

réseau qui renforce encore la cohésion structurale déjà largement assurée par les tétraèdres sulfate.

#### Références

BONNIN, A. (1981). A paraître.

JOHANSSON, G. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 1234–1244.  
 KARLE, I. L., DRAGONNETTE, K. S. & BRENNER, S. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 713–719.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS 5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.  
 RIOU, A. & BONNIN, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 706–709.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 1035–1039

## Etude Structurale du Molybdate Double d'Argent et de Zinc $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

PAR C. GICQUEL-MAYER, M. MAYER ET G. PEREZ

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Haute-Normandie, 6 boulevard de Broglie, 76130 Mont Saint Aignan, France*

(Reçu le 6 mai 1980, accepté le 3 décembre 1980)

#### Abstract

The crystal structure of  $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $M_r = 826.29$ , has been determined from a single crystal: triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.992$  (6),  $b = 8.712$  (7),  $c = 10.818$  (7) Å,  $\alpha = 64.24$  (2),  $\beta = 66.51$  (2),  $\gamma = 76.27$  (3)°,  $V = 542.76$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_x = 4.85$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 11.3$  mm<sup>-1</sup>;  $R = 0.042$  for 1877 independent reflections. The structure is built up of slightly distorted  $\text{ZnO}_6$  octahedra and  $\text{MoO}_4$  tetrahedra. The Zn–O bond lengths vary from 1.981 to 2.189 Å and the Mo–O from 1.731 to 1.802 Å. The structure consists of pairs of  $\text{ZnO}_6$  octahedra and  $\text{MoO}_4$  tetrahedra linked to form layers. The cohesion of the layers is *via* Ag atoms. This determination is of interest because it shows the large anisotropic thermal vibration of the Ag atoms.

#### Introduction

De nombreuses phases issues du ternaire  $M_2\text{O}$ – $\text{ZnO}$ – $\text{MoO}_3$  avec  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  ont déjà été synthétisées par Gicquel-Mayer & Perez (1975), Gicquel-Mayer, Mayer & Perez (1976) et Klevtsova & Magarill (1970). La détermination des différentes structures a permis de démontrer l'évolution de l'édifice cristallin avec la nature de l'ion alcalin.

Pour une stoechiométrie donnée, les composés du lithium et du sodium présentent des analogies structurales, qui diffèrent des composés du potassium. L'étude de cette systématique concernant les ions monovalents s'est poursuivie avec l'argent, objet du présent travail. Signalons par ailleurs que la littérature ne mentionne aucun molybdate double d'argent et de zinc.

#### Synthèse et étude radiocristallographique

Des mélanges de carbonate d'argent, d'oxydes de zinc et de molybdène pour différentes stoechiométries sont portés à la fusion vers 1123 K.

Une nouvelle phase a été caractérisée par son diagramme de diffraction X pour les rapports stoechiométriques  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{MoO}_3 = 1/2/3$ .

Par refroidissement lent du liquide, des aiguilles apparaissent dans le large domaine de composition pour lequel le rapport  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MoO}_3$  varie entre 0,2 et 0,5.

L'analyse quantitative des monocristaux isolés au sein du mélange conduit à la formulation  $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Les cristaux obtenus sont de couleur jaune paille. Le cristal choisi pour une détermination structurale présente les dimensions suivantes: 0,5 × 0,075 × 0,05 mm. Les données cristallographiques sont regroupées dans le Tableau 1. Les mesures des intensités diffractées ont été effectuées sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4.

Etant donnée la morphologie peu définie du cristal, nous n'avons pas pu effectuer les corrections d'absorption malgré la valeur relativement élevée du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu \approx 11,3$  mm<sup>-1</sup>).

L'enregistrement des mesures sur tout l'espace fournit 4216 données significatives. Nous avons noté une variation de l'intensité relative des réflexions équivalentes  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  inférieure à 10%; aussi les moyennes entre ces intensités ont-elles été effectuées. 2144 réflexions indépendantes correspondant au demi-espace sont corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Tenant compte des écarts types tels que  $I \geq 3\sigma(I)$ , 1877 réflexions sont conservées.

Tableau 1. *Données radiocristallographiques*

## (1) Conditions d'enregistrement

Température: 293 K  
 Radiation:  $\text{Mo K}\alpha$   
 Monochromatisation: cristal de graphite orienté  
 Distance cristal-détecteur: 173 mm  
 Fenêtre du détecteur: hauteur 4 mm, largeur 3,00 + 1,00 tg  $\theta$  (mm)  
 Angle de 'take-off': 4°  
 Mode de balayage:  $\omega/2\theta = 6$   
 Amplitude de balayage:  $\theta = A + B \text{ tg } \theta$ ,  $A = 2,20^\circ$ ,  $B = 0,35^\circ$   
 Angle de Bragg maximum: 26°  
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage: 10 000 coups max. sur  $I$  nette  
 $T_{\text{max}} = 40 \text{ s}$ ,  $V = 20,11/4^\circ \text{ min}^{-1}$

	Contrôle d'intensité	Contrôle d'orientation
Réflexions choisies	$\bar{1}0\bar{3}$ , $\bar{3}10$ , $34\bar{2}$	$\bar{1}1\bar{2}$ , 614, $\bar{1}51$
Périodicité	100 réflexions	100 réflexions

## (2) Conditions d'affinement

Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 15  
 Nombre de réflexions enregistrées: 4216 dans les huit octants  
 Nombre de réflexions indépendantes: 2144  
 Nombre de réflexions utilisées: 1877 ( $I \geq 3\sigma(I)$ )  
 Nombre de variables affinées: 177  
 Indice résiduel  $R = \sum |k|F_o| - |F_c| / \sum k|F_o| = 0,042$

Les tests statistiques de Wilson montrent un caractère centré de la structure. Les tests physiques d'optique non linéaire sont négatifs. Le groupe d'espace  $P\bar{1}$  a été retenu.

**Détermination de la structure**

L'exploitation de la fonction de Patterson  $P(u, v, w)$  (méthode de l'atome lourd) s'étant révélée difficile par la présence d'un trop grand nombre d'atomes à considérer, nous avons analysé conjointement les résultats des méthodes directes (programme *MULTAN*) de Declercq, Germain, Main & Woolfson (1973) et Woolfson (1977).

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 370-168 avec les programmes *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés respectivement pour  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont tirés des tables publiées par Cromer & Waber (1965).

Dans un premier temps, nous avons localisé sept atomes lourds [cinq en position générale  $2(i)$  et deux respectivement en  $1(a)$  et  $1(d)$ ].

A l'aide de synthèses de Fourier tridimensionnelles consécutives, utilisant la contribution des atomes lourds déjà localisés, nous avons pu déterminer les positions des 12 atomes d'oxygène [position générale  $2(i)$ ]. L'affectation des sites à l'argent, au molybdène ou au zinc a été précisée en comparant les facteurs d'agitation thermique et les distances interatomiques métal-oxygène habituellement retenues dans la littérature.

A partir du modèle ainsi construit, une série de cycles d'affinement nous a permis d'améliorer le facteur  $R$ .

L'affinement a été poursuivi en introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotrope, un atome d'argent  $\text{Ag}(3)$  étant bloqué en position particulière  $1(a)$ . Le facteur  $R$  atteint alors la valeur de 0,102.

L'observation des sections de Fourier 'différence' révèle au voisinage de l'atome d'argent  $\text{Ag}(3)$  une densité électronique allongée, avec deux maxima symétriques par rapport à l'origine et distants de 1,2 Å.

Nous avons donc essayé de placer cet atome en deux positions éclatées avec un taux d'occupation de  $\frac{1}{2}$ . De telles hypothèses ont déjà été formulées dans la littérature, par Carpy (1973) et Labbé, Goreaud, Raveau & Monier (1978).

En retenant cette hypothèse, le facteur  $R$  s'abaisse à la valeur de 0,042 après quatre cycles d'affinement.\*

A ce stade, les matrices des coefficients d'agitation thermiques anisotropes  $\beta_{ij}$  restent définies.

Dans le Tableau 2, les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents et leurs écarts types sont précisés à l'issue de cet affinement. Des affinements avec le groupe non centrosymétrique  $P1$  n'améliorent pas le facteur  $R$ .

Les atomes  $\text{Ag}(1)$  et  $\text{Ag}(3)$  montrent une forte agitation thermique. Pour préciser ces observations,

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35921: 12 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.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques relatives ( $\times 10^4$ ) avec écarts types, et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents*

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)^*$
$\text{Ag}(1)$	4888 (2)	1701 (2)	3289 (2)	3,5
$\text{Ag}(2)$	$\frac{1}{2}$	0	0	2,1
$\text{Ag}(3)$	9336 (6)	9746 (5)	579 (5)	6,8
$\text{Zn}(1)$	7684 (2)	5412 (2)	1050 (1)	0,7
$\text{Zn}(2)$	9836 (2)	6999 (2)	4802 (2)	0,6
$\text{Mo}(1)$	476 (1)	1642 (1)	2386 (1)	1,0
$\text{Mo}(2)$	7851 (1)	4079 (1)	8344 (1)	1,0
$\text{Mo}(3)$	5419 (1)	7533 (1)	3655 (1)	1,2
$\text{O}(1)$	109 (15)	9480 (11)	3224 (10)	1,5
$\text{O}(2)$	711 (12)	5574 (10)	3516 (8)	0,8
$\text{O}(3)$	931 (12)	5221 (11)	823 (8)	1,0
$\text{O}(4)$	1356 (13)	2284 (11)	3423 (9)	1,4
$\text{O}(5)$	2245 (13)	2043 (10)	584 (9)	1,1
$\text{O}(6)$	2337 (16)	8106 (12)	748 (10)	1,9
$\text{O}(7)$	2897 (13)	6884 (13)	4641 (10)	1,7
$\text{O}(8)$	3315 (13)	2675 (12)	5134 (9)	1,4
$\text{O}(9)$	4689 (13)	4942 (12)	1470 (9)	1,3
$\text{O}(10)$	5239 (21)	9652 (13)	2472 (13)	3,1
$\text{O}(11)$	6839 (15)	6372 (15)	2566 (11)	2,7
$\text{O}(12)$	8046 (13)	2734 (11)	2309 (9)	1,1

\*  $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$ .

Tableau 3. Comparaison des affinements en fonction des positions de Ag(1) et Ag(3)

$m$ : Facteur de multiplicité;  $\tau$ : taux d'occupation du site; les coordonnées relatives sont  $\times 10^4$ .

	$x$	$y$	$z$	$m$	$\tau$	$R$ ( $B$ isotrope)	$R$ ( $B$ anisotrope)
Ag(1)	4888 (6)	1701 (5)	3288 (4)	2	1		
Ag(3)	0	0	0	1	1	0,240	0,135
Ag(1)	4888 (2)	1701 (2)	3289 (2)	2	1		
Ag(3)	9336 (6)	9746 (5)	0579 (5)	2	0,5	0,102	0,042
Ag(1)	4891 (5)	1700 (4)	3288 (4)	2	44,0 (0,4)	0,070	
	4891 (10)	1502 (9)	3495 (8)		20,0 (0,4)		
	4895 (30)	1285 (23)	3683 (22)		8,5 (0,4)		
	4888 (11)	1916 (9)	3072 (9)		19,7 (0,4)		
	4895 (30)	2184 (23)	2850 (22)		8,5 (0,4)		
Ag(3)	8739 (30)	9503 (30)	1131 (20)	2	12,0 (0,1)		
	9377 (10)	9782 (8)	0056 (7)		28,5 (0,1)		
	9801 (28)	9625 (22)	0001 (24)		9,5 (0,1)		

nous avons réalisé des affinements en éclatant sur plusieurs positions ces deux ions argent Ag(3) et Ag(1), en conservant des facteurs d'agitation thermique isotrope. Les taux d'occupation sur ces positions multiples ont également été affinés. Les valeurs obtenues concordent avec les intensités des pics des densités électroniques calculées.

Cette méthode de calcul n'a pour objet que de rendre compte des mobilités de ces deux ions argent. Sur les différentes positions atomiques affinées, un taux d'occupation est défini. Il correspond à une probabilité de présence de l'ion. Nous constatons que ces sites éclatés se situent sensiblement sur des droites; l'ion Ag(1) montre un déplacement de 1,1 Å, l'ion Ag(3) un déplacement beaucoup plus important, de 3 Å environ.

Tous les résultats des différents affinements sont regroupés dans le Tableau 3.

Ceux-ci confirment une mobilité des deux ions Ag(1) et Ag(3) dans leur site, plus grande que celle due à la seule agitation thermique, les éclatements des sites rendant mieux compte de cette mobilité. Ce phénomène sera illustré lors de la description de la structure.

### Description de la structure

La projection de la structure sur le plan  $yOz$  est donnée sur la Fig. 1. Les principales distances et angles interatomiques sont regroupés dans les Tableaux 4, 5 et 6. La structure met en évidence des tétraèdres  $MoO_4$  (distance moyenne  $Mo-O = 1,759$  Å) et des octaèdres  $ZnO_6$  (distance moyenne  $Zn-O = 2,102$  Å). Des groupements de deux octaèdres  $ZnO_6$ , liés par une arête commune, réalisent un premier motif. Ces paires d'octaèdres sont liées entre elles par des tétraèdres  $MoO_4$  mettant en commun trois ou quatre sommets. Cet ensemble constitue des feuillettes se développant parallèlement au plan  $xOz$ . La cohésion entre ces feuillettes est assurée par des tétraèdres  $MoO_4$ , réalisant soit des tunnels dans la direction de l'axe  $x$ , soit des

cages dans lesquelles se logent les ions argent Ag(1). Un schéma idéalisé de groupements d'octaèdres et de tétraèdres est donné Fig. 2 en projection sur le plan  $yOz$ .

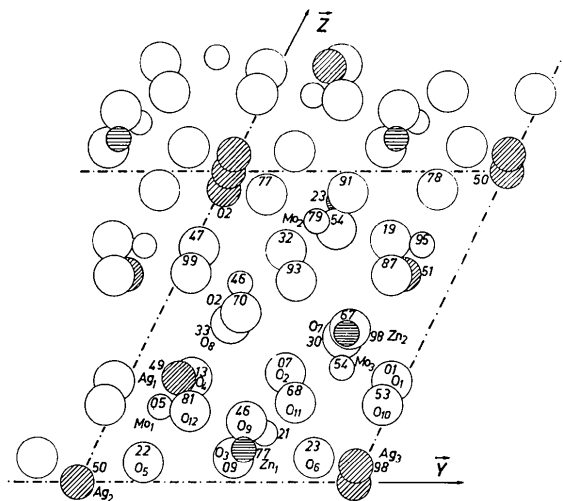
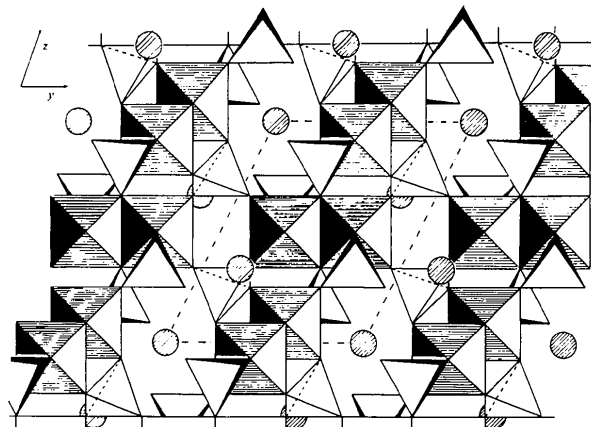
Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $yOz$ .

Fig. 2. Schéma idéalisé de la structure.

Les ions argent dans leurs sites montrent des coordinences différentes. L'ion  $\text{Ag}(2)$  se situe dans un octaèdre peu déformé (Tableau 6). Ces sites forment avec ceux de l'ion  $\text{Ag}(3)$  les tunnels déjà signalés. L'éclatement envisagé pour cet ion  $\text{Ag}(3)$  se comprend en observant les distances interatomiques oxygène-métal et leur évolution au cours de l'éclatement (Tableau 7).

Les ions  $\text{Ag}(3)$  situés à l'origine présenteraient deux premières distances  $\text{Ag}-\text{O}$  symétriques égales à 2,16 Å. Notons que cette valeur se situe nettement en dessous des valeurs expérimentales signalées. D'après Gatehouse & Leverett (1970), dans le composé  $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$  la plus courte distance est de 2,3 Å, les valeurs des rayons des ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Ag}^+$  sont évaluées respectivement à 1,26 et 1,29 Å par Shannon & Prewitt (1970). Il semble donc fort plausible que ces deux

Tableau 4. Principales distances (Å) et angles interatomiques ( $^\circ$ ) dans les tétraèdres  $\text{MoO}_4$

Les atomes sont générés à partir de ceux du Tableau 2 par les opérations suivantes: (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (ii)  $x + 1, y, z$ ; (iii)  $x + 1, y + 1, z$ .

$\text{Mo}(1)-\text{O}(1)$	1,73 (1)	$\text{O}(1)-\text{Mo}(1)-\text{O}(4)$	110,66 (5)
$\text{Mo}(1)-\text{O}(12)$	1,754 (9)	$\text{O}(1)-\text{Mo}(1)-\text{O}(5)$	107,78 (2)
$\text{Mo}(1)-\text{O}(5)$	1,77 (1)	$\text{O}(1)-\text{Mo}(1)-\text{O}(12)$	109,14 (2)
$\text{Mo}(1)-\text{O}(4)$	1,792 (7)	$\text{O}(4)-\text{Mo}(1)-\text{O}(5)$	113,06 (4)
		$\text{O}(4)-\text{Mo}(1)-\text{O}(12)$	109,14 (2)
		$\text{O}(5)-\text{Mo}(1)-\text{O}(12)$	108,92 (5)
$\text{Mo}(2)-\text{O}(6^b)$	1,73 (1)	$\text{O}(2^b)-\text{Mo}(2)-\text{O}(3^b)$	114,03 (1)
$\text{Mo}(2)-\text{O}(9^b)$	1,751 (9)	$\text{O}(2^b)-\text{Mo}(2)-\text{O}(6^b)$	106,15 (7)
$\text{Mo}(2)-\text{O}(2^b)$	1,78 (1)	$\text{O}(2^b)-\text{Mo}(2)-\text{O}(9^b)$	110,14 (4)
$\text{Mo}(2)-\text{O}(3^b)$	1,802 (6)	$\text{O}(3^b)-\text{Mo}(2)-\text{O}(6^b)$	108,52 (2)
		$\text{O}(3^b)-\text{Mo}(2)-\text{O}(9^b)$	109,98 (3)
		$\text{O}(6^b)-\text{Mo}(2)-\text{O}(9^b)$	107,76 (3)
$\text{Mo}(3)-\text{O}(7)$	1,74 (1)	$\text{O}(7)-\text{Mo}(3)-\text{O}(8^b)$	109,92 (3)
$\text{Mo}(3)-\text{O}(11)$	1,74 (1)	$\text{O}(7)-\text{Mo}(3)-\text{O}(10)$	107,86 (2)
$\text{Mo}(3)-\text{O}(10)$	1,74 (1)	$\text{O}(7)-\text{Mo}(3)-\text{O}(11)$	110,85 (4)
$\text{Mo}(3)-\text{O}(8^b)$	1,782 (8)	$\text{O}(8^b)-\text{Mo}(3)-\text{O}(10)$	110,68 (3)
		$\text{O}(8^b)-\text{Mo}(3)-\text{O}(11)$	111,13 (2)
		$\text{O}(10)-\text{Mo}(3)-\text{O}(11)$	106,31 (5)

Tableau 5. Principales distances (Å) et angles interatomiques ( $^\circ$ ) dans les octaèdres  $\text{ZnO}_6$

Les atomes sont générés à partir de ceux du Tableau 2 par les opérations suivantes: (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (ii)  $x + 1, y, z$ ; (iii)  $x + 1, y + 1, z$ .

$\text{Zn}(1)-\text{O}(11)$	1,98 (1)	$\text{O}(3^b)-\text{Zn}(1)-\text{O}(11)$	167,7 (9)
$\text{Zn}(1)-\text{O}(9)$	2,06 (1)	$\text{O}(9)-\text{Zn}(1)-\text{O}(3^b)$	165,7 (7)
$\text{Zn}(1)-\text{O}(3^b)$	2,12 (1)	$\text{O}(3^b)-\text{Zn}(1)-\text{O}(11)$	91,01 (4)
$\text{Zn}(1)-\text{O}(12)$	2,14 (1)	$\text{O}(3^b)-\text{Zn}(1)-\text{O}(9)$	95,57 (6)
$\text{Zn}(1)-\text{O}(5)$	2,15 (1)	$\text{O}(5)-\text{Zn}(1)-\text{O}(9)$	98,89 (5)
$\text{Zn}(1)-\text{O}(3^b)$	2,16 (1)	$\text{O}(5)-\text{Zn}(1)-\text{O}(11)$	89,84 (7)
		$\text{O}(9)-\text{Zn}(1)-\text{O}(11)$	94,51 (5)
$\text{Zn}(2)-\text{O}(7^b)$	2,06 (1)	$\text{O}(2^b)-\text{Zn}(2)-\text{O}(4^b)$	162,5 (6)
$\text{Zn}(2)-\text{O}(2^b)$	2,077 (9)	$\text{O}(8^b)-\text{Zn}(2)-\text{O}(7^b)$	175,0 (5)
$\text{Zn}(2)-\text{O}(4^b)$	2,07 (1)	$\text{O}(1^b)-\text{Zn}(2)-\text{O}(2^b)$	175,0 (5)
$\text{Zn}(2)-\text{O}(1^b)$	2,09 (1)	$\text{O}(1^b)-\text{Zn}(2)-\text{O}(2^b)$	101,21 (5)
$\text{Zn}(2)-\text{O}(8^b)$	2,13 (1)	$\text{O}(1^b)-\text{Zn}(2)-\text{O}(4^b)$	95,75 (6)
$\text{Zn}(2)-\text{O}(2^b)$	2,19 (1)	$\text{O}(1^b)-\text{Zn}(2)-\text{O}(7^b)$	89,68 (7)
		$\text{O}(4^b)-\text{Zn}(2)-\text{O}(7^b)$	93,75 (7)

Tableau 6. Principales distances (Å) et angles interatomiques ( $^\circ$ ) dans les polyèdres de coordination de l'argent

Les atomes sont générés à partir de ceux du Tableau 2 par les opérations suivantes: (i)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (ii)  $x + 1, y, z$ ; (iii)  $x + 1, y + 1, z$ .

$\text{Ag}(1)-\text{O}(12)$	2,25 (1)	$\text{O}(10)-\text{Ag}(1)-\text{O}(12)$	106,32 (3)
$\text{Ag}(1)-\text{O}(10)$	2,24 (1)	$\text{O}(8)-\text{Ag}(1)-\text{O}(9)$	86,86 (6)
$\text{Ag}(1)-\text{O}(8)$	2,28 (1)	$\text{O}(8)-\text{Ag}(1)-\text{O}(4)$	76,30 (3)
$\text{Ag}(1)-\text{O}(4)$	2,36 (1)	$\text{O}(4)-\text{Ag}(1)-\text{O}(9)$	76,22 (3)
$\text{Ag}(1)-\text{O}(9)$	2,66 (2)	$\text{O}(10)-\text{Ag}(1)-\text{O}(8)$	147,9 (3)
		$\text{O}(8)-\text{Ag}(1)-\text{O}(12)$	100,79 (5)
$\text{Ag}(2)-\text{O}(5)$	2,39 (1)	$\text{O}(5)-\text{Ag}(2)-\text{O}(5^b)$	180
$\text{Ag}(2)-\text{O}(5^b)$	2,39 (1)	$\text{O}(6)-\text{Ag}(2)-\text{O}(6^b)$	180
$\text{Ag}(2)-\text{O}(6)$	2,44 (1)	$\text{O}(10)-\text{Ag}(2)-\text{O}(10^b)$	180
$\text{Ag}(2)-\text{O}(6^b)$	2,44 (1)		
$\text{Ag}(2)-\text{O}(10)$	2,63 (2)		
$\text{Ag}(2)-\text{O}(10^b)$	2,63 (2)		
$\text{Ag}(3)-\text{O}(6^b)$	2,21 (2)	$\text{O}(6^b)-\text{Ag}(3)-\text{O}(6^b)$	149,2 (4)
$\text{Ag}(3)-\text{O}(6^{bb})$	2,27 (1)	$\text{O}(6^b)-\text{Ag}(3)-\text{O}(10)$	134,0 (3)
$\text{Ag}(3)-\text{O}(10)$	2,77 (3)	$\text{O}(5)-\text{Ag}(3)-\text{O}(10)$	83,11 (4)
$\text{Ag}(3)-\text{O}(5^b)$	1,98 (1)	$\text{O}(6^b)-\text{Ag}(3)-\text{O}(10)$	76,73 (1)
$\text{Ag}(3)-\text{O}(1^b)$	3,02 (2)		
$\text{Ag}(3)-\text{O}(5^{bb})$	3,18 (1)		
$\text{Ag}(3)-\text{O}(11)$	3,20 (3)		

seules distances courtes ne stabilisent pas l'ion sur l'origine. Compte tenu du grand espace libre laissé à cet ion, il est susceptible de se déplacer de part et d'autre de l'origine en réalisant des liens plus lâches avec l'oxygène  $\text{O}(6)$  au profit de liaisons avec l'oxygène  $\text{O}(10)$ . L'environnement de  $\text{Ag}(3)$  permet donc la mobilité observée.

Le site dont dispose l'ion  $\text{Ag}(1)$  est également vaste; lorsqu'il se place en position moyenne, il réalise (4 + 1) liens. D'après le Tableau 8 regroupant les distances argent-oxygène suivant les positions attribuées à l'ion central, on voit que ce dernier peut osciller entre des positions extrêmes en réalisant une liaison courte et une liaison longue alternativement avec les oxygènes  $\text{O}(8)$  et  $\text{O}(9)$ , la longueur de cette liaison variant plus faiblement avec les anions  $\text{O}(4)$ ,  $\text{O}(10)$  et  $\text{O}(12)$ . Par ailleurs, aucun de ces anions ne se singularise par un environnement cationique particulier. Aussi, il paraît raisonnable d'attribuer un grand degré de liberté à  $\text{Ag}(1)$  dans le site considéré.

En examinant les distances  $\text{Ag}-\text{Ag}$ , on s'aperçoit que les plus courtes sont de l'ordre de 3,27 Å, montrant la tendance qu'ont les atomes d'argent à former des paires. Ces distances dans le métal sont voisines de 2,88 Å.

La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur le molybdate  $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  conduit à un comportement diamagnétique ce qui exclut la présence d'ions  $\text{Ag}^{2+}$ .

Signalons que la longueur de la liaison  $\text{Ag}-\text{O}$  est liée à la couleur du composé. Dans le molybdate d'argent  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  incolore, les distances  $\text{Ag}-\text{O}$  sont de l'ordre

Tableau 7. Distances Ag—O (&lt;3,5 Å) pour Ag(3) en fonction de sa position

Les coordonnées relatives sont  $\times 10^4$  [ $R$  ( $B$  isotrope) = 0,070].

$x$	$y$	$z$	Ag(3)—O(6)	Ag(3)—O(5)	Ag(3)—O(10)	Ag(3)—O(1)	Ag(3)—O(11)
0	0	0	2,16 (2)	3,03 (2)	3,30 (4)	3,35 (3)	
			2,16 (2)	3,03 (2)	3,30 (4)	3,35 (3)	
9801 (28)	9625 (22)	1 (24)	2,15 (3)	2,67 (3)	3,23 (6)	3,21 (5)	3,39 (6)
			2,23 (3)	3,40 (3)	3,41 (6)		
9377 (10)	9782 (8)	56 (7)	1,99 (2)	2,60 (2)	2,99 (4)	3,21 (3)	3,33 (4)
			2,41 (2)	3,47 (2)			
8739 (30)	9503 (30)	1131 (20)	2,42 (4)	3,07 (3)	2,29 (4)	2,78 (3)	2,84 (5)
			2,48 (4)	3,40 (4)			

Tableau 8. Principales distances Ag—O (Å) pour Ag(1) en fonction de sa position

Les coordonnées relatives sont  $\times 10^4$  [ $R$  ( $B$  isotrope) = 0,070].

$x$	$y$	$z$	Ag(1)—O(8)	Ag(1)—O(10)	Ag(1)—O(12)	Ag(1)—O(4)	O(1)—O(9)
4895 (30)	1285 (23)	3683 (22)	2,19 (3)	2,26 (3)	2,39 (4)	2,51 (3)	3,05 (5)
4891 (10)	1502 (9)	3495 (8)	2,21 (2)	2,26 (2)	2,30 (2)	2,43 (2)	2,85 (3)
4891 (5)	1700 (4)	3288 (4)	2,28 (2)	2,26 (2)	2,24 (1)	2,36 (2)	2,65 (3)
4888 (11)	1916 (9)	3072 (9)	2,31 (2)	2,28 (2)	2,20 (2)	2,31 (2)	2,45 (3)
4895 (30)	2184 (23)	2850 (22)	2,46 (4)	2,37 (3)	2,15 (3)	2,29 (3)	2,21 (4)

de 2,5 Å d'après Donohue & Shand (1947) par contre dans le molybdate  $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ , de couleur jaune, elles sont plus courtes, de l'ordre de 2,3 Å.

Cette relation, rencontrée également pour d'autres composés de l'argent, se retrouve dans le molybdate double  $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ , de couleur jaune.

### Conclusion

Cette structure originale présente un intérêt particulier de par son squelette covalent qui délimite les environnements des ions argent. A l'intérieur des différents sites, ces ions monovalents montrent une forte mobilité. Ce phénomène a déjà été observé dans de nombreux composés de l'argent: aussi allons-nous entreprendre de caractériser cette mobilité dans un prochain travail.

Cette phase semble présenter dans certains cas un très léger déficit en argent. L'existence de lacunes sur les positions de l'argent serait un élément favorable à une mobilité plus grande de ce dernier permettant des applications dans le domaine des électrolytes solides.

Nous remercions M le Professeur Hardy et ses collaborateurs pour les mesures effectuées sur diffracto-

mètre automatique (Laboratoire de Cristalochimie Minérale, Poitiers).

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARPY, A. (1973). Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 231–234.
- DONOHUE, J. & SHAND, W. (1947). *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 222–223.
- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 484–496.
- GICQUEL-MAYER, C., MAYER, M. & PEREZ, G. (1976). *C.R. Acad. Sci.* **283**, 533–535.
- GICQUEL-MAYER, C. & PEREZ, G. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 537–545.
- KLEVTSOVA, R. F. & MAGARILL, S. A. (1970). *Kristallografiya*, **15**(4), 710–715.
- LABBÉ, PH., GOREAUD, M., RAVEAU, B. & MONIER, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1433–1438.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1046–1048.
- WOOLFSON, M. M. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 219–225.