

## Structure Cristalline de l'Heptamolybdate de Thallium(I), $Tl_2Mo_7O_{22}$

PAR PAUL TOLÉDANO, MARCEL TOUBOUL ET PAULETTE HERPIN

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux,  
Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, Bât. F, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 26 novembre 1975, accepté le 11 décembre 1975)

Thallium heptamolybdate crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  with  $a=20.512$ ,  $b=5.526$ ,  $c=19.460$  Å,  $\beta=125.20^\circ$ ,  $Z=4$ . 2304 reflexions were used in the solution and refinement of the structure to  $R=0.035$  ( $R_w=0.041$ ). The structure is composed of sheets formed by a juxtaposition of seven  $MoO_6$  octahedra forming wide bands. Tl atoms are between the sheets. Comparison is made with the  $Cs_2Mo_7O_{22}$  structure; the differences may be explained by the stereochemical activity, real but weak, of the lone pair of Tl<sup>I</sup>.

### Introduction

Les structures de plusieurs polymolybdates alcalins et d'argent ont été établies (Seleborg, 1966, 1967; Gatehouse & Leverett, 1968, 1970, 1971; Gatehouse, Lloyd & Miskin, 1972; Gatehouse & Miskin, 1974). Des différences structurales ont été soulignées par Lindquist (1950), entre ceux issus d'une solution aqueuse et ceux obtenus après fusion. D'autre part, pour les composés de formule  $M_2MoO_4$  ( $M$  = alcalins, Ag, Tl), les enchaînements sont essentiellement tétraédriques, alors que dans tous les polymolybdates décrits, c'est l'octaèdre  $MoO_6$  qui intervient essentiellement et qui est l'élément constitutif d'une chaîne infinie, ou d'un feuillet; il est parfois accompagné de groupements  $MoO_3$  (pyramide à base carrée).

En ce qui concerne les polymolybdates de thallium(I), presque ignorés jusqu'à présent, le stade de la synthèse et de l'identification des espèces n'est pas encore totalement franchi. Les renseignements tirés de la bibliographie indiquent toute une série de composés (Saxena & Mittal, 1964; Belyaev, Doroshenko & Nesterov, 1971; Raghuchandra Kini, Udupa & Aravamudan, 1973); l'existence de certains d'entre eux est cependant incertaine d'autant qu'à notre connaissance aucune identification radiocristallographique n'a été publiée. Aussi dans le cadre de l'étude générale des composés oxygénés du thallium(I), un examen des polymolybdates a-t-il été entamé par plusieurs méthodes: analyses thermique, chimique et radiocristallographique (Touboul, Tolédano & Perez, 1974; Touboul & Tolédano, 1975). Il faut signaler que dans la zone de composition explorée (de  $Tl_2MoO_4$  à  $MoO_3$ ) il n'y a aucune réaction d'oxydo-réduction entre  $Mo^{VI}$  et  $Tl^I$  et ces degrés d'oxydation sont conservés dans les composés identifiés.

On sait que les composés du thallium(I) sont souvent isotopes de ceux de potassium et de rubidium; cependant dans toutes les études souvent contradictoires publiées sur les polymolybdates alcalins, on n'avait pas noté jusqu'à la publication de Hoekstra (1973) la présence d'un heptamolybdate. Cet auteur, dans une étude sur le binaire  $Cs_2MoO_4$ - $MoO_3$ , met en évidence

$Cs_2Mo_7O_{22}$ , alors que Spitsyn & Kuleshov (1951) signalait un hexa et un octomolybdate et Salmon & Caillet (1969) un nonamolybdate. Très récemment, nous avons eu connaissance d'une publication de Gatehouse (1974) où est exposée très sommairement la structure du composé  $Cs_2Mo_7O_{22}$ ; les paramètres de la maille sont voisins de ceux de  $Tl_2Mo_7O_{22}$  et le groupe spatial est identique.

Hoekstra (1973) a publié les spectres IR et Raman de  $Cs_2Mo_7O_{22}$ ; un enregistrement IR d'une poudre obtenue à partir d'un monocristal de  $Tl_2Mo_7O_{22}$ , enrobée dans une matrice de KBr, montre une ressemblance indiscutable avec le spectre de  $Cs_2Mo_7O_{22}$ ; cependant, aucune attribution n'a été tentée vu la complexité des spectres. Gatehouse & Leverett (1971) avaient signalé les difficultés d'interprétation des spectres IR des polymolybdates cristallisés dues aux déformations dans les octaèdres  $MoO_6$  des distances Mo-O et des angles O-Mo-O.

### Partie expérimentale

#### Données cristallographiques

Les cristaux étudiés appartiennent au système monoclinique. Ils se présentent sous forme de prismes incolores bien formés. Les dimensions de la maille élémentaire et le groupe de symétrie ont été déterminés sur chambre de précession étalonnée à la longueur d'onde  $K\alpha$  du molybdène. Les valeurs des paramètres cristallins affinés sur diffractomètre quatre cercles Philips sont obtenues avec une précision de 0,2%. Une meilleure précision est atteinte en indexant et en affinant 59 raies du diagramme de poudre (Touboul & Tolédano, 1975).

La densité  $D_m$  a été mesurée par pycnométrie dans le phtalate de butyle. Les résultats sont les suivants:  $a=20,512$  (6),  $b=5,526$  (2),  $c=19,460$  (6) Å;  $\beta=125,20$  (3) $^\circ$ ;  $M=1432,31$ ;  $V=1802$  Å<sup>3</sup>;  $D_c=5,28$ ,  $D_m=5,37$  g cm<sup>-3</sup>;  $Z=4$ . Les extinctions systématiques sont compatibles avec deux groupes d'espace:  $C2/c$  et  $Cc$ . L'analyse de la fonction de Patterson montre que le groupe spatial est  $C2/c$ .

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

Les facteurs de température anisotropes sont de la forme:  $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \times 10^{-4}]$ . Les écarts types sont donnés entre parenthèses.  $B_{eq}$  est le facteur de température isotrope équivalent.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{eq}$
Tl	0,27247 (3)	0,0502 (1)	0,16798 (3)	16,4 (1)	153 (1)	25,6 (2)	2,5 (3)	15,3 (1)	5,3 (3)	1,0
Mo(1)	0,5	0,1375 (2)	0,25	6,7 (3)	41 (2)	4,6 (3)	0	4,1 (2)	0	0,3
Mo(2)	0,40811 (5)	0,0553 (1)	0,47511 (4)	5,8 (2)	44 (2)	5,4 (2)	-0,2 (4)	4,1 (2)	-2,6 (4)	0,4
Mo(3)	0,37320 (5)	0,5	0,09347 (4)	6,1 (2)	50 (2)	6,2 (2)	0,3 (4)	4,3 (2)	3,9 (5)	0,3
Mo(4)	0,05325 (5)	0,1061 (1)	0,13779 (4)	5,9 (2)	45 (2)	5,1 (2)	0,1 (4)	4,1 (2)	2,5 (4)	0,3
O(1)	0,3140 (4)	0,088 (1)	0,3882 (4)	10 (2)	114 (19)	10 (2)	1 (5)	2 (2)	0 (5)	1,3
O(2)	0,1496 (3)	0,156 (1)	0,2199 (4)	9 (2)	162 (21)	8 (2)	-3 (5)	4 (2)	-1 (5)	1,3
O(3)	0,0779 (3)	0,175 (1)	0,4549 (3)	10 (2)	65 (15)	10 (2)	0 (4)	7 (2)	-4 (4)	0,7
O(4)	0,3995 (4)	0,177 (1)	0,0266 (4)	16 (2)	96 (17)	11 (2)	6 (5)	11 (2)	-2 (5)	0,6
O(5)	0,3906 (3)	0,233 (1)	0,1641 (3)	7 (2)	70 (15)	10 (2)	-3 (4)	6 (2)	5 (4)	0,5
O(6)	0,0393 (3)	0,387 (1)	0,0677 (3)	10 (2)	57 (15)	8 (2)	-1 (4)	6 (2)	4 (4)	0,4
O(7)	0,0234 (3)	0,448 (1)	0,1977 (3)	9 (2)	57 (15)	10 (2)	4 (4)	7 (2)	-2 (4)	0,4
O(8)	0,4960 (3)	0,450 (1)	0,3196 (3)	9 (2)	58 (15)	7 (2)	5 (4)	6 (1)	-6 (4)	0,5
O(9)	0,4361 (3)	0,380 (1)	0,4157 (4)	14 (2)	74 (15)	12 (2)	2 (5)	11 (2)	5 (5)	0,4
O(10)	0,1395 (4)	0,229 (1)	0,3577 (4)	17 (2)	97 (18)	17 (2)	-4 (5)	13 (2)	3 (5)	0,8
O(11)	0,2820 (4)	0,463 (1)	0,0033 (4)	13 (2)	126 (20)	13 (2)	-3 (5)	4 (2)	1 (5)	1,5

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et angles de liaison*

Le nombre en exposant symbolise la façon dont l'atome équivalent est obtenu; le premier chiffre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second chiffre la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

Code des opérations de symétrie: (0)  $x, y, z$ ; (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (ii)  $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$ ; (iii)  $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ ; (v)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ ; (vi)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (vii)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .

Code des translations: (0) position initiale; (1) 100; (2) 010; (3) 0 $\bar{1}$ 0; (4) 001; (5) 00 $\bar{1}$ ; (6) 101.

Le nombre 0-0 correspondant à l'atome en position initiale est omis.

## (a) Mo-O

Mo(1)-O(7) (iv, 3)	}	1,713 (5)
-O(7) (vi, 3)		
-O(5)		
-O(5) (ii, 1)		
-O(8)	}	2,231 (5)
-O(8) (ii, 1)		

Mo(2)-O(1)	1,694 (6)
-O(4) (iii, 0)	1,704 (6)
-O(3) (v, 4)	1,930 (5)
-O(6) (vi, 3)	1,938 (5)
-O(6) (vii, 0)	2,241 (5)
-O(9)	2,384 (5)

Mo(3)-O(11)	1,689 (6)
-O(10) (vi, 0)	1,693 (6)
-O(5)	1,910 (5)
-O(3) (vi, 0)	1,982 (5)
-O(8) (ii, 1)	2,219 (5)
-O(4)	2,449 (6)

Mo(4)-O(2)	1,706 (5)
-O(9) (vi, 3)	1,722 (5)
-O(8) (vi, 3)	1,850 (5)
-O(6)	1,984 (5)
-O(3) (ii, 0)	2,250 (5)
-O(7)	2,481 (5)

## (b) Tl-O inférieurs à 4 Å

Tl-O(5)	2,668 (5)
-O(10) (vi, 3)	2,781 (6)
-O(11) (v, 0)	2,845 (6)
-O(2) (vi, 3)	2,846 (6)
-O(1) (vi, 3)	2,947 (6)
-O(2)	3,262 (6)
-O(1) (vi, 0)	3,319 (6)
-O(7) (vi, 3)	3,480 (5)

Tl-O(4) (v, 0)	3,708 (6)
-O(9) (vi, 3)	3,719 (6)
-O(2) (vi, 0)	3,821 (6)
-O(1)	3,871 (6)
-O(8) (iii, 5)	3,962 (5)

## (c) Mo-Mo

(A): octaèdres joints par une arête  
(S): octaèdres joints par un sommet

Mo(1)-Mo(3)	}	3,3164 (6) (A)
-Mo(3) (ii, 1)		
-Mo(4) (iv, 0)		
-Mo(4) (vi, 0)	}	3,9339 (8) (S)

Mo(2)-Mo(4) (i, 6)	3,366 (1) (A)
-Mo(4) (vii, 0)	3,4057 (9) (A)
-Mo(4) (vi, 3)	3,6986 (8) (S)
-Mo(3) (iii, 2)	3,7169 (8) (S)

Mo(3)-Mo(4) (iv, 0)	3,3269 (8) (A)
---------------------	----------------

## (d) Tl-Tl

Tl-Tl (vi, 0)	}	4,698 (5)
-Tl (vi, 3)		
-Tl (0, 3)		
-Tl (v, 0)		
-Tl (v, 3)		6,444 (6)
		6,903 (5)

## (e) O-Tl-O en degrés

O(10)-Tl-O(2)	60,69
O(5)-Tl-O(10)	62,71
O(2)-Tl-O(1)	64,52
O(10)-Tl-O(11)	68,19
O(5)-Tl-O(11)	74,09
O(11)-Tl-O(1)	78,23
O(5)-Tl-O(2)	101,25
O(11)-Tl-O(2)	123,27
O(5)-Tl-O(1)	133,08

### Enregistrement des intensités diffractées

Le cristal utilisé pour l'enregistrement a été découpé en un petit cube d'environ 0,05 mm d'arête. Les mesures ont été faites à 20°C sur diffractomètre automatique quatre cercles Philips PW 1100\* à monochromateur de graphite. Le rayonnement employé a été Mo  $K\bar{\alpha}$  ( $\lambda = 0,71069$  Å). 3500 réflexions ont été mesurées dans un intervalle de  $2^\circ < \theta < 36^\circ$  en utilisant une vitesse de balayage en  $\omega$  de  $0,03^\circ\text{s}^{-1}$  et une amplitude de balayage de  $0,70^\circ + 0,30^\circ \text{tg } \theta$ . 50 mesures de l'intensité du fond continu ont été effectuées en fonction de  $\theta$ . La courbe tracée a été utilisée pour déterminer la participation du fond continu à l'intensité des réflexions mesurées. L'enregistrement toutes les 60 min de trois taches de référence n'a montré aucune décomposition du cristal. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et ramenées à un temps constant.

En dépit de la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu_l = 224,8 \text{ cm}^{-1}$ ) l'épaisseur critique  $1/\mu_l = 4,4 \times 10^{-3} \text{ cm}$  est de l'ordre de grandeur des dimensions du cristal. Si on assimile celui-ci à une sphère ayant pour diamètre la diagonale du cube soit:  $9 \times 10^{-3} \text{ cm}$  le facteur d'absorption varie de 4,11 à 3,68. En raison de la faible variation de ce facteur, nous n'avons pas fait de correction d'absorption.

### Détermination de la structure

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 370/165 du Circe à Orsay. Les facteurs de diffusion

des ions  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont déduits de ceux tabulés en fonction de  $(\sin \theta)/\lambda$  dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) et par Thomas & Umeda (1957).

Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de thallium et de molybdène. La fonction de Patterson a été calculée dans des plans perpendiculaires à l'axe  $b$ . Les pics les plus importants ont permis de localiser l'atome de thallium et celui de molybdène en position particulière. La méthode de l'atome lourd a été utilisée pour situer les 14 autres atomes de l'unité asymétrique. L'affinement par moindres carrés a été effectué à l'aide du programme *AFFINE*, version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

En affectant à chaque atome un facteur d'agitation thermique isotrope,  $R$  prend la valeur de 0,06. Nous avons poursuivi l'affinement en tenant compte du facteur d'agitation thermique anisotrope de chaque atome de la forme:  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ . Pour l'atome de molybdène en position particulière, 4(e), les conditions de symétrie imposent la relation:  $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$  (Peterse & Palm, 1966; Levy, 1956).

Après cinq cycles d'affinement effectués en éliminant les réflexions telles que  $F < 3\sigma(F_0)$  les indices de reliabilité  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$  et  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2}$  valent respectivement 0,035 et 0,041 pour 2304 réflexions. La pondération utilisée était  $w = 1/\sigma^2(F) = 4I/\sigma^2(I)$  où  $\sigma(I)$  a été calculé selon une formule définie par Corfield, Doedens & Ibers (1967), et Stout & Jensen (1968):

$$\sigma(I) = [I_M + (t_m/t_f)^2 F + (SI)^2]^{1/2},$$

\* Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université P. et M. Curie, Paris.

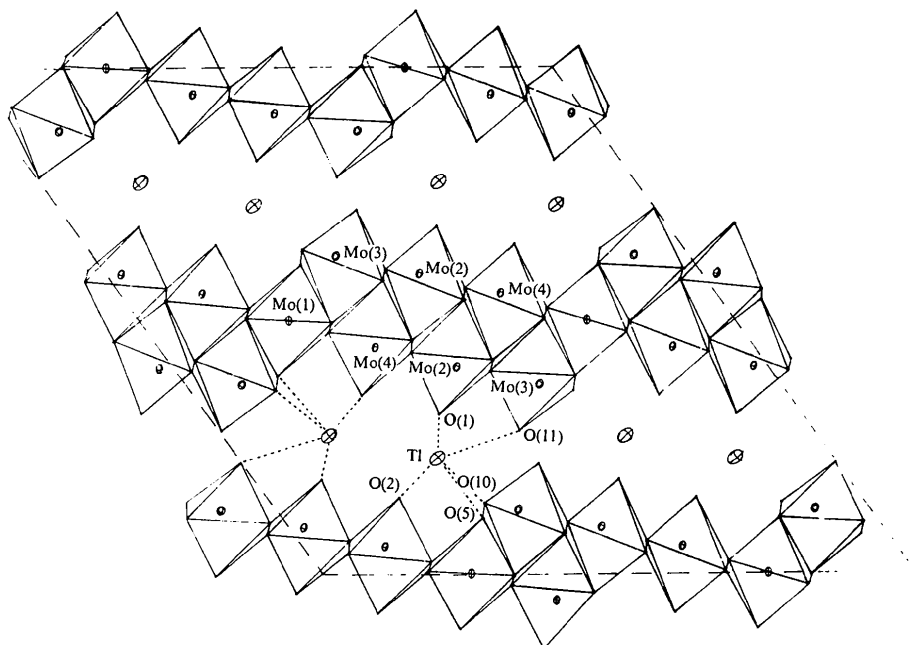


Fig. 1. Projection orthogonale sur le plan (010).

où  $I_M$  est la mesure de l'intensité du pic de diffraction effectuée pendant le temps  $t_m$ ;  $F$  la mesure du fond continu effectuée pendant le temps  $t_f$ ;  $S$  la constante de stabilité des mesures qui a été déterminée:  $S=0,04$ ;  $I$  est l'intensité nette:  $I=I_M - (t_m/t_f)F$ .

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont indiquées avec leurs écarts-type dans le Tableau 1. Les coefficients  $B_{eq}$  sont les facteurs de température isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) calculés à partir des  $\beta_{ij}$ .\*

### Description de la structure

La structure de  $\text{Tl}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  est ionique. Les atomes de molybdène sont entourés de six atomes d'oxygène disposés en octaèdres déformés. On note l'existence de deux distances Mo-O courtes comprises entre 1,689 et 1,722 Å, deux distances moyennes entre 1,850 et 1,984 Å et deux distances longues entre 2,231 et 2,481 Å (Tableau 2). Les atomes d'oxygène sont communs à un, deux ou trois octaèdres. La Fig. 1 représente la projection orthogonale sur le plan (010) de cette structure.

Le motif est constitué de sept octaèdres  $\text{MoO}_6$  en chaîne liés deux à deux par un sommet. Ces chaînes juxtaposées forment des rubans de sept octaèdres de large dont la direction est celle de l'axe [010]. Ces rubans superposés tout en étant décalés d'une demi-largeur forment des feuillets parallèles au plan (100). Sur la Fig. 2, on a représenté la projection idéalisée d'un de ces feuillets.

Comme le montrent les Figs. 1 et 2, les feuillets ont une épaisseur de deux octaèdres. Le molybdène central Mo(1) du motif se trouve en position particulière; il assure la liaison entre trois rubans.

Les atomes de thallium se situent entre les feuillets d'octaèdres  $\text{MoO}_6$ . Un atome de thallium a deux atomes de thallium proches voisins à 4,698 Å; les autres atomes sont bien plus éloignés (voir Tableau 2 et Fig. 3).

On peut considérer que l'environnement du thallium est constitué des cinq oxygènes situés à des distances comprises entre 2,668 et 2,947 Å; les autres oxygènes sont nettement plus éloignés de l'atome de thallium considéré (3,262 Å pour le 6ème oxygène) et par contre participent à l'environnement d'un autre atome de thallium (Fig. 3).

### Discussion

On a l'habitude de considérer que les composés pauvres en thallium sont isotypes et isostructuraux des composés analogues des métaux alcalins. Une publication tout à fait récente (Gatehouse & Miskin, 1975) parue

pendant la rédaction de ce mémoire contient notamment la description détaillée de la structure de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  qui se révèle être très proche de celle que nous avons établie pour  $\text{Tl}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ . Cependant, la connaissance parfaite des structures de ces deux heptamolybdates permet de faire certaines comparaisons.

Gatehouse & Miskin (1975) ont indiqué la plus courte distance entre deux oxygènes, O(2) et O(1), appartenant à deux feuillets voisins pour  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  et  $\text{Rb}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  (dont ils soulignent l'isotypie): 3,30 et 2,85 Å (évaluation); pour  $\text{Tl}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  cette distance est de 3,087 Å; ceci est en accord avec l'ordre des valeurs des rayons ioniques  $r_{\text{Cs}^+} > r_{\text{Tl}^+} > r_{\text{Rb}^+}$ .

La plus courte distance Tl-Tl vaut 4,698 Å alors que pour Cs-Cs elle est de 4,45 Å; première anomalie par rapport aux valeurs des rayons ioniques.

Les distances Tl-O (voir Tableau 2) sont nettement inférieures aux distances Cs-O (de 2,941 à 3,221 Å pour les cinq oxygènes proches voisins de  $\text{Cs}^+$ ). De plus on constate que l'écart entre les distances du 5ème et du 6ème oxygène entourant le cation est de 0,315 Å pour le composé du thallium et 0,027 Å pour le composé du césium; cela justifie la coordinence 5 adoptée pour  $\text{Tl}^+$  qui est différente de celle de  $\text{Cs}^+$  [auquel nous aurions attribué la coordinence 7 plutôt que 9 proposée par Gatehouse & Miskin (1975)].

Si la première observation place le composé du thallium entre ceux du césium et du rubidium (en accord avec l'ordre des valeurs des rayons ioniques) les deux dernières remarques montrent que si l'enchaînement

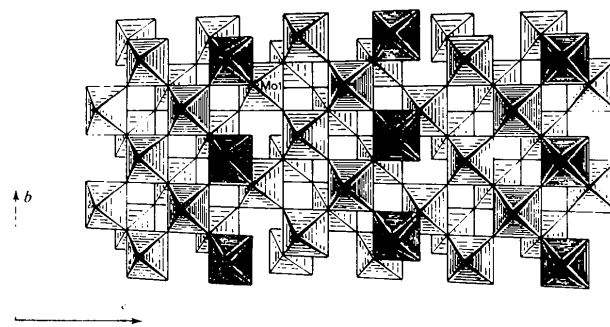


Fig. 2. Projection idéalisée sur le plan (100) d'un feuillet d'octaèdres  $\text{MoO}_6$ .

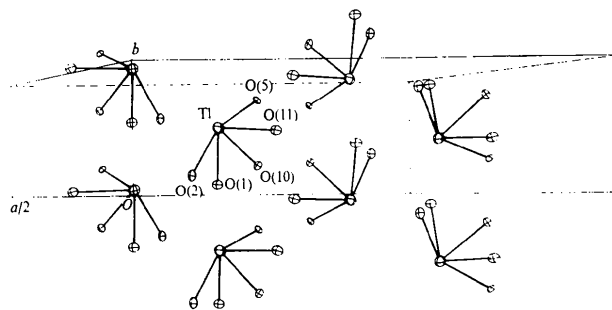


Fig. 3. Représentation de l'environnement des atomes de thallium dans une demi-maille.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31560: 12 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

des octaèdres  $\text{MoO}_6$  est identique dans  $\text{Tl}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ , il semble qu'il existe un comportement particulier pour le composé du thallium.

Pour justifier la différence de coordinence deux explications peuvent être avancées:  $\text{Cs}^+$  étant plus gros que  $\text{Tl}^+$  le nombre d'oxygènes environnants est plus élevé pour le premier que pour le second cation; il n'est pas interdit de penser également que le doublet solitaire de  $\text{Tl}^+$  joue un rôle stéréochimique certes peu important mais suffisant pour isoler les individus ' $\text{TlO}_3$ ' (ou  $\text{TlO}_5\text{E}$  si E représente ce doublet solitaire). A l'appui de cette dernière hypothèse, il faut noter que dans les structures où le rôle stéréochimique du doublet solitaire de  $\text{Tl}^+$  est mis en évidence, la coordinence est faible, 2 à 5 et les atomes d'oxygène sont placés du même côté (Bouchama & Tournoux, 1975; Verbaère, 1974). C'est bien ce que l'on note dans  $\text{Tl}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ : coordinence 5, atomes d'oxygène du même côté du thallium considéré.

Le rôle stéréochimique du doublet de  $\text{Tl}^+$  pourrait expliquer la valeur anormalement élevée de la distance  $\text{Tl}-\text{Tl}$  soulignée plus haut.

En conclusion, on peut penser que pour  $\text{Tl}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$  une position limite est atteinte; les distances  $\text{Tl}-\text{O}$  relativement courtes et la position particulière des cinq oxygènes tendraient à indiquer une contribution stéréochimique du doublet de  $\text{Tl}^+$ ; cependant celle-ci serait relativement faible et en tout cas insuffisante pour bouleverser l'ossature des enchaînements d'octaèdres caractéristiques des heptamolybdates. Il est surprenant de constater que pour un composé si pauvre en thallium on puisse déjà entrevoir ce rôle particulier du doublet de  $\text{Tl}^+$ .

Il semble intéressant de poursuivre l'examen des structures des molybdates plus riches en thallium et de les comparer aux structures déjà établies des polymolybdates alcalins afin de mettre en évidence ce rôle stéréochimique du doublet du thallium qui pourrait devenir de plus en plus prépondérant jusqu'au point de modifier le squelette d'octaèdres  $\text{MoO}_6$ ; il faut noter dès à présent que pour le tétramolybdate de thallium les paramètres et le groupe d'espace trouvés (Touboul & Tolédano, 1975) ne montrent aucune isotopie avec les composés analogues de potassium ou de rubidium (Gatehouse & Leverett, 1971). L'examen, en cours, de la structure de ce composé permettra de vérifier si cette différence est due au comportement particulier du thallium ou si plus simplement elle est due à un autre type d'enchaînement d'octaèdres  $\text{MoO}_6$ .

### Références

- BELYAEV, I. N., DOROSHENKO, A. K. & NESTEROV, A. A. (1971). *Russ. J. Inorg. Chem.* **16**, 1389-1390.
- BOUCHAMA, M. & TOURNOUX, M. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 93-101.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CORFIELD, P. W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197-204.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- GATEHOUSE, B. M. (1974). *J. Less-Common Met.* **36**, 53-57.
- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1398-1405.
- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 484-496.
- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2107-2112.
- GATEHOUSE, B. M., LLOYD, D. J. & MISKIN, B. K. (1972). *Proc. 5th Mater. Res. Symp.-Natl. Bur. Stand. Publ.* **364**, 15-27.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1974). *J. Solid State Chem.* **9**, 247-253.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1293-1299.
- HOEKSTRA, H. R. (1973). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 1291-1301.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LEVY, H. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 679.
- LINDQUIST, I. (1950). *Nova Acta Soc. Sci. upsal.* **15**, 1-23.
- PETERSE, W. J. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 147-150.
- RAGHUCHANDRA KINI, M., UDUPA, M. R. & ARAVAMUDAN, G. (1973). *Curr. Sci.* **42**, 536-537.
- SALMON, R. & CAILLET, P. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1569-1573.
- SAXENA, R. S. & MITTAL, M. L. (1964). *Ind. J. Chem.* **2**, 30-32.
- SELEBORG, M. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2195-2201.
- SELEBORG, M. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 499-504.
- SPITSYN, V. & KULESHOV, I. M. (1951). *Zh. Obshch. Khim.* **21**, 1365-1374.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 456. New York: Macmillan.
- THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293-303.
- TOUBOUL, M. & TOLÉDANO, P. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 398-400.
- TOUBOUL, M., TOLÉDANO, P. & PEREZ, G. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **278**, 417-419.
- VERBAÈRE, A. (1974). Thèse, Nantes.