

- ISRAELSSON, M. & KIHLEBORG, L. (1970). *Mater. Res. Bull.* **5**, 19–30.
- RÜDORFF, W. & KORNELSON, H. (1969). *Rev. Chim. Minér.* **6**, 137–155.
- SÉNÉGAS, J. & GALY, J. (1974). *J. Solid State Chem.* **10**, 5–10.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–766.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3547–3551

Structure Cristalline du Tétramolybdate de Thallium(I), $Tl_2Mo_4O_{13}$

PAR PAUL TOLÉDANO ET MARCEL TOUBOUL

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 30 mars 1978, accepté le 11 juillet 1978)

Thallium tetramolybdate, $Tl_2Mo_4O_{13}$, crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca* with $a = 7.583$, $b = 15.409$, $c = 18.798$ Å, $Z = 8$. 1977 reflexions were used in the solution and refinement of the structure to $R = 0.065$ ($R_w = 0.081$). The structure is composed of sheets formed by juxtaposition of $Mo_8O_{26}^{4-}$ units; each unit is composed of eight MoO_6 octahedra with a twofold axis in the direction $[010]$, and the Tl^+ ions are in the sheets. This structure is different from the $K_2Mo_4O_{13}$ chain structure.

Introduction

Les polymolybdates de cations monovalents ont fait l'objet de plusieurs études structurales. Pour notre part, dans le cadre de l'examen des composés oxygénés du thallium(I), nous avons montré dans un travail précédent (Tolédano, Touboul & Herpin, 1976) la similitude des structures de $Tl_2Mo_4O_{22}$ et de $Cs_2Mo_7O_{22}$ (Gatehouse & Miskin, 1975*b*). Leurs édifices structuraux sont constitués de feuillets construits à partir d'enchaînements d'octaèdres MoO_6 . Une différence apparaît cependant quant à l'environnement oxygéné des cations Tl^+ et Cs^+ . Une certaine activité stéréochimique de la paire libre de Tl^+ peut être envisagée pour l'expliquer.

L'examen des diagrammes de diffraction de poudres de $Tl_2Mo_4O_{13}$ (Touboul & Tolédano, 1975) ayant montré qu'il n'existait pas d'isotypie entre les tétramolybdates connus et ce composé, il était intéressant d'entreprendre l'étude de sa structure et cela d'autant plus qu'un essai de systématique des polymolybdates de gros ions alcalins, présenté par Gatehouse & Miskin (1975*b*), ne reposait, dans le cas d'une formule $A_2Mo_nO_{3n+1}$ avec n pair, que sur la structure de $K_2Mo_4O_{13}$ et celle isotype de $Rb_2Mo_4O_{13}$.

En effet si l'on écrit la formule des polymolybdates

d'ions monovalents A^+ , $A_2Mo_nO_{3n+1}$, on peut distinguer le cas des composés comportant un nombre n impair de molybdènes et dont plusieurs exemples sont maintenant connus et celui où n est pair. Dans ce dernier cas seules les structures de *H* et *L*- $Li_2Mo_4O_{13}$ tricliniques et *M*- $Li_2Mo_4O_{13}$ monoclinique (Gatehouse, Lloyd & Miskin, 1972; Gatehouse & Miskin, 1975*a*), ainsi que celles des composés $K_2Mo_4O_{13}$ et $Rb_2Mo_4O_{13}$ tricliniques (Gatehouse & Leverett, 1971) ont été publiées.

D'autres tétramolybdates ont bien été signalés dans la littérature mais n'ont pas été étudiés du point de vue structural: $Na_2Mo_4O_{13}$ (Caillet, 1967), $Cs_2Mo_4O_{13}$ (Hockstra, 1973), $Ag_2Mo_4O_{13}$ (Kohlmüller & Faurie, 1968) et $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ (Bhatnagar, Chakrabarty & Biswas, 1972).

Deux composés du thallium(I) formulés respectivement $Tl_2Mo_4O_{13}$ et $Tl_4Mo_8O_{26}$ ont également été préparés par Raghuchandra Kini, Udupa & Aravamudan (1973), le premier par chauffage d'un mélange $Tl_2MoO_4-3MoO_3$ à $650^\circ C$, le second par précipitation en solution aqueuse d'un mélange stoechiométrique de nitrate de thallium(I) et de molybdate d'ammonium. Cependant les diagrammes de poudre qui auraient permis une comparaison avec nos cristaux ne sont pas fournis.

Partie expérimentale

Préparation et données cristallographiques

Contrairement aux résultats de Belyaev, Doroshenko & Nesterov (1971) qui n'ont pas obtenu de tétramolybdate au cours de l'étude du système binaire Tl_2O-MoO_3 , nous avons mis en évidence au cours d'une étude similaire menée par analyse thermique et examen aux rayons X, le tétramolybdate de thallium(I), dans une zone de composition comprise entre les rapports MoO_3/Tl_2O allant de trois à cinq. Des cristaux de $Tl_2Mo_4O_{13}$ de 1 à 2 mm ont ainsi été préparés aisément par refroidissement lent d'un mélange fondu de rapport moléculaire $MoO_3/Tl_2CO_3 = 4$. Ils ont été identifiés par leur diagramme de poudre indexé à partir des paramètres mesurés sur monocristal (Touboul & Tolédano, 1975).

Les caractéristiques cristallographiques sont les suivantes: groupe spatial $Pbca$, $a = 7,583$ (3); $b = 15,409$ (3); $c = 18,798$ (3) Å; $M_r = 1000,54$; $V = 2197$ Å³; $D_c = 6,06$; $D_m = 5,98$ g cm⁻³; $Z = 8$; $\mu_l = 339$ cm⁻¹; épaisseur critique $1/\mu_l = 3 \times 10^{-3}$ cm.

Enregistrement des intensités diffractées

Le cristal étudié a été taillé en un petit prisme droit de dimensions: $0,05 \times 0,05 \times 0,03$ mm. Les mesures ont été faites à 20°C sur diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 à monochromateur de graphite, avec un rayonnement $Mo K\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å). 2787 réflexions ont été mesurées dans un intervalle $2 < \theta < 35^\circ$ en utilisant un balayage $\omega-2\theta$ avec une vitesse, en ω , de $0,025^\circ s^{-1}$ et une amplitude de $0,80^\circ + 0,20^\circ \times \text{tg } \theta$. 30 mesures de l'intensité du fond continu ont été effectuées en fonction de θ et ont permis de déterminer la participation du fond continu à l'intensité des réflexions mesurées. L'enregistrement toutes les 60 min de trois taches de référence n'a montré aucune décomposition du cristal. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

Les facteurs de diffusion des ions Tl^+ , Mo^{6+} et O^{2-} en fonction de $\sin \theta/\lambda$, ainsi que les facteurs de dispersion anormale, sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 370/165 du CIRCE à Orsay.

L'unité asymétrique comporte 2 thalliums, 4 molybdènes et 13 oxygènes. Les sections de Patterson perpendiculaires à l'axe c ont permis de localiser les 2 thalliums. La méthode de l'atome lourd a été utilisée pour situer les autres atomes. L'affinement par moindres carrés a été effectué à l'aide du programme

AFFINE, version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

En affectant à chaque atome un facteur d'agitation thermique isotrope, R prend la valeur 0,10. L'affinement a été poursuivi en introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotrope de la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ et en éliminant les réflexions telles que $F < 3\sigma(F_o)$. Après cinq cycles d'affinement les indices résiduels $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ valent respectivement 0,065 et 0,081 pour 1977 réflexions.*

La pondération utilisée est: $w = 1/\sigma^2(F) = 4I/\sigma^2(I)$ (Corfield, Doedens & Ibers, 1967; Stout & Jensen, 1968) avec $\sigma(I) = [I_m + (t_m/t_f)^2 I_f + (SI)^2]^{1/2}$ où I_m et I_f sont les intensités du pic de diffraction et du fond continu, t_m et t_f les temps de mesure respectifs de ces intensités. I est l'intensité réelle: $I = I_m - (t_m/t_f)I_f$; S constante de stabilité des mesures a été déterminée: $S = 0,04$.

Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées atomiques avec leurs écarts-type. Les coefficients B_{eq} sont les facteurs de température isotropes équivalents (Å²) calculés à partir des β_{ij} .

Description de la structure

La structure de $Tl_2Mo_4O_{13}$ est ionique. Elle est constituée d'enchaînements d'octaèdres MoO_6 disposés

* 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 33814: 11 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. B_{eq} est le facteur de température isotrope équivalent.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Tl(1)	0,2740 (2)	0,2869 (1)	0,0655 (1)	2,0
Tl(2)	0,1119 (2)	0,0266 (1)	0,0841 (1)	1,5
Mo(1)	0,2966 (3)	0,3576 (1)	0,3996 (1)	0,7
Mo(2)	0,0772 (3)	0,2194 (1)	0,2491 (1)	0,6
Mo(3)	0,1707 (3)	0,4281 (1)	0,2443 (1)	0,5
Mo(4)	0,1081 (3)	0,0646 (1)	0,3908 (1)	0,7
O(1)	0,4342 (26)	0,1173 (12)	0,0751 (11)	1,5
O(2)	0,0542 (25)	0,1547 (11)	0,1767 (13)	1,8
O(3)	0,4223 (24)	0,0145 (11)	0,1951 (11)	1,3
O(4)	0,3836 (23)	0,4248 (11)	0,2103 (8)	0,6
O(5)	0,3682 (22)	0,2263 (12)	0,2165 (9)	0,8
O(6)	0,1693 (23)	0,1418 (12)	0,3149 (11)	1,1
O(7)	0,0696 (25)	0,3305 (11)	0,1954 (11)	1,2
O(8)	0,4059 (24)	0,2670 (11)	0,4310 (9)	0,9
O(9)	0,1910 (24)	0,3175 (11)	0,3138 (10)	1,0
O(10)	0,2222 (25)	0,4750 (11)	0,3319 (10)	1,3
O(11)	0,4561 (23)	0,4448 (12)	0,4232 (10)	1,0
O(12)	0,2671 (24)	0,0850 (11)	0,4501 (10)	1,2
O(13)	0,1232 (25)	0,3707 (12)	0,4561 (11)	1,6

en feuillets. On retrouve comme dans la plupart des polymolybdates deux distances Mo—O courtes (de 1,67 à 1,75 Å), deux distances moyennes (de 1,83 à 2,01 Å) et deux distances longues: de 2,12 à 2,33 Å, mise à part la liaison Mo(1)—O(7) exceptionnellement longue (2,78 Å) (Tableau 2). Cette dernière entraîne une déformation considérable de l'octaèdre 'Mo(1)'.

Le motif structural de l'anion $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ est constitué de huit octaèdres MoO_6 répartis en groupes de deux octaèdres: 'Mo(1)'—'Mo(4)' et 'Mo(3)'—'Mo(2)'. Ces motifs s'organisent en chaînes parallèles à l'axe [010]

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Le nombre en exposant symbolise la façon dont l'atome équivalent est obtenu; le premier chiffre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second chiffre la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

Code des opérations de symétrie: Nul: x, y, z ; (I) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$; (II) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (III) $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; (IV) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (V) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (VI) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (VII) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$.

Code des translations: Nul: position initiale; (1) $\bar{1}00$; (2) $0\bar{1}0$; (3) $00\bar{1}$; (4) $1\bar{1}0$.

(a) Mo—O

Mo(1)—O(13)	1,71 (2)	Mo(3)—O(4)	1,73 (2)
—O(8)	1,73 (2)	—O(3) (V,0)	1,75 (2)
—O(11)	1,86 (2)	—O(10)	1,83 (2)
—O(9)	1,92 (2)	—O(7)	1,91 (2)
—O(10)	2,29 (2)	—O(9)	2,13 (2)
—O(7) (VII,0)	2,78 (2)	—O(4) (VII,1)	2,33 (2)
Mo(2)—O(2)	1,67 (2)	Mo(4)—O(1) (VII,1)	1,68 (2)
—O(5) (VII,1)	1,71 (2)	—O(12)	1,69 (2)
—O(6)	1,85 (2)	—O(6)	1,92 (2)
—O(7)	1,98 (2)	—O(11) (V,2)	2,01 (2)
—O(9)	2,12 (2)	—O(10) (V,2)	2,19 (2)
—O(5)	2,29 (2)	—O(3) (VII,1)	2,30 (2)

(b) Mo—Mo

(A) Octaèdres joints par une arête

(S) Octaèdres joints par un sommet

Mo(1)—Mo(3)	3,259 (2) (A)	Mo(3)—Mo(3) (VII,0)	3,798 (2) (S)
—Mo(4) (V,0)	3,274 (2) (A)	—Mo(3) (VII,1)	3,850 (2) (S)
—Mo(2)	3,913 (2) (S)	—Mo(4) (V,0)	3,918 (2) (S)

Mo(2)—Mo(3)	3,294 (2) (A)
—Mo(4)	3,583 (2) (A)
—Mo(2) (VII,0)	3,792 (2) (S)
—Mo(2) (VII,1)	

(c) Tl—O inférieures à 4 Å

Tl(1)—O(8) (VII,1)	2,81 (2)	Tl(2)—O(2)	2,69 (2)
—O(8) (VI,3)	2,83 (2)	—O(1)	2,83 (2)
—O(1)	2,89 (2)	—O(12) (VII,1)	2,83 (2)
—O(12) (VI,3)	2,92 (2)	—O(13) (VI,3)	2,85 (2)
—O(13) (VII,0)	2,98 (2)	—O(4) (V,2)	2,86 (2)
—O(7)	2,99 (2)	—O(13) (II,2)	3,08 (2)
—O(5)	3,08 (2)	—O(10) (II,2)	3,10 (2)
—O(13) (VI,3)	3,37 (2)	—O(12) (III,3)	3,16 (2)
—O(2)	3,38 (2)	—O(3)	3,17 (2)
—O(11) (VII,1)	3,43 (2)	—O(11) (II,4)	3,52 (2)
—O(4)	3,57 (2)		
—O(9) (VII,0)	3,93 (2)		
—O(1) (I,1)	3,96 (2)		

(d) Tl—Tl

Tl(1)—Tl(2) (V,0)	3,809 (1)	Tl(2)—Tl(2) (IV,0)	3,678 (1)
—Tl(2)	4,210 (1)		
—Tl(1) (I,0)	4,661 (1)		
—Tl(1) (I,1)			
—Tl(2) (I,0)	4,766 (1)		

(Fig. 1) qui s'empilent dans la direction [100] constituant ainsi un feuillet parallèle au plan (001). La maille comporte deux de ces feuillets (Fig. 2).

Dans cet arrangement les groupes de deux octaèdres 'Mo(2)'—'Mo(3)' sont superposés dans la direction [100] formant des rubans ininterrompus laissant entre eux un vide en forme de tunnel. Les groupes de 2 octaèdres 'Mo(1)'—'Mo(4)' se disposent alternativement de part et d'autre de ces files et assurent la liaison entre elles (Fig. 3).

Les Figs. 2 et 3 représentent la projection orthogonale de la structure sur les plans (100) et (001). Dans les espaces laissés libres entre les groupes 'Mo(1)'—'Mo(4)' de niveaux différents, prennent place les deux atomes de thallium, Tl(1) et Tl(2). Ces thalliums, par leurs liaisons avec les oxygènes du feuillet auquel ils appartiennent et avec les oxygènes du feuillet voisin, assurent la cohésion de la structure.

L'environnement immédiat de Tl(2) est constitué de cinq oxygènes placés à des distances inférieures à 3 Å (2,69 à 2,86 Å), le sixième étant à 3,08 Å (Tableau 2).

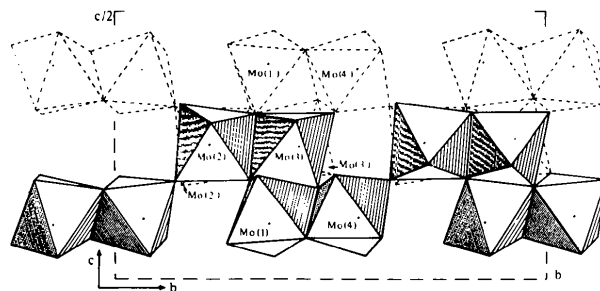


Fig. 1. Projection orthogonale sur le plan (100) d'un feuillet. L'anion $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ est constitué des huit octaèdres MoO_6 indiqués. Il constitue le motif d'un feuillet parallèle à (001).

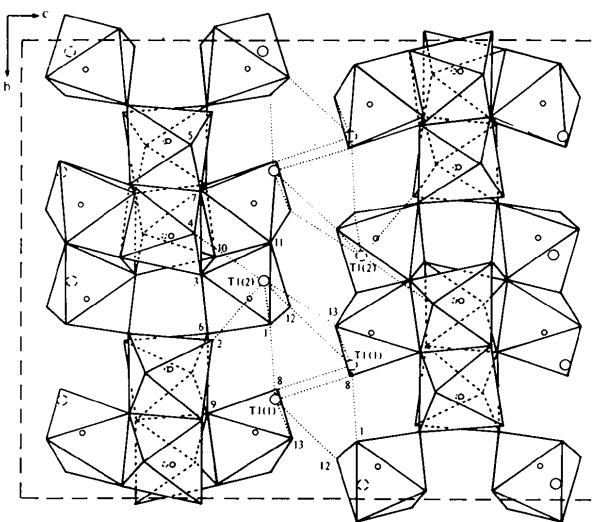


Fig. 2. Projection orthogonale sur le plan (100) montrant l'environnement de Tl(1) et Tl(2).

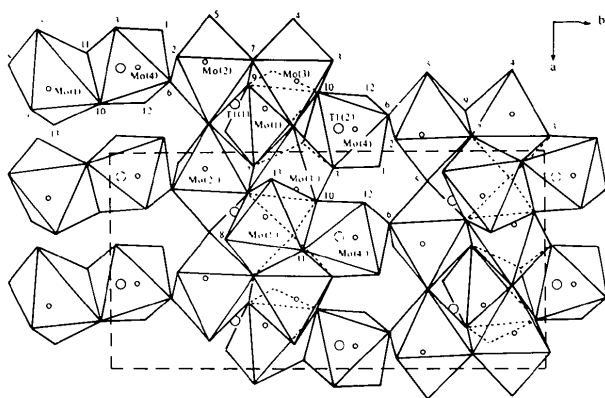


Fig. 3. Projection orthogonale d'un feuillet sur le plan (001).

Ces oxygènes sont situés du même côté de Tl(2) (Fig. 2).

En ce qui concerne Tl(1), six oxygènes sont placés à des distances comprises entre 2,81 et 2,99 Å de cet ion, le septième étant à 3,08 Å. L'écart entre les longueurs des liaisons Tl—O est faible et il devient difficile dans le cas de Tl(1) de préciser la coordinence de cet ion.

Dans cette structure le doublet libre de Tl^+ ne semble pas avoir d'influence stéréochimique; en effet quand celle-ci se manifeste la coordinence 3 de Tl^+ est nettement marquée (Bouchama & Tournoux, 1975; Piffard, Marchand & Tournoux, 1975).

Discussion

On peut intégrer les structures des polymolybdates de thallium(I) dans la classification des molybdates proposée par Gatehouse & Miskin (1975b) qui partagent ces composés de type $A_2Mo_nO_{3n+1}$ (où A est un gros ion alcalin) en deux groupes: celui où n est pair et celui où n est impair; $Tl_2Mo_7O_{22}$ obéit aux règles proposées: d'une part, structure formée de feuillets dont l'épaisseur est de n octaédres MoO_6 ; d'autre part présence dans ces feuillets d'axes binaires séparés par $n/2$ octaédres. Considérant la structure de $K_2Mo_4O_{13}$, la seule jusqu'alors établie d'un composé à nombre n pair, Gatehouse & Miskin (1975b) constatent que les règles précédentes ne s'appliquent pas. En effet la structure de ce composé est constituée de chaînes construites à partir de groupements $Mo_8O_{26}^{4-}$, les chaînes adjacentes n'ayant aucun oxygène commun. Entre elles sont disposés les ions K^+ , de coordinence 8, qui assurent la cohésion de l'ensemble. Dans la structure de $Tl_2Mo_4O_{13}$ par contre, on note la présence de feuillets et d'axes binaires parallèles à la direction [010] et on a donc une configuration comparable à celles observées dans les cas où n est impair.

En apportant un exemple supplémentaire de composé du type $A_2Mo_nO_{3n+1}$, A étant un gros cation

monovalent et n un nombre pair, l'étude présente modifie quelque peu les règles structurales proposées par Gatehouse & Miskin (1975b).

La structure de $Tl_2Mo_4O_{13}$, est d'un type nouveau, différente comme on l'a vu de celle de $K_2Mo_4O_{13}$ mais également noter que $Tl_2No_4O_{13}$ constitue $Li_2Mo_4O_{13}$ (Gatehouse, Lloyd & Miskin, 1972; Gatehouse & Miskin, 1975a). Il aurait été intéressant de comparer les structures de $Cs_2Mo_4O_{13}$ et $Tl_2Mo_4O_{13}$ puisque nous avons montré que les heptamolybdates de Cs^+ et Tl^+ sont isotypes et isomorphes (Tolédano, Touboul & Herpin, 1976); cependant bien que $Cs_2Mo_4O_{13}$ ait été mis en évidence dans le système binaire Cs_2MoO_4 — MoO_3 (Hoekstra, 1973), il se décompose à l'état solide et Gatehouse & Miskin (1975b) notent qu'ils n'ont pu en obtenir des monocristaux.

En ce qui concerne l'environnement du thallium dans $Tl_2Mo_4O_{13}$, on peut simplement remarquer la position particulière des oxygènes voisins, placés d'un même côté par rapport à cet atome, mais il semble difficile de l'attribuer au rôle stéréochimique du doublet libre de Tl^+ . On peut également noter que $Tl_2Mo_4O_{13}$ constitue un exemple de polymolybdate d'ions monovalents cristallisant avec une symétrie relativement élevée.

D'autres polymolybdates de thallium(I) comme $Tl_2Mo_7O_{22}$ (Touboul & Tolédano, 1975) ne montrent pas d'isotypie cristalline avec les composés alcalins correspondants et il est probable que leurs structures diffèrent et présentent des enchaînements nouveaux.

Références

- BELYAEV, I. N., DOROSHENKO, A. K. & NESTEROV, A. A. (1971). *Russ. J. Inorg. Chem.* **16**, 1389–1390.
- BHATNAGAR, I. K., CHAKRABARTY, D. K. & BISWAS, A. B. (1972). *Indian J. Chem.* **10**, 1025–1028.
- BOUCHAMA, M. & TOURNOUX, M. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 80–101.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CAILLET, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4750–4755.
- CORFIELD, P. W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197–204.
- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2107–2112.
- GATEHOUSE, B. M., LLOYD, D. J. & MISKIN, B. K. (1972). *Proc. 5th Mater. Res. Symp. Natl Bur. Stand. US Spec. Publ.* **364**, 15–27.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1975a). *J. Solid State Chem.* **15**, 274–282.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 1293–1299.
- HOEKSTRA, H. R. (1973). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 1291–1301.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.

- KOHLMULLER, R. & FAURIE, J.-P. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4379–4382.
- PIFFARD, Y., MARCHAND, R. & TOURNOUX, M. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 210–217.
- RAGHUCHANDRA KINI, M., UDUPA, M. R. & ARAVAMUDAN, G. (1973). *Curr. Sci.* **42**, 536–537.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 456. New York: Macmillan.
- TOLÉDANO, P., TOUBOUL, M. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1859–1863.
- TOUBOUL, M. & TOLÉDANO, P. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 398–400.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3551–3554

Refinement of the X-ray Crystal Structure of the Industrial Bleaching Agent Disodium Tetrahydroxo-di- μ -peroxo-diborate Hexahydrate, $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

BY MARIA A. A. F. DE C. T. CARRONDO AND ANDRZEJ C. SKAPSKI

Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London SW7 2AY, England

(Received 3 July 1978; accepted 8 August 1978)

Disodium tetrahydroxo-di- μ -peroxo-diborate hexahydrate is triclinic with $a = 6.837(1)$, $b = 7.370(1)$, $c = 7.283(1)$ Å, $\alpha = 98.77(1)$, $\beta = 101.85(1)$, $\gamma = 120.33(1)^\circ$, space group $P\bar{1}$ and $Z = 1$. Least-squares refinement of 1116 independent reflections measured on a diffractometer reached a final R value of 0.027. The structure contains Na^+ ions, water molecules, and the centrosymmetric cyclic $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ anion. In the anion the B atoms are joined by two peroxo bridges, and their tetrahedral coordination is completed by terminal OH groups. Mean B–OH and B–O distances are 1.442 and 1.495 Å respectively. The O–O distance is 1.480 Å, and the acute peroxo dihedral angle of 60.0° is a consequence of the chair conformation adopted by the six-membered ring. Water molecules and OH groups surround the Na^+ ions to give them an octahedral coordination.

Introduction

The title compound and ‘sodium percarbonate’ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$) are the two most important industrial bleaching agents used in solid detergents. The peroxoborate had been variously described as $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, until its nature was determined crystallographically by Hansson (1961), who showed it to contain the cyclic $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ anion. His report, however, was based on unrefined data and no R was quoted. The unique structure of the anion and our interest in these compounds (Carrondo, Griffith, Jones & Skapski, 1977) have prompted us to carry out an accurate determination based on diffractometer data. Our work has essentially confirmed the original structure, but we find one water molecule to have been misplaced by 0.7 Å.

Experimental

Crystals of $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were obtained as colourless irregular prisms by the method of Hansson (1961). (Composition: found: H 5.2, O_2^{2-} 20.9%; $\text{B}_2\text{H}_{16}\text{Na}_2\text{O}_{14}$ requires: H 5.2, O_2^{2-} 20.8%.)

Photographs confirmed that the crystals were triclinic, and the space group was shown to be $P\bar{1}$ by the successful refinement of the structure. Measurement of 27 high-angle α_1 reflections on a diffractometer, followed by a least-squares calculation, gave the following morphologically convenient cell: $a = 6.837(1)$, $b = 7.084(1)$, $c = 8.907(1)$ Å, $\alpha = 87.38(1)$, $\beta = 126.85(1)$, $\gamma = 116.10(1)^\circ$.

Intensities were measured on a Siemens off-line automatic diffractometer. A crystal $0.30 \times 0.15 \times 0.10$ mm was mounted about c , and a layer of picture varnish was applied to prevent decomposition under X-rays. Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) at a take-off angle of 3.0° , a Ni filter, and a Na(Tl)I scintillation counter were used. The θ – 2θ technique was employed with a five-value measuring procedure (Allen, Rogers & Troughton, 1971). 1122 independent reflections were measured (to $\theta = 70^\circ$), of which 29 were judged to be unobserved with $I < 2.58\sigma(I)$. The $3\bar{3}0$ reflection was monitored as a reference every 50 reflections, and its net count did not alter noticeably over the period of data collection (ca 2 d). Data were scaled by the use of the reference reflection, and Lorentz and polarization corrections were applied. No absorption correction was applied, because of the low value of μ and the difficulty