

Fig. 1. Projection along the  $b$  axis of  $K_4P_4O_{12}.Te(OH)_6.2H_2O$

geometrical details concerning this group are reported in Table 2.

On the twofold axes, the K(1) and K(2) atoms alternate with the  $P_4O_{12}$  groups located almost half way

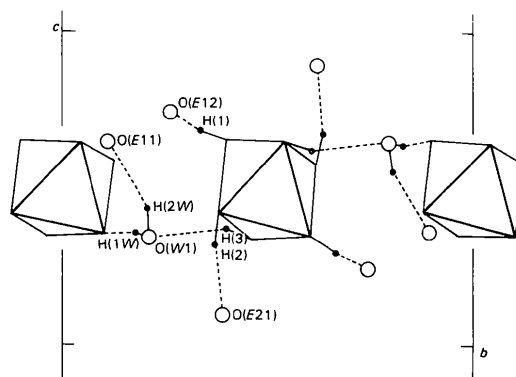


Fig. 2. Hydrogen-bond scheme in projection along the  $a$  axis. O atoms not involved in the hydrogen bonds are omitted.

between K(1) and K(3). In Fig. 1 these two kinds of K atom are superimposed in projection.

Atoms K(2), in general position, and water molecules are situated in planes  $z \sim \pm 0.08$ . K—O distances are reported in Table 2.

The hydrogen-bond scheme is depicted in Fig. 2 and in Table 2.

#### References

- DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1982). *J. Solid State Chem.* **41**, 153–159.  
 Enraf–Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht, The Netherlands.)

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1247–1250

## Synthèse et Structure du Borouranate de Calcium: $CaB_2U_2O_{10}$

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 22 septembre 1986, accepté le 27 février 1987)

**Abstract.**  $M_r = 697.78$ , monoclinic,  $C2$ ,  $a = 16.512(3)$ ,  $b = 8.169(2)$ ,  $c = 6.582(1)$  Å,  $\beta = 96.97(3)^\circ$ ,  $V = 881(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 5.26$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 35.4$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1176$ ,  $T = 290$  K; 3516 contributing reflexions,  $R = 0.028$ ,  $wR = 0.033$ . Three independent  $U^{6+}$  with different surroundings: U(1) has four oxygen atoms closer ( $U-O = 1.85-2.05$  Å) than two others ( $U-O = 2.30$  Å); U(2) has a normal uranyl bond ( $U-O$

$= 1.81$  Å) perpendicular to four other neighbours ( $U-O = 2.20-2.23$  Å); U(3) forms a uranyl bond ( $U-O = 1.80$  and  $1.84$  Å) perpendicular to five other atoms ( $U-O = 2.22-2.41$  Å). B atoms are in  $BO_3$  triangles ( $B-O = 1.34-1.41$  Å) and seven Ca—O distances vary between 2.31 and 2.61 Å.

**Introduction.** Les composés que l'uranium est susceptible de former avec les borates présentent un intérêt

pour le stockage des éléments radioactifs. Pourtant, aucun d'entre eux ne semble avoir été décrit jusqu'à présent. Ce travail concerne l'étude sur monocristal d'un nouvel oxyde double à base d'uranium et de bore.

**Partie expérimentale.** Chauffage à l'air à 1423 K pendant 15 heures de  $U_3O_8$ ,  $CaCO_3$  et  $B_2O_3$  avec  $1U + 2Ca + 14B$ . Après lavage à l'eau bouillante, aiguilles jaunes plates.

Symétrie monoclinique  $C2$ ,  $Cm$  ou  $C2/m$  mise en évidence sur films. Plaquette (100) allongée selon [001]; dimension maximale 100  $\mu m$ , dimension minimale 30  $\mu m$ . Diffractomètre Philips PW 1100, monochromateur en graphite, méthode d'intégration  $\omega/2\theta$  avec  $0,02^\circ \theta s^{-1}$ . Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre  $10$  et  $15^\circ \theta$ . 3719 réflexions indépendantes non nulles avec  $2,5 \leq \theta \leq 50^\circ$  et  $-35 \leq h \leq 35$ ,  $0 \leq k \leq 17$ ,  $0 \leq l \leq 12$ . Trois réflexions de référence:  $\bar{2}16$ ,  $1\bar{1}8$ ,  $2\bar{1}\bar{6}$  mesurées toutes les heures avec une variation moyenne d'intensité de 0,010. Correction de l'absorption par la méthode analytique de Meulenaer & Tompa (1965). Transmission comprise entre 0,118 et 0,457.

Les sections de Patterson tridimensionnelles donnent trois sites d'uranium indépendants. Affinements suivis de séries-différence permettant de localiser peu à peu les autres atomes en  $C2/m$ . La valeur de  $R$  s'améliore sensiblement en passant en  $C2$ . O(10) et O(11) sont légèrement délocalisés de la position en  $Oy$ .

Affinements sur  $F$  par moindres carrés [AFINE, modification du programme de Busing, Martin & Levy (1963)] des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes. Fonction minimisée  $\sum w(\Delta F^2)$  avec  $w = 1/\sigma^2$ .  $R = 0,028$ ,  $wR = 0,033$  pour les 3516 réflexions telles que  $I \geq 3\sigma(I)$ . Paramètre d'extinction  $0,2381 \times 10^{-6}$ . Au dernier cycle,  $S = 1,698$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\text{moyen}} = 11 \times 10^{-2}$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -1,3$  [ $\beta_{33}$  de O(11) statistique].  $\Delta\rho_{\text{max}} = 5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  localisé au voisinage du site de U(3). 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.** La formule qui découle des affinements est  $(CaB_2U_2O_{10})_4$ .

Les paramètres atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont reportés dans le Tableau 1. La Fig. 1 représente l'enchaînement des polyèdres au voisinage du niveau  $y = 0$  dans une projection de la structure sur le plan  $ac$ . Les distances et les angles des

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) et  $B_{eq}(\text{\AA}^2)$  de  $CaB_2U_2O_{10}$

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

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$
U(1)	0	0	0	0,52 (1)
U(2)	0	5001 (3)	0	0,61 (1)
U(3)	1201,5 (1)	5 (2)	5589,3 (3)	0,61 (1)
Ca	3370 (1)	-41 (8)	4172 (2)	1,17 (3)
B(1)	1966 (4)	-78 (37)	767 (9)	1,2 (2)
B(2)	3032 (4)	4 (25)	8385 (10)	1,2 (2)
O(1)	1891 (3)	-44 (22)	2788 (7)	1,4 (1)
O(2)	4503 (3)	-129 (19)	2290 (7)	1,6 (2)
O(3)	2778 (3)	19 (21)	316 (7)	1,7 (2)
O(4)	8673 (3)	67 (12)	725 (6)	1,3 (2)
O(5)	3813 (3)	166 (12)	8072 (8)	1,9 (2)
O(6)	6076 (5)	2768 (9)	5421 (11)	1,4 (2)
O(7)	95 (3)	293 (6)	3109 (7)	0,9 (1)
O(8)	2507 (3)	399 (9)	6747 (9)	1,6 (2)
O(9)	1382 (5)	2170 (10)	5818 (12)	1,8 (2)
O(10) 0,5	108 (17)	2267 (23)	553 (33)	2,5 (6)
O(11) 0,5	-107 (23)	7694 (22)	-372 (31)	1,7 (8)

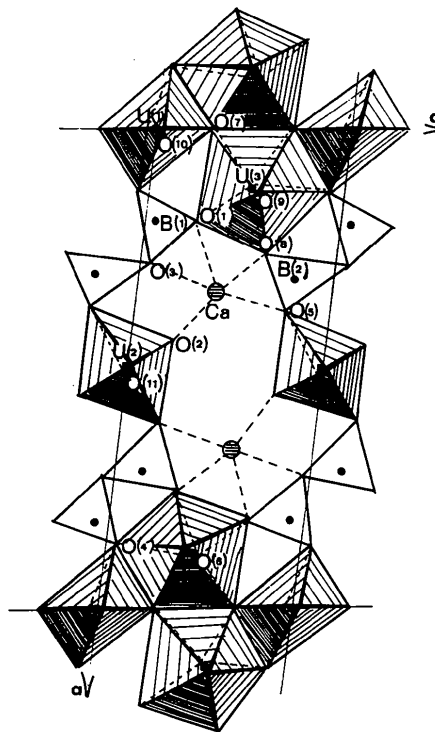


Fig. 1. Projection de la structure de  $CaB_2U_2O_{10}$  selon la direction [010]. Enchaînement de polyèdres centrés sur  $y = 0$ .

polyèdres entourant les cations figurent dans le Tableau 2.

Chacun des trois sites indépendants  $U^{6+}$  a un entourage différent:

U(1) est entouré d'un octaèdre avec quatre liaisons courtes pratiquement perpendiculaires à une liaison plus longue O(4)—U(1)—O(4). On se trouve donc en

\* 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 43834: 23pp.). 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 2. Distances (Å) et angles (°) cations-anions dans les polyèdres de  $\text{CaB}_2\text{U}_2\text{O}_{10}$ 

U(1)—O(10)	1,852 (19)	U(1)—O(7)	2,047 (5)
U(1)—O(11)	1,884 (18)	U(1)—O(4)	2,299 (4)
U(1)—O(7)	2,047 (5)	U(1)—O(4)	2,299 (4)
O(10)—U(1)—O(11)	179,972 (2798)	O(11)—U(1)—O(4)	91,370 (1170)
O(10)—U(1)—O(7)	83,278 (688)	O(7)—U(1)—O(7)	166,555 (289)
O(10)—U(1)—O(4)	83,277 (688)	O(7)—U(1)—O(4)	75,463 (170)
O(10)—U(1)—O(4)	88,630 (890)	O(7)—U(1)—O(4)	104,206 (172)
O(10)—U(1)—O(4)	88,630 (890)	O(7)—U(1)—O(4)	104,205 (171)
O(11)—U(1)—O(7)	96,723 (641)	O(7)—U(1)—O(4)	75,464 (170)
O(11)—U(1)—O(7)	96,722 (642)	O(4)—U(1)—O(4)	177,260 (513)
O(11)—U(1)—O(4)	91,370 (1171)		
U(2)—O(2)	1,805 (5)	U(2)—O(5)	2,206 (4)
U(2)—O(2)	1,805 (5)	U(2)—O(5)	2,206 (4)
U(2)—O(11)	2,199 (18)	U(2)—O(10)	2,233 (19)
O(2)—U(2)—O(2)	173,254 (981)	O(2)—U(2)—O(10)	86,627 (801)
O(2)—U(2)—O(11)	93,373 (877)	O(11)—U(2)—O(5)	86,491 (884)
O(2)—U(2)—O(5)	91,234 (198)	O(11)—U(2)—O(5)	86,492 (885)
O(2)—U(2)—O(5)	89,178 (196)	O(11)—U(2)—O(10)	180,000 (000)
O(2)—U(2)—O(10)	86,627 (800)	O(5)—U(2)—O(5)	172,983 (524)
O(2)—U(2)—O(11)	93,373 (876)	O(5)—U(2)—O(10)	93,508 (682)
O(2)—U(2)—O(5)	89,177 (195)	O(5)—U(2)—O(10)	93,509 (683)
O(2)—U(2)—O(5)	91,236 (194)		
U(3)—O(9)	1,797 (8)	U(3)—O(7)	2,310 (4)
U(3)—O(6)	1,841 (7)	U(3)—O(4)	2,410 (4)
U(3)—O(8)	2,220 (5)	U(3)—O(7)	2,412 (5)
U(3)—O(1)	2,282 (5)		
O(9)—U(3)—O(6)	176,817 (319)	O(8)—U(3)—O(1)	73,807 (199)
O(9)—U(3)—O(8)	71,617 (313)	O(8)—U(3)—O(7)	151,565 (210)
O(9)—U(3)—O(1)	89,489 (519)	O(8)—U(3)—O(4)	71,957 (185)
O(9)—U(3)—O(7)	93,872 (279)	O(8)—U(3)—O(7)	136,913 (188)
O(9)—U(3)—O(4)	84,376 (352)	O(1)—U(3)—O(7)	81,962 (176)
O(9)—U(3)—O(7)	91,108 (298)	O(1)—U(3)—O(4)	145,418 (153)
O(6)—U(3)—O(8)	105,212 (288)	O(1)—U(3)—O(7)	147,155 (169)
O(6)—U(3)—O(1)	89,857 (501)	O(7)—U(3)—O(4)	132,321 (167)
O(6)—U(3)—O(7)	89,121 (248)	O(7)—U(3)—O(7)	65,231 (197)
O(6)—U(3)—O(4)	94,412 (324)	O(4)—U(3)—O(7)	67,168 (150)
O(6)—U(3)—O(7)	91,131 (263)		
Ca—O(9)	2,315 (10)	Ca—O(1)	2,500 (5)
Ca—O(2)	2,367 (5)	Ca—O(5)	2,588 (5)
Ca—O(8)	2,370 (6)	Ca—O(3)	2,607 (4)
Ca—O(6)	2,473 (9)		
B(1)—O(1)	1,351 (8)	B(2)—O(5)	1,338 (8)
B(1)—O(4)	1,357 (8)	B(2)—O(8)	1,338 (9)
B(1)—O(3)	1,411 (8)	B(2)—O(3)	1,385 (8)
O(1)—B(1)—O(4)	123,674 (612)	O(5)—B(2)—O(8)	113,223 (728)
O(1)—B(1)—O(3)	114,174 (507)	O(5)—B(2)—O(3)	122,993 (544)
O(4)—B(1)—O(3)	121,232 (617)	O(8)—B(2)—O(3)	119,938 (672)

présence d'une liaison uranyle 'inverse', déjà rencontrée récemment dans le composé  $\text{NaUO}_3$  (Miyake, Kanamaru, Imoto & Kawano, 1985).

U(2) est également au centre d'un octaèdre, mais la liaison O(2)—U(2)—O(2) perpendiculaire au plan des atomes O(5), O(10), O(5), O(11) est plus courte que les autres et constitue donc une liaison uranyle normale.

U(3) est entouré de sept anions. Il est au centre d'une bipyramide pentagonale avec une liaison uranyle O(9)—U(3)—O(6) perpendiculaire au plan des cinq atomes O(8), O(1), O(7), O(4) et O(7). Les distances et les angles de ce polyèdre sont très voisins de ceux trouvés récemment autour de  $\text{U}^{6+}$  dans la famille des niobouranates (Gasparin, 1987).

Les deux atomes de bore indépendants sont au centre de triangles  $\text{BO}_3$  à une distance classique moyenne de 1,37 et 1,35 Å, les distances O—O dans ces triangles

variant de 2,23 à 2,41 Å. Les polyèdres  $\text{BO}_3$  ne s'organisent pas en chaînes comme dans la plupart des borates mais se referment par groupes de deux sur les polyèdres ( $\text{UO}_7$ ). Une disposition analogue a déjà été trouvée dans le composé  $\text{TiNbB}_2\text{O}_6$  (Gasparin, 1974).

L'atome de calcium est au centre d'une bipyramide pentagonale déformée avec sept atomes d'oxygène à une distance moyenne normale de 2,46 Å.

Les atomes O(10) et O(11) n'appartiennent qu'aux polyèdres U(1) et U(2) et les relient par les sommets dans la direction [010]. Bien que nettement visible sur la série-différence, leur délocalisation est faible: le fait de la négliger élève leur facteur de température à des valeurs voisines de  $7 \text{ Å}^2$  mais laisse la valeur de  $R$  pratiquement inchangée et ne fait varier que de quelques centièmes leur distance avec les atomes d'uranium. Pour en comprendre la cause, les calculs de tous les plans moyens possibles, avec et sans délocalisation, et l'angle qu'ils font avec la liaison uranyle (ou uranyle inverse) ont été effectués. La délocalisation des atomes O(10) et O(11) fait passer l'angle du plan de base de l'octaèdre avec la liaison uranyle de  $81,77$  à  $82,45^\circ$  dans le cas de U(1) et de  $88,96$  à  $88,98^\circ$  dans le cas de U(2). Il est difficile d'apprécier si ces faibles différences justifient les déplacements constatés. Les distances et les angles du Tableau 2 sont ceux des atomes non délocalisés.

Dans cette structure, la disposition des cations est particulière: les polyèdres U(1) et U(3) se tassent, avec deux arêtes communes, en rangées très denses parallèles à [001] [U(1)—U(3) = 3,71 Å]. Les atomes O(4) et O(7) sont ainsi communs à trois cations: U(1), U(3), B(1) pour O(4) et U(1) et 2U(3) pour O(7). Dans la direction [100], la liaison entre les polyèdres se fait par l'intermédiaire des sommets des groupements  $\text{B}_2\text{O}_5$  et des octaèdres U(2). Cet arrangement ménage une grande cavité dans laquelle se mettent deux atomes de calcium. Par le jeu de la translation  $c$ , cette cavité est fermée audessus et en dessous, en  $y = \frac{1}{2}$ , par deux rangées denses de polyèdres d'uranium. Les atomes de calcium se trouvent donc dans une cage limitée par dix polyèdres ( $\text{UO}_6$ ) ou ( $\text{UO}_7$ ).

Enfin, il est important de signaler que les distances O—O sont toutes normales, à l'exception d'une seule très courte: O(8)—O(9) = 2,375 Å. Une anomalie anionique analogue a déjà été rencontrée à plusieurs reprises dans les composés fluorés d'actinide: une distance F—F = 2,10 Å (au lieu de 2,50) existe dans  $\text{TiU}_3\text{OF}_{11}$  (Hsini, Caignol, Metin, Avignant & Cousseins, 1986) et dans  $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$  (Brunton, 1971). On la retrouve aussi dans les structures voisines  $\text{Na}_2\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  avec F—F = 2,24 Å (Burns, Ellison & Levy, 1968) et  $\text{PbZr}_6\text{F}_{22}\text{O}_2$  avec F—F = 2,22 Å (Laval & Frit, 1983). Or, comme dans  $\text{CaB}_2\text{U}_2\text{O}_{10}$ , toutes ces structures sont constituées de polyèdres enchaînés par les arêtes, se refermant en cages ou en clusters autour du cation le moins chargé. Bien que cette remarque s'applique pour la première

fois à un composé oxydé, la distance O—O trouvée très courte semble donc nécessaire à l'arrangement structural décrit.

#### Références

- BRUNTON, G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 245–247.  
 BURNS, J. H., ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 230–237.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 GASPERIN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1180–1183.  
 GASPERIN, M. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 404–406.  
 HSINI, S., CAIGNOL, E., METIN, J., AVIGNANT, D. & COUSSEINS, J. C. (1986). *Rev. Chim. Minér.* **23**, 35–47.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht).  
 LAVAL, J. P. & FRIT, B. (1983). *Rev. Chim. Minér.* **20**, 368–384.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 MIYAKE, C., KANAMARU, H., IMOTO, S. & KAWANO, S. (1985). *J. Nucl. Sci. Technol.* **22**, 653–657.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1250–1253

## Structure and Mössbauer Spectrum of Bis(tetraethylammonium) 1,1'-commo-Bis(decahydro-1-ferra-2-selena-closo-decaborate)(2-)

BY GEORGE FERGUSON AND BARBARA L. RUHL

*Chemistry Department, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada N1G 2W1*

AND ORLA NI DHUBHGHAILL AND TREVOR R. SPALDING

*Chemistry Department, University College, Cork, Ireland*

(Received 19 January 1987; accepted 2 February 1987)

**Abstract.**  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{SeB}_{10}\text{H}_{10})_2]$ ,  $2\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}^+\cdot\text{B}_{20}\text{H}_{20}^-\text{FeSe}_2^-$ ,  $M_r = 710.7$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 8.306$  (2),  $b = 16.999$  (5),  $c = 14.589$  (3) Å,  $\beta = 116.91$  (2)°,  $V = 1837$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.28$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 23.9$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 728$ , room temperature. Final  $R = 0.037$  for 1260 observed reflections. The anion has a commo-bisicosahedral structure with two (SeB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>) cages sharing a common Fe apex and the Se atoms bonded to Fe which lies on an inversion centre; the Fe—Se distance is 2.280 (1) Å. The cation is disordered. The <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectrum of the ferraselenaborane shows a simple doublet [ $\sigma = 0.53$  (1),  $\Delta = 2.11$  (1) mm s<sup>-1</sup>] consistent with the Fe<sup>II</sup> situation.

**Introduction.** The ferraselenaborane anion was first prepared as the  $[\text{Me}_4\text{N}]^+$  salt (Little, Friesen & Todd, 1977). We have prepared the  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$  salt in the same manner to establish its solid-state structure and Mössbauer spectrum. A previous X-ray diffraction study of the sulfur analogue  $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{SB}_{10}\text{H}_{10})_2]$  (Davis & Bernal, 1972) showed the complex to crystallize in space group *Ibam* and have a molecular structure based on commo-FeSB<sub>10</sub> icosahedra. However, the S atom and one B atom were disordered which precluded the determination of accurate Fe—S distances. Very few structural studies of metallaheteroboranes have been reported except derivatives of carbaboranes.

**Experimental.** Maroon needle crystals grown from aqueous ethanol. Accurate cell dimensions and crystal-orientation matrix determined on a CAD-4 diffractometer by a least-squares treatment of the setting angles of 25 reflections in the range  $8 < \theta < 13^\circ$ . Crystal dimensions 0.10 × 0.15 × 0.40 mm; intensities of reflections with indices  $h$  0 to 10,  $k$  0 to 21,  $l$  -18 to 18, with  $2 < 2\theta < 54^\circ$  measured;  $\omega$ - $2\theta$  scans;  $\omega$ -scan width  $(0.60 + 0.35 \tan \theta)^\circ$ ; graphite-monochromatized MoK $\alpha$  radiation; intensities of three reflections measured every 2 h showed no evidence of crystal decay. 4551 reflections measured, 4006 unique, 1260 with  $I > 3\sigma(I)$  labelled observed and used in structure solution and refinement;  $R_{\text{int}} = 0.020$ . Data corrected for Lorentz, polarization and absorption effects (max. and min. transmission factors 0.804, 0.694). Gaussian integration, grid  $8 \times 8 \times 16$ . Space group  $P2_1/c$  uniquely from systematic absences  $h0l$   $l = 2n + 1$ ,  $0k0$   $k = 2n + 1$ . With  $Z = 2$ , the Fe atom lies at an inversion centre; the coordinates of the Se atom were determined from analysis of the three-dimensional Patterson function and those of the remaining non-H atoms were found *via* the heavy-atom method. The Et<sub>4</sub>N cation is disordered; the CH<sub>2</sub> groups of each ethyl moiety occupy two sites with occupancy factors of 0.65 and 0.35 (from isotropic refinement). Refinement was by full-matrix least-squares calculations on  $F$ , initially with isotropic and then with anisotropic thermal parameters. At an intermediate stage in the refinement, difference