

## Etude de Chromates, Molybdates et Tungstates Hydratés. I. Etude Structurale de $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

PAR O. BARS, J. Y. LE MAROUILLE ET D. GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallogénie, associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 7 juillet 1976, accepté le 29 septembre 1976)

The crystal structure of  $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  has been determined by X-ray diffraction with an automatic diffractometer and Mo  $K\alpha$  radiation. The space group is  $P\bar{1}$  with  $a = 6.529$  (7),  $b = 10.706$  (12),  $c = 6.341$  (7) Å,  $\alpha = 76.44$  (9),  $\beta = 109.03$  (9),  $\gamma = 90.31$  (9)°. The parameters were refined to  $R = 0.065$  and  $R_w = 0.075$  for 3041 reflexions.  $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  is not isostructural with  $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , in spite of a great similarity between their unit cells.

### Introduction

Le comportement chimique des chromates, molybdates et tungstates hydratés est différent suivant le nombre de molécules d'eau qui les constituent. Nous avons entrepris l'étude de certains hydrates afin de préciser le rôle de l'eau dans ces composés, de déterminer son influence sur les divers types structuraux possibles et aussi pour comprendre certains phénomènes physicochimiques comme la décomposition thermique.

### Partie expérimentale

Le molybdate de magnésium pentahydraté a été préparé par Meullemestre & Pénigault (1975). Cet hydrate cristallise sous forme d'aiguilles fréquemment maclées. Les paramètres cristallins ont été obtenus à partir des méthodes de Weissenberg et de Buerger, puis affinés par moindres carrés.

Groupe spatial:  $P\bar{1}$  (triclinique);  $a = 6,529$  (7),  $b = 10,706$  (12),  $c = 6,341$  (7) Å,  $\alpha = 76,44$  (9),  $\beta = 109,03$  (9),  $\gamma = 90,31$  (9)°;  $V = 406,1$  Å<sup>3</sup>;  $D_m = 2,29$ ;  $D_c = 2,24$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ .

Ces paramètres, comparables à ceux déterminés par Baur & Rolin (1972) pour le sulfate de magnésium pentahydraté, et par Bertrand, Dusausoy, Protas & Wattle-Marion (1971) pour le chromate de magnésium pentahydraté, ont été choisis afin de comparer aisément cette structure à celle de  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , mais il faut bien remarquer que la maille ainsi définie n'est pas directe.

La mesure des intensités a été faite sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: mesures effectuées pour  $2^\circ < \theta < 35^\circ$ ; balayage:  $w-2\theta$ ; angle de balayage:  $2,1^\circ + 0,45^\circ \text{tg}\theta$ ; ouverture: 3 mm; temps

maximum permis pour le balayage final: 60 s; vitesse de balayage:  $20,1166/2^\circ \text{min}^{-1}$ .

Après correction de Lorentz-polarisation et moyenne, il est resté 3041 plans indépendants. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

La méthode de Patterson nous a permis de positionner les atomes lourds (Mg, Mo). Une synthèse Fourier-différence nous a donné sans ambiguïté la position des oxygènes. Les seules données cristallographiques ne nous ont pas permis de placer les hydrogènes, que nous espérons toutefois positionner ultérieurement à l'aide d'un calcul de potentiel.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température anisotropes a été effectué par moindres carrés (Prewitt, 1966), le schéma de pondération utilisé étant  $w = (w_c^{-1} + p^2|F_o|^2)^{-1}$ , où  $w_c$  est le poids du comptage statistique; la valeur  $p$  a été prise égale à 0,05 afin que la variation de  $w||F_o| - |F_c||^2$  en fonction de  $|F_o|$  soit la plus proche possible de l'unité; les corrections d'extinction secondaire ont été effectuées selon la formulation de Larson (1967), et l'affinement a ainsi conduit à un facteur  $R$  de 6,5% ( $R_w = 7,5\%$ ).<sup>\*</sup> Les positions atomiques, et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau 1. Il faut y noter plus particulièrement au niveau des paramètres d'agitation thermique  $B$  équivalent, une différence entre les deux atomes de magnésium, explicable par un environnement chimique non identique, ainsi que nous le verrons ultérieurement, et une dispersion au niveau des atomes d'oxygène provenant de la non introduction des atomes d'hydrogène.

<sup>\*</sup> La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32203: 10 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 1. Paramètres de position en coordonnées fractionnaires et paramètres d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) avec leurs écarts types

La définition du facteur de température de Debye-Waller est:  $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ . Le facteur de température isotrope équivalent est:  $\frac{4}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + 2\beta_{12}ab \cos \gamma + 2\beta_{13}ac \cos \beta + 2\beta_{23}bc \cos \alpha)$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{\text{eq.}} (\text{\AA}^2)$
Mg(1)	0	0	0	105 (7)	27 (3)	108 (8)	-19 (3)	33 (6)	-7 (4)	1,44
Mg(2)	0,5	0,5	0	52 (6)	26 (2)	78 (7)	-13 (3)	4 (5)	-6 (3)	1,07
Mo	0,12850 (8)	0,29801 (5)	0,67460 (9)	55 (1)	22,3 (4)	68 (1)	-11,9 (4)	8,6 (7)	-10,5 (3)	0,94
O(1)	0,1474 (9)	0,1387 (5)	0,8375 (9)	180 (13)	37 (4)	160 (14)	-37 (6)	59 (11)	8 (6)	2,28
O(2)	0,3496 (8)	0,3750 (5)	0,8154 (8)	117 (11)	39 (4)	142 (13)	-31 (5)	-21 (10)	-28 (6)	1,99
O(3)	0,8824 (8)	0,3734 (6)	0,6525 (9)	83 (11)	88 (6)	176 (15)	26 (6)	-6 (10)	-30 (8)	2,65
O(4)	0,1337 (7)	0,2965 (5)	0,3980 (8)	113 (10)	43 (4)	90 (11)	-11 (5)	17 (9)	-21 (5)	1,63
O(W5)	0,7287 (9)	0,1258 (5)	0,9116 (9)	171 (14)	44 (5)	201 (16)	1 (6)	59 (12)	3 (7)	2,53
O(W6)	0,1489 (9)	0,0569 (5)	0,3057 (9)	231 (16)	42 (5)	139 (14)	-10 (7)	11 (12)	-26 (6)	2,55
O(W7)	0,5087 (7)	0,3697 (5)	0,3069 (8)	98 (10)	47 (4)	96 (11)	-21 (5)	16 (9)	-11 (6)	1,72
O(W8)	0,7947 (7)	0,4200 (5)	0,0219 (9)	72 (10)	74 (5)	145 (13)	11 (6)	20 (9)	-12 (7)	2,20
O(W9)	0,4094 (9)	0,8879 (6)	0,7235 (10)	158 (14)	59 (5)	206 (17)	13 (7)	37 (12)	-14 (8)	2,70

## Description et discussion

Dans  $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  les deux atomes de magnésium cristallographiquement différents sont coordonnés octaédriquement par quatre molécules d'eau et deux atomes d'oxygène, situés en *trans*, provenant des ions molybdates.

Ainsi chaque octaèdre  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2]$  est lié à deux tétraèdres  $[\text{MoO}_4]$  formant des chaînes, avec alternativement un octaèdre et un tétraèdre (Fig. 1) qui se développent parallèlement à l'axe  $[110]$ . Ces chaînes sont reliées entre elles d'une part par la cinquième molécule d'eau qui n'a aucun lien avec les atomes de magnésium, d'autre part, par des interactions fortes entre atomes d'oxygène de chaînes voisines (Fig. 2a et Tableau 2).

Tableau 2. Interactions fortes entre atomes d'oxygène de chaînes voisines

O(W7)—O(3)	2,704 (6) Å	O(W5)—O(W9)	2,718 (6) Å
—O(4)	2,765 (6)	—O(3)	3,120 (9)
O(W8)—O(3)	2,735 (7)	O(W6)—O(W9)	2,834 (8)
—O(4)	2,728 (7)	—O(4)	2,770 (7)

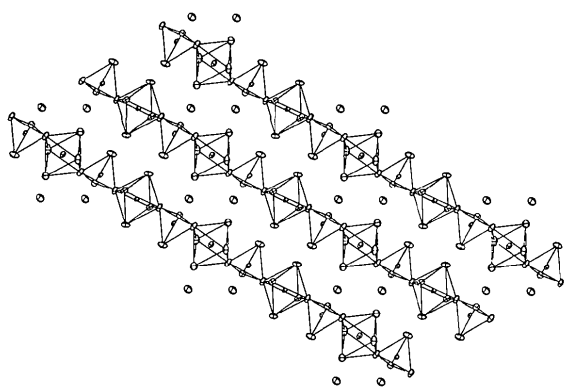
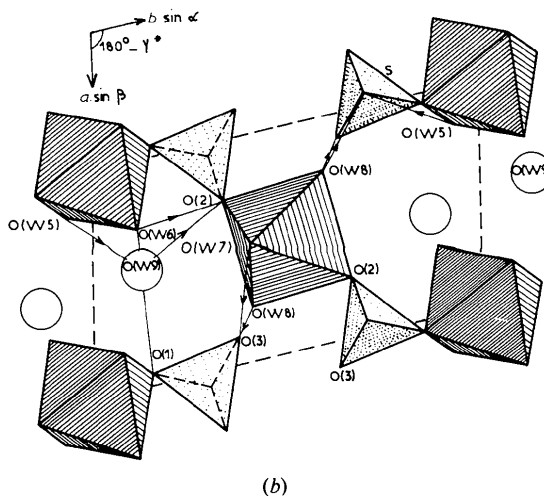
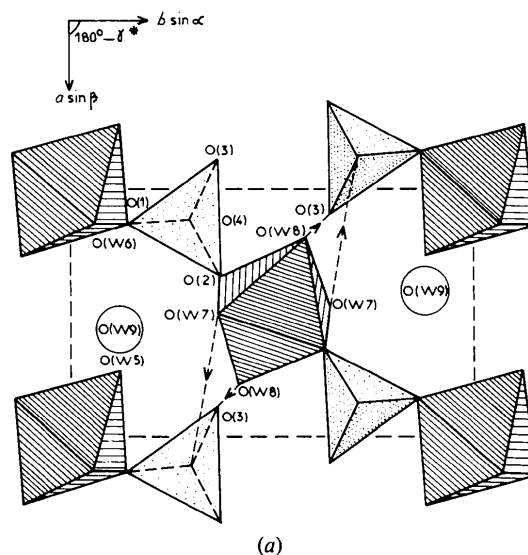


Fig. 1. Projection sur le plan (110).

Fig. 2. Vue parallèle à  $[001]$  pour (a)  $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et (b)  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Les distances et angles caractéristiques des tétraèdres  $[\text{MoO}_4]$  et des octaèdres  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2]$  sont rassemblés dans le Tableau 3. Ces valeurs montrent que le tétraèdre  $\text{MoO}_4$  ne subit pratiquement pas de déformation, et que sa symétrie idéale reste donc  $T_d$ ; par contre l'octaèdre  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2]$  présente une déformation significative quoique faible, sa symétrie idéale n'étant que  $D_{4h}$ . La distance moyenne de 1,75<sub>6</sub> Å pour la liaison molybdène-oxygène est identique à celles déterminées dans un grand nombre de molybdates anhydres et répertoriées par Schröder (1975), quant aux valeurs moyennes magnésium-oxygène et

oxygène-oxygène, elles sont comparables à celles déterminées pour  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Tableau 4).

Il faut cependant remarquer que, au contraire des cas précédents, les distances magnésium-oxygène (oxygène provenant des tétraèdres  $\text{MoO}_4$ ) sont plus courtes que les distances magnésium-oxygène (oxygène provenant des molécule d'eau).

La présence de la molécule d'eau excédentaire provoque un environnement différent des deux octaèdres de magnésium. Ainsi, si l'on considère les huit plus proches atomes de molybdène, ils forment autour du magnésium situé en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  une cage plus étroite (distances Mg-Mo comprises entre 3,675 et 5,569 Å) que pour l'atome de magnésium situé en (0,0,0) (distances Mg-Mo comprises entre 3,604 et 8,253 Å). Ceci explique vraisemblablement la différence d'agitation thermique de ces deux atomes de magnésium.

Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, le composé  $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  n'est pas isostructural des sels équivalents  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Bien que ceux-ci soient caractérisés également par la présence de chaînes où se retrouvent alternativement octaèdre et tétraèdre, et se développant suivant [110], les orientations relatives des octaèdres et tétraèdres sont différentes, ainsi que le montre la comparaison de la Fig. 2(a) et (b). Il s'en suit une position cristallographique totalement différente pour la cinquième molécule d'eau, qui garde cependant son rôle de lien entre les chaînes.

Nous ne discuterons pas dans cette publication cette différence structurale, ni son origine. Elle entraîne en effet un bouleversement important dans le réseau de liaisons hydrogènes. C'est pourquoi nous tentons actuellement de positionner les atomes d'hydrogène par un calcul de potentiel.

Nous comptons ainsi dans un prochain article de cette série comparer ces trois structures et interpréter ainsi les différences observées dans leur décomposition thermique.

#### Références

- BAUR, W. H. & ROLIN, J. L. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1448-1455.  
 BERTRAND, G., DUSAUSOY, Y., PROTAS, Y. & WATELLE-MARION, G. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 272, 530-533.  
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* 23, 664-665.  
 MEULLEMESTRE, J. & PÉNIGALT, E. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1925-1932.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-squares Program.*  
 SCHRÖDER, F. A. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2294-2309.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Tétraèdre ( $\text{MoO}_4$ )			
	Mg-O	O-O	O-Mo-O
Mo-O(1)	1,756 (4)	2,834 (5)	111,08 (22)
Mo-O(2)	1,747 (4)	2,843 (6)	108,46 (23)
Mo-O(3)	1,752 (4)	2,874 (6)	110,03 (22)
Mo-O(4)	1,768 (4)	2,880 (6)	107,74 (23)
$\bar{d}_{\text{Mo-O}}$	1,756	2,885 (6)	110,24 (22)
		2,888 (6)	109,24 (22)
		$\bar{d}_{\text{O-O}}$ 2,867	Moyenne 109,5
Octaèdre $[\text{MgO}_2(\text{OH})_2]$			
	Mg-O		O-O
$2 \times \text{Mg}(1)\text{-O}(1)$	2,026 (4)		2,878 (8)
$2 \times \text{Mg}(1)\text{-O}(W5)$	2,071 (5)		2,889 (6)
$2 \times \text{Mg}(1)\text{-O}(W6)$	2,097 (5)		2,917 (6)
			2,942 (6)
$2 \times \text{Mg}(2)\text{-O}(2)$	2,024 (4)		2,893 (7)
$2 \times \text{Mg}(2)\text{-O}(W7)$	2,095 (4)		3,000 (8)
$2 \times \text{Mg}(2)\text{-O}(W8)$	2,060 (5)		2,893 (6)
$\bar{d}_{\text{Mg-O}}$	2,062		2,863 (6)
			2,932 (7)
			2,913 (7)
			2,915 (6)
Variation de O-Mg(1)-O	87,92-92,08		2,961 (7)
O-Mg(2)-O	89,00-91,00		$\bar{d}_{\text{O-O}}$ 2,916

Tableau 4. Valeurs moyennes Mg-O, O-O (Å) et variation de O-Mg-O (°)

	$\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\bar{d}_{\text{Mg-O}}$	2,062	2,063	2,063
$\bar{d}_{\text{O-O}}$	2,916	2,918	2,918
Variation de O-Mg-O	87,92-92,08	86,9-93,1	88,6-91,4