

as shown in Fig. 2(b). From this drawing, we can also see that the Nd atom is slightly shifted away from the center of the pseudo cube towards the oxygen atom O(7). The Nd—O distances range between 2.362 (8) and 3.139 (6) Å within this distorted icosahedron.

Isostructural compounds are also formed with La, Ce, Pr, Sm and Gd as ternary element (Gougeon, Carlson & McCarley, 1989). Detailed studies of the magnetic and electrical properties of those metallic compounds will be published elsewhere.

Note added in proof. Since submission of this paper the structure of the related compound $\text{LaMo}_{7.7}\text{O}_{14}$ has appeared [Leligny, Ledesert, Labbé, Raveau & McCarroll (1990). *J. Solid State Chem.* **87**, 35–43].

References

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, USA.
- GOUGEON, P., CARLSON, C. D. & MCCARLEY, R. E. (1989). Unpublished.
- GOUGEON, P., LIU, K. H. & MCCARLEY, R. E. (1985). Unpublished.
- HIBBLE, S. J., CHEETHAM, A. K., BOGLE, A. R. L., WAKERLEY, H. R. & COX, D. E. (1988). *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3295–3296.
- KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1750–1752.
- LIU, K. H. (1985). PhD Dissertation, Iowa State Univ., Ames, USA.
- MAIN, P., FISKE, S., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MATTAUSCH, H., SIMON, A. & PETERS, E. M. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **25**, 3428–3433.
- SIMON, A., MERTIN, W., MATTAUSCH, H. & GRUEHN, R. (1986). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 845–846.
- STOUT, G. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. London: Macmillan.
- TORARDI, C. C. & MCCARLEY, R. E. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3963–3964.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 244–246

Structure Cristalline de $\text{K}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$

PAR M. HUYGHE, M.-R. LEE* ET M. QUARTON

Laboratoire de Cristallographie du Solide, URA 1388 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

ET F. ROBERT

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, URA 417 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 8 avril 1990, accepté le 16 juillet 1990)

Abstract. Dipotassium thorium trimolybdate, $\text{K}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$, $M_r = 790.05$, monoclinic, $C2/c$, $a = 17.649$ (2), $b = 12.143$ (2), $c = 5.3688$ (2) Å, $\beta = 105.756$ (5)°, $V = 1107$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 4.738$, $D_m = 4.75$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 179.16$ cm⁻¹, $F(000) = 1360$, room temperature. The structure was refined to $R = 0.025$ for 3516 independent reflections. The compound crystallizes in a scheelite-like structure with a one-dimensional ordering between K and Th atoms. The monoclinic unit cell is related to that of tetragonal CaWO_4 : $\mathbf{a} = \mathbf{a}_t$, $\mathbf{b} = \mathbf{c}_t$, $\mathbf{c} = -\mathbf{a}_t$.

Introduction. Dans le cadre d'une étude comparative des propriétés catalytiques de certains molybdates, nous avons voulu corrélérer leurs caractéristiques

structurales et leurs comportements chimiques. Parmi eux les molybdates $\text{K}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$ et $\text{K}_4\text{Th}(\text{MoO}_4)_4$ ont été indentifiés lors de travaux antérieurs (Bushuev, Trunov & Gizhinskii, 1975; Launay & Thoret, 1976) et présentés comme des composés de structures apparentées à celle de la scheelite. Nous présentons ici la structure de $\text{K}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$, isotype, d'après les diagrammes de diffraction X sur poudre, des molybdates $\text{K}_2M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{U, Pu, Np}$) et $\text{Rb}_2M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Pu, Np}$) (Lee, 1976; Tabuteau & Pagès, 1980).

Partie expérimentale. Des monocristaux ont été obtenus après fusion vers 1028 K puis refroidissement lent (6 K h⁻¹) d'un mélange K_2MoO_4 – ThMo_2O_8 dans le rapport molaire 3/2; de couleur blanche, ils se présentent sous forme de prismes à base triangulaire, allongés selon [001]. Densité

* Auteur pour correspondance.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents*

$$U_{eq} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Th(1)	0,50	0,373758 (8)	0,75	0,0060
Mo(1)	0,50	0,14508 (2)	0,25	0,0086
Mo(2)	0,34353 (1)	0,38910 (2)	0,10186 (4)	0,0084
K(1)	0,16630 (4)	0,37765 (5)	0,4228 (1)	0,0157
O(1)	0,4261 (1)	0,4611 (1)	0,3486 (3)	0,0102
O(2)	0,4259 (1)	0,0626 (2)	0,0680 (4)	0,0176
O(3)	0,2752 (1)	0,4720 (2)	0,8935 (4)	0,0164
O(4)	0,2938 (1)	0,3008 (2)	0,2505 (4)	0,0156
O(5)	0,4576 (1)	0,2290 (2)	0,4595 (4)	0,0123
O(6)	0,1095 (1)	0,1879 (1)	0,1013 (4)	0,0121

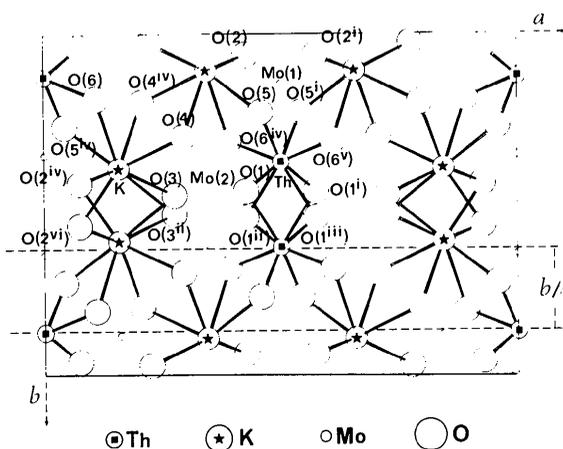
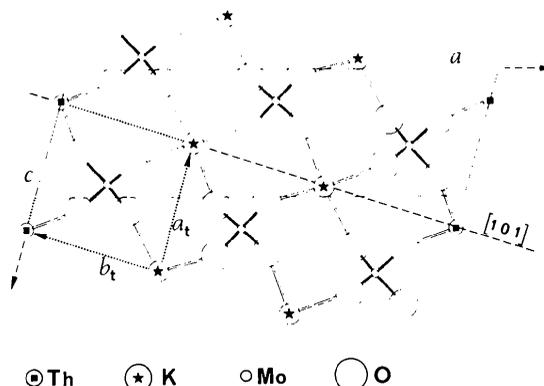
Tableau 2. *Distances (Å) et angles de liaisons (°) avec leurs écarts types*

Polyèdre ThO ₈			
× 2 Th—O(1)	2,438 (2)	× 2 Th—O(1 ^{iv})	2,526 (2)
× 2 Th—O(5)	2,334 (2)	× 2 Th—O(6 ^v)	2,402 (2)
Polyèdre KO ₈			
K—O(2 ^{iv})	2,791 (2)	K—O(2 ^{iv})	2,782 (2)
K—O(3)	2,959 (2)	K—O(3 ^{iv})	2,687 (2)
K—O(4)	2,815 (2)	K—O(4 ^{iv})	2,756 (2)
K—O(5 ^{iv})	2,759 (2)	K—O(6)	2,890 (2)
Tétraèdres MoO ₄			
× 2 Mo(1)—O(2)	1,724 (2)	× 2 Mo(1)—O(5)	1,822 (2)
× 2 O(2)—Mo(1)—O(5)	107,5 (1)	O(2)—Mo(1)—O(2 ⁱ)	109,0 (2)
× 2 O(2)—Mo(1)—O(5 ⁱ)	110,5 (1)	O(5)—Mo(1)—O(5 ⁱ)	112,0 (1)
Mo(2)—O(1)	1,895 (2)	Mo(2)—O(4)	1,714 (2)
Mo(2)—O(3)	1,728 (2)	Mo(2)—O(6 ^v)	1,801 (2)
O(3)—Mo(2)—O(1)	116,91 (9)	O(1)—Mo(2)—O(6 ^v)	105,66 (8)
O(3)—Mo(2)—O(6 ^v)	105,4 (1)	O(1)—Mo(2)—O(4)	110,88 (9)
O(4)—Mo(2)—O(6 ^v)	109,58 (9)	O(3)—Mo(2)—O(4)	108,1 (1)

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

expérimentale déterminée par picnométrie sur environ 500 mg de produit pulvérulent immergé dans l'orthophthalate d'éthyle. Cristal retenu de dimensions 0,12 × 0,20 × 0,30 mm, réflexions collectées par un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur en graphite; balayage en $\theta/2\theta$ avec une amplitude de $(1,00 + 0,345\text{tg}\theta)^\circ$; paramètres de maille affinés par moindres carrés en utilisant 25 réflexions dans le domaine $20 < \theta < 33^\circ$; mesures effectuées dans un quadrant de sphère limité par $\theta_{\max} = 42^\circ$; $-33 \leq h \leq 31$, $0 \leq k \leq 22$, $0 \leq l \leq 10$; corrections de Lorentz et de polarisation et correction empirique d'absorption (Walker & Stuart, 1983), valeurs des facteurs correctifs comprises entre 1,00 et 2,31; deux réflexions de contrôle (0,12,0 et 008) testées toutes les heures, aucune variation significative; 4144 intensités enregistrées dont 3985 indépendantes et 3516 telles que $I > 3\sigma(I)$ ($R_{\text{int}} = 0,024$); facteurs de diffusion corrigés des effets de la disper-

sion anormale issus de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Les données ont été traitées à l'aide de la chaîne de programmes CRYSTALS (Watkin, Carruthers & Betteridge, 1987). L'atome de thorium a été localisés en utilisant la fonction de Patterson et les autres atomes à l'aide de synthèses de Fourier différence successives alternant avec des cycles d'affinement. Les facteurs de reliabilité convergent vers $R = 0,025$ et $wR = 0,024$; le facteur de pondération utilisé est $w = 1/\sum_{r=1}^n A_r T_r(x) \{1 - [\Delta F/6\sigma(F_o)]^2\}^2$ avec $x = F_c/F_{c(\max)}$ et trois coefficients A_r égaux à 4,783, -3,111 et 2,835 (Prince, 1982); $S = 1,18$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 10^{-2}$. La densité électronique sur la dernière carte de Fourier différence a une valeur maximum de 4,7 e Å⁻³ sur le site de l'atome de thorium. Les calculs d'affinement ont été effectués par un ordinateur MicroVAX II et les dessins selon le programme ORTEP (Johnson, 1965) par un calculateur Gould PN 9050.

Fig. 1. Projection de la structure selon [001] ($0 \leq z \leq 2$). Les liaisons Mo—O ne sont pas matérialisées.Fig. 2. Projection selon [010] des atomes pour lesquels $0,02 < y < 0,23$. La maille tétragonale de CaWO₄ est schématisée perpendiculairement à z_p .

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents sont donnés dans le Tableau 1.* Le Tableau 2 comporte les valeurs des principales distances interatomiques et celles des angles de liaison autour des atomes de molybdène.

La structure de K₂Th(MoO₄)₃ s'apparente à celle de la scheelite CaWO₄. Les atomes de molybdène ont un environnement tétraédrique et se répartissent sur deux sites: Mo(1) est situé sur un axe binaire, Mo(2) est en position générale. La distance moyenne Mo—O (1,779 Å) est comparable à la distance moyenne W—O (1,788 Å) dans CaWO₄ (Kay, Fraser & Almodovar, 1964). Les tétraèdres MoO₄, isolés les uns des autres, partagent chacun de leurs sommets avec deux autres atomes (K et K ou K et Th ou Th et Th). Chacun des atomes de potassium et de thorium s'entoure ainsi de huit atomes d'oxygène qui forment des dodécaèdres irréguliers liés entre eux par mise en commun de quatre de leurs arêtes (Fig. 1). Comme dans la scheelite, les cations sont regroupés dans des plans (010) distants de $b/4$; toutefois il s'agit ici de plans moyens avec des écarts pour les cations Th⁴⁺, K⁺, Mo(1)⁶⁺ et Mo(2)⁶⁺, respectivement égaux à $y = 0,015, 0,032, -0,252$ et $0,171$ Å (Fig. 1).

Une projection de la structure selon **b**, sur laquelle ne figurent que les atomes tels que $0,02 < y < 0,23$ (Fig. 2), fait apparaître les relations géométriques

* 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 53434: 12 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.

entre les mailles de K₂Th(MoO₄)₃ et de CaWO₄ tétragonal: $\mathbf{a} = \mathbf{a}_t - 3\mathbf{b}_t$, $\mathbf{b} = \mathbf{c}_t$, $\mathbf{c} = -\mathbf{a}_t$. Par référence à la maille de la scheelite, le triplement du volume de la maille du molybdate double est la conséquence de l'ordonnement des cations K⁺ et Th⁴⁺ selon la séquence Th—K—K dans la direction [101] = [010]_t (Fig. 2). Dans les directions [001] = [100]_t et [010] = [001]_t, les périodes ne sont pas modifiées: chacun des plans cationiques (100) contient des ions de même nature. Pour K₂Th(MoO₄)₃ la distorsion monoclinique de la structure scheelite apparaît donc comme uniquement la conséquence de la substitution des cations Ca²⁺ ($r = 1,12$ Å) par des ions de charges et de tailles très différentes: K⁺ ($r = 1,51$ Å) et Th⁴⁺ ($r = 1,05$ Å) (Shannon, 1976).

Références

- BUSHUEV, N. N., TRUNOV, V. K. & GIZHINSKII, A. R. (1975). *Russ. J. Inorg. Chem.* **20**(3), 337–339.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 KAY, M. I., FRASER, B. C. & ALMODOVAR, I. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 504–506.
 LAUNAY, S. & THORET, J. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **283**, 179–181.
 LEE, M.-R. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **282**, 161–163.
 PRINCE, E. (1982). *Mathematical Techniques in Crystallography*. Berlin: Springer-Verlag.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 TABUTEAU, A. & PAGÈS, M. (1980). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 401–403.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.
 WATKIN, D. J., CARRUTHERS, J. R. & BETTERIDGE, P. W. (1987). *CRYSTALS User Guide*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 246–249

Structure of a Novel Aluminarsenate with an Occluded (CH₃)₄N⁺ Cation

BY LI LI* AND LIXIN WU

Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, People's Republic of China

AND JIESHENG CHEN AND RUREN XU

Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, People's Republic of China

(Received 23 October 1989; accepted 9 February 1990)

Abstract. Trialuminium triarsenate-tetramethylammonium hydroxide (1/1), Al₃As₃O₁₂·C₄H₁₂N⁺·OH⁻, $M_r = 588.93$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 9.168$ (3), $b = 19.382$ (6), $c = 9.779$ (4) Å, $\beta =$

115.31 (3)°, $V = 1570.9$ (9) Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.49$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 87.41$ cm⁻¹, $F(000) = 1144$, $T = 298$ K, final $R = 0.0476$, $wR = 0.0454$ for 2141 reflections with $I > 4.0\sigma(I)$. The framework of Al₃As₃O₁₂ contains three types of As atoms and three types of Al atoms. All

* To whom all correspondence should be addressed.