

## Localisation du doublet solitaire dans les composés oxygénés cristallisés du thallium I

A. VERBAERE, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX

Laboratoire de Chimie Minérale B, ERA 472, UER de Chimie B.P. 1044, Nantes  
Cédex 44037 France

Received May 4, 1977

Nos études sur les composés oxygénés du thallium I nous ont conduit à proposer un modèle permettant le calcul, sur une base électrostatique, de la position du doublet solitaire (appelé paire non liée par divers auteurs). Le principe de ce calcul consiste à évaluer le champ au niveau du thallium I et, connaissant sa polarisabilité, à déterminer la position du doublet solitaire dont le déplacement traduit la polarisation du thallium I. La méthode exposée est applicable à tout ion comportant un doublet solitaire et dont la polarisabilité est connue (ex.  $Pb^{II}$ ). Les approximations liées à la nature du modèle proposé et les limites de validité sont discutées.

Our general studies on various solid compounds in the  $Tl(I)-O-M$  systems ( $M = B, Ti, C, Si, Ti, Sn, P, Sb$ ) lead us to propose an electrostatic model from which the lone pair positions are determined by calculation. The principle of calculation consists of evaluating the electric field at the  $Tl(I)$  nucleus. Knowing the polarizability of  $Tl(I)$  the lone pair position may be determined. The above method is applicable for any ion having a lone pair and for which the polarizability is known. Approximations related to the nature of the proposed model along with limits of application are discussed.

### Activité stéréochimique du doublet solitaire $E$

Gillespie et Nyholm (1) ont décrit la stéréochimie des molécules et des ions en considérant les répulsions entre doublets liants et non liants (théorie V.S.E.P.R.). Andersson et Aström (2), en comparant le volume par anion dans des structures compactes et dans des structures comportant des doublets solitaires  $E$ , ont montré que celui-ci manifestait une activité stéréochimique et que son encombrement est souvent comparable à celui d'un anion  $O^{2-}$  ou  $F^-$ . Galy *et al.* (3), considérant qu'anions et doublets  $E$  constituent un empilement compact, en déduisent pour chaque coordinence un modèle théorique permettant de calculer, entre autre, la distance  $M^*-E$ ,  $M^*$  étant le cation porteur de doublet ( $Ge^{II}$ ,  $As^{III}$ ,

$Se^{IV}$ ,  $Br^V$ ,  $Sn^{II}$ ,  $Sb^{III}$ , ...). Ces modèles reposent sur les hypothèses suivantes:

(1°) Le volume du doublet est sensiblement constant dans les oxydes et les fluorures quelles que soient leur composition et la nature de  $M^*$ .

(2°) Les plus courtes distances anion-doublet sont presque égales aux plus courtes distances anions-anions. Les anions jouent alors un rôle comparable à celui des doublets liants dans la théorie de Gillespie et Nyholm.

Des difficultés d'application de ces modèles géométriques se rencontrent pour les gros cations ( $Tl^I$ ,  $Pb^{II}$ ,  $Bi^{III}$ ) les structures correspondantes ne pouvant plus être en général décrites en termes d'empilements compacts.

Dans les fluoroantimoniates III d'alcalin, Fourcade montre que l'application de la

théorie V.S.E.P.R. nécessite la prise en considération des liaisons secondaires  $\text{Sb}^{\text{III}}-\text{F}$  (4).

En étudiant un grand nombre de composés oxygénés du thallium I, notamment les phases des systèmes  $\text{Tl}^{\text{I}}-\text{O}-\text{M}^{\text{V}}$  ( $M = \text{P}, \text{Sb}$ ) et  $\text{Tl}^{\text{I}}-\text{O}-\text{M}^{\text{IV}}$  ( $M = \text{Ti}, \text{Si}, \text{Sn}$ ) on constate que pour de faibles valeurs du rapport  $\text{Tl}^{\text{I}}/M$  les distances thallium-oxygène observées sont de l'ordre de grandeur de la somme des rayons ioniques: 2.90 Å. Le doublet  $6s^2$  peut alors être considéré comme inerte, il est réparti de façon sensiblement symétrique autour du noyau, les composés correspondants sont souvent isomorphes de leurs homologues alcalins. Au contraire, pour les fortes valeurs du rapport  $\text{Tl}^{\text{I}}/M$ , ces distances observées sont courtes (de l'ordre de 2.50 Å) et le doublet solitaire du thallium I joue un rôle stéréochimique. L'activité stéréochimique du doublet  $E$  est d'autant plus importante que le pouvoir polarisant des anions ou groupements anioniques associés au thallium est plus grand. C'est sur cette base que nous proposons un modèle permettant de calculer la position de  $E$  lorsque la structure cristalline est connue.

### Détermination de la position du doublet $E$ associé à $M^*$

#### 1° Principes généraux

Soit un composé ionique contenant des ions  $M^*$  de configuration  $ns^2$ . Sous l'effet du champ local les ions  $M^*$  se polarisent. Il en résulte en première approximation un déplacement  $\delta$  du doublet  $E$  de charge  $-2$  par rapport à  $M^{\text{N}+}$  ( $N$  est le numéro du groupe). Soit  $\mu_1$  le moment induit au niveau de  $M^*$  par le champ local  $E$  et  $\alpha$  la polarisabilité de  $M^*$ . On a les relations:

$$\mu_1 = \alpha E \quad \mu_1 \cong -2\delta \quad \text{d'où } \delta \cong \frac{-\alpha E}{2}.$$

La position de  $M^{\text{N}+}$  coïncide avec celle obtenue pour  $M^*$  lors de la détermination de la structure. Pour le calcul du champ électrique  $E$  au point  $P$  qu'occupe l'ion  $M^*$ , que nous noterons

$M_P^*$ , tous les ions sont assimilés à des charges ponctuelles (l'ion  $M_P^*$  ou l'ensemble équivalent: charge  $+N$  et charge  $-2$ , ne sont bien entendu pas pris en considération).

Le calcul précis de  $E$  demande plusieurs itérations. Une première valeur  $E_0$  est calculée en supposant  $\delta = 0$  elle permet de déterminer la séparation induite  $\delta_0$  sur  $M_P^*$ . Celle-ci est reportée sur tous les  $M^*$  cristallographiquement équivalents à  $M_P^*$  (chacun d'eux est alors remplacé par l'ensemble de deux charges  $+N$  et  $-2$ ). Ceci conduit à calculer une nouvelle valeur  $\delta_1$  et ainsi de suite. Après un nombre suffisant,  $n$ , d'itérations on a  $\delta_n = \delta_{n-1}$ . Le nombre d'itérations peut être réduit par l'emploi d'un facteur d'amortissement.

Si la maille élémentaire contient plusieurs  $M_{(i)}^*$  indépendants, on calculera pour chacun de ces  $M_{(i)}^*$  une séparation  $\delta^{(i)}$ . Le calcul sera poursuivi jusqu'à ce que la condition d'autocohérence  $\delta_n^{(i)} = \delta_{n-1}^{(i)}$  soit vérifiée simultanément pour tous ces  $M_{(i)}^*$ .

#### 2° Répartition des charges ioniques

Pour le calcul de  $E$  une charge  $N-2$  est attribuée à  $M^*$ . Dans les composés oxygénés ternaires correspondant aux systèmes  $M^*-\text{O}-M$  ( $M = \text{B}, \text{C}, \text{Si}, \text{P}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Tl}^{\text{III}}, \text{Sb}$ ), la charge anionique est répartie en vérifiant la seconde règle de Pauling:

Une charge nulle est attribuée à l'élément coordinateur  $M$ . La charge anionique est répartie sur les oxygènes en tenant compte de leur degré de liaison avec  $M$ . Ce degré est calculé selon la méthode proposée par Donnay et Allmann (5). Une répartition pratiquement identique est obtenue en utilisant la méthode de Brown et Shannon (6).

#### 3° Méthode de calcul de $E$ au point $P$

La méthode d'Ewald permet de calculer le potentiel électrostatique  $\varphi$  créé par une distribution périodique et infinie de charges ponctuelles (7).

Un programme de calcul, écrit par Piken et Van Gool (8) d'après une formulation de Tosi (9) permet d'obtenir  $\varphi$  par cette méthode.

Nous avons adapté ce programme à la détermination de  $E' = -\text{grad } \varphi$ . Le point  $P$  est choisi comme origine et on calcule la contribution à  $E'$  de volumes neutres, constitués de mailles, en "couches" successives autour de  $P$ .

Si  $\mathbf{a}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) sont les vecteurs de base de la maille élémentaire, les composantes covariantes  $E_j = \mathbf{a}_j \mathbf{E}'$  de  $\mathbf{E}'$  s'écrivent:

$$E_j = - \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} \left\{ \frac{1 - \delta_{\mathbf{N}^* \cdot \mathbf{0}}}{\pi \Delta |\mathbf{N}^*|^2} \right. \\ \times \exp(-\pi^2 \eta^2 |\mathbf{N}^*|^2) 2\pi h_j \\ \times \sum_i q_i \sin 2\pi \mathbf{N}^* \cdot \mathbf{r}_i \\ + \sum_i (1 - \delta_{|\mathbf{R}_i, \mathbf{0}|}) \frac{q_i}{|\mathbf{R}_i|^2} \\ \left. \times \left( 1 - F(t) + \frac{2t}{\pi^{1/2}} \exp(-t^2) \right) G_{ij} \right\}$$

où  $\delta$  est le symbole de Kronecker,  $\Delta$  est le volume de la maille

$$\mathbf{r}_i = \sum_j x_j^i \mathbf{a}_j \quad \text{décrit la position du réseau} \\ \text{de Bravais } i, \\ \mathbf{N}^* = \sum_j h_j \mathbf{a}_j^*, \\ \mathbf{N} = \sum_j h_j \mathbf{a}_j, \\ \mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{N},$$

$q_i$  est la charge de chaque ion du réseau de Bravais  $i$ , charge fractionnée selon la méthode d'Evjen (10),

$$t = |\mathbf{r}_i + \mathbf{N}|/\eta,$$

$\eta$  est un facteur de convergence pris égal à  $(a/\pi a^*)^{1/2}$  où  $a$  et  $a^*$  sont respectivement les plus petits des paramètres directs et réciproques,

$F(t) = 2\pi^{-1/2} \int_0^t \exp(-t^2) dt$  est la fonction erreur,  $G_{ij} = \partial |\mathbf{R}_i| / \partial x_j^i$ .

Pour obtenir le champ  $\mathbf{E}$  effectivement responsable de la polarisation de  $M_p^*$  ( $M^*$  situé en  $P$ ), il faut soustraire de  $\mathbf{E}'$  la contribution du

doublet associé à  $M_p^*$  à savoir:  $(2/|\delta|^3) \times \delta$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}' - (2/|\delta|^3) \times \delta.$$

Lors de l'application de cette méthode au thallium I nous avons pris pour la polarisabilité de ce cation la valeur  $\alpha = 5.11 \text{ \AA}^3$  donnée par Shanker et Agarwal (11).

### Discussion de la méthode de calcul et du modèle proposé

Nous avons vérifié que le résultat final n'était pas affecté par un changement de maille élémentaire ni par l'attribution au facteur de convergence  $\eta$  de diverses valeurs communément admises telles que  $\Delta^{1/3}$ ,  $\pi^{1/2}$  où  $\Delta$  est le volume élémentaire.

La répartition des charges ioniques adoptée dans notre modèle peut être discutée. Nous avons retenu l'hypothèse qui nous a paru la plus raisonnable. Elle conduit, dans le cas d'un ion  $\text{BO}_3^{3-}$  de symétrie  $\mathcal{O}_{3h}$ , à affecter le bore d'une charge nulle et chaque oxygène d'une charge  $-1$ . Dans  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  n'a pas la symétrie  $\mathcal{O}_{3h}$ , la charge attribuée au carbone est nulle, celle relative à chacun des trois oxygènes est respectivement  $-0.64$ ,  $-0.68$  et  $-0.68$ . Il est intéressant de remarquer qu'une interprétation de données thermodynamiques relatives à la calcite, à l'aragonite et à la vaterite a conduit Jenkins et coll. à attribuer une charge de  $-0.54$  à chaque oxygène (12) alors que selon Ladd (13) des calculs CNDO conduisent dans ce cas à une charge de  $-0.77$ .

Pour tester la sensibilité du résultat obtenu à l'hypothèse de distribution des charges ioniques, nous avons, pour chacune des structures étudiées (à l'exception de  $\text{TlOH}$ ), effectué un calcul en affectant à chaque atome une charge égale à son degré d'oxydation. Dans cette deuxième hypothèse, a priori fort éloignée de la réalité, les anions  $\text{BO}_3^{3-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont traités comme étant constitués de trois ions  $\text{O}^{2-}$  et respectivement d'un ion  $\text{B}^{3+}$  et  $\text{C}^{4+}$ .

Le tableau I permet de comparer les résultats du calcul:  $\delta$  et  $\delta'$  pour un même thallium dans chacune des deux hypothèses.

TABLEAU I

DISTANCES THALLIUM-DOUBLET DANS DEUX HYPOTHÈSES DE RÉPARTITION DES CHARGES IONIQUES (VOIR TEXTE) ET ANGLE  $\theta$  ENTRE  $\delta$  ET  $\delta'$ , POUR CHAQUE Tl<sup>I</sup> INDÉPENDANT DANS DIFFÉRENTS COMPOSÉS OXYGÉNÉS

Composé	Tl <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (17)		Tl <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (18)		Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (19)		Tl <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (20)		Tl <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (21)		Tl <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> (22)		Tl <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (23)	TlSbO <sub>3</sub> (24)
	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>3</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>1</sub>
(Tl-E) <sub>1</sub> =   $\delta$   (Å)	0.46	0.53	0.64	0.52	0.38	0.31	0.52	0.39	0.39	0.47	0.47	0.49	0.42	0.41
(Tl-E) <sub>2</sub> =   $\delta'$   (Å)	0.68	0.50	0.49	0.46	0.40	0.39	0.68	0.49	0.49	0.71	0.45	0.54	0.52	0.37
$\theta$ (deg.)	38	6	10	11	15	43	12	22	7	21	21	14	15	0

<sup>a</sup> Les références entre parenthèses correspondent aux travaux établissant la structure cristalline.

Dans ce tableau nous avons porté (Tl-E)<sub>1</sub> le module de  $\delta$ , (Tl-E)<sub>2</sub> le module de  $\delta'$  et  $\theta$  l'angle entre ces deux vecteurs. L'écart moyen entre les modules  $\delta$  et  $\delta'$  est 0.10 ( $\delta$ ) Å, la valeur moyenne de  $\theta$  est de 17° (14). Ces écarts parfois importants ne sauraient surprendre, compte tenu du caractère extrême de la seconde hypothèse.

### Résultats

A titre d'exemple nous avons porté dans le tableau II pour Tl<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (*P6<sub>3</sub>/m*, *a* = 9.275 Å, *c* = 3.775 Å), les coordonnées réduites des atomes ainsi que celles du doublet *E* calculées à l'aide du modèle que nous venons de décrire.

La figure représente l'environnement de l'atome de thallium ainsi que les principaux angles et les principales distances.

TABLEAU II

COORDONNÉES RÉDUITES DES ATOMES ET DES DOUBLETS (*E*) DANS Tl<sub>3</sub>BO<sub>3</sub><sup>a</sup>

Atome ou <i>E</i>	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Tl	6 <i>h</i>	0.2963	0.3551	$\frac{1}{2}$
<i>E</i>	6 <i>h</i>	0.2495	0.3030	$\frac{1}{2}$
B	2 <i>d</i>	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
O	6 <i>h</i>	0.5695	0.1593	$\frac{1}{2}$

<sup>a</sup> Groupe *P6<sub>3</sub>/m* - *a* = 9.275 Å, *c* = 3.775 Å.

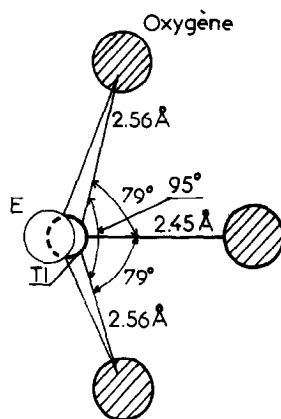


FIG. 1.

Dans le tableau III nous avons porté les résultats obtenus pour une série de composés oxygénés du thallium I dans lesquels *E* manifeste une activité stéréochimique. Les lignes de ce tableau concernent, pour chaque thallium indépendant,

(a) La première distance Tl-E = | $\delta$ | qui est une mesure directe de l'activité du doublet solitaire.

(b) Les longueurs des liaisons Tl-O *y* compris éventuellement la plus courte des liaisons secondaires (distances Tl-O inférieures à 3.6 Å).

(c) La deuxième distance Tl-E dont nous discuterons à propos du modèle géométrique prenant en compte les liaisons secondaires. Il s'agit de la distance entre un thallium et le doublet *E* relatif à un autre thallium.

TABLEAU III<sup>a</sup>

Type de distance en Å	Composé													
	Tl <sub>2</sub> O (15)			TlOH (16)			Tl <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (17)			Tl <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (18)				
	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>3</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>3</sub>	Tl <sub>4</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>3</sub>	Tl <sub>4</sub>	Tl <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub>	Tl <sub>3</sub>
Tl-E =  δ	0.52	0.52	0.41	0.47	0.40	0.41	0.49	0.46	0.53	0.64	0.52			
Tl-O	2.52	2.51	2.51	2.42	2.47	2.51	2.46	2.45	2.47 (x2)	2.54 (x2)	2.38			
<3.6 Å	2.53 (x2)	2.53 (x2)	2.52	2.43	2.48	2.52	2.50	2.56 (x2)	2.63	2.67	2.75 (x2)			
			2.59	2.44	2.60	2.59	2.52	3.57		3.28	2.93 (x2)			
			3.33				3.19							
Seconde distance	3.41 (x3)	3.41 (x3)	3.40	3.50	3.53	3.40	3.46	3.40 (x2)	3.19 (x2)	3.10 (x2)	3.42 (x2)			
Tl-E														
O-O	3.52 (x3)	3.52 (x3)	3.10	2.99	2.99	3.10	2.96	3.18 (x2)	3.24 (x2)	3.32 (x2)	3.29 (x2)			
dans un polyèdre			3.14	3.07	3.37	3.14	3.14	3.77	3.47	3.47	3.47 (x2)			
Tl O <sub>n</sub> E			3.55	3.42	3.40	3.55	3.21				3.73 (x2)			
E-O	2.87 (x3)	2.86	2.78	2.72	2.74	2.78	2.80	2.76	2.83	2.88	2.87			
dans un polyèdre			2.82	2.76	2.81	2.82	2.85	2.86 (x2)	2.88 (x2)	2.96 (x2)	2.85 (x2)			
Tl O <sub>n</sub> E		2.87 (x2)	2.88	2.79	2.81	2.88	2.88				3.01 (x2)			
				3.28			3.37							
E-E	3.02		3.24					3.21			3.11			
	3.02		3.27					3.21			3.16			

TABLEAU III—Continued

Type de distance en Å	Composé											
	Ti <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (19)		Ti <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (20)		Ti <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (21)		Ti <sub>3</sub> SnO <sub>3</sub> (22)		Ti <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (23)		TiSbO <sub>3</sub> (24)	
	Ti <sub>1</sub>	Ti <sub>2</sub>	Ti <sub>1</sub>	Ti <sub>2</sub>	Ti <sub>1</sub>	Ti <sub>2</sub>	Ti <sub>1</sub>	Ti <sub>2</sub>	Ti <sub>1</sub>	Ti <sub>2</sub>	Ti <sub>1</sub>	Ti <sub>2</sub>
Ti-E =  δ	0.38	0.31	0.52	0.39	0.39	0.47	0.47	0.49	0.42	0.41		
Ti-O	2.68 (x2)	2.67 (x2)	2.41	2.38	2.48 (x2)	2.41	2.49 (x2)	2.53 (x2)	2.53	2.54 (x3)		
<3.6 Å	2.76	2.69 (x2)	2.51 (x2)	2.72	2.59	2.57 (x2)	2.70	2.56	2.54			
	2.82 (x2)	3.24		2.81	3.13	3.22	2.89	3.19 (x2)	2.55			
	3.37 (x2)	3.36		3.01					3.26			
Seconde distance	3.67 (x2)	3.30	3.58 (x2)	3.48 (x2)	3.31	3.44	3.22 (x2)	3.16	3.47	3.41		
Ti-E												
O-O	2.19 (x2)	2.22	3.07	3.26	2.77 (x2)	2.92 (x2)	2.99 (x2)	3.03 (x2)	2.52	3.53 (x3)		
dans un polyèdre	3.37 (x2)	3.16	3.26	3.46	3.27 (x2)	3.27 (x2)	3.23	3.10 (x2)	3.25			
TiO <sub>r</sub> E	3.42	3.41 (x2)	3.59		3.75	3.75	3.27 (x2)	3.23	3.41			
								3.27 (x2)				
E-O	2.94 (x2)	2.80 (x2)	2.80	2.70	2.74 (x2)	2.76	2.79	2.83	2.81	2.81 (x3)		
dans un polyèdre	2.95 (x2)	2.94 (x2)	2.84	2.96	2.81	2.87 (x2)	2.86 (x2)	2.90 (x2)	2.81			
TiO <sub>r</sub> E	2.99	2.99	2.86	3.00	3.39	3.37	3.22	3.02 (x2)	2.84			
	3.25 (x2)	3.31		3.22				3.42				
E-E	3.01		3.37		3.06		2.93		3.41	3.25		
	3.43		3.40		3.28		3.16		3.41	3.25		

<sup>a</sup> Le nombre de fois que se manifeste une distance dans une coordination est indiqué éventuellement entre parenthèses.

(d) Les principales distances O—O concernant les oxygènes qui constituent le proche environnement du thallium.

(e) Les distances O—E entre oxygènes et doublet constitutifs de la coordinence du thallium.

(f) Pour chaque structure considérée, les deux plus courtes distances E—E observées.

### Discussion des résultats

#### 1° Encombrement du doublet

On remarque dans toutes ces structures comportant un doublet E stéréochimiquement actif une grande homogénéité des distances O—E entre oxygène lié au Tl et doublet relatif au polyèdre de coordination de ce même thallium. La valeur moyenne de ces distances 2.84 (6) Å confirme par un calcul direct la validité dans le cas du thallium I de l'observation faite par Andersson et Aström dans d'autres structures. En effet dans celles-ci l'encombrement du doublet solitaire est équivalent à un anion tel que O<sup>2-</sup> ou F<sup>-</sup> et la distance moyenne O—E que nous obtenons n'est que très légèrement supérieure à deux fois le rayon ionique de O<sup>2-</sup> (2.84 au lieu de 2.80 Å).

#### 2° Dispersion des distances oxygène—oxygène

Les distances oxygène—oxygène relatives au proche environnement du thallium constituent un ensemble peu homogène. Dans les systèmes Tl<sup>I</sup>—O—M le degré d'oxydation de M est en général supérieur à celui du thallium. C'est donc M qui prend sa coordinence habituelle et manifeste le plus de résistance à toute distorsion de son polyèdre de coordination. Les distances O—O du proche environnement du thallium sont ainsi le plus souvent imposées par la nature du polyèdre de coordination de M et le mode d'agencement de ces polyèdres. Ces considérations nous semblent expliquer pourquoi les modèles géométriques proposés par Galy et Coll. ne sont pas applicables au thallium I. Ces modèles s'appliquent d'autant mieux que le degré d'oxydation de M\* est plus élevé; c'est en particulier le cas pour les

composés du tellure IV ou de l'antimoine III, surtout lorsque le cation antagoniste est faiblement chargé.

#### 3° Liaisons secondaires

Fourcade, travaillant sur des fluoroantimoniates et citant les travaux de Galy et Coll., indique qu'une meilleure méthode d'approche du modèle géométrique permettant l'application de la théorie VSEPR au solide doit tenir compte de l'influence des liaisons secondaires telles qu'elles sont définies par Alcock (14). La longueur de ces liaisons secondaires est inférieure à la somme des rayons de van der Waals. Le tableau III montre que la distance entre thallium et doublet E relatif à un autre thallium est parfois du même ordre de grandeur que les longueurs des liaisons secondaires. C'est le cas par exemple pour les structures de Tl<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>O<sub>3</sub> et Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ce doublet susceptible d'interagir électrostatiquement avec le thallium et les autres voisins du thallium devrait logiquement être pris en compte dans toute discussion faisant intervenir les liaisons secondaires.

#### 4° Interactions thallium—thallium

Les interactions prises en compte dans notre modèle sont de nature électrostatique. L'examen des distances E—E calculées peut être révélateur d'autres types d'interactions. Lorsqu'apparaissent de courtes distances E—E il importe de distinguer deux cas:

(a) Les doublets concernés constituent des groupements isolés dans la structure; c'est le cas dans Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par exemple.

(b) Ces doublets constituent des chaînes ou des couches qui s'étendent sur toute la structure, c'est le cas en particulier pour Tl<sub>2</sub>O et Tl<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

Il existe peut être alors une corrélation entre ces distances et les propriétés physiques: c'est ainsi que Tl<sub>2</sub>O a une conductivité de type métallique et que Tl<sub>4</sub>O<sub>3</sub> est un semi conducteur.

Il convient par ailleurs de remarquer qu'en présence de fortes interactions notre modèle

conduisant au calcul de la position du doublet doit être remis en cause.

### Conclusion

Le modèle proposé permet en première approximation un calcul de la position du doublet  $E$  associé à un élément  $M^*$ . Nous avons donné les résultats de son application à quelques composés oxygénés du thallium I. Il sera intéressant de tenter d'établir une corrélation entre les valeurs des distances Tl- $E$  ainsi obtenues et certaines propriétés physiques.

Des calculs sur les composés du plomb II sont actuellement en cours.

Le modèle proposé, bien que reposant sur des hypothèses qui ne sont que des approximations, a le mérite de permettre la localisation précise du doublet  $E$ . L'homogénéité des distances O- $E$  obtenues dans diverses structures est un argument favorable à sa validité.

Il est remarquable que dans un grand nombre de composés oxygénés du thallium I les doublets  $E$  se rassemblent dans des couches ou dans des tunnels. Le modèle décrit permet de calculer des distances  $E-E$  qui sont parfois inférieures aux distances Tl-Tl et d'apprécier l'importance de leur interaction.

### References

1. R. J. GILLESPIE ET R. S. NYHOLM, *Quart. Rev.* **11**, 339 (1957).
2. S. ANDERSSON ET A. ASTRÖM, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 364, "Solid State Chemistry," Juillet (1972).
3. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET A. ASTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, (1975).
4. R. FOURCADE, Thèse Doctorat, Montpellier (1975).
5. G. DONNAY ET R. ALLMANN, *Amer. Mineral.* **55**, 1003 (1970).
6. I. D. BROWN ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **29**, 266 (1973).
7. P. P. EWALD, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
8. A. G. PIKEN ET W. VAN GOOL, Computer program for calculation of electrostatic self potential, Madelung constants and energy of ionic compounds.
9. M. P. TOSI, *Solid State Phys.* **16**, 1 (1964).
10. H. M. EVJEN, *Phys. Rev.*, **39**, 675 (1932).
11. J. SHANKER ET S. C. AGARWAL, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **14**(1), 79 (1976).
12. H. D. B. JENKINS, K. F. PRATT, B. T. SMITH, ET T. C. WADDINGTON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 371 (1976).
13. M. F. C. LADD, *Nature (Phys. Sci.)* **238**, 125 (1972).
14. N. W. ALCOCK, *Advan. Inorg. Chem. Rad.* **2**, 15 (1972).
15. H. SABROWSKY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **381**, 266 (1971).
16. R. MARCHAND, Thèse Doctorat, Nantes (1977).
17. R. MARCHAND, Y. PIFFARD, ET M. TOURNOUX, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **276**, 177 (1973).
18. R. MARCHAND ET M. TOURNOUX, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **277**, 863 (1973).
19. R. MARCHAND, Y. PIFFARD, ET M. TOURNOUX, *Canad. J. Chem.* **53**(16), 2454 (1975).
20. Y. PIFFARD, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 210 (1975).
21. A. VERBAERE, M. DION, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **11**, 60 (1974).
22. A. VERBAERE, M. DION, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **11**, 184 (1974).
23. M. GANNE ET M. TOURNOUX, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **276**, 1755 (1973).
24. M. BOUCHAMA ET M. TOURNOUX, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 80 (1975).