

roughly bisects the angle formed by these normals, making angles of 57.7 and 62.6°. These values are smaller than that found by Prout *et al.* (1974). The steric effect caused by the relatively bulky substituents on the P atoms could explain the decrease.

The P atoms lie in a plane that makes an angle of 93.5° with the plane formed by the normals defined above. The Mo—P distances of 2.500 and 2.492 Å may be compared with other Mo—P distances of 2.550 and 2.526 Å in $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoP}_2\text{H}_2$ (Cannillo, Coda, Prout & Daran, 1977) and 2.435 and 2.498 Å in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PCH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CoCl}]$ (Cross & Fenn, 1970). C(1) and C(2) are both on the same side of the Mo, P(1), P(2) plane (0.973 and 0.408 Å). The bond distances and angles in the diphenylphosphine ligand are essentially the same as those reported by Churchill & O'Brien (1969).

We thank the SRC for a Research Fellowship to J.-C. Daran.

References

- CANNILLO, E., CODA, A., PROUT, K. & DARAN, J.-C. (1977). *Acta Cryst.* In the press.
- CARRUTHERS, J. R. (1976). *CRYSTALS User Manual*, Oxford Univ. Computing Laboratory.
- CHURCHILL, M. R. & O'BRIEN, T. A. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1110–1115.
- CROSS, J. H. & FENN, R. H. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 3019–3022.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 209. Birmingham: Kynoch Press.
- PROUT, C. K., CAMERON, T. S., FORDER, R. A., CRITCHLEY, S. R., DENTON, B. & REES, G. V. (1974). *Acta Cryst. B30*, 2290–2304.
- ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, edited by J. S. Rollett, p. 40. Oxford: Pergamon Press.
- SEGAL, A., GREEN, M. L. H., DARAN, J.-C. & PROUT, K. (1976). *Chem. Commun.* pp. 766–767.
- WATSON, H. C., SHOTTON, D. M., COX, J. M. & MUIRHEAD, H. (1970). *Nature, Lond.* **225**, 805–811.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2306–2308

Un Niobate de Thallium de Type 'Bronze Hexagonal' Excédentaire en Cations

PAR MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie—Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 18 février 1977, accepté le 25 mars 1977)

Abstract. $\text{TlNb}_{3+x}\text{O}_{9-y}$, orthorhombic, $C222_1$, $a = 7.551$ (4), $b = 13.005$ (6), $c = 7.734$ (4) Å, $Z = 4$. $R = 0.069$ for 535 observed reflexions. A structural study shows an excess of cations at the usually empty trigonal sites and probably a deficiency of anions. The formula suggested for this compound is $\text{TlNb}_{3.175}(\text{O}_{8.25}\text{F}_{0.375})$.

Introduction. Lors de la récente description d'un composé du système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ de composition 4:11, il était mentionné que la synthèse de cette phase rhomboédrique s'accompagnait toujours de celle d'une phase de type 'bronze hexagonal' (Gasperin, 1977). Or ce type structural bien connu, qui correspond à des oxydes de formule AB_3O_9 (A, de grand rayon ionique pouvant être lacunaire), pose un problème d'équilibre de charges lorsqu'il s'applique aux cations Tl^+ et Nb^{5+} : leur présence conduit à envisager soit un excès de cations, soit un défaut d'anions, soit encore un assemblage d'octaèdres légèrement différent. C'est pour choisir entre ces trois hypothèses que nous avons entrepris la structure d'un monocristal dont nous ignorions la composition exacte.

Le cristal retenu est un petit prisme incolore légèrement opaque allongé selon c (200 μm). Les diagrammes de Weissenberg et de précession révèlent une maille hexagonale de symétrie $6/m$ avec $a = 7.55$, $c = 3,865 \times 2$ Å et une extinction pour $00l \neq 2n$. Toutefois, un réglage précis laisse apparaître un léger écart à la symétrie hexagonale et fait attribuer au cristal soit une maille monoclinique $P2_1$ ou $P2_1/m$ avec $a = 7,551$, $b = 7,519$, $c = 7,734$ Å, $\gamma = 120,30^\circ$ et $Z = 2$, soit une maille orthorhombique $C222_1$ avec $a = 7,551$, $b = 13,005$, $c = 7,734$ Å et $Z = 4$. Toutes les hypothèses qui suivent ont été envisagées dans ces trois groupes mais nous ne mentionnerons plus que le groupe $C222_1$ qui a donné les meilleurs résultats. Les mesures d'intensité ont été faites avec la radiation $\text{Mo } K\alpha$ d'un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur au graphite, par la méthode d'intégration $\omega/2\theta$. Le quart de l'espace réciproque ayant été exploré, seuls les plus intenses des plans équivalents ont été retenus et, en raison des faibles dimensions du cristal, aucune autre correction d'absorption n'a été appliquée bien que le coefficient d'absorption linéaire calculé pour la formule ' TlNb_3O_9 ' soit voisin de 250

Tableau 1. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope*

	x	y	z	B (\AA^2)
0,16 Tl(1)	666 (10)	54 (8)	2625 (19)	3,1 (0,1)
0,24 Tl(2)	280 (9)	-257 (3)	2599 (15)	2,8 (0,1)
0,10 Tl(3)	303 (25)	340 (8)	2233 (19)	2,9 (0,4)
Nb(1)	5034 (9)	0	0	2,1
Nb(2)	2497 (9)	2481 (2)	9 (6)	2,3
0,09 Nb(3)	0	3428 (10)	2500	2,0
O(1)	0	5315 (12)	2500	3,2
O(2)	7936 (18)	2200 (7)	2518 (31)	2,6
O(3)	4976 (26)	2845 (6)	526 (13)	1,4
O(4)	1802 (27)	3952 (11)	341 (31)	1,5
O(5)	1888 (26)	3951 (12)	4545 (29)	1,5

cm^{-1} . Enfin, après avoir retranché le fond continu, les valeurs des intensités furent corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation.

Les sections de Patterson perpendiculaires à la direction [001] montrent, aux niveaux 0, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$, des pics qui confirment la structure de type 'bronze hexagonal'. L'introduction des atomes Tl et Nb dans les calculs de sections de Fourier apportent, en plus des positions des atomes d'oxygène, deux précisions à ce modèle de départ: (1) l'atome de thallium est 'éclaté' sur trois positions indépendantes très voisines; (2) il reste, dans une des deux cavités à section triangulaire – à la même cote que le thallium – un résidu de cinq à six électrons que nous avons attribué à du niobium excédentaire Nb(3). Les affinements par moindres carrés ont été effectués à partir de ces hypothèses en libérant alternativement les multiplicateurs et les facteurs de température des atomes Tl et Nb(3). En introduisant une pondération $w = 1/\sigma^2$, ils convergent vers une valeur de R de 0,069 pour les 535 plans non nuls tels que $I > 3\sigma(I)$ et $\sin \theta/\lambda \leq 0,85 \text{ \AA}^{-1}$.

Les facteurs de diffusion ont été tirés des tables de Cromer & Waber (1965) et corrigés, pour les atomes lourds, des coefficients de diffusion anormale. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température obtenus en fin de calcul sont consignés dans le Tableau 1.* On remarque que la somme des multiplicateurs des trois fractions de Tl, laissés libres au cours des affinements, correspond à un total de quatre atomes, exactement égal à la quantité maximale permise pour le site. Le multiplicateur du niobium excédentaire se fixe à 0,088, ce qui correspond à 0,7 Nb(3) répartis sur les sites 4(b). Les facteurs de température isotropes moyens déduits des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont relativement élevés pour les atomes de niobium et les atomes O(1) et O(2) qui constituent les sommets des octaédres; nous reviendrons sur ce point ci-dessous.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32587: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. *Distances cations-anions inférieures à 3,5 \AA*

Nb(1)–O(1)	1,98 (0) ($\times 2$)	Tl(1)–O(4)	2,85 (1)
Nb(1)–O(4)	1,92 (1) ($\times 2$)	Tl(1)–O(5)	2,90 (1)
Nb(1)–O(5)	2,02 (1) ($\times 2$)	Tl(1)–O(2)	3,45 (1)
Nb(2)–O(2)	1,95 (2)	Tl(2)–O(2)	3,45 (1)
Nb(2)–O(2)	2,05 (2)	Tl(2)–O(3)	2,95 (1)
Nb(2)–O(3)	1,98 (2) ($\times 2$)	Tl(2)–O(4)	3,30 (1)
Nb(2)–O(4)	2,02 (2)	Tl(2)–O(5)	3,15 (1)
Nb(2)–O(5)	1,93 (1)	Tl(2)–O(3)	2,86 (1)
Nb(3)–O(1)	2,47 (2)	Tl(2)–O(4)	2,90 (1)
Nb(3)–O(3)	2,87 (1) ($\times 2$)	Tl(2)–O(5)	2,92 (1)
Nb(3)–O(4)	2,22 (2) ($\times 2$)	Tl(3)–O(2)	2,74 (1)
Nb(3)–O(5)	2,27 (1) ($\times 2$)	Tl(3)–O(3)	3,48 (1)
Nb(3)–O(2)	2,25 (1) ($\times 2$)	Tl(3)–O(4)	3,41 (2)
Tl(1)–O(2)	2,97 (1)	Tl(3)–O(5)	3,07 (2)
Tl(1)–O(3)	3,33 (1)	Tl(3)–O(4)	3,38 (1)
Tl(1)–O(4)	3,15 (2)	Tl(3)–O(5)	3,12 (2)
Tl(1)–O(5)	3,25 (2)	Tl(3)–O(2)	3,00 (1)
Tl(1)–O(1)	3,30 (0)	Tl(3)–O(3)	3,19 (1)
Tl(1)–O(3)	3,24 (1)	Tl(3)–O(4)	3,47 (2)

Discussion. Les calculs montrent que les distances O–O sont très groupées autour d'une moyenne de 2,81 \AA. L'entourage des cations, jusqu'à une distance de 3,5 \AA, est reporté dans le Tableau 2. On constate que les distances Nb(1)–O et Nb(2)–O qui varient de 1,92 à 2,05 \AA sont tout à fait homogènes et normales. Le niobium Nb(3) a théoriquement neuf atomes d'oxygène voisins (Fig. 1) mais on voit que six d'entre eux, qui forment un prisme dont les bases triangulaires sont parallèles à c , se trouvent à des distances groupées autour de la valeur moyenne de 2,25 \AA, déjà grande pour une distance Nb–O. La cavité hexagonale où se trouve le thallium est de grande dimension, avec un rayon moyen de 3,40 \AA. Les trois positions mises en évidence par l'étude structurale à un niveau proche de $\frac{1}{4}$ sont générées, par les éléments de symétrie du groupe, en six positions qui se répartissent avec des probabilités différentes sur un cercle entourant le centre de la cavité. Elles sont telles que pour chacune on trouve de cinq à sept oxygènes voisins à des distances variant de 2,7 à 3,3 \AA, valeur qui semble une limite maximale pour une liaison Tl–O.

La charpente d'octaédres NbO₃, reliés par les sommets qui constitue ce composé est identique à celle des bronzes hexagonaux: elle n'en diffère que par une légère oscillation des plans de base (Fig. 1), les oxygènes des sommets leur restant perpendiculaires. De telles oscillations ont pour effet de rapprocher certains anions du centre des canaux à section hexagonale et triangulaire trop grands pour les cations présents et cet effet est encore complété par une délocalisation du thallium. Ce résultat met en évidence la rigidité des octaédres entourant le niobium puisque l'on constate leur inclinaison et non pas leur déformation. Il explique aussi l'écart à la symétrie hexagonale. De plus, en raison du désordre constaté sur les atomes de thallium, la symétrie orthorhombique C222₁, dans laquelle nous

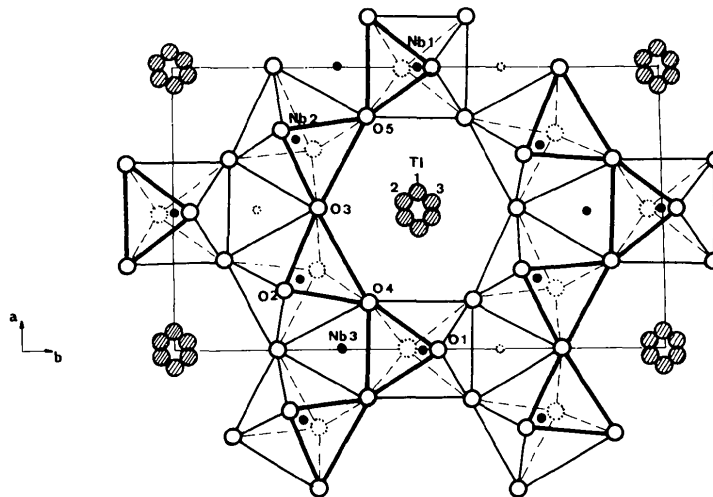


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001) entre les niveaux $z = -\frac{1}{4}$ et $z = +\frac{1}{4}$.

avons décrit cette structure ne peut être que celle d'une maille moyenne.

Le but de cette étude – la détermination de la formule du composé – n'est pas entièrement atteint par les affinements précédents puisqu'ils aboutissent à la formule $Tl_4^+Nb_{12,7}^{5+}O_{36}$ qui contient 4,5 charges négatives de trop. Nous avons donc poursuivi les affinements en libérant les multiplicateurs des atomes O(1) et O(2) dont les facteurs de température étaient élevés. Le facteur R demeure à 0,069 et les positions atomiques restent inchangées dans les limites des erreurs, mais les multiplicateurs de O(1) et O(2) deviennent respectivement 0,406 et 0,908, avec des températures isotropes plus normales de 1,8 et 2,0 Å². On arrive ainsi à la formule $Tl_4Nb_{12,7}O_{34,5}$ qui n'est pas encore équilibrée mais que des traces de fluor, toujours possibles dans l'oxyde Nb_2O_5 , pourraient amener par exemple à la formule $Tl_4Nb_{12,7}(O_{33}F_{1,5})$. De telles lacunes sur les anions pourraient expliquer les valeurs assez élevées des facteurs d'agitation thermique des atomes Nb(1) et Nb(2). Si cette hypothèse est juste, tout semble donc se passer comme si, malgré la présence de cations dont la valence est inadéquate pour former une structure de type 'bronze hexagonal', cet assemblage très stable

compensait l'excès de charges négatives par des lacunes sur les anions. A partir d'un seuil (34,5 au lieu de 36) qui ne peut probablement pas être dépassé sans destruction du réseau, la nature complète l'équilibre électrique en acceptant dans des canaux normalement vides des cations excédentaires.

Nous espérons pouvoir confirmer ces résultats dans d'autres composés de type 'bronze hexagonal' mais déjà un oxyde double de rubidium et de niobium (Gatehouse, Lloyd & Miskin, 1972) et un autre de potassium et de tantale (Gatehouse, 1976) ont été signalés comme étant de ce type et contenant des électrons excédentaires dans les canaux à section triangulaire.

Références

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 GASPERIN, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 398–402.
 GATEHOUSE, B. M. (1976). *J. Less-Common Met.* **50**, 139–144.
 GATEHOUSE, B. M., LLOYD, D. J. & MISKIN, B. K. (1972). *Solid State Chemistry*, 5th Mat. Res. Symp., Natl. Bur. Stand. Spec. Publ. 364, pp. 15–27.