

Structure cristalline du conducteur métallique bidimensionnel $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{-}\gamma$

M. GHEDIRA,* H. VINCENT, ET M. MAREZIO

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166X, 38042 Grenoble France

ET J. MARCUS ET G. FURCAUDOT

Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, CNRS, 166X, 38042 Grenoble, France

Received March 15, 1984; in revised form May 23, 1984

The structure of $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ has been refined from single-crystal X-ray diffraction data ($R = 0.024$ and $wR = 0.031$). The refinement based on 2797 independent reflections proved that the structure of $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ belongs to space group $Pn2_1a$ and not to $Pnma$ as previously reported. The disappearance of the mirror plane induces the splitting of eightfold positions into two fourfold sets. Therefore the O_2 , O_3 , and O_4 atoms become $\text{O}21$, $\text{O}22$, $\text{O}31$, $\text{O}32$, $\text{O}41$, $\text{O}42$, respectively. There are four independent Mo sites: Mo1 occupies a tetrahedral site while Mo2, Mo3, and Mo4 occupy octahedral sites. These octahedra form infinite three-octahedron-thick slabs which are linked together by Mo_2O_4 tetrahedra. The cation charges are 5.99, 5.85, 5.40, and 5.02 for Mo1, Mo2, Mo3, and Mo4, respectively. Most of the 4d electrons are located in the 3 and 4 sites which are situated on the median plane of the slabs. The electron transfer responsible for the conductivity is thus two-dimensional. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Les oxydes de molybdène ont été très bien étudiés du point de vue cristallographique, d'abord par Magnéli et Hagg (1-4), puis par Glemser et Lutz (5), et enfin de façon plus approfondie par Kihlberg (6-8). Entre les oxydes MoO_3 et MoO_2 bien connus, on distingue sept oxydes intermédiaires: $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_5O_{14} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, et deux phases Mo_4O_{11} notées γ et η . La première est de symétrie orthorhombique, tandis que la deuxième est de symétrie monoclinique.

* Adresse actuelle: Faculté des Sciences et Techniques Monastir Tunisie.

Du point de vue électrique, l'oxyde de molybdène MoO_3 où tous les cations sont à l'état Mo^{6+} et où il n'y a donc pas d'électrons 4d, est un isolant (9), par contre MoO_2 est un conducteur métallique (10). Dans les oxydes Mo_4O_{11} , comme dans le bronze $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_9\text{O}_{17}$, on observe une moyenne d'un électron 4d pour deux atomes de molybdène. $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{-}\eta$ est un conducteur métallique bidimensionnel (11, 12), $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ l'est également (13). Des mesures préliminaires faites à la température ambiante sur un monocristal de la phase $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{-}\gamma$ montrent que ce composé est aussi un conducteur métallique bidimensionnel. Les cristaux se présentent sous

forme de plaquettes perpendiculaires à l'axe a . La résistivité mesurée dans le plan de la plaquette est de l'ordre de 3×10^{-4} ohm cm, la valeur de la résistivité mesurée dans la direction perpendiculaire est environ 500 fois plus élevée. En déterminant la structure du bronze violet de potassium molybdène $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (14) nous avons pu expliquer l'origine de l'anisotropie de la conduction électrique observée. Les oxydes $\text{Mo}_4\text{O}_{11-\gamma}$ et $-\eta$ présentant des propriétés analogues, il nous a paru intéressant de reprendre, dans cette optique, l'étude structurale de ces phases. C'est l'étude de la phase γ que nous présentons ici.

1. Préparation

La poudre de $\text{Mo}_4\text{O}_{11-\gamma}$ orthorhombique a été obtenue en chauffant à 800°C pendant 4 jours, dans un tube en silice scellé sous vide, un mélange des oxydes MoO_3 et MoO_2 dans le rapport de 3 à 1. Les cristaux de la phase orthorhombique ont été préparés de deux façons:

—Premièrement par transport en phase vapeur de la façon suivante: 3 g de la poudre ainsi obtenue sont introduits dans une ampoule de silice de 22 cm de long et de 2 cm de diamètre avec 110 mg de TeCl_4 qui constitue l'agent de transport. Cette ampoule scellée sous vide est chauffée dans un four horizontal à deux zones dont les températures sont: $T_1 = 840^\circ\text{C}$ et $T_2 = 780^\circ\text{C}$. La poudre déposée est entièrement transportée au bout de 6 semaines et les cristaux sont agglomérés au point froid de l'ampoule.

—Deuxièmement par la méthode d'électrocristallisation en bain fondu décrite précédemment (14). Le bain est constitué de Rb_2MoO_4 et MoO_3 mélangés dans le rapport molaire de 1 à 5. La température d'électrocristallisation est de 590°C . Le courant est maintenu à 40 mA. Les cristaux obtenus ont la forme de plaquettes violettes perpendiculaires à l'axe a . Leurs dimensions peuvent atteindre $4 \times 2 \times 0.2$ mm.

2. Données cristallographiques

Les clichés de poudre des cristaux broyés, obtenus à la chambre de focalisation en utilisant la radiation $K\alpha\text{Fe}$, s'indexent dans une maille orthorhombique très proche de celle proposée par Kihlberg (6-8). Aucun dédoublement de raies correspondant à une déformation monoclinique n'est visible. Les clichés de Précession obtenus sur monocristal par les méthodes de Buerger et de Jong Bouman, confirment la symétrie orthorhombique et les lois d'extinction du groupe d'espace proposé $Pnma$.

Afin de simplifier les corrections d'absorption, nous avons tourné une sphère à partir d'un monocristal. Le rayon de la sphère obtenue mesure 0.012 cm, ce qui correspond à un facteur $\mu R = 1.0$. La collecte des intensités des pics de diffraction a été effectuée sur le diffractomètre automatique en utilisant la raie $K\alpha\text{Mo}$. Toutes les raies d'indice l positif ou nul, dont l'angle de diffraction est inférieur à 40 degrés ont été mesurées. Quatre pics équivalents pour un pic quelconque ont ainsi été mesurés et moyennés dans cette symétrie orthorhombique. Les pics de faible intensité ont été mesurés jusqu'à trois fois successivement pour améliorer la statistique, et seuls les pics dont la fréquence nette au sommet était au moins deux fois plus grande que l'écart type de la fréquence brute ont été retenus. Après le calcul des moyennes 2797 réflexions indépendantes ont été obtenues. Leur facteur de consistance interne est de 0.022.

3. Affinement de la structure

Les paramètres de maille ont été déterminés, après affinement par moindre carrés, à partir des positions angulaires de 25 réflexions indépendantes mesurées en $+$ et $-$ θ pour éviter l'erreur de zéro du diffractomètre à 4 cercles. Les paramètres obtenus sont

$$a = 24.487(1) \text{ \AA} \quad b = 5.457(1) \text{ \AA} \\ c = 6.752(1) \text{ \AA} \quad V = 902.2(3) \text{ \AA}^3.$$

Nous avons affiné la structure cristalline dans le groupe d'espace $Pnma$, à partir des positions atomiques proposées par Kihlberg (7). Les facteurs de diffusion atomique et de dispersion anormale utilisés sont ceux établis par Cromer et Weber (15). Le poids affecté à chaque réflexion est égal à

$$w = 1/\sigma^2 \text{ avec } \sigma = (N + N_1 + N_2 \\ + [0.015(N - N_1 - N_2)^2])^{1/2}$$

ou N , N_1 , et N_2 représentent le comptage de la réflexion et de son fond continu mesuré de part et d'autre du pic central.

Les affinements, tant en considérant une agitation thermique isotrope qu'anisotrope pour chaque atome, convergent et se stabilisent aux valeurs suivantes des résidus pondéré wR et non pondéré R pour un nombre de réflexions égal à 2797.

	Nombre de parametres	R	wR
Isotrope	38	0.127	0.191
Anisotrope	82	0.113	0.175

L'accord entre les facteurs de structure observés et calculés est mauvais et les écarts types des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont grands. Nous avons alors procédé à un affinement dans le groupe d'espace orthorhombique, moins symétrique que $Pnma$, mais respectant les mêmes règles d'extinction, soit le groupe $Pn2_1a$. L'affinement converge alors rapidement et les valeurs obtenues pour les résidus sont bien meilleures: $R = 0.024$ et $wR = 0.031$.

Les positions atomiques et la description des ellipsoïdes d'agitation thermique sont consignées dans les Tableaux I et II. Afin de pouvoir comparer aisément notre description structurale à celle de Kihlberg, nous avons conservé la même origine en fixant le paramètre y de l'atome Mo1 à la

valeur $y = \frac{1}{4}$. Les atomes d'oxygène O2, O3, et O4 situés en position 8d du groupe $Pnma$ se dédoublent, du fait de la perte du centre de symétrie, en 2 positions 4c du groupe $Pn2_1a$, nommées: O21, O22, O31, O32, O41, et O42. Au cours des derniers cycles nous avons pris en compte le phénomène d'extinction secondaire dont les effets étaient évidents sur les raies fortes aux petits angles de diffraction. Les principales distances interatomiques calculées figurent dans le Tableau III. Le tableau des facteurs de structure observés et calculés est disponible au laboratoire et peut être communiqué sur demande.

4. Discussion

La structure obtenue reste voisine de celle décrite par Magnéli et ensuite par Kihlberg. Les atomes Mo2, Mo3, et Mo4 sont situés aux centres d'octaèdres d'oxygène reliés entre eux par leurs sommets comme dans ReO_3 . Ces octaèdres constituent des feuillets parallèles infinis de trois octaèdres d'épaisseur, perpendiculaires à l'axe a . Ces feuillets sont reliés entre eux par de tétraèdres MoO_4 avec lesquels ils

TABLEAU I
PARAMÈTRES DES POSITIONS ATOMIQUES

Atome	X	Y	Z
Mo1	0.20529(1)	0.25	0.87252(3)
Mo2	0.14693(1)	0.72957(5)	0.19686(3)
Mo3	0.08716(1)	0.23699(6)	0.52096(3)
Mo4	0.02852(1)	0.73499(7)	0.84135(3)
O1	0.9975(1)	0.9702(5)	0.0106(4)
O21	0.0612(1)	0.0077(4)	0.6856(4)
O22	0.0668(1)	0.5014(4)	0.6614(4)
O31	0.1234(1)	0.9539(5)	0.3625(4)
O32	0.1292(1)	0.4578(5)	0.3228(4)
O41	0.1863(1)	0.0210(5)	0.0381(5)
O42	0.1936(1)	0.5351(5)	-0.0154(4)
O5	0.0314(1)	0.2325(7)	0.3425(3)
O6	0.0944(1)	0.7394(6)	0.0175(3)
O7	0.1645(1)	0.2282(6)	0.6585(4)
O8	0.2241(1)	0.7238(7)	0.3220(4)

TABLEAU II
ELLIPSOIDES D'AGITATION THERMIQUE

Atome	Å	Degrés/a	Degrés/b	Degrés/c
Mo1	0.09	72	81	20
	0.09	99	11	97
	0.07	20	83	109
Mo2	0.08	88	90	2
	0.07	83	7	90
	0.07	7	97	92
Mo3	0.08	31	94	60
	0.08	114	59	41
	0.07	72	31	114
Mo4	0.08	36	95	126
	0.08	54	90	36
	0.08	86	5	93
O1	0.11	20	91	69
	0.09	109	118	34
	0.07	98	28	64
O21	0.11	87	32	58
	0.10	9	97	84
	0.08	98	121	32
O22	0.12	49	101	43
	0.11	133	124	62
	0.08	109	36	60
O31	0.12	33	83	59
	0.11	106	138	52
	0.09	118	48	54
O32	0.12	43	89	47
	0.12	63	140	117
	0.08	59	50	124
O41	0.17	48	77	45
	0.15	124	39	74
	0.08	120	126	50
O42	0.15	37	100	54
	0.14	66	30	107
	0.09	117	62	41
O5	0.11	46	105	132
	0.11	75	16	95
	0.08	48	96	43
O6	0.14	130	116	51
	0.12	105	26	69
	0.08	44	94	47
O7	0.15	77	39	126
	0.13	121	52	52
	0.08	34	81	58
O8	0.15	101	22	71
	0.15	104	111	25
	0.07	18	85	73

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES OBSERVÉES

		Mo-O	O-O	
Tetraèdre Mo1	Mo-O41	1.740(3)	O41-O42	2.833(4)
	Mo-O42	1.754(3)	O41-O7	2.851(4)
	Mo-O7	1.761(2)	O41-O8	2.859(4)
	Mo-O8	1.768(2)	O42-O7	2.858(4)
	\langle Mo1-O	1.756	O42-O8	2.856(4)
			O7-O8	2.942(3)
Octaèdre Mo2	Mo-O31	1.756(3)	O31-O41	2.702(4)
	Mo-O32	1.764(3)	O31-O6	2.701(4)
	Mo-O41	2.147(3)	O31-O8	2.782(4)
	Mo-O42	2.117(3)	O31-O32	2.725(4)
	Mo-O6	1.768(2)	O32-O41	2.806(4)
	Mo-O8	2.070(2)	O32-O6	2.709(4)
	\langle Mo2-O	1.937	O32-O8	2.740(4)
			O41-O42	2.683(4)
			O41-O6	2.727(4)
			O41-O8	2.678(4)
			O42-O6	2.681(4)
			O42-O8	2.608(4)
Octaèdre Mo3	Mo-O21	1.792(2)	O21-O22	2.703(3)
	Mo-O22	1.797(2)	O21-O31	2.679(4)
	Mo-O31	2.078(3)	O21-O5	2.723(4)
	Mo-O32	2.074(3)	O21-O7	2.809(4)
	Mo-O5	1.822(2)	O22-O5	2.745(4)
	Mo-O7	2.110(2)	O22-O7	2.819(4)
	\langle Mo3-O	1.946	O22-O32	2.760(4)
		O31-O5	2.722(4)	
		O31-O7	2.692(4)	
		O31-O32	2.766(4)	
		O32-O5	2.695(4)	
		O32-O7	2.730(4)	
Octaèdre Mo4	Mo-O1	1.879(3)	O1-O1	2.735(6)
	Mo-O1	1.869(3)	O1-O21	2.697(4)
	Mo-O21	1.989(2)	O1-O22	2.724(4)
	Mo-O22	1.995(3)	O1-O5	2.787(4)
	Mo-O5	1.921(2)	O1-O6	2.803(4)
	Mo-O6	2.004(2)	O1-O8	2.687(4)
	\langle Mo4-O	1.943	O1-O6	2.695(4)
		O21-O22	2.771(4)	
		O21-O5	2.723(4)	
		O21-O6	2.796(4)	
		O22-O6	2.816(4)	
		O22-O5	2.716(4)	

partagent des sommets. Dans ces tétraèdres, trois atomes d'oxygène appartiennent à un même feuillet, le quatrième appartient au feuillet voisin (Fig. 1).

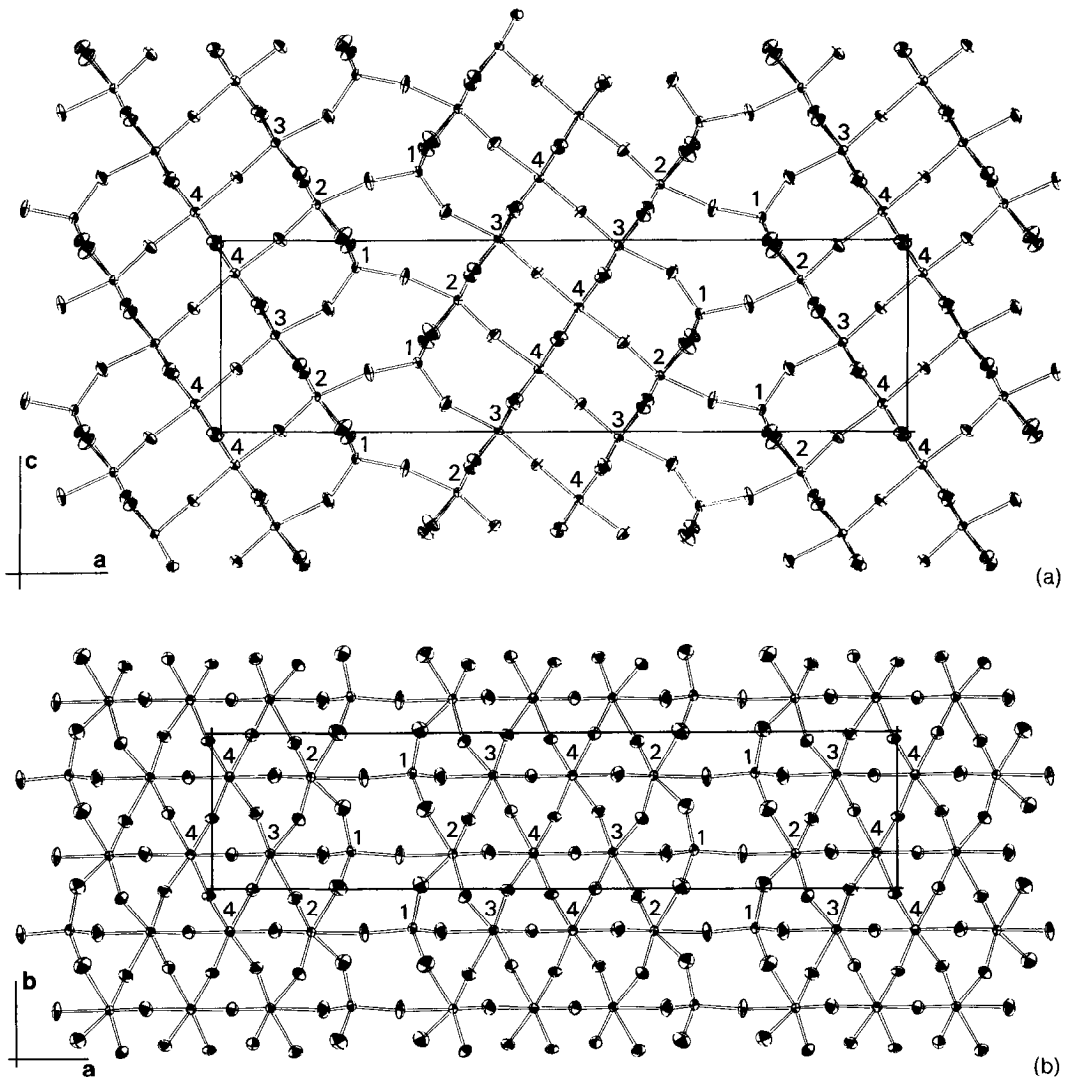


FIG. 1. Structure cristalline. (a) Vue selon l'axe *b*. (b) Vue selon l'axe *c*.

4.1 Positions atomiques

C'est au niveau des déformations locales des sites occupés qu'apparaissent les différences entre les 2 structures (Tableau I). La perte des miroirs *m* perpendiculaires à l'axe *y* en $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$ est bien mise en évidence par les déplacements suivant cet axe des atomes Mo2, Mo3, et Mo4 qui sortent des miroirs. Ces déplacements sont importants, significatifs et d'environ 0.1 Å ce qui repré-

sente environ 300 fois l'écart type σ . Tous ces déplacements se font dans le même sens et correspondent à une diminution de la cote *y* des 3 atomes Mo en sites octaédriques, enchainés dans l'épaisseur du feuillet, par rapport aux deux atomes Mo en sites tétraédriques qui les relient, de chaque côté, aux feuillets voisins.

On peut faire des remarques semblables au sujet des atomes d'oxygène. O1 s'écarte

nettement du centre de symétrie disparu; son déplacement suivant l'axe y par exemple, est de 0.16 Å ce qui représente 60 fois σ . Les atomes O5, O6, O7, et O8 sortent aussi de façon significative des plans miroirs m supprimés. Leurs déplacements suivant l'axe y s'étalent de 0.05 Å (17 fois σ) pour O6 à 0.14 Å (37 fois σ) pour O8. Tous ces déplacements se font dans le même sens et correspondent à une diminution de la cote y . Les atomes O21 et O22 ne sont plus reliés par le centre de symétrie et il en est de même pour les couples O31 et O32, O41 et O42. Les déplacements par rapport aux positions proposées par Kihlborg sont de 0.11 Å (31 fois σ) pour O21, O22, de 0.26 Å (73 fois σ) pour O31, O32 et de 0.28 Å (76 fois σ) pour O41, O42. Suivant la direction de l'axe y , les déplacements des atomes O21, O22, O41, O42 sont en sens inverse de tous les autres.

4.2 Agitation thermique

Comme le montre le Tableau II, l'agitation thermique des atomes Mo est normale et relativement isotrope. Elle est comparable à celle que nous avons donné pour le bronze violet $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (13). L'agitation thermique des oxygènes est bien sur plus élevée et un peu plus anisotrope, mais elle est cependant tout à fait normale. Nous ne retrouvons pas les facteurs de température très élevés signalés par Kihlborg pour les atomes O3 et O4. Selon nos résultats l'amplitude des vibrations thermiques de ces atomes d'oxygène est comparable aux autres, alors qu'elle était le double dans l'affinement précédent. Un examen plus approfondi montre cependant que les atomes O41, O42, O7, et O8 ont dans leur plan principal de vibration, des amplitudes 30% plus élevées que les autres atomes d'oxygène. Ces atomes constituent l'environnement tétraédrique de Mo1; ils sont situés approximativement dans les plans d'oxygène qui limitent en surface les feuillets d'octaèdres, et sont donc moins rigidement liés que ceux

qui, à l'intérieur du feuillet, constituent la charpente de type ReO_3 . Cela explique peut être leur plus grande agitation thermique.

5.0. Distances interatomiques, répartition des électrons 4d des ions Mo et conductivité électronique

L'examen des distances interatomiques du Tableau III confirme en partie les remarques faites par Kihlborg (7). Les tétraèdres Mo1O_4 sont très réguliers, encore plus réguliers que ceux observés par Kihlborg. Les distances Mo1-O sont comprises entre 1.740(3) et 1.768(2) Å et les distances O-O sont comprises entre 2.833(4) et 2.942(3) Å. Les octaèdres $\text{Mo}(i)\text{-O}_6$ avec $i = 2, 3, 4$ sont par contre beaucoup plus irréguliers. On observe un décentrage des cations Mo. On note dans chacun d'eux, trois distances Mo-O courtes, opposées à trois distances Mo-O longues. Ce décentrage décroît régulièrement lorsqu'on va de Mo2 à Mo4, c'est à dire lorsqu'on s'écarte des deux faces du feuillet d'octaèdre pour pénétrer à l'intérieur jusqu'au plan médian. Ainsi dans Mo2O_6 on observe 3 liaisons Mo-O voisines de 1.76 Å opposées à 3 liaisons voisines de 2.11 Å. Dans l'octaèdre Mo3O_6 on observe 3 liaisons voisines de 1.80 Å opposées à 3 liaisons voisines de 2.09 Å, alors que dans l'octaèdre Mo4O_6 ces distances moyennes sont de 1.90 Å et 1.99 Å. Dans tous les cas le décentrage correspond à un déplacement du cation Mo en direction du plan médian du feuillet.

Dans les octaèdres, les distances entre atomes d'oxygène vont de 2.608(4) à 2.806(4) Å pour le premier, de 2.679(4) à 2.819 Å pour le second, et de 2.687(4) à 2.816(4) Å pour le troisième. Le décentrage du cation et la déformation du polyèdre occupé vont donc de pair. Le décentrage plus ou moins important des cations Mo en site octaédrique peut être expliqué par des considérations de répulsion électrostatique. Zachariasen a développé une méthode de

TABLEAU IV
FORCES DE LIAISON $s(i)$ ET CHARGES EFFECTIVES DES IONS

	Mo1	Mo2	Mo3	Mo4	$\nu(i)$
O1				1.01	
				1.04	2.05
O21			1.33	0.71	2.04
O22			1.31	0.70	2.00
O31		1.50	0.53		2.03
O32		1.46	0.54		2.00
O41	1.57	0.43			2.00
O42	1.51	0.47			1.98
O5			1.21	0.88	2.09
O6		1.44		0.68	2.12
O7	1.47		0.48		1.95
O8	1.44	0.55			1.99
$\nu(i)$	5.99	5.85	5.40	5.02	

calcul des forces de liaison entre anions et cations proches voisins, où est prise en compte l'anisotropie des forces de liaison (16).

Cette méthode appliquée au composé étudié avec une valeur $D1$ de 1.882 Å pour Mo–O, conduit aux forces de liaison $s(i)$ et aux charges effectives $\nu(i)$ de tous les ions (Tableau IV); $s(i)$ est donné par la relation:

$$s(i) = \exp \left[\frac{1}{0.166} \left(1 - \frac{D}{D1} \right) \right].$$

La valeur de $D1 = 1.890$ proposée par Zachariasen pour le molybdène conduit à la valeur pas très réaliste de $\nu(i) = 6.12$ pour Mo1. Nous avons pris la liberté de réduire légèrement la valeur de $D1$ de façon à ramener la charge de Mo1 à 6. Les valeurs des valences moyennes calculées sont tout à fait acceptables. Le cation Mo1 en site tétraédrique est à l'état Mo^{6+} , tandis que les cations Mo2, Mo3, et Mo4 en site octaédrique ont respectivement une charge moyenne de 5.8, 5.4, et 5.0. Quant aux atomes d'oxygène leur charge calculée est comprise entre -1.9 et -2.1 . Dans ces conditions le décentrage des cations $\text{Mo}(i)$ avec $i = 2, 3, 4$, ou plus exactement le déplace-

ment d'un cation Mo du centre de l'octaèdre en direction du plan médian du feuillet, peut s'interpréter comme l'éloignement d'un cation $\text{Mo}(i)$ de cations $\text{Mo}(i - 1)$ plus chargés électriquement, en direction de cations $\text{Mo}(i + 1)$ moins chargés. En effet si l'on déplace un plan perpendiculairement à l'axe x à l'intérieur d'un feuillet, ou ce qui revient au même, si l'on considère l'enchaînement des octaèdres à l'intérieur d'un feuillet non pas suivant leur pseudoaxe 4 mais suivant un de leur pseudoaxe 2, on observe la succession Mo2–Mo3–Mo4–Mo4–Mo3–Mo2 lorsqu'on va d'un bord à l'autre du feuillet. Deux tétraèdres Mo1 situés de part et d'autre du motif, relie le feuillet aux deux feuillets voisins. Les distances Mo–Mo observées confirment cette hypothèse. En effet les distances moyennes sont de

3.792 Å pour Mo2–Mo3, 3.759 Å pour

Mo3–Mo4, 3.739 Å pour Mo4–Mo4.

Comme le montre l'étude des charges moyennes des cations Mo, les électrons $4d$ sont essentiellement localisés autour des ions Mo3 et Mo4 c'est à dire au voisinage des plans médians des feuillets. C'est donc au voisinage de ces plans que s'effectue le transfert électronique, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène, dans des liaisons de type Mo–O–Mo. Il existe pour ces atomes, une bande de conduction hybridée, construite sur les états $4d t_{2g}$ des atomes de Molybdène et les états $2p$ des atomes d'oxygène. Dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, c'est à dire suivant Ox , le transfert d'électrons est bloqué entre les feuillets, au niveau des tétraèdres Mo1 comme le montre leur charge +6. En conséquence la bande de conduction du matériau et sa surface de Fermi sont extrêmement anisotropes, et la conductivité observée est quasi bidimensionnelle. On constate donc dans $\text{Mo}_4\text{O}_{11-\gamma}$ une structure électronique tout à fait voisine de celle observée dans le bronze $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (14).

References

1. C. HAAG AND A. MAGNÉLI, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **19A**, No. 2 (1944).
2. A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.* **2**, 501 (1948).
3. A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.* **2**, 861 (1948).
4. A. MAGNÉLI, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups.* **14**, No. 8 (1950).
5. O. GLEMSER AND G. LUTZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **263**, 2 (1950).
6. L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.* **13**, 954 (1959).
7. L. KIHNBORG, *Ark. Kemi* **21**, No. 35, 365 (1963).
8. L. KIHNBORG, *Ark. Kemi* **21**, No. 44, 471 (1963).
9. M. A. PY, PH.E. SCHMID, AND J. T. VALLIN, *Nuovo Cimento* **38**, 271 (1977).
10. J. GHOSE, N. N. GREENWOOD, G. C. HALLAM, AND D. A. READ, *J. Solid State Chem.* **19**, 365 (1976).
11. H. GRUBER, H. HASELMAIR, AND H. P. FRITZER, *J. Solid State Chem.* **47**, 84 (1983).
12. H. GUYOT, C. ESCRIBE-FILIPPINI, G. FOURCAUDOT, K. KONATE, AND C. SCHLENKER, *J. Phys. Lett.*, a paraître.
13. R. BUDER, J. DEVENYI, J. DUMAS, J. MARCUS, J. MERCIER, C. SCHLENKER, AND H. VINCENT, *J. Phys. Lett.* **43**, L59 (1982).
14. H. VINCENT, M. GHEDIRA, J. MARCUS, J. MERCIER, AND C. SCHLENKER, *J. Solid State Chem.* **47**, 113 (1983).
15. D. T. CROMER, AND J. T. WEBER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
16. W. H. ZACHARIASEN, *J. Less-Common Met.* **62**, 1 (1978).