

Structure Cristalline de WV_2O_6 sur Monocristal à 298 et 383 K

PAR J. L. HODEAU, M. GONDRAND, M. LABEAU* ET J. C. JOUBERT

Laboratoire de Cristallographie du CNRS, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 7 juin 1978, accepté le 21 juillet 1978)

The structure of WV_2O_6 has been refined at room temperature and 383 K. The structural arrangement between these temperatures is of the trirutile type. The cell parameters have been studied between 180 and 480 K. The stoichiometry of the crystal and its relations with the physical properties are discussed.

Introduction

Du point de vue cristallographique les oxydes VO_2 et WO_2 présentent à la température ordinaire une variété stable dont la structure dérive de celle du rutile par un abaissement de symétrie dû à une déformation de la maille quadratique. La solution solide $V_xW_{1-x}O_2$ est possible pour toute valeur $0 < x < 1$. Dans l'intervalle $0,327 < x < 0,987$ la phase est du type rutile, (non déformée); un ordre entre W et V, conduisant à la phase trirutile, existe au voisinage de la formule WV_2O_6 (Bernier & Poix, 1968; Israelsson & Kihlberg, 1970; Bernigaud, Bernier & Michel, 1971). Rüdorff & Kornelson (1969) ont étudié la variation de la susceptibilité et de la résistivité des solutions solides $V_xW_{1-x}O_2$ en fonction de x . La susceptibilité diminue brusquement au voisinage de $x = 0,66$, la même anomalie apparaît dans les mesures de résistivité.

Pour le composé WV_2O_6 , l'état d'oxydation de W et V, étudié par ESCA, conduit à la formule chimique $W^{6+}V_2^{3+}O_6$ (Hamrin, Nordling & Kihlberg, 1970). La structure cristalline de WV_2O_6 , de type trirutile, a été affinée, à la température ambiante, sur poudre par Bernier & Poix (1968). Dans deux études précédentes, il a été mis en évidence une variation de la susceptibilité qui laissait prévoir l'établissement d'un ordre magnétique à une température comprise entre 330 et 370 K (Bernier & Poix, 1967; Rüdorff & Kornelson, 1969). Pour essayer d'interpréter ce phénomène, nous avons entrepris une étude précise de la structure par diffraction X sur monocristal ainsi qu'une mesure des paramètres du réseau à différentes températures.

Croissance et identification des monocristaux

Les monocristaux de WV_2O_6 trirutile ont été préparés par transport en phase vapeur en tube scellé, avec $TeCl_4$ comme agent de transport. La poudre de départ,

WV_2O_6 trirutile, nous a été fournie par J.C. Bernier; elle a été préparée par recuit sous vide à $950^\circ C$ à partir du mélange stoechiométrique des oxydes WO_3 et V_2O_3 (Bernier & Poix, 1968). Les ampoules utilisées pour le transport sont en quartz et ont pour dimensions: 105 mm de long, 10 mm de diamètre intérieur. Le mélange comprenait 300 mg de WV_2O_6 et 3 mg cm^{-3} de $TeCl_4$. Pour éviter l'oxydation de la poudre de départ par l'agent de transport, nous avons purifié celui-ci par distillation puis, juste avant de sceller l'ampoule, nous avons effectué, à $100^\circ C$, un pompage de la vapeur d'eau contenue dans $TeCl_4$ et la poudre. Pour diminuer le nombre de points de nucléation nous avons effectué un 'transport inverse'. L'ampoule scellée a été portée dans un gradient de température compris entre 1000 et $930^\circ C$ pendant six jours environ. L'analyse à la chambre à focalisation Guinier des cristaux obtenus montre que, en fonction des conditions expérimentales (pureté de $TeCl_4$, vitesse de refroidissement), on obtient tantôt la phase désordonnée et tantôt la phase ordonnée de WV_2O_6 .

La teneur en W et V des cristaux obtenus a été analysée par microsonde électronique en prenant pour référence des échantillons de tungstène et vanadium à l'état métallique. Les intensités mesurées ont été corrigées du fond continu, des effets de fluorescence et d'absorption. Les cristaux étant obtenus en présence de $TeCl_4$, la teneur en tellure a été mesurée et trouvée nulle. Aucune trace de chlore n'a été qualitativement décelée et la teneur en oxygène a été déterminée par différence [sans faire d'hypothèse sur la valence des cations, un faible écart à la stoechiométrie conserve le rapport cation/anion égal à 2 (Bernier & Poix, 1968)]. Deux cristaux A et B ont été analysés par microsonde: le cristal A a une formule $W_{0,87}V_{2,13}O_6$ et le cristal B la formule $W_{0,96}V_{2,04}O_6$. Leur analyse à la chambre de précession montre que le cristal A est de type rutile partiellement ordonné (intensité très faible des réflexions de surstructure) et que le cristal B est de type trirutile. Ces deux cristaux ont été prélevés respectivement dans deux préparations différentes (A et B); dans la première (A), nous avons décelé à l'aide de la

* Laboratoire de Génie Physique, INP Grenoble, BP 15, 39040 Grenoble CEDEX, France.

chambre à focalisation Guinier uniquement la phase rutile de WV_2O_6 et dans la seconde (B) la phase trirutile. La préparation (B) correspond à une formule très proche de WV_2O_6 , ce sont ces cristaux que nous utiliserons pour nos mesures cristallographiques.

Données cristallographiques

A l'aide de la chambre de précession, nous avons vérifié que les monocristaux utilisés étaient des cristaux non maclés de la phase ordonnée trirutile de WV_2O_6 . Un petit monocristal taillé en forme de sphère [$r = 0,100$ (2) mm] a été monté sur un diffractomètre quatre cercles Philips utilisant la radiation $K\alpha$ de l'argent filtrée avec un monochromateur en graphite. Les températures autres que la température ambiante (de 180 à 480 K) ont été obtenues par un jet d'azote gazeux dirigé sur le monocristal. La température et le débit de ce jet ont été contrôlés par une régulation. Les mesures d'intensité ont été obtenues par un balayage de l'angle ω , le fond continu a été mesuré à $\theta \pm 0,75^\circ$ de chaque côté du pic de la réflexion. Dans le but de vérifier la stabilité du faisceau et l'orientation du monocristal, les trois réflexions $5\bar{1}6$, $0,0,12$ et 060 ont été mesurées toutes les deux heures. A la température ambiante et à 383 K, toutes les réflexions situées dans l'intervalle $6 < 2\theta < 70^\circ$ ont été mesurées, respectivement 3905 et 3865 réflexions. Parmi les 346 et 387 réflexions indépendantes à 298 K et 383 K, 327 et 323 respectivement ont été utilisées pour les affinements, les autres ayant une intensité trop faible $I_{\text{obs}} < I_{\text{max}}/30$. Les corrections de Lorentz, polarisation et absorption ($\mu R = 1,96$) ont été faites lors de la conversion des intensités en facteurs de structure.

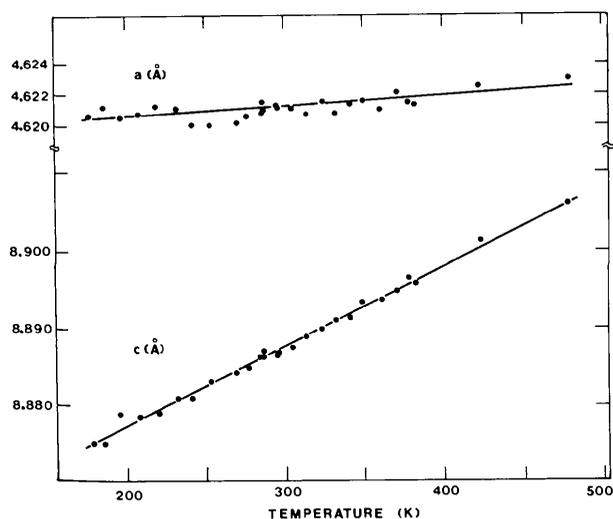


Fig. 1. Variation des paramètres a et c en fonction de la température.

Les mesures de variation des paramètres de maille avec la température sur le monocristal ont été faites à partir de 16 réflexions telles que $40 < 2\theta < 61^\circ$, le zéro de l'angle θ a été déterminé par la mesure pour chaque raie, de $+\theta$ et $-\theta$, les affinements moindres carrés ont été effectués à l'aide du programme *PARAM*. Entre 180 et 480 K, ces 16 réflexions sont toutes indexables dans une maille quadratique et la variation avec la température des paramètres a et c ne montre aucune discontinuité ni rupture de pente, aux précisions de mesures près (Fig. 1). Ces mesures de paramètre de mailles ont également été faites sur la poudre de départ, WV_2O_6 trirutile, entre 298 et 395 K. La longueur d'onde utilisée était la raie $L\alpha$ du tungstène. L'accroissement presque linéaire de a et c avec la température ($< 10^{-5}$ Å K $^{-1}$ et 10^{-4} Å K $^{-1}$ respectivement) est du même ordre de grandeur que celui dû au phénomène de dilatation thermique.

A 298 et 383 K, la structure de WV_2O_6 ordonné a été affinée en utilisant comme groupe d'espace le groupe $P4_2/mnm$. Les valeurs des paramètres de maille utilisées sont rapportées dans le Tableau 1. Pour les deux affinements les paramètres de position de départ sont ceux rapportés par Bernier & Poix (1968). Les facteurs de forme pour les atomes neutres sont ceux donnés par Cromer & Waber (1965) en tenant compte

Tableau 1. Paramètres de position et facteurs thermiques à 298 et 383 K

| | 298 K | 383 K | | 298 K | 383 K |
|--|-------------|-------------|----------|--------------|-------------|
| $T = \exp[-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$ | | | | | |
| a | 4,6213 (5) | 4,6212 (4) | | | |
| c | 8,8864 (6) | 8,8959 (6) | | | |
| W 2(a) | | | | | |
| x | 0,0 | 0,0 | U_{11} | 0,0050 (2) | 0,0063 (3) |
| y | 0,0 | 0,0 | U_{22} | 0,0050 (2) | 0,0063 (3) |
| z | 0,0 | 0,0 | U_{33} | 0,0044 (1) | 0,0054 (1) |
| | | | U_{12} | 0,0015 (6) | 0,0030 (4) |
| | | | U_{13} | 0,0 | 0,0 |
| | | | U_{23} | 0,0 | 0,0 |
| V 4(e) | | | | | |
| x | 0,0 | 0,0 | U_{11} | 0,0033 (3) | 0,0047 (4) |
| y | 0,0 | 0,0 | U_{22} | 0,0033 (3) | 0,0047 (4) |
| z | 0,33472 (3) | 0,33455 (5) | U_{33} | 0,0022 (2) | 0,0029 (2) |
| | | | U_{12} | -0,0006 (11) | 0,0033 (7) |
| | | | U_{13} | 0,0 | 0,0 |
| | | | U_{23} | 0,0 | 0,0 |
| O(1) 4(f) | | | | | |
| x | 0,2943 (8) | 0,2952 (11) | U_{11} | 0,0052 (7) | 0,0061 (11) |
| y | 0,2943 (8) | 0,2952 (11) | U_{22} | 0,0052 (7) | 0,0061 (11) |
| z | 0,0 | 0,0 | U_{33} | 0,0036 (5) | 0,0048 (8) |
| | | | U_{12} | -0,0020 (6) | -0,0029 (8) |
| | | | U_{13} | 0,0 | 0,0 |
| | | | U_{23} | 0,0 | 0,0 |
| O(2) 8(j) | | | | | |
| x | 0,3018 (6) | 0,3031 (9) | U_{11} | 0,0046 (5) | 0,0059 (9) |
| y | 0,3018 (6) | 0,3031 (9) | U_{22} | 0,0046 (5) | 0,0059 (9) |
| z | 0,3385 (2) | 0,3386 (2) | U_{33} | 0,0051 (4) | 0,0055 (6) |
| | | | U_{12} | -0,0027 (5) | -0,0023 (7) |
| | | | U_{13} | -0,0002 (4) | -0,0007 (6) |
| | | | U_{23} | -0,0002 (4) | -0,0007 (6) |

de la dispersion anormale du tungstène et du vanadium (Cromer & Liberman, 1970). Lors de l'affinement, après la libération des paramètres de position et de vibration de tous les atomes, les facteurs de structure calculés pour les raies fortes aux petits angles θ sont systématiquement supérieurs aux valeurs expérimentales. Ce désaccord disparaît par une correction de l'extinction secondaire que permet le programme *LINEX*.

Le tungstène et le vanadium se situant dans un environnement d'oxygène analogue (site octaédrique) et les facteurs de diffusion de W et V étant très différents (respectivement 74 et 23), nous avons étudié l'écart à la stoechiométrie de la formule WV_2O_6 et la répartition de ces deux cations sur les positions 2(a) et 4(e) du groupe $P4_2/mnm$. Dans la structure idéale trirutile, ces deux sites sont occupés respectivement par W et V. Lors

d'une répartition inégale des deux cations sur les sites 2(a) et 4(e), nous pouvons écrire la formule sous la forme: $(W_{1-p}V_p)(V_{1-q}W_q)_2O_6$. Les paramètres p et q compris entre 0 et 1 indiquent le taux de désordre sur chaque site. Aux deux températures, nous avons affiné la structure à l'aide du programme XRAY (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) en utilisant comme facteur de diffusion atomique des deux sites cationiques les facteurs:

$$\text{site } 2(a), f_{2(a)} = (1 - p) f^W + pf^V;$$

$$\text{site } 4(e), f_{4(e)} = (1 - q) f^V + qf^W.$$

La variation du facteur de confiance pondéré ωR_o^* en fonction du rapport $f_{4(e)}/f_{2(a)}$ est mise en évidence dans la Fig. 2. Aux deux températures ωR_o est minimum pour $[f_{4(e)}/f_{2(a)}] = 0,328$. Au voisinage de ce minimum, la variation de ωR_o est faible, ce qui implique que nous devons retenir cette valeur avec un certain taux de crédibilité. A l'aide du test d'Hamilton (1965), nous avons rapporté sur la Fig. 2 les limites de variation du rapport $f_{4(e)}/f_{2(a)}$ correspondant à un taux de crédibilité de 99%.

Le rapport $f_{4(e)}/f_{2(a)}$, trouvé différent de f^V/f^W montre l'existence d'un léger désordre sur les deux sites cationiques. Ceux-ci ont le même environnement d'oxygène; ils ont deux cations premiers voisins et huit cations seconds voisins. Dans la phase ordonnée, le site 4(e) (V^{3+}) a cinq atomes de vanadium et cinq atomes de tungstène équirépartis entre les premiers et seconds voisins alors que le site 2(a) (W^{6+}) est entouré de dix atomes de vanadium. Des considérations électrostatiques nous amènent à penser que quelques % de vanadium peuvent aller sur le site du tungstène mais qu'il est moins probable que du tungstène aille sur le site du vanadium. Dans cette hypothèse, le rapport $f_{4(e)}/f_{2(a)}$ trouvé égal à 0,328 serait relié à un léger écart à la stoechiométrie. Les affinements structuraux effectués avec la formule correspondante $[(W_{0,925}V_{0,075})_2V_2O_6]$ donnent les facteurs de confiance ωR_o minimum

$$* \omega R_o = \left[\frac{\sum \omega(F_o - |kF_c|)^2}{\sum \omega F_o^2} \right]^{1/2}; \omega = 1/\sigma_2(F).$$

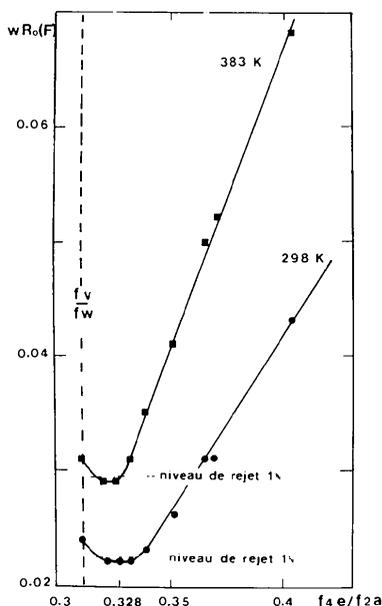


Fig. 2. Etude du facteur de véricité pondéré ωR_o aux deux températures d'affinement en fonction du rapport des facteurs de diffusion des atomes occupant les sites 4(e) et 2(a) noté $f_{4(e)}/f_{2(a)}$.

Tableau 2. Distances interatomiques à 298 et 383 K

| | 298 K | 383 K | | 298 K | 383 K | | 298 K | 383 K |
|--------------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|----------------|-----------|-----------|
| W-O(1) × 2 | 1,924 (2) | 1,929 (4) | W-V × 2 | 2,9745 (3) | 2,9761 (5) | O(1)-O(1) × 2 | 2,688 (4) | 2,677 (5) |
| W-O(2) × 4 | 1,933 (2) | 1,928 (3) | W-V × 8 | 3,5827 (3) | 3,5839 (3) | O(1)-O(1) × 4 | 3,319 (3) | 3,321 (6) |
| ⟨W-O⟩ | 1,930 | 1,928 | V-V × 2 | 2,9375 (4) | 2,9437 (7) | O(1)-O(1) × 2 | 3,847 (4) | 3,859 (5) |
| Ecart à la moyenne | 0,005 | 0,001 | V-V × 8 | 3,5980 (3) | 3,5973 (3) | O(1)-O(2) × 8 | 2,727 (4) | 2,728 (6) |
| V-O(1) × 4 | 1,991 (2) | 1,989 (3) | W-O(1) × 4 | 3,533 (1) | 3,531 (2) | O(1)-O(2) × 8 | 2,785 (4) | 2,789 (6) |
| V-O(2) × 4 | 1,973 (2) | 1,981 (3) | W-O(2) × 4 | 3,597 (2) | 3,605 (2) | O(1)-O(2) × 4 | 3,009 (2) | 3,012 (2) |
| V-O(2) × 4 | 2,012 (2) | 2,007 (3) | V-O(2) × 8 | 3,515 (3) | 3,512 (4) | O(2)-O(2) × 4 | 2,591 (3) | 2,574 (4) |
| ⟨V-O⟩ | 1,992 | 1,992 | V-O(2) × 4 | 3,510 (2) | 3,518 (2) | O(2)-O(2) × 16 | 2,836 (3) | 2,839 (5) |
| Ecart à la moyenne | 0,017 | 0,012 | V-O(1) × 4 | 3,542 (1) | 3,547 (2) | O(2)-O(2) × 4 | 2,870 (2) | 2,872 (3) |
| | | | | | | O(2)-O(2) × 8 | 3,337 (3) | 3,340 (5) |
| | | | | | | O(2)-O(2) × 4 | 3,866 (3) | 3,857 (4) |
| | | | | | | O(2)-O(2) × 4 | 3,945 (3) | 3,961 (4) |

(respectivement 2,2% et 2,9% à 298 et 383 K). Les paramètres définitifs de position et d'agitation thermique correspondants sont rapportés dans le Tableau 1.* Les distances interatomiques calculées à l'aide de ces valeurs sont données dans le Tableau 2.

Discussion

Les paramètres z de position du vanadium et de l'oxygène 2 sont proches de $\frac{1}{2}$ et les paramètres x des oxygènes 1 et 2 de 0,3. Les hypothèses faites par Bernier & Poix (1968) lors de la détermination de la structure de WV_2O_6 à température ambiante sur poudre sont parfaitement vérifiées. Les distances $W-V$ et $V-V$ sont presque égales, la distance $V-V$ parallèle à l'axe c étant légèrement inférieure à la distance correspondante $W-V$ (respectivement 2,937 et 2,974 Å à 298 K). Les distances $W-O$ et $V-O$, voisines l'une de l'autre, et la faible distorsion des deux sites cationiques (Tableau 2) sont deux éléments favorables à l'apparition de la structure rutile (Collomb, Capponi, Gondrand & Joubert, 1978; Bernier & Poix, 1968). Les distances moyennes $W-O$ (1,930 Å) et $V-O$ (1,992 Å) sont en bon accord avec celle de $W-O$ (1,930 Å) dans Fe_2WO_6 (Sénégas & Galy, 1974) et celles déduites des rayons ioniques (Shannon & Prewitt, 1969; Shannon, 1976), ${}^{VI}W^{6+}-III O = 1,96$ Å, ${}^{VI}V^{3+}-III O = 2,00$ Å.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33834: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

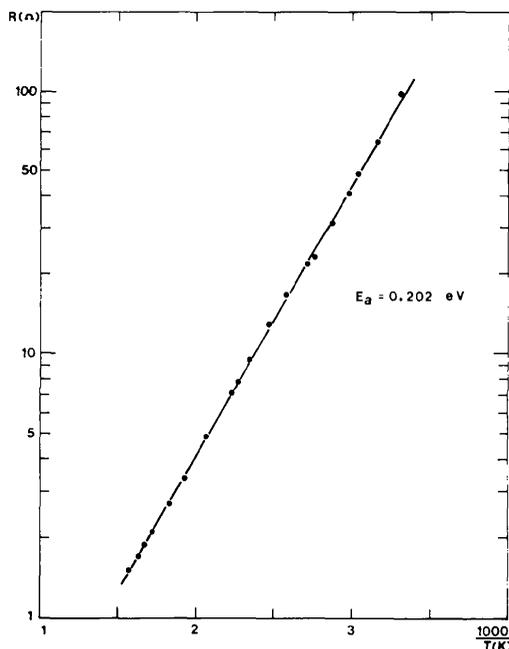


Fig. 3. Variation de la résistance de cristaux de WV_2O_6 en fonction de la température.

La comparaison des deux affinements de structure effectués à 298 et 383 K sur le même cristal trirutile montre une parfaite analogie entre ceux-ci. Les paramètres de maille, au facteur de dilatation thermique près, sont identiques et les positions atomiques sont inchangées. Seules les vibrations thermiques des atomes augmentent et la distorsion des sites cationiques diminue légèrement avec la croissance de la température. Les variations des distances interatomiques sont trop faibles pour pouvoir en tirer une information de transformation cristalline. L'anomalie de susceptibilité (Bernier & Poix, 1967; Rüdorff & Kornelson, 1969), trouvée sur poudre ne semble pas avoir de corollaire structural. Toutefois, il est possible que: (i) comme dans $V_{0,9}Nb_{0,1}O_2$ (Comes, Félix, Lambert & Villeneuve, 1974), il y ait une modification structurale non détectable par diffraction X, (ii) le très léger écart à la stoechiométrie du cristal étudié suffise pour supprimer ou réduire fortement la transition.

Nous avons mesuré la résistance de WV_2O_6 de part et d'autre de 330 K. Les mesures ont été effectuées à la fréquence de 1 kHz, sous argon. Nous avons utilisé deux électrodes en platine fixées à l'aide de peinture d'argent sur un échantillon cristallin prélevé dans la même préparation que le cristal précédent. L'échantillon de dimension $1 \times 0,7 \times 0,5$ mm était constitué de trois ou quatre monocristaux. Il a un comportement semi-conducteur entre la température ambiante et 620 K, l'énergie d'activation étant 0,20 eV. Aucune anomalie de résistivité n'apparaît dans le domaine de température étudié (Fig. 3). Les mêmes mesures que nous avons faites sur la poudre WV_2O_6 , trirutile, de départ confirment ce résultat; l'énergie d'activation (0,24 eV) correspond à la valeur donnée par Rüdorff & Kornelson (1969).

Nous remercions Monsieur J. C. Bernier de nous avoir fourni la poudre de WV_2O_6 .

Références

- BERNIER, J. C. & POIX, P. (1967). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **265**, 1247-1249.
 BERNIER, J. C. & POIX, P. (1968). *Ann. Chim. (Paris)*, **3**, 119-126.
 BERNIGAUD, G., BERNIER, J. C. & MICHEL, A. (1971). *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **8**, 261-268.
 COLLOMB, A., CAPPONI, J. J., GONDRAND, M. & JOUBERT, J. C. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 315-319.
 COMES, R., FÉLIX, P., LAMBERT, M. & VILLENEUVE, G. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 55-60.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
 HAMRIN, K., NORDLING, C. & KIHILBORG, L. (1970). *Ann. Acad. Regiae Sci. Ups.* **14** (1), 70-78.

ISRAELSSON, M. & KIHLEBORG, L. (1970). *Mater. Res. Bull.* **5**, 19–30.
 RÜDORFF, W. & KORNELSON, H. (1969). *Rev. Chim. Minér.* **6**, 137–155.
 SÉNÉGAS, J. & GALY, J. (1974). *J. Solid State Chem.* **10**, 5–10.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–766.

SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3547–3551

Structure Cristalline du Tétramolybdate de Thallium(I), $Tl_2Mo_4O_{13}$

PAR PAUL TOLÉDANO ET MARCEL TOUBOUL

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 30 mars 1978, accepté le 11 juillet 1978)

Thallium tetramolybdate, $Tl_2Mo_4O_{13}$, crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca* with $a = 7.583$, $b = 15.409$, $c = 18.798$ Å, $Z = 8$. 1977 reflexions were used in the solution and refinement of the structure to $R = 0.065$ ($R_w = 0.081$). The structure is composed of sheets formed by juxtaposition of $Mo_8O_{26}^{4-}$ units; each unit is composed of eight MoO_6 octahedra with a twofold axis in the direction $[010]$, and the Tl^+ ions are in the sheets. This structure is different from the $K_2Mo_4O_{13}$ chain structure.

Introduction

Les polymolybdates de cations monovalents ont fait l'objet de plusieurs études structurales. Pour notre part, dans le cadre de l'examen des composés oxygénés du thallium(I), nous avons montré dans un travail précédent (Tolédano, Touboul & Herpin, 1976) la similitude des structures de $Tl_2Mo_4O_{22}$ et de $Cs_2Mo_7O_{22}$ (Gatehouse & Miskin, 1975*b*). Leurs édifices structuraux sont constitués de feuillets construits à partir d'enchaînements d'octaèdres MoO_6 . Une différence apparaît cependant quant à l'environnement oxygéné des cations Tl^+ et Cs^+ . Une certaine activité stéréochimique de la paire libre de Tl^+ peut être envisagée pour l'expliquer.

L'examen des diagrammes de diffraction de poudres de $Tl_2Mo_4O_{13}$ (Touboul & Tolédano, 1975) ayant montré qu'il n'existait pas d'isotypie entre les tétramolybdates connus et ce composé, il était intéressant d'entreprendre l'étude de sa structure et cela d'autant plus qu'un essai de systématique des polymolybdates de gros ions alcalins, présenté par Gatehouse & Miskin (1975*b*), ne reposait, dans le cas d'une formule $A_2Mo_nO_{3n+1}$ avec n pair, que sur la structure de $K_2Mo_4O_{13}$ et celle isotype de $Rb_2Mo_4O_{13}$.

En effet si l'on écrit la formule des polymolybdates

d'ions monovalents A^+ , $A_2Mo_nO_{3n+1}$, on peut distinguer le cas des composés comportant un nombre n impair de molybdènes et dont plusieurs exemples sont maintenant connus et celui où n est pair. Dans ce dernier cas seules les structures de *H* et *L*- $Li_2Mo_4O_{13}$ tricliniques et *M*- $Li_2Mo_4O_{13}$ monoclinique (Gatehouse, Lloyd & Miskin, 1972; Gatehouse & Miskin, 1975*a*), ainsi que celles des composés $K_2Mo_4O_{13}$ et $Rb_2Mo_4O_{13}$ tricliniques (Gatehouse & Leverett, 1971) ont été publiées.

D'autres tétramolybdates ont bien été signalés dans la littérature mais n'ont pas été étudiés du point de vue structural: $Na_2Mo_4O_{13}$ (Caillet, 1967), $Cs_2Mo_4O_{13}$ (Hockstra, 1973), $Ag_2Mo_4O_{13}$ (Kohlmüller & Faurie, 1968) et $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ (Bhatnagar, Chakrabarty & Biswas, 1972).

Deux composés du thallium(I) formulés respectivement $Tl_2Mo_4O_{13}$ et $Tl_4Mo_8O_{26}$ ont également été préparés par Raghuchandra Kini, Udupa & Aravamudan (1973), le premier par chauffage d'un mélange $Tl_2MoO_4-3MoO_3$ à $650^\circ C$, le second par précipitation en solution aqueuse d'un mélange stoechiométrique de nitrate de thallium(I) et de molybdate d'ammonium. Cependant les diagrammes de poudre qui auraient permis une comparaison avec nos cristaux ne sont pas fournis.