Acta Cryst. (1984). C40, 1652–1655

Structure du Décamolybdate(VI) d'Octathallium(I), Tl₈Mo₁₀O₃₄

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. $M_r = 3138 \cdot 3$, triclinic, $P\overline{1}$, $a = 7 \cdot 703$ (5), $b = 10 \cdot 703$ (7), $c = 12 \cdot 216$ (7) Å, $\alpha = 97 \cdot 68$ (5), $\beta = 118 \cdot 76$ (5), $\gamma = 99 \cdot 81$ (5)°, V = 842 Å³, Z = 1, $D_m = 6 \cdot 0$ (1), $D_x = 6 \cdot 185$ (5) Mg m⁻³, λ (Mo $K\overline{\alpha}$) = 0.71069 Å, $\mu = 43 \cdot 52$ mm⁻¹, F(000) = 1340, T = 293 K, final R = 0.049 for 2029 unique reflections. The synthetic polymolybdate Tl₈Mo₁₀O₃₄ has been obtained by direct reaction between fused Tl₂CO₃ and MoO₃. The structure contains the discrete polyanion (Mo₁₀O₃₄)⁸⁻; it consists of eight MoO₆ octahedra linked together by some edges. At two corners, one MoO₄ 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 Tl₂Mo₄O₁₃ (Tolédano & Touboul, 1978) et de Tl₂Mo₇O₂₂ (Tolédano, Touboul & Herpin, 1976) a permis de montrer la présence d'enchaînements d'octaèdres MoO₆ comme dans d'autres polymolybdates d'ions monovalents. Cependant, alors que la structure en feuillets de Tl₂Mo₇O₂₂ est identique à celle de $Cs_2Mo_7O_{22}$ (Gatehouse & Miskin, 1975*a*), la structure en chaînes de Tl₂Mo₄O₁₃ est différente de celle d'autres tétramolybdates alcalins comme Li₂Mo₄O₁₃ (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 Tl₈Mo₁₀O₃₄ 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 trempe jusqu'à la température ordinaire, d'un mélange fondu de carbonate de thallium(I) et d'oxyde de molybdène(VI) de rapport Mo/TI égal à 1; ils se présentent sous forme de cristaux jaunes de symétrie triclinique. A la même composition un autre composé, Tl₂Mo₂O₇, 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 ω -2 θ . 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 $\sin\theta/\lambda < 0.6 \text{ Å}^{-1}$; $-8 \le h \le 8$; $-12 \le k \le 12$; $0 \le l \le 13$. Réflexions standards mesurées toutes les deux heures sans variation d'intensité: $1,2,10, 6\overline{26}$ et $\overline{1},\overline{2},10$. 2324 réflexions mesurées dans l'intervalle $2 < \theta < 25^{\circ}$. 2186 réflexions indépendantes. Les réflexions équivalentes F(hk0) et F(hk0) ont été moyennées, $R_{int} = 0,01$. 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 0.880×10^{-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).

0108-2701/84/101652-04\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography

Tableau 1. Coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. B_{eq} est le facteur de température isotrope équivalent: $B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$.

	x	У	Z	B ou $B_{\acute{eq}}(\dot{A}^2)$
Tl(1)	0,0986 (2)	0,8151 (1)	0,4752 (1)	2,02 (5)
Tl(2)	0,1653 (1)	0,4281 (1)	0,9163 (1)	2,24 (5)
Tl(3)	0,3549 (2)	0,7320 (1)	0,7801(1)	2,32 (5)
Tl(4)	0,2896 (2)	0,9071 (1)	0,1832 (1)	2,73 (5)
Mo(1)	-0,2237 (3)	-0,0651(2)	0,1731 (2)	1,57 (9)
Mo(2)	0,1064 (3)	0,2390 (2)	0,1793 (2)	1,21 (8)
Mo(3)	0,2380 (3)	0,4773 (2)	0,4244 (2)	1,04 (8)
Mo(4)	0,4802 (3)	0,5753 (2)	0,2750 (2)	1,12 (8)
Mo(5)	0,6521 (3)	0,8184 (2)	0,5259 (2)	1,23 (8)
O(1)	-0,099 (3)	-0,187 (2)	0,221 (2)	2,3 (4)
O(2)	-0,455 (3)	-0,135 (2)	0,027 (2)	2,9 (4)
O(3)	-0,299 (3)	-0,002 (2)	0,279 (2)	2,6 (4)
O(4)	-0,058 (3)	0,070(1)	0,150 (2)	2,2 (4)
O(5)	-0,095 (3)	0,307 (2)	0,103 (2)	2,3 (4)
O(6)	0,185 (3)	0,213 (2)	0,072 (2)	2,7 (4)
O(7)	0,357 (3)	0,177 (1)	0,327 (2)	1,8 (3)
O(8)	0,119 (2)	0,297 (1)	0,367 (2)	1,2 (3)
O(9)	0,305 (2)	0,416 (1)	0,276 (2)	1,5 (3)
O(10)	0,046 (3)	0,543 (2)	0,330 (2)	2,7 (4)
O(11)	0,273 (2)	0,516 (1)	0,577 (2)	1,6 (3)
O(12)	0,484 (2)	0,609 (1)	0,459 (2)	1,3 (3)
O(13)	0,284 (3)	0,631 (2)	0,183 (2)	2,9 (4)
O(14)	0,549 (3)	0,506 (1)	0,167 (2)	1,9 (3)
O(15)	0,680 (2)	0,728 (1)	0,375 (2)	1,6 (3)
O(16)	0,434 (3)	0,863 (2)	0,427 (2)	2,4 (4)
O(17)	0,862 (2)	0,952 (1)	0,578 (2)	1,6 (3)

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées atomiques avec leurs écarts types ainsi que les facteurs de température isotrope pour les oxygènes et isotrope équivalent $B_{éq}$ pour les autres atomes. Les principales distances interatomiques calculées avec le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) sont reportées Tableau 2.*

La structure comporte un ion isolé $MO_{10}O_{34}^{8-}$ bâti à partir d'un ensemble de huit octaèdres liés par leurs arêtes; de part et d'autre de cet ensemble sont situés deux tétraèdres MoO_4 ayant trois sommets libres (Fig. 1); cet ion volumineux occupe pratiquement toute la maille. Les cations Tl⁺ assurent la liaison entre ces anions. Les oxygènes (1), (2), (3), (5), (6), (10), (13), (14), (16) et (17) ne sont liés qu'à un atome de molybdène; les oxygènes (4), (7), (11) et (15) sont liés à deux atomes de molybdène; les oxygènes (8) et (9) sont communs à trois octaèdres MoO_6 et l'oxygène (12) à quatre octaèdres MoO_6 .

Un ion tout à fait identique a été décrit par Fuchs, Hartl, Hunnius & Mahjour (1975) dans $(NH_4)_8Mo_{10}O_{34}$ qui est synthétisé par voie aqueuse. Il est tout à fait remarquable de trouver un même anion à

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

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 appliquée et le second la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique. Code des opérations de symétrie (O) x,y,z; (I) \bar{x},\bar{y},\bar{z} . Code des translations: (O) position initiale; (I) 100; (2) 010; (3) 001; (4) 110; (5) 011; (6) 111; (7) 121. Le nombre (0,0) correspondant à l'atome en position initiale est omis.

Distances Tl $-O < 3,5$ Å		Distances $Tl-Tl < 4$	Distances Tl–Tl < 4,2 Å	
TI(1) - O(17)(I,7)	2,66 (2)	TI(1) - TI(3)	3,602 (2)	
-O(1)(0,2)	2,72 (2)	TI(2) - TI(4)(1,5)	4,132 (2)	
-O(15)(0,1)	2,76 (2)	-TI(3)	4,201 (2)	
-O(3)(1,5)	2,88 (2)	TI(3) - TI(4)(1,7)	4,168 (2)	
-O(16)	2,89 (3)		, - (-,	
-O(10)	3,06 (2)	Distances Mo–O		
-O(17)(0.1)	3,11 (2)	$M_{O}(1) - O(2)$	1.74 (2)	
-O(8)(1,5)	3,32 (2)	-O(1)	1.75 (2)	
	, , , ,	-O(3)	1.76 (3)	
TI(2) - O(1)(I,3)	2.70 (2)	-O(4)	1.90 (2)	
-O(10)(1.5)	2.74 (2)	0(1)	.,, 0 (2)	
-O(14)(1.6)	2.86 (2)	$M_{0}(2) - O(6)$	1.70 (3)	
-O(14)(0.3)	2.93 (1)	-0(5)	173(2)	
-O(13)(15)	2,97(2)	$-\Omega(4)$	1,73(2)	
-O(5)(1.5)	2,99(2)		2 00 (1)	
$-\Omega(6)(0,3)$	$\frac{2}{3}$ 16 (2)	-O(7)	2,00(1)	
$-\Omega(13)(03)$	3,10(2)	-0(8)	2,20(2)	
-0(15)(0,5)	5,20 (2)	-0(8)	2,24 (2)	
Tl(3)-O(2)(0,6)	2,68 (2)	Mo(3)-O(10)	1,71 (2)	
-O(14)(I,6)	2,85 (2)	-O(11)	1,73 (2)	
-O(11)	2,90 (2)	-O(8)	1,87 (1)	
-O(5)(1,5)	2,98 (3)	-O(12)	1,98 (2)	
-O(6)(1,6)	3,00 (2)	-O(9)	2,16 (2)	
-O(3)(1,5)	3,12 (2)	-O(12)(I,6)	2,36 (2)	
-O(8)(1,5)	3,13 (2)			
-O(7)(1,6)	3,16 (2)	Mo(4)-O(13)	1,66 (2)	
-O(10)(1,5)	3,44 (2)	-O(14)	1,76 (2)	
		-O(15)	1,82 (1)	
Tl(4)-O(3)(0,4)	2,73 (2)	-O(9)	1,99 (2)	
-O(16)	2,77 (2)	-O(12)	2,21 (2)	
-O(13)	2,94 (2)	-O(11)(I,6)	2.37 (2)	
-O(7)(0,2)	2,99 (2)		/- (-/	
-O(1)(0,2)	3,26 (2)	Mo(5)-O(16)	1.73 (2)	
-O(6)(I,2)	3,33 (2)	-O(17)	1,74 (2)	
-O(4)(0,2)	3,33 (2)	-O(7)(1.6)	1.83 (2)	
-O(5)(1,2)	3,37 (2)	-O(15)	2.09 (2)	
-O(2)(0,4)	3,37 (3)	-O(12)	2,21(1)	
		-O(8)(I,6)	2,30 (2)	

Distances Mo-Mo; (S): polyèdres joints par un sommet; (A): octaèdres joints par une arête

Mo(1)-Mo(2)(S) 3,741 (3) $Mo(3)-Mo(4)(I,6)(A)$	3,437 (3)
Mo(2)-Mo(3)(A) 3,264 (3) $Mo(3)-Mo(3)(I,6)(A)$	3,444 (5)
Mo(2)-Mo(5)(1,6)(A) = 3,367 (4) = Mo(3)-Mo(5)(1,6)(A)	3,468 (3)
Mo(2)-Mo(4)(S) 3,836 (3) $Mo(3)-Mo(5)(S)$	4,007 (3)
Mo(3)-Mo(4)(A) 3,323 (4) $Mo(4)-Mo(5)(A)$	3,272 (3)

partir de préparations aussi différentes. Les liaisons Mo-O dans les octaèdres MoO_6 et les tétraèdres MoO_4 , les liaisons Mo-Mo dans le groupement des huit octaèdres MoO_6 et entre octaèdres et tétraèdres liés par un sommet (Tableau 2), les angles O-Mo-O sont très voisins dans les deux composés $(NH_4)_8Mo_{10}O_{34}$ et $Tl_8Mo_{10}O_{34}$. Il y a une déformation des tétraèdres terminaux MoO_4 [Mo(1)] où la liaison Mo(1)-O(4) de 1,90 Å est nettement plus longue que les autres liaisons Mo(1)-O; cette liaison est identique à celle, Mo(2)-O(4), qui existe dans l'octaèdre voisin. Un molybdate de lithium Li $_4Mo_5O_{17}$ a été signalé dans les

^{*} Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, le diagramme de poudre indexé à partir des paramètres trouvés par examen des monocristaux et les angles O-Mo-O ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39421: 20 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.

équilibres liquide-solide du système binaire Li₂MoO₄-MoO₃ (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 Mo₁₀O⁸⁻₃₄. La valeur du volume de maille augmente considérablement du polymolybdate de lithium (623 Å³) aux polymolybdates de thallium(I) (842 Å³) et d'ammonium (872 Å³). Comme l'anion $MO_{10}O_{34}^{8-}$ 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 Å pour Li⁺ et 1,73 Å 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 $Mo_{10}O_{34}^{8-}$ qui impose cette analogie.

Il faut noter qu'une espèce anionique $Mo_5O_{17}H^{3-}$ a été identifiée par *voie spectroscopique* dans le composé $[(n-C_4H_9)_4N]_3Mo_5O_{17}H$ préparé dans des solutions mixtes de H₂O, $(C_2H_5)_2O$ et CH₃CN à partir du composé $[(n-C_4H_9)_4N]_2Mo_2O_7$ (Filowitz, Klemperer & Schum, 1978); cet ion comporterait quatre octaèdres MoO₆ et un tétraèdre MoO₄ et représenterait donc le monomère de l'ion Mo₁₀O⁸⁺₃₄.

Récemment Gatehouse, Jenkins & Miskin (1983) ont publié la structure d'un autre décamolybdate, Na₆Mo₁₀O₃₃; cependant ce composé est différent de $Tl_8Mo_{10}O_{34}$ puisqu'il est formé d'un réseau tridimensionnel construit à partir de deux chaînes différentes, l'une d'octaèdres MoO₆, l'autre d'octaèdres MoO₆ et de pyramides à base carrée MoO₅. A notre connaissance, tous les *polymolybdates* préparés *par voie sèche* présentent des structures en chaînes ou en feuillets



Fig. 1. Polyanion $Mo_{10}O_{34}^{8-}$ dans la maille.

d'octaèdres MoO_6 assez rarement accompagnés d'édifices MoO_5 ; il semble bien que $Tl_8Mo_{10}O_{34}$ 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-Böschen, 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 Tl-O de l'ordre de 2,50 Å (bien inférieures à la somme des rayons ioniques moyens de Tl⁺ et O²⁻). Dans Tl₈Mo₁₀O₃₄, 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 Tl–O au delà de 2,89 Å pour Tl(1), 2,99 Å pour Tl(2) et Tl(4) et 3,00 Å pour Tl(3) (Tableau 2). Comme le montre la Fig. 2, les oxygènes les plus proches (distances $TI-O \le 3,00$ Å) sont places d'un même côté de l'ion Tl⁺ considéré; cependant les distances Tl-O les plus courtes (2,66 à 2,73 Å) sont assez éloignées de 2,50 Å 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 influer sur la formation du polyanion $Mo_{10}O_{34}^{8-}$ puisque cet ion existe également dans le décamolybdate d'ammonium et vraisemblablement dans le polymolybdate de lithium $Li_4Mo_5O_{17}$.

En conclusion on peut noter que, comme pour d'autres polymolybdates de thallium(I) $Tl_2Mo_7O_{22}$ (Tolédano *et al.*, 1976) et $Tl_2Mo_4O_{13}$ (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 $Tl_8Mo_{10}O_{34}$ 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. 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., WOOLFSON, 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 deTrithallium, Tl₃SbS₃

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, $D_m = 7.16$, $D_x = 7.10 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo $K\bar{a}$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 67.01 \text{ mm}^{-1}$, F(000) = 1000, room temperature, R = 0.041 for 185 observed reflections. The structure of Tl₃SbS₃ 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 SbS₃ groups are strongly bound to three Tl atoms, through Sb-S-Tl bridges, to give Tl₃SbS₁₂ 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 & Gaümann, 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 $TISbS_2$, 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 Tl₃SbS₃, 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

0108-2701/84/101655-04\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography