

We wish to thank Dr C. H. Stam for a critical reading of the manuscript and fruitful discussions, and Mr D. Heijdenrijk for his patient efforts to find suitable crystals from our reaction product.

#### References

BROWN, I. D. (1974). *J. Solid State Chem.* **11**, 214–233.  
CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.

HOTTENTOT, D. & LOOPSTRA, B. O. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 220–222.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 149–150. Birmingham: Kynoch Press.  
PEREZ, G., LASSERRE, F., MORET, J. & MAURIN, M. (1976). *J. Solid State Chem.* **17**, 143–149.  
STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.  
TRÖMEL, M. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 90–98.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 1602–1604

## Caractéristiques Physiques et Structure du Molybdate Double $\text{Co}_3\text{Na}_4\text{Mo}_{22,33}\text{O}_{72}$

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

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

(Reçu le 20 décembre 1982, accepté le 13 septembre 1983)

**Abstract.**  $M_r = 3563$ , rhombohedral,  $R\bar{3}c$ , hexagonal-cell constants  $a = 9.118$  (6),  $c = 22.643$  (7) Å,  $V = 1630.29$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 3.63$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 50$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1639$ ,  $T = 294$  K. The structure was solved by conventional Patterson and Fourier techniques using 972 counter-measured reflections and refined to an  $R$  factor of 0.047. It may be described as units formed by two  $\text{MO}_6$  octahedra ( $M = \text{Co}, \text{Mo}$ ) and a trigonal antiprism  $\text{NaO}_6$  sharing faces, connected through  $\text{MoO}_4$  tetrahedra. Many sites are only partially occupied and the formula is  $\text{Na}_4\text{Co}_{1+3x}\text{Mo}_{5-x}\text{Mo}_{6-2x}\text{O}_{72}$  with  $0 < x < 1$ . For the crystal studied  $x = 0.67$ .

**Introduction.** Au cours de l'exploration du système ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{MoO}_3$ , diverses phases ont été isolées par Gicquel-Mayer (1981). La substitution du zinc par des métaux(II) de transition a été réalisée en vue de l'étude de leur comportement magnétique par Gicquel-Mayer, Mayer & Perez (1979). Lors de ces synthèses devant conduire à des composés isotopes, deux nouvelles phases ont été identifiées ce présent travail est relatif à l'étude structurale de l'une d'elles: le molybdate mixte de formule  $\text{Co}_3\text{Na}_4\text{Mo}_{22,33}\text{O}_{72}$ .

**Partie expérimentale.** La synthèse est effectuée à partir d'un mélange de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et de  $\text{CoCl}_2$  dissous dans une solution normale d'acide chlorhydrique. Cette solution aqueuse est évaporée à 443 K. Les cristaux de  $\text{NaCl}$  formés et l'excès de  $\text{CoCl}_2$  sont éliminés par plusieurs lavages à l'eau. Le résidu, séché, subit enfin un

traitement à 873 K pendant quatre heures. Au refroidissement, on obtient un mélange de trois solides: le trioxyde  $\text{MoO}_3$ , le molybdate  $\text{Na}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$  dopé au cobalt isolé par Coquerel (1981) et le molybdate  $\text{Co}_3\text{Na}_4\text{Mo}_{22,33}\text{O}_{72}$ . Cette dernière phase rose-rouge est très minoritaire dans ce mélange.

Les conditions de mesure des intensités diffractées\* par un monocristal figurent au Tableau 1. Les tests statistiques de Wilson laissent supposer un caractère centrosymétrique de la structure. Aussi le groupe  $R\bar{3}c$  a-t-il été retenu pour cette étude.

L'exploitation de la fonction de Patterson et des sections de Harker aux cotes  $z = 0, \frac{1}{6}, \frac{1}{3}$  et  $\frac{1}{2}$  a permis de localiser un atome de molybdène en position 18(e). Trois cycles d'affinement conduisent à un indice résiduel  $R = 0,26$  (agitation thermique isotrope). La position [12(e)] d'un nouvel atome, assimilé tout d'abord au cobalt, est déterminée après une synthèse de Fourier.

Le facteur  $R$  converge alors vers 0,15. Après sélection de deux atomes d'oxygène en position générale [36(f)] et d'un atome de sodium [6(b)], la valeur  $R = 0,088$  est atteinte après deux cycles d'affinement. Au vue de la valeur trop élevée de l'agitation thermique isotrope de l'ion sodium son taux d'occupation est affiné, sa valeur converge vers  $\frac{2}{3}$  ( $R = 0,082$ ). Par ailleurs l'étude du comportement magnétique de cette phase est réalisée entre 4,6 et 400 K. Ce molybdate

\* Nous remercions M le Professeur Chevalier (Clermont Ferrand) pour les mesures effectuées sur diffractomètre automatique.

mixte paramagnétique vérifie la loi de Curie-Weiss avec les paramètres:  $\theta_p = -8,2$  K et  $C_M = 9,73$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>. Cette constante de Curie indique la présence de trois ions cobalt CO<sup>2+</sup>; en effet en site octaédrique, les valeurs habituellement admises sont comprises entre 3,1 et 3,4.

Compte tenu de cette information et pour satisfaire à la neutralité électrique du cristal une répartition statistique lacunaire est adoptée pour les sites particuliers 12(c), à savoir:  $M = (3\text{Co}^{2+} + 4,33\text{Mo}^{6+} + 4,67\text{lacunes})$ .

En retenant cette hypothèse, le facteur  $R$  s'abaisse à 0,047.\* Toutes les matrices des coefficients d'agitation thermique anisotrope  $\beta_{ij}$  sont alors définies.\* Le Tableau 2 regroupe les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents. Les conditions d'affinement sont précisées au Tableau 1.

\* 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 38824: 7 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 1. Conditions d'enregistrement et d'affinement

Cristal utilisé: petit cube tronqué de dimensions < 2 mm  
 Diffractomètre: Enraf-Nonius CAD-4  
 Monochromatisation: cristal de graphite orienté  
 Distance cristal-détecteur: 173 mm  
 Fenêtre du détecteur: hateur 4 mm, largeur 3 + 1tg $\theta$  (mm)  
 Angle de 'take off': 3,4°  
 Mode de balayage:  $\omega-2\theta$   
 Amplitude de balayage:  $\theta(^{\circ}) = 0,8 + 0,35\text{tg}\theta$   
 Angle de Bragg maximum: 45° ( $0 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 31$ )  
 Valeurs déterminant la vitesse de balayage:  $\sigma(I)/I = 0,01$   
 Contrôles d'intensité et d'orientation: 100 taches et 1 heure  
 Réflexions choisies: 600, 060, 413  
 Nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25  
 Nombre de réflexions indépendantes: 1160 (corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, l'absorption négligée)  
 Nombre de réflexions utilisées: 972  
 Nombre de réflexions inobservées: 188 ( $|I| < 2\sigma(I)$ )  
 Nombre de variables affinées: positions: 8, agitation: 20, multiplicité: 1  
 Indices résiduels:  $R = 0,047, R_w = 0,069$   
 Facteurs de diffusion pour Mo<sup>6+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> et O<sup>2-</sup>: Cromer & Waber (1965)

Tableau 2. Coordonnées atomiques relatives ( $\times 10^4$ ) avec écarts types et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents pour  $\text{Co}_3\text{Na}_4\text{Mo}_{4,33}\text{O}_{18}$

	$x$	$y$	$z$	Taux d'occupation	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Mo	18 (e)	2829 (1)	0	$\frac{1}{3}$	0,6
M*	12 (c)	0	0	3615 (1)	7,33/12
Na	6 (b)	0	0	$\frac{1}{2}$	2,3
O(1)	36 (f)	271 (8)	1806 (7)	4123 (3)	1,7
O(2)	36 (f)	1846 (7)	1604 (8)	3114 (2)	1,7

$$* M = (3 \text{Co}^{2+} + 4,33 \text{Mo}^{6+}).$$

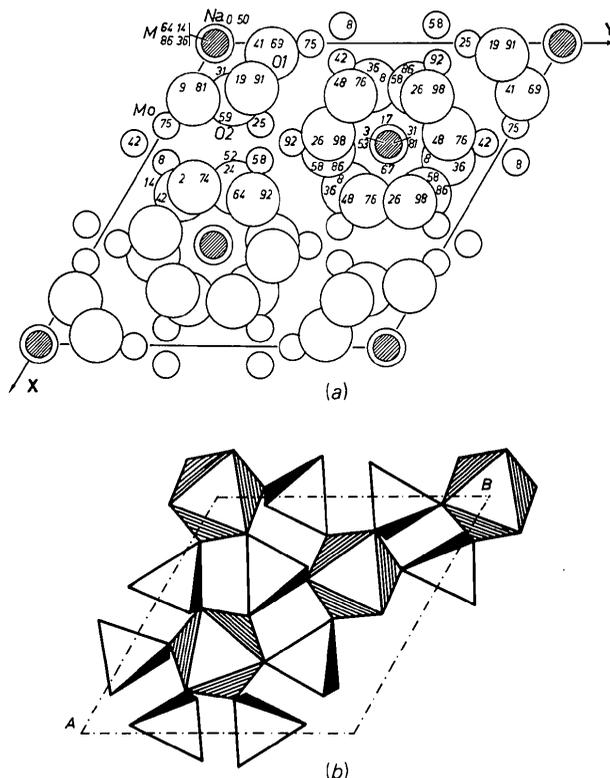


Fig. 1. (a) Projection sur le plan  $xOy$  de la structure de  $\text{Co}_3\text{Na}_4\text{Mo}_{22,33}\text{O}_{72}$ . (b) Polyèdres en projection selon  $xOy$ .

Pour confirmer la répartition des ions dans les différents sites nous avons effectué des calculs de potentiel pour chaque site occupé, à l'aide du programme *MADLUNG*\* dans l'approximation de liaisons ioniques pures. Ce programme dû à Piken & Van Gool (1969) permet de calculer le potentiel créé par une distribution infinie de charges ponctuelles suivant les méthodes proposées puis modifiées par Ewald (1921), Evjen (1932) et Tosi (1964).

Les résultats sont en bon accord avec ceux rencontrés dans les molybdates et calculés par Gicquel-Mayer (1981). Elles confirment assez bien, compte tenu des approximations, les différentes charges placées dans les sites 6(b) et 12(c).

Pour le site 12(c) la distance moyenne  $M-O$  valant 1,935 Å est inférieure aux valeurs rencontrées pour les distances moyennes  $\text{Mo}-\text{O}$  (2,10 Å) ou  $\text{Co}-\text{O}$  (1,99 Å). Ceci confirme la présence de sites vacants.

**Discussion.** La Fig. 1(a) représente la projection de la maille sur le plan  $xOy$ , la Fig. 1(b) une amorce des polyèdres selon le plan. La structure met en évidence

\* Nous remercions M le Professeur Tournoux (Nantes) pour la communication du programme *MADLUNG*.

des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  peu déformés, des octaèdres  $\text{MO}_6$  avec  $M = \text{Co}, \text{Mo}$  et des polyèdres  $\text{NaO}_6$  assimilables à des antiprismes trigonaux. Les distances et les angles principaux sont rassemblés au Tableau 3. Le motif de base est constitué d'un polyèdre  $\text{NaO}_6$  encadré par deux octaèdres  $\text{MO}_6$  avec mise en commun d'une face. Ce motif centré sur les axes ternaires  $\bar{3}$  se répète selon l'axe  $z$  suivant une séquence d'empilement constituant des chaînes. Ces dernières sont reliées entre elles par des tétraèdres  $\text{MoO}_4$  s'enroulant autour des axes  $3_1$ . Une projection partielle selon le plan (110) suivie d'une inclinaison vers l'avant afin de réaliser une vue en perspective, illustre ces divers enchaînements (Fig. 2).

La présente étude montre que la distance minimale Co—Co supérieure à 5 Å ne permet pas d'envisager des interactions magnétiques dans le cristal et confirme donc son comportement paramagnétique.

Elle révèle également en plus de l'absence du tiers des ions  $\text{Na}^+$  en site 6(b), la présence de lacunes au voisinage de ces ions comme le montre la séquence d'empilement (Fig. 2).

Suivant l'axe  $z$  les ions  $\text{Na}^+$  se répartissent linéairement dans un tunnel, les nombreuses lacunes auraient pu permettre une conduction ionique mais la prise en 'sandwich' par les cations  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  empêche toute mobilité.

Une variation de la couleur a été constatée suivant la préparation et même d'un cristal à un autre au sein d'un même mélange. Ceci laisse supposer la présence

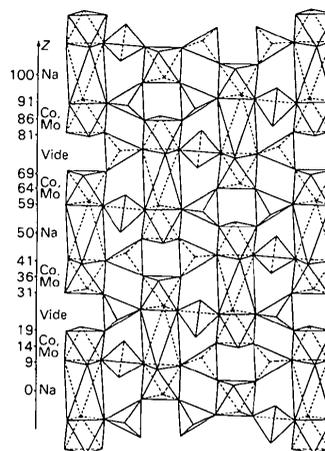
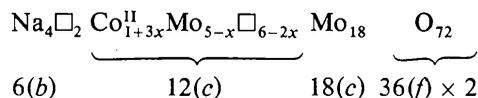


Fig. 2. Enchaînement des motifs de base.

d'un domaine d'existence pour cette phase. Elle répond alors à la formulation suivante:



Le cristal étudié correspond à la valeur  $x = 0,67$ . Notons que cette présente structure s'apparente aux molybdates  $M_2(\text{MoO}_4)_3$  avec  $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$  eux-mêmes dérivant de la structure des grenats.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles ( $^\circ$ )

Les atomes sont générés à partir de ceux du Tableau 2 par les opérations suivantes: (i)  $y, y-x, \bar{z}$ ; (ii)  $y-x, \bar{x}, z$ ; (iii)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (iv)  $\bar{y}, x-y, z$ ; (v)  $\frac{2}{3}y, \frac{1}{3}x-y, \frac{1}{3}z$ ; (vi)  $\frac{1}{3}x, \frac{2}{3}y-x, \frac{1}{3}z$ ; (vii)  $x, x-y, \frac{1}{2}z$ .

Na—O(1) 6 × 2,512 (7)	{	O(1)—Na—O(1 <sup>i</sup> )	115,95 (5)
		O(1)—Na—O(1 <sup>ii</sup> )	64,05 (5)
		O(1)—Na—O(1 <sup>iii</sup> )	180
M—O(1) 3 × 1,921 (7)	{	O(1)—M—O(1 <sup>iii</sup> )	87,82 (3)
		O(1)—M—O(2)	90,72 (4)
		O(1)—M—O(2 <sup>iv</sup> )	91,93 (3)
M—O(2) 3 × 1,949 (7)	{	O(1)—M—O(2 <sup>iv</sup> )	179 (4)
		O(2)—M—O(2 <sup>iv</sup> )	89,52 (3)
		O(1 <sup>v</sup> )—Mo—O(1 <sup>vi</sup> )	108,08 (4)
Mo—O(1) 2 × 1,759 (7)	{	O(1 <sup>v</sup> )—Mo—O(2 <sup>vii</sup> )	112,73 (6)
		O(1 <sup>v</sup> )—Mo—O(2 <sup>i</sup> )	112,73 (6)
Mo—O(2) 2 × 1,727 (5)	{	O(2 <sup>vii</sup> )—Mo—O(2 <sup>i</sup> )	108,70 (1)

#### Références

- COQUEREL, G. (1981). Thèse de 3ème cycle, Université de Haute-Normandie, Rouen.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- EVJEN, J. M. (1932). *Phys. Rev. (Paris)*, **39**, 675–687.
- EWALD, P. P. (1921). *Ann. Phys. (Paris)*, **64**, 273–286.
- GICQUEL-MAYER, C. (1981). Thèse doctorat ès-sciences physiques, Université de Haute-Normandie, Rouen.
- GICQUEL-MAYER, C., MAYER, M. & PEREZ, G. (1979). *C. R. Acad. Sci.* **289**, 181–183.
- PIKEN, A. G. & VAN GOOL, W. (1969). *Computer Program for Calculation of Electrostatic Self-Potentials, Madelung Constant and Energy of Ionic Compounds. J. Mater. Sci.* **4**, 95–104, 104–111.
- TOSI, M. P. (1964). *Solid State Phys.* **16**, 1–120.