

Structure d'un Triarséniate: $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$

PAR AHMED DRISS ET TAHAR JOUINI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

(Reçu le 12 juillet 1989; accepté le 18 septembre 1989)

Abstract. $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$, $M_r = 455.75$, monoclinic, $C2/c$, $a = 10.860$ (3), $b = 9.323$ (3), $c = 18.270$ (5) Å, $\beta = 103.00$ (2)°, $V = 1802$ (1) Å³, $Z = 8$, $D_x = 3.27$, D_m (in bromobenzene) = 3.30 Mg m^{-3} , $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 11.5 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1712$, room temperature, final $R = 0.035$ and $wR = 0.038$ for 578 reflections. This structure contains a triarsenate anion $\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}^{3-}$ formed from three AsO_4 tetrahedra pointing in the same direction. They are connected by hydrogen bonds to form layers parallel to $[101]$ held together by interleaved Na^+ cations. Only few triarsenate structures are known. The corresponding phosphate is unknown. An explanation is proposed.

Introduction. Ce sel a été isolé par l'un d'entre nous par voie hydrothermale (Jouini & Guerin, 1975) et désigné alors par forme I pour le distinguer du composé de même formulation préparé par Thilo & Schulz (1951), par déshydratation de NaH_2AsO_4 et dont le diagramme de poudre semblait être différent. Ces derniers auteurs, se basant sur une étude chimique (remplacement arsenic–phosphore), ont décrit l'anion $(\text{As}_3\text{O}_{10})^{5-}$ comme étant formé de l'enchaînement de trois tétraèdres AsO_4 partageant des sommets. Nous avons alors supposé que le polymorphisme pourrait être dû à ce que dans la forme I l'arsenic adopte les coordinences quatre et six comme c'est le cas dans les structures d'arsénates condensés que nous avons précédemment déterminées (*cf.* Driss & Jouini, 1989).

Nous avons entrepris cette étude d'une part pour vérifier cette hypothèse et d'autre part incités par la rareté des structures connues de triarsénates.

Partie expérimentale. Les cristaux ont été obtenus par voie hydrothermale dans une bombe à renversement s'inspirant de l'appareil autoclave de Cornec & Krombach (1932*a,b*). Elle est constituée d'une bombe à joint autoserrant de type Bridgman (1958) placée dans un four tubulaire vertical mobile autour d'un axe horizontal. Elle contient un dispositif en verre à trois compartiments. Le sel de départ ($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ finement broyé) est placé dans le compartiment du bas. Il est porté à 533 K pendant 24 heures. Pour réaliser une filtration à cette température il suffit de faire subir au four une

rotation de 180°. Le mélange liquide–solide s'écoule alors dans le compartiment 2 qui est un entonnoir à plaque de verre fritté de porosité 1. La solution filtrée passe dans le troisième compartiment. Les cristaux recueillis sur le verre fritté après refroidissement et ouverture de la bombe sont de gros polyèdres dont la plus grande dimension peut atteindre 3 mm. Certains forment des pyramides à base parallélogramme caractéristiques.

Un cristal taillé sous le microscope de manière à lui donner une forme approximativement sphérique de diamètre égal à 0,01 mm environ a été utilisé pour la détermination structurale. Une étude préalable sur chambre de Weissenberg ayant laissé subsister un doute sur la symétrie monoclinique ou triclinique de cette phase, la collecte de données a été effectuée, par précaution, dans le système de plus basse symétrie, au moyen d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,7107$ Å, monochromateur à lame de graphite). Les paramètres de la maille triclinique ont été déterminés sur diffractomètre à quatre cercles à partir de 18 réflexions ($11 < 2\theta < 29^\circ$): $a = 7,153$ (3), $b = 7,157$ (4), $c = 18,29$ (2) Å, $\alpha = 80,19$ (4), $\beta = 80,20$ (3), $\gamma = 81,33$ (3)°, 1128 réflexions 'observées' ont été mesurées. Elles satisfont à $I_{\text{top}} - 2(I_{\text{top}})^{1/2} > I_{\text{bck}}$; I_{top} étant l'intensité en coups par seconde enregistrée au sommet du pic et I_{bck} la moyenne en impulsions par seconde des mesures du fond continu pendant cinq secondes à chaque extrémité du domaine balayé; $3 \leq \theta \leq 30^\circ$; $-6 \leq h \leq 6$, $-6 \leq k \leq 6$, $0 \leq l \leq 10$; scan de type ω - 2θ d'amplitude $(1,5 + 0,15\text{tg}\theta)^\circ$ de vitesse $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$, temps de mesure du fond continu 20 à 154 s. Trois réflexions de référence ($\bar{3}\bar{1}5$, $\bar{2}\bar{2}4$ et $1\bar{1}4$) mesurées toutes les 120 min n'ont pas varié significativement (écart moyen = 2,2%). La résolution de la structure ayant prouvé que le groupe d'espace est $C2/c$ nous avons effectué le changement du repère triclinique en monoclinique. La matrice de transformation des vecteurs unitaires et des indices de Miller écrite en lignes est $(\bar{1}\bar{1}0; 1\bar{1}0; 001)$. Le nombre de réflexions indépendantes passe de 1128 à 578 ($R_{\text{int}} = 0,028$). Les conditions d'extinction sont $(hkl: h + k = 2n + 1, h0l: l = 2n + 1)$. Les paramètres de la maille monoclinique donnés dans l'Abstract ont été affinés à partir de 26

raies du diagramme de poudre ($10 < 2\theta < 38^\circ$) (Driss & Jouini, 1990) et utilisées dans l'affinement de la structure. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées ainsi qu'une correction sphérique d'absorption ($\mu R = 1,15$; $4,7 \leq A^* \leq 5,4$).

Les atomes d'arsenic ont été localisés par la méthode de Patterson. Une série de Fourier-différence effectuée à ce stade ($R = 0,28$; $wR = 0,32$) révèle tous les atomes restant à l'exception de ceux d'hydrogène. Ces derniers sont révélés par la série de Fourier-différence suivante en même temps que des pics parasites facilement reconnus par étude de l'environnement et éliminés. L'introduction des atomes d'hydrogène améliore très légèrement les valeurs de R et wR (une unité sur la troisième décimale). Affinement final au moyen du programme *ORXFLS4* (Busing, Martin, Levy, Brown, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1979). 87 paramètres variables. Seuls les coefficients d'agitation thermique des atomes d'hydrogène sont fixés égaux à 3 \AA^2 . Facteur d'extinction secondaire isotrope affiné (0,007). Correction diffusion anormale pour les atomes d'arsenic. $R = 0,035$, $wR = 0,038$, $w = 1/\sigma^2$, $S = 1,28$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,01$, $\Delta\rho_{\max} = 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$.

Tous les calculs cristallographiques ont été effectués à l'aide d'un ordinateur digital VAX 11/780. Les facteurs de diffusion atomiques et de correction de diffusion anormale proviennent des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1† et les principales distances interatomiques et angles de liaison sont donnés dans le Tableau 2.

Discussion. Cette structure renferme l'anion dihydrogénéotriarséniate, $\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}^{3-}$. Il consiste en l'enchaînement de trois tétraèdres AsO_4 partageant des sommets en conformation éclipsée: ils pointent en effet dans la même direction (Fig. 1). Les valeurs des angles des deux ponts As—O—As [$127,4(6)$ et $136,5(7)^\circ$] prouvent qu'ils ont une souplesse comparable à ceux des ponts P—O—P dans les enchaînements phosphates.

Liaisons hydrogène. Les anions $\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}^{3-}$ forment des couches parallèles au plan (10 $\bar{1}$) (Fig. 2) au sein desquelles ils sont reliés par des liaisons hydrogène établies entre les tétraèdres terminaux qui possèdent chacun un atome d'oxygène porteur d'hydrogène et un autre accepteur d'une liaison hydrogène. Ainsi chaque anion est connecté à quatre de ses voisins.

† Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52664: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et B_{eq} dans $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$

$$B_{\text{eq}} = [4/3] \sum_i \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

| | x | y | z | B_{eq} (\AA^2) |
|-------|------------|------------|---------------|------------------------------------|
| As(1) | 0,1422 (1) | 0,1761 (1) | 0,1004 (1) | 1,2 (1) |
| As(2) | 0,2798 (2) | 0,0140 (2) | 0,2457 (1) | 1,15 (8) |
| As(3) | 0,4291 (1) | 0,1718 (2) | 0,3979 (1) | 1,16 (9) |
| Na(1) | 0,1557 (6) | 0,3537 (7) | 0,4200 (4) | 1,5 (1)* |
| Na(2) | 0,8477 (6) | 0,0152 (7) | 0,5887 (4) | 1,4 (1)* |
| Na(3) | 0 | 0,2071 (9) | $\frac{1}{2}$ | 1,6 (2)* |
| Na(4) | 0 | 0,825 (1) | $\frac{1}{2}$ | 2,2 (2)* |
| O(1) | 0,152 (1) | 0,022 (1) | 0,0505 (8) | 1,5 (3)* |
| O(2) | 0,0020 (9) | 0,181 (1) | 0,1202 (7) | 1,6 (3) |
| O(3) | 0,1852 (9) | 0,316 (1) | 0,0591 (7) | 1,4 (2)* |
| O(4) | 0,2597 (9) | 0,157 (1) | 0,1810 (7) | 1,0 (2)* |
| O(5) | 0,332 (1) | -0,125 (1) | 0,2100 (7) | 1,5 (2)* |
| O(6) | 0,154 (1) | 0,005 (1) | 0,2815 (7) | 1,7 (3)* |
| O(7) | 0,4052 (9) | 0,093 (1) | 0,3090 (7) | 1,4 (2)* |
| O(8) | 0,555 (1) | 0,072 (1) | 0,4400 (8) | 1,2 (2)* |
| O(9) | 0,3100 (9) | 0,160 (1) | 0,4393 (7) | 1,3 (2)* |
| O(10) | 0,473 (1) | 0,339 (1) | 0,3859 (7) | 1,5 (2)* |
| H(1) | 0,13 (2) | -0,03 (3) | 0,07 (1) | |
| H(2) | 0,59 (2) | 0,14 (2) | 0,48 (1) | |

* B_{iso} .

Les atomes d'arsenic ne s'écartent que très légèrement du plan moyen de ces couches (0,3 à 0,4 \AA).

Cations Na^+ . Les cations $\text{Na}^+(1)$ à $\text{Na}^+(4)$ intercalés entre les couches $(\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10})_n^{3n-}$ assurent leur cohésion. Ils adoptent des environnements octaédriques déformés dans lesquels les moyennes des distances Na—O pour $\text{Na}(1)$ à $\text{Na}(4)$ sont respectivement 2,45, 2,40, 2,43 et 2,54 \AA . L'écart de la dernière valeur pourrait expliquer l'agitation thermique relativement élevée de $\text{Na}^+(4)$. Les déformations des polyèdres NaO_6 rencontrées dans cette structure restent peu prononcées devant celles des polyèdres NaO_6 rencontrées dans les arsénates condensés. Ceci serait explicable par le fait qu'il s'agit ici d'une structure où l'anion est une chaîne finie et souple. Les polyèdres NaO_6 mettent chacun une arête en commun avec chacun des trois polyèdres NaO_6 voisins, pour former des chaînes doubles en zigzag.

Tétraèdres AsO_4 . Les distances As—O qu'ils comportent sont cohérentes avec la force de la liaison dans laquelle l'atome d'oxygène est engagé par ailleurs. Ainsi les valeurs des distances As—O dans les ponts As—O—As s'échelonnent entre 1,73 (1) et 1,76 (1) \AA , moyenne 1,74 \AA . Celles correspondant à des atomes d'oxygène porteurs d'hydrogène sont $\text{As}(3)—\text{O}(8) = 1,69(1)$ et $\text{As}(1)—\text{O}(1) = 1,72(1)$ \AA . L'affaiblissement relatif de cette dernière liaison est dû à ce que $\text{O}(1)$ subit les influences de deux cations $\text{Na}^+(1)$ et $\text{Na}^+(2)$ contre un seul $\text{Na}^+(1)$ pour $\text{O}(8)$. Enfin les distances As—O (receveur d'une liaison hydrogène) sont comprises entre 1,63 (1) et 1,66 (1) \AA . La dispersion relative de ces valeurs s'explique par des différences d'interactions avec les cations Na^+ .

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$

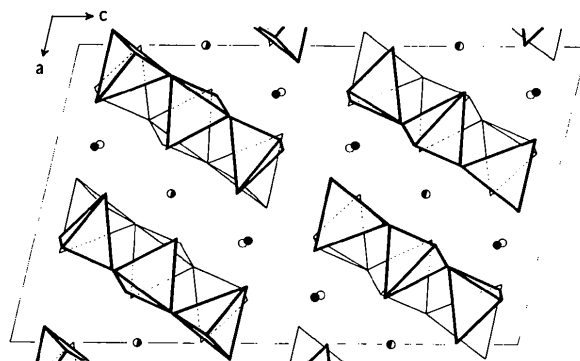
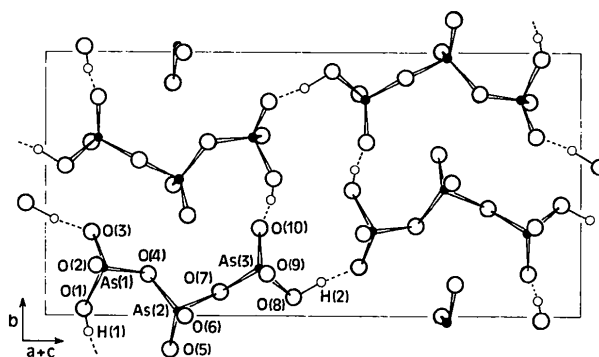
| | | | |
|-------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| Tétraèdre As(1)O ₄ | | Tétraèdre As(3)O ₄ | |
| As(1)—O(3) | 1,63 (1) | As(3)—O(9) | 1,64 (1) |
| —O(2) | 1,64 (1) | —O(10) | 1,66 (1) |
| —O(1) | 1,72 (1) | —O(8) | 1,69 (1) |
| —O(4) | 1,73 (1) | —O(7) | 1,75 (1) |
| O(3)—As(1)—O(2) | 117,3 (5) | O(9)—As(3)—O(10) | 114,0 (6) |
| —O(1) | 111,4 (6) | —O(8) | 113,2 (6) |
| —O(4) | 104,2 (5) | —O(7) | 115,6 (5) |
| O(2)—As(1)—O(1) | 108,1 (6) | O(8)—As(3)—O(10) | 110,3 (5) |
| —O(4) | 111,0 (5) | —O(7) | 97,4 (6) |
| O(1)—As(1)—O(4) | 104,0 (5) | O(7)—As(3)—O(10) | 105,0 (6) |
| Tétraèdre As(2)O ₄ | | Angles As—O—As | |
| As(2)—O(5) | 1,61 (1) | As(1)—O(4)—As(2) | 127,4 (6) |
| —O(6) | 1,65 (1) | As(2)—O(7)—As(3) | 136,5 (7) |
| —O(7) | 1,74 (1) | Liaisons As—O—H...O | |
| —O(4) | 1,76 (1) | H(1)—O(1) | 0,7 (2) |
| O(5)—As(2)—O(6) | 121,4 (6) | H(2)—O(8) | 1,0 (2) |
| —O(7) | 108,4 (5) | H(1)...O(10 ⁱⁱⁱ) | 1,9 (2) |
| —O(4) | 109,7 (6) | H(2)...O(3) | 1,6 (2) |
| O(6)—As(2)—O(7) | 110,8 (6) | O(1)—H(1)...O(10 ⁱⁱⁱ) | 161 (23) |
| —O(4) | 108,5 (5) | O(8)—H(2)...O(3) | 153 (18) |
| O(7)—As(2)—O(4) | 95,0 (5) | H(1)—O(1)—As(1) | 102 (19) |
| Polyèdres NaO ₆ | | H(2)—O(8)—As(3) | 97 (11) |
| Na(1)—O(2') | 2,35 (1) | Na(3)—O(2) | 2,39 (1) |
| —O(8 ⁱⁱ) | 2,38 (1) | —O(2') | 2,39 (1) |
| —O(5 ⁱⁱⁱ) | 2,42 (1) | —O(5 ⁱⁱⁱ) | 2,39 (1) |
| —O(9) | 2,44 (1) | —O(5 ⁱⁱⁱ) | 2,39 (1) |
| —O(9 ^{iv}) | 2,52 (1) | —O(6) | 2,50 (1) |
| —O(1 ⁱⁱⁱ) | 2,57 (1) | —O(6') | 2,50 (1) |
| Na(2)—O(10') | 2,33 (1) | Na(4)—O(6') | 2,35 (1) |
| —O(3 ^{iv}) | 2,34 (1) | —O(6 ^{iv}) | 2,35 (1) |
| —O(9 ⁱⁱⁱ) | 2,34 (1) | —O(10 ^{iv}) | 2,57 (1) |
| —O(6 ⁱⁱⁱ) | 2,39 (1) | —O(10 ⁱⁱⁱ) | 2,57 (1) |
| —O(2 ⁱⁱⁱ) | 2,46 (1) | —O(7 ⁱⁱⁱ) | 2,72 (1) |
| —O(1 ^{iv}) | 2,55 (2) | —O(7 ⁱⁱⁱ) | 2,72 (1) |

| | |
|-----------------|-----------|
| Distances As—As | |
| As(1)—As(2) | 3,128 (3) |
| As(2)—As(3) | 3,240 (3) |

Code de symétrie

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

Une seule structure d'arséniate renfermant un anion tri est connue à ce jour. Il s'agit du composé $\text{K}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ (Hornstra & Verweij, 1980). On y relève des distances comparables à celles que nous obtenons: $\langle \text{As}-\text{O}_{\text{pont}} \rangle = 1,78$ (1) Å et $\langle \text{As}-\text{O}_{\text{term}} \rangle = 1,65$ (1) Å [à comparer avec les distances As—O(accepteur de liaison hydrogène) ci-dessus]. Par contre vingt et une structures de *caténa*-triphosphates sont connues. Elles ont été discutées par Klinkert & Jansen (1988) mais le phosphate homologue du sel étudié, $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ est inconnu. Nous pouvons proposer une explication basée sur les résultats d'analyses thermogravimétriques de NaH_2PO_4 , NaH_2AsO_4 et de cristaux mixtes $\text{NaH}_2(\text{As},\text{P})\text{O}_4$ (Thilo & Schulz, 1951). En effet $\text{Na}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$ se déshydrate à 467 K pour former $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$, alors que $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, stable jusqu'à 513 K, se condense directement en longues chaînes: sels de Madrell I et II (Souhay,

Fig. 1. Projection de la structure de $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$ sur le plan (010). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.Fig. 2. Projection d'une couche $(\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10})_n^{3-}$ sur le plan (10 $\bar{1}$).

1969). Les cristaux mixtes, selon que leurs rapports As/P sont supérieurs ou inférieurs à 2 se comportent respectivement comme l'arséniate ou le phosphate. Ainsi l'absence de $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_{10}$ semble être due à la stabilité de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dans un grand intervalle de température au delà duquel se manifestent les phosphates à longues chaînes.

L'arsenic s'étant révélé en coordination tétraédrique, nous avons reconsidéré l'hypothèse du polymorphisme évoqué en *Introduction*. Un réexamen attentif du diagramme de poudre non indexé publié par Thilo & Schulz (1951) a révélé qu'il s'agit d'un mélange de systèmes de raies incluant celui de $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$. Ce dernier ne forme donc que la variété étudiée dans ce mémoire.

Nous remercions Monsieur A Durif (Directeur de Recherches au CNRS - Grenoble) pour nous avoir aimablement fourni une bibliographie complète sur les *caténa*-triphosphates.

Références

- BRIDGMAN, P. W. (1958). *The Physics of High Pressure*. London: Bell.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1979) *ORXFLS4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.

- CORNEC, E. & KROMBACH, H. (1932a). *C. R. Acad. Sci.* **194**, 714.
 CORNEC, E. & KROMBACH, H. (1932b). *Ann. Chim. (Paris)*, **18**(10), 5.
 DRISS, A. & JOUINI, T. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 356–360.
 DRISS, A. & JOUINI, T. (1990). *C. R. Acad. Sci.* En préparation.
 DRISS, A. & JOUINI, T. (1990). *C. R. Acad. Sc. Paris.* En préparation.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 JOUINI, T. & GUERIN, H. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5–6**, 973–975.
 HORNSTRA, J. K. & VERWEIJ, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1634–1636.
 KLINKERT, B. & JANSEN, M. (1988). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **567**, 77–86.
 SOUCHAY, P. (1969). *Ions Minéraux Condensés*. Paris: Masson & Cie.
 THILO, V. E. & SCHULZ, G. (1951). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **266**, 34–48.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1188–1190

Structure of SnMo₅O₈ Containing Bioctahedral Mo₁₀ Clusters

BY P. GOUGEON, M. POTEL AND M. SERGENT

Université de Rennes-Beaulieu, Laboratoire de Chimie Minérale B, URA CNRS n° 254, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Received 9 May 1989; accepted 15 September 1989)

Abstract. Tin pentamolybdate, SnMo₅O₈, $M_r = 726.4$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 7.533$ (4), $b = 9.268$ (4), $c = 9.970$ (4) Å, $\beta = 109.73$ (2)°, $V = 655.2$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_x = 7.363$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 128.6$ cm⁻¹, $F(000) = 1296$, $T = 298$ K, $R = 0.033$ for 1690 observed reflections. The title compound is isostructural with LaMo₅O₈ and therefore contains infinite chains built up from bioctahedral cluster units Mo₁₀O₁₈, cross-linked to form channels where the Sn atoms are located.

Introduction. Compounds containing condensed clusters built up from Mo₆ octahedra may be divided in two different types on the basis of their elementary building blocks, namely the Mo₆X₈-type cluster unit which typically occurs in the ternary molybdenum sulfides and selenides and the Mo₆X₁₂-type found in the oxides. In the former group, the Mo₆ clusters condense *via* face sharing as observed in the homologous series $M_{2n-2}\text{Mo}_{6n}\text{X}_{6n+2}$ ($M = \text{Rb, Cs; } X = \text{S, Se; } n = 2, 3, 4 \text{ and } 5$) in which the number of condensed octahedra is 3, 5, 7 and 9 respectively (Gougeon, 1984; Gougeon, Potel, Padiou & Sergent, 1987, 1988). The end member ($n = \infty$) corresponds to the one-dimensional compounds $M_2\text{Mo}_6\text{X}_6$ (Potel, Chevrel & Sergent, 1980) comprising infinite chains of face-shared Mo₆ clusters. In the second group, the Mo₆ clusters condense *via* edge sharing as observed for the first time in NaMo₄O₆ (Torardi & McCarley, 1979) which contains infinite chains of *trans* edge-shared Mo₆ octahedra. The intermediate clusters of four and five edge-shared Mo₆ octahedra were later isolated in In₁₁Mo₄₀O₆₂ (Mattausch, Simon & Peters, 1986).

More recently, the Mo₆ and the Mo₁₀ (two edge-shared Mo₆) clusters were obtained in BaMo₆O₁₀ (Lii, Wang & Wang, 1988) and LaMo₅O₈ (Hibble, Cheetham, Bogle, Wakerley & Cox, 1988) respectively. The structure of these was later determined from X-ray and neutron powder-diffraction data with rather high R factors ($R \sim 11\%$) due to some impurities.

We report here the single-crystal X-ray determination of the structure of SnMo₅O₈ which is isostructural with the La phase.

Experimental. Single crystals were obtained by heating a mixture of SnO₂, 2 MoO₃ and 3 Mo in a sealed molybdenum crucible at about 2030 K for 1 h, then cooling to 1673 K at the rate of 25 K h⁻¹ and finally to 1273 K at 120 K h⁻¹.

Intensities were measured from a crystal fragment with dimensions 0.03 × 0.06 × 0.08 mm on an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer equipped with graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation. Accurate cell parameters were obtained by a least-squares refinement of the setting angles of 25 reflections with $7 \leq \theta \leq 14^\circ$. Systematic absences: $h0l$ ($l = 2n$), $0k0$ ($k = 2n$). 2119 unique reflections were recorded over the range $1 \leq \theta \leq 32^\circ$ with $h: 0 \rightarrow 28$, $k: 0 \rightarrow 13$, $l: -14 \rightarrow 14$; ω - 2θ scan method was used with scan width $\Delta\omega = (0.9 + 0.35 \tan \theta)^\circ$ and counter aperture $\Delta l = (2 + 0.6 \tan \theta)$ mm. Three orientation and three intensity control reflections were checked every 250 reflections and every hour respectively and showed no significant variation. Data were corrected for Lorentz-polarization and an empirical absorption correction following the *DIFABS* procedure (Walker & Stuart,