

Structure du Molybdoperrhénate de Néodyme $\text{Nd}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$

PAR DENISE ARGELÈS, JEAN-PAUL SILVESTRE* ET MICHEL QUARTON

Laboratoire de Chimie Minérale, ERn° 9 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour 54 (2^{ème} étage),
4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 22 juin 1981, accepté le 4 janvier 1982)

Abstract

$\text{Nd}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.169$ (1), $b = 9.822$ (1), $c = 13.139$ (2) Å, $\beta = 111.65$ (1)°, $V = 740.0$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 4.978$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 25.3$ mm⁻¹. The structure has been determined using the Patterson method and Fourier analyses and refined to an R value of 0.036 for 1766 independent reflections. Mo^{6+} and Re^{7+} are tetrahedrally coordinated, and Nd^{3+} is eight-coordinated. The polyhedra are bonded by the corners; they are almost regular: Mo–O distances vary between 1.75 and 1.79 Å, Re–O between 1.72 and 1.75 Å, and Nd–O between 2.31 and 2.68 Å. The structural relationship with $\text{K}_3(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ is discussed.

Introduction

L'étude cristallographique de la substitution compensée au sein des perrhénates de Re^{7+} par Mo^{6+} , de rayon ionique très voisin, a montré l'existence de molybdoperrhénates de cations monovalents $M_3(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ pour $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ (Silvestre & Thoret, 1976) dont la structure a été déterminée ultérieurement (Silvestre & Durif, 1978) et d'un molybdoperrhénate de thorium non stoechiométrique $\text{Th}_{1/2-x/4}(\text{Mo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_4)$ pour $\frac{1}{6} \leq x \leq \frac{5}{18}$ (Silvestre, 1978).

Avec les lanthanides, l'étude des systèmes $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Ln}(\text{ReO}_4)_3$ a permis de mettre en évidence l'existence de phases $\text{Ln}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ (Argelès, Silvestre & Freundlich, 1978). Ces composés cristallisent suivant deux types structuraux: cubique pour $\text{Ln} = \text{La}$ et monoclinique pour $\text{Ln} = \text{Nd}$ à Lu (le cas $\text{Ln} = \text{Pm}$ n'a pas été examiné). Pour $\text{Ln} = \text{Ce}$ ou Pr les deux types existent: la forme cubique est stable à basse température et la forme monoclinique est obtenue au-dessus de 1003 K.

Nous présentons ici la structure cristalline de la forme monoclinique établie à partir d'un monocristal de molybdoperrhénate de néodyme.

Partie expérimentale

Données cristallographiques

Le refroidissement lent depuis 1323 K du composé $\text{Nd}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ fondu dans un tube de silice scellé, conduit à des monocristaux de cette phase. Ils sont de couleur mauve, allongés selon a et présentent un faciès irrégulier. L'étude par les méthodes du cristal oscillant, de Weissenberg et de précession classe ce composé dans le système monoclinique; les extinctions systématiques $h0l$ si $l = 2n + 1$ et $0k0$ si $k = 2n + 1$ sont compatibles avec le groupe spatial $P2_1/c$. Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés par moindres carrés à partir du diagramme de poudre (Argelès, Quarton & Silvestre, 1981). La densité expérimentale impose quatre unités formulaires par maille ($D_x = 4,978$; $D_m = 4,94$ Mg m⁻³).

Enregistrement des intensités diffractées

A la valeur $\mu_1(\text{Mo } K\alpha) = 25,3$ mm⁻¹ du coefficient d'absorption linéaire, correspond une épaisseur critique ($\tau = 1/\mu$) de 40 µm. L'absence de formes géométriques régulières des monocristaux rendait la correction d'absorption délicate. Aussi le cristal étudié a été taillé en forme d'une sphère de 110 µm de rayon.

Les mesures ont été faites à 293 K sur un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 à monochromateur de graphite, avec le rayonnement $\text{Mo } K\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å); 2159 réflexions indépendantes ont été mesurées dans l'intervalle $2 < \theta < 30^\circ$ en balayage $\omega-2\theta$ à la vitesse de $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ et avec une amplitude des domaines d'intégration de $0,9^\circ + 0,3^\circ \text{ tg } \theta$. L'intensité du fond continu a été déterminée de part et d'autre de chaque réflexion. L'enregistrement toutes les deux heures de trois taches de référence n'a révélé aucune variation significative. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'absorption sphérique telle que $\mu R = 2,8$.

Détermination de la structure

L'exploitation de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser l'atome de rhénium et l'atome de néodyme dans l'unité asymétrique. La

* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ($\times 10^4$) *avec écarts types et facteurs d'agitation thermique*

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

	x	y	z	B ou B _{eq} (Å ²)
Re	6246,4 (8)	4887,5 (5)	3449,7 (4)	0,15 (1)
Nd	8235 (1)	2620 (1)	1253 (1)	0,09 (1)
Mo	1588 (2)	1632 (1)	4209 (1)	0,20 (2)
O(1)	3597 (18)	5746 (11)	3093 (8)	0,9 (1)
O(2)	6000 (20)	3607 (12)	2496 (9)	1,3 (2)
O(3)	8399 (19)	6015 (12)	3464 (9)	1,2 (2)
O(4)	6981 (23)	4204 (14)	4764 (11)	1,8 (2)
O(5)	749 (19)	2808 (12)	3088 (9)	1,2 (2)
O(6)	1571 (21)	9977 (13)	3697 (10)	1,5 (2)
O(7)	4384 (23)	2038 (14)	5125 (11)	1,9 (2)
O(8)	9624 (21)	1782 (13)	4882 (10)	1,6 (2)

méthode de l'atome lourd a été utilisée pour obtenir des fonctions de Fourier qui révèlent les positions du molybdène et de deux atomes d'oxygène [O(1) et O(2)]. L'étude des séries 'différences', où la contribution des atomes déjà placés a été soustraite, permet de placer dans la maille les six derniers atomes d'oxygène.

L'affinement par moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1971) du modèle obtenu conduit, après deux cycles, à $R = 0,054$ en adoptant les facteurs de diffusion des espèces ioniques Nd^{3+} , Mo^{6+} , Re^{7+} et O^{2-} corrigés des effets de la dispersion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974), tous les ions étant agités de façon isotrope.

Les facteurs de structure observés sont alors corrigés du phénomène d'extinction secondaire (Becker & Coppens, 1974). Ce phénomène est pratiquement isotrope; la taille des domaines joue un rôle prépondérant. La distribution adoptée des dimensions des cristallites est Lorentzienne autour de la valeur moyenne 1,2 μm .

Nous imposons enfin aux cations une agitation thermique anisotrope. Dans ces conditions, après cinq cycles d'affinement, l'indice résiduel prend les valeurs 0,047 pour les 2159 plans et 0,036 pour les 1766 plans tels que $F_o > 0,1 F_o$ (max.).*

Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotrope avec leurs écarts types (B équivalent pour les espèces Re, Nd et Mo). Il est à noter que certaines valeurs β_{ij} des coefficients d'agitation thermique anisotrope apparaissent faussées du fait de l'écart entre la forme réelle du cristal et le modèle parfaitement sphérique utilisé pour la correction d'absorption.

* 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 36711: 19 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.

Description de la structure

Tous les atomes sont en positions générales. Le molybdène et le rhénium ont un environnement tétraédrique d'atomes d'oxygène très peu déformé: les quatre distances sont pratiquement égales et les angles sont voisins de $109,5^\circ$ (Tableau 2). L'atome de néodyme, octocoordiné, est au centre d'un polyèdre à 12 faces triangulaires dont les sommets sont occupés par des oxygènes: O(1), O(3), O(7) et O(8) définissent un quadrilatère sensiblement parallèle au plan (011); O(2), O(5) et O(6) forment un triangle parallèle lui aussi à (011); O(4), opposé au triangle précédent, complète le polyèdre de coordination.

Les polyèdres sont bien individualisés puisqu'il n'existe aucune mise en commun de sommet entre deux polyèdres identiques. Les oxygènes de NdO_8 appartiennent à huit tétraèdres monodentés, $4(\text{MoO}_4)^{2-}$ et $4(\text{ReO}_4)^-$, et assurent ainsi la cohésion de l'ensemble représenté Fig. 1. Cette cohésion est particulièrement évidente dans les directions [100], [001] et [111] pour

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å) *et angles de liaison* ($^\circ$) ($\bar{\sigma} = 0,01$ Å pour M—O et 0,02 Å pour O—O)

Re—O(1)	1,74	O(1)—O(2)	2,84
Re—O(2)	1,74	O(1)—O(3)	2,83
Re—O(3)	1,72	O(1)—O(4)	2,84
Re—O(4)	1,75	O(2)—O(3)	2,83
<Re—O>	1,74	O(2)—O(4)	2,87
		O(3)—O(4)	2,82
O(1)—Re—O(2)	109,38 (6)	O(2)—Re—O(3)	109,51 (2)
O(1)—Re—O(3)	109,53 (6)	O(2)—Re—O(4)	110,79 (5)
O(1)—Re—O(4)	109,07 (6)	O(3)—Re—O(4)	108,54 (6)
Mo—O(5)	1,79	O(5)—O(6)	2,89
Mo—O(6)	1,76	O(5)—O(7)	2,89
Mo—O(7)	1,75	O(5)—O(8)	2,87
Mo—O(8)	1,75	O(6)—O(7)	2,87
<Mo—O>	1,76	O(6)—O(8)	2,90
		O(7)—O(8)	2,85
O(6)—Mo—O(7)	109,88 (7)	O(5)—Mo—O(6)	108,84 (2)
O(6)—Mo—O(8)	111,33 (7)	O(5)—Mo—O(7)	109,36 (2)
O(7)—Mo—O(8)	108,91 (4)	O(5)—Mo—O(8)	108,49 (3)
Nd—O(1 ⁱⁱ)	2,47	O(1 ⁱⁱ)—O(7 ⁱ)	3,10
Nd—O(2)	2,68	O(2)—O(5)	2,85
Nd—O(3 ⁱⁱ)	2,52	O(2)—O(6 ⁱⁱ)	2,87
Nd—O(4 ⁱ)	2,55	O(2)—O(7 ⁱ)	2,97
Nd—O(5)	2,34	O(3 ⁱⁱ)—O(4 ⁱ)	2,95
Nd—O(6 ⁱⁱ)	2,32	O(3)—O(5)	2,89
Nd—O(7 ⁱ)	2,31	O(3 ⁱⁱ)—O(6 ⁱⁱ)	3,02
Nd—O(8 ⁱ)	2,34	O(3 ⁱⁱ)—O(8 ⁱ)	2,99
<Nd—O>	2,44	O(4 ⁱ)—O(7 ⁱ)	2,81
		O(4 ⁱ)—O(8 ⁱ)	2,86
O(1 ⁱⁱ)—O(2)	2,95	O(5)—O(6 ⁱⁱ)	3,10
O(1 ⁱⁱ)—O(3 ⁱⁱ)	3,43	O(6 ⁱⁱ)—O(7 ⁱ)	3,11
O(1 ⁱⁱ)—O(4 ⁱ)	2,97	O(6 ⁱⁱ)—O(8 ⁱ)	2,83
O(1 ⁱⁱ)—O(5)	3,26	O(7 ⁱ)—O(8 ⁱ)	3,37

Code de symétrie: nul x,y,z; (i) x, $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

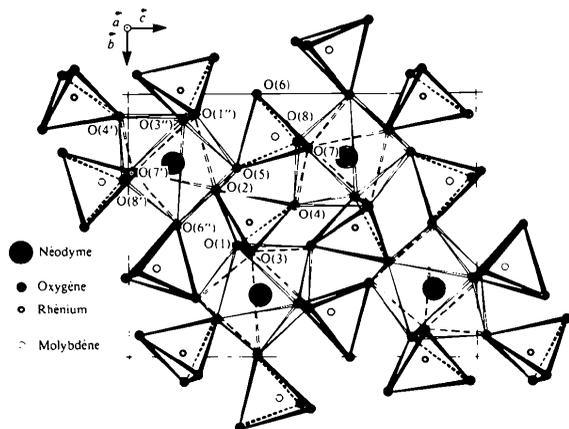


Fig. 1. Projection sur le plan (100) de l'enchaînement des polyèdres.

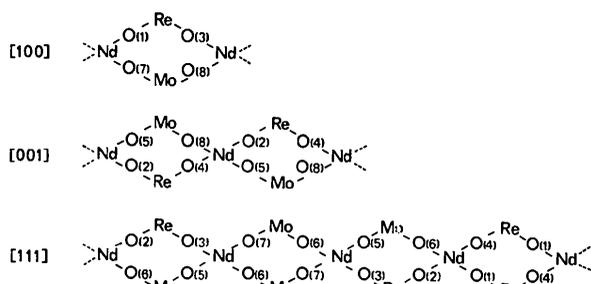


Fig. 2. Séquences d'enchaînement des polyèdres de coordination selon les trois directions moyennes [100], [001] et [111].

lesquelles on observe des enchaînements presque linéaires selon les schémas de la Fig. 2.

Discussion

Le caractère ionique prépondérant de cette structure est vérifié par l'excellent accord entre les distances moyennes cation-oxygène observées (Tableau 2) et calculées (Shannon & Prewitt, 1969): $\text{Re}-\text{O} = 1,75$; $\text{Mo}-\text{O} = 1,77$; et $\text{Nd}-\text{O} = 2,47$ Å. Cependant, dans le polyèdre NdO_8 , il existe deux ensembles distincts de distances interatomiques $\text{Nd}-\text{O}$ selon que l'oxygène est lié par ailleurs au rhénium ou au molybdène: $\langle \text{Nd}-\text{O}(n) \rangle = 2,56$ Å avec $1 \leq n \leq 4$ (oxygènes liés au rhénium) et $\langle \text{Nd}-\text{O}(m) \rangle = 2,33$ Å avec $5 \leq m \leq 8$ (oxygènes liés au molybdène). Re^{7+} est le cation le plus polarisant et il doit imposer à ses quatre oxygènes proches voisins un déplacement de leur nuage électronique vers le centre du tétraèdre. Il s'ensuit donc pour ces oxygènes $\text{O}(n)$ ($1 \leq n \leq 4$) des distances $\text{Nd}-\text{O}(n)$ plus longues que les distances $\text{Nd}-\text{O}(m)$.

Le calcul de la valence électrostatique v des cations (Pauling, 1960) montre que pour Mo^{6+} ($v = \frac{3}{2}$) et Re^{7+} ($v = \frac{7}{4}$) seulement nous avons $v > 1$. Ceci prouve que

ces deux cations échangent avec les oxygènes des liaisons privilégiées d'où il résulte l'existence de tétraèdres bien individualisés qui justifient l'écriture formulair du composé: $\text{Nd}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$. La règle de Pauling n'est pas rigoureusement vérifiée au niveau de chaque atome d'oxygène: $\sum v = \frac{17}{8}$ pour les $\text{O}(n)$ et $\sum v = \frac{15}{8}$ pour les $\text{O}(m)$. La neutralité électrique locale ne peut donc être satisfaite qu'en admettant un transfert électronique des oxygènes $\text{O}(m)$ liés au molybdène ($5 \leq m \leq 8$) vers les oxygènes $\text{O}(n)$ liés au rhénium ($1 \leq n \leq 4$). Les distances expérimentales moyennes dans le polyèdre NdO_8 semblent confirmer cette hypothèse: $\langle \text{O}(n)-\text{O}(m) \rangle = 2,96$ Å et $\langle \text{O}(n)-\text{O}(n) \rangle$ et $\langle \text{O}(m)-\text{O}(m) \rangle = 3,09$ Å.

La comparaison de $\text{Nd}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ avec $\text{K}_3(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$, seule structure de molybdoperrhenate connue (Silvestre & Durif, 1978), met en évidence des différences fondamentales: dans $\text{K}_3(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ les atomes Mo et Re, tétra-coordinés, sont en répartition statistique sur un site unique tandis que dans $\text{Nd}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ ils occupent des sites cristallographiques distincts; les atomes de potassium se répartissent dans la proportion 1:2 sur deux sites respectivement dodéca- et décacoordinés alors que le néodyme occupe un seul site de coordination huit; les polyèdres de coordination du potassium ont des faces communes alors que ceux du néodyme sont isolés les uns des autres. La valence et la taille du cation K^+ ($r = 1,59$ Å) par rapport à celles de Nd^{3+} ($r = 1,12$ Å) doivent expliquer ces différences. Les ions potassium, plus nombreux et plus volumineux que les ions néodyme, ont des possibilités de placement plus réduites et imposent à leurs polyèdres de coordination des mises en commun de leurs limites géométriques afin de minimiser l'occupation spatiale. De plus les faibles valeurs des valences électrostatiques des cations K^+ ($v = \frac{1}{10}$ et $\frac{1}{12}$) ne suffisent pas à imposer un ordre aux tétraèdres MoO_4 et ReO_4 voisins d'où l'existence d'un site unique occupé indifféremment par Mo^{6+} ou Re^{7+} . Ce désordre cationique déforme les tétraèdres dans $\text{K}_3(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$; leur régularité et l'identité de leurs paramètres géométriques dans $\text{Nd}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ laisse envisager des substitutions aisées; cependant nous n'avons pu mettre en évidence une forme désordonnée de ce composé.

Références

- ARGELÈS, D., QUARTON, M. & SILVESTRE, J. P. (1981). *J. Appl. Cryst.* **14**, 462-463.
 ARGELÈS, D., SILVESTRE, J. P. & FREUNDLICH, W. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**(3), 248-253.
 BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129-148.

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORXFLS3*. Report ORNL-59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, Tableaux 2.2A et 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3^{ème} éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SILVESTRE, J. P. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **14**(2), 412–422.
- SILVESTRE, J. P. & DURIF, A. (1978). *J. Solid State Chem.* **24**, 97–100.
- SILVESTRE, J. P. & THORET, J. (1976). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 165–168.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1693–1696

Etude par Diffraction X de la Structure du Chromate Dichromate de Bismuth et de Potassium Monohydraté

PAR A. RIOU, Y. GERAULT ET Y. CUDENNEC

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et de Cristallographie, 20 av. des Buttes de Coësmes, 35043 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 30 mars 1981, accepté le 5 janvier 1982)

Abstract

$\text{KBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the centrosymmetric triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 6.853$ (4), $b = 7.280$ (4), $c = 10.703$ (5) Å, $\alpha = 80.50$ (4), $\beta = 88.70$ (3), $\gamma = 85.71$ (4)° and $D_m = 3.79$ (1), $D_x = 3.782$ g cm⁻³ for $M_r = 598$ and $Z = 2$. The crystal structure of this new compound has been determined by Patterson methods and refined by least squares to $R = 0.039$ and $R_w = 0.048$ with 2877 independent reflections. The structure contains $[\text{Bi}_2\text{O}_{14}]$ bidodecahedra linked together by $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ and $[\text{CrO}_4]$ groups to build complex layers in the ab plane where $[\text{CrO}_4]$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7]$, and $[\text{Bi}_2\text{O}_{14}]$ groups coexist.

La présente étude est consacrée à la détermination structurale d'un composé du type chromate dichromate: $\text{KBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Actuellement, mis à part les composés du fer et de l'aluminium qui sont isotopes: $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Gerault & Bonnin, 1976) et $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cudennec, 1977), aucune structure renfermant simultanément du chrome(VI) sous forme chromate et dichromate n'a été résolue. D'autres structures sont en cours de résolution: le composé isotype de l'ammonium $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ainsi que le composé $\text{Bi}_2(\text{CrO}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ qui sert de produit de départ dans l'étude du quaternaire (Gerault & Lecerf, 1979).

Introduction

L'étude systématique du quaternaire $M_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CrO}_3-\text{H}_2\text{O}$ avec M alcalin ou pseudo alcalin a permis de mettre en évidence de nombreux composés nouveaux. Nous pouvons classer ces nouvelles phases en trois séries distinctes: (1) les chromates de formules $M\text{Bi}(\text{CrO}_4)_2$ dont l'une des structures, celle de $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$, a été déterminée (Riou & Roul, 1979); (2) les dichromates de formules $M\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, la structure de $\text{AgBi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ ayant été déterminée (Riou & Roul, 1980), celle des composés $M\text{Bi}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ avec $M = \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Tl}$ doit paraître prochainement; (3) les chromates-dichromates de formule $M\text{Bi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ dont aucun représentant n'est connu à ce jour.

Partie expérimentale

Le composé $\text{KBi}(\text{CrO}_4)(\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ est obtenu par évaporation lente à 323 K d'un système renfermant 1,4% de K_2O , 7% de Bi_2O_3 , 30% de CrO_3 et 61,6% de H_2O . La masse totale du système est d'environ 3 g. Les premiers monocristaux se forment dès que la concentration en CrO_3 devient égale à 40%. Par cette technique les cristaux obtenus peuvent atteindre plusieurs dixièmes de mm de long.

Ces cristaux sont de couleur orangée et de forme parallélépipédique. Le cristal utilisé pour la détermination structurale a une section de $0,055 \times 0,045$ mm et une longueur de 0,093 mm soit un volume de $2,3 \times 10^{-4}$ mm³, son coefficient d'absorption étant de $\mu = 194,53$ cm⁻¹.