& Moret, 1979). NiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist die erste uns bekanntgewordene Verbindung mit ausschliesslich vierwertigem Tellur, in der dieses fünffach koordiniert auftritt. Wie in der Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schicht sind in der Te<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Kette die TeO<sub>4</sub>-Gruppen über ihre vier Basissauerstoffe mit anderen Koordinationspolyedern vernetzt, hier jedoch mit Te<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>-Gruppen.

Die Te-O-Bindungslängen (R) hängen wie in anderen Telluraten(IV) wesentlich von den Abständen weiter entfernter Sauerstoffatome in *trans*-Stellung zur Bindung (R') ab. Mit der Beziehung (R – 1,815)(R' – 1,815)  $\approx$  0,079, die für R und R' in Å bei *trans*-Winkeln von  $\geq$ 140° gelten und eine Abschätzung der Bindungslänge R auf ±0,04 Å gestatten sollte (Trömel, 1980), erhält man die folgenden Werte, denen die beobachteten gegenübergestellt sind:

	R <sub>ber</sub>	R <sub>beob</sub>	<i>R'</i>	trans-Winkel
	(Å)	(Å)	(Å)	(Grad)
an Te(1)	1,87	1,877	3,173	147,1
	1,94	1,944	2,472	166,6
an Te(2)	1,87	1,886	3,249	140,3
	2,00	1,996	2,247	166,7
an Te(3)	1,88	1,877	3,085	146,0
	1,89	1,895	2,901	158,2.

Für ein weiteres Sauerstoffatom an Te(1) berechnet sich mit R' = 3,093 Å eine Bindungslänge von 1,88 Å, während der beobachtete Wert 1,864 Å beträgt, doch ist hier der *trans*-Winkel mit 131,7° deutlich kleiner als der Mindestwert von 140°. Insgesamt liefert die genannte Beziehung mit Abweichungen von weniger als 0,02 Å auch hier eine gute erste Näherung für die Bindungslängen. Wir danken Frau R. Querengässer für technische Assistenz bei der Präparation der Kristalle, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung sowie dem Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt/Main für Rechenzeit an der Univac 1108.

### Literatur

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). Acta Cryst. A24, 321–324.
- DANIEL, F., MORET, J., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1978). Acta Cryst. B34, 1782–1786.
- HANKE, K., KUPČIK, V. & LINDQVIST, O. (1973). Acta Cryst. B29, 963–970.
- International Tables for X-ray Crystallography (1968). Bd. III, 2. Aufl. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOÇAK, M., PLATTE, C. & TRÖMEL, M. (1979). Acta Cryst. B35, 1439–1441.
- PEREZ, G., LASSERRE, F., MORET, J. & FRIT, B. (1971). C.R. Acad. Sci. Sér. C, 272, 77-79.
- Philippot, E., Benmiloud, L., Maurin, M. & Moret, J. (1979). Acta Cryst. B35, 1986–1989.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICK-INSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- TRÖMEL, M. (1975). Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 141-144.
- TRÖMEL, M. (1980). J. Solid State Chem. 35, 90–98.
- TRÖMEL, M. & SCHMID, D. (1972). Z. Anorg. Allg. Chem. 387, 230–240.
- WUENSCH, B. J. & PREWITT, C. T. (1965). Z. Kristallogr. 122, 24–59.

Acta Cryst. (1981). B37, 1278-1281

## Etude Cristallographique du Tellurite de Sodium à Deux Molécules d'Eau, Na<sub>2</sub>Te<sup>1v</sup>O<sub>5</sub>.2H<sub>2</sub>O

PAR FRANÇOISE DANIEL, JACQUES MORET, MAURICE MAURIN ET ETIENNE PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 21 février 1980, accepté le 26 janvier 1981)

**Abstract.** Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 2H<sub>2</sub>O,  $M_r = 417 \cdot 2$ , triclinic, P1,  $a = 11 \cdot 632$  (3),  $b = 5 \cdot 613$  (2),  $c = 6 \cdot 193$  (2) Å,  $a = 102 \cdot 51$  (1),  $\beta = 93 \cdot 14$  (1),  $\gamma = 92 \cdot 23$  (1)°, Z = 2. 1533 independent reflexions were used in a full-matrix least-squares refinement to a final R value of 0.015. This structure is bult up from  $(Te_2O_5)_n$  chains, parallel to the [110] direction, linked by Na atoms in distorted 5 and 6 coordination. The two independent Te atoms, 0567-7408/81/061278-04\$01.00

with 3 + 1 and 4 coordination, are united by a single Te-O-Te bridge of  $137.0^{\circ}$ . Atomic positions are proposed for the H atoms.

Introduction. Afin de vérifier l'influence stéréochimique de la paire libre de l'atome de tellure(IV) sur son proche environnement, nous nous sommes intéressés aux composés oxygénés de cet atome et plus précisément © 1981 International Union of Crystallography aux phases hydratées de ces composés. Dans ce but, comme il a été signalé dans l'étude du tellurite de sodium pentahydraté faite précédemment au laboratoire (Philippot, Maurin & Moret, 1979), nous avons entrepris l'étude systématique du ternaire Na<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Celui-ci a déjà été étudié, en particulier par Lavut & Vorob'eva (1960), qui signalent quatre phases: Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>.3H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.5H<sub>2</sub>O.

Jusqu'à présent nous n'avons pu isoler que trois phases distinctes; l'existence d'une des phases,  $Na_2Te_3O_7.5H_2O$ , paraît peu probable, d'autant plus que l'entité anionique  $Te_3O_7^{-}$  n'a encore jamais été rencontrée sous forme de groupement individualisé à notre connaissance.

Nous allons présenter ici les résultats obtenus pour le ditellurite de sodium, qui s'est avéré ne contenir que deux molécules d'eau, et qui constitue la deuxième phase isolée dans le système ternaire.

La synthèse de  $Na_2Te_2O_5.2H_2O$  a été réalisée par dissolution de dioxyde de tellure dans une solution d'hydroxyde de sodium (Lavut & Vorob'eva, 1960). Le ditellurite de sodium hydraté ( $Na_2Te_2O_5.2H_2O$ ) cristallise alors dans la solution refroidie sous forme d'aiguilles incolores, relativement courtes, de section rectangulaire.

La mesure des intensités de réflexion a été effectuée à l'aide d'un monocristal de dimensions  $0.05 \times 0.03 \times 0.225$  mm dont l'axe *b* est la direction d'allongement. Nous avons utilisé pour ces mesures un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (rayonnement Ka du molybdène, monochromateur à lame de graphite), avec un balayage  $\omega - \theta$ . 1533 réflexions pour des valeurs de  $\theta < 30^\circ$  et de  $\sigma(I)/I < 0.3$  (Susa & Steinfink, 1971) ont été conservées pour la détermination et l'affinement de la structure.

Bien que faibles, les corrections d'absorption ont été effectuées en fin d'affinement isotrope [ $\mu$ (Mo  $K\alpha$ ) = 7,8 mm<sup>-1</sup>, coefficient de transmission T: 0.90 < T < 0.97].

Une synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de localiser les atomes lourds de tellure en position 2(i). Un premier affinement tenant compte de ces deux atomes, suivi d'une synthèse différence de Fourier tridimensionnelle permet de localiser les atomes légers de sodium. Un deuxième affinement tenant compte des atomes de tellure et de sodium, suivi d'une nouvelle synthèse différence de Fourier tridimensionnelle permet de localiser tous les atomes d'oxygène.

Après l'introduction des corrections dues à l'absorption, un affinement tenant compte des vibrations anisotropes des atomes converge vers une valeur de R = 0,016. Etant donné la faible valeur de l'indice résiduel R nous avons alors calculé une synthèse différence de Fourier tridimensionnelle, qui nous a permis de localiser les quatre atomes d'hydrogène des molécules d'eau. Un dernier affinement, en tenant compte des paramètres d'agitation thermique anisotrope des

Tableau 1. Paramètres atomiques finals et facteurs de température isotrope correspondants de  $Na_2Te_2O_5$ .-2H<sub>2</sub>O

	x	У	Z	$B_{\rm eq}/B~({\rm \AA}^2)$
Te(1)	0,86059 (2)	0,04015 (3)	0,06600 (3)	1,08 (2)
Te(2)	0,36348 (2)	0,45459 (3)	0,00897 (3)	1,08 (2)
Na(1)	0,0508 (1)	0,6030 (3)	0,2751 (2)	1,53 (7)
Na(2)	0,5668 (1)	0,1053 (3)	0,2817 (2)	1,63 (8)
O(1)	0,0542 (2)	0,2355 (4)	0,0038 (4)	1,4 (1)
O(2)	0,5031 (2)	0,7277 (4)	0,0545 (4)	1,3 (1)
O(3)	0,7178 (2)	0,8782 (4)	0,1068 (4)	1,4 (1)
O(4)	0,1791 (2)	0,9144 (5)	0,2139 (4)	1,6 (1)
O(5)	0,6768 (2)	0,4623 (5)	0,2551 (4)	1,6 (1)
O(6)	0,3856 (2)	0,1325 (5)	0,4221 (4)	1,6 (1)
O(7)	0,8828 (2)	0,6475 (5)	0,4840 (4)	1.7 (1)
H(1)	0,828	0,60	0.44	3.0
H(2)	0,129	0.23	0.42	3.0
H(3)	0.322	0.07	0.36	3.0
H(4)	0,630	0,77	0,49	3,0

atomes les plus lourds (Te, Na et O) et de la position des atomes d'hydrogène, converge vers une valeur de R = 0.015.

Les coordonnées atomiques résultantes et les facteurs de température isotropes correspondants sont rassemblés dans le Tableau 1.\* Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont ceux calculés par Doyle & Turner (1968) pour le sodium et l'oxygène, par Cromer & Waber (1965) pour le tellure et les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour l'hydrogène.

**Discussion.** La structure de  $Na_2Te_2O_5.2H_2O$  est essentiellement constituée de groupements dimères  $Te_2O_5$  fortement reliés deux par deux par l'inter-

tétramères  $Te_4O_{10}$ . Ces entités sont plus faiblement réunies pour former des chaînes  $(Te_2O_5)_n$ , parallèles à la direction [110] (Fig. 1). La cohésion entre ces chaînes est assurée par l'intermédiaire des cations Na<sup>+</sup> et des molécules d'eau (Fig. 2).

Le Tableau 2 rassemble les distances et angles caractéristiques des deux atomes indépendants de tellure(IV) au sein du groupement  $Te_2O_5$ . Ces deux atomes présentent une coordination différente si on se réfère aux travaux de Brown (1974) et de Philippot (1981). L'atome de tellure Te(1) se rapproche nettement de la coordination 3,  $ETeO_3$  (pyramide à base triangulaire avec la paire libre, *E*, proche de la direction axiale de la pyramide), tandis que l'atome de tellure

<sup>\*</sup> Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt des archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35951: 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.

Te(2) présente une coordination très proche de 4,  $ETeO_4$  (bipyramide à base triangulaire dont le troisième sommet de la base est occupé par la paire libre). Si on effectue un calcul des différentes valences de liaison (Brown, 1974) à l'aide de la relation affinée proposée par Philippot (1981), on constate que la somme de ces valences de liaison est en très bon accord avec la valence IV de chaque atome de tellure, Tableau 2.

Ces motifs Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, groupés deux par deux dans l'ensemble Te<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, sont comparables à ceux rencontrés dans  $(NH_4)_2Te_2O_5.2H_2O$  (Johansson, 1978) avec une coordination comparable des atomes de tellure par les atomes d'oxygène. Toutefois l'angle de pont Te-O(3)-Te au sein d'un groupement Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub> diffère nettement puisqu'il passe de 118,1° pour le sel d'ammonium à 137,0° pour le sel de sodium. Dans notre étude le double point TeOTe assurant la cohésion des groupements  $Te_4O_{10}$  est dissymétrique puisque constitué d'une liaison axiale Te(2)-O(2) =2,153 Å et d'une liaison équatoriale Te(2)-O(2) =1,905 Å de l'environnement bipyramidal  $ETeO_4$ .

L'enchaînement de ces entités  $Te_4O_{10}$ , parallèlement à la direction [110] se fait par des doubles ponts Te(1)-O(1)-Te(1) beaucoup plus faibles puisque l'une des distances dans chaque pont est égale à 2,551 Å et de composition globale  $[Te_4O_{10}]_n$ . On retrouve ce mode d'enchaînement dans  $(NH_4)_2Te_2O_5$ .  $2H_2O$  (Johansson, 1978). Cependant dans ce dernier cas, la cohésion entre les chaînes est assurée en plus des intéractions électrostatiques par des liaisons hydrogène fortes  $N-H\cdots O$  entre le cation ammonium  $NH_4^+$  et les atomes d'oxygène de ces chaînes.

Dans Na<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>.2H<sub>2</sub>O cette cohésion est assurée seulement par des intéractions électrostatiques dues aux cations Na<sup>+</sup> et les deux liaisons hydrogène O-H····O des molécules d'eau établies entre atomes d'oxygène de deux chaînes  $[Te_4O_{10}]_n$ . Le Tableau 3 rassemble les

## Tableau 2. Distances (<3,70 Å) et angles (°) caractéristiques du groupement dimère Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



		S			S
$Te(1)-O(4^{i})$ -O(1^{ii})	1,843 (3) 1,855 (2)	1,37 1,33	Te(2)–O(5) –O(2 <sup>i</sup> )	1,837 (3 1,905 (2	b) 1,40 2) 1,16
$-O(1^{iv})$	2,551 (2)	0,25	-O(3)	2,153 (2	2) 0,84
	S	= 4,07			S = 4,01
Te(1)-O(5)	3,320 (3)		Te(2)-O(6) -O(4)	3,443 (3 3,490 (3	3) 3)
	Te(1	)-Te(2 <sup>ii</sup> )	3,670 (1)		
$\begin{array}{c} O(1^{iv}) - Te(1) - i\\ O(1^{iv}) - Te(1) - i\\ O(1^{iv}) - Te(1) - i\\ O(1^{ii}) - Te(1) - i\\ O(1^{ii}) - Te(1) - i\\ O(3^{iii}) - i\\ O(3^{iii}) - Te(1) - i\\ O(3^{iii}) -$	$\begin{array}{c} O(1^{11}) & 7 \\ O(3^{111}) & 17 \\ O(4^{1}) & 8 \\ O(3^{111}) & 9 \\ O(4^{1}) & 10 \\ O(4^{1}) & 9 \\ T_{2}(1) \end{array}$	79,7 (1) 77,3 (1) 83,4 (1) 97,5 (1) 90,4 (1) 96,7 (1)	O(2)-Te(2)-O(2)-Te(2)-O(2)-Te(2)-O(2)-Te(2)-O(2)-Te(2)-O(2)-Te(2)-O(2)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-O(3)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(2)-Te(	·O(2 <sup>i</sup> ) ·O(3 <sup>i</sup> ) ·O(5) ·O(3 <sup>i</sup> ) ·O(5) ·O(5) ·O(5)	75,6 (1) 156,4 (1) 87,7 (1) 82,2 (1) 103,2 (1) 89,5 (1)
	1e(1)-	$O(3) - 1e(2^{\circ})$	) 137,0(1	)	

Codes de symétrie utilisés: (i) 1 - x, 1 - y, -z; (ii) 1 - x, -y, -z; (iii) x, y - 1, z; (iv) 1 + x, y, z.

# Tableau 3. Distances (Å) caractéristiques du polyèdre de coordination des atomes de sodium par les atomes d'oxygène

$Na(1)O_{3}(OH_{2})_{2}$		$Na(2)O_4(OH_2)_2$	
Na(1)-O(4)	2,361 (3)	$Na(2) - O(6)_{H_2O}$	2,322 (3)
-O(1) $-O(7^{i})$	2,365 (3) 2,380 (3)	$-O(2^{W})$ -O(5)	2,344 (3)
$-O(7^{ii})_{H,O}$	2,393 (3)	$-O(3^{iv})$	2,380 (3)
O(1 <sup>III</sup> )	2,415 (3)	$-O(6^{v})_{H_{2}O}$	2,541 (3)
		-0(2)	2,500 (5)

Codes de symétrie utilisés: (i) 1 - x, 1 - y, 1 - z; (ii) x - 1, y, z; (iii) -x, 1 - y,  $\tilde{z}$ ; (iv) x, y - 1, z; (v) 1 - x,  $\tilde{y}$ , 1 - z.

1



Fig. 1. Mise en évidence des chaînes  $[Te_4O_{10}]_n$  parallèles à la direction [110].



Fig. 2. Mise en évidence des chaînes  $[Na(1)O_3]_n$  et  $[Na(2)O_4]_n$ . En trait plein, atomes Na(2) à une côte voisine de x = 0.5; les atomes Na(1) sont à une côte voisine de x = 0.

Tableau 4. Caractéristiques (Å et °) des molécules d'eau et des liaisons hydrogène probables dans la phase Na<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.2H<sub>2</sub>O

Les positions atomiques des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées.

H–O–H				∠H–O–H
H(3)–O(6) H(1)–O(7)	0,9 0,7	O(6)-H(4 <sup>i</sup> ) O(7)-H(2 <sup>i</sup> )	0,7 0,8	105 103
	∠0…0…0			
O(4 <sup>ii</sup> )–O(6) O(5)–O(7)	2,771 (4) 2,762 (4)	O(6)–O(5 <sup>1</sup> ) O(7)–O(4 <sup>iii</sup> )	2,831 (4) 2,891 (4)	105,3 (1) 103,9 (1)
Codes de syn	nétrie utilisés:	(i) $1 - x$ , $1 - y$ ,	1 - z; (ii) .	x, y = 1, z; (iii)

Codes de synthetie danses. (i) 1 - x, 1 - y, 1 - z; (ii) x, y - 1, z; 1 - x, 2 - y, 1 - z.

distances caractéristiques des deux cations Na<sup>+</sup>. Le cation Na(1) présente une coordination 5, pyramide à base carrée déformée, tandis que Na(2) a une coordination 6 très déformée. Pour Na(1), deux arêtes opposées de la base sont partagées avec deux arêtes de deux pyramides adjacentes pour former des chaînes de formule globale  $[Na(1)O_3]_n$ , la direction axiale Na(1)– O(4) étant alternativement dirigée de part et d'autre de la chaîne (Fig. 2). Pour Na(2), les octaèdres Na(2)O<sub>6</sub> mettent en commun aussi deux arêtes avec deux octaèdres voisins pour former des chaînes  $[Na(2)O_4]_n$ .

Les deux chaînes  $[Na(1)O_3]_n$  et  $[Na(2)O_4]_n$  n'ont aucun atome d'oxygène commun et sont parallèles à l'axe c, donc sensiblement perpendiculaires aux chaînes des groupements Te<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Les principales caractéristiques des deux molécules d'eau sont rassemblées dans le Tableau 4. On constate que les quatre liaisons hydrogène, moyennes, s'effectuent avec les deux atomes d'oxygène O(4) et O(5) et viennent compléter l'environnement tétraédrique des atomes d'oxygène des molécules d'eau O(6) et O(7).

### Références

BROWN, I. D. (1974). J. Solid State Chem. 11, 214-233.

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). Acta Cryst. 18, 104-109.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). Acta Cryst. A24, 390–397.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHANSSON, G. (1978). Acta Cryst. B34, 2830–2832.
- LAVUT, E. A. & VOROB'EVA, O. I. (1960). Russ. J. Inorg. Chem. pp. 880-882.
- PHILIPPOT, E. (1981). En préparation.
- PHILIPPOT, E., MAURIN, M. & MORET, J. (1979). Acta Cryst. B35, 1337–1340.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). J. Solid State Chem. 3, 75–82.

Acta Cryst. (1981). B37, 1281-1284

٠,

### Structure du Sulfure d'Europium et d'Antimoine Eu<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>9</sub>

PAR P. LEMOINE, D. CARRÉ ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS nº 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 9 juillet 1980, accepté le 26 janvier 1981)

Abstract. Eu<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>9</sub>, orthorhombic, *Pnam*, a = 16.495 (2), b = 23.843 (9), c = 4.031 (6) Å, Z = 4,  $d_x = 5.3$  (2),  $d_m = 5.16$  Mg m<sup>-3</sup>. The crystal structure has been determined from four-circle diffractometer data (Mo Ka radiation,  $\mu = 18.48$  mm<sup>-1</sup>) by direct methods and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method. The final *R* value is 0.065 for 1526 reflexions. The Eu atoms are in eightfold coordination, the Sb atoms in fivefold.

Introduction. Au cours de l'étude du système EuS- $Sb_2S_3$ , des monocristaux d'une phase nouvelle ont été isolés à partir d'une préparation obtenue par mélange de  $3EuS + 2Sb_2S_3$ , en ampoule de silice scellée sous 0567-7408/81/061281-04\$01.00

vide, chauffée à 1273 K et refroidie lentement. Cette phase est pure au voisinage d'une proportion de 57% en antimoine. L'étude du diagramme de phase par ATD montre que ce composé est stable jusqu'à 1087 K (décomposition péritectique).

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de couleur gris, ayant la forme d'une plaquette triangulaire de dimensions  $30 \times 220 \times 210 \times 260 \ \mu\text{m}$ . Le réseau est orthorhombique. Les extinctions systématiques correspondent aux deux groupes d'espace  $Pna2_1$  et *Pnam*. La masse volumique déterminée expérimentalement implique l'existence de quatre groupements formulaires  $Eu_3Sb_4S_9$  par maille. Le coefficient linéaire d'absorption est égal à 18,48 mm<sup>-1</sup>, © 1981 International Union of Crystallography