

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5486.  
 DICKINSON, C., STEWART, J. M. & HOLDEN, J. R. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 663.  
 DONOHUE, J. (1952). *J. Phys. Chem.* **56**, 502.  
 EGGELTON, P. & EGGELTON, G. P. (1927). *Biochem. J.* **21**, 190.  
 ENNOR, A. H. (1957). In *Methods in Enzymology*. Edited by S. P. COLOWICK & N. O. KAPLAN. Vol. III, p. 855. New York: Academic Press.  
 ENNOR, A. H. & STOCKEN, L. A. (1957). *Biochemical Preparations*. Edited by D. SHEMIN. Vol. 5, p. 9. New York: John Wiley.  
 FISKE, C. H. & SUBBAROW, Y. (1927). *J. Biol. Chem.* **74**, p. xxii.  
 FISKE, C. H. & SUBBAROW, Y. (1929). *J. Biol. Chem.* **81**, 629.  
 GUILHEM, J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 330.  
 HAAS, D. J., HARRIS, D. R. & MILLS, H. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 676.  
 HAMILTON, W. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.  
 HAMILTON, W. (1965). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **1**, 17.  
 HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). *Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal*. A.C.A. Monograph No. 3. Pittsburgh: Polycrystal Book Service.  
 HILL, T. & MORALES, M. F. (1951). *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1656.  
 HOBBS, E., CORBRIDGE, D. E. C. & RAISTRICK, B. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 621.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JENSEN, L. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 237.  
 KALCKAR, H. M. (1941). *Chem. Rev.* **28**, 71.  
 KARLE, I. L. & BRITTS, K. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 118.  
 KIRKPATRICK, P. (1944). *Rev. Sci. Instrum.* **15**, 223.  
 LINGAFELTER, E. C. & DONOHUE, J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 321.  
 MENDEL, H. & HODGKIN, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 443.  
 PATTERSON, A. L. & LOVE, W. E. (1960). *Amer. Min.* **45**, 325.  
 PAULING, L. (1950). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.  
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.  
 STEWART, J. M. (1964). Technical Report Tr 64-6, NsG-398. Computer Science Center of the University of Maryland, College Park.

*Acta Cryst.* (1968). **B24**, 1027

## Structure Cristalline de $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$

PAR J. GALY\*

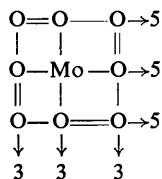
*Institute of Inorganic Chemistry, Stockholm, Suède*

ET STEN ANDERSSON

*Research Institute of National Defence, Department 4, Stockholm, Suède*

(Reçu le 4 novembre 1967)

$\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  cristallizes in the monoclinic system with lattice parameters  $a=22.29$ ,  $b=3.831$ ,  $c=20.27$  Å,  $\beta=114^\circ$ . The space group is  $C2$ . The original structure, refined by least-squares methods, contains  $\text{ReO}_3$ -type blocks of Nb-O octahedra,  $3 \times 5$  and infinite along  $b$ . The blocks are joined by sharing edges and with tetrahedrally coordinated Mo atoms at the junctions of every four blocks.  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  can be represented by the structural formula:



Les systèmes binaires  $\text{MoO}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont fait l'objet d'études approfondies. Si le système  $\text{MoO}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ne révèle la présence d'aucune phase nouvelle, les deux autres systèmes sont par contre beaucoup plus riches.

Le système  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comporte quatre composés originaux  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ ,  $\text{Nb}_5\text{O}_{12}\text{F}$ ,  $\text{Nb}_{17}\text{O}_{42}\text{F}$  et

$\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ , dont la préparation et l'étude structurale sont dues à Andersson et Åström (Andersson, 1964, 1965a; Andersson & Åström, 1964; Åström, 1966).

Dans le système  $\text{MoO}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deux phases ont été mises en évidence et leurs caractères cristallographiques précisés: l'une  $\text{Mo}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ , de symétrie quadratique, est isotype de  $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ , l'autre  $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ , monoclinique, est isotype de  $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ ; ces composés du tungstène ont été préparés et étudiés par Roth & Wadsley (1965).

\* Adresse permanente: Service de Chimie Minérale Structurale, Faculté des Sciences, 33-Talence, France.

Dans le diagramme de phase illustré par la Fig. 1, seules les phases précisées sur le plan structural ont été représentées. Les systèmes  $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-NbO}_2\text{F}$  contiennent d'autres phases originales qui toutefois ne sont pas reportées ici.

L'étude du système ternaire  $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-NbO}_2\text{F}$  s'avérait extrêmement prometteuse du fait du grand nombre de combinaisons susceptibles d'être envisagées. Nous avons alors tenté de préparer le composé  $\text{MoNb}_{16}\text{O}_{42}\text{F}_2$  pensant obtenir la structure quadratique de  $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ ;  $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$  appartient à la série  $B_{nm+1}\text{O}_{3nm-(n+m)+4}$  (avec  $m=n=4$ ) de Roth & Wadsley (les deux variables  $m$  et  $n$  représentent le nombre d'octaédres respectivement sur la largeur et la longueur des blocks de type  $\text{ReO}_3$  constituant ces structures). L'étude radiocristallographique des cristaux isolés après fusion du mélange de composition  $\text{MoNb}_{16}\text{O}_{42}\text{F}_2$  révélait en fait une symétrie monoclinique; la détermination de la structure a permis de préciser la formule de ces cristaux,  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$ , qui correspond à un oxyfluorure double entièrement nouveau. Cet oxyfluorure  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  se replace dans la série  $B_{nm+1}\text{O}_{3nm-(n+m)+4}$  pour les valeurs:  $m=3$  et  $n=5$ .

### Préparation et caractérisation

L'oxyfluorure double  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  a été obtenu pur par synthèse directe à  $1000^\circ\text{C}$  en tube scellé de platine de quantités stoechiométriques d'oxydes de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , de molybdène  $\text{MoO}_3$  et d'oxyfluorure de niobium  $\text{NbO}_2\text{F}$  suivant l'équation de réaction:



La réaction complète au bout de 12 heures de chauffe, donne un matériau homogène, blanc, bien cristallisé. Le spectre de poudre réalisé à l'aide d'une chambre Guinier-Hägg pour la radiation  $\text{Cu K}\alpha$  et calibré intérieurement avec du chlorure de potassium est donné au Tableau 1.

Tableau 1. Spectre de poudre de  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  ( $\text{Cu K}\alpha$ )

$I_{\text{obs}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$h$	$k$	$l$
$vw$	0,00176	0,00173	0	0	1
$w$	0,00484	0,00489	2	0	$\bar{1}$
$vw$	0,00683	0,00692	0	0	2
$vw$	0,00740	0,00752	2	0	$\bar{2}$
$vw$	0,01782	0,01776	2	0	2
$vw$	0,01948	0,01957	4	0	$\bar{2}$
$m$	0,02301	0,02311	4	0	$\bar{3}$
$w$	0,02898	0,02897	2	0	3
$st$	0,04184	0,04186	1	1	0
$st$	0,04221	0,04231	1	1	$\bar{1}$
$vst$	0,04389	{ 0,04364	2	0	4
		{ 0,04405	6	0	$\bar{3}$
$w$	0,04464	0,04487	1	1	1
$vst$	0,04846	0,04847	6	0	$\bar{4}$
$vw$	0,05119	0,05134	1	1	2
$m$	0,05246	{ 0,05254	3	1	$\bar{2}$
		{ 0,05264	2	0	$\bar{6}$

Tous les cristaux étudiés sont invariablement maclés comme le révèlent les clichés de Weissenberg. Cependant après avoir séparé les réseaux réciproques, qui s'interpénétraient, il a été possible de déterminer une maille monoclinique.

Les paramètres donnés au Tableau 2 avec les autres constantes cristallographiques permettent d'indexer parfaitement le spectre de poudre.

Tableau 2. Données cristallographiques de  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$

Symétrie:	monoclinique
Paramètres:	$a = 22,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$
	$b = 3,831 \pm 0,002$
	$c = 20,27 \pm 0,01$
	$\beta = 114,00 \pm 0,05^\circ$
Groupe spatial	$C2, Cm$ ou $C2/m$
$D_m$	4,48
$D_x$	4,51
$Z$	2

Une seule règle d'extinctions systématiques a été relevée:  $h+k=2n+1$  pour  $hkl$ , correspondant aux groupes spatiaux  $C2, Cm$  ou  $C2/m$ .

### Détermination de la structure

Les données cristallographiques pour la détermination de la structure ont été collectées à partir d'un cristal de dimensions  $0,03 \text{ mm} \times 0,02 \text{ mm}$  à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement utilisé:  $K\alpha$  du cuivre).

La mesure des intensités a été faite visuellement par comparaison des taches de diffraction avec celles d'une échelle photographique préalablement étalonnée. Seule la correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée.

Les facteurs de diffusion atomique pour  $\text{Nb}^{5+}$  sont ceux déterminés par Thomas & Umeda (1957) et pour

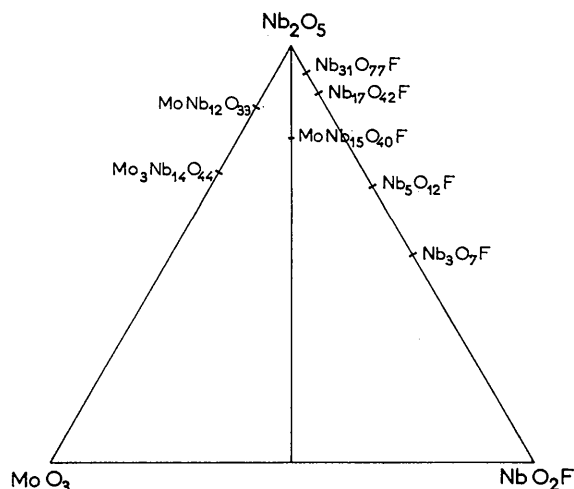


Fig. 1. Représentation géométrique du système  $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-NbO}_2\text{F}$ .

O<sup>2-</sup> ceux déterminés par Suzuki (1960); en raison des faibles différences existant entre leurs facteurs de diffusion, l'atome de molybdène a été traité comme un atome de niobium et l'atome de fluor comme un atome d'oxygène.

Les calculs ont été réalisés sur IBM 7090.

Une sous-maille simple orthorhombique présentant de grandes analogies avec la structure de type ReO<sub>3</sub> a été reconnue dans le réseau réciproque; les relations vectorielles entre la vraie maille et la sous-maille ont été établies:

$$\begin{aligned}
 a &= 5a_{\text{ReO}_3} + 2c_{\text{ReO}_3} \\
 b &= b_{\text{ReO}_3} \\
 c &= -3,5a_{\text{ReO}_3} + 3,5c_{\text{ReO}_3} .
 \end{aligned}$$

A partir de ces relations une structure idéalisée a été obtenue à l'aide de méthodes précédemment développées par Andersson & Wadsley (1962). Cette structure idéalisée présente quelques similitudes avec celle de WNb<sub>12</sub>O<sub>33</sub>; cette dernière est en effet constituée de blocs de type ReO<sub>3</sub> de 3 × 4 octaèdres de côtés, et la structure qui en dérive en prenant des blocs de 3 × 5 octaèdres de côtés correspond à la composition MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F. Des distorsions calculées à partir de WNb<sub>12</sub>O<sub>33</sub> ont été introduites dans la structure idéalisée de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F. Le groupe spatial C2 a été choisi.

Un premier calcul révèle un bon accord entre les 215 facteurs de structure observés et calculés dans les plans *h0l* et *h1l*. Ceci confirme le choix du groupe spatial C2. Une série de cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés a permis d'abaisser le facteur de reliabilité jusqu'à la valeur R=0,13.

Les coordonnées réduites des divers atomes sont rassemblées au Tableau 3, les distances interatomiques métal-oxygène au Tableau 4 et la comparaison entre facteurs de structure observés et calculés au Tableau 5.

La projection de la structure suivant l'axe *Oy* est représentée à la Fig. 2.

Tableau 3. *Coordonnées réduites des atomes*

Groupe spatial C2				
	Position	x	y	z
Mo	2(a)	0	0,250	0
Nb(1)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,000	$\frac{1}{2}$
Nb(2)	4(c)	0,3696	0,000	0,5749
Nb(3)	4(c)	0,2371	0,000	0,3880
Nb(4)	4(c)	0,3566	0,000	0,2940
Nb(5)	4(c)	0,5023	0,000	0,2376
Nb(6)	4(c)	0,0943	0,000	0,1804
Nb(7)	4(c)	0,2326	0,000	0,1169
Nb(8)	4(c)	0,3574	0,000	0,0286
F	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,500	$\frac{1}{2}$
O(1)	4(c)	0,292	0,000	0,603
O(2)	4(c)	0,442	0,000	0,552
O(3)	4(c)	0,293	0,000	0,469
O(4)	4(c)	0,441	0,000	0,397
O(5)	4(c)	0,563	0,000	0,330
O(6)	4(c)	0,149	0,000	0,422
O(7)	4(c)	0,292	0,000	0,335
O(8)	4(c)	0,361	0,500	0,305
O(9)	4(c)	0,434	0,000	0,273

Table 3 (*suite*)

Position	x	y	z	
O(10)	4(c)	0,571	0,000	0,196
O(11)	4(c)	0,165	0,000	0,289
O(12)	4(c)	0,295	0,000	0,206
O(13)	4(c)	0,438	0,000	0,139
O(14)	4(c)	0,035	0,000	0,209
O(15)	4(c)	0,165	0,000	0,145
O(16)	4(c)	0,299	0,000	0,071
O(17)	4(c)	0,065	0,500	0,011
O(18)	4(c)	0,035	0,000	0,073
O(19)	4(c)	0,156	0,000	0,011
O(20)	4(c)	0,199	0,500	0,067

Tableau 4. *Distances interatomiques (erreur ± 0,15 Å) en Å*

		Moyenne
2 Nb(1)-O(2)	1,97	1,95
2 Nb(1)-O(4)	1,96	
2 Nb(1)-F	1,92	
Nb(2)-O(1)	2,03	2,00
Nb(2)-O(2)	1,85	
Nb(2)-O(3)	2,13	
Nb(2)-O(5)	1,90	
2 Nb(2)-O(6)	2,04	2,00
Nb(3)-O(3)	1,61	
Nb(3)-O(6)	2,33	
Nb(3)-O(7)	1,93	
Nb(3)-O(11)	2,00	2,08
2 Nb(3)-O(1)	2,08	
Nb(4)-O(4)	2,17	1,94
Nb(4)-O(7)	1,93	
Nb(4)-O(9)	1,94	
Nb(4)-O(12)	1,75	
2 Nb(4)-O(8)	1,93	2,00
Nb(5)-O(5)	1,81	
Nb(5)-O(9)	1,93	
Nb(5)-O(10)	2,03	
Nb(5)-O(13)	1,93	2,16
2 Nb(5)-O(14)	2,16	
Nb(6)-O(11)	2,12	1,96
Nb(6)-O(14)	1,65	
Nb(6)-O(15)	1,98	
Nb(6)-O(18)	2,04	
2 Nb(6)-O(10)	1,99	2,01
Nb(7)-O(12)	1,78	
Nb(7)-O(15)	1,82	
Nb(7)-O(16)	2,04	
Nb(7)-O(19)	2,13	2,15
2 Nb(7)-O(20)	2,15	
Nb(8)-O(13)	2,23	2,05
Nb(8)-O(16)	1,83	
Nb(8)-O(17)	2,03	
Nb(8)-O(20)	1,93	
2 Nb(8)-O(19)	2,15	1,67
2 Mo-O(17)	1,67	
2 Mo-O(18)	1,67	

**Description**

La structure de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F schématisée par la Fig. 2 est constituée de blocs de type ReO<sub>3</sub> de 3 × 5 × ∞ octaèdres de côtés. Ces blocs sont reliés aux blocs similaires

des différents niveaux par l'intermédiaire d'arêtes communes le long de l'axe  $Oy$ ; à la jonction de chaque groupe de quatre blocs se trouve un site tétraédrique. Ces blocs possèdent un centre de symétrie; l'octaèdre central est constitué par quatre atomes d'oxygène et deux atomes de fluor entourant un atome de niobium.

L'atome de molybdène Mo a été placé dans le site tétraédrique.

### Discussion

La valeur moyenne des distances interatomiques Nb-O dans  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$ , soit 1,99 Å, est comparable aux

Tableau 5. Comparaison des facteurs de structures observés et calculées

0,0,L	8,0,L	-1 2169 2229	9 1499 1965	1 1092 1130	0 6670 6900
		0 5429 4504	15 3403 2559	5 2144 1977	1 876 883
3 558 683	-13 2713 1444			10 1505 1648	12 1840 1398
4 375 1286	-12 714 367	16,0,L	3,1,L	11 2196 2421	
5 2289 2381	-11 6356 5220			12 914 451	17,1,L
10 3888 3243	-10 2488 2591	-25 944 1217	-23 1565 1590		
11 1574 1087	-9 1219 618	-22 1292 1415	-22 2523 2126	9,1,L	-22 2677 3437
13 1124 397	-7 783 893	-12 1486 1672	-21 1108 1584		-17 1802 1910
15 1740 1534	-5 2190 2383	-11 4812 5367	-20 1199 1516	-12 3072 2901	-12 4348 3775
16 1264 1504	-1 2185 3066	-7 1145 392	-18 1292 680	-11 5913 5619	-11 2202 1303
20 808 607	0 5038 4585	-1 3769 3325	-9 1066 1027	-10 1715 1961	4 1814 2641
	1 1562 1227	4 3248 2722	-8 1890 1874	-9 1497 843	
2,0,L	3 1214 1102		-7 3400 3922	-7 874 859	19,1,L
	4 2788 2008	18,0,L	-6 678 880	-6 1038 1894	
-12 4271 4383	10 1211 749		-2 3990 3817	-1 2059 1984	-19 1601 1730
-10 890 941	11 1248 810	-23 2249 2594	3 5487 5128	2 933 559	-18 2371 2648
-7 2265 1983	15 3417 3710	-21 1311 1607	7 885 1342	4 4678 5255	-13 1832 2350
-6 1621 2322		-18 1506 1509	8 4410 4538	14 1484 2313	-8 3170 3470
-2 655 627	10,0,L	-12 1261 1333	9 1017 508	16 1457 1001	
2 1002 1373		-9 1514 1721	17 883 842		21,1,L
3 3529 3836	-23 1037 1149	-8 2753 3292	18 2210 2189		
4 7383 9950	-17 1255 1816	-7 2299 2241	20 959 670	11,1,L	-20 952 683
5 1998 1909	-12 3694 3381			-23 1718 1333	-15 3426 3437
9 2765 2804	-7 7543 7973	20,0,L	5,1,L	-18 1835 2250	-14 1747 1705
14 2997 2544	3 6044 5399	-19 3536 3608	-24 1563 1169	-13 1170 1717	-10 1279 1205
	4 3297 3304		-19 3613 3065	-9 1015 1590	-4 2694 3357
4,0,L	5 1503 510	22,0,L	-8 812 1151	-8 7375 6997	
-13 3270 3090	6 1110 1217		-7 1070 890	-7 5927 5061	23,1,L
-8 6171 5129	14 1180 718	-16 2155 1750	-6 1115 1147	-6 1766 2414	
-3 3508 3765		-15 4059 4482	-5 1613 2150	-2 946 1562	-16 1491 1491
2 1100 389	12,0,L	0 3231 2607	-4 4979 5121	3 2319 2201	-11 3236 3169
7 7387 7319	-19 3478 3210		-3 4760 4922	8 2216 1426	-1 2472 2052
8 5397 6350	-17 1265 1230	24,0,L	-2 1232 1631		0 1742 1213
9 1862 1767	-13 1003 1396		1 646 1067	13,1,L	
13 1500 1632	-9 1970 711	-17 972 1137	2 1692 2030		25,1,L
	-8 4644 5486	-16 720 153	6 1117 1072	-24 838 1052	
6,0,L	-7 1898 2280	-12 3378 3091	7 5078 5995	-19 3239 2896	-12 1873 1812
-25 651 229	-5 1737 1674	-11 3415 2438	8 1035 1270	-18 1293 986	-7 2472 2762
-14 4973 4646	-4 2860 3144		9 1551 1745	-9 1897 1943	
-9 2334 2250	-3 3678 3721	1,1,L	12 1255 1070	-4 6527 6716	27,1,L
-5 1123 1174	7 3714 3055	-11 5663 6120	21 748 308	7 1833 1093	
-4 7606 9741		-6 1624 1759		10 1246 1127	-9 925 748
-3 1911 1985	14,0,L	-5 879 1029	7,1,L		-8 1047 1586
-2 1040 1862		-2 464 1060		15,1,L	
-1 747 1402	-15 4802 3997	2 1941 2176	-15 6462 6681	-16 2429 1930	
0 893 1469	-5 1941 1925	3 2142 2422	-11 1004 506	-15 1826 1911	
1 469 862	3 1965 1792	4 3717 4084	-5 1470 1409	-14 903 973	
11 4205 4520	-2 1845 2297	5 1262 1427	-1 1013 1305	-11 1215 1742	
			0 4282 3782	-1 1467 1036	

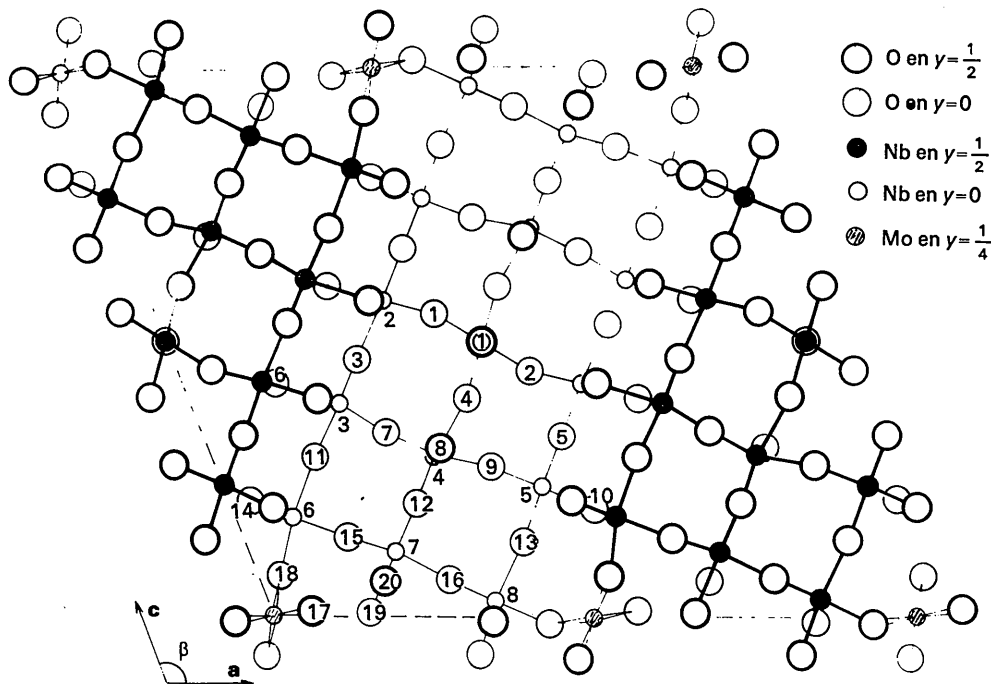


Fig. 2. Projection de la structure de  $\text{MoNb}_{15}\text{O}_{40}\text{F}$  sur le plan (010).

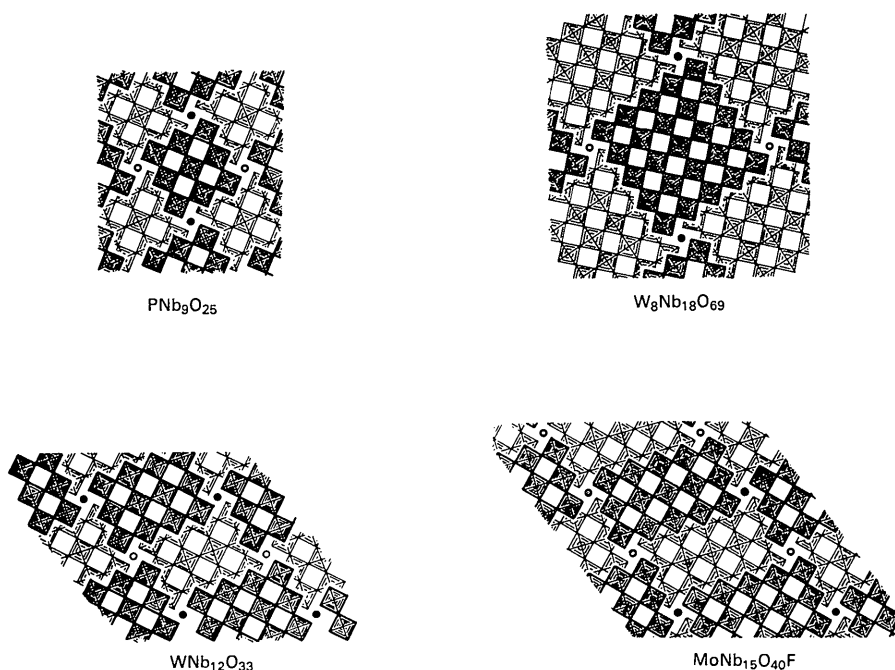
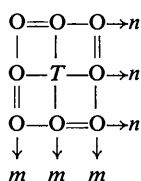


Fig. 3. Structures idéalisées de PNB<sub>9</sub>O<sub>25</sub> (blocs 3 × 3 × ∞), WNB<sub>12</sub>O<sub>33</sub> (blocs 3 × 4 × ∞), MoNB<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F (blocs 3 × 5 × ∞) et W<sub>8</sub>Nb<sub>18</sub>O<sub>69</sub> (blocs 5 × 5 × ∞). Les cercles représentent les atomes en site tétraédrique.

distances Nb–O observées dans H–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,99 Å) par Gatehouse & Wadsley (1964) ou dans N–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2,01 Å) par Andersson (1967).

La moyenne des distances interatomiques Mo–O (1,67 Å) correspondant à l’environnement tétraédrique est en bon accord avec les résultats précédemment obtenus pour ce type de sites dans H–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nb–O = 1,67 Å).

Reprenant la formulation structurale d’Andersson (1965*b*), MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F peut être représenté par le symbole structural :



avec le molybdène dans le site tétraédrique *T*, la dimension des blocs de type ReO<sub>3</sub> étant indiquée par *m* et *n* (*m* = 3 et *n* = 5 dans MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F). La structure de MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F apparaît extrêmement originale parmi les composés appartenant à ce type structural ; en effet on connaissait :

	<i>m</i> × <i>n</i>	Symétrie
PNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub> (Fig. 3)	3 × 3	Quadratique
WNb <sub>12</sub> O <sub>33</sub> (Fig. 3)	3 × 4	Monoclinique
W <sub>3</sub> Nb <sub>14</sub> O <sub>44</sub>	4 × 4	Quadratique
W <sub>5</sub> Nb <sub>16</sub> O <sub>55</sub>	4 × 5	Monoclinique
W <sub>8</sub> Nb <sub>18</sub> O <sub>69</sub> (Fig. 3)	5 × 5	Quadratique

mais dans ces structures la différence maximum entre longueur et largeur des blocs de type ReO<sub>3</sub> était tout au plus d’une unité. MoNb<sub>15</sub>O<sub>40</sub>F est le premier exemple où *n* – *m* > 1 (*n* – *m* = 2).

L’impossibilité d’obtenir un composé isostructural en remplaçant NbO<sub>2</sub>F par MoO<sub>3</sub> ou WO<sub>3</sub> nous incite à accorder au fluor un rôle non négligeable dans la stabilisation de cette structure.

J. Galy voudrait remercier le Professeur Arne Magnéli, Institut de Chimie Minérale, Université de Stockholm, Suède, pour son hospitalité durant le stage qu’il a effectué à Stockholm, stage au cours duquel ce travail a été réalisé.

Références

ANDERSSON, S. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 2339.  
 ANDERSSON, S. (1965*a*). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1401.  
 ANDERSSON, S. (1965*b*). *Bull. Soc. chim. France*, 1088.  
 ANDERSSON, S. (1967). *Z. anorg. allg. Chem.* **351**, 106.  
 ANDERSSON, S. & WADSLY, A. D. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 194.  
 ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 2233.  
 GATEHOUSE, B. M. & WADSLY, A. D. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1545.  
 ROTH, R. S. & WADSLY, A. D. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 26, 32, 38, 42.  
 SUZUKI, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 279.  
 THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.  
 ÅSTRÖM, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 969.