

Mise en évidence d'un nouvel anion à huit atomes de bore dans $Tl_4[B_8O_{12}(OH)_4]H_2O$

MARCEL TOUBOUL ET CLAUDETTE BOIS

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu (Bât. F), 75230 Paris Cedex 05, France

ET DÉNAGNON AMOUSSOU

Université de Yaoundé, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie-Minérale Appliquée, B.P. 812, Yaoundé, Cameroun, Afrique

Received November 1, 1982; in revised form February 18, 1983

La résolution de la structure d'un hydrate du diborate de thallium, précédemment formulé $Tl_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$, a permis d'établir sa formule correcte $Tl_4[B_8O_{12}(OH)_4]H_2O$. Ce composé est triclinique avec $a = 7,221(4)$ Å, $b = 9,494(4)$ Å, $c = 15,592(8)$ Å, $\alpha = 114^\circ 86(4)$, $\beta = 90^\circ 25(7)$, $\gamma = 99^\circ 70(4)$, $Z = 2$, groupe d'espace $P\bar{1}$. 1594 Réflexions indépendantes ont été utilisées pour la résolution et l'affinement de la structure jusqu'à $R = 0,039$ ($R_w = 0,042$). Un nouveau motif $[B_8O_{12}(OH)_4]^{4-}$ est mis en évidence; il est formé de quatre tétraèdres $BO_4(T)$ et de quatre triangles $BO_3(\Delta)$. En accord avec la classification structurale des borates proposée par Christ et Clark (*Phys. Chem. Mineral.* 2, 59 (1977)), la formule devrait être écrite $[B_7O_{10}(OH)_3 \cdot OBO(OH)]^{4-}$; ainsi un bloc constitutif fondamental à sept atomes de bore est trouvé pour la première fois; le polyanion totalement hydraté correspondant est $[B_7O_9(OH)_7]^{4-}$ soit en notation symbolique $7: 4\Delta + 3T$. Les motifs $[B_7O_{10}(OH)_3 \cdot OBO(OH)]^{4-}$ ou $7: (3\Delta + 4T) + \Delta$ liés ensemble constituent une chaîne infinie. Entre les chaînes se trouvent les atomes de thallium et les molécules d'eau.

The structure solution of an hydrated thallium diborate previously formulated $Tl_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$ has led to the correct formula $Tl_4[B_8O_{12}(OH)_4]H_2O$. This compound is triclinic with $a = 7,221(4)$ Å, $b = 9,494(4)$ Å, $c = 15,592(8)$ Å, $\alpha = 114^\circ 86(4)$, $\beta = 90^\circ 25(7)$, $\gamma = 99^\circ 70(4)$, $Z = 2$, space group $P\bar{1}$. Independent reflections numbering 1594 were used in the solution and refinement of the structure to $R = 0,039$ ($R_w = 0,042$). The structure contains a new unit $[B_8O_{12}(OH)_4]^{4-}$, formed by four $BO_4(T)$ tetrahedra and four $BO_3(\Delta)$ triangles. In the Christ and Clark classification for borates (*Phys. Chem. Mineral.* 2, 59 (1977)), the structural formula should be written $[B_7O_{10}(OH)_3 \cdot OBO(OH)]^{4-}$. A fundamental building block with seven boron atoms is found for the first time; the correspondent fully hydrated polyanion is $[B_7O_9(OH)_7]^{4-}$; the shorthand notation is $7: 3\Delta + 4T$. The units $[B_7O_{10}(OH)_3 \cdot OBO(OH)]^{4-}$ or $7: (3\Delta + 4T) + \Delta$ are linked together to form an infinite chain. Tl^+ and H_2O are located between the chains.

Introduction

Il existe peu de composés oxygénés du thallium(I) hydratés. Parmi les sels étudiés au laboratoire depuis plusieurs années, la

série la plus importante est obtenue avec les borates (1). Les autres, vanadates (2), chromates (3), molybdates (4) ne sont connus qu'anhydres et il semble n'exister qu'un seul germanate de thallium hydraté

0022-4596/83 \$3.00

412

(5). L'étude structurale des borates de thallium(I) hydratés est intéressante à plusieurs titres; c'est, d'abord, le seul moyen d'établir la géométrie de l'anion borate; ensuite, cela permet de connaître avec précision la teneur en eau dans ces composés, impossible à évaluer correctement par d'autres méthodes—analyse chimique, thermogravimétrie—en raison de la masse atomique élevée du thallium; enfin la présence de paires non liées de l'ion Tl^+ entraîne souvent des édifices anioniques particuliers, même si leur influence stéréochimique n'est pas toujours formellement démontrée.

L'examen cristallographique de quelques borates de thallium(I) hydratés a été réalisé (6–8); cependant il est insuffisant pour atteindre les renseignements indiqués plus haut. Une étude structurale a donc été entreprise; les résultats présentés concernent le borate $Tl_4[B_8O_{12}(OH)_4]H_2O$.

Partie expérimentale et enregistrement des intensités

Ce composé, alors formulé $Tl_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$ se manifeste avec une solubilité non congruente dans les équilibres stables du système ternaire $H_2O-Tl_2O-B_2O_3$ à partir de $90^\circ C$ (1). Des monocristaux ont été préparés en maintenant en tube scellé de verre Pyrex à $200^\circ C$ pendant sept jours, du diborate de thallium trihydraté humide; ce dernier est obtenu par évaporation d'une solution adéquate d'acide borique et de carbonate de thallium(I) (1). La poudre est placée dans un creuset d'argent afin d'éviter toute attaque du verre. Les cristaux sont souvent maclés et, examinés à l'aide des techniques classiques de la radiocristallographie, conduisent à une pseudo-symétrie monoclinique; cependant les paramètres mesurés ne permettent pas une indexation convenable du diagramme de poudre (9) et ont été rejetés. Les paramètres corrects ont été trouvés après de nombreux essais, sur

un cristal non maclé, parfaitement transparent.

Ils ont été affinés à partir de 28 raies du diagramme de poudre (10). Les caractéristiques cristallographiques sont $a = 7,221(4)$, $b = 9,494(4)$, $c = 15,592(8)$ Å; $\alpha = 114;86(4)$, $\beta = 90;25(7)$, $\gamma = 99;70(4)$. La densité mesurée dans du phtalate de butyle est 4,1 pour $Z = 2$; la densité calculée vaut 4,12. 1853 réflexions indépendantes ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100¹ (radiation $MoK\alpha$: $\lambda = 0,71069$ Å) en utilisant un

¹ Centre de Spectrochimie, Université Pierre et Marie Curie.

TABLEAU I
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS
D'AGITATION THERMIQUE

	x	y	z	B_{eq} ou B		
Tl(1)	0.5938(1)	0.5599(1)	0.1166(1)	2.63(8)		
Tl(2)	0.1463(1)	0.2222(1)	0.1007(1)	2.88(8)		
Tl(3)	0.6373(1)	0.9780(1)	0.3727(1)	2.19(8)		
Tl(4)	0.1515(1)	0.1760(1)	0.3587(1)	2.30(8)		
O(1)	0.437(2)	0.016(2)	0.1075(9)	1.4(3)		
O(2)	0.671(2)	0.146(2)	0.2384(9)	1.0(3)		
O(3)	0.368(2)	0.237(2)	0.2436(9)	0.8(3)		
O(4)	0.954(2)	0.326(2)	0.2704(11)	2.4(3)		
O(5)	0.666(2)	0.421(2)	0.2815(9)	1.0(3)		
O(6)	0.422(2)	0.472(2)	0.3892(9)	1.0(3)		
O(7)	0.387(2)	0.486(2)	0.2376(9)	0.7(2)		
O(8)	0.450(2)	0.704(2)	0.5333(11)	2.7(3)		
O(9)	0.397(2)	0.719(2)	0.3880(9)	1.3(3)		
O(10)	0.116(2)	0.614(2)	0.2829(9)	1.2(3)		
O(11)	0.398(2)	0.741(2)	0.2405(9)	1.2(3)		
O(12)	-0.173(2)	0.696(2)	0.2794(10)	1.9(3)		
O(13)	0.095(2)	0.816(2)	0.2343(9)	1.2(3)		
O(14)	0.288(2)	0.766(2)	0.1041(10)	1.7(3)		
O(15)	0.384(2)	0.997(2)	0.2560(9)	1.1(3)		
O(16)	0.352(2)	0.791(2)	-0.0385(11)	3.3(4)		
O(17)	0.884(3)	0.921(3)	0.1279(13)	6.9(6)		
B(1)	0.463(4)	0.100(3)	0.213(2)	1.4(5)		
B(2)	0.761(3)	0.300(3)	0.264(2)	0.7(4)		
B(3)	0.462(3)	0.405(3)	0.287(2)	1.1(5)		
B(4)	0.425(4)	0.632(3)	0.436(2)	1.5(5)		
B(5)	0.327(3)	0.639(3)	0.286(2)	0.8(5)		
B(6)	0.019(3)	0.706(3)	0.266(2)	0.4(4)		
B(7)	0.293(3)	0.831(3)	0.209(2)	1.0(5)		
B(8)	0.357(4)	0.862(3)	0.061(2)	1.8(5)		
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Tl(1)	158(3)	94(2)	23(1)	38(2)	23(1)	13(1)
Tl(2)	159(3)	106(2)	26(1)	21(2)	-5(1)	16(1)
Tl(3)	101(2)	62(2)	30(1)	0(1)	-14(1)	14(1)
Tl(4)	120(2)	81(2)	31(1)	31(2)	37(1)	25(1)

Note: Le facteur d'agitation thermique anisotrope est de la forme $\exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \times 10^{-4}$. B_{eq} est le facteur de température isotrope équivalent.

échantillon de forme très grossièrement parallélépipédique de dimensions $0,28 \times 0,07 \times 0,06$ mm. Les mesures ont été faites dans l'intervalle $2^\circ < \theta < 20^\circ$, le balayage ω - θ avec une vitesse en ω de $0,03 \text{ sec}^{-1}$ et une amplitude de $0,90^\circ + 0,30^\circ \tan \theta$. Le fond continu a été mesuré de part et d'autre de chaque pic de diffraction; l'enregistrement toutes les 120 min de 3 taches de référence a permis de vérifier que le cristal ne se décomposait pas.

TABLEAU II
ENVIRONNEMENT DU BORE ET LIAISONS
HYDROGÈNES

B-O			
Bores tétraédriques			
B(1)-O(15)(0,1)	1,45(4)	B(3)-O(7)	1,45(4)
B(1)-O(3)	1,47(3)	B(3)-O(5)	1,46(3)
B(1)-O(1)	1,49(3)	B(3)-O(3)	1,48(3)
B(1)-O(2)	1,49(3)	B(3)-O(6)	1,50(3)
Moyenne 1,47		Moyenne 1,47	
B(5)-O(11)	1,45(4)	B(7)-O(11)	1,45(4)
B(5)-O(7)	1,48(3)	B(7)-O(15)	1,46(3)
B(5)-O(9)	1,48(3)	B(7)-O(13)	1,49(3)
B(5)-O(10)	1,50(3)	B(7)-O(14)	1,49(3)
Moyenne 1,48		Moyenne 1,47	
Bores triangulaires			
B(2)-O(4)	1,37(3)	B(4)-O(9)	1,36(4)
B(2)-O(5)	1,37(3)	B(4)-O(6)	1,38(3)
B(2)-O(2)	1,38(3)	B(4)-O(8)	1,38(3)
Moyenne 1,37		Moyenne 1,37	
B(6)-O(10)	1,31(3)	B(8)-O(1)(0,2)	1,35(3)
B(6)-O(13)	1,37(3)	B(8)-O(14)	1,38(4)
B(6)-O(12)	1,40(3)	B(8)-O(16)	1,40(3)
Moyenne 1,36		Moyenne 1,38	
O-B-O			
Bores tétraédriques			
O(1)-B(1)-O(2)	106(2)	O(7)-B(3)-O(5)	110(2)
O(1)-B(1)-O(3)	108(3)	O(7)-B(3)-O(3)	109(2)
O(1)-B(1)-O(15)(0,1)	111(2)	O(7)-B(3)-O(6)	112(2)
O(2)-B(1)-O(3)	113(2)	O(5)-B(3)-O(3)	111(2)
O(2)-B(1)-O(15)(0,1)	109(2)	O(5)-B(3)-O(6)	109(2)
O(3)-B(1)-O(15)(0,1)	110(2)	O(3)-B(3)-O(6)	107(2)
O(11)-B(5)-O(7)	109(2)	O(11)-B(7)-O(15)	109(2)
O(11)-B(5)-O(9)	109(2)	O(11)-B(7)-O(13)	112(2)
O(11)-B(5)-O(10)	111(2)	O(11)-B(7)-O(14)	109(2)
O(7)-B(5)-O(9)	112(2)	O(15)-B(7)-O(13)	109(2)
O(7)-B(5)-O(10)	110(2)	O(15)-B(7)-O(14)	112(2)
O(9)-B(5)-O(10)	106(2)	O(13)-B(7)-O(14)	107(2)
Bores triangulaires			
O(4)-B(2)-O(5)	121(2)	O(9)-B(4)-O(6)	122(2)
O(4)-B(2)-O(2)	116(2)	O(9)-B(4)-O(8)	119(2)
O(5)-B(2)-O(2)	123(2)	O(6)-B(4)-O(8)	119(3)
O(10)-B(6)-O(13)	124(2)	O(14)-B(8)-O(1)(0,2)	125(2)
O(10)-B(6)-O(12)	120(3)	O(14)-B(8)-O(16)	117(2)
O(13)-B(6)-O(12)	116(3)	O(16)-B(8)-O(1)(0,2)	118(3)

TABLEAU II—Continué

O-O			
Bores tétraédriques			
B(1)		B(3)	
O(1)-O(2)	2,39(2)	O(7)-O(5)	2,38(2)
O(1)-O(3)	2,40(2)	O(7)-O(3)	2,38(2)
O(1)-O(15)(0,1)	2,42(2)	O(7)-O(6)	2,44(2)
O(2)-O(3)	2,47(2)	O(5)-O(3)	2,42(2)
O(2)-O(15)(0,1)	2,39(2)	O(5)-O(6)	2,40(2)
O(3)-O(15)(0,1)	2,39(2)	O(3)-O(6)	2,39(2)
B(5)		B(7)	
O(11)-O(7)	2,39(2)	O(11)-O(15)	2,36(2)
O(11)-O(9)	2,39(2)	O(11)-O(13)	2,43(2)
O(11)-O(10)	2,43(2)	O(11)-O(14)	2,38(2)
O(7)-O(9)	2,45(2)	O(15)-O(13)	2,39(2)
O(7)-O(10)	2,43(2)	O(15)-O(14)	2,45(2)
O(9)-O(10)	2,39(2)	O(13)-O(14)	2,39(2)
Bores triangulaires			
B(2)		B(4)	
O(4)-O(5)	2,38(2)	O(9)-O(6)	2,40(2)
O(4)-O(2)	2,33(2)	O(9)-O(8)	2,36(3)
O(5)-O(2)	2,41(2)	O(6)-O(8)	2,37(2)
B(6)		B(8)	
O(10)-O(13)	2,37(3)	O(14)-O(1)(0,2)	2,41(2)
O(10)-O(12)	2,35(2)	O(14)-O(16)	2,37(3)
O(13)-O(12)	2,35(2)	O(16)-O(1)(0,2)	2,36(2)
Liaisons hydrogènes O-H . . . O			
O(12)-O(5)(0,4)	2,68(2)		
O(6)-O(8)(1,6)	2,70(3)		
O(10)-O(4)(0,4)	2,71(2)		
O(1)-O(16)(1,7)	2,75(3)		
O(2)-O(17)(0,1)	2,81(3)		
O(13)-O(17)(0,4)	2,82(3)		

Note: Légende commune aux Tableaux II, III, et IV:

Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$).

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 et le second la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

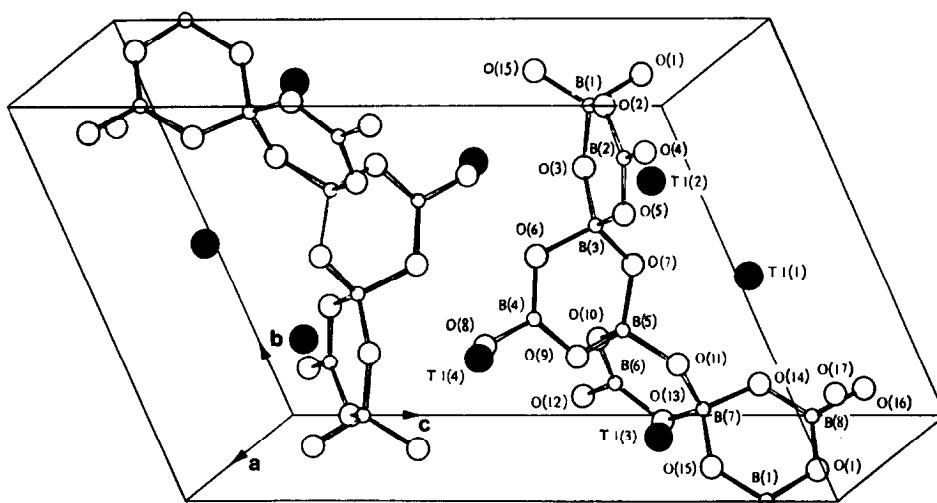
Code des opérations de symétrie: (0) x, y, z ; (1) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

Code des translations: (0) position initiale; (1) $0\bar{1}0$; (2) 010 ; (3) 100 ; (4) $\bar{1}00$; (5) 121 ; (6) 111 ; (7) 110 ; (8) $\bar{1}\bar{1}0$.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les quatre atomes de thallium ont été localisés par interprétation de la fonction de Patterson et une série différence a fait apparaître 16 atomes d'oxygène et 8 atomes de bore. Une deuxième série différence a ensuite permis de placer un dernier atome d'oxygène correspondant à une molécule d'eau en insertion.

Les affinements ont été conduits avec 1594 réflexions telles que $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ par une méthode de moindres carrés, avec un facteur de pondération $\omega = 1/\sigma^2(F_0)$ jusqu'à

FIG. 1. Vue perspective de la structure de $Tl_4[B_8O_{12}(OH)_4] \cdot H_2O$.

une valeur de $R = 0,039$ ($R_w = 0,042$). Les atomes de thallium, seuls, ont été affectés d'un facteur d'agitation thermique anisotrope. On a tenu compte du facteur de diffusion anormale du thallium.

En dépit de la valeur élevée du coefficient d'absorption ($\mu = 34,2 \text{ mm}^{-1}$) nous n'avons pas effectué de corrections; en effet les formes irrégulières du cristal rendaient difficile l'indexation des faces et les essais de correction effectués n'ont pas amélioré le facteur de reliabilité déjà très bas: ces corrections approximatives ont permis de voir que le facteur de transmission variait entre 0,30 et 0,43.

Le Tableau I regroupe les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique; pour les atomes de thallium, on donne $B_{eq} = \frac{1}{3} (\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha)$ ainsi que les valeurs des coefficients β_{ij} .²

Description de la structure

La structure est constituée de chaînes de tétraèdres BO_4 liés entre eux par un atome

² Les listes des facteurs de structures observés et calculés sont fournies sur simple demande aux auteurs.

d'oxygène; deux tétraèdres adjacents partagent chacun un atome d'oxygène avec un même groupement triangulaire BO_3 et forment ainsi un cycle B_3O_3 . Le motif de base

TABLEAU III
ANGLES DES CYCLES ET DISTANCES B-B
CARACTÉRISTIQUES DE L'ANION BORATE
 $[B_8O_{12}(OH)_4]^{4-}$

B-O-B et O-B-O			
B(1)-O(2)-B(2)	120(2)	B(3)-O(7)-B(5)	124(2)
O(2)-B(2)-O(5)	123(2)	O(7)-B(5)-O(9)	112(3)
B(2)-O(5)-B(3)	124(2)	B(5)-O(9)-B(4)	120(2)
O(5)-B(3)-O(3)	111(2)	O(9)-B(4)-O(6)	122(2)
B(3)-O(3)-B(1)	126(2)	B(4)-O(6)-B(3)	118(2)
O(3)-B(1)-O(2)	113(2)	O(6)-B(3)-O(7)	112(2)
B(5)-O(10)-B(6)	122(2)	B(7)-O(15)-B(1)(0,2)	129(2)
O(10)-B(6)-O(13)	124(2)	O(1)(0,2)-B(1)(0,2)-O(15)	111(2)
B(6)-O(13)-B(7)	121(2)	B(1)(0,2)-O(1)(0,2)-B(8)	123(2)
O(13)-B(7)-O(11)	112(2)	O(1)(0,2)-B(8)-O(14)	125(2)
B(7)-O(11)-B(5)	128(2)	B(8)-O(14)-B(7)	121(2)
O(11)-B(5)-O(10)	111(3)	O(14)-B(7)-O(15)	112(2)
B-B			
B(1)-B(2)	2,49(3)		
B(1)-B(3)	2,63(4)		
B(2)-B(3)	2,49(4)		
B(3)-B(4)	2,46(3)		
B(3)-B(5)	2,58(4)		
B(4)-B(5)	2,46(4)		
B(5)-B(6)	2,46(4)		
B(5)-B(7)	2,60(5)		
B(6)-B(7)	2,49(4)		
B(7)-B(8)	2,49(5)		
B(7)-B(1)(0,2)	2,62(4)		
B(8)-B(1)(0,2)	2,49(3)		

de cette structure comporte quatre cycles identiques et doit donc être formulé $[\text{B}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$ (Fig. 1). Les atomes B(1), B(3), B(5), et B(7) appartiennent à deux cycles adjacents et sont liés à quatre oxygènes; les atomes de bore B(2), B(4), B(6), et B(8) n'interviennent que dans un cycle du motif et sont reliés à deux oxygènes et à un groupement OH. Les motifs $[\text{B}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$ forment des chaînes qui se développent parallèlement à l'axe *b*. Deux chaînes symétriques $[\text{B}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4n-}$ co-

existent dans la maille; elles sont reliées par quatre liaisons hydrogènes.

En outre, une molécule d'eau insérée, animée d'une forte agitation thermique, est liée par liaison hydrogène à deux chaînes voisines. La cohésion de la structure est également assurée par les liaisons Tl-O. Les distances interatomiques sont reportées dans les Tableaux II-IV. Les écarts-types sont de l'ordre de grandeur de ceux trouvés dans d'autres borates de thallium hydratés (11-13).

TABLEAU IV
ENVIRONNEMENT DU THALLIUM

Tl-O (<3,5 Å)			
Tl(1)-O(11)	2,59(1)	Tl(2)-O(3)	2,68(1)
Tl(1)-O(7)	2,66(1)	Tl(2)-O(7)	2,80(1)
Tl(1)-O(12)(0,3)	2,72(1)	Tl(2)-O(4)(0,4)	2,86(2)
Tl(1)-O(16)(1,7)	3,13(2)	Tl(2)-O(1)	3,13(2)
Tl(1)-O(14)	3,24(2)	Tl(2)-O(17)(1,7)	3,23(2)
Tl(1)-O(5)	3,42(2)	Tl(2)-O(17)(0,8)	3,34(3)
Tl(3)-O(15)	2,65(2)	Tl(4)-O(3)	2,57(2)
Tl(3)-O(11)	2,66(1)	Tl(4)-O(15)(0,1)	2,64(1)
Tl(3)-O(9)	2,86(2)	Tl(4)-O(4)(0,4)	2,88(2)
Tl(3)-O(8)(1,5)	2,93(2)	Tl(4)-O(6)	2,99(1)
Tl(3)-O(12)(0,3)	3,03(2)	Tl(4)-O(13)(0,1)	3,09(1)
Tl(3)-O(2)(0,2)	3,11(2)	Tl(4)-O(8)(1,6)	3,11(2)
O-Tl-O			
O(11)-Tl(1)-O(7)	54,1(5)	O(3)-Tl(2)-O(17)(0,8)	83,7(5)
O(11)-Tl(1)-O(12)(0,3)	76,3(4)	O(7)-Tl(2)-O(4)(0,4)	73,3(4)
O(11)-Tl(1)-O(16)(1,7)	137,2(5)	O(7)-Tl(2)-O(1)	88,1(4)
O(11)-Tl(1)-O(14)	46,6(4)	O(7)-Tl(2)-O(17)(1,7)	130,7(5)
O(11)-Tl(1)-O(5)	85,3(4)	O(7)-Tl(2)-O(17)(0,8)	128,1(5)
O(7)-Tl(1)-O(12)(0,3)	77,0(4)	O(4)(0,4)-Tl(2)-O(1)	111,4(5)
O(7)-Tl(1)-O(16)(1,7)	83,4(4)	O(4)(0,4)-Tl(2)-O(17)(1,7)	147,3(5)
O(7)-Tl(1)-O(14)	88,8(4)	O(4)(0,4)-Tl(2)-O(17)(0,8)	67,7(5)
O(7)-Tl(1)-O(5)	43,9(4)	O(1)-Tl(2)-O(17)(1,7)	93,3(5)
O(12)(0,3)-Tl(1)-O(16)(1,7)	101,1(5)	O(1)-Tl(2)-O(17)(0,8)	76,1(5)
O(12)(0,3)-Tl(1)-O(14)	114,9(4)	O(17)(1,7)-Tl(2)-O(17)(0,8)	99,7(6)
O(12)(0,3)-Tl(1)-O(5)	50,3(4)		
O(16)(1,7)-Tl(1)-O(14)	140,3(4)	O(15)-Tl(3)-O(11)	52,8(5)
O(16)(1,7)-Tl(1)-O(5)	63,4(4)	O(15)-Tl(3)-O(9)	92,3(4)
O(14)-Tl(1)-O(5)	129,8(4)	O(15)-Tl(3)-O(8)(1,5)	73,7(4)
		O(15)-Tl(3)-O(12)(0,3)	113,0(4)
O(3)-Tl(2)-O(7)	51,5(4)	O(15)-Tl(3)-O(2)(0,2)	48,2(4)
O(3)-Tl(2)-O(4)(0,4)	71,1(4)	O(11)-Tl(3)-O(9)	51,2(4)
O(3)-Tl(2)-O(1)	48,0(3)	O(11)-Tl(3)-O(8)(1,5)	121,6(4)
O(3)-Tl(2)-O(17)(1,7)	139,6(5)	O(11)-Tl(3)-O(12)(0,3)	70,3(4)
		O(11)-Tl(3)-O(2)(0,2)	88,3(4)

TABLEAU IV—*Continué*

O(9)—Tl(3)—O(8)(I,5)	119,4(4)		
O(9)—Tl(3)—O(12)(0,3)	74,0(4)		
O(9)—Tl(3)—O(2)(0,2)	138,0(4)		
O(8)(I,5)—Tl(3)—O(12)(0,3)	165,6(4)		
O(8)(I,5)—Tl(3)—O(2)(0,2)	68,8(4)		
O(12)(0,3)—Tl(3)—O(2)(0,2)	105,5(4)		
O(3)—Tl(4)—O(15)(0,1)	54,5(5)		
O(3)—Tl(4)—O(4)(0,4)	72,4(5)		
O(3)—Tl(4)—O(6)	50,2(4)		
O(3)—Tl(4)—O(13)(0,1)	92,1(4)		
O(3)—Tl(4)—O(8)(I,6)	75,4(4)		
O(15)(0,1)—Tl(4)—O(4)(0,4)	117,0(5)		
O(15)(0,1)—Tl(4)—O(6)	91,8(4)		
O(15)(0,1)—Tl(4)—O(13)(0,1)	48,5(4)		
O(15)(0,1)—Tl(4)—O(8)(I,6)	70,9(4)		
O(4)(0,4)—Tl(4)—O(6)	75,8(4)		
O(4)(0,4)—Tl(4)—O(13)(0,1)	110,8(4)		
O(4)(0,4)—Tl(4)—O(8)(I,6)	128,4(5)		
O(6)—Tl(4)—O(13)(0,1)	139,2(3)		
O(6)—Tl(4)—O(8)(I,6)	52,6(5)		
O(13)(0,1)—Tl(4)—O(8)(I,6)	109,6(4)		
—Tl—Tl (< 4,5 Å)			
Tl(1)—Tl(1)(I,7)	3,509(3)		
Tl(3)—Tl(4)(0,7)	3,920(1)		
Tl(1)—Tl(2)	4,076(1)		
Tl(2)—Tl(4)	4,226(2)		
Tl(2)—Tl(2)(I,0)	4,235(2)		
Tl(1)—Tl(3)	4,248(2)		
Tl(3)—Tl(4)(0,2)	4,295(1)		
Tl(3)—Tl(3)(I,5)	4,338(3)		
—Tl—B (< 3,5 Å)			
Tl(4)—B(1)	3,15(3)	Tl(4)—B(3)	3,38(3)
Tl(1)—B(5)	3,18(3)	Tl(4)—B(7)(0,1)	3,46(2)
Tl(3)—B(7)	3,22(2)	Tl(3)—B(1)(0,2)	3,47(4)
Tl(2)—B(3)	3,32(2)	Tl(1)—B(7)	3,49(3)
Tl(3)—B(5)	3,33(2)	Tl(2)—B(1)	3,49(3)

Discussion

Liaisons thallium—oxygène

On peut distinguer deux groupes d'atomes de thallium; les atomes Tl(1) et Tl(2) ont trois atomes d'oxygène très proches et trois autres atomes d'oxygène beaucoup plus éloignés; il y a un intervalle entre la dernière liaison courte et la première liaison longue (voir Tableau IV). Par contre, pour les deux autres atomes de thallium Tl(3) et Tl(4), aucune rupture n'intervient dans la

progression des six liaisons thallium—oxygène de 2,60 à 3,11 Å. Dans la structure de $Tl_2[B_4O_6(OH)_2]2H_2O$ (12), on retrouve un comportement analogue: Tl(1) a six oxygènes voisins à des distances allant d'une manière continue de 2,75 à 3,09 Å alors que pour Tl(2) on trouve trois liaisons courtes de 2,59 à 2,90 Å et quatre liaisons plus longues de 3,05 à 3,35 Å. Dans ces deux composés où le rapport B/Tl est égal à deux, il n'est pas possible de mettre en évidence une évidence une évidence stéréochimique des

paires non liées des Tl^+ , comme cela a pu être montré pour $TlBO_2$ (14) où les distances $Tl-O$ étaient plus courtes (2,50 Å).

L'anion borate

Les liaisons $B-O$ qui interviennent dans le motif $[B_8O_{12}(OH)_4]^{4-}$ ont tout à fait l'ordre de grandeur des liaisons $B-O$ existant dans des borates où le bore est tri et tétracoordiné c'est à dire 1,47 Å dans BO_4 et 1,37 Å dans BO_3 (15). Les valeurs caractéristiques des quatre cycles B_3O_3 ont été regroupées au Tableau III.

Deux types de borates avec huit atomes de bore indépendants ont déjà été signalés. Dans la strontiorborite $Sr[B_8O_{11}(OH)_4]$ (16) et un sel de calcium isotype $Ca[B_8O_{11}(OH)_4]$ (17), le polyanion borate comporte trois tétraèdres BO_4 et cinq triangles BO_3 ; en respectant les règles de la classification proposées par Christ et Clark (18), ce polyanion doit s'écrire $[B_8O_9(OH) \cdot OB_2O(OH)_3]^{2-}$; c'est à dire qu'il contient un bloc constitutif fondamental ("a fundamental building block," d'après Christ et Clark) à six atomes de bore.

Dans un autre borate de calcium $Ca_2[B_8O_{13}(OH)_2]$, Simonov *et al.* (19) puis Yamnova *et al.* (20) ont mis en évidence une charpente *tridimensionnelle* où le motif, qualifié de "squelette," est constitué de quatre tétraèdres BO_4 et quatre triangles BO_3 ; le polyanion $[B_8O_{13}(OH)_2]^{3-}$ semble désobéir à la seconde règle qui intervient dans

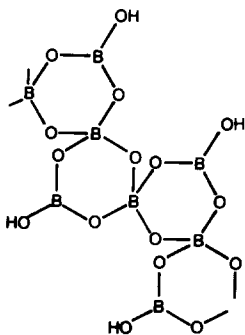


FIG. 2. $[B_7O_{10}(OH)_3 \cdot OBO(OH)]^{4-}$.

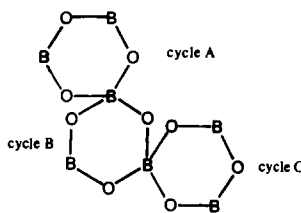


FIG. 3. Bloc constitutif fondamental à sept atomes de bore.

la formation des polyanions dans les borates hydratés, d'après Christ et Clark (18): les anions polynucléaires seraient formés par mise en commun d'oxygène entre des groupements BO_3 et BO_4 de telle manière que le motif forme un *groupe compact*; cela n'est pas le cas dans $Ca_2[B_8O_{13}(OH)_2]$ qui d'ailleurs ne figure pas dans le classement des borates (18).

Ces deux polyanions ne présentent aucune ressemblance avec le polyanion qui intervient dans $Tl_4[B_8O_{12}(OH)_4] \cdot H_2O$. Celui-ci s'intègre parfaitement dans la classification proposée par Christ et Clark (18) et constitue un exemple inédit de bloc constitutif fondamental à sept atomes de bore; en effet il doit s'écrire $[B_7O_{10}(OH)_3 \cdot OBO(OH)]^{4-}$ (Fig. 2). Le bloc constitutif fondamental comporte donc trois cycles A, B, et C et correspond à la Fig. 3. Dans le polyanion qui intervient dans le borate de thallium étudié, le bloc constitutif fondamental est formé de trois groupements BO_3 (Δ) et quatre groupements BO_4 (T); la formule du polyanion isolé totalement hydraté correspondant est donc $[B_7O_9(OH)_7]^{4-}$ (Fig.

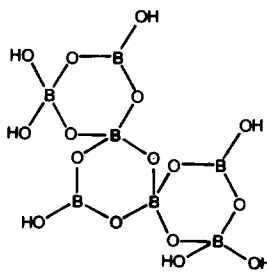


FIG. 4. $[B_7O_9(OH)_7]^{4-}$.

4) avec les cycles A et C identiques entre eux et différents du cycle B . En suivant la nomenclature préconisée par Christ et Clark (18), le polyanion représenté Fig. 4 correspond à $A = C \neq B$ et $7:3\Delta + 4T$. On peut imaginer de nombreux autres polyanions isolés où interviendrait le même bloc constitutif fondamental en modifiant plusieurs paramètres: le nombre respectif de triangles et de tétraèdres (il y a au minimum deux groupements BO_4) et l'identité ou non des cycles A , B , et C . Un certain nombre de blocs constitutifs fondamentaux ont été décrits par Christ et Clark (18) avec trois, quatre, cinq, six, et neuf atomes de bore; dans ce dernier cas un seul exemple a été identifié. C'est donc la première fois qu'est mis en évidence un bloc constitutif fondamental à sept atomes de bore. Le polyanion isolé, totalement hydraté, correspondant au maillon de la chaîne qui intervient dans $Tl_4[B_8O_{12}(OH)_4]H_2O$, a pour formule $[B_7O_9(OH)_6 \cdot OB(OH)_2]^{4-}$, soit $7:(3\Delta + 4T) + \Delta$; la formation de chaînes résulte de l'association de ces motifs isolés: $n[B_7O_9(OH)_6 \cdot OB(OH)_2]^{4-} \rightarrow 2nH_2O + [B_7O_{10}(OH)_3 \cdot OBO(OH)]_n^{4n-}$. La notation symbolique des chaînes est $:7:\infty[(3\Delta + 4T) + \Delta]$; le maillon est représenté Fig. 2.

Conclusion

Dans ce borate de thallium (I), un nouvel ion à huit atomes de bore est mis en évidence; il est déduit d'un bloc constitutif fondamental à sept atomes de bore; la formule structurale de ce composé est donc $Tl_4[B_7O_{10}(OH)_3 \cdot OBO(OH)]H_2O$. Enfin il faut signaler que les propriétés thermiques de ce borate, qui sont exposés ailleurs (10),

montrent que la molécule d'eau est de nature zéolithique et que la déshydratation complète conduit à une phase amorphe.

References

1. M. TOUBOUL, *Rev. Chim. Miner.* **8**, 347 (1971).
2. M. TOUBOUL, M. GANNE, C. CUCHE, ET M. TOURNOUX, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 1 (1974).
3. M. TOUBOUL, A. HEYRAUD, ET D. COULON, *Rev. Chim. Miner.* **17**, 477 (1980).
4. M. TOUBOUL, C. IDOURA, ET P. TOLEDANO, 8^{ème} journée d'études des équilibres entre phases, 23 Avril, 1982, Orsay, France.
5. M. TOUBOUL ET Y. FEUTELAIS, *J. Solid State Chem.* **32**, 167 (1980).
6. M. TOUBOUL ET D. AMOUSSOU, *J. Less Common Met.* **56**, 39 (1977).
7. D. INGRAIN, Rapport Escom, Paris 1979.
8. D. AMOUSSOU, R. WANDJI, ET M. TOUBOUL, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **290**, 391 (1980).
9. M. TOUBOUL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1335 (1968); fiche JCPDS N° 20-1252.
10. M. TOUBOUL, D. INGRAIN, ET D. AMOUSSOU, *J. Less Common Met.* **92** (1983).
11. M. TOUBOUL, C. BOIS, D. MANGIN, ET D. AMOUSSOU, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39** (1983).
12. K.-H. WOLLER ET G. HELLER, *Z. Kristallogr.* **156**, 151 (1981).
13. K.-H. WOLLER ET G. HELLER, *Z. Kristallogr.* **156**, 159 (1981).
14. M. TOUBOUL ET D. AMOUSSOU, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 223 (1978).
15. A. F. WELLS, "Structural Chemistry" 4th ed., p. 862, Clarendon Press, Oxford (1975).
16. A. A. BROVKIN, N. V. ZAYAKINA, ET V. S. BROVKINA, *Kristallografiya* **20**, 911 (1975).
17. N. V. ZAYAKINA ET A. A. BROVKIN, *Kristallografiya* **23**, 1167 (1978).
18. C., L. CHRIST ET J. R. CLARK, *Phys. Chem. Miner.* **2**, 59 (1977).
19. M. A. SIMONOV, A. V. CHICHAGOV, YU. K. EGOROV-TISMENKO, ET N. V. BELOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **221**, 87 (1975).
20. N. A. YAMNOVA, M. A. SIMONOV, ET N. V. BELOV, *Zh. Stukt. Khim.* **17**, 489 (1976).