

Structure du Décamolymolybdate(VI) d'Octathallium(I), $Tl_8Mo_{10}O_{34}$

PAR MARCEL TOUBOUL, CORNEILLE IDOURA ET PAUL TOLÉDANO

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

(Reçu le 12 juillet 1983, accepté le 19 avril 1984)

Abstract. $M_r = 3138.3$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.703$ (5), $b = 10.703$ (7), $c = 12.216$ (7) Å, $\alpha = 97.68$ (5), $\beta = 118.76$ (5), $\gamma = 99.81$ (5)°, $V = 842$ Å³, $Z = 1$, $D_m = 6.0$ (1), $D_x = 6.185$ (5) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 43.52$ mm⁻¹, $F(000) = 1340$, $T = 293$ K, final $R = 0.049$ for 2029 unique reflections. The synthetic polymolybdate $Tl_8Mo_{10}O_{34}$ has been obtained by direct reaction between fused Tl_2CO_3 and MoO_3 . The structure contains the discrete polyanion $(Mo_{10}O_{34})^{8-}$; it consists of eight MoO_6 octahedra linked together by some edges. At two corners, one MoO_4 tetrahedron has three free vertices.

Introduction. Bien que plusieurs polymolybdates de thallium(I) aient été signalés (Raghuchandra Kini, Udupa & Aravamudan, 1973; Belyaev, Doroshenko & Nesterov, 1971; Saxena & Mittal, 1964), seuls quelques uns d'entre eux ont fait l'objet d'une caractérisation cristallographique (Touboul & Tolédano, 1975; Touboul, Tolédano & Perez, 1974). La résolution des structures de $Tl_2Mo_4O_{13}$ (Tolédano & Touboul, 1978) et de $Tl_2Mo_7O_{22}$ (Tolédano, Touboul & Herpin, 1976) a permis de montrer la présence d'enchaînements d'octaèdres MoO_6 comme dans d'autres polymolybdates d'ions monovalents. Cependant, alors que la structure en feuillets de $Tl_2Mo_7O_{22}$ est identique à celle de $Cs_2Mo_7O_{22}$ (Gatehouse & Miskin, 1975a), la structure en chaînes de $Tl_2Mo_4O_{13}$ est différente de celle d'autres tétramolybdates alcalins comme $Li_2Mo_4O_{13}$ (Gatehouse & Miskin, 1975b; Gatehouse, Lloyd & Miskin, 1972) et surtout $K_2Mo_4O_{13}$ et $Rb_2Mo_4O_{13}$ (Gatehouse & Leverett, 1971). Dans ces deux polymolybdates de thallium(I), il semble que les paires non liées des Tl^+ soient inertes stéréochimiquement; il était intéressant de poursuivre les investigations structurales de ces composés lorsque la teneur en thallium est plus importante. Ce mémoire concerne la structure de $Tl_8Mo_{10}O_{34}$ où le rapport Mo/Tl vaut 1,25.

Partie expérimentale. Les cristaux de $Tl_8Mo_{10}O_{34}$ ont été synthétisés par refroidissement très lent (~ 2 K h⁻¹) entre 773 et 673 K puis trempé jusqu'à la température ordinaire, d'un mélange fondu de carbonate de thallium(I) et d'oxyde de molybdène(VI) de rapport Mo/Tl égal à 1; ils se présentent sous forme de cristaux jaunes

de symétrie triclinique. A la même composition un autre composé, $Tl_2Mo_7O_{22}$, peut également apparaître sous forme de cristaux blancs de symétrie monoclinique (Touboul & Tolédano, 1975). La densité a été mesurée par pycnométrie dans le phtalate de butyle. Dimensions du cristal de forme parallélépipédique: $0,06 \times 0,10 \times 0,20$ mm. Diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 (Centre de Spectrochimie, Université Pierre et Marie Curie), monochromateur de graphite, balayage $\omega-2\theta$. Les paramètres de la maille affinés par moindres carrés à partir de 33 réflexions du diagramme de poudre pour les valeurs de θ comprises entre 4,29 et 27,41°. Après affinement du coefficient linéaire d'absorption μ et du faciès du cristal, l'absorption a été corrigée à l'aide du programme *ABSORPT* utilisant la méthode numérique de Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965); les facteurs de correction varient de 1 à 2,61. Limite de l'enregistrement $\sin\theta/\lambda < 0,6$ Å⁻¹; $-8 \leq h \leq 8$; $-12 \leq k \leq 12$; $0 \leq l \leq 13$. Réflexions standards mesurées toutes les deux heures sans variation d'intensité: $1,2,10, 6\bar{2}6$ et $1,2,10$. 2324 réflexions mesurées dans l'intervalle $2 < \theta < 25^\circ$. 2186 réflexions indépendantes. Les réflexions équivalentes $F(hk0)$ et $F(\bar{h}\bar{k}0)$ ont été moyennées, $R_{\text{int}} = 0,01$. 2029 réflexions retenues: $I > 1,5\sigma(I)$. La structure a été résolue par les méthodes directes en utilisant *MULTAN* (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1974). Affinements par moindres carrés en matrice totale à partir des valeurs de F grâce au programme *LINEX* qui traite également l'extinction secondaire (Becker & Coppens, 1975). 151 paramètres affinés: facteur d'échelle, coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les thalliums et molybdènes et isotrope pour les oxygènes, facteur d'extinction secondaire; $R = 0,049$; $R_w = 0,049$; $S = 3,285$; $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Au dernier cycle $\Delta/\sigma < 0,0005$. La dernière série différence laisse apparaître des pics de $3,145$ e Å⁻³ très proches des ions thallium qui n'ont pas de réalité chimique. L'extinction secondaire isotrope a été traitée selon la méthode de Becker & Coppens (1975): extinction de type II dominée par la taille des cristallites, de rayon moyen $0,880 \times 10^{-4}$ cm, disposés suivant une distribution gaussienne. Les facteurs de diffusion sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les Figs. 1 et 2 ont été tracées à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

équilibres liquide–solide du système binaire Li_2MoO_4 – MoO_3 (Brower, Parker, Roth & Waring, 1972); il cristallise dans le système triclinique; sa structure n'a pas été résolue mais il est possible qu'on y rencontre le même anion isolé $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$. La valeur du volume de maille augmente considérablement du polymolybdate de lithium (623 \AA^3) aux polymolybdates de thallium(I) (842 \AA^3) et d'ammonium (872 \AA^3). Comme l'anion $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$ garde le même encombrement dans ces composés, la différence observée doit être due aux caractéristiques structurales des ions concernés qui sont bien résumées par la valeur des rayons en coordinence huit: $1,06 \text{ \AA}$ pour Li^+ et $1,73 \text{ \AA}$ pour Tl^+ (Shannon, 1976). Cependant l'isotypie entre sels de lithium et sels de thallium est surprenante alors qu'elle est plus normale entre ces derniers et les sels d'ammonium; il est probable que c'est la présence de l'anion $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$ qui impose cette analogie.

Il faut noter qu'une espèce anionique $\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}^{3-}$ a été identifiée par *voie spectroscopique* dans le composé $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}$ préparé dans des solutions mixtes de H_2O , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et CH_3CN à partir du composé $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (Filowitz, Klemperer & Schum, 1978); cet ion comporterait quatre octaèdres MoO_6 et un tétraèdre MoO_4 et représenterait donc le monomère de l'ion $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$.

Récemment Gatehouse, Jenkins & Miskin (1983) ont publié la structure d'un autre décamolymolybdate, $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$; cependant ce composé est différent de $\text{Tl}_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$ puisqu'il est formé d'un réseau tridimensionnel construit à partir de deux chaînes différentes, l'une d'octaèdres MoO_6 , l'autre d'octaèdres MoO_6 et de pyramides à base carrée MoO_5 . A notre connaissance, tous les *polymolybdates* préparés *par voie sèche* présentent des structures en chaînes ou en feuillets

d'octaèdres MoO_6 assez rarement accompagnés d'édifices MoO_5 ; il semble bien que $\text{Tl}_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$ soit le premier polymolybdate qui comporte un polyanion isolé. Par contre, de nombreux autres polyanions isolés ont été identifiés à partir de synthèses opérées *par voie aqueuse* (Krebs & Paulat-Bösch, 1982).

Les critères généralement admis et constatés résultant de l'activité stéréochimique des paires non liées des ions Tl^+ dans les composés oxygénés sont les suivants: oxygènes placés d'un même côté de l'ion Tl^+ considéré, coordinence faible de Tl^+ (trois ou quatre), distances $\text{Tl}-\text{O}$ de l'ordre de $2,50 \text{ \AA}$ (bien inférieures à la somme des rayons ioniques moyens de Tl^+ et O^{2-}). Dans $\text{Tl}_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$, il n'est pas facile de déterminer l'environnement oxygéné des ions Tl^+ ; on peut seulement noter une discontinuité dans l'augmentation des valeurs des distances $\text{Tl}-\text{O}$ au delà de $2,89 \text{ \AA}$ pour $\text{Tl}(1)$, $2,99 \text{ \AA}$ pour $\text{Tl}(2)$ et $\text{Tl}(4)$ et $3,00 \text{ \AA}$ pour $\text{Tl}(3)$ (Tableau 2). Comme le montre la Fig. 2, les oxygènes les plus proches (distances $\text{Tl}-\text{O} \leq 3,00 \text{ \AA}$) sont placés d'un même côté de l'ion Tl^+ considéré; cependant les distances $\text{Tl}-\text{O}$ les plus courtes ($2,66$ à $2,73 \text{ \AA}$) sont assez éloignées de $2,50 \text{ \AA}$ et la coordinence des ions Tl^+ reste assez élevée (quatre à six). Ces observations permettent seulement de prévoir une faible activité des paires non liées des ions Tl^+ qui ne doit pas influencer sur la formation du polyanion $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$ puisque cet ion existe également dans le décamolymolybdate d'ammonium et vraisemblablement dans le polymolybdate de lithium $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$.

En conclusion on peut noter que, comme pour d'autres polymolybdates de thallium(I) $\text{Tl}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ (Tolédano *et al.*, 1976) et $\text{Tl}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (Tolédano & Touboul, 1978), la différence considérable des pouvoirs polarisants des ions Tl^+ et Mo^{6+} entraîne une organisation des oxygènes autour des ions Mo^{6+} suivant des octaèdres MoO_6^{6-} et dans $\text{Tl}_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$ suivant également des tétraèdres MoO_4^{2-} . Les dispositions respectives de ces polyèdres déterminent les caractéristiques structurales du composé quelle que soit, semble-t-il, la taille ou la configuration électronique de l'ion monovalent antagoniste.

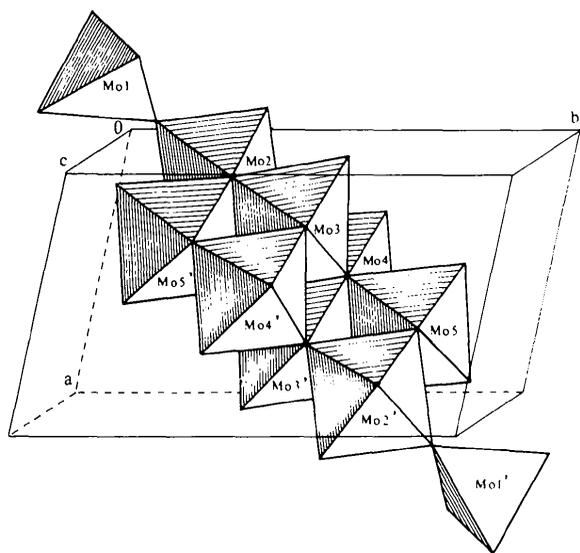


Fig. 1. Polyanion $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$ dans la maille.

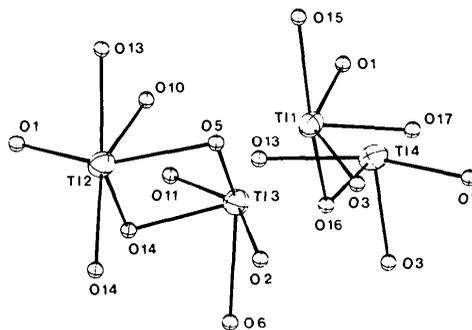


Fig. 2. Environnement oxygéné des ions Tl^+ .

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
- BELYAEV, I. N., DOROSHENKO, A. K. & NESTEROV, A. A. (1971). *Russ. J. Inorg. Chem.* 16, 1389–1390.
- BROWER, W. S., PARKER, H. S., ROTH, R. S. & WARING, J. L. (1972). *J. Cryst. Growth*, 16, 115–120.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* 18, 1035–1038.
- FILOWITZ, M., KLEMPERER, W. G. & SCHUM, W. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2580–2581.
- FUCHS, J., HARTL, H., HUNNIUS, W.-D. & MAHJOUR, S. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 644.
- GATEHOUSE, B. M., JENKINS, C. E. & MISKIN, B. K. (1983). *J. Solid State Chem.* 46, 269–276.
- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2107–2112.
- GATEHOUSE, B. M., LLOYD, D. J. & MISKIN, B. K. (1972). *Natl. Bur. Stand. US Spec. Publ.* 364, pp. 15–27.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1975a). *J. Solid State Chem.* 15, 274–282.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1975b). *Acta Cryst.* B31, 1293–1299.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KREBS, B. & PAULAT-BÖSCHEN, I. (1982). *Acta Cryst.* B38, 1710–1718.
- MAIN, P., WOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *MULTAN74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-La-Neuve, Belgique.
- RAGHUCHANDRA KINI, M., UDUPA, M. R. & ARAVAMUDAN, G. (1973). *Curr. Sci.* 42, 536–537.
- SAXENA, R. S. & MITTAL, M. L. (1964). *Indian J. Chem.* 2, 30–32.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751–757.
- TOLÉDANO, P. & TOUBOUL, M. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3547–3551.
- TOLÉDANO, P., TOUBOUL, M. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1859–1863.
- TOUBOUL, M. & TOLÉDANO, P. (1975). *J. Appl. Cryst.* 8, 398–400.
- TOUBOUL, M., TOLÉDANO, P. & PEREZ, G. (1974). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 278, 417–419.

Acta Cryst. (1984). C40, 1655–1658

Structure du Trisulfure d'Antimoine et de Trithallium, Tl_3SbS_3

PAR N. REY, J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE ET E. PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie des Matériaux ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 30 mars 1984, accepté le 2 mai 1984)

Abstract. $M_r = 831.04$, rhombohedral, $R3m$, $a = 9.519(5)$, $c = 7.364(3)$ Å, $V = 578(1)$ Å³, $Z = 3$, $D_m = 7.16$, $D_x = 7.10$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 67.01$ mm⁻¹, $F(000) = 1000$, room temperature, $R = 0.041$ for 185 observed reflections. The structure of Tl_3SbS_3 is characterized by a very high activity of the $5s^2$ lone pair of the antimony(III) atom, with 3 + 3 coordination by sulphur atoms. The SbS_3 groups are strongly bound to three Tl atoms, through Sb—S—Tl bridges, to give Tl_3SbS_{12} groups. The three-dimensional network of this structure is built up from hexagonal close packing of (Tl, S) atoms with intercalated Sb atoms.

Introduction. Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux semiconducteurs, l'étude du système $Tl_2S-Sb_2S_3$ (Bohac, Brönnimann & Gäumann, 1974; Botgros, Zbigli, Stepanov, Stanchu & Chumak, 1976) a permis de mettre en évidence l'existence de trois phases nouvelles correspondant aux formules: Tl_3SbS_3 , $TlSbS_2$ et $TlSb_5S_8$.

L'étude physique relative au composé $TlSbS_2$, qui présente une fusion congruente (757 K) et un comportement électrique de type semiconducteur avec un gap de 1,7 eV, met l'accent sur des propriétés intéressantes de photoconductivité (Bohac *et al.*, 1974). Le caractère lamellaire marqué de ce composé illustré par sa cristallisation en plaquette mince est expliqué par sa structure (Rey, Jumas, Olivier-Fourcade & Philippot, 1983). Celle-ci met en évidence des feuillets infinis, faiblement reliés entre eux, construits par enchaînements de bipyramides trigonales SbS_4E [$E =$ paire électronique non liée de l'antimoine(III)].

L'étude structurale du composé Tl_3SbS_3 , également à fusion congruente (615 K), fait l'objet du travail que nous présentons ici. Les données cristallographiques préalablement publiées (système monoclinique avec $a = 11,28$, $b = 6,95$, $c = 7,45$ Å, $\beta = 104^\circ$; Botgros *et al.*, 1976) n'ont pu être confirmées.

Partie expérimentale. Monocristaux préparés (en tube de quartz scellé sous vide) à partir du mélange