

Fig. 1. Histogrammic representation of the coordination of metal (Hf, Zr, Ti) atoms about the P atoms in the structures of  $\text{Hf}_3\text{P}$ ,  $\text{Zr}_3\text{P}$ , and  $\text{Ti}_3\text{P}$ . Each square corresponds to one interatomic distance.  $D$  is the sum of the Goldschmidt radius for the metal atom and the covalent radius for the P atom, and  $d$  is the metal-phosphorus interatomic distance.

*al.*, 1979). The tendency towards eight-coordination is more pronounced in the latter case. This is again in agreement with the empirical rule, since the cohesive energies of the V-group metals are larger than those of the corresponding metals in the Ti group.

We wish to express our deep gratitude to Professor Stig Rundqvist (Institute of Chemistry, University of Uppsala, Sweden) for his valuable advice and encouragement. We also thank Professor Rune Liminga for his enthusiastic interest and encouragement, and Dr

J. O. Thomas for his careful revision of the English text (both at the Institute of Chemistry, University of Uppsala, Sweden).

This work has been supported by the Thai University Development Commission which is gratefully thanked.

#### References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 32. Oxford: Pergamon Press.
- DESLATTES, R. D. & HENINS, A. (1973). *Phys. Rev. Lett.* **31**, 972–975.
- GANGLBERGER, E., NOWOTNY, H. & BENESOVSKY, F. (1966). *Monatsh. Chem.* **97**, 1696–1697.
- HUBBARD, C. R., SWANSON, H. E. & MAUER, F. A. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 45–48.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LUNDGREN, J. O. (1976). Editor. *Crystallographic Computer Programs*. Report No. UUIC-B13-04-3. Institute of Chemistry, Univ. of Uppsala.
- LUNDSTRÖM, T. & TANSURIWONGS, P. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 704–705.
- NAWAPONG, P. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2737–2741.
- RÜHL, R., JEITSCHKO, W. & SCHWOCHAU, K. (1982). *J. Solid State Chem.* **44**, 134–140.
- RUNDQVIST, S., ANDERSSON, Y. & PRAMATUS, S. (1979). *J. Solid State Chem.* **28**, 41–49.
- WILLERSTRÖM, J.-O., CARLSSON, B. & RUNDQVIST, S. (1980). *J. Solid State Chem.* **31**, 227–232.
- WILLERSTRÖM, J.-O. & RUNDQVIST, S. (1981). *J. Solid State Chem.* **39**, 128–132.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 685–689

## Structure de l'Hydroxyborate de Thallium Hydraté, $\text{Tl}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]_n \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

PAR MARCEL TOUBOUL, CLAUDETTE BOIS ET DENIS MANGIN

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux (Bâtiment F), Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET DÉNAGNON AMOUSSOU

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Université de Yaoundé, BP812, Yaoundé, Cameroun

(Reçu le 28 avril 1982, accepté le 14 février 1983)

**Abstract.**  $M_r = 343.8$ , orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 13.41$  (2),  $b = 16.17$  (3),  $c = 5.43$  (1) Å,  $V = 1177$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_m = 3.68$ ,  $D_x = 3.87$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Mo } K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 275$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1208$ ,  $T = 293$  K,  $R_w = 0.055$  for 1154 independent reflexions. The structure contains a  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]^-$  unit formed by one

tetrahedron and two triangles. These units are linked together to form an infinite  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]_n^-$  chain twisted around and along the  $2_1$  axes; between these chains linked by hydrogen bonds,  $\text{Tl}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are localized. Dehydration occurs in two steps and leads to an amorphous phase; annealing gives crystalline

TlB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> in which the three-dimensional network is built of B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> units, formed by one tetrahedron and two triangles.

**Introduction.** Lors de l'établissement des diagrammes d'équilibre Tl<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O—Tl<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Touboul, 1971) plusieurs borates anhydres et hydratés avaient été mis en évidence; leurs conditions d'obtention avaient été précisées et leurs diagrammes de poudre permettaient de les identifier (Touboul, 1968). Une étude cristallographique des *borates anhydres* (Touboul & Amoussou, 1977a,b; Touboul, 1973) a permis de montrer que lorsque le rapport B/Tl est supérieur à deux, les composés sont isotypes de borates alcalins; lorsque ce rapport est inférieur ou égal à deux, aucune isotypie n'a été relevée et des études structurales (Touboul & Amoussou, 1978; Piffard, Marchand & Tournoux, 1975) ont montré que la paire non liée de Tl<sup>+</sup> avait un rôle stéréochimique important qui peut conduire à des motifs anioniques particuliers tel (B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> qui existe dans TlBO<sub>2</sub> (Touboul & Amoussou, 1978). En ce qui concerne les *borates hydratés*, la diversité des espèces mises en évidence avec les alcalins ne permet pas une comparaison aisée. Ainsi, si l'on a bien relevé une ressemblance formulaire entre TlB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O et MB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O (M = K, NH<sub>4</sub>, Rb) (Amoussou, Wandji & Touboul, 1980) les paramètres cristallins sont différents bien que les motifs anioniques soient identiques (Woller & Heller, 1981b). L'étude cristallographique est donc insuffisante pour conduire à une généralisation et seule la résolution des structures peut permettre de cerner les rôles stéréochimiques respectifs des paires libres des oxygènes des molécules d'eau et des paires non liées des Tl<sup>+</sup> et également l'influence que peut avoir sur les motifs anioniques, leur présence simultanée.

Le mémoire présenté concerne un triborate de thallium hydraté TlB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.1,5H<sub>2</sub>O.

**Partie expérimentale.** Ce composé n'est pas apparu lors de l'établissement des différentes isothermes du système H<sub>2</sub>O—Tl<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Touboul, 1971). Il a été obtenu de la manière suivante: une solution diluée de triborate est préparée à partir d'acide borique et de carbonate de thallium; après dégagement de CO<sub>2</sub>, la solution est évaporée par chauffage très doux à l'air sans agitation. Au bout de quelques jours, des monocristaux transparents, ayant la forme de parallélépipèdes réguliers, apparaissent. Dans la même zone de cristallisation, les phases plus stables mises en évidence sont les diborates Tl<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.3H<sub>2</sub>O et Tl<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O et le pentaborate dibasique Tl<sub>4</sub>B<sub>10</sub>O<sub>17</sub>.5H<sub>2</sub>O (Touboul, 1971). Cependant les diagrammes de poudre permettent déjà d'éliminer les diborates dont les systèmes de cristallisation trouvés depuis sont différents (Touboul, Ingrain & Amoussou, 1983); par contre, au niveau des diagrammes de poudre une ambiguïté subsistait avec le pentaborate dibasique pentahydraté. L'analyse chimi-

que et surtout la résolution de la structure ont, en définitive, permis de confirmer la formule du composé TlB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.1,5H<sub>2</sub>O. Le caractère métastable des triborates hydratés a été mis en évidence par Benhassaine (1973) lors de l'établissement des isothermes 373 K des systèmes H<sub>2</sub>O—Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O—K<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la ressemblance entre triborate et pentaborate dibasique hydratés a été reportée pour l'ameghinite (3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Na<sub>2</sub>O.4H<sub>2</sub>O) et l'ezcurrite (5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2Na<sub>2</sub>O.7H<sub>2</sub>O) par Dal Negro, Martin Pozas & Ungaretti (1975).

Le cristal est un prisme droit, 0,254 × 0,105 × 0,042 mm, diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100,\* monochromateur de graphite, 2025 réflexions mesurées, 2 < θ < 30°, une vitesse de balayage en ω de 0,03°s<sup>-1</sup>, une amplitude de balayage de 1° + 1°tg θ; l'intensité du fond continu a été déterminée de part et d'autre de chaque réflexion; l'enregistrement toutes les deux heures de trois taches de référence n'a révélé aucune altération du cristal; les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, les corrections d'absorption ont été réalisées à l'aide du programme *ABSORB* utilisant la méthode de Gauss avec une grille de 1728 points; le facteur de transmission est compris entre 0,28 et 0,56.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur Iris 80. Les facteurs de diffusion de Tl<sup>+</sup>, B et O ainsi que les facteurs de dispersion anormale sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). La fonction de Patterson a été interprétée dans *Pnma*; les pics les plus intenses, correspondant aux vecteurs Tl—Tl, se trouvant tous dans les plans y = 0 et y = 1/2, nous en avons déduit que la maille devait contenir deux atomes de thallium indépendants, en position spéciale 4(c). Ces deux atomes étant localisés, une seule série différence a fait apparaître sept atomes d'oxygène, dont un en position spéciale, et trois atomes de bore. Les affinements ultérieurs, effectués à l'aide du programme *AFFINE* version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962), ont confirmé le groupe *Pnma*; R = 0,131 en affectant à tous les atomes un facteur d'agitation thermique isotrope; avec un facteur d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de thallium R = 0,109; après la correction d'absorption R = 0,052 et R<sub>w</sub> = 0,055 pour 1154 réflexions, les taches avec F < 4σ(F<sub>o</sub>) étant éliminées, w = 1/σ<sup>2</sup>(F); une dernière série différence ne laisse apparaître que des pics de 1,7 e Å<sup>-3</sup> au voisinage des atomes de thallium et ne permet pas de localiser les atomes d'hydrogène.†

\* Centre de Spectrochimie, Université Pierre et Marie Curie.

† Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, le diagramme de poudre indexé à partir des paramètres trouvés par examen des monocristaux, l'équation du plan passant par O(2), O(3) et O(5), les distances O—O et tous les angles O—B—O, B—O—B, O—Tl—O ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38431: 13 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.

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Tl(1)	0,7284 (1)	$\frac{1}{2}$	0,3902 (2)	1,64 (4)
Tl(2)	0,5188 (1)	$\frac{1}{2}$	0,7897 (2)	1,99 (4)
O(1)	0,5217 (8)	0,3948 (7)	0,398 (2)	1,7 (4)
O(2)	0,6395 (8)	0,3959 (6)	0,083 (2)	1,3 (4)
O(3)	0,5833 (7)	0,5250 (6)	0,250 (2)	0,9 (4)
O(4)	0,7667 (7)	0,3917 (7)	-0,215 (2)	1,3 (4)
O(5)	0,7095 (7)	0,5234 (6)	-0,076 (2)	0,9 (4)
O(6)	0,6155 (7)	0,6476 (6)	-0,003 (2)	1,1 (4)
O(7)	0,841 (1)	$\frac{1}{2}$	0,979 (3)	1,6 (4)
B(1)	0,584 (1)	0,440 (1)	0,246 (3)	1,2 (3)
B(2)	0,705 (1)	0,437 (1)	-0,070 (3)	0,9 (3)
B(3)	0,658 (1)	0,573 (1)	0,108 (3)	1,1 (2)

 Tableau 2. *Distances interatomiques (Å)*

La numérotation des atomes générés à partir d'une position initiale répond aux conventions suivantes: le premier nombre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

Code des opérations de symétrie: (0)  $x, y, z$ ; (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ ; (v)  $x, \frac{1}{2} - y, z$ ; (vi)  $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ ; (vii)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ .

Code des translations: (0) position initiale; (1) 001; (2) 00 $\bar{1}$ ; (3) 111; (4) 110; (5) 1 $\bar{1}$ 0; (6) 10 $\bar{1}$ ; (7) 11 $\bar{1}$ ; (8) 1 $\bar{1}$ 1. Le nombre (0,0) correspondant à l'atome en position initiale est omis.

Distances B—O			
B(1)—O(1)	1,39 (2)	B(3)—O(3)	1,48 (2)
B(1)—O(2)	1,36 (2)	B(3)—O(5)	1,45 (2)
B(1)—O(3)	1,37 (2)	B(3)—O(6)	1,47 (2)
Moyenne	1,37 (2)	B(3)—O(4) <sup>(iv,4)</sup>	1,50 (2)
		Moyenne	1,48 (2)
Distances B—O(2)			
B(2)—O(2)	1,38 (2)		
B(2)—O(4)	1,36 (2)		
B(2)—O(5)	1,39 (2)		
Moyenne	1,37 (2)		
Environnement du thallium			
Tl(1)—O(7) <sup>(0,2)</sup>	2,70 (1)	Tl(2)—O(7) <sup>(iii,6)</sup>	2,79 (1)
Tl(1)—O(6) <sup>(iv,4)</sup>	2,73 (1)	Tl(2)—O(6) <sup>(i,3)</sup>	2,71 (1)
Tl(1)—O(6) <sup>(iii,5)</sup>		Tl(2)—O(6) <sup>(vi,8)</sup>	
Tl(1)—O(2)	3,13 (1)	Tl(2)—O(1)	3,16 (1)
Tl(1)—O(2) <sup>(v,0)</sup>		Tl(2)—O(1) <sup>(v,0)</sup>	
Tl(1)—O(4) <sup>(0,1)</sup>	3,18 (1)	Tl(2)—O(2) <sup>(0,1)</sup>	3,27 (1)
Tl(1)—O(4) <sup>(v,1)</sup>		Tl(2)—O(2) <sup>(v,1)</sup>	
Tl(1)—Tl(2)	3,550 (1)		
Distances B—B dans un cycle			
B(1)—B(2)	2,36 (2)		
B(1)—B(3)	2,48 (2)		
B(2)—B(3)	2,47 (2)		
Distance entre deux cycles			
B(2)—B(3) <sup>(iv,7)</sup>	2,54 (2)		
Liaisons hydrogène			
O(3)—O(1) <sup>(0,3)</sup>	2,70 (1)		
O(6)—O(1) <sup>(i,4)</sup>	2,91 (1)		
O(4)—O(7) <sup>(0,2)</sup>	2,71 (1)		

**Discussion.** Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées atomiques avec leurs écarts types, ainsi que les coefficients  $B_{eq}$ , facteurs de température isotrope équivalent ( $\text{Å}^2$ ) calculés à partir des  $\beta_{ij}$ ; le Tableau 2 donne les principales distances interatomiques.

Le polyanion  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]^-$  constitue le motif de base de cette structure; c'est un anneau hexagonal  $\text{B}_3\text{O}_3$  formé d'un groupement  $\text{BO}_4$  lié par deux sommets à deux groupements  $\text{BO}_3$  ayant un sommet commun.

L'atome de bore B(3) est entouré de deux atomes d'oxygène du cycle, O(3) et O(5), d'un groupement OH, O(6), et de l'oxygène O(4) qui le relie à un autre polyanion par l'intermédiaire de l'atome de bore B(2); celui-ci a encore deux voisins oxygènes O(5) et O(2). B(1) est environné de O(3), O(2) et d'un groupement OH, O(1). Les polyanions forment des chaînes qui s'enroulent autour des axes binaires hélicoïdaux parallèles à l'axe *c*. Entre ces chaînes, s'établissent des liaisons hydrogènes entre O(1) et O(3), et O(1) et O(6). D'autres liaisons hydrogènes existent entre la molécule d'eau isolée, O(7), et les oxygènes O(4) appartenant à deux chaînes situées de part et d'autre de O(7) comme le montre la Fig. 1. La cohésion de la structure est également assurée par les liaisons Tl—O qui seront discutées plus loin.

Les écarts types des distances interatomiques (Tableau 2) sont de l'ordre de grandeur de ceux trouvés dans d'autres borates de thallium hydratés (Woller & Heller, 1981*a,b*). La Fig. 2 montre la disposition des chaînes  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]_n^-$  dans la maille, vis à vis des atomes de thallium et de la molécule d'eau.

#### L'anion borate

La chaîne  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]_n^-$  qui caractérise ce borate de thallium semble inédite bien que plusieurs structures contenant des cycles  $\text{B}_3\text{O}_3$  formés de deux triangles  $\text{BO}_3$  et d'un tétraèdre  $\text{BO}_4$  soient connus. Dans  $\text{CsB}_3\text{O}_3$  (Krogh Moe, 1974), le cycle triborate constitue le motif de répétition d'un réseau tridimensionnel; tous les atomes d'oxygène sont liés à deux atomes de bore et cela conduit à une espèce anhydre. Deux motifs isolés

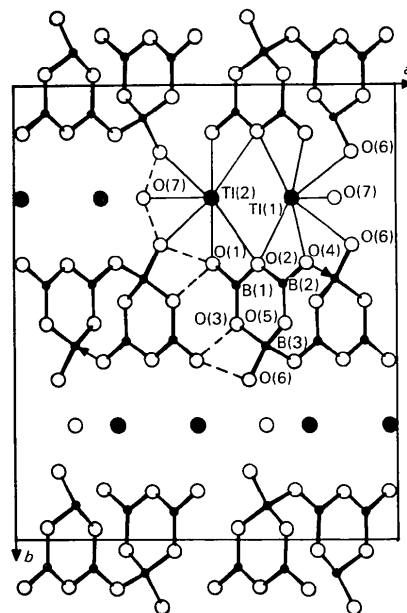


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{Tl}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]_n \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  sur le plan (001). Les liaisons H sont en pointillé, les liaisons Tl—O en trait faible et les liaisons B—O en trait fort.

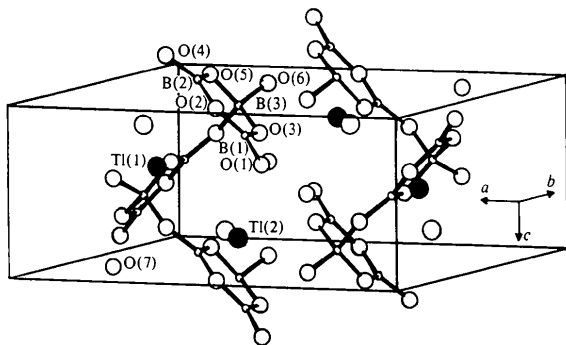
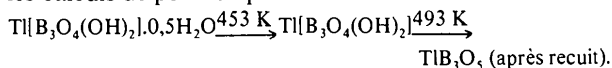


Fig. 2. Vue perspective de la structure de Tl[B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>].0,5H<sub>2</sub>O.

[B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> et [B<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> ont été décelés dans l'ameghinite 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Na<sub>2</sub>O.4H<sub>2</sub>O (Dal Negro *et al.*, 1975) et dans un borate synthétique Na<sub>3</sub>[B<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>] (Corazza, Menchetti & Sabelli, 1975). Les moyennes des distances B—O trouvées dans [B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup> (voir Tableau 2) sont presque identiques à celles indiquées pour [B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>: 1,477 Å pour le bore tétraédrique, et 1,366 et 1,368 Å pour le bore triangulaire. Par contre, dans [B<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> où les deux OH sont reliés au bore tétraédrique la moyenne des distances concernant cet atome de bore, 1,415 Å, est assez différente. Les valeurs caractéristiques du cycle B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> ont été regroupées dans le Tableau 2; les trois atomes de B sont situés légèrement au dessous du plan des trois oxygènes [B(1): -0,05 (3); B(2): -0,03 (3); B(3): -0,16 (3) Å]; la valeur moyenne des angles à l'intérieur du cycle est remarquablement proche de 120°.

Il y a beaucoup d'analogie entre [B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup> et la chaîne B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)(OH<sub>2</sub>) qui existe dans la variété monoclinique de HBO<sub>2</sub> (Zachariasen, 1963); la seule différence concerne le bore tétraédrique qui dans HBO<sub>2</sub> est lié à une molécule d'eau alors que dans le triborate de thallium il est lié simplement à un groupement OH. La chaîne [B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup> constitue donc un nouvel édifice qui peut s'écrire symboliquement 3: ∞(2Δ + T) (Δ triangle, T tétraèdre), d'après les règles de la classification structurale des borates proposée par Christ & Clark (1977).

La nature zéolithique de la molécule d'eau dans ce triborate de thallium hydraté a été mise en évidence par une étude thermogravimétrique et radiocristallographique. Un palier dans la déshydratation se manifeste à 453 K, le diagramme de poudre du produit montre toutes les raies de forte intensité du produit de départ; la perte d'eau est totale à 493 K et conduit à une espèce amorphe aux rayons X. Après recuit de quelques heures à 773 K, le diagramme de poudre montre la présence unique du triborate de thallium anhydre TlB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (Touboul, 1973). Ainsi la déshydratation peut être symbolisée par la réaction suivante, confirmée par les calculs de perte de poids:



Du point de vue structural, il n'y a donc pas destruction des chaînes lors du départ de la molécule d'eau; la seconde déshydratation entraîne une rupture des chaînes qui conduit au produit amorphe. Celles-ci se reforment par recuit pour former TlB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, qui est isotype et vraisemblablement isostructural de CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (Krogh-Moe, 1974) où existe un enchaînement tridimensionnel de cycles B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Hormis l'ameghinite 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Na<sub>2</sub>O.4H<sub>2</sub>O, aucun borate alcalin de même formulation que Tl[B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>].0,5H<sub>2</sub>O ou 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Tl<sub>2</sub>O.3H<sub>2</sub>O (en écriture dualistique) n'a été étudié au point de vue structural. D'autres triborates alcalins ont été signalés 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.M<sub>2</sub>O.xH<sub>2</sub>O, M = K, Rb, x = 3 (Benhassaïne, 1973), M = NH<sub>4</sub>, x = 4 (Heller, 1965), M = K, x = 4 (Heller, 1967), M = Cs, x = 4 (Heller, 1972) mais aucun diagramme de poudre n'a été publié ce qui exclut toute comparaison.

#### Les liaisons thallium—oxygène

L'environnement des deux atomes de thallium (Tableau 2) est constitué de trois atomes d'oxygène assez proches (~2,73 Å) situés d'un même côté du thallium et de quatre atomes d'oxygène plus éloignés (~3,19 Å); il est cependant difficile de leur attribuer une coordination trois, puisque la disparition de la molécule d'eau de nature zéolithique, qui ne détruit pas le réseau, laisserait une coordination deux seulement; de plus la distance Tl—O la plus courte est supérieure à celles qu'on observe dans d'autres borates où le doublet libre de Tl<sup>+</sup> a un rôle stéréochimique (~2,50 Å) (Touboul & Amoussou, 1978; Piffard *et al.*, 1975). On peut donc plutôt rapprocher Tl[B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>].0,5H<sub>2</sub>O, des borates de thallium hydratés Tl[B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O (Woller & Heller, 1981b) et Tl<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (Woller & Heller, 1981a) où la paire non liée de Tl<sup>+</sup> n'a aucun effet stéréochimique; dans ce dernier composé, où la teneur en thallium est la plus importante, on trouve d'ailleurs un motif anionique tout à fait comparable à celui déjà identifié dans les diborates alcalins. Il semble que pour ces borates aucune compétition stéréochimique n'intervient entre les paires non liées des Tl<sup>+</sup> et les paires libres des oxygènes des molécules d'eau.

L'étude structurale en cours d'autres borates hydratés, plus riches en thallium, déjà identifiés (Touboul & Amoussou, 1977a), permettra peut-être de mettre en évidence un tel phénomène.

#### Références

- AMOUSSOU, D., WANDJI, R. & TOUBOUL, M. (1980). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **290**, 391–392.
- BENHASSAÏNE, A. (1973). Thèse d'Etat, Univ. Pierre et Marie Curie.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, Tennessee.
- CHRIST, C. L. & CLARK, J. R. (1977). *Phys. Chem. Miner.* **2**, 59–87.
- CORAZZA, E., MENCHETTI, S. & SABELLI, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1993–1997.

- DAL NEGRO, A., MARTIN POZAS, J. M. & UNGARETTI, L. (1975). *Am. Mineral.* **60**, 870–883.
- HELLER, G. (1965). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2345–2350.
- HELLER, G. (1967). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2181–2186.
- HELLER, G. (1972). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 69–73.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KROGH-MOE, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1178–1180.
- PIFFARD, Y., MARCHAND, R. & TOURNOUX, M. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 210–217.
- TOUBOUL, M. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1335–1338.
- TOUBOUL, M. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 347–384.
- TOUBOUL, M. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **277**, 1025–1027.
- TOUBOUL, M. & AMOUSSOU, D. (1977a). *J. Less-Common Met.* **56**, 39–46.
- TOUBOUL, M. & AMOUSSOU, D. (1977b). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **285**, 145–147.
- TOUBOUL, M. & AMOUSSOU, D. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**, 223–232.
- TOUBOUL, M., INGRAIN, D. & AMOUSSOU, D. (1983). *J. Less-Common, Met.* A paraître.
- WOLLER, K.-H. & HELLER, G. (1981a). *Z. Kristallogr.* **156**, 151–157.
- WOLLER, K.-H. & HELLER, G. (1981b). *Z. Kristallogr.* **156**, 159–166.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 385–389.