

Etude Structurale des Molybdates Doubles: $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$

SERGE PEYTAVIN, ETIENNE PHILIPPOT ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314—Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier—
Cédex, France*

Received November 8, 1973

Le sel double $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec $Z = 2$. La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson et de sommations de Fourier tridimensionnelles. La valeur finale du facteur de reliabilité est $R = 0.068$. L'environnement octaédrique du magnésium est assuré par quatre molécules d'eau et deux atomes d'oxygène de groupements molybdates. Dans le cas du sel $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise également dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$ avec $Z = 2$, l'environnement du magnésium est assuré par deux molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène de groupements molybdates. La structure est de type "kröhnkite". La valeur finale du facteur de reliabilité est: $R = 0.061$.

Introduction

Le but de ce travail, qui s'inscrit dans le cadre plus général de l'étude des composés à anions tétraédriques divalents de formule $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{AB}_4)_2$, $x\text{H}_2\text{O}$, est de déterminer l'évolution de l'environnement du métal divalent en fonction du degré d'hydratation. Nous présenterons ici les résultats structuraux obtenus pour deux molybdates doubles avec $x = 4$ et 2 , respectivement: $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$.

D'après des études préliminaires effectuées au laboratoire (1), le molybdate double $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ est isotype des chromates doubles: $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{CrO}_4)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$. Ces sels cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$.

Le molybdate double $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ cristallise lui aussi dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. L'étude structurale détaillée a révélé un arrangement de type "kröhnkite" pour ce sel dihydraté.

Preparations

Les molybdates doubles sont obtenus par dissolution en proportion équimoléculaire des molybdates simples de chacun des cations divalent et monovalent, puis par concentration de la solution ainsi obtenue à 50°C . Les monocristaux apparaissent après évaporation lente à température ambiante. Les constantes cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau I.

Partie Experimentale

Nous avons utilisé un cristal de $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ ayant la forme d'une plaquette à base parallélogramme de dimensions $0.09 \times 0.17 \times 0.19$ mm orienté suivant son axe b . Les réflexions $0k1-4k1$ et $hk0-hk4$ ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de precession intégrante, avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Pour chaque strate trois films ont été exposés séparément pendant des temps différents. Les intensités ont été mesurées à

TABLEAU I

| | | |
|-----------------------------------|---|---|
| Données radiocristallographiques | | |
| Maille | $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Monoclinique | $a = 7.387(5) \text{ \AA}$ | $a = 6.821(5) \text{ \AA}$ |
| | $b = 11.461(5) \text{ \AA}$ | $b = 14.124(5) \text{ \AA}$ |
| | $c = 9.409(5) \text{ \AA}$ | $c = 5.879(5) \text{ \AA}$ |
| | $\beta = 122.28(5)^\circ$ | $\beta = 110.57(5)^\circ$ |
| | $V = 673.5 \text{ \AA}^3$ | $V = 530.2 \text{ \AA}^3$ |
| | $Z = 2$ | $Z = 2$ |
| Masse volumique | $d_{\text{exp}} = 3.366 \text{ g/cm}^{-3}$ | $d_{\text{exp}} = 2.610 \text{ g/cm}^{-3}$ |
| | $d_{\text{cal}} = 3.362 \text{ g/cm}^{-3}$ | $d_{\text{cal}} = 2.608 \text{ g/cm}^{-3}$ |
| Coefficient d'absorption linéaire | | $\mu = 226 \text{ cm}^{-1}$ |
| | | (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) |
| Groupe d'espace | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ |
| Positions équivalentes | $\pm (x, y, z)$ | |
| | $\pm (x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$ | |

l'aide d'un microdensitomètre manuel et leurs valeurs pour les trois films d'une même strate ont été mises à l'échelle ensemble.

Après que toutes les réflexions indépendantes aient été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation, une synthèse de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les atomes de césium et de molybdène. Après trois cycles d'affinement le facteur de reliabilité R converge vers 0.22. Une synthèse de différence de Fourier utilisant la contribution des atomes lourds de césium et de molybdène permet alors de déterminer la position des autres atomes du motif: magnésium et oxygène. Cinq cycles d'affinement isotrope des positions de tous ces atomes, en tenant compte d'un facteur d'échelle individuel pour chaque strate, conduisent à une valeur de $R = 0.085$. Les facteurs de structure observés n'ont pas été corrigés des effets d'absorption. Dans un dernier stade, trois cycles d'affinement faisant intervenir l'agitation thermique anisotrope des atomes et un facteur d'échelle global, conduisent à une valeur du coefficient de reliabilité $R = 0.068$.

Les résultats d'affinement ont été vérifiés par une sommation de différence de Fourier ($F_o - F_c$) tridimensionnelle, les déviations maximales sont de $1.86e/\text{\AA}^3$ au voisinage des atomes lourds: césium et molybdène. Les coordonnées des atomes du motif ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont rassemblés dans le

Tableau II. Les facteurs de structure ont été pondérés selon la formule de Cruickshank $w = (a + Fo + cFo^2 + dFo^3)^{-1}$. Une pondération satisfaisante a été obtenue pour $a = 40$, $c = 0.02$ et $d = 0.0$.

Le cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ utilisé dans cette étude structurale est une aiguille à base hexagonale de longueur 0.3 mm, les distances entre faces sont: 0.07 mm et 0.04 mm. La direction d'allongement du cristal est l'axe c . Nous avons enregistré les réflexions $hk0-hk4$ en utilisant la méthode des films multiples pour une chambre de Weissenberg fonctionnant en équ-inclinaison. Les valeurs des intensités mesurées visuellement pour les cinq films de chaque strate ont été mises à l'échelle ensemble en leur attribuant un poids à l'aide de la relation: $w = (1/1.0 + |(I - 12.0)/6.0|^2)$.

Nous avons effectué une synthèse de Patterson tridimensionnelle après correction de toutes les réflexions indépendantes du cristal des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous avons pu ainsi localiser les atomes de molybdène et de magnésium.

Une succession d'affinements et de synthèse de Fourier tridimensionnelle tenant compte de la contribution des atomes déjà localisés permet de préciser la position des atomes d'oxygène et d'azote. Après affinement isotrope de toutes les positions atomiques le facteur de reliabilité R converge vers 0.112. Les facteurs de structure observés étaient alors

TABLEAU II
 PARAMÈTRES ATOMIQUES FINALS POUR $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
 LES ÉCARTS TYPES RELATIFS AUX DERNIERS CHIFFRES SIGNIFICATIFS SONT
 INDIQUÉS ENTRE PARENTHÈSES

| | x/a | y/b | z/c | $B (\text{Å}^2)$ | | |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Cs | 0.25670(18) | 0.19844(7) | 0.07436(7) | 2.255(7) | | |
| Mo | 0.91807(20) | 0.06346(9) | 0.24018(14) | 2.073(9) | | |
| Mg | 0.5000(0) | 0.0000(0) | 0.5000(0) | 1.58(5) | | |
| O ₁ | 0.8435(22) | 0.0803(18) | 0.0326(13) | 2.77(11) | | |
| O ₂ | 0.1981(17) | 0.0748(8) | 0.3660(13) | 1.83(8) | | |
| O ₃ | 0.1712(22) | 0.0741(9) | 0.7392(17) | 2.74(11) | | |
| O ₄ | 0.7994(21) | 0.1775(9) | 0.2893(16) | 2.67(11) | | |
| O ₅ | 0.5239(22) | 0.0538(9) | 0.7163(13) | 2.49(10) | | |
| O ₆ | 0.6330(19) | 0.1620(9) | 0.4918(14) | 2.66(19) | | |
| | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₂ | U ₁₃ | U ₂₃ |
| Cs | 0.0339(4) | 0.0274(3) | 0.0331(1) | -0.0001(6) | 0.0402(8) | 0.0048(4) |
| Mo | 0.0240(4) | 0.0293(2) | 0.0283(3) | 0.0002(6) | 0.0307(8) | -0.0009(4) |
| Mg | 0.022(2) | 0.024(6) | 0.021(2) | 0.0009(4) | 0.022(4) | 0.0009(4) |
| O ₁ | 0.037(2) | 0.052(6) | 0.022(3) | 0.010(15) | 0.018(8) | 0.001(7) |
| O ₂ | 0.018(2) | 0.037(3) | 0.028(3) | 0.001(6) | 0.026(7) | -0.014(6) |
| O ₃ | 0.041(1) | 0.029(4) | 0.054(5) | 0.000(7) | 0.062(15) | 0.007(8) |
| O ₄ | 0.040(5) | 0.036(3) | 0.045(7) | -0.014(7) | 0.067(15) | -0.018(6) |
| O ₅ | 0.037(1) | 0.036(5) | 0.027(3) | -0.005(9) | 0.037(8) | -0.008(8) |
| O ₆ | 0.034(4) | 0.034(4) | 0.040(3) | -0.005(6) | 0.064(9) | 0.008(6) |

TABLEAU III
 PARAMÈTRES ATOMIQUES FINALS POUR $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$
 (LES ÉCARTS TYPES RELATIFS AUX DERNIERS CHIFFRES SONT INDIQUÉS
 ENTRE PARENTHÈSES)

| | x/a | y/b | z/c | $B (\text{Å}^2)$ | | |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Mo | 0.2820(2) | 0.38666(9) | 0.4006(3) | 1.56(8) | | |
| Mg | 0.500(0) | 0.0(0) | 0.500(0) | 1.98(7) | | |
| O ₁ | 0.042(2) | 0.3239(9) | 0.331(3) | 2.56(11) | | |
| O ₂ | 0.273(3) | 0.450(1) | 0.138(2) | 2.13(11) | | |
| O ₃ | 0.305(3) | 0.466(1) | 0.639(3) | 2.01(11) | | |
| O ₄ | 0.490(2) | 0.307(1) | 0.487(3) | 2.36(11) | | |
| O ₅ | 0.648(3) | 0.1297(9) | 0.544(3) | 1.81(10) | | |
| N | 0.924(3) | 0.1340(9) | 0.251(3) | 1.42(12) | | |
| | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₂ | U ₁₃ | U ₂₃ |
| Mo | 0.0061(4) | 0.00081(5) | 0.0150(7) | -0.00006(17) | 0.0040(4) | 0.00002(20) |
| Mg | 0.006(3) | 0.0008(4) | 0.013(5) | 0.00001(83) | 0.005(3) | 0.0010(10) |
| O ₁ | 0.006(4) | 0.0014(7) | 0.018(8) | -0.0006(12) | 0.005(5) | 0.0010(17) |
| O ₂ | 0.002(4) | 0.0014(7) | 0.003(6) | -0.0007(10) | 0.0007(41) | 0.0001(14) |
| O ₃ | 0.010(5) | 0.0012(6) | 0.015(8) | 0.0001(13) | 0.007(5) | 0.0007(15) |
| O ₄ | 0.007(5) | 0.0017(8) | 0.009(7) | 0.0021(14) | -0.001(4) | -0.0009(17) |
| O ₅ | 0.008(4) | 0.0011(7) | 0.013(8) | -0.0004(12) | 0.004(4) | 0.0005(15) |
| N | 0.009(5) | 0.0005(7) | 0.005(7) | 0.0003(12) | 0.006(5) | 0.0009(14) |

corrigés des effets d'absorption, un nouvel affinement isotrope conduit à une valeur de $R = 0.079$. En tenant compte au cours de trois nouveaux cycles d'affinement des vibrations thermiques anisotropes des atomes et d'un facteur d'échelle global la valeur finale du coefficient de reliabilité converge vers $R = 0.061$.

Les valeurs des coordonnées des atomes ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes sont rassemblées dans le Tableau III. Une pondération satisfaisante des facteurs de structure selon la formule de Cruickshank a été obtenue pour $a = 25$, $c = 0.06$ et $d = 0.0$.

Une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle finale permet de contrôler les résultats de l'affinement.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/40. Les programmes suivants ont été utilisés: SCALE pour la mise à l'échelle des intensités mesurées, DATAP 2 pour les corrections de Lorentz et de polarisation et pour les corrections dues à l'absorption, DRF pour les synthèses de Patterson et de Fourier, BLOCK pour l'affinement par la méthode des moindres carrés à bloc diagonal, LINUS pour l'affinement par la méthode des moindres carrés à matrice complète, DISTAN pour le calcul des angles et des distances (2). Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés sont tenues à la disposition des lecteurs.

Discussion

Les Figs. 1 et 2 représentent la projection des structures; pour $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ elle est effectuée sur le plan a, c parallèlement à b ; pour $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur le plan b, c parallèlement à l'axe a . Pour $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ la structure est constituée d'un ensemble de tétraèdres MoO_4 et d'octaèdres MgO_6 dont les six oxygènes correspondent à deux oxygènes de tétraèdres MoO_4 différents et quatre oxygènes des quatre molécules d'eau. Ainsi un tétraèdre MoO_4 ne fournit qu'un seul atome d'oxygène à l'octaèdre de coordination du métal divalent. La structure est donc constituée d'ensembles indépendants, alignés comprenant un octaèdre

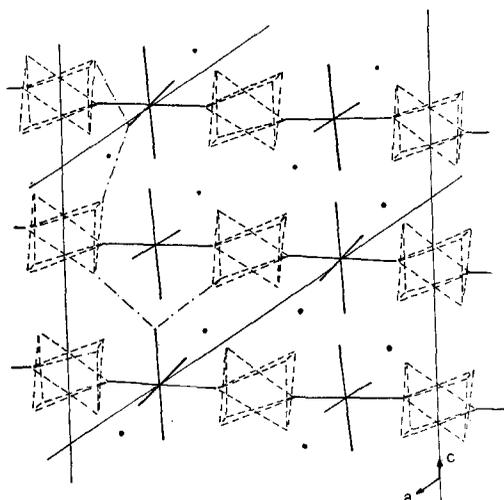


FIG. 1. $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Projection sur le plan xoz .

MgO_6 et deux tétraèdres MoO_4 . La cohésion entre ces ensembles est assurée par des liaisons hydrogène et par les cations alcalins.

Pour $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ les tétraèdres MoO_4 et les octaèdres MgO_6 forment un enchaînement suivant l'axe c . L'octaèdre de coordination du métal est en effet assuré par quatre oxygènes de quatre tétraèdres MoO_4 différents et deux oxygènes des molécules

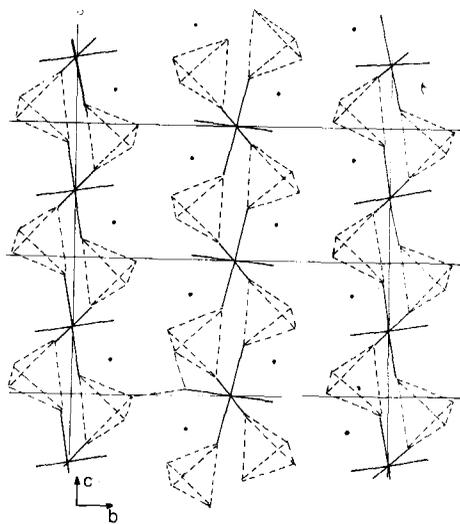


FIG. 2. $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Projection sur le plan yoz .

TABLEAU IV^a

| Cs ₂ Mg(MoO ₄) ₂ , 4H ₂ O | |
|--|--|
| 2Mg-O ₅ 2.04(1) Å | O ₂ -Mg-O ₅ 91.5(5)° |
| 2Mg-O ₂ 2.07(1) | O ₆ -Mg-O ₅ 91.3(5) |
| 2Mg-O ₆ 2.12(1) | O ₂ -Mg-O ₆ 90.9(4) |
| (NH ₄) ₂ Mg(MoO ₄) ₂ , 2H ₂ O | |
| 2Mg-O ₅ 2.06(1) Å | O ₂ -Mg-O ₅ 92.8(6)° |
| 2Mg-O ₂ 2.11(1) | O ₂ -Mg-O ₃ 91.3(6) |
| 2Mg-O ₃ 2.12(2) | O ₃ -Mg-O ₅ 92.0(6) |

^a Distances en (Å) et angles en (°).

d'eau. Un même tétraèdre MoO₄ fournit deux atomes d'oxygène à deux octaèdres voisins ce qui entraîne la formation d'une chaîne d'octaèdres reliés entre eux par deux tétraèdres différents. La cohésion entre ces chaînes est alors assurée par les liaisons hydrogène et par les cations alcalins.

L'octaèdre de coordination du magnésium dont les longueurs et les angles sont mentionnés dans le Tableau IV est assez régulier (Mg-O varie de 2.04 à 2.12 Å et 2.06 à 2.12 Å). Dans le sel K₂Mg(SO₄)₂, 6H₂O (5) Kannan et Viswanitra trouvaient des valeurs comparables (Mg-O: 2.056 à 2.118 Å).

Le Tableau V rassemble les distances et les angles des tétraèdres MoO₄²⁻. Nous constatons que dans les deux cas ils sont peu déformés,

TABLEAU VI^a

| Cs ₂ Mg(MoO ₄) ₂ , 4H ₂ O | | | |
|--|-----------------------------|--|--|
| Cs-O ₂ 3.14(1) Å | Cs-O ₁ 3.31(1) Å | | |
| Cs-O ₁ 3.16(1) | Cs-O ₂ 3.31(1) | | |
| Cs-O ₃ 3.20(1) | Cs-O ₅ 3.38(1) | | |
| Cs-O ₃ 3.26(1) | Cs-O ₄ 3.40(1) | | |
| Cs-O ₅ 3.30(1) | Cs-O ₆ 3.41(1) | | |
| Cs-O ₄ 3.30(1) | | | |
| (NH ₄) ₂ Mg(MoO ₄) ₂ , 2H ₂ O | | | |
| N-O ₁ 2.84(2) Å | N-O ₄ 2.95(2) Å | | |
| N-O ₂ 2.89(2) | N-O ₅ 2.97(2) | | |
| N-O ₁ 2.93(2) | N-O ₂ 3.05(2) | | |

^a Distances en (Å).

les distances sont comprises entre 1.73–1.76 Å et 1.74–1.78 Å. Les écarts angulaires restent également faibles. Des valeurs précédemment trouvées faisaient apparaître pour CuMoO₄ (3) des tétraèdres déformés (Mo-O variant de 1.701 à 1.862 Å), pour MnMoO₄ (4) les distances oscillaient entre 1.724 et 1.851 Å. La moyenne reste cependant toujours proche de nos valeurs.

L'environnement des cations césium dans Cs₂Mg(MoO₄)₂, 4H₂O et ammonium dans (NH₄)₂Mg(MoO₄)₂, 2H₂O est constitué par des polyèdres de formes quelconques. Pour le césium, on trouve onze atomes d'oxygène à

TABLEAU V^a

| Cs ₂ Mg(MoO ₄) ₂ , 4H ₂ O | | | | | |
|--|---|--|--|--|--|
| Mo-O ₁ 1.73(1) Å | O ₁ -O ₂ 2.81(2) Å | O ₂ -O ₄ 2.88(2) Å | | | |
| Mo-O ₂ 1.75(1) | O ₁ -O ₃ 2.83(2) | O ₂ -O ₃ 2.91(2) | | | |
| Mo-O ₃ 1.75(1) | O ₁ -O ₄ 2.83(2) | O ₃ -O ₄ 2.92(2) | | | |
| Mo-O ₄ 1.76(1) | | | | | |
| O ₁ -Mo-O ₂ 107.6(6)° | O ₂ -Mo-O ₃ 111.6(5)° | | | | |
| O ₁ -Mo-O ₃ 108.1(6) | O ₂ -Mo-O ₄ 109.8(5) | | | | |
| O ₁ -Mo-O ₄ 107.9(6) | O ₃ -Mo-O ₄ 111.5(5) | | | | |
| (NH ₄) ₂ Mg(MoO ₄) ₂ , 2H ₂ O | | | | | |
| Mo-O ₄ 1.74(1) Å | O ₁ -O ₂ 2.87(2) Å | O ₂ -O ₃ 2.89(2) Å | | | |
| Mo-O ₃ 1.76(2) | O ₁ -O ₃ 2.87(2) | O ₂ -O ₄ 2.89(2) | | | |
| Mo-O ₂ 1.77(1) | O ₁ -O ₄ 2.88(2) | O ₃ -O ₄ 2.87(2) | | | |
| Mo-O ₁ 1.78(1) | | | | | |
| O ₁ -Mo-O ₂ 107.9(7)° | O ₂ -Mo-O ₃ 109.7(7)° | | | | |
| O ₁ -Mo-O ₃ 108.5(7) | O ₂ -Mo-O ₄ 110.9(6) | | | | |
| O ₁ -Mo-O ₄ 109.8(7) | O ₃ -Mo-O ₄ 110.1(7) | | | | |

^a Distances (Å) et angles (°).

TABLEAU VII^a

| | | | | | |
|----|--|---|--------------------------------|----------------------|--|
| | O ₅ -O ₁ | 2.65(2) Å | O ₆ -O ₄ | 2.77(2) Å | |
| | O ₅ -O ₃ | 2.74(2) | O ₆ -O ₂ | 2.94(2) | |
| | O ₅ -O ₂ | 2.87(2) | O ₆ -O ₂ | 2.99(2) | |
| | O ₅ -O ₂ | 2.95(2) | O ₆ -O ₄ | 3.01(2) | |
| | | O _{MoO₂} -O _{H₂O} -O _{MoO₄} | | Angle | |
| 1 | O ₁ -O ₅ -O ₂ | 2.65 | 2.95 | 91.4(5) ^o | |
| 2 | O ₁ -O ₅ -O ₃ | 2.65 | 2.74 | 102.5(5) | |
| 3 | O ₂ -O ₅ -O ₂ | 2.95 | 2.87 | 90.8(4) | |
| 4 | O ₂ -O ₅ -O ₃ | 2.87 | 2.74 | 80.4(5) | |
| 5 | O ₂ -O ₆ -O ₂ | 2.94 | 2.99 | 88.6(4) | |
| 6 | O ₂ -O ₆ -O ₄ | 2.94 | 2.77 | 122.4(5) | |
| 7 | O ₂ -O ₆ -O ₄ | 2.94 | 3.01 | 113.4(5) | |
| 8 | O ₂ -O ₆ -O ₄ | 2.99 | 2.77 | 97.7(5) | |
| 9 | O ₂ -O ₆ -O ₄ | 2.99 | 3.01 | 105.9(5) | |
| 10 | O ₄ -O ₆ -O ₄ | 2.77 | 3.01 | 119.4(5) | |

^a Distances en Å et angles en (°).

des distances variant de 3.14 à 3.41 Å (Tableau VI) et pour l'ammonium, six atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2.84 et 3.05 Å.

Le nombre et la configuration des liaisons hydrogène étant différents dans les deux composés, nous allons les envisager séparément.

Dans Cs₂Mg(MoO₄)₂, 4H₂O nous allons tout d'abord examiner l'environnement des atomes d'oxygène des deux molécules d'eau indépendantes O₅ et O₆. Le Tableau VII rassemble les distances O_{H₂O}-O_{MoO₄} inférieures à 3.26 Å et leurs angles O_{MoO₄}-O_{H₂O}-O_{MoO₄} correspondant les plus compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène. Un des doublets libres des atomes d'oxygène des molécules d'eau O₅ et O₆ est lié au magnésium et la valeur des angles Mg-O_{H₂O}-O_{MoO₄} doit être voisine de 109° (voir Tableau VIII). L'examen des Tableaux VII et VIII permet de relever seulement deux valeurs compatibles avec ces conditions pour chacune des molécules d'eau: O₁...HO₅H...O₃ et O₄...HO₆H...O₄. Cela conduit à l'existence de liaisons hydrogène qui relie entre eux octaèdres et tétraèdres d'ensembles différents comme le montre la Fig. 1. On retrouve la même particularité dans la structure de composés analogues tel que Na₂Zn(SO₄)₂, 4H₂O (6) et K₂Mn(SO₄)₂, 4H₂O (7).

Parallèlement à cette étude cristallographique

TABLEAU VIII

| Angles (°) et distances (Å) entre atomes d'oxygène et magnésium | | |
|--|-----------|-----------|
| Mg-O ... O | | Angle |
| Mg-O ₅ -O ₁ | 2.65 | 134°8(7) |
| Mg-O ₅ -O ₂ | 2.95 | 44°6(3) |
| Mg-O ₅ -O ₂ | 2.87 | 46°2(3) |
| Mg-O ₅ -O ₃ | 2.74 | 121°7(6) |
| Mg-O ₆ -O ₂ | 2.94 | 44°7(3) |
| Mg-O ₆ -O ₂ | 2.98 | 43°9(3) |
| Mg-O ₆ -O ₄ | 2.77 | 117°7(5) |
| Mg-O ₆ -O ₄ | 3.01 | 117°9(5) |
| Fréquences en cm ⁻¹ des vibrations de valence et de déformation des molécules d'eau | | |
| 3360-3290 | 3220-3180 | 3080-3020 |
| 1698 | 1645 | |

que nous avons effectué une étude par spectroscopie d'absorption infrarouge sur spectromètre Perkin Elmer 225. Le molybdate double est placé en suspension dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène entre les fenêtres d'iodure de césium. Le spectre dans la région des vibrations de valence des molécules d'eau comprend essentiellement trois maxima dont la résolution est améliorée par deutériation. Aux vibrations de déformations correspondent deux maxima (Tableau VIII). Il existe huit molécules d'eau par maille, l'effet de cristal doit être important ce qui explique la largeur de la bande de valence à mi-hauteur, 600 cm⁻¹ et une mauvaise résolution des maxima.

D'après des études antérieures effectuées sur des composés voisins (8, 9) et les règles empiriques de corrélation établies par Nakamoto ou Sokolov (10, 11) nous pouvons considérer que les fréquences des bandes de vibration rencontrées ici correspondent aux longueurs de liaisons O...H-O des hypothèses 2 et 10 du Tableau VII. Cette étude confirme donc l'existence de trois types de liaisons hydrogène dont les longueurs sont voisines de 3.01 Å, 2.75 Å et 2.65 Å (Tableau VII) comme supposé à partir des résultats cristallographiques.

Dans le sel d'ammonium les distances et les angles des atomes d'oxygène susceptibles de former des liaisons hydrogène avec la molécule d'eau, mentionnées dans le Tableau

TABLEAU IX

| Distances (Å) et angles (°) entre atomes d'oxygène $O_{H_2O}-O_{MoO_4} < \text{à } \text{Å}$ | | | | | |
|---|-----------|-------|-------|-------|----------|
| O_5-O_4 | 2.70(2) Å | O_1 | O_5 | O_2 | 134°2(7) |
| O_5-O_1 | 2.70(2) | | 2.70 | 3.02 | |
| O_5-O_2 | 2.87(2) | O_1 | O_5 | O_2 | 99°9(6) |
| O_5-O_3 | 2.91(2) | | 2.70 | 2.87 | |
| O_5-O_3 | 3.01(2) | O_1 | O_5 | O_3 | 86°1(6) |
| O_5-O_2 | 3.02(2) | | 2.70 | 2.91 | |
| | | O_1 | O_5 | O_4 | 96°8(6) |
| | | | 2.70 | 2.70 | |
| | | O_2 | O_5 | O_2 | 91°1(5) |
| | | | 3.02 | 2.87 | |
| | | O_2 | O_5 | O_4 | 92°6(6) |
| | | | 3.02 | 2.70 | |
| | | O_2 | O_5 | O_3 | 63°0(5) |
| | | | 2.87 | 2.91 | |
| | | O_3 | O_5 | O_3 | 91°6(6) |
| | | | 3.01 | 2.91 | |
| | | O_3 | O_5 | O_4 | 140°0(8) |
| | | | 3.01 | 2.70 | |
| Angles entre atomes d'oxygène et magnésium | | | | | |
| Mg | O_5 | O_1 | | | 129°0(7) |
| | | | 2.70 | | |
| Mg | O_5 | O_4 | | | 130°7(8) |
| | | | 2.70 | | |

IX, nous permettent d'envisager plusieurs hypothèses plausibles pour la molécule d'eau indépendante. Il faut toutefois que l'atome d'oxygène O_5 ait un environnement proche de l'environnement tétraédrique (Tableau IX).

Nous remarquons qu'ainsi seuls deux atomes d'oxygène O_1 et O_4 satisfont à ces conditions. Les seules liaisons hydrogène possibles sont donc: $O_1 \dots H-O_5-H \dots O_4$. Le spectre d'absorption infrarouge qui fait apparaître dans le domaine des vibrations de valence de l'eau deux bandes situées à 3220 et 3140 cm^{-1} renforce cette hypothèse.

Conclusion

La structure de $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est du même type que celle de $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7) et $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6).

L'environnement du cation métallique divalent est assuré par quatre molécules d'eau et deux oxygènes de tétraèdres MoO_4^{2-} différents. Une succession de motifs constitués par un tétraèdre, un octaèdre et un tétraèdre s'alignent. Lorsqu'on passe d'un de ces ensembles à l'autre il y a toujours superposition de tétraèdres. Les liaisons hydrogène permettent de relier tétraèdres supérieur et inférieur de deux ensembles différents et de deux alignements voisins.

Les résultats obtenus pour le sel $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduisent à conclure à un arrangement cristallin du type "kröhnkite". C'est-à-dire que l'atome de magnésium est entouré octaédriquement par les atomes d'oxygène des molécules d'eau et quatre atomes d'oxygène de groupements sulfates différents. Un même tétraèdre fournit un atome d'oxygène à deux octaèdres voisins. Il se développe ainsi des chaînes suivant la direction de l'axe c . Les liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau permettent de relier les chaînes voisines.

Références

1. M. AUDIBERT, S. PEYTAVIN, L. COT, ET C. AVINENS, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **275**, 825 (1972).
2. Adapté par E. PHILIPPOT, DRF a été écrit à l'origine par A. ZALKIN et Block par R. G. Gantzel, K. Sparks et K. Trueblood.
3. S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN, ET P. B. JAMIESON, *J. Chem. Phys.* **48**, 2619-2629 (1968).
4. S. C. ABRAHAMSET J. M. REDDY *J. Chem. Phys.* **43**, 2533-2543 (1965).
5. K. K. KANNAN ET M. A. VISWAMITRA, *Z. Krist.* **122 S**, 161-174 (1965).
6. M. GIGLIO, *Acta. Cryst.* **11**, 789 (1958).
7. S. SRIKANTA, A. SEQUEIRA, ET R. CHIDAMBARAM, *Acta Cryst.* **B24**, 1176 (1968).
8. S. PEYTAVIN, G. BRUN, J. GUILLERMET, L. COT, ET M. MAURIN *Spectrochimica Acta.* **28A**, 2005 (1972).
9. S. PEYTAVIN, G. BRUN, L. COT, ET M. MAURIN, *Spectrochim. Acta* **28A**, 1995 (1972).
10. K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES, ET R. F. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480 (1955).
11. N. D. SOKOLOV, *Ann. Chim. (Paris)* **10**, 497 (1965).
12. RAMA RAO, *Acta Cryst.* **14**, 738 (1961).