

other than the hydrogen-bonding forces discussed above. The variation in Fe—Cl bond distances found in this structure, 2.169 (4) to 2.220 (4) Å, are very significant, and much greater than in the  $[\text{FeCl}_4]^-$  anion in  $[\text{PCl}_4][\text{FeCl}_4]$  (Kistenmacher & Stucky, 1968) where the agreement between the bonds is remarkable ( $2.185 \pm 0.003$  Å). However, the deviations in the angles from tetrahedral in the latter structure ( $108.2$  to  $113.5^\circ$ ) are somewhat greater than in the present structure ( $106.6$  to  $110.7^\circ$ ). It is worth pointing out that the two Fe—Cl bonds which are equal in this structure, Fe—Cl(1) [2.190 (3) Å] and Fe—Cl(2) [2.190 (2) Å], are nearly identically affected by the hydrogen-bonding network, as both Cl atoms are bound to the same solvate water molecule at very similar distances (Fig. 4). This would seem to contradict the argument previously used to explain the distortions from the centrosymmetric structure. A possible explanation is that, in fact, these O—H...Cl distances are close to the minimum in the potential-energy function, and hence are stabilized.

The author is grateful to Dr D. J. Francis, formerly of this Division, for presenting the problem, for useful discussions and for the crystal preparative work. Thanks are extended to Mr K. Bartels and Mr H. Noorzad, of this Division, for preparative work and for mounting the crystals. The diagrams were prepared using the plotting program *ORTEP* (Johnson, 1965), adapted to the XRAY system (Stewart *et al.*, 1972) by J. F. Guédon, S. R. Hall, P. Richard & S. Whitlow in 1974.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 1963–1967

## Structure Cristalline de $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$

PAR M. PARMENTIER ET C. GLEITZER

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au CNRS N° 158, Service de Chimie Minérale, Case officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

ET A. COURTOIS ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS N° 162, Case officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 27 février 1979, accepté le 8 mai 1979)

### Abstract

$\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$  crystallizes in the space group *Pma2* with  $a = 20.03$  (2),  $b = 8.09$  (1) and  $c = 7.17$  (1) Å ( $d_m = 4.87 \pm 0.05$ ,  $d_c = 4.83$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ). The crystal structure has been determined by the Patterson method on the  $xOz$  and  $xyO$  projections. Least-squares

0567-7408/79/091963-05\$01.00

### References

- BASOLO, F. & PEARSON, R. G. (1958). *Mechanisms of Inorganic Reactions*. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R. (1970). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 319–330. Copenhagen: Munksgaard.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1896.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–325.
- FANFANI, L., NUNZI, A. & ZANAZZI, P. F. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 78–89.
- FERRARI, A., CAVALCA, L. & TANI, M. E. (1957). *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 22–26.
- FRANCIS, D. J. & WILES, M. (1979). *Inorg. Chem.* In preparation.
- HAIR, N. J. & BEATTIE, J. K. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 245–250.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KISTENMACHER, T. J. & STUCKY, G. D. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2150–2155.
- LIND, M. D. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 990–993.
- ROBINSON, P. D. & FANG, J. H. (1971). *Am. Mineral.* **56**, 1567–1572.
- ROOZEBOOM, H. W. B. (1892). *Z. Phys. Chem.* **10**, 477–503.
- 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.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- THOMAS, J. N., ROBINSON, P. D. & FANG, J. H. (1974). *Am. Mineral.* **59**, 582–586.

refinement with anisotropic temperature factors of the three-dimensional atomic parameters gives a final *R* of 0.055. The Mo atoms have octahedral coordination and the environment of the Sb atoms can be considered as being similar to the classical  $AX_3E$  (*E* = lone pair) polyhedra. Hexagonal tunnels formed by the  $\text{MoO}_6$  octahedra are occupied by the Sb atoms.

© 1979 International Union of Crystallography

### Introduction

Aucun composé ternaire Sb—Mo—O dans lequel le molybdène possède un degré d'oxydation intermédiaire entre 4 et 6 n'a été préparé jusqu'à la présente étude. Par réduction dans des mélanges  $H_2/N_2/H_2O$  de binaires  $Sb_2MoO_6$ — $MoO_3$ , deux phases inédites  $Sb_2Mo_{10}O_{31}$  et  $Sb_4Mo_{10}O_{31}$  ont été isolées et caractérisées (Parmentier, Gleitzer & Tilley, 1979).

L'étude de  $Sb_2Mo_{10}O_{31}$  par la méthode de Weissenberg conduit aux groupes d'espace  $Pm\bar{m}$  ou  $Pma2$  ( $h0l$ ,  $h = 2n$ ). La résolution complète de la structure montre que le groupe spatial réel est  $Pma2$ . La densité a été mesurée par picnométrie à la décaline.

### Détermination de la structure

Le cristal utilisé est un cube de 0,02 mm de côté. Les données de diffraction sont enregistrées sur un diffractomètre Nonius CAD-4F avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène isolé à l'aide d'un monochromateur au graphite.

Les intensités de 1070 réflexions pour lesquelles  $\sigma(I)/I < 1$ , corrigées des phénomènes de Lorentz et polarisation sont utilisées pour résoudre la structure. L'absorption a été négligée ( $\mu R = 0,6$ ). La déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle a été tentée sans succès dans le groupe d'espace  $Pm\bar{m}$ . Par ailleurs la distribution des facteurs de structure normalisés dans les différents groupes de parité (Tableau 1) n'a pas permis l'utilisation des méthodes directes.

### Etude des projections bidimensionnelles

La structure a donc été résolue par l'étude des projections de Patterson  $uOw$  et  $uvO$ . Les affinements des positions des atomes déterminés dans les projections bidimensionnelles ont été conduits à l'aide d'une chaîne de programmes à matrice diagonale (Courtois, Aubry, Dusausoy & Protas, 1973), en supposant tous les atomes de même nature chimique.

Projection  $uOw$ : Cette projection correspond à la projection  $xOz$  du groupe spatial (avec  $a' = a/2$ ). L'étude est réalisée sur 118 réflexions, par déconvolution de la fonction de Patterson puis synthèse de Fourier. L'interprétation de cette fonction ne peut être réalisée qu'en supposant qu'elle découle d'une convolution dans le groupe bidimensionnel  $pm$ , projection du groupe spatial non-centrosymétrique  $Pma2$ .

Quatre atomes lourds sont positionnés, l'indice résiduel étant  $R = 0,20$ . Les coordonnées correspondantes sont données au Tableau 2(a).

Projection  $uvO$ : Elle est déconvoluée graphiquement dans le groupe d'espace  $pmg$ : huit positions atomiques sont déterminées avec un indice résiduel  $R = 0,30$  sur 256 réflexions (Tableau 2b).

### Etude tridimensionnelle

L'affinement par moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) des paramètres atomiques des atomes lourds (assimilés à des atomes de molybdène) obtenus à partir des deux projections précédentes et replacés dans les différentes hypothèses d'origine compatibles avec les éléments de symétrie du groupe spatial  $Pma2$  abaisse l'indice résiduel à  $R = 0,16$ .

L'affinement des facteurs d'agitation thermique individuels permet de distinguer les atomes d'antimoine des atomes de molybdène ( $R = 0,14$ ).

Une synthèse de Fourier menée à partir de cette étape fait apparaître les atomes d'oxygène. Les paramètres atomiques sont affinés en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotrope puis des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds et isotrope pour les atomes d'oxygène. Cette procédure est finalement retenue après avoir constaté que l'introduction de paramètres anisotropes sur ces derniers n'apporte pas d'amélioration à la résolution de la structure. L'indice résiduel  $R$  s'abaisse à 0,055.\* Le Tableau 3 rassemble les coordonnées atomiques finales et les coefficients d'agitation thermique.

\* 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 34455: 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.

Tableau 2. Coordonnées atomiques des projections bidimensionnelles

Position	$x'$	$y'$	$z'$
(a) Projection $xOz$			
2(c)1	0,3254		0,2380
2(c)2	0,3165		0,7643
1(a)1	0		0,0441
1(a)2	0		0,5350
(b) Projection $xOy$			
4(d)1	0,4148	0,2493	
4(d)2	0,5825	0,2493	
2(c)1	0,25	0,1573	
2(c)2	0,25	0,2704	
2(c)3	0,25	0,3263	
2(c)4	0,75	0,1713	
2(c)5	0,75	0,2527	
2(c)6	0,75	0,3391	

Tableau 1. Distribution des facteurs de structure normalisés

Groupe de parité	$ppp$	$ppi$	$pip$	$ipp$	$pii$	$ipi$	$iip$	$iii$
$\langle E(H)^2 \rangle$	3,280	0,913	0,156	0,253	0,168	3,205	0,087	0,015

Tableau 3. Coordonnées fractionnaires ( $\times 10^4$ ), coefficient d'agitation thermique ( $B$  équivalent pour Mo et Sb) et écarts-type correspondants

	x	y	z	B ( $\text{Å}^2$ )
Mo(1)	4105 (1)	2966 (8)	0	0,33
Mo(2)	4097 (1)	2057 (4)	4963 (6)	0,43
Mo(3)	5886 (1)	2936 (4)	5037 (5)	0,41
Mo(4)	5890 (2)	2039 (4)	0061 (6)	0,43
Mo(5)	2500	2038 (4)	7695 (6)	0,43
Mo(6)	7500	2972 (5)	7751 (6)	0,45
Sb(1)	2500	2745 (4)	3118 (7)	1,30
Sb(2)	7500	2581 (3)	3208 (6)	0,32
O(1)	3141 (16)	2403 (25)	9229 (45)	0,30 (11)
O(2)	4098 (12)	0097 (42)	0262 (39)	0,26 (11)
O(3)	4072 (13)	4999 (48)	9737 (34)	0,58 (13)
O(4)	5052 (18)	2551 (25)	0598 (31)	0,34 (11)
O(5)	6809 (15)	2482 (25)	9385 (52)	0,39 (10)
O(6)	3799 (16)	2706 (30)	2518 (44)	0,65 (13)
O(7)	6228 (15)	2656 (26)	2550 (43)	0,30 (10)
O(8)	2500	5015 (61)	2879 (29)	0,64 (14)
O(9)	5021 (21)	2470 (26)	4371 (29)	0,44 (12)
O(10)	4040 (13)	9976 (49)	4764 (36)	0,61 (13)
O(11)	4136 (12)	5001 (46)	5211 (35)	0,40 (10)
O(12)	3075 (17)	2551 (25)	5523 (41)	0,32 (10)
O(13)	6843 (16)	2665 (28)	5559 (40)	0,33 (11)
O(14)	2500	4938 (52)	7746 (45)	0,13 (10)
O(15)	2500	9988 (62)	7375 (51)	0,64 (13)
O(16)	4277 (16)	2309 (28)	7485 (44)	0,39 (12)
O(17)	5753 (16)	2277 (29)	7494 (44)	0,37 (11)

### Description de la structure

L'entourage des atomes de molybdène est octaédrique. Les octaèdres sont très déformés, le molybdène occupant une position excentrée, comme l'indiquent les Tableaux 4 (distances interatomiques) et 5 (angles de liaisons).

La Fig. 1 fait apparaître l'enchaînement des octaèdres  $\text{MoO}_6$  parallèlement aux plans (100) et (001).

Les atomes d'antimoine sont placés à l'intérieur d'un hexagone plan d'atomes d'oxygène parallèle au plan (010), mais en position suffisamment excentrée pour n'être coordonnés qu'avec deux d'entre eux et un troisième en dehors de ce plan. L'ensemble forme un polyèdre  $\text{SbO}_3E$  ( $E$ : paire non liée). Les autres atomes d'oxygène sont à plus de 2,5 Å de l'antimoine (Fig. 2).

En accord avec Marain & Pérez (1977) on constate l'effet de répulsion de la paire non liée sur les liaisons  $\text{Sb}-\text{O}$ : les angles de liaison, qui devraient être de  $109^\circ$ , sont réduits aux environs de  $90^\circ$ .

### Discussion de la structure

La mise en commun d'atomes d'oxygène des octaèdres  $\text{MoO}_6$  parallèlement au plan (010) fait apparaître la formation de tunnels hexagonaux (Fig. 3) dans lesquels se placent des chaînes:

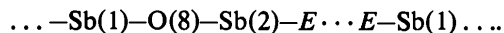


Tableau 4. Distances interatomiques (Å)

Les écarts-type figurent entre parenthèses. Les atomes équivalents sont définis par le code suivant:

(i)  $x, y-1, z$ ; (ii)  $x, y, z-1$ ; (iii)  $\frac{1}{2}-x, y, z-1$ ; (iv)  $1-x, 1-y, z$ ; (v)  $1-x, 1-y, z-1$ ; (vi)  $\frac{1}{2}-x, y, z-1$ ; (vii)  $\frac{1}{2}-x, y, z$ ; (viii)  $\frac{1}{2}-x, y, z$ .

Mo(1)-O(3 <sup>ll</sup> )	1,66 (4)	Mo(5)-O(1)	1,72 (3)
Mo(1)-O(16 <sup>ll</sup> )	1,91 (3)	Mo(5)-O(1 <sup>vlll</sup> )	1,72 (3)
Mo(1)-O(6)	1,92 (3)	Mo(5)-O(12)	1,98 (3)
Mo(1)-O(4)	1,97 (4)	Mo(5)-O(12 <sup>vlll</sup> )	1,98 (3)
Mo(1)-O(1 <sup>ll</sup> )	2,06 (3)	Mo(5)-O(14)	2,35 (4)
Mo(1)-O(2)	2,33 (3)	Mo(6)-O(14 <sup>lv</sup> )	1,69 (4)
Mo(2)-O(10 <sup>l</sup> )	1,69 (4)	Mo(6)-O(5)	1,86 (3)
Mo(2)-O(16)	1,86 (3)	Mo(6)-O(5 <sup>vl</sup> )	1,86 (3)
Mo(2)-O(6)	1,92 (3)	Mo(6)-O(13)	2,06 (3)
Mo(2)-O(9)	1,93 (4)	Mo(6)-O(13 <sup>vl</sup> )	2,06 (3)
Mo(2)-O(12)	2,12 (3)	Mo(6)-O(15 <sup>lv</sup> )	2,41 (5)
Mo(2)-O(11)	2,39 (4)	Sb(1)-O(8)	1,85 (5)
Mo(3)-O(11 <sup>lv</sup> )	1,67 (4)	Sb(1)-O(12)	2,08 (3)
Mo(3)-O(9)	1,83 (4)	Sb(1)-O(12 <sup>vlll</sup> )	2,08 (3)
Mo(3)-O(17)	1,86 (3)	Sb(1)-O(6)	2,64 (3)
Mo(3)-O(7)	1,92 (3)	Sb(1)-O(6 <sup>vlll</sup> )	2,64 (3)
Mo(3)-O(13)	1,97 (3)	Sb(1)-O(1 <sup>ll</sup> )	3,08 (3)
Mo(3)-O(10 <sup>lv</sup> )	2,37 (4)	Sb(1)-O(1 <sup>lll</sup> )	3,08 (3)
Mo(4)-O(2 <sup>lv</sup> )	1,73 (3)	Sb(2)-O(8 <sup>lv</sup> )	1,96 (5)
Mo(4)-O(4)	1,77 (4)	Sb(2)-O(13)	2,14 (3)
Mo(4)-O(17 <sup>ll</sup> )	1,87 (3)	Sb(2)-O(13 <sup>vl</sup> )	2,14 (3)
Mo(4)-O(5 <sup>ll</sup> )	1,94 (3)	Sb(2)-O(7)	2,59 (3)
Mo(4)-O(7)	1,97 (3)	Sb(2)-O(7 <sup>ll</sup> )	2,59 (3)
Mo(4)-O(3 <sup>v</sup> )	2,41 (4)	Sb(2)-O(5 <sup>ll</sup> )	3,07 (4)
Mo(5)-O(15 <sup>l</sup> )	1,67 (5)	Sb(2)-O(5 <sup>vl</sup> )	3,07 (4)

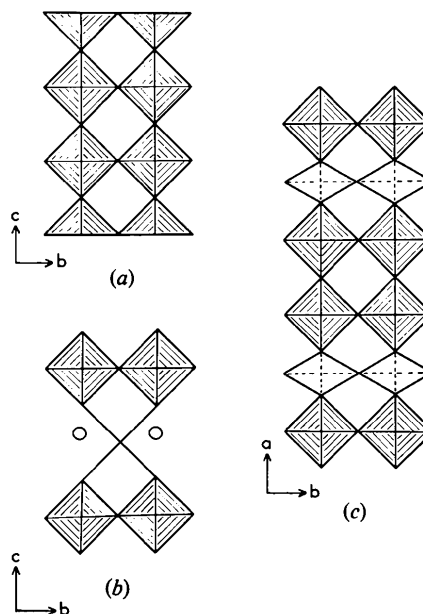


Fig. 1. (a) et (b) Enchaînement des octaèdres parallèlement au plan (100); (a) plans contenant seulement du molybdène, (b) plans cationiques mixtes molybdène-antimoine. (c) Enchaînement des octaèdres  $\text{MoO}_6$  dans le plan (001).

Tableau 5. Angles de liaison ( $^\circ$ )

Les écarts-type figurent entre parenthèses. Les atomes équivalents sont définis selon le même code qu'au Tableau 4.

O(3 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(16 <sup>ii</sup> )	100 (1)	O(11 <sup>iv</sup> )-Mo(3)-O(13)	97 (1)	O(1)-Mo(5) O(12)	92 (1)	O(12) Sb(1) -O(1 <sup>ii</sup> )	121 (1)
O(3 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(6)	102 (1)	O(11 <sup>iv</sup> )-Mo(3)-O(10 <sup>iv</sup> )	178 (1)	O(1)-Mo(5) O(12 <sup>viii</sup> )	155 (1)	O(12) Sb(1) O(1 <sup>iii</sup> )	167 (1)
O(3 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(4)	103 (1)	O(9)-Mo(3)-O(17)	93 (1)	O(1) Mo(5) O(14)	79 (1)	O(12 <sup>vii</sup> ) Sb(1) O(6)	133 (1)
O(3 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(1 <sup>ii</sup> )	99 (1)	O(9)-Mo(3)-O(7)	94 (1)	O(1 <sup>viii</sup> ) Mo(5) O(12)	155 (1)	O(12 <sup>vii</sup> ) Sb(1) O(6 <sup>viii</sup> )	66 (1)
O(3 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(2)	177 (1)	O(9)-Mo(3)-O(13)	161 (1)	O(1 <sup>viii</sup> ) Mo(5) O(12 <sup>viii</sup> )	92 (1)	O(12 <sup>vii</sup> )-Sb(1)-O(1 <sup>ii</sup> )	167 (1)
O(16 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(6)	156 (1)	O(9)-Mo(3)-O(10 <sup>iv</sup> )	80 (1)	O(1 <sup>viii</sup> ) Mo(5) O(14)	79 (1)	O(12 <sup>vii</sup> ) Sb(1) O(1 <sup>iii</sup> )	121 (1)
O(16 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(4)	89 (1)	O(17)-Mo(3)-O(7)	154 (1)	O(12) Mo(5) O(12 <sup>viii</sup> )	71 (2)	O(6) Sb(1)-O(6 <sup>vii</sup> )	161 (1)
O(16 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(1 <sup>ii</sup> )	82 (1)	O(17)-Mo(3)-O(13)	86 (1)	O(12) Mo(5) O(14)	79 (1)	O(6) Sb(1) O(1 <sup>ii</sup> )	56 (1)
O(16 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(2)	78 (1)	O(17)-Mo(3)-O(10 <sup>iv</sup> )	79 (1)	O(12 <sup>viii</sup> ) Mo(5) O(14)	79 (1)	O(6) Sb(1) O(1 <sup>iii</sup> )	105 (1)
O(6)-Mo(1)-O(4)	95 (1)	O(7)-Mo(3)-O(13)	79 (1)	O(14 <sup>iv</sup> ) Mo(6) O(5)	102 (1)	O(6 <sup>vii</sup> ) Sb(1) -O(1 <sup>ii</sup> )	105 (1)
O(6)-Mo(1)-O(1 <sup>ii</sup> )	86 (1)	O(7)-Mo(3)-O(10 <sup>iv</sup> )	78 (1)	O(14 <sup>iv</sup> ) Mo(6) O(5 <sup>vii</sup> )	102 (1)	O(6 <sup>vii</sup> ) Sb(1) O(1 <sup>iii</sup> )	56 (1)
O(6)-Mo(1)-O(2)	79 (1)	O(13)-Mo(3)-O(10 <sup>iv</sup> )	81 (1)	O(14 <sup>iv</sup> ) Mo(6) O(13)	97 (1)	O(1 <sup>ii</sup> ) Sb(1) O(1 <sup>iii</sup> )	49 (1)
O(4)-Mo(1)-O(1 <sup>ii</sup> )	157 (1)	O(2 <sup>iv</sup> )-Mo(4)-O(4)	103 (1)	O(14 <sup>iv</sup> ) Mo(6) O(13 <sup>vii</sup> )	97 (1)	O(8 <sup>iv</sup> ) Sb(2)-O(13)	94 (1)
O(4)-Mo(1)-O(2)	80 (1)	O(2 <sup>iv</sup> )-Mo(4)-O(17 <sup>ii</sup> )	101 (1)	O(14 <sup>iv</sup> ) Mo(6) O(15 <sup>vii</sup> )	173 (1)	O(8 <sup>iv</sup> ) Sb(2)-O(13 <sup>vii</sup> )	94 (1)
O(1 <sup>ii</sup> )-Mo(1)-O(2)	78 (1)	O(2 <sup>iv</sup> )-Mo(4)-O(5 <sup>ii</sup> )	101 (1)	O(5)-Mo(6) O(5 <sup>vii</sup> )	96 (2)	O(8 <sup>iv</sup> ) Sb(2) O(7)	87 (1)
O(10 <sup>ii</sup> )-Mo(2)-O(16)	102 (1)	O(2 <sup>iv</sup> )-Mo(4)-O(7)	100 (1)	O(5) Mo(6) O(13)	89 (1)	O(8 <sup>iv</sup> ) Sb(2)-O(7 <sup>vii</sup> )	87 (1)
O(10 <sup>ii</sup> )-Mo(2)-O(6)	100 (1)	O(2 <sup>iv</sup> )-Mo(4)-O(3 <sup>v</sup> )	177 (1)	O(5) Mo(6) O(13 <sup>vii</sup> )	158 (1)	O(8 <sup>iv</sup> ) Sb(2)-O(5 <sup>vii</sup> )	85 (1)
O(10 <sup>ii</sup> )-Mo(2)-O(9)	103 (1)	O(4)-Mo(4)-O(17 <sup>ii</sup> )	93 (1)	O(5)-Mo(6) O(15 <sup>vii</sup> )	82 (1)	O(8 <sup>iv</sup> ) Sb(2)-O(5 <sup>vii</sup> )	85 (1)
O(10 <sup>ii</sup> )-Mo(2)-O(12)	98 (1)	O(4)-Mo(4)-O(5 <sup>ii</sup> )	156 (1)	O(5 <sup>vii</sup> ) Mo(6) O(13)	158 (1)	O(13) Sb(2)-O(13 <sup>vii</sup> )	76 (2)
O(10 <sup>ii</sup> )-Mo(2)-O(11)	178 (1)	O(4)-Mo(4)-O(7)	94 (1)	O(5 <sup>vii</sup> ) Mo(6) O(13 <sup>vii</sup> )	89 (1)	O(13) Sb(2)-O(7)	63 (1)
O(16)-Mo(2)-O(6)	157 (1)	O(4)-Mo(4)-O(3 <sup>v</sup> )	80 (1)	O(5 <sup>vii</sup> ) Mo(6) O(15 <sup>vii</sup> )	82 (1)	O(13) Sb(2) O(7 <sup>vii</sup> )	138 (1)
O(16)-Mo(2)-O(9)	91 (1)	O(17 <sup>ii</sup> )-Mo(4)-O(5 <sup>ii</sup> )	83 (1)	O(13) Mo(6) O(13 <sup>vii</sup> )	79 (2)	O(13) Sb(2) O(5 <sup>vii</sup> )	115 (1)
O(16)-Mo(2)-O(12)	89 (1)	O(17 <sup>ii</sup> )-Mo(4)-O(7)	156 (1)	O(13) Mo(6) O(15 <sup>vii</sup> )	78 (1)	O(13) Sb(2) O(5 <sup>vii</sup> )	169 (1)
O(16)-Mo(2)-O(11)	79 (1)	O(17 <sup>ii</sup> )-Mo(4)-O(3 <sup>v</sup> )	79 (1)	O(13 <sup>vii</sup> ) Mo(6) O(15 <sup>vii</sup> )	78 (1)	O(13 <sup>vii</sup> ) Sb(2)-O(7)	138 (1)
O(6)-Mo(2)-O(9)	93 (1)	O(5 <sup>ii</sup> )-Mo(4)-O(3 <sup>v</sup> )	76 (1)	O(8) Sb(1) O(12)	99 (1)	O(13 <sup>vii</sup> ) Sb(2)-O(7 <sup>vii</sup> )	63 (1)
O(6)-Mo(2)-O(12)	80 (1)	O(5 <sup>ii</sup> )-Mo(4)-O(7)	82 (1)	O(8) Sb(1) O(12 <sup>vii</sup> )	99 (1)	O(13 <sup>vii</sup> ) Sb(2) O(5 <sup>vii</sup> )	169 (1)
O(6)-Mo(2)-O(11)	79 (1)	O(7)-Mo(4)-O(3 <sup>v</sup> )	80 (1)	O(8) Sb(1) O(6)	90 (1)	O(13 <sup>vii</sup> ) Sb(2) O(5 <sup>vii</sup> )	115 (1)
O(9)-Mo(2)-O(12)	159 (1)	O(15 <sup>v</sup> )-Mo(5)-O(1)	105 (1)	O(8) Sb(1) O(6 <sup>vii</sup> )	90 (1)	O(7) Sb(2) -O(7 <sup>vii</sup> )	159 (1)
O(9)-Mo(2)-O(11)	79 (1)	O(15 <sup>v</sup> )-Mo(5)-O(1 <sup>viii</sup> )	105 (1)	O(8) Sb(1) O(1 <sup>ii</sup> )	90 (1)	O(7) Sb(2) -O(5 <sup>ii</sup> )	53 (1)
O(12)-Mo(2)-O(11)	80 (1)	O(15 <sup>v</sup> )-Mo(5)-O(12)	96 (1)	O(8) Sb(1) O(1 <sup>iii</sup> )	90 (1)	O(7) Sb(2) -O(5 <sup>iv</sup> )	106 (1)
O(11 <sup>iv</sup> )-Mo(3)-O(9)	102 (1)	O(15 <sup>v</sup> )-Mo(5)-O(12 <sup>viii</sup> )	96 (1)	O(12) Sb(1) O(12 <sup>vii</sup> )	67 (2)	O(7 <sup>vii</sup> ) Sb(2) O(5 <sup>ii</sup> )	106 (1)
O(11 <sup>iv</sup> )-Mo(3)-O(17)	102 (1)	O(15 <sup>v</sup> )-Mo(5)-O(14)	173 (2)	O(12) Sb(1) O(6)	66 (1)	O(7 <sup>vii</sup> ) Sb(2) -O(5 <sup>v</sup> )	53 (1)
O(11 <sup>iv</sup> )-Mo(3)-O(7)	101 (1)	O(1)-Mo(5)-O(1 <sup>viii</sup> )	97 (2)	O(12) Sb(1) O(6 <sup>vii</sup> )	133 (1)	O(5 <sup>ii</sup> ) Sb(2) -O(5 <sup>v</sup> )	54 (1)

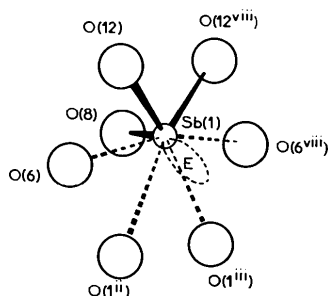


Fig. 2. Entourage-type des atomes d'antimoine: formation d'un polyèdre  $AX_3E$ . Quatre autres atomes d'oxygène complétant l'hexagone sont trop éloignés pour être considérés comme coordonnés à l'antimoine. La position hypothétique de la paire non liée  $E$  est symbolisée en pointillés.

Ces tunnels sont analogues à ceux décrits par Magnéli (1953) dans les bronzes hexagonaux de tungstène  $\text{K}_x\text{WO}_3$ . L'antimoine peut être considéré comme étant en insertion dans ces tunnels dans des sites de volume supérieur à la taille communément admise pour l'ion  $\text{Sb}^{3+}$ . Il en résulte que l'antimoine obtient son environnement caractéristique  $AX_3E$  en s'écartant de l'axe du tunnel.

Cette excentricité est couramment observée dans les bronzes de tungstène lorsqu'un petit cation est inséré dans la structure du trioxyde. Un cas typique est claire-

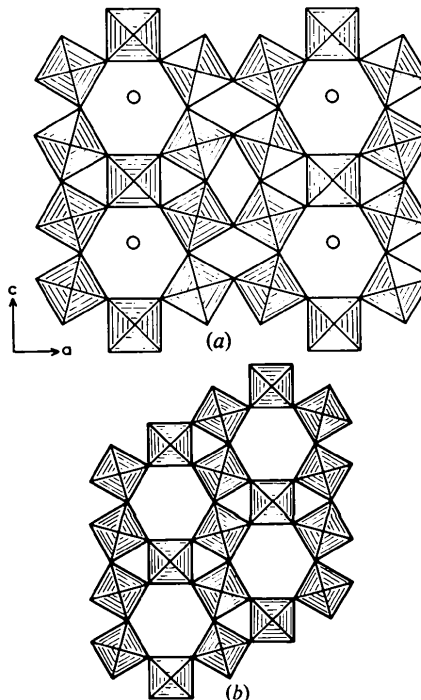


Fig. 3. (a) Projection idéalisée sur le plan (010) montrant l'agencement type HTB des octaèdres  $\text{MoO}_6$  ménageant l'existence de tunnels hexagonaux dans lesquels les atomes d'antimoine sont en position excentrée. (b) Rappel de la structure de type HTB (Magnéli, 1953).

ment résolu:  $D_x\text{WO}_3$  par Wiseman & Dickens (1973). Dans le cas présent, la distance Sb—O dans le tunnel varie de 1,86 (3) à 3,05 (3) Å.

La position relative des deux polyèdres de coordination des atomes Sb(1) et Sb(2) laisse entre eux une lacune vraisemblablement occupée par les deux paires non liées  $E_1$  et  $E_2$ .

Tout ceci conduit à comparer  $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$  aux bronzes de molybdène préparés jusqu'à présent avec les seuls métaux alcalins. Du point de vue structural, la ressemblance est encore plus nette avec les bronzes de tungstène de type HTB (hexagonal tungsten bronzes) avec cependant quelques différences: tout d'abord la présence incontestable de l'atome d'oxygène O(8) à l'intérieur des tunnels impose une composition chimique fixée. En effet, il n'a pas été possible de préparer des phases plus pauvres en antimoine, phénomène rare dans les séries de bronzes de tungstène, mais toutefois plus banal dans les bronzes de molybdène, ce qui traduit leur moindre stabilité.

D'autre part, la conductivité électrique (mesurée de 300 à 450 K sur un barreau fritté par la méthode du pont de Wheatstone) est de type semiconducteur avec une énergie d'activation de 0,23 eV (Parmentier, 1977). Or les bronzes de molybdène connus de composition comparable ont une conductivité métallique.

### Conclusion

Le composé  $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ , dans lequel Sb et Mo possèdent leur coordination habituelle, peut être con-

sidé comme un bronze de molybdène, bien qu'il n'en ait pas toutes les propriétés.

En effet, les octaèdres  $\text{MoO}_6$  s'assemblent pour former des tunnels hexagonaux de type HTB dans lesquels s'insèrent des chaînes Sb—O—Sb—E—Sb.

C'est à notre connaissance le premier composé du molybdène à montrer une structure de ce type. La singularité de ce composé est sans doute liée au rôle stéréochimique de la paire non liée de l'antimoine, permettant la stabilisation de l'ion  $\text{Sb}^{3+}$  en position excentrée dans un site volumineux tout en conservant sa coordination caractéristique.

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COURTOIS, A., AUBRY, A., DUSAUSOY, Y. & PROTAS, J. (1973). Publication interne du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy.
- MAGNÉLI, A. (1953). *Acta Chem. Scand.* **7**, 315–324.
- MARAINÉ, P. & PÉREZ, G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1158–1163.
- PARMENTIER, M. (1977). Thèse d'Etat, Nancy.
- PARMENTIER, M., GLEITZER, C. & TILLEY, R. J. D. (1979). *J. Solid State Chem.* Publication en cours.
- WISEMAN, P. J. & DICKENS, P. G. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 374–377.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1967–1970

## A Redetermination of the Crystal Structure of Potassium Trithionate, $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ \*

BY J. M. STEWART AND J. T. SZYMAŃSKI†

*Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Department of Energy, Mines and Resources, 555 Booth Street, Ottawa, Canada*

(Received 22 February 1979; accepted 22 May 1979)

### Abstract

The crystal structure of potassium trithionate,  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ , has been redetermined from two sets of four-circle diffractometer X-ray intensity data, and refined to  $R = 0.042$  for 3010 observed reflections, and  $R = 0.066$  for all 4309 data. The structure is orthorhombic, space group  $Pnam$ , with  $a = 9.794$  (1),  $b = 13.690$  (1),  $c =$

$5.742$  (1) Å,  $Z = 4$ . The earlier structural results have been confirmed, though the present refinement shows that the symmetry within the trithionate ion is significantly different from the approximate  $mm$  symmetry previously claimed. The two S—S bonds are not of equal length [2.064 (1), 2.097 (1) Å], while one S—O bond is appreciably longer than the other five. Both K ions are nine-coordinated, the K—O distances varying from 2.646 (2) to 3.244 (1) Å, while each O is coordinated to three K ions.

\* Minerals Research Program, Processing Contribution No. 105.

† To whom correspondence should be addressed.