74 (2)
W(11)—O(28)	1,78 (2)	W(12)—O(21)	2,11 (1)
W(11)—O(32)	1,96 (1)	W(12)—O(24)	2,20 (1)
W(11)—O(37)	1,84 (1)	W(12)—O(26)	1,97 (2)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) NH₄—O et NH₄—H₂O dans les polyèdres de coordination des ions ammonium

NH ₄ (1)—O(1)	2,99 (3)	NH ₄ (2)—O(4)	3,05 (3)
—O(2)	3,00 (3)	—O(9)	2,91 (3)
—O(8)	2,99 (3)	—O(10)	3,17 (3)
—O(10)	3,05 (3)	—O(15)	2,96 (3)
—O(11)	2,74 (3)	—O(17)	3,03 (3)
—O(13)	2,99 (3)	—O(18)	3,44 (3)
—O(21)	3,19 (3)	—O(37)	3,07 (3)
—O(34)	2,92 (3)	—O(38)	2,95 (3)
—O(34)	2,86 (3)	—O(42)	2,91 (4)
NH ₄ (3)—O(19)	3,20 (3)	NH ₄ (4)—O(7)	2,88 (3)
—O(23)	3,02 (3)	—O(8)	3,04 (3)
—O(28)	2,79 (3)	—O(11)	2,96 (3)
—O(29)	2,96 (3)	—O(18)	3,08 (3)
—O(W4)	3,08 (3)	—O(34)	3,14 (3)
—O(W7)	2,92 (4)	—O(38)	3,08 (3)
—O(W10)	2,79 (4)	—O(W2)	3,05 (3)
		—O(W3)	3,02 (4)
NH ₄ (5)—O(3)	2,84 (3)	NH ₄ (6)—O(7)	3,05 (3)
—O(8)	2,89 (3)	—O(7)	2,90 (3)
—O(11)	3,06 (3)	—O(22)	3,31 (3)
—O(12)	3,40 (3)	—O(23)	3,11 (3)
—O(27)	3,02 (3)	—O(29)	2,99 (3)
—O(30)	2,99 (3)	—O(W2)	3,27 (3)
—O(41)	2,98 (3)	—O(W3)	3,11 (3)
		—O(W3)	2,87 (3)
		—O(W7)	2,94 (4)

Références

- ALLMANN, R. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1393–1404.
 D'AMOUR, H. & ALLMANN, R. (1973). *Z. Kristallogr.* 138, 5–18.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1971). *MULTAN. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data.* Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

Acta Cryst. (1979). B35, 1677–1679

Structure and Order Parameter of an A15-Type Niobium Germanium Single Crystal

BY SVEND ERIK RASMUSSEN AND RITA GRØNBÆK HAZELL

Department of Inorganic Chemistry, Aarhus University, DK-8000 Århus C, Denmark

(Received 13 March 1979; accepted 3 April 1979)

Abstract. Nb₃Ge_{0.8}Nb_{0.2}, cubic, *Pm3n*, *a* = 5·1692 (8) Å. Single-crystal diffractometry was carried out using Ag K α radiation. The $\sin \theta/\lambda$ cut off was at 1·6 Å⁻¹. The results of the refinements of site occupation, extinction and thermal parameters are discussed. Final *R* = 3·4% for 122 reflections and six parameters.

Introduction. The majority of crystal structure investigations on superconductors has been carried out on polycrystalline materials. Single crystals are in general better suited for characterizing a given compound and we have therefore started experiments for growing single crystals of superconducting intermetallic compounds.