

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- LAUHER, J. W. & IBERS, J. A. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 348–351.
- MASON, R., ROBERTSON, G. B. & RUSHOLME, G. A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 894–904.
- MOROSIN, B. (1967). Private communication, quoted by WIESNER *et al.*
- MOROSIN, B. & LINGAFELTER, E. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 611–612.
- MOROSIN, B. & LINGAFELTER, E. C. (1961). *J. Phys. Chem.* **65**, 50–51.
- SAGISAWA, K., KITAHAMA, K., KIRIYAMA, H. & KIRIYAMA, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1603–1604.
- TOPSØE, H. (1884). *Z. Kristallogr.* **8**, 246–296.
- WHITE, J. C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 397–403.
- WIESNER, J. R., SRIVASTAVA, R. C., KENNARD, C. H. L., DIVAIRA, M. & LINGAFELTER, E. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 565–574.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 1417

## Structure Cristalline de l'Oxyde Mixte de Molybdène–Tellure: $\text{MoTe}_2\text{O}_7$

PAR Y. ARNAUD

Laboratoire d'Etude des Matériaux, 303, INSA, 69621 Villeurbanne et U.E.R. de Chimie,  
43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

M. T. AVERBUCH-POUCHOT ET A. DURIF

Laboratoire des Rayons X – CNRS, B.P. 166 Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

ET J. GUIDOT

Laboratoire de Catalyse Organique ESCIL, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 15 septembre 1975, accepté le 22 septembre 1975)

Molybdenum–tellurium oxide,  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$ , is monoclinic with  $a = 4.286$  (2),  $b = 8.618$  (3),  $c = 15.945$  (5) Å,  $\beta = 95.68$  (1)°.  $Z = 4$ . Space group  $P2_1/c$ . The structure has been solved from 2349 independent reflexions. The final  $R$  value is 0.037. Double chains of distorted molybdenum octahedra along the  $a$  direction are linked by tetrahedral oxotellurium,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ , units in a three-dimensional arrangement.

### Introduction

On a reconnu aux oxydes mixtes de tellure et de molybdène d'intéressantes propriétés catalytiques en oxydation du propène, en acroléine (Shell, 1963–66) et en ammoxydation associés à l'oxyde de fer (SNPA, 1969, 1970). Leur étude radiocristallographique (Robin, Arnaud, Guidot & Germain, 1975; Bart, Petrini & Giordano, 1975) a permis de caractériser un nouveau composé défini  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$  qui paraît être la phase active de ces catalyseurs d'oxydation très sélectifs (95% en acroléine). La préparation de  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$  a déjà été décrite (Robin *et al.*, 1975) de même que les conditions d'obtention des cristaux. Le composé  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$  cristallisé ( $\alpha$   $\text{MoTe}_2\text{O}_7$ ) est monoclinique avec une maille:  $a = 4,286$  (2),  $b = 8,618$  (3),  $c = 15,945$  (5) Å,  $\beta = 95,68$  (1)°, renfermant quatre unités formulaires. Le groupe d'espace est  $P2_1/c$ .

L'étude structurale de ce composé montrera quel est le mode d'association du tellure et du molybdène par rapport aux oxydes de départ.

### Données expérimentales

Le cristal utilisé de forme presque sphérique mesurait 0,18 mm de diamètre. Les conditions expérimentales

pour la mesure des données de diffraction étaient: diffractomètre Philips PW 1100; longueur d'onde: molybdène avec monochromateur, 50 kV, 20 mA;  $\theta$  maximum 35°,  $\theta$  minimum 4°; mode de mesure: balayage  $\omega$ ; largeur de balayage: 1,40°; vitesse de balayage 0,05° s<sup>-1</sup>; nombre de réflexions mesurées: 2349; réflexions de référence 060 et 060. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire des rayons X du CNRS à Grenoble.

### Détermination de la structure

Une étude préliminaire par la méthode de Weissenberg conduisait au groupe d'espace  $P2_1/c$ . La détermination de l'arrangement atomique par des méthodes classiques confirme cette symétrie. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle les atomes de molybdène et de tellure. Une synthèse de Fourier effectuée à partir des coordonnées de ces atomes conduit à la localisation des atomes d'oxygène. Quelques cycles d'affinement amènent la facteur  $R$  (2349 réflexions) à la valeur 0,049. Après rejet de réflexions de faible intensité, pour 2012 réflexions il prend la valeur 0,037. Les calculs cristallographiques ont été réalisés à l'aide des programmes de Prewitt (1966).

Tous les atomes se trouvent en position générale 4(e) du groupe spatial  $P2_1/c$ :  $\pm(x, y, z; x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$ . Le Tableau 1 fournit les valeurs des paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique isotropes  $B_{eq}$ . Le Tableau 2 donne les paramètres  $\beta_{ij}$  d'agitation thermique anisotropes.\* Le Tableau 3 indique les amplitudes des vibrations thermiques selon les axes principaux des ellipsoïdes thermiques. Le Tableau 4 regroupe les valeurs des principales distances interatomiques et des angles des liaisons. Le Tableau 5 permet de comparer les distances Mo-O pour un octaédre  $MoO_6$  dans  $MoO_3$  d'une part,  $MoTe_2O_7$  d'autre part.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31405: 48 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Paramètres de position ( $\times 10^4$ ) et  $B_{eq}$  (les valeurs des  $\sigma$  sont données entre parenthèses)

	x	y	z	$B_{eq}$
Mo	1227,6 (13)	8652,6 (6)	680,5 (3)	0,63
Te(1)	1540,6 (9)	416,7 (4)	2727 (3)	0,57
Te(2)	3068,8 (9)	3044,3 (4)	1093,6 (3)	0,59
O(1)	9677 (15)	1678 (6)	4352 (3)	1,35
O(2)	9422 (12)	3970 (6)	3148 (3)	0,90
O(3)	4276 (11)	1594 (6)	1928 (3)	0,70
O(4)	4302 (11)	4814 (6)	1891 (3)	0,84
O(5)	9096 (11)	3588 (6)	1438 (3)	0,82
O(6)	4812 (13)	3729 (7)	4323 (4)	1,28
O(7)	278 (12)	1072 (6)	502 (3)	0,81

### Description de la structure

Les Figs. 1 et 2 présentent des projections de la structure respectivement sur les plans  $(b, c)$  et  $(a, c)$ . On constate que les atomes de molybdène sont situés en environnement octaédrique irrégulier; les octaédres sont

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^5$  sauf pour  $\beta_{11}$ )

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Mo	0,01320 (24)	121 (5)	56 (2)	27 (8)	20 (5)	2 (2)
Te(1)	0,00999 (18)	122 (4)	62 (1)	38 (6)	29 (3)	-1 (2)
Te(2)	0,01107 (18)	144 (4)	56 (1)	22 (6)	83 (3)	11 (2)
O(1)	0,032 (3)	195 (51)	105 (18)	12 (108)	-12 (59)	16 (25)
O(2)	0,021 (3)	153 (48)	67 (15)	258 (89)	10 (49)	55 (22)
O(3)	0,009 (2)	211 (48)	79 (15)	-64 (81)	53 (43)	59 (22)
O(4)	0,009 (2)	303 (53)	98 (16)	-90 (83)	23 (45)	-100 (24)
O(5)	0,010 (2)	222 (51)	107 (17)	-17 (80)	64 (46)	-76 (23)
O(6)	0,014 (2)	541 (68)	117 (18)	2 (102)	-12 (52)	-1 (29)
O(7)	0,017 (2)	220 (49)	56 (15)	44 (88)	21 (45)	-9 (22)

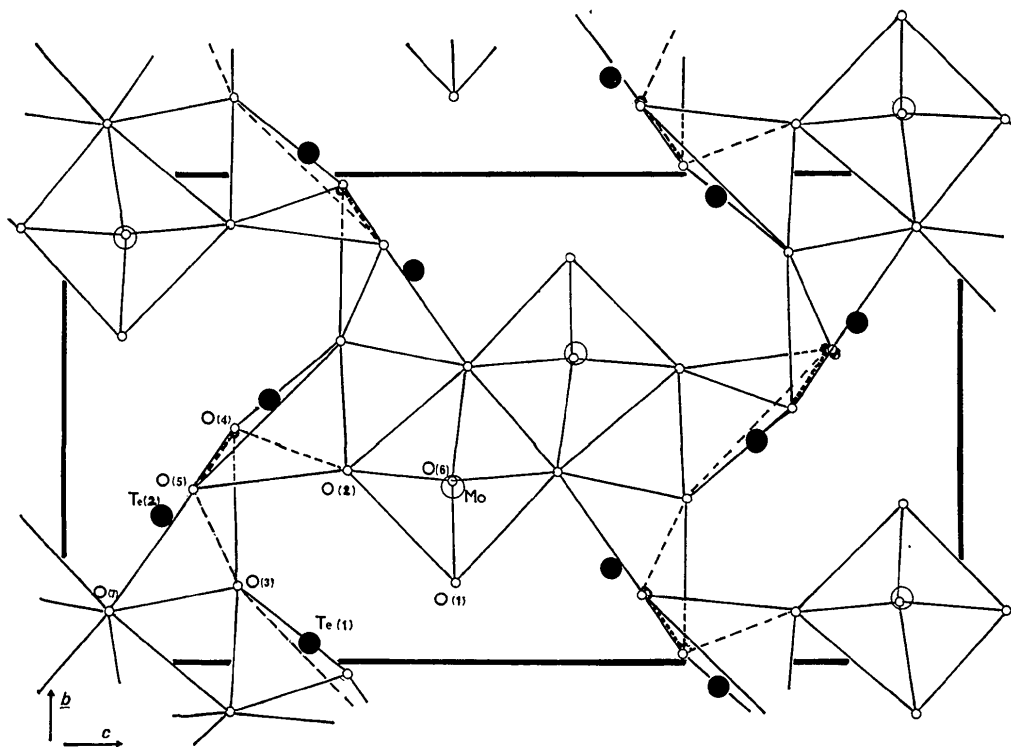


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $(b, c)$ .

disposés en doubles chaînes parallèles à l'axe  $a$ : chaque octaèdre a une arête commune O(7)–O(7) avec un octaèdre voisin et il est relié par deux sommets O(6),

O(6) aux octaèdres situés en  $\pm a$ . Cet arrangement serait, en l'absence des atomes de tellure, celui rencontré dans MoO<sub>3</sub> (Kihlberg, 1963).

Les atomes de tellure, comme dans la structure de la paratellurite, sont situés vers la base de pyramides

Tableau 3. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique: valeurs de  $U$  ( $\times 10^3$ ) le long des axes et angles  $\theta_a, \theta_b, \theta_c$  des axes avec les axes du réseau

	$U$ (Å)	$\theta_a$	$\theta_b$	$\theta_c$
Mo	111	3,7	86,3	95,8
	85	90,1	86,9	6,4
	67	93,7	4,7	92,7
Te(1)	96	11,9	81,6	87,3
	89	98,0	92,8	3,7
	67	98,7	8,9	87,6
Te(2)	105	30,5	83,3	66,1
	79	118,9	60,9	39,4
	71	81,1	30,0	119,3
O(1)	175	5,8	90,0	101,5
	116	84,3	79,0	15,9
	85	91,1	11,0	100,8
O(2)	145	17,1	73,2	92,6
	104	100,9	61,3	29,4
	47	102,9	34,1	119,3
O(3)	115	94,4	51,5	38,5
	96	21,9	104,0	79,0
	64	68,6	41,9	126,3
O(4)	138	88,2	132,8	43,5
	92	17,1	101,2	108,4
	68	73,0	45,0	52,3
O(5)	130	85,5	121,3	33,0
	95	9,9	80,1	94,7
	71	98,8	33,2	57,5
O(6)	143	89,4	1,1	91,0
	127	122,7	88,9	27,0
	109	32,7	90,0	63,0
O(7)	124	7,2	82,8	96,1
	92	96,6	27,6	115,8
	82	92,8	63,5	26,6

Tableau 4. Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans MoTe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Mo—Mo	3,280 (1)	O(1)—Mo—O(2)	96,5 (2)
Mo—Te(1)	3,590 (1)	O(1)—Mo—O(6)	104,9 (3)
Mo—Te(2)	3,909 (1)	O(1)—Mo—O(7)	92,2 (2)
Mo—Te(2)	3,536 (1)	O(2)—Mo—O(6)	103,7 (2)
Mo—O(1)	1,745 (5)	O(2)—Mo—O(7)	148,5 (2)
Mo—O(2)	1,935 (5)	O(6)—Mo—O(7)	103,1 (2)
Mo—O(6)	1,699 (6)	O(2)—Te(1)—O(4)	100,7 (2)
Mo—O(6)	2,589 (6)	O(3)—Te(2)—O(5)	98,8 (2)
Mo—O(7)	1,947 (5)	Mo—O(2)—Te(1)	140,0 (3)
Mo—O(7)	2,138 (5)		
Te(1)—Te(2)	3,492 (1)	O(2)—Mo	1,935 (5)
Te(1)—O(2)	1,886 (5)	O(2)—Te(1)	1,886 (5)
Te(1)—O(3)	2,079 (5)	O(7)—Mo	2,138 (5)
Te(1)—O(4)	1,898 (5)	Te(1)—Mo	1,947 (5)
Te(1)—O(5)	2,099 (5)	O(7)—Te(2)	2,233 (5)
Te(2)—O(3)	1,862 (5)	O(6)—Mo	1,699 (5)
Te(2)—O(4)	2,022 (5)	O(6)—Mo	2,589 (5)
Te(2)—O(5)	1,899 (5)		
Te(2)—O(7)	2,233 (5)		

Tableau 5. Comparaison des états de coordination du molybdène dans MoO<sub>3</sub> et Te<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>

	MoO <sub>3</sub>	MoTe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Mo—O(6)	1,67	1,699
Mo—O(6)	2,33	2,589
Mo—O(7)	2,25	2,138
Mo—O(7)	1,95	1,947
Mo—O(2)	1,95	1,935
Mo—O(1)	1,73	1,745

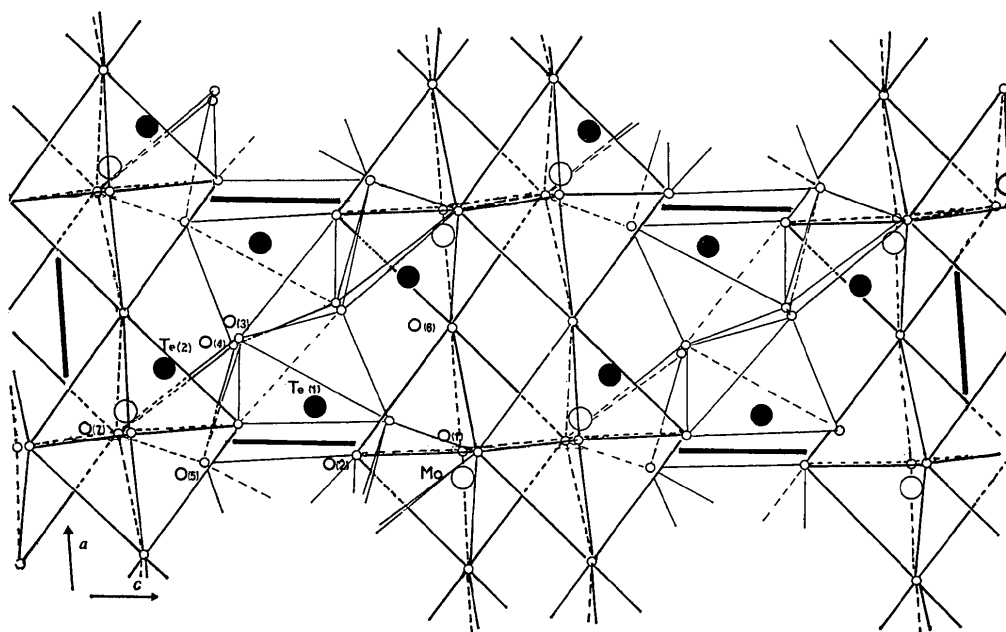


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan  $(a, c)$ .

constituées par quatre atomes d'oxygène proches voisins. L'un des sommets est commun avec un octaèdre O(2) ou O(7). Par les trois autres sommets la pyramide est reliée à trois autres pyramides. L'ensemble des groupements  $\text{TeO}_4$  constitue ainsi des couches bidimensionnelles parallèles au plan ( $a, b$ ), observables en coupe sur les Figs. 1 et 2. Ces couches sont reliées entre elles par les groupements  $\text{MoO}_6$ , soit les atomes O(7) et O(2). Il se constitue ainsi une structure tridimensionnelle avec des liaisons relativement faibles Mo-O(2), Mo-O(7), Te(1)-O(2), Te(2)-O(7) (Tableau 4) mais qui confèrent une dureté plus grande à  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$  qu'à  $\text{MoO}_3$  (fibreuse) ou  $\text{TeO}_2$ .

Ainsi la structure de  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$  diffère notablement de celle des oxydes parents. Bien que la géométrie de l'environnement du molybdène varie peu, les liaisons dans la direction de l'axe  $a$  se relâchent. Le Tableau 5 permet d'observer qu'une liaison Mo-O(6) passe de 2,33 dans  $\text{MoO}_3$  à 2,589 Å dans  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$ . Parallèlement le paramètre de maille  $a$  passe de 3,962 dans  $\text{MoO}_3$  (molybdite) à 4,286 Å dans  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$ .

Cette étude confirme un certain nombre de données et d'hypothèses émises par Bart *et al.* (1975); on observe bien que le tellure est tétravalent ce qui a été mis en évidence par analyse chimique par ces auteurs. Ainsi l'état du tellure varie peu de  $\text{TeO}_2$  à  $\text{MoTe}_2\text{O}_7$ . Par contre celui du molybdène est plus notablement affecté.

#### Références

- BART, J. C. J., PETRINI, G. & GIORDANO, N. (1975). *Z. anorg. allgem. Chem.* **412**, 258-270.  
 KIHLBORG, L. (1963). *Ark. Kem.* **21**, 357.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.  
 ROBIN, J. Y., ARNAUD, Y., GUIDOT, J. & GERMAIN, J. E. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **280**, 921-923.  
 SHELL (1963-66). Brevet français 1342 963; Brevet belge 623 610.  
 SNPA (1966). Neth. appl. 6 511 989.  
 SNPA (1969). Brevet français 1 563 988.  
 SNPA (1970). Brevet français Addn 2 036 077.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 1420

### Structural Transition in Polyphenyls. III. Crystal Structure of Biphenyl at 110 K

BY GUY-PAUL CHARBONNEAU AND YVON DELUGEARD

*Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, E.R.A. au CNRS n° 015, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France*

(Received 19 September 1975; accepted 4 October 1975)

The crystal structure of biphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  has been determined at 110 K by X-ray diffraction. The data are: space group  $P2_1/a$ ,  $a = 7.82$  (2),  $b = 5.58$  (1),  $c = 9.44$  (2) Å,  $\beta = 94.62$  (10)°,  $Z = 2$ . For the anisotropic refinement by block-diagonal least-squares technique, 684 independent reflexions were available.  $R_w = 0.06$ . A rigid-body model has been used for refinement. A comparison of translational and librational tensors, with those of biphenyl at 293 K and *p*-terphenyl at 113 K indicates that the structure, given by X-rays, might correspond to a non-equilibrium position.

#### Introduction

Biphenyl has been reported to be non-planar in the gas phase (Bastiansen & Trøttestad, 1962; Schmid & Brosa, 1972), in solution and in the melt (Barrett & Steele, 1972). A Raman temperature study from about 75 to 15 K reveals an unusual spectral change over this wide temperature region (Friedman, Kopelman & Prasad, 1974). Electron paramagnetic resonance and electron nuclear double resonance studies (Brenner, Hutchison & Kemple, 1974), at 1.9 K, show that the molecule does not have the idealized symmetry *mmm*. A two-dimensional structure analysis at room temperature (Trotter, 1961; Hargreaves & Rizvi, 1962) indicates that the molecules lie on symmetry centres and that the two phenyl rings in each molecule are coplanar.

A possibility is that the planar configuration given by X-rays is a statistically-centred arrangement: the two phenyl rings rotate independently around the single bond in a double minimum potential, so that at low temperature each ring occupies one of the two possible wells. In this case a structural change characterized by the molecule becoming non-centrosymmetric occurs in the crystal. Such a symmetry modification has been found with *p*-terphenyl (Baudour & Charbonneau, 1974; Baudour, Delugeard & Cailleau, 1976) and quaterphenyl (Delugeard, Desuché & Baudour, 1976). The present study of biphenyl has been undertaken at 110 K in order to obtain more accurate structural and thermal parameters and to examine the X-ray evidence for the planarity of the molecule in the solid phase.