

Br(2)—Br(3)/Br(3)	3.938 (2)	3.957 (4)
Br(2)—Br(3 ^h)/Br(3A)	3.938 (2)	3.930 (4)
Br(3)—Br(3 ^h)/Br(3A ^h)	3.712 (1)*	3.661 (2)*
Br(3)—Br(3 ^h)/Br(3A)	3.765 (1)	3.756 (2)
Br(1)—Zn—Br(2)	114.06 (7)	113.91 (8)
Br(1)—Zn—Br(3 ^h)/Br(3)	108.72 (5)	110.0 (2)
Br(1)—Zn—Br(3 ^h)/Br(3A)	108.72 (5)	108.3 (2)
Br(2)—Zn—Br(3)	110.84 (5)	111.3 (2)
Br(2)—Zn—Br(3 ^h)/Br(3A)	110.84 (5)	110.1 (2)
Br(3)—Zn—Br(3 ^h)/Br(3A)	103.06 (5)	102.49 (9)

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

* Denotes intermolecular distance.

Table 3. $A_2[BX_4]$ structures related to the Sr_2GeS_4 structure type

Space group	R	Shortest X—X intra-/intermolecular distance (Å)		Minimal/maximal angle (°) within $[BX_4]$	T(K)*
		in $[BX_4]$			
Ba ₂ SiSe ₄ ^a	$P2_1/m$	0.071	3.577 (2)/3.456 (2)	105.3 (3)/116.3 (3)	
Ba ₂ SiTe ₄ ^a	$P2_1/m$	0.059	3.917 (1)/3.709 (1)	103.5 (2)/117.9 (2)	
Cs ₂ CdI ₄ ^b	$P2_1/m$	0.029	4.3980 (5)/3.9990 (5)	105.50 (4)/113.93 (4)	
Cs ₂ HgI ₄ ^c	$P2_1/m$	0.032	4.4402 (7)/3.9458 (7)	106.35 (3)/114.03 (3)	
Eu ₂ GeS ₄ ^d	$P2_1$	0.032	3.389 (9)/3.288 (9)	100.9 (2)/115.2 (2)	
K ₂ ZnBr ₄ ^e	$P2_1/m$	0.028	3.765 (1)/3.712 (1)	103.06 (5)/114.06 (7)	
K ₂ ZnBr ₄ ^e	$P2_1$	0.049	3.756 (2)/3.661 (2)	102.49 (9)/113.91 (8)	144
Rb ₂ CoI ₄ ^f	$P2_1/m$	0.150	4.137 (4)/4.007 (4)	106.0 (2)/114.2 (2)	
Rb ₂ FeI ₄ ^f	$P2_1$	0.041	4.152 (3)/4.032 (3)	103.96 (9)/115.91 (6)	
Sr ₂ GeS ₄ ^g	$P2_1/m$	0.096	3.402 (6)/3.327 (6)	101.5 (2)/115.7 (2)	
Tl ₂ ZnI ₄ ⁱ	$P2_1$	0.120	4.090 (15)/3.919 (15)	101.8 (10)/114.0 (10)	113

References: (a) Brinkmann, Eisenmann & Schaefer (1985); (b) Sjövall (1989); (c) Sjövall & Svensson (1988); (d) Bugli, Dugue & Barnier (1979); (e) This work; (f) Seifert & Stäudel (1977); (g) Zandbergen, Verschoor & IJdo (1979); (h) Philippot, Ribes & Maurin (1971); (i) Ammlung, Scaringe, Ibers, Shriver & Whitmore (1979).

* If temperature is not specified the structure is assumed to have been measured at room temperature.

JF and TB gratefully acknowledge the support of the CGCYT of the Spanish Ministry of Education and Science. This work was supported by the UPV project No. 063.310-E160/90.

Lists of structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 55884 (28 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: AL9484]

References

- Ammlung, R. L., Scaringe, R. P., Ibers, J. A., Shriver, D. F. & Whitmore, D. H. (1979). *J. Solid State Chem.* **29**, 401–415.
 Asahi, T., Hasebe, K. & Gesi, K. (1988). *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 4219–4224.
 Bergerhoff, G., Hundt, R., Sievers, R. & Brown, I. D. (1983). *J. Chem. Inform. Comput. Sci.* **23**, 66–69.
 Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.

- Brinkmann, C., Eisenmann, B. & Schaefer, H. (1985). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **524**, 83–89.
 Bugli, G., Dugue, J. & Barnier, S. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2690–2692.
 Cromer, D. T. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 129–144.
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
 Gesi, K. (1984). *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3850–3854.
 Keller, E. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 19–22.
 Mashiyama, H., Kasano, H. & Yamaguchi, T. (1991). *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 45–48.
 Pater, C. J. de (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 299–302.
 Petříček, V. & Malý, K. (1988). *SDS*. A system of computer programs for the solution of structures from X-ray diffraction data. Unpublished.
 Philippot, E., Ribes, M. & Maurin, M. (1971). *Rev. Chim. Minéral.* **8**, 99–109.
 Seifert, H. J. & Stäudel, L. (1977). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429**, 105–117.
 Shimizu, F., Yamaguchi, T., Suzuki, H., Takashige, M. & Sawada, S. (1990). *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 1936–1939.
 Sjövall, R. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 667–669.
 Sjövall, R. & Svensson, C. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 207–210.
 Stoe & Cie (1987). *STADI P*. Stoe automated diffractometer systems for powder diffractometry. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
 Suzuki, H., Shimizu, F., Takashige, M., Sawada, S. & Yamaguchi, T. (1990). *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 191–196.
 Touchard, V., Louër, M., Auffredic, J. P. & Louër, D. (1987). *Rev. Chim. Minéral.* **24**, 414–426.
 Zandbergen, H. W., Verschoor, G. C. & IJdo, D. J. W. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1425–1427.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 950–954

Structure de K₈Th(MoO₄)₆

M. HUYGHE, M.-R. LEE, S. JAULMES ET M. QUARTON

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

(Reçu le 13 avril 1992, accepté le 19 novembre 1992)

Abstract

The cation array in the compound, octapotassium thorium hexamolybdate, is very similar to that of palmierite-like K₂Pb(SO₄)₂; K₆(K₂Th)(MoO₄)₆ is equivalent to 3K₂Pb(SO₄)₂. Three atoms (K, K, Th) are found to be ordered over the Pb sites along some particular directions. The triclinic cell is related to the K₂Pb(SO₄)₂ hexagonal one by $\mathbf{a}_t = \mathbf{a}_h - \mathbf{b}_h$, $\mathbf{b}_t = \mathbf{a}_h + 2\mathbf{b}_h$ and $\mathbf{c}_t = 2\mathbf{c}_h/3$. The structure consists of two different densely packed layers. In contrast to the palmierite, the K—O distances have a wide range of values whereas the Th atom exhibits an eightfold coordination with bond lengths ranging from 2.31 to 2.56 Å.

Commentaire

La recherche de corrélations entre les structures cristallines et les propriétés catalytiques d'oxydes de molybdène nous a conduit à préciser les structures des trois molybdates doubles de potassium et de thorium. Après la détermination des structures de $K_2Th(MoO_4)_3$ (Huyghe, Lee, Quarton & Robert, 1991a) et de $K_4Th(MoO_4)_4$ (Huyghe, Lee, Quarton & Robert, 1991b), toutes deux de type scheelite, nous avons entrepris celle de $K_8Th(MoO_4)_6$, composé mis en évidence lors de l'étude du système $K_2MoO_4-Th(MoO_4)_2$ (Thoret, 1974). Les cristaux ont été recueillis à la surface d'un mélange $K_2MoO_4-Th(MoO_4)_2$ de rapport molaire 3:1 préalablement fondu à l'air vers 980 K puis refroidi à la vitesse de 30 K h^{-1} .

Les atomes de molybdène se répartissent dans des plans moyens (001) de cotes $z = 0,15, 0,35, 0,65$ et $0,85$, qui alternent avec deux types de couches (Fig. 1). Les deux couches de type I de la maille sont équivalentes et contiennent les trois cations Th, K(1) et K(2). Les deux couches de type II sont indépendantes et contiennent chacune six atomes de potassium, soient trois atomes indépendants et leurs équivalents respectifs. Ces dernières, avec une épaisseur égale à 1,5 fois celle des couches I, présentent un empilement plus compact. Dans les plans (001) les atomes de potassium et de thorium se situent aux noeuds d'un réseau pseudo-hexagonal, formant des antiprismes avec ceux des plans adjacents.

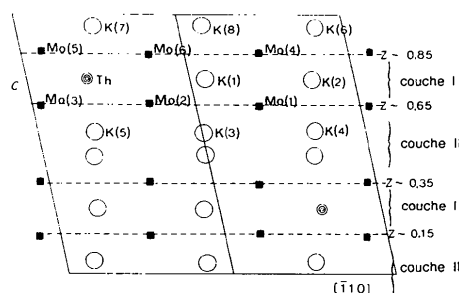


Fig. 1. Projection partielle selon $[110]$ des positions cationiques.

La distribution cationique est comparable à celle de la structure hexagonale de la palmièrite $K_2Pb(SO_4)_2$ (Moller, 1954): les atomes Th, K(1) et K(2) correspondent à ceux du plomb et les atomes K(3)–K(8) à ceux du potassium. Dans les plans (004), l'ordonnement des cations en séquences Th–K(1)–K(2) le long des rangées $[\bar{1}10]_t = [010]_h$ et $[210]_t = [100]_h$ conduit à une maille surstructurée par rapport à celle de la palmièrite (Fig. 2). Les relations vectorielles entre les paramètres des deux mailles sont les suivantes: $\mathbf{a}_t = \mathbf{a}_h - \mathbf{b}_h$, $\mathbf{b}_t = \mathbf{a}_h + 2\mathbf{b}_h$ et $\mathbf{c}_t = 2\mathbf{c}_h/3$.

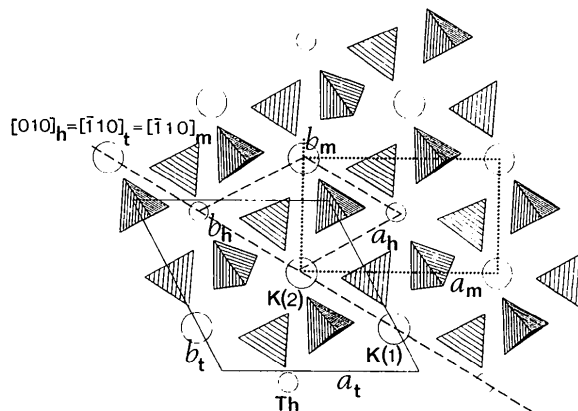


Fig. 2. Projection suivant $[001]$, telle que $0,6 < z < 0,9$, représentant les tétraèdres MoO_4 , les atomes de thorium (petits cercles) et ceux de potassium (grands cercles). Les mailles de $K_2Pb(SO_4)_2$ (hexagonale) et de $K_2La(MoO_4)_4$ (monoclinique) sont schématisées.

Les atomes de molybdène sont au centre de tétraèdres indépendants les uns des autres. Les valeurs limites des distances Mo–O sont $1,71$ (1) et $1,82$ (1) Å et celles des angles O–Mo–O sont $105,1$ (6) et $116,7$ (5)° si on excepte les valeurs de O(11)–Mo(3)–O(12) [$94,4$ (5)] et O(20)–Mo(5)–O(19) [$94,7$ (5)°] (Tableau 2).

L'atome de thorium est lié à huit atomes d'oxygène avec des longueurs de liaison comprises entre $2,31$ (1) et $2,56$ (1) Å. Les quatre liaisons Th–O les plus longues correspondent à deux arêtes déformées avec des tétraèdres MoO_4 ; il en résulte une déformation importante de ces deux tétraèdres qui présentent chacun un angle O–Mo–O $\approx 95^\circ$ comme signalé précédemment.

Les valeurs des distances K–O sont très différentes entre elles; on décrira successivement les environnements oxygénés des atomes de potassium en se limitant à $K-O < 3,90$ Å puis à $K-O < 3,20$ Å. En considérant des sphères de coordination de rayon $3,90$ Å autour des cations K^+ , on obtient des polyèdres oxygénés caractéristiques de la palmièrite $K_2Pb(SO_4)_2$, de la glasérite $KNaSO_4$ et de structures dérivées (Moore, 1973): chaque atome de potassium des couches I est entouré de 12 atomes d'oxygène dont six forment un antiprisme et les six autres sont disposés en anneau dans le plan moyen (001) contenant l'atome métallique; les atomes des couches II sont en coordinence dix avec six atomes d'oxygène situés dans le même plan moyen (001) que l'atome de potassium tandis que trois autres anions forment une face parallèle à ce plan du côté opposé au dixième anion. En limitant les distances métal–oxygène à $3,20$ Å autour des atomes de potassium, on obtient des polyèdres de coordination à sept sommets pour K(7), neuf pour K(6), et huit pour les

autres atomes de potassium. La valeur moyenne des distances K—O est alors égale à 2,90 Å.

Les polyèdres ThO_8 et KO_n sont tous liés à des tétraèdres MoO_4 et à des polyèdres situés dans les couches adjacentes par mise en commun de sommets, d'arêtes ou de faces. De plus les polyèdres $\text{K}(3)\text{O}_n \cdots \text{K}(8)\text{O}_n$ échangent entre eux des oxygènes au sein des couches II qui présentent ainsi un empilement assez compact.

Dans la structure hexagonale de la palmièrite $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ la substitution compensée $3\text{Pb}^{2+} = \text{Th}^{4+} + 2\text{K}^+$ entraîne un ordonnancement cationique avec apparition d'une surstructure tandis que la substitution de l'oxanion SO_4^{2-} par MoO_4^{2-} plus volumineux provoque une déformation structurale. Il en résulte un abaissement de la coordinence des atomes d'oxygène, globalement égale à quatre dans le composé triclinique $\text{K}_8\text{Th}(\text{MoO}_4)_6$ au lieu de cinq dans $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ si on limite la longueur des liaisons K—O à 3,2 Å.

Précédemment d'autres molybdates doubles de potassium ont été identifiés comme des composés monocliniques dérivés de la structure palmièrite au vu de leurs diffractogrammes de poudre (Tableau 3). Dans le cas de la phase $\text{K}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$ ce résultat a été confirmé par une étude sur monocristal (Trunov & Rybakova, 1970). La filiation structurale nous permet d'exprimer vectoriellement les paramètres de la maille monoclinique (Fig. 2): $\mathbf{a}_m = \mathbf{a}_h - \mathbf{b}_h$, $\mathbf{b}_m = \mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h$ et $\mathbf{c}_m = -\mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h + \mathbf{c}_h/3$. Les cations des couches I (K^+ et M^{3+}) s'ordonnent alors suivant les directions $[1\bar{1}0]_m = [010]_h$ et $[110]_m = [100]_h$.

Ce travail nous a permis de montrer que le composé $\text{K}_8\text{Th}(\text{MoO}_4)_6$ est par contre triclinique; il en est probablement de même pour les composés $\text{K}_8\text{M}^{\text{IV}}(\text{MoO}_4)_6$ avec $M = \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}$ dont les caractéristiques sont très voisines (Tableau 3).

Partie expérimentale

Données cristallines

$\text{K}_8\text{Th}(\text{MoO}_4)_6$

$M_r = 1504,44$

Triclinique

$P\bar{1}$

$a = 10,255 (1) \text{ \AA}$

$b = 10,260 (2) \text{ \AA}$

$c = 14,466 (4) \text{ \AA}$

$\alpha = 75,87 (3)^\circ$

$\beta = 96,81 (2)^\circ$

$V = 1298 (1) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 3,86 \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m = 3,77 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 24 réflexions

$\theta = 15-16^\circ$

$\mu = 10,6 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Plaquette

$0,30 \times 0,25 \times 0,08 \text{ mm}$

Incolore

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

$R_{\text{int}} = 0,0173$

$\theta_{\text{max}} = 28^\circ$

Balayage $\theta/2\theta$

Pas de correction

d'absorption

6495 réflexions mesurées

6250 réflexions

indépendantes

5124 réflexions observées

$[I > 1\sigma(I)]$

Affinement

Affinement basé sur les F

$R = 0,068$

$wR = 0,064$

$S = 1,89$

5124 réflexions

352 paramètres

$w = 1/\sigma(F)$

$h = -13 \rightarrow 13$

$k = -13 \rightarrow 12$

$l = -18 \rightarrow 0$

2 réflexions de référence

fréquence: 60 min

variation d'intensité: au-

cune significative

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,90 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,97 \text{ e \AA}^{-3}$

Facteurs de diffusion de

International Tables for

X-ray Crystallography

●(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å^2)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
Th	0,30845 (6)	0,93292 (6)	0,75066 (3)	0,0083 (3)
Mo(1)	0,6537 (1)	0,2733 (1)	0,64578 (8)	0,0097 (7)
Mo(2)	0,3309 (1)	0,6071 (1)	0,65582 (8)	0,0110 (7)
Mo(3)	0,0048 (1)	0,9496 (1)	0,64547 (8)	0,0091 (7)
Mo(4)	0,0009 (1)	0,5523 (1)	0,85171 (8)	0,0092 (7)
Mo(5)	0,3347 (1)	0,2025 (1)	0,85589 (8)	0,0091 (7)
Mo(6)	0,6728 (1)	0,8875 (1)	0,84422 (8)	0,0106 (7)
K(1)	0,9865 (4)	0,2499 (4)	0,7480 (2)	0,020 (2)
K(2)	0,6681 (4)	0,5769 (4)	0,7513 (2)	0,019 (2)
K(3)	0,3295 (4)	0,3201 (4)	0,5423 (2)	0,019 (2)
K(4)	0,6720 (4)	0,9853 (4)	0,5501 (2)	0,021 (2)
K(5)	0,9939 (4)	0,6441 (4)	0,5448 (2)	0,020 (2)
K(6)	0,3344 (4)	0,5085 (4)	0,9494 (2)	0,019 (2)
K(7)	0,6838 (4)	0,2007 (4)	0,9533 (2)	0,023 (2)
K(8)	0,9919 (4)	0,8473 (4)	0,9576 (2)	0,018 (2)
O(1)	0,801 (1)	0,284 (2)	0,5901 (8)	0,029 (9)
O(2)	0,632 (1)	0,436 (1)	0,6016 (8)	0,021 (7)
O(3)	0,490 (1)	0,100 (1)	0,6305 (7)	0,016 (6)
O(4)	0,689 (1)	0,255 (2)	0,7677 (8)	0,032 (9)
O(5)	0,351 (2)	0,504 (2)	0,7660 (9)	0,05 (1)
O(6)	0,489 (1)	0,673 (1)	0,5900 (9)	0,028 (8)
O(7)	0,177 (1)	0,478 (1)	0,6048 (7)	0,021 (7)
O(8)	0,306 (1)	0,765 (1)	0,6688 (8)	0,024 (8)
O(9)	0,008 (1)	0,125 (1)	0,6042 (8)	0,021 (7)
O(10)	0,848 (1)	0,809 (1)	0,6036 (7)	0,018 (7)
O(11)	0,051 (1)	0,906 (1)	0,7689 (7)	0,025 (7)
O(12)	0,168 (1)	0,961 (1)	0,6021 (7)	0,018 (7)
O(13)	0,968 (1)	0,570 (1)	0,7318 (7)	0,030 (8)
O(14)	0,857 (1)	0,547 (1)	0,9071 (7)	0,025 (8)
O(15)	0,007 (1)	0,382 (1)	0,8965 (8)	0,028 (8)
O(16)	0,179 (1)	0,709 (1)	0,8715 (7)	0,017 (6)
O(17)	0,175 (1)	0,193 (1)	0,8911 (7)	0,023 (8)
O(18)	0,495 (1)	0,338 (1)	0,9007 (7)	0,014 (6)
O(19)	0,331 (1)	0,023 (1)	0,8996 (7)	0,020 (7)
O(20)	0,337 (1)	0,200 (1)	0,7345 (6)	0,015 (7)
O(21)	0,808 (1)	0,016 (1)	0,9052 (8)	0,021 (7)
O(22)	0,500 (1)	0,897 (1)	0,8380 (8)	0,025 (8)
O(23)	0,745 (2)	0,929 (2)	0,7328 (8)	0,04 (1)
O(24)	0,643 (1)	0,705 (1)	0,9014 (8)	0,024 (7)

Tableau 2. Principales valeurs des distances interatomiques (Å) et angles de liaisons ($^\circ$)

Mo(1)—O(1)	1,74 (1)	Mo(2)—O(6)	1,73 (1)
Mo(1)—O(4)	1,74 (1)	Mo(2)—O(7)	1,73 (1)
Mo(1)—O(2)	1,75 (1)	Mo(2)—O(5)	1,74 (1)
Mo(1)—O(3)	1,81 (1)	Mo(2)—O(8)	1,81 (1)

Mo(3)—O(10) ⁱ	1,74 (1)	Mo(4)—O(13) ⁱ	1,71 (1)
Mo(3)—O(9) ⁱⁱ	1,74 (1)	Mo(4)—O(14) ⁱⁱ	1,74 (1)
Mo(3)—O(11)	1,80 (1)	Mo(4)—O(15)	1,74 (1)
Mo(3)—O(12)	1,80 (1)	Mo(4)—O(16)	1,82 (1)
Mo(5)—O(17)	1,72 (1)	Mo(6)—O(23)	1,73 (1)
Mo(5)—O(18)	1,75 (1)	Mo(6)—O(21) ⁱⁱ	1,73 (1)
Mo(5)—O(20)	1,77 (1)	Mo(6)—O(24)	1,74 (1)
Mo(5)—O(19)	1,78 (1)	Mo(6)—O(22)	1,82 (1)
Th—O(8)	2,31 (1)	Th—O(12)	2,48 (1)
Th—O(22)	2,33 (1)	Th—O(19) ⁱⁱ	2,49 (1)
Th—O(3) ⁱⁱ	2,39 (1)	Th—O(11)	2,56 (1)
Th—O(16)	2,40 (1)	Th—O(20) ⁱⁱ	2,56 (1)
K(1)—O(15) ⁱⁱⁱ	2,75 (1)	K(2)—O(2)	2,78 (1)
K(1)—O(9) ⁱⁱⁱ	2,77 (1)	K(2)—O(10)	2,81 (1)
K(1)—O(7) ⁱⁱⁱ	2,80 (1)	K(2)—O(18)	2,83 (1)
K(1)—O(17) ⁱⁱⁱ	2,81 (1)	K(2)—O(14)	2,85 (1)
K(1)—O(1)	2,86 (1)	K(2)—O(24)	2,89 (1)
K(1)—O(21)	2,90 (1)	K(2)—O(5)	2,99 (2)
K(1)—O(23) ^{iv}	3,08 (1)	K(2)—O(6)	3,07 (1)
K(1)—O(4)	3,12 (1)	K(2)—O(13)	3,16 (1)
K(1)—O(13)	3,33 (1)	K(2)—O(23)	3,25 (2)
K(1)—O(5) ⁱⁱⁱ	3,42 (2)	K(2)—O(4)	3,36 (1)
K(1)—O(11) ^v	3,83 (1)	K(2)—O(20)	3,78 (1)
K(1)—O(20) ⁱⁱⁱ	3,90 (1)	K(2)—O(11) ⁱⁱⁱ	3,80 (1)
K(3)—O(2) ^{vi}	2,73 (1)	K(4)—O(23)	2,66 (1)
K(3)—O(20)	2,76 (1)	K(4)—O(12) ^{vii}	2,69 (1)
K(3)—O(10) ^{vi}	2,77 (1)	K(4)—O(6)	2,78 (1)
K(3)—O(6) ^{vi}	2,79 (1)	K(4)—O(1) ⁱⁱ	2,88 (1)
K(3)—O(2)	2,85 (1)	K(4)—O(3) ^{vi}	3,01 (1)
K(3)—O(9)	3,03 (1)	K(4)—O(10)	3,04 (1)
K(3)—O(7)	3,06 (1)	K(4)—O(3) ⁱⁱ	3,08 (1)
K(3)—O(12) ^{iv}	3,17 (1)	K(4)—O(9) ^{viii}	3,12 (1)
K(3)—O(3)	3,32 (1)	K(4)—O(8) ^{vii}	3,51 (1)
K(3)—O(6)	3,41 (1)	K(4)—O(8)	3,70 (1)
K(5)—O(13)	2,63 (1)	K(6)—O(5)	2,69 (1)
K(5)—O(1) ^{ix}	2,75 (1)	K(6)—O(24) ^x	2,75 (1)
K(5)—O(7) ^{vi}	2,77 (1)	K(6)—O(14) ^x	2,79 (1)
K(5)—O(9) ^{vi}	2,79 (1)	K(6)—O(24)	2,88 (1)
K(5)—O(7) ⁱⁱⁱ	3,01 (1)	K(6)—O(18) ^x	2,90 (1)
K(5)—O(10)	3,04 (1)	K(6)—O(15)	3,04 (1)
K(5)—O(12) ⁱⁱⁱ	3,14 (1)	K(6)—O(16)	3,10 (1)
K(5)—O(1)	3,19 (1)	K(6)—O(17)	3,14 (1)
K(5)—O(8) ⁱⁱⁱ	3,31 (1)	K(6)—O(18)	3,14 (1)
K(5)—O(2)	3,36 (1)	K(6)—O(22)	3,53 (1)
K(7)—O(4)	2,61 (1)	K(8)—O(11) ⁱⁱⁱ	2,72 (1)
K(7)—O(19) ^{xi}	2,68 (1)	K(8)—O(15) ^x	2,75 (1)
K(7)—O(18)	2,84 (1)	K(8)—O(17) ^x	2,77 (1)
K(7)—O(16) ^x	2,88 (1)	K(8)—O(21) ^{xiii}	2,78 (1)
K(7)—O(21)	2,97 (1)	K(8)—O(14)	2,96 (1)
K(7)—O(15) ⁱⁱⁱ	3,02 (1)	K(8)—O(21) ⁱⁱ	3,04 (1)
K(7)—O(14)	3,06 (1)	K(8)—O(17) ^{viii}	3,07 (1)
K(7)—O(19)	3,28 (1)	K(8)—O(19) ^{viii}	3,17 (1)
K(7)—O(22) ^x	3,42 (1)	K(8)—O(24)	3,24 (1)
K(7)—O(22) ^{iv}	3,50 (1)	K(8)—O(16) ⁱⁱⁱ	3,36 (1)
O(1)—Mo(1)—O(4)	108,7 (6)	O(6)—Mo(2)—O(7)	111,1 (6)
O(1)—Mo(1)—O(2)	110,8 (6)	O(6)—Mo(2)—O(5)	107,8 (6)
O(1)—Mo(1)—O(3)	107,8 (6)	O(6)—Mo(2)—O(8)	110,0 (6)
O(4)—Mo(1)—O(2)	109,3 (6)	O(7)—Mo(2)—O(5)	105,1 (6)
O(4)—Mo(1)—O(3)	106,8 (5)	O(7)—Mo(2)—O(8)	111,6 (5)
O(2)—Mo(1)—O(3)	113,3 (5)	O(5)—Mo(2)—O(8)	111,1 (6)
O(10) ⁱ —Mo(3)—O(9) ⁱⁱ	110,6 (5)	O(13) ⁱ —Mo(4)—O(14) ^j	109,6 (6)
O(10) ^j —Mo(3)—O(11)	116,6 (5)	O(13) ^j —Mo(4)—O(15)	108,3 (6)
O(10) ^j —Mo(3)—O(12)	109,2 (5)	O(13) ^j —Mo(4)—O(16)	108,9 (5)
O(9) ⁱⁱ —Mo(3)—O(11)	116,2 (6)	O(14) ^j —Mo(4)—O(15)	108,4 (6)
O(9) ⁱⁱ —Mo(3)—O(12)	108,1 (5)	O(14) ^j —Mo(4)—O(16)	112,2 (5)
O(11)—Mo(3)—O(12)	94,4 (5)	O(15)—Mo(4)—O(16)	109,3 (5)
O(17)—Mo(5)—O(18)	112,4 (5)	O(23)—Mo(6)—O(21) ⁱⁱ	105,9 (6)
O(17)—Mo(5)—O(20)	114,5 (5)	O(23)—Mo(6)—O(24)	108,2 (7)
O(17)—Mo(5)—O(19)	108,8 (5)	O(23)—Mo(6)—O(22)	112,3 (6)

O(18)—Mo(5)—O(20) 116,7 (5) O(21)ⁱⁱ—Mo(6)—O(24) 109,1 (5)
 O(18)—Mo(5)—O(19) 107,8 (5) O(21)ⁱⁱ—Mo(6)—O(22) 111,9 (5)
 O(20)—Mo(5)—O(19) 94,7 (5) O(24)—Mo(6)—O(22) 109,3 (5)
 Codes de symétrie: (i) $x - 1, y, z$; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $1 + x, y, z$; (iv) $x, y - 1, z$; (v) $1 + x, y - 1, z$; (vi) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (vii) $1 - x, 2 - y, 1 - z$; (viii) $1 + x, 1 + y, z$; (ix) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; (x) $1 - x, 1 - y, 2 - z$; (xi) $1 - x, -y, 2 - z$; (xii) $2 - x, 1 - y, 2 - z$.

Tableau 3. Données cristallographiques (\AA , $^\circ$) de la palmièrite et de molybdates doubles de potassium

Composé	a	b	c	β	Groupe spatial
K ₂ Pb(SO ₄) ₂ ^a	5,49		20,83		R3m Z = 3
K ₂ Pb(MoO ₄) ₂ ^b	10,39	5,984	7,815	116,47	C2/m Z = 2
K ₂ Sr(MoO ₄) ₂ ^b	10,42	5,929	7,606	115,32	C2/m Z = 2
K ₅ La(MoO ₄) ₄ ^c	10,39	5,995	7,796	116,38	C2/m Z = 1
K ₅ Am(MoO ₄) ₄ ^d	10,335 (4)	5,965 (4)	7,708 (3)	116,57 (3)	C2/m Z = 1
K ₅ In(MoO ₄) ₄ ^e	10,460 (1)	12,09 (1)	14,65 (2)	113,97	C2/m Z = 4
K ₈ Pu(MoO ₄) ₆ ^d	10,416 (4)	17,535 (8)	7,748 (4)	116,59 (4)	C2/m Z = 2
K ₈ Np(MoO ₄) ₆ ^d	10,488 (3)	17,608 (6)	7,822 (3)	116,73 (3)	C2/m Z = 2
K ₈ U(MoO ₄) ₆ ^d	10,50	17,68	7,83	116,67	C2/m Z = 2
K ₂ K _{2/3} Th _{1/3} (MoO ₄) ₂ ^g	10,480 (2)	5,900 (5)	7,852 (6)	116,83 (5)	C2/m Z = 2
K ₈ Th(MoO ₄) ₆ ^h	10,53	17,70	7,84	116,62	C2/m Z = 2

Notes: (a) Moller (1954); (b) Trunov (1971); (c) Trunov & Rybakova (1970); (d) Tabuteau & Pagès (1980); (e) Velikodnyi, Trunov & Markelova (1970); (f) Lee & Mahé (1976); (g) Bushuev, Trunov & Gizhinskii (1975); (h) Launay & Thoret (1976).

Les facteurs de diffusion atomique corrigés des effets de la dispersion anormale sont issues de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV).

Les atomes lourds sont localisés par des méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN87* (Debaerdemaeker, Germain, Main, Tate & Woolfson, 1987). La structure est ensuite résolue à l'aide du programme *ORXFLS* (Busing, 1971) modifié par Laruelle (1991).

Les calculs ont été effectués par un ordinateur CDC cyber 990E et les dessins avec les programmes *ORTEP* (Johnson, 1965) et *STRUPLO* (Fischer, 1985) par un ordinateur GOULD PN 9050.

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 55837: 40 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. [Référence de CIF: DU1012]

Références

- Bushuev, N. N., Trunov, V. K. & Gizhinskii, A. R. (1975). *Russ. J. Inorg. Chem.* **20**(3), 337–339.
 Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 Debaerdemaeker, T., Germain, G., Main, P., Tate, C. & Woolfson, M. M. (1987). *MULTAN87. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 Fischer, R. X. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 258–262.
 Huyghe, M., Lee, M. R., Quarton, M. & Robert, F. (1991a). *Acta Cryst.* **C47**, 244–246.
 Huyghe, M., Lee, M. R., Quarton, M. & Robert, F. (1991b). *Acta Cryst.* **C47**, 1797–1799.
 Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 Laruelle, P. (1991). Communication personnelle.

- Launay, S. & Thoret, J. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 179–181.
 Lee, M. R. & Mahé, P. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **279**, 1137–1140.
 Möller, C. K. (1954). *Acta Chem. Scand.* **8**, 81–87.
 Moore, P. B. (1973). *Am. Mineral.* **58**, 32–42.
 Tabuteau, A. & Pagès, M. (1980). *Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 401–403.
 Thoret, J. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 237–261.
 Trunov, V. K. (1971). *Russ. J. Inorg. Chem.* **16**(2), 294–295.
 Trunov, V. K. & Rybakova, T. P. (1970). *Russ. J. Inorg. Chem.* **15**(11), 1577–1578.
 Velikodnyi, Y. A., Trunov, V. K. & Markelova, N. I. (1970). *Russ. J. Inorg. Chem.* **15**(11), 1587–1589.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 954–956

Triphenyltin(IV) Isobutoxide Isobutanol Solvate

HANS REUTER AND DIRK SCHRÖDER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
 Gerhard-Domagk-Strasse 1, W-5300 Bonn 1, Germany*

(Received 9 April 1992; accepted 29 October 1992)

Abstract

The structure consists of monomeric $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Bu}\cdot^i\text{BuOH}$ molecules, which are linked together by hydrogen bridges to give one-dimensional chains. Each molecule has a nearly trigonal-bipyramidal structure with a distorted trigonal-planar triphenyltin moiety and an isobutoxide group and an isobutanol molecule in axial positions. The corresponding tin–oxygen distances are 2.065 (5) and 2.550 (6) Å, respectively.

Comment

In the literature only the crystal structure of the trimethyltin methoxide is described (Domingos & Sheldrick, 1974). This structure consists of trigonal-planar Me_3Sn moieties bridged by μ_2 -OMe groups which form one-dimensional zigzag chains. The title compound represents the first example of a structurally characterized solvated triorganotin alkoxide and therefore may be a good model for the structure of triorganotin alkoxides ($R_3\text{SnOR}'$) in solutions of Lewis acid donor solvents. This crystal structure contains one-dimensional chains of single molecules ($\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Bu}\cdot^i\text{BuOH}$) which are connected with two neighbouring molecules by hydrogen bridges. Each bridge leads from the H atom [$\angle(\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}) = 177.3(2)^\circ$] of the hydroxyl group of a coordinated isobutanol molecule to the O atom [$d(\text{O}\cdots\text{O}) =$

2.687 (7) Å] of the isobutoxide group of the second molecule. Between the individual chains only van der Waals forces exist.

The trigonal-bipyramidal structure of the molecules is somewhat distorted since the alkoxide ligand is much more strongly bonded than the solvent molecule as can be seen from the tin–oxygen bond distance, which is very long [2.550 (6) Å] in the case of the isobutanol molecule and short [2.065 (5) Å] for the isobutoxide group. However, the latter bond length is still longer than the Sn–O distance in molecules with tetrahedrally coordinated tin where a value of around 2 Å has been observed (Puff & Reuter, 1989). Nevertheless, a trace of an unsolvated tetrahedral $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Bu}$ molecule is still present in the complex since all of the corresponding O–Sn–C angles are greater [$93.3(2)$ – $99.7(2)^\circ$] than in an undistorted trigonal bipyramid [90°] and, moreover, the Sn atom is displaced by 0.208 (3) Å from the plane of the three coordinating phenyl-C atoms.

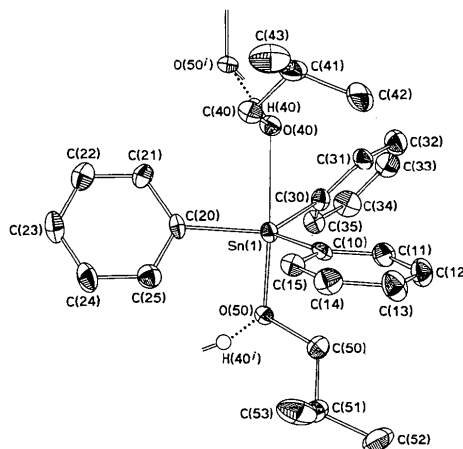


Fig. 1. Perspective view of the $\text{Ph}_3\text{SnO}^i\text{Bu}\cdot^i\text{BuOH}$ molecule showing the atomic numbering scheme used and the hydrogen-bonding system. Non-H atoms are drawn as thermal ellipsoids representing the 50% probability level. H atoms are drawn as spheres of arbitrary size.

Experimental

Crystal data

$[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

$M_r = 497.22$

Monoclinic

Cc

$a = 14.863(3)$ Å

$b = 15.751(3)$ Å

$c = 11.940(3)$ Å

$\beta = 122.51(1)^\circ$

$V = 2357.9(4)$ Å³

$Z = 4$

$D_x = 1.401$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0.71069$ Å

Cell parameters from 25

reflections

$\theta = 8.13$ – 13.54°

$\mu = 1.102$ mm⁻¹

$T = 213(1)$ K

Transparent

$0.34 \times 0.27 \times 0.23$ mm

Colourless