

Cu₂Th₄(MoO₄)₉: Un nouveau squelette structural

S. Launay,¹ S. Jaulmes, F. Lucas, et M. Quarton

Laboratoire de Cristalchimie du Solide, CNRS-URA 1388, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Received June 3, 1997; accepted October 29, 1997

The compound Cu₂Th₄(MoO₄)₉ is cubic, space group *I*4̄3*d*, with *a* = 14.477(7) Å and *Z* = 4. Its crystal structure has been determined from single crystal data by X-ray diffraction: Th(MoO₄)₉ units are constituted by a ThO₉ polyhedron sharing corners with MoO₄ tetrahedra. The 3D framework delimits 12 cages per unit cell, two-thirds of which are occupied by Cu^I isolated atoms, in agreement with EXAFS results. A crystal chemistry study has been performed: isomorphous cationic substitutions involving small, monovalent cations (Li⁺, Cu⁺) are possible, leading to isotypic compounds with empty or partially occupied cages. Structural refinement of the isotypic compound La₄(MoO₄)₃(ReO₄)₆ by the Rietveld method confirms the existence of empty cages and thus the relative stability of this new structural skeleton. © 1998 Academic Press

INTRODUCTION

Sur la base de leurs diffractogrammes X, de nombreux molybdates et tungstates sont considérés comme isotopes: Cu₂Th₄(MoO₄)₉ (1); Li₂Th₄(MO₄)₉ avec *M* = Mo, W (2); Li₂U₄(WO₄)₉ (3); Th₄(MO₄)₇(ReO₄)₂ avec *M* = Mo, W (4); Ln(MoO₄)(ReO₄) (5) et Ln(WO₄)(ReO₄) (6) avec *Ln* = La, Ce, Pr; Li₄Th₇(MoO₄)₁₆ (7); et Li₄Th₇(WO₄)₁₆ (8). Ils admettent tous une maille cubique, réseau I, de paramètre cristallin *a* ≈ 14,5 Å, mais aucun d'entre eux n'a fait l'objet d'une détermination structurale. Afin de combler cette lacune et pour comprendre comment des formulations aussi différentes pouvaient être isostructurales, nous avons tenté d'obtenir des monocristaux de ces composés. Nos essais ont été fructueux avec le molybdate Cu₂Th₄(MoO₄)₉.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Préparation

Le composé Cu₂Th₄(MoO₄)₉ est obtenu par réaction à l'état solide entre les trois oxydes métalliques pris en proportions stœchiométriques selon:



*Correspondance à adresser à Mme S. Launay.

Le mélange des produits de départ, soigneusement homogénéisé, est placé dans un creuset de platine. La réaction intervient par chauffage à l'air après des paliers de température à 400 et 600°C afin d'éviter la sublimation de l'oxyde de molybdène. Après broyage, un recuit final est effectué à 750°C pendant 2 jours.

Par ATD le composé présente une fusion non congruente à 828°C. La poudre correspondante a été chauffée à 810°C en présence d'un fondant (5% moles de CuMoO₄); après un refroidissement lent (6°C/h), de petits monocristaux jaunâtres ont été obtenus.

Etude cristallographique

Les clichés de Weissenberg et de précession mettent en évidence des conditions d'existence des taches de diffraction qui conduisent de façon univoque au groupe d'espace cubique *I*4̄3*d*. Les données cristallographiques et les conditions expérimentales de la collecte des intensités diffractées sont rassemblées dans le Tableau 1.

La structure a été déterminée par les méthodes directes en utilisant le programme MULTAN80 (10). Les atomes les plus lourds, Th et Mo, ont ainsi été localisés puis, avec les phases calculées, les coordonnées des trois atomes d'oxygène ont été déterminées. Les atomes de cuivre ont été mis en évidence par des séries différences de Fourier; ils apparaissent statistiquement distribués dans des sites correspondant à une même position générale, soit un taux d'occupation moyen de 1/6 de la position de Wyckoff 48e.

Affinement de la structure

Les valeurs des paramètres expérimentaux sont données dans le Tableau 1. L'affinement des positions atomiques (Tableau 2) et des facteurs de déplacement (Tableau 3) a été effectué avec le programme ORXFLS (12) modifié par P. Laruelle. Les facteurs de diffusion atomique sont issus de "International Tables for X-ray Crystallography" (11). Les facteurs de reliabilité convergent vers les valeurs *R* = 0,088 et *R*_w = 0,049. La correction d'extinction secondaire de type I selon Becker et Coppens (13) montre que le cristal est

TABLEAU 1
Données cristallographiques expérimentales

Données cristallographiques	
Formule chimique	Cu ₂ Th ₄ (MoO ₄) ₉
Masse molaire	2494,68
Dimensions du cristal (mm)	0,08 × 0,09 × 0,14
Système cristallin	cubique
Groupe d'espace	$I\bar{4}3d$ (No. 220)
Paramètre de maille (Å) affiné à partir de 9 réflexions ($4 < \theta < 7^\circ$)	$a = 14,477(7)$
Volume (Å ³)	3034(4)
$F(000)$	4336
Z	4
D_{calc} (g · cm ⁻³)	5,463
D_{mes} (g · cm ⁻³) (mesurée par pycnométrie)	5,39(6)
Collecte des intensités	
Diffractomètre	Syntex Nicolet P3F
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ (Å)	0,71069
Température de mesure (K)	293
Balayage	$\theta/2\theta$
θ_{max} (°)	30
h, k, l	0 → 21, 0 → 21, 0 → 21
Références (mesurées toutes les 60 réflexions)	400, 040, 004
Variation d'instabilité	3,5%
Affinement	
Nombre de réflexions utilisées	416
Nombre de paramètres affinés	48
Schéma de pondération	$w = 1/\sigma(F)$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	25,21
Corrections d'absorption	méthode analytique (9)
S	0,8
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	7×10^{-4}
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e · Å ⁻³)	5,7
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e · Å ⁻³)	-7,6
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o$	0,088
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	0,049

mosaïque avec une distribution gaussienne de la désorientation angulaire autour de la valeur moyenne $\sigma = 5 \times 10^{-3}^\circ$. Les principales distances interatomiques et les angles interliaisons, rassemblés dans le Tableau 4, ont été calculés à l'aide du programme ORFFE (14).

TABLEAU 2
Taux d'occupation, coordonnées atomiques réduites, et facteurs de déplacement équivalents

Atomes	τ	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Cu	1/6	0,426(3)	0,186(3)	0,120(3)	0,05(2)
Th	1	0,22908(7)	x	x	0,0085(1)
Mo(1)	1	0,0550(3)	0	1/4	0,009(2)
Mo(2)	1	3/8	0	1/4	0,009(1)
O(1)	1	0,005(2)	0,147(1)	0,988(1)	0,02(1)
O(2)	1	0,255(2)	0,122(2)	0,102(1)	0,02(1)
O(3)	1	0,160(2)	0,445(1)	0,037(1)	0,02(1)

TABLEAU 3
Coefficients d'agitation thermique anisotrope U_{ij} (Å² × 10²)

Atomes	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu	6(3)	5(2)	4(2)	0(2)	4(2)	-2(2)
Th	0,85(4)	U_{11}	U_{11}	-12(4)	U_{12}	U_{12}
Mo(1)	1,0(2)	0,8(2)	1,1(2)	0	0	-0,1(2)
Mo(2)	0,9(3)	0,9(2)	U_{22}	0	0	0
O(1)	1(1)	2(1)	2(1)	1,0(9)	1(2)	-1(1)
O(2)	2(2)	4(2)	1(2)	1(2)	2(1)	1(2)
O(3)	2(2)	2(2)	1(1)	-1(1)	0(1)	-0(1)

Description de la structure

L'atome de thorium est pratiquement au centre d'un polyèdre constitué par neuf atomes d'oxygène, tandis que chaque atome de molybdène présente un environnement tétraédrique peu déformé. L'enchaînement des polyèdres anioniques s'effectue uniquement par mise en commun de sommets: chaque polyèdre ThO₉ est entouré par neuf tétraèdres MoO₄ et chaque tétraèdre MoO₄ a quatre voisins ThO₉ (Fig. 1). L'interconnexion des unités structurales Th(MoO₄)₉ ainsi formées constitue un squelette tridimensionnel qui ménage douze cages par maille cubique.

Ces cages sont visualisées par une section (b, c) qui contient les atomes de thorium (Fig. 2). Elles sont limitées par deux tétraèdres MoO₄ diamétralement opposés, dont l'un pointe ses deux sommets vers l'intérieur et l'autre vers l'extérieur de la cage; les distances O-O entre ces deux tétraèdres sont égales à 3,90 Å. Les huit atomes de cuivre sont localisés dans les cages avec pour chacune d'elles un taux d'occupation moyen de 2/3. Dans chaque cage il existe

TABLEAU 4
Distances interatomiques (Å) et angles interliaisons (°)

Th-O(2)	2,43(2) × 3		
Th-O(3)	2,44(3) × 3		
Th-O(1)	2,46(2) × 3		
Mo(1)-O(2)	1,77(2) × 2	O(1)-Mo(1)-O(2)	107(2) × 2
Mo(1)-O(1)	1,79(2) × 2	O(1)-Mo(1)-O(2)	107(2) × 2
		O(2)-Mo(1)-O(2)	113(2)
		O(1)-Mo(1)-O(1)	114(2)
Mo(2)-O(3)	1,74(3) × 4	O(3)-Mo(2)-O(3)	109(2) × 2
		O(3)-Mo(2)-O(3)	109,7(7) × 4
Cu-O(1)	1,94(5)	O(1)-Cu-O(1)	159(3)
Cu-O(1)	2,03(5)	O(1)-Cu-O(2)	93(2)
Cu-O(3)	2,25(5)	O(1)-Cu-O(2)	107(2)
Cu-O(2)	2,66(5)	O(1)-Cu-O(3)	82(2)
Cu-O(3)	2,68(6)	O(1)-Cu-O(3)	117(3)
		O(1)-Cu-O(3)	106(3)
		O(1)-Cu-O(3)	70(2)
		O(2)-Cu-O(3)	61(2)
		O(3)-Cu-O(2)	79(2)
		O(3)-Cu-O(3)	138(2)

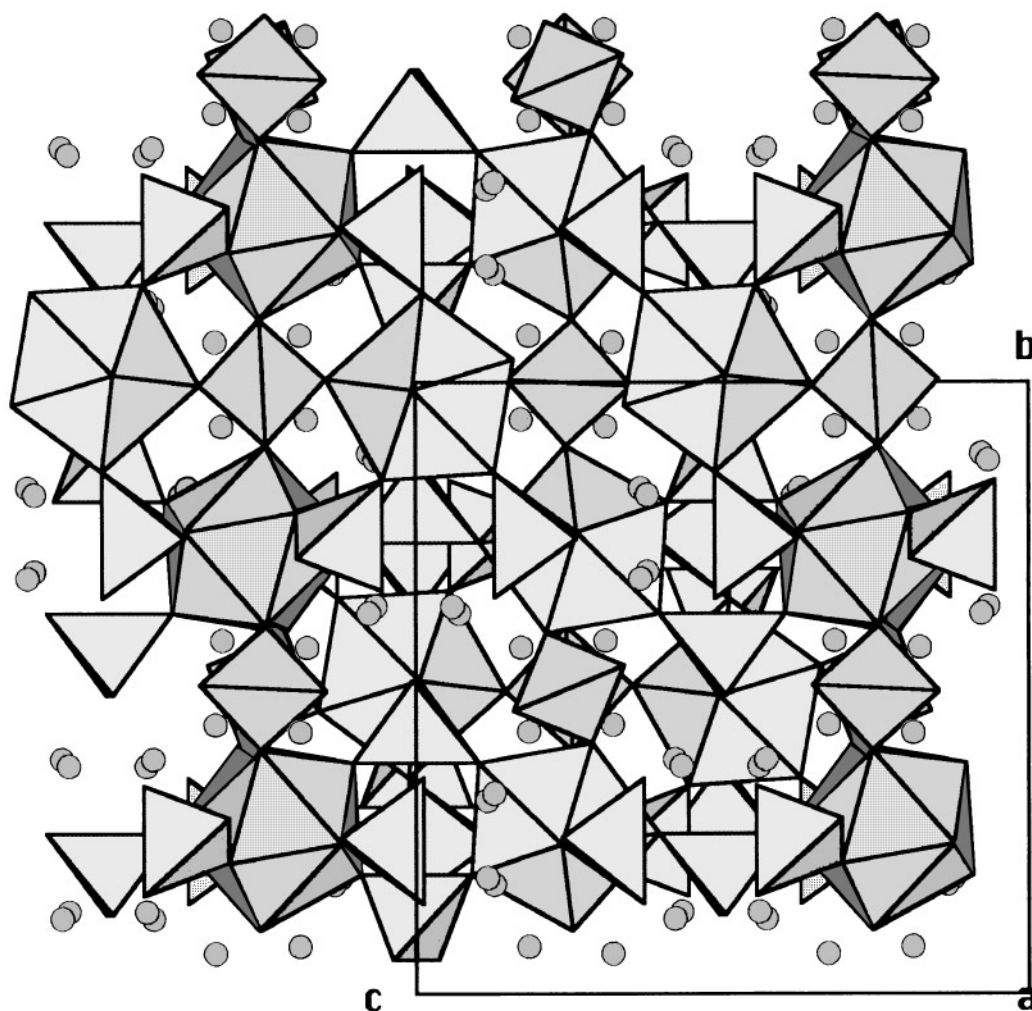


FIG. 1. Projection de la structure sur (100). Les cercles grisés représentent les atomes de cuivre.

4 sites équivalents ayant chacun une probabilité d'occupation de 1/6. L'environnement oxygéné de chaque site présente une coordination 3 + 2: l'atome de cuivre est situé à 0,30 Å du plan du triangle O(1)O(1)O(3) avec des distances Cu–O comprises entre 1,94 et 2,25 Å; les deux autres atomes d'oxygène sont distants de 2,66 et 2,68 Å du cation Cu^I (Fig. 3). Chaque hexaèdre CuO₅ s'insère dans le squelette structural par mise en commun de l'arête O(1)O(3) avec un polyèdre ThO₉ et partage la face triangulaire opposée O(1)O(2)O(3) avec un autre polyèdre ThO₉.

DISCUSSION

Discussion de la structure

Comme une conséquence de sa structure électronique 3d¹⁰, le cuivre monovalent apparaît fréquemment sous forme de paires Cu^I–Cu^I (15). La présente structure est favorable à cette disposition puisque chaque cage renferme

quatre sites d'accueil du cuivre avec des distances intersites de 2,00 et 2,83 Å, proches des valeurs caractéristiques des paires Cu^I–Cu^I (16, 17). Afin de tester cette hypothèse, une étude par spectroscopie EXAFS au seuil K du cuivre a été effectuée (station D13 de l'anneau DCI, LURE, Orsay) avec un monochromateur Si(111). Les résultats montrent que les premières sphères de coordination des atomes de cuivre ne comportent que des atomes d'oxygène à des distances Cu–O identiques à celles obtenues par l'analyse des données de diffraction X. L'occupation moyenne des 4 sites au sein des cages résulte donc d'une distribution aléatoire d'atomes de cuivre isolés.

Une telle occupation statistique des sites cationiques par des ions monovalents (Cu⁺, Li⁺) peut induire a priori une conductivité ionique. Des mesures d'impédances complexes ont donc été réalisées de 20 à 700°C sur des céramiques des composés isotypes Cu₂Th₄(MoO₄)₉ et Li₂Th₄(MoO₄)₉. Les échantillons sont isolants dans cet intervalle de température

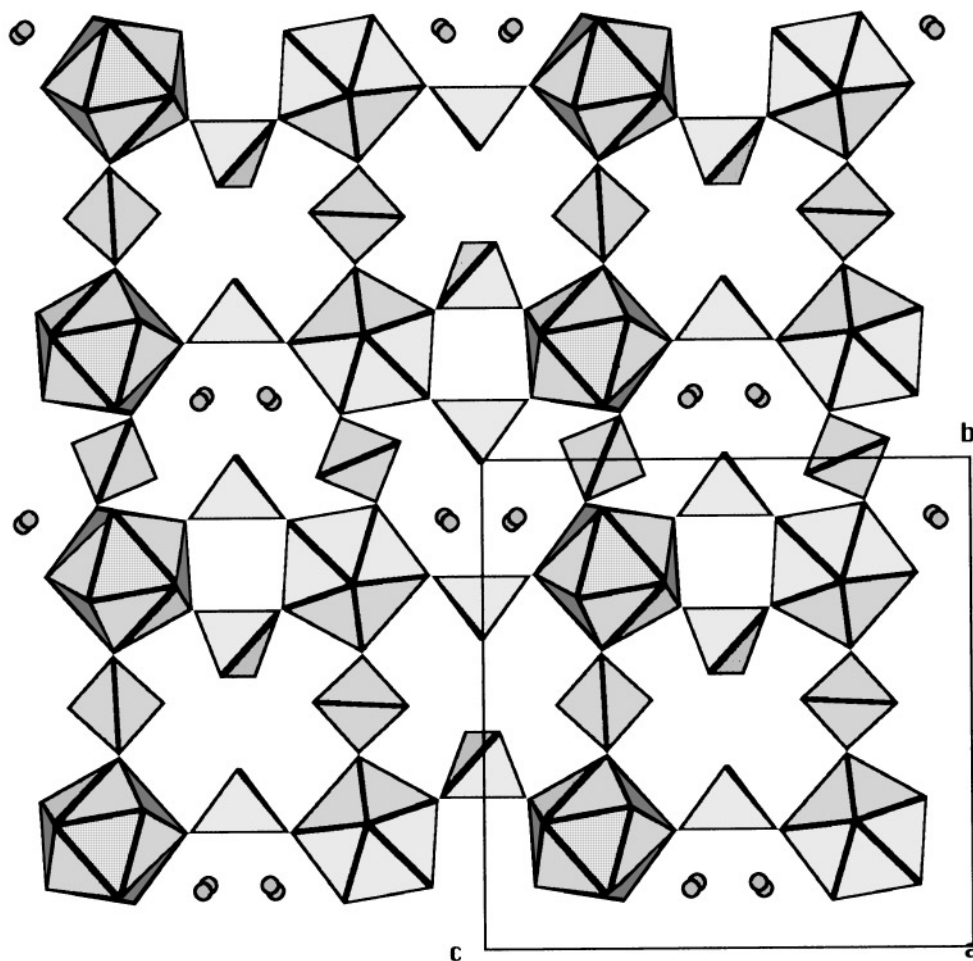


FIG. 2. Enchaînement des polyèdres anioniques au sein d'une section ($h00$) passant par $x \approx 0,23$.

avec $\sigma_{300^\circ\text{C}} \approx 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{Cu}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$ et $\sigma_{300^\circ\text{C}} \approx 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{Li}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$. La valeur plus élevée de la conductivité électrique totale de l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$ peut résulter d'une composante électronique due à une très faible quantité de Cu^{II} , caractérisée effectivement par RPE mais non détectée par thermosusceptibilité magnétique. Le caractère isolant de ces composés confirme donc la localisation des cations monovalents au sein des cages.

Cristallochimie des composés isotypes

Des substitutions cationiques, tant au sein du squelette structural que dans les cages, permettent d'envisager l'existence de composés isotypes. Ainsi les substitutions $\text{Li}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, $\text{U}^{\text{IV}}/\text{Th}^{\text{IV}}$, et $\text{W}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ conduisent à des composés homologues et isostructuraux déjà identifiés (2, 3). Par contre, les composés isotypes $\text{Li}_4\text{Th}_7(\text{MoO}_4)_{16}$ (7) et $\text{Li}_4\text{Th}_7(\text{WO}_4)_{16}$ (8) ne présentent pas une formulation homologue bien qu'ils

comportent les mêmes espèces atomiques. Leur synthèse a donc été effectuée afin d'analyser avec précision leurs diffractogrammes X à partir desquels une isotypie avec $\text{Cu}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$ avait été proposée. Il apparaît alors que les mélanges stœchiométriques des produits de départ conduisent toujours à des échantillons biphasés avec le molybdate ou le tungstate de lithium comme phase minoritaire. L'existence des phases cubiques $\text{Li}_4\text{Th}_7(\text{MoO}_4)_{16}$ et $\text{Li}_4\text{Th}_7(\text{WO}_4)_{16}$ est donc peu probable; il s'agit plus vraisemblablement des composés $\text{Li}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$ et $\text{Li}_2\text{Th}_4(\text{WO}_4)_9$ respectivement, isotypes de $\text{Cu}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$, qui se forment selon: $4 \text{ "Li}_4\text{Th}_7(\text{MO}_4)_{16}" \rightarrow 7\text{Li}_2\text{Th}_4(\text{MO}_4)_9 + \text{Li}_2\text{MO}_4$.

L'existence des composés isotypes $\text{Th}_4(\text{MO}_4)_7(\text{ReO}_4)_2$ avec $M = \text{Mo}, \text{W}$ (4) met en évidence la stabilité de ce squelette structural puisque toutes les cages y sont vides. On peut dès lors envisager diverses formulations de molybdates doubles correspondant à différents taux d'occupation des cages:

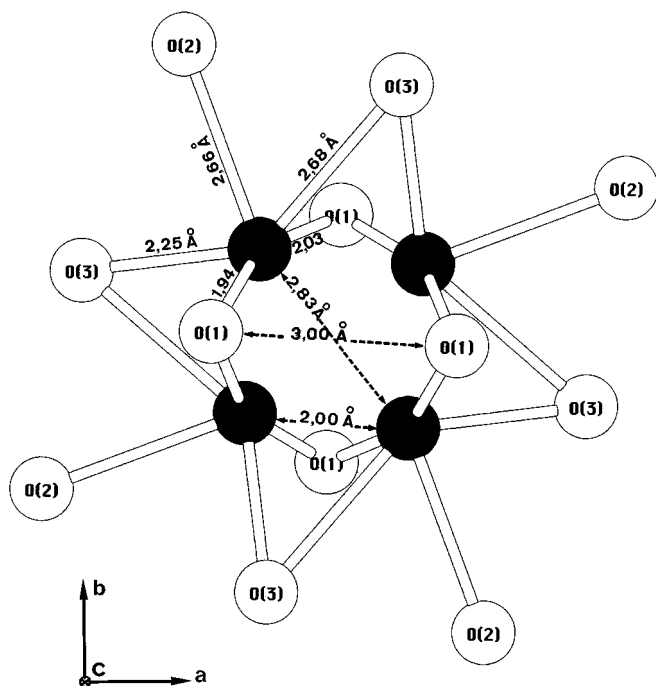


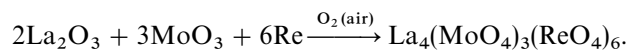
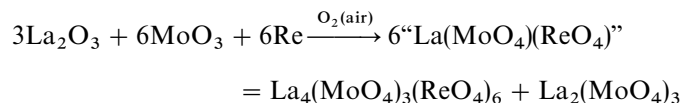
FIG. 3. Disposition des 4 sites d'accueil du cuivre à l'intérieur d'une cage.

taux $\leq \frac{2}{3}$: c'est le cas pour tous les composés isotypes actuellement identifiés (1–4), le cation occupant la cage étant toujours monovalent (Li^I , Cu^I). Avec Mg^{2+} , cation bivalent de rayon proche de celui du cuivre monovalent, le composé homologue “ $\text{MgTh}_4(\text{MoO}_4)_9$ ” n'a pu être obtenu par réaction à l'état solide: quel que soit le traitement thermique, le molybdate $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$ apparaît comme phase majoritaire du mélange résultant

taux $> \frac{2}{3}$: la substitution isomorphe hypothétique de Th^{IV} ($r_i = 1,09 \text{ \AA}$) par Gd^{III} ($r_i = 1,11 \text{ \AA}$) entraîne des formulations $A_{2+x}\text{Th}_{4-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_9$ pour lesquelles certaines cages renfermeraient nécessairement plus d'un cation monovalent A^I si $x > 1$. Cette situation serait naturellement favorable à la formation de paires $\text{Cu}^I\text{-Cu}^I$. Des essais de synthèse ont été effectués pour $A = \text{Li}$ et $x = 1$: le mélange de composition globale “ $\text{Li}_3\text{Th}_3\text{Gd}(\text{MoO}_4)_9$ ” conduit toujours à des échantillons polyphasés, quel que soit le traitement thermique, où le composé $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ est une phase minoritaire mélangée à $\text{Li}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$ majoritaire.

Il apparaît donc que le squelette structural de $\text{Cu}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$, relativement stable, n'autorise néanmoins que peu de substitutions isomorphes: $\text{Cu}^I = \text{Li}^I$ (2), $\text{Th}^{IV} = \text{U}^{IV}$ (3), $\text{Mo}^{VI} = \text{W}^{VI}$ (2) et $\text{Li}^I + \text{Mo}^{VI} = \square + \text{Re}^{VII}$ (4). L'existence des composés a priori isotypes $\text{Ln}(\text{MO}_4)(\text{ReO}_4)$ avec $M = \text{Mo}$ (5) ou W (6) validerait un schéma substitutionnel plus complexe: $(2\text{Cu}^I)_{\text{cages}} + 4\text{Th}^{IV} + 4,5\text{Mo}^{VI} = (0,5\text{Ln}^{III} + 1,5\square)_{\text{cages}} + 4\text{Ln}^{III} + 4,5\text{Re}^{VII}$ avec présence de cations trivalents volumineux dans les cages, ce qui apparaît improbable. Par contre l'hypothèse de cages

vides dans des molybdo-perrhénates de lanthanides entraîne la formulation $\text{Ln}_4(\text{MoO}_4)_3(\text{ReO}_4)_6$ qui, par substitution isomorphe $(2\text{Cu}^I)_{\text{cages}} + 4\text{Th}^{IV} + 6\text{Mo}^{VI} = (2\square)_{\text{cages}} + 4\text{Ln}^{III} + 6\text{Re}^{VII}$, serait effectivement isotype de $\text{Cu}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$. Des synthèses chimiques ont donc été effectuées avec le lanthane, selon le mode opératoire décrit antérieurement (6), en faisant varier les proportions des produits de départ. L'analyse précise des diffractogrammes X des échantillons obtenus permet d'écrire les réactions suivantes:



Ces résultats infirment donc l'existence de composés “ $\text{Ln}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ ” isotypes de $\text{Cu}_2\text{Th}_4(\text{MoO}_4)_9$ au bénéfice de $\text{Ln}_4(\text{MoO}_4)_3(\text{ReO}_4)_6$ dont la structure a pu être étudiée afin d'y préciser la répartition atomique.

Structure cristalline de $\text{La}_4(\text{MoO}_4)_3(\text{ReO}_4)_6$

Les conditions expérimentales d'obtention du diffractogramme X sont rassemblées dans le Tableau 5. Les données

TABLEAU 5
Données cristallographiques expérimentales

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{La}_4(\text{MoO}_4)_3(\text{ReO}_4)_6$
Masse molaire	2537,39
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	$I\bar{4}3d$ (No. 220)
Paramètre de maille (\AA)	$a = 14,6650(2)$
Volume (\AA^3)	3153(6)
Z	4
D_{calc} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5,344
D_{mes} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (mesurée par pycnométrie)	5,29(6)
Collecte des intensités	
Diffractomètre	Philips PW 1050/25
Géométrie de diffraction	Bragg Brentano ($\theta/2\theta$)
Puissance	40 kV, 20 mA
Radiation (filtre Ni)	$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$
Pas de mesure ($^\circ$)	0,02 (2θ)
Temps de comptage cumulé (s)	8
Température de mesure (K)	293
Limites ($^\circ$)	$14 < 2\theta < 90$
Affinement	
Nombre de réflexions observées	121
Nombre de paramètres affinés	23
R_p	0,041
R_{wp}	0,060
R_{Bragg}	0,038
R_F	0,046
χ^2	0,038

TABLEAU 6
Coordonnées atomiques réduites et facteurs de déplacement isotrope

Atomes	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
La	0,22908(8)	x	x	1,42(7)
Mo/Re(1) ^a	0,0511(1)	0	1/4	0,97(3)
Mo/Re(2) ^a	3/8	0	1/4	0,97(3)
O(1)	0,0044(9)	0,1510(6)	0,9863(8)	1,7(2)
O(2)	0,256(1)	0,1172(7)	0,0947(8)	1,7(2)
O(3)	0,1592(8)	0,4464(8)	0,0467(8)	1,7(2)

^aTaux d'occupation: $\frac{1}{3}$ Mo, $\frac{2}{3}$ Re.

ont été exploitées par la méthode de Rietveld (18) à l'aide du programme Fullprof (19). Son utilisation en mode "Full Pattern Fitting" a permis de confirmer l'isotypie avec le composé $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$ et, par affinement de la fonction de profil des raies, d'obtenir une valeur précise du paramètre de maille. Les positions atomiques de $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$ ont été introduites dans l'hypothèse de départ, avec 3 modèles concernant la répartition des cations en sites tétraédriques

— ordre total: 12 Mo en position de Wyckoff 12a et 24 Re en 24d

— ordre partiel: 12 Re en 12a et occupation statistique (Mo + Re)/2 des sites 24d

— désordre total: occupation statistique (Mo + 2Re)/3 des sites 12a et 24d

Seul le dernier modèle conduit à des résultats satisfaisants en accord avec la faible différence de taille et de charge des cations en sites tétraédriques: $r_{Mo^{6+}} = 0,41$ Å et $r_{Re^{7+}} = 0,38$ Å (20).

L'affinement final comporte 23 variables indépendantes: le paramètre de maille, le facteur d'échelle, 6 paramètres de profil et d'asymétrie des raies, le décalage du zéro angulaire, 11 coordonnées atomiques et 3 facteurs de déplacement isotrope; le bruit de fond a été calculé par extrapolation linéaire entre les points de plus faible intensité. Les positions atomiques sont rassemblées dans le Tableau 6 et le Tableau 7 donne les principales valeurs des distances interatomiques

TABLEAU 7
Distances interatomiques (Å) et angles interliaisons (°)

La-O(3)	2,51(1) × 3		
La-O(1)	2,55(1) × 3		
La-O(2)	2,59(1) × 3		
Mo/Re(1)-O(2)	1,70(1) × 2	O(1)-Mo/Re(1)-O(2)	107(1) × 2
Mo/Re(1)-O(1)	1,74(1) × 2	O(1)-Mo/Re(1)-O(2)	109(1) × 2
		O(2)-Mo/Re(1)-O(2)	110(1)
		O(1)-Mo/Re(1)-O(1)	114(1)
Mo/Re(2)-O(3)	1,83(1) × 4	O(3)-Mo/Re(2)-O(3)	110(1) × 2
		O(3)-Mo/Re(2)-O(3)	109(1) × 4

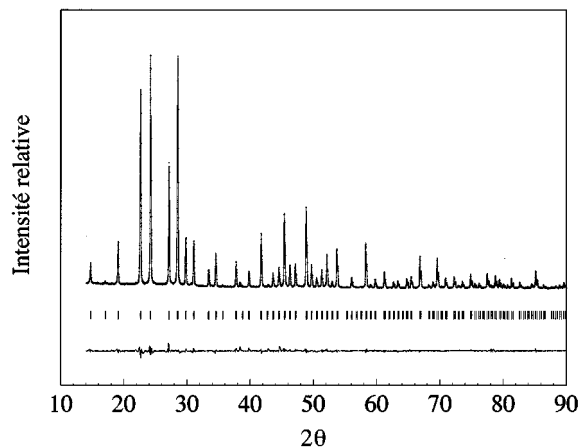


FIG. 4. Diffractogrammes expérimental et calculé de $La_4(MoO_4)_3$ (ReO_4)₆: points (observé), trait continu (calculé). Les tirets verticaux signalent la position des réflexions possibles. La courbe inférieure résulte des différences entre intensités observées et calculées.

et des angles interliaisons. Les profils des diffractogrammes observé, calculé et différence (obs - calc) sont présentés en Fig. 4. Par comparaison avec la structure isotype de $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$, outre le désordre total Mo/Re, on note seulement des répartitions différentes des forces de liaisons au sein des polyèdres ThO_9 et LaO_9 , corrélées à une différenciation accentuée des tétraèdres $M(1)O_4$ et $M(2)O_4$ dans $La_4(MoO_4)_3$ (ReO_4)₆ (Tableaux 4 et 7). Par contre les dimensions des cages oxygénées sont équivalentes pour les deux structures, bien que ces cages soient vides dans un cas et partiellement occupées par Cu^I dans l'autre cas.

CONCLUSION

L'architecture originale du squelette structural de $Cu_2Th_4(MoO_4)_9$ a été déterminée. Elle est adoptée par de nombreux autres composés: molybdates, tungstates, molybdo et tungsto-perrhénates, ce qui témoigne d'une stabilité notable. Toutefois cette stabilité semble liée à l'existence de cages vides ou partiellement occupées, et ce uniquement par des petits cations monovalents (Li^+ , Cu^+).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient A. Mazurier pour la collecte des intensités diffractées ainsi que F. Villain, X. Phan et M. Verdagner pour l'étude par spectroscopie EXAFS.

REFERENCES

1. S. Launay et W. Freundlich, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **285**, 315 (1977).
2. J. Thoret, *Rev. Chim. Miner.* **11**, 237 (1974).
3. M.-R. Lee, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **283**, 13 (1976).

4. D. Argeles, J.-P. Silvestre, et W. Freundlich, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 248 (1978).
5. J.-P. Silvestre, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 412 (1978).
6. J.-P. Silvestre, *Rev. Chim. Miner.* **20**, 264 (1983).
7. *NBS Monogr. (U.S.)* **25**, 2063 (1983).
8. *NBS Monogr. (U.S.)* **25**, 2064 (1983).
9. J. de Meulenaer et H. Tompa, *Acta Crystallogr.* **19**, 1014 (1965).
10. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, et M. Woolfson, MULTAN80: A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data, Univ. de York, Angleterre, et Univ. de Louvain, Belgique (1980).
11. "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. IV. Birmingham, Kynoch Press, 1974.
12. W. R. Busing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 683 (1971).
13. P. J. Becker et P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, 417 (1975).
14. W. R. Busing, K. O. Martin, et H. A. Levy, ORFFE, Rapport ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1964.
15. M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 1098 (1987).
16. E. Fargin, I. Bussereau, G. Le Flem, R. Olazcuaga, C. Cartier, et H. Dexpert, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 975 (1992).
17. A. Boireau, J.-L. Soubeyroux, P. Gravereau, R. Olazcuaga, et G. Le Flem, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 337 (1993).
18. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
19. Rodriguez-Carvajal, J., Fullprof: Rietveld, profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and/or neutron data, Version 3.1c, Laboratoire Léon Brillouin, C.E.A., Saclay, France, 1995.
20. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).