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.

Acta Cryst. (1980). B36, 2558-2560

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.

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 Cristallochimie, 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 ZnMoO₄. 2H₂O has been determined by X-ray diffraction from 3506 independent reflexions collected on an automatic four-circle diffractometer. ZnMoO₄. 2H₂O crystallizes in the monoclinic system, space group P2₁, with a = 8.546 (15), b = 10.263 (21), c = 5.887 (7) Å, $\beta = 90.57$ (14)°, Z = 2, V = 516.3 Å³, $d_m = 3.38$, $d_x = 3.36$ Mg m⁻³. 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 [ZnO₄(H₂O)₂] octahedra linked together in the *ab* plane by [MoO₄] tetrahedra. The two-dimensional feature of this arrangement clearly shows the very important role of water molecules.

Introduction

L'étude cristallochimique des chromates, molybdates, tungstates et sulfates hydratés de métaux M bivalents, de formule générale $MM'O_4.nH_2O$, 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, ZnMoO₄.2H₂O. En effet, avec MgMoO₄.2H₂O qui lui est isotype, c'est le molybdate de métal bivalent au plus bas degré d'hydratation dont la structure ait été résolue.

0567-7408/80/112558-03\$01.00

Partie expérimentale

Le molybdate de zinc dihydraté a été préparé par Meullemestre & 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°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 ($\mu_l = 7,1 \text{ mm}^{-1}$).

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

		non
	centrosymétrique	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

© 1980 International Union of Crystallography

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

	x	у	2	B_{eq} (Å ²)
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
$O(W_2)$	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 $B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_{i,j} \beta_{ij} (\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j) \dot{A}^2$ sont rassemblés dans le Tableau 1.*

Description de la structure et discussion

Les deux atomes de zinc cristallographiquement indépendants sont chacun octaédriquement coordinés par deux molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène. Ces deux octaèdres $[ZnO_4(H_2O)_2]$ 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 MOO₄. L'enchaînement de ces polyèdres s'effectue pour constituer des couches de formule:

 $[ZnO_{2/3}O_{2/2}(H_2O)_2MoO_{1/3}O_{2/2}O]^{\infty 2}$,

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

tétraèdre 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 MoO₄ et des octaèdres sont rassemblés dans le Tableau 2. Ces valeurs montrent que l'entité tétraédrique MoO₄ 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 octaèdres). 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 ZnO_6 et MoO_4 dans le plan (001).

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) dans les polyèdres de coordination

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Tétraèdres MoO4

$M_0(1) - O(1)$	1,733 (6)	$M_{0}(2) - O(5)$	1,745 (6)	
$M_0(1) - O(2)$	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)	
$\bar{d}_{MO-O} = 1,7$	763 Å	$\bar{d}_{MO-O} = 1,769 \text{ Å}$		
Octaèdres ZnO ₄ (H ₂ 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)	
$\bar{d}_{zn-o}=2,$	093 Å	$\tilde{d}_{zn-o}=2,$	099 Å	

^{*} Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène non affinées 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.

Tableau 3.	Forces	de	liaison	dans	les	tétraèdres	et	les
octaèdres en unité de valence								

	Mo(1)	Mo(2)	Zn(1)	Zn(2)	$p = \sum s$
O(1)	1,64		0,38		2,02
O(2)	1,58		·	0,35	1,93
O(3)	1,50			,	,
O(4)	1,30		0,35	0,36	2,01
O(5)		1,59		0,39	1,98
O(6)		1,52	0,38		1,90
O(7)		1,50			
O(8)		1,30	0,34	0,31	1,95
O(W1)			0,31		
O(W2)			0,31		
O(W3)				0,34	
O(W4)				0,33	
$p = \sum s$	6,02	5,91	2,07	2,08	

Tableau 4. Distances O-H···O (Å) hors des polyèdres de coordination inférieures à 3 Å

O(<i>W</i> 2)–O(3)	2,677 (9)	O(W1) - O(W2)	2,846 (9)
O(W4)-O(7)	2,705 (8)	O(W3) - O(7)	2,926 (9)
O(<i>W</i> 4)–O(3)	2,841 (9)	O(W2)-O(7)	2,965 (8)
O(<i>W</i> 4)–O(<i>W</i> 3)	2,843 (8)	O(W1)–O(3)	2,974 (9)

également dans l'ion sulfate de la structure de CaSO₄.2H₂O (Cole & Lancucki, 1974).

Les octaèdres quant à eux comportant deux molécules d'eau en *trans* ne peuvent donc avoir qu'une symétrie idéale D_{4h} . Cependant, ils sont tous deux légèrement déformés comme en témoignent les distances zinc-oxygène variant de 2,047 (6) à 2,149 (5) Å et les angles O-Zn-O de 98,1 (4) à 80,9 (4)°. Notons aussi que la distance moyenne zinc-oxygène de 2,081 Å est significativement plus courte que la distance moyenne zinc-oxygène des molécules d'eau de 2,125 Å.

Nous avons calculé les forces de liaisons au sein des octaèdres et des tétraèdres à partir des courbes empiriques établies par Brown & Shannon (1973). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3 et montrent que, suivant la règle de Pauling (1929), la somme des forces de liaison autour d'un cation est sensiblement égale à sa valence.

L'ensemble des distances oxygène—oxygène, hors des polyèdres de coordination et inférieures à 3 Å, est rassemblé dans le Tableau 4. On remarque que toutes ces distances s'appliquent à des interactions $O-H\cdots O$ correspondant aux liaisons hydrogène existant dans la structure. Les molécules d'eau W(1) et W(3) dirigent un de leur hydrogène vers les molécules d'eau W(2) et W(4) respectivement. Les deux seuls oxygènes O(3) et



Fig. 2. Liaisons hydrogène entre les couches.

O(7) concernés par les liaisons hydrogène sont ceux des ions molybdates non partagés avec les octaèdres. Les liaisons hydrogène forment ainsi un réseau bidimensionnel (Fig. 2) favorisant la cohésion cristalline entre les plans d'empilement.

Une étude bibliographique des hydrates $MM'O_4.2H_2O$ a permis de montrer (Bars *et al.*, 1980) que l'ensemble de ces structures pouvait se répartir en sept classes d'empilements différents. ZnMoO₄.2H₂O et MgMoO₄.2H₂O, qui lui est isotype, sont les deux seuls représentants de leur classe. En effet c'est l'un des rares cas où nous trouvons des distances $(O-O)_{octa}$ du même ordre de grandeur que les distances $(O-O)_{tetra}$ (Tableau 2).

Références

- BARS, O., LE MAROUILLE, J. Y. & GRANDJEAN, D. (1980). Acta Cryst. A paraître.
- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). Acta Cryst. A29, 266–282.
- COLE, W. F. & LANCUCKI, C. J. (1974). Acta Cryst. B30, 921–929.
- KARLE, I. L., DRAGONNETTE, K. S. & BRENNER, S. A. (1965). Acta Cryst. 19, 713–719.
- McCANDLISH, L. E., STOUT, G. H. & ANDREWS, L. C. (1975). Acta Cryst. A31, 245-249.
- MEULLEMESTRE, J. & PENIGAULT, E. (1975). Bull. Soc. Chim. Fr. pp. 1925–1932.
- PAULING, L. (1929). J. Am. Chem. Soc. 51, 1010-1026.
- PREWITT, C. T. (1966). SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Schröder, F. A. (1975). Acta Cryst. B**31**, 2294–2309.