

- LAÜGT, M. B., DURIF, A. & GUITEL, J. C. (1978). *J. Solid State Chem.* **25**, 39–47.  
 LAÜGT, M. B. & GUITEL, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3465–3468.  
 LAÜGT, M. B. & TORDJMAN, I. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 203–205.  
 SAKURAI, T. (1971). Editor. *The Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.  
 SHOEMAKER, G. L., ANDERSON, J. B. & KOSTINER, E. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2969–2972.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2558–2560

## Etude de Chromates, Molybdates et Tungstates Hydratés. III. Etude Structurale du Molybdate de Zinc Dihydraté

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

*Laboratoire de Cristalochimie, associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue de Général Leclerc, 35031 Rennes CEDEX, France*

(Reçu le 27 janvier 1978, accepté le 19 juin 1980)

### Abstract

The crystal structure of  $\text{ZnMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  has been determined by X-ray diffraction from 3506 independent reflexions collected on an automatic four-circle diffractometer.  $\text{ZnMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1$ , with  $a = 8.546$  (15),  $b = 10.263$  (21),  $c = 5.887$  (7) Å,  $\beta = 90.57$  (14)°,  $Z = 2$ ,  $V = 516.3$  Å<sup>3</sup>,  $d_m = 3.38$ ,  $d_x = 3.36$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was solved by the heavy-atom method and full-matrix least-squares refinement gave  $R = 0.041$  and  $R_w = 0.052$ . The structure consists of groups of two  $[\text{ZnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  octahedra linked together in the  $ab$  plane by  $[\text{MoO}_4]$  tetrahedra. The two-dimensional feature of this arrangement clearly shows the very important role of water molecules.

### Introduction

L'étude cristallographique des chromates, molybdates, tungstates et sulfates hydratés de métaux  $M$  bivalents, de formule générale  $MM'O_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , montre l'existence de types structuraux différents en fonction d'une part du degré d'hydratation et d'autre part de la taille respective des tétraèdres  $M'O_4$  et des octaèdres  $MO_6$  (Bars, Le Marouille & Grandjean, 1980). Afin de préciser cette étude nous avons entrepris la détermination structurale du molybdate de zinc dihydraté,  $\text{ZnMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En effet, avec  $\text{MgMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui lui est isotype, c'est le molybdate de métal bivalent au plus bas degré d'hydratation dont la structure ait été résolue.

### Partie expérimentale

Le molybdate de zinc dihydraté a été préparé par Meullemeestre & Penigault (1975) à partir d'un mélange équimolaire de molybdène et d'oxyde de zinc en suspension aqueuse à température ambiante. Les cristaux se déposent sous la forme de petits prismes très réguliers. Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés à partir des diagrammes de poudre (groupe d'espace  $P2_1$  ou  $P2_1/m$ ).

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions  $0,06 \times 0,06 \times 0,16$  mm ont été enregistrées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 dans les conditions suivantes: longueur d'onde 0,70926 Å (monochromateur de graphite); balayage  $\omega/2\theta$ ; angle de balayage  $(1,5 + 0,5 \text{ tg } \theta)^\circ$ ; ouverture de la fente compteur  $(3 + 0,5 \text{ tg } \theta)$  mm; vitesse de balayage  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Les 3506 réflexions non nulles indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation; aucune correction d'absorption n'a été effectuée ( $\mu_1 = 7,1 \text{ mm}^{-1}$ ).

Le test de centrosymétrie (Karle, Dragonnette & Brenner, 1965) basé sur la statistique des facteurs de structure normalisés indique l'absence de centre de symétrie:

	centrosymétrique	non centrosymétrique
$\langle  E ^2 \rangle = 1,000$	1,000	1,000
$\langle  E ^2 - 1 \rangle = 0,761$	0,968	0,736
$\langle  E  \rangle = 0,881$	0,798	0,886.

L'interprétation de la fonction de Patterson conduit dans le groupe  $P2_1$  à positionner les atomes de zinc et

Tableau 1. *Coordonnées atomiques fractionnaires et  $B_{\text{eq}}$* 

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Mo(1)	0,24866 (6)	0	0,20066 (8)	0,69
Mo(2)	0,75369 (6)	0,07141 (5)	0,20869 (8)	0,68
Zn(1)	0,06756 (7)	0,27871 (11)	0,00740 (11)	0,96
Zn(2)	0,43843 (8)	0,28193 (11)	-0,04019 (12)	0,96
O(1)	0,1211 (6)	-0,1038 (7)	0,0590 (10)	1,65
O(2)	0,4352 (6)	-0,0693 (7)	0,1968 (9)	1,37
O(3)	0,1989 (7)	0,0169 (9)	0,4887 (9)	1,99
O(4)	0,2604 (6)	-0,8422 (6)	0,0639 (9)	1,26
O(5)	0,6225 (7)	-0,8356 (7)	0,0475 (10)	1,83
O(6)	0,9421 (6)	-0,8642 (6)	0,1678 (10)	1,43
O(7)	0,7138 (7)	-0,9113 (8)	0,5004 (9)	2,14
O(8)	0,7597 (5)	-0,0983 (5)	0,1259 (9)	1,22
O(W1)	0,0754 (8)	-0,6269 (7)	0,3307 (10)	2,17
O(W2)	0,9875 (6)	-0,3075 (6)	0,3142 (9)	1,66
O(W3)	0,4520 (8)	-0,6253 (7)	0,2786 (9)	2,28
O(W4)	0,5616 (7)	-0,3100 (7)	0,3627 (9)	1,58

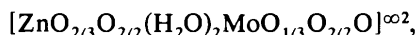
de molybdène. Une synthèse de Fourier 'différence' tridimensionnelle a permis sans ambiguïté la localisation de tous les oxygènes. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope a été effectué par moindres carrés et matrice totale (Prewitt, 1966) en minimisant la fonction  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , où  $w^{-1} = [\sigma^2(I)/I] + p^2I$  (McCandlish, Stout & Andrews, 1975) avec  $p = 0,04$ .

Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déterminées géométriquement. Celles-ci n'ayant pu être affinées de façon satisfaisante, ont été gardées constantes pendant l'affinement:  $R = 0,041$  et  $R_w = 0,052$  avec  $S = \sum w\Delta F^2/(m - n) = 1,29$ .

Les positions atomiques ainsi que les  $B$  équivalents calculés par la formule  $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} \beta_{ij} (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$  Å<sup>2</sup> sont rassemblés dans le Tableau 1.\*

### Description de la structure et discussion

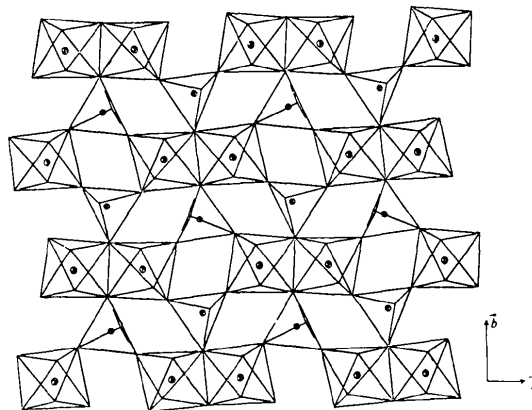
Les deux atomes de zinc cristallographiquement indépendants sont chacun octaédriquement coordonnés par deux molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène. Ces deux octaédres  $[\text{ZnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  sont accolés par une arête. Les deux molécules d'eau sont situées en *trans* l'une par rapport à l'autre et chacun des quatre oxygènes est apporté par un tétraèdre  $\text{MoO}_4$ . L'enchaînement de ces polyèdres s'effectue pour constituer des couches de formule:



se développant dans le plan (001) (Fig. 1). Cette formulation montre clairement l'existence dans chaque

tétraèdre  $\text{MoO}_4$  d'un seul oxygène non partagé. Ainsi les molécules d'eau pourront établir des liaisons hydrogène avec cet oxygène pour assurer la cohésion entre les couches.

Les distances et les angles caractéristiques des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  et des octaédres sont rassemblés dans le Tableau 2. Ces valeurs montrent que l'entité tétraédrique  $\text{MoO}_4$  de symétrie idéale  $T_d$  est légèrement déformée. Si les distances moyennes molybdène-oxygène dans les tétraèdres I et II de 1,763 et 1,769 Å sont comparables à celles déterminées par Schröder (1975) sur un grand nombre de molybdates anhydres, il est intéressant de constater que les oxygènes O(1), O(2), O(5) et O(6) appartenant simultanément à deux polyèdres (un tétraèdre et un octaèdre) donnent des distances molybdène-oxygène beaucoup plus courtes que ceux [O(4) et O(8)] partagés par trois polyèdres (un tétraèdre et deux octaédres). Ce phénomène d'élongation de la distance métal-oxygène en fonction du degré de coordination de l'oxygène se rencontre

Fig. 1. Association des polyèdres  $\text{ZnO}_6$  et  $\text{MoO}_4$  dans le plan (001).Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) dans les polyèdres de coordination*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

#### Tétraèdres $\text{MoO}_4$

Mo(1)-O(1)	1,733 (6)	Mo(2)-O(5)	1,745 (6)
Mo(1)-O(2)	1,746 (5)	Mo(2)-O(6)	1,759 (5)
Mo(1)-O(3)	1,762 (5)	Mo(2)-O(7)	1,762 (6)
Mo(1)-O(4)	1,811 (5)	Mo(2)-O(8)	1,810 (5)
$\bar{d}_{\text{Mo-O}} = 1,763$ Å		$\bar{d}_{\text{Mo-O}} = 1,769$ Å	

#### Octaèdres $\text{ZnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$

Zn(1)-O(1)	2,047 (6)	Zn(2)-O(5)	2,045 (6)
Zn(1)-O(6)	2,053 (6)	Zn(2)-O(4)	2,083 (6)
Zn(1)-O(4)	2,086 (6)	Zn(2)-O(2)	2,090 (6)
Zn(1)-O(8)	2,100 (5)	Zn(2)-O(W3)	2,107 (7)
Zn(1)-O(W1)	2,136 (7)	Zn(2)-O(W4)	2,120 (6)
Zn(1)-O(W2)	2,138 (6)	Zn(2)-O(8)	2,149 (5)
$\bar{d}_{\text{Zn-O}} = 2,093$ Å		$\bar{d}_{\text{Zn-O}} = 2,099$ Å	

\* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinés et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35500: 25 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

