

Structure Cristalline de $K_4Th(MoO_4)_4$

PAR M. HUYGHE, M. R. LEE* ET M. QUARTON

Laboratoire de Cristallochimie du Solide, URA 1388 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

ET F. ROBERT

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, URA 417 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 7 décembre 1990, accepté le 6 mars 1991)

Abstract. Tetrapotassium thorium tetramolybdate, $K_4Th(MoO_4)_4$, $M_r = 1028.16$, tetragonal, $I4_1/a$, $a = 11.586$ (3), $c = 13.069$ (2) Å, $V = 1754.5$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.89$, $D_m = 3.81$ g cm⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 123.85$ cm⁻¹, $F(000) = 1840$, room temperature. The structure was refined to $R = 0.022$ for 1553 independent reflections. The compound crystallizes in a scheelite superlattice structure with, in (001) layers, an ordering between the K^+ and Th^{4+} cations, and an ordered distribution of four MoO_4^{2-} anions over every five available sites. The cell is related to that of $CaWO_4$: $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_S + \mathbf{b}_S$, $\mathbf{b} = -\mathbf{a}_S + 2\mathbf{b}_S$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_S$, where S represents scheelite. The MoO_4^{2-} vacancies result in heptahedral coordination for each K atom and edge-sharing between KO_7 and MoO_4 polyhedra, in contrast to the scheelite-type arrangement.

Introduction. La structure du molybdate double $K_2Th(MoO_4)_3$, de type scheelite, a été résolue récemment (Huyghe, Lee, Quarton & Robert, 1991). Le même type structural a été suggéré pour le molybdate $K_4Th(MoO_4)_4$ (Bushuev, Trunov & Gizhinskii, 1975) bien que ce composé présente un excès de cations par rapport au nombre de groupements oxyanioniques. Il en est de même pour des composés similaires (Tableau 1) qui apparaissent isotypes au vu de leurs diffractogrammes de poudre. La structure de $K_4Th(MoO_4)_4$ a été déterminée afin d'établir la filiation structurale entre la scheelite $CaWO_4$ ($I4_1/a$; $a = 5,243$, $c = 11,376$ Å) (Zalkin & Templeton, 1964) et les composés précédents.

Partie expérimentale. Un mélange $K_4Th(MoO_4)_4$ – $K_2Mo_2O_7$ dans le rapport molaire 1/4 a été chauffé une heure à 873 K puis refroidi à la vitesse de 3 K h⁻¹ jusqu'à 573 K. Après dissolution du dimolybdate de potassium dans l'eau, les cristaux obtenus se présentent sous forme de prismes quadra-

tiques tronqués très réguliers. Densité expérimentale déterminée par picnométrie sur environ 500 mg de produit pulvérisé immergé dans l'orthophtalate d'éthyle. Cristal retenu de dimensions 0,20 × 0,22 × 0,28 mm; réflexions collectées par un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur en graphite; balayage en $\theta/2\theta$ avec une amplitude de $(0,80 + 0,345t\theta)^\circ$; paramètres de maille affinés par moindres carrés en utilisant 25 réflexions dans le domaine $16 < \theta < 17^\circ$; mesures effectuées dans un octant de sphère limité par $\theta_{max} = 35^\circ$; $0 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 18$; corrections de Lorentz et de polarisation; correction empirique d'absorption par le programme DIFABS (Walker & Stuart, 1983), valeurs des facteurs correctifs comprises entre 1,00 et 1,15; deux réflexions de contrôle (310 et 475) testées toutes les heures, aucune variation significative; enregistrement de 2152 intensités dont 1925 indépendantes et 1553 telles que $I > 3\sigma(I)$ ($R_{int} = 0,022$); facteurs de diffusion corrigés des effets de la dispersion anormale issus de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Les données ont été traitées à l'aide de la chaîne de programmes CRYSTALS (Watkin, Carruthers & Betteridge, 1987). L'atome de thorium a été localisé en utilisant la fonction de Patterson et les autres atomes à l'aide de synthèses de Fourier-différence successives

Tableau 1. Données cristallographiques

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Groupe spatial	Références
$Li_4Np(MoO_4)_4$	11,105		10,648		} $I4_1/a$ $Z = 4$	(a)
$Li_4Pu(MoO_4)_4$	11,085		10,600			(b)
$Na_4Th(MoO_4)_4$	11,39		11,94			(c) et (e)
	11,38		11,86			(d)
$Na_4Th(WO_4)_4$	11,44		11,80		} $P2_1/m$ $Z = 4$	(c) et (e)
$Na_4Np(MoO_4)_4$	11,240		11,800			(a)
$Na_4Pu(MoO_4)_4$	11,20		11,69			(b)
$Na_2U(MoO_4)_4$	11,38	11,323	11,845	90,07		(f)
$Na_4U(WO_4)_4$	11,446	11,369	11,792	90,12		(f)

(a) Pagès & Freundlich (1972); (b) Tabuteau, Pagès & Freundlich (1972); (c) Trunov & Busnev (1969); (d) Thoret (1971); (e) Thoret (1974); (f) Lee & Mahé (1974).

* Auteur pour correspondance.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents

$$U_{eq} = (U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}$$

	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Th	0,5	0,75	0,125	0,0077
K	0,73901 (9)	0,15367 (9)	0,10684 (8)	0,0204
Mo	0,59065 (3)	0,42804 (3)	0,11596 (2)	0,0110
O(1)	0,5916 (3)	0,5725 (3)	0,0649 (2)	0,0169
O(2)	0,4656 (3)	0,4032 (3)	0,1845 (3)	0,0219
O(3)	0,6061 (3)	0,3205 (2)	0,0185 (2)	0,0147
O(4)	0,7072 (3)	0,4057 (3)	0,1977 (3)	0,0209

Tableau 3. Distances (Å) et angles interliaisons (°) avec leurs écarts types

Polyèdre ThO ₈			
Th—O(1)	2,444 (3) × 4	Th—O(3)	2,387 (3) × 4
Polyèdre KO ₇			
K—O(1 ^{iv})	2,973 (3)	K—O(3)	2,727 (3)
K—O(4 ^{iv})	2,717 (3)	K—O(4 ^{iv})	2,677 (4)
K—O(2 ⁱⁱⁱ)	2,674 (3)	K—O(2 ^v)	2,662 (4)
K—O(4)	3,177 (3)		
Tétraèdre MoO ₄			
Mo—O(1)	1,801 (3)	Mo—O(3)	1,791 (3)
Mo—O(4)	1,743 (3)	Mo—O(2)	1,727 (3)
O(3)—Mo—O(1)	112,5 (1)	O(4)—Mo—O(1)	111,1 (2)
O(4)—Mo—O(3)	104,8 (2)	O(2)—Mo—O(1)	110,6 (2)
O(2)—Mo—O(3)	109,7 (2)	O(2)—Mo—O(4)	107,9 (2)

Code de symétrie: (i) $x, -\frac{1}{2} + y, -z$; (ii) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; (iii) $\frac{3}{4} - y, -\frac{1}{4} + x, -\frac{1}{4} + z$; (iv) $\frac{5}{4} - y, -\frac{3}{4} + x, \frac{1}{4} - z$; (v) $1 - x, \frac{1}{2} - y, z$.

alternant avec des cycles d'affinement (sur les F). Les facteurs de reliabilité convergent vers $R = 0,022$ et $wR = 0,024$ ($w = 1$); $S = 1,60$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 1,45 \times 10^{-2}$. La densité électronique sur la dernière carte de Fourier-différence a une valeur maximale de $0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Les calculs d'affinements ont été effectués sur un ordinateur MicroVAX II et les dessins selon les programmes ORTEP (Johnson, 1965) et STRUPLO (Fischer, 1985) par un ordinateur GOULD PN 9050.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents sont donnés dans le Tableau 2.* Le Tableau 3 comporte les valeurs des principales distances interatomiques et celles des angles interliaisons autour de l'atome de molybdène.

L'atome de molybdène a un environnement tétraédrique assez régulier; la moyenne des distances Mo—O est de $1,766 \text{ Å}$ et celle des angles O—Mo—O de $109,4^\circ$. L'atome de thorium, situé sur un axe $\bar{4}$, est

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54067: 8pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

coordonné à huit atomes d'oxygène distants de $2,387 (3)$ ou $2,444 (3) \text{ Å}$. L'atome de potassium est entouré de sept atomes d'oxygène dont six à des distances comprises entre $2,66$ et $2,98 \text{ Å}$ et un autre à $3,177 \text{ Å}$. La maille comporte quatre sites anioniques vides situés sur les axes $\bar{4}$, à $c/2$ des sites du thorium.

Les tétraèdres MoO₄ sont indépendants les uns des autres. Chacun d'eux est relié par ses sommets à cinq polyèdres KO₇ et deux polyèdres ThO₈; par ailleurs chaque tétraèdre partage une arête [O(3)—O(4)] avec

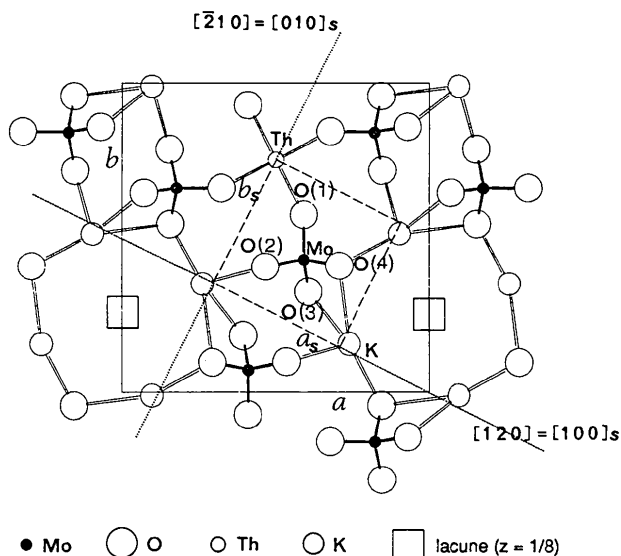


Fig. 1. Projection selon [001] des atomes tels que $0,01 < z < 0,24$. La maille scheelite est schématisée par des tirets.

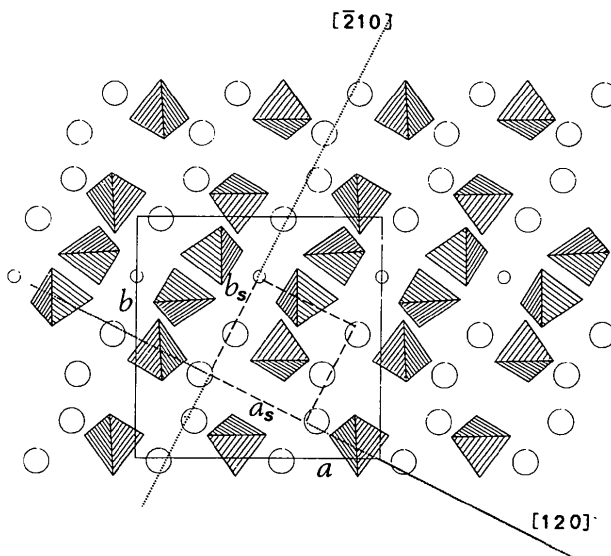


Fig. 2. Projection selon [001] des tétraèdres MoO₄, des atomes de thorium (petits cercles) et de potassium (grands cercles) contenus dans une demi-maille ($0 \leq z \leq 0,5$).

un polyèdre KO_7 . Ainsi les atomes d'oxygène sont tricoordinés sauf O(4) qui est tétracoordiné. Les polyèdres ThO_8 partagent quatre de leur arêtes avec des polyèdres KO_7 ; ces derniers partagent entre eux deux de leurs arêtes et une seule avec un polyèdre ThO_8 .

Les cations se regroupent dans des plans moyens (001) distants de $c/4$, avec un écart maximum $\Delta z = 0,119 \text{ \AA}$. Une projection de la structure selon c et comprenant les atomes tels que $0,01 < z < 0,24$ (Fig. 1) fait apparaître un site anionique vide et les relations géométriques entre les mailles quadratiques de $\text{K}_4\text{Th}(\text{MoO}_4)_4$ et de CaWO_4 (Kay, Fraser & Almodovar, 1964): $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_S + \mathbf{b}_S$, $\mathbf{b} = -\mathbf{a}_S + 2\mathbf{b}_S$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_S$. La maille du molybdate double a donc une surface de base égale à cinq fois celle de la scheelite CaWO_4 . La Fig. 2 représente les tétraèdres MoO_4 , les atomes de thorium et de potassium contenus dans une demi-maille ($0 \leq z \leq 0,5$) en projection selon c ; les cations K^+ et Th^{4+} sont ordonnés selon des séquences Th–K–K–K dans les directions $[120] = [100]_S$ et $[\bar{2}10] = [010]_S$. Les sites anioniques vides et occupés par MoO_4^{2-} s'ordonnent selon la même période sur des rangées parallèles aux précédentes de sorte que, dans les plans moyens (001), les polyèdres KO_7 entourent les lacunes (Fig. 2). L'arrangement atomique est très similaire à celui de la scheelite bien

que la présence de lacunes anioniques abaisse la coordinence des cations les plus polarisables et modifie les connections des polyèdres KO_7 correspondants.

Références

- BUSHUEV, N. N., TRUNOV, V. K. & GIZHINSKII, A. R. (1975). *Russ. J. Inorg. Chem.* **20**(3), 337–339.
 FISCHER, R. X. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 258–262.
 HUYGHE, M., LEE, M. R., QUARTON, M. & ROBERT, F. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 244–246.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 KAY, M. I., FRASER, B. C. & ALMODOVAR, I. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 504–506.
 LEE, M. R. & MAHÉ, P. (1974). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **279**, 1137–1140.
 PAGÈS, M. & FREUNDLICH, W. (1972). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2797–2801.
 TABUTEAU, A., PAGÈS, M. & FREUNDLICH, W. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 691–698.
 THORET, J. (1971). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **273**, 1431–1434.
 THORET, J. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 237–261.
 TRUNOV, V. K. & BUSNEV, N. N. (1969). *Radiokhimiya*, **11**, 245–247.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.
 WATKIN, D. J., CARRUTHERS, J. R. & BETTERIDGE, P. W. (1987). *CRYSTALS User Guide*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.
 ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 501–504.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 1799–1803

Variétés de Haute et Basse Température du Sélénure Double de Cuivre et de Germanium

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, P. LARUELLE ET J. RIVET

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS, URA 200 (Laboratoire de Physique),
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologique de Paris, 4 Avenue de l'Observatoire,
 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 8 avril 1990, accepté 12 janvier 1991)

Abstract. Octacopper germanium hexaselenide, Cu_8GeSe_6 , $M_r = 1054,7$, hexagonal $P6_3cm$ for the low-temperature form with $a = 12,648$ (5) and $c = 11,76$ (4) Å , $V = 1629$ (6) Å^3 , $Z = 6$, $F(000) = 2808$; and $P6_3mc$ for the high-temperature form with $a = 7,307$ (3), $c = 11,75$ (1) Å , $V = 543$ (1) Å^3 , $Z = 2$, $F(000) = 936$. $D_m = 6,60$ (8), $D_x = 6,60 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71069 \text{ Å}$, $\mu = 40,0 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$ for the low-temperature form with final $R = 0,059$ for 787 observed reflections and $T = 350 \text{ K}$ for the high-temperature form with final $R = 0,061$ for 268 observed reflections. In both structures the Ge atoms

are in a tetrahedral coordination while the Cu atoms are in triangular or in tetrahedral coordinations of Se atoms. At 328 K Cu_8GeSe_6 exhibits a reversible phase transition, the passage of the high-temperature form to the low-temperature one resulting from ordering of the Cu atoms.

Introduction. Lors de l'étude du diagramme de phase du système $\text{GeSe}-\text{Cu}_2\text{Se}$ deux composés définis Cu_2GeSe_3 et Cu_8GeSe_6 ont été caractérisés. Le second possède un point de fusion incongruent à 1083 K et il présente un changement de phase réversible et rapide