HAL
open science

Structure cristalline de l'hypovanadate CaV4O9

Jean-Claude Bouloux, Jean Galy

To cite this version:

Jean-Claude Bouloux, Jean Galy. Structure cristalline de l'hypovanadate CaV4O9. Acta crystallographica Section B: Structural crystallography and crystal chemistry, 1973, 29 (6), pp.1335-1338. 10.1107/S0567740873004462 . hal-00152450

HAL Id: hal-00152450

https://hal.science/hal-00152450v1

Submitted on 6 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

electronic reprint

Acta Crystallographica Section B
Structural Science
ISSN 0108-7681
Editor: **Carolyn P. Brock**

Structure cristalline de l'hypovanadate CaV_4O_9

J.-C. Bouloux et J. Galy

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Acta Cryst. (1973). B**29**, 1335–1338

Acta Cryst. (1973). B**29**, 1335

Structure Cristalline de l'Hypovanadate CaV_4O_9

PAR JEAN-CLAUDE BOULOUX ET JEAN GALY

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.,
351 *cours de la Libération*, 33405 *Talence, France*

(*Reçu le* 12 *janvier* 1973, *accepté le* 16 *février* 1973)

CaV_4O_9 is tetragonal with $a=8{,}333$ and $c=5{,}008$ Å, space group $P4/n$. The structure contains VO_5 square pyramids sharing edges and forming sheets of $[V_4O_9]_n^{2n-}$ parallel to the xOy plane. Calcium atoms are inserted between the sheets in Archimedian square antiprisms. The reliability index is $R=0{\cdot}038$.

Au cours d'études cristallochimiques antérieures sur les phases contenant le vanadium au seul degré d'oxydation +IV, quatre hypovanadates, appartenant au système binaire CaO–VO_2, ont été synthétisés et étudiés sur le plan chimique et radiocristallographique: $CaVO_3$ (Chamberland & Danielson, 1971), CaV_2O_5 (Deduit, 1961; Bouloux, 1968), CaV_3O_7 (Deduit, 1961) et CaV_4O_9. La structure de CaV_3O_7 a été précisée

(Bouloux & Galy, 1973). La détermination de la structure cristalline de l'hypovanadate CaV_4O_9 fait l'objet de ce mémoire.

Synthèse de CaV_4O_9

La phase CaV_4O_9 a été préparée par action à 750 °C de l'oxyde de calcium CaO sur le dioxyde de vanadium VO_2 en tube de Vycor scellé sous vide. La réaction est complète après deux traitements thermiques de 18 heures. CaV_4O_9 se présente sous forme d'une poudre bien cristallisée de couleur vert clair. Vers 800 °C, CaV_4O_9 se décompose suivant la réaction:

$$CaV_4O_9 \rightarrow CaV_3O_7 + VO_2$$

Obtention et étude radiocristallographique d'un monocristal

Des monocristaux de CaV_4O_9 ont été obtenus après un recuit prolongé pendant huit jours à 750 °C en tube scellé suivi d'un refroidissement lent (10°/h). Le monocristal choisi se présente sous forme d'une plaquette de très petites dimensions: 0,04 × 0,04 × 0,02 mm.

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg effectués suivant l'axe Oz, axe perpendiculaire à la plaquette, ont permis de déterminer la symétrie et les paramètres cristallins.

CaV_4O_9 cristallise dans le système quadratique avec les paramètres: $a = 8{,}333 \pm 0{,}005$, $c = 5{,}008 \pm 0{,}003$ Å.

La seule condition d'existence relevée sur les diagrammes de Weissenberg:

$$hk0 \quad h + k = 2n$$

correspond au groupe spatial $P4/n$.

La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{exp} = 3{,}69 \pm 0{,}03$ g cm^{-3}) implique 2 motifs CaV_4O_9 par maille ($d_x = 3{,}70$).

Le spectre de diffraction X est donné au Tableau 1.

Détermination de la structure

Les intensités des diverses réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD 3. Les réflexions retenues satisfont au test portant sur l'intensité mesurée: $I > \sigma(I)$. La radiation $K\alpha$ utilisée était celle d'une anticathode de molybdène rendue monochromatique grâce à une lame de graphite.

Les facteurs de diffusion relatifs au calcium, au vanadium et à l'oxygène ont été tirés ou extrapolés à partir des tables de McMaster, Kerr Del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

La correction par le facteur de Lorentz polarisation a été effectuée.

Les calculs ont été réalisés sur IBM 360-44 à l'aide d'un programme mis au point par Saux & Galy.

L'étude de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$ a per-

Tableau 1. *Indexation du spectre X de poudre de* CaV_4O_9

h	k	l	$d_{obs.}$(Å)	$d_{calc.}$(Å)	I/I_o	h	k	l	$d_{obs.}$(Å)	$d_{calc.}$(Å)	I/I_o
0	0	1	5,01	5,01	100	3	0	2	1,859	1,860	8
1	0	1	4,29	4,30	<2	1	3	2	1,816	1,815	2
2	0	0	4,168	4,166	2	2	4	1	1,745	1,746	<2
1	1	1	3,815	3,816	3	2	3	2	1,698	1,698	6
2	0	1	3,203	3,203	2	0	0	3	1,669	1,669	6
1	2	1	2,990	2,990	20	1	0	3	1,636	1,637	2
2	2	0	2,947	2,946	2	1	5	0		1,634	
1	3	0	2,635	2,635	7	1	1	3	1,605	1,606	<2
2	2	1	2,540	2,539	2	3	4	1	1,581	1,581	2
0	0	2	2,505	2,504	48	5	0	1		–	
3	0	1	2,427	2,429	<2	1	4	2	1,573	1,573	3
1	0	2	2,399	2,398	6	2	0	3	1,550	1,550	<2
1	3	1	2,331	2,332	3	1	2	3	1,524	1,523	2
0	2	2	2,145	2,146	<2	2	5	1	1,478	1,478	4
2	3	1	2,098	2,098	3	2	2	3	1,453	1,452	<2
4	0	0	2,083	2,083	4	3	0	3	1,429	1,431	3
1	2	2	2,078	2,078	8	3	5	0		1,429	
4	0	1	1,923	1,923	<2	1	3	3	1,410	1,410	5
2	2	2	1,907	1,908	2	3	4	2	1,386	1,387	
2	4	0	1,863	1,863	5	5	0	2		–	<2

Tableau 2. *Coordonnées réduites des atomes dans* CaV_4O_9

	$x(\delta x)$	$y(\delta y)$	$z(\delta z)$	B(Å^2) (δB)	Positions
Ca	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,1674 (14)	0,65 (11)	2(c)
V	0,1584 (3)	0,5366 (3)	0,6256 (5)	0,33 (4)	8(g)
O(1)	0,044 (2)	0,357 (2)	0,464 (2)	0,58 (18)	8(g)
O(2)	0,177 (2)	0,499 (2)	0,939 (2)	1,01 (20)	8(g)
O(3)	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	0,66 (40)	2(b)

mis de déterminer la position des deux atomes 'lourds', le calcium et le vanadium:

Ca : position à 2 équivalents 2(*c*); $\frac{1}{4},\frac{1}{4},z$ avec $z=0{,}16$

V : position à 8 équivalents 8(*g*); x,y,z avec $x=0{,}15$ $y=0{,}55$ et $z=0{,}62$.

A partir de ces coordonnées réduites, un calcul de facteurs de structure montre un assez bon accord entre F_o et F_c; l'indice $R=0{,}24$.

Les coordonnées réduites des trois atomes d'oxygène O(1), O(2) et O(3) en positions indépendantes ont été déduites de la carte de densité électronique $\varrho(xyz)$ obtenue par application de la méthode de l'atome lourd. L'indice R est alors égal à 0,09. Les oxygènes O(1) et O(2) occupent des positions x,y,z à 8 équivalents 8 (*g*), O(3) une position particulière $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2}$ à 2 équivalents 2(*b*).

Affinement de la structure

Après plusieurs cycles d'affinement à l'aide d'une méthode utilisant les blocs diagonaux, l'indice R prend la valeur 0,038 pour l'ensemble des 268 réflexions *hkl* mesurées.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotropes sont donnés au Tableau 2, les distances interatomiques au Tableau 3.*

Tableau 3. *Distances interatomiques dans* CaV_4O_9 (*erreur maximale* $\pm 0{,}02$ Å)

Ca–V	3,40 Å	V——O(2)	1·61 Å
Ca–V′	3·98	V——O(2′)	3,78
V—V′	3,01	O(1)–O(1′)	2,74
4Ca–O(1)	2·44	O(1′)–O(3)	2,61
4Ca–O(2′)	2,45	O(1)–O(1″)	2,52
V—O(1)	1,95	O(2)–O(1)	2,88
V—O(1′)	1,96	O(2)–O(1′)	2,84
V—O(3)	2,03	O(2)–O(3)	3,10
V—O(1″)	1,96	O(2)–O(1″)	2,99

Description de la structure et discussion

Nous avons représenté à la Fig. 1 la projection du réseau de CaV_4O_9 sur le plan *xOy*.

Chaque atome de vanadium est entouré de cinq atomes d'oxygène formant une pyramide à base carrée déformée. Les sommets de ces pyramides occupent des positions alternées par rapport à un plan oxygéné parallèle à *xOy* formé par mise en commun d'arêtes de base, donnant naissance ainsi àd es feuillets de composition $(V_4O_9)_n^{2n-}$. Dans ces feuillets, les pyramides sont groupées par quatre suivant les directions [310] et [1$\bar{3}$0]. Les distances V–O(1), comprises entre 1,95 Å et 2,03 Å, sont nettement plus longues que la distance V–O(2) (1,61 Å). Ces distances V–O sont d'ailleurs très voisines de celles observées dans l'hypovanadate CaV_3O_7. Un sixième atome d'oxygène O(2′) est beaucoup plus éloigné du vanadium [V–O(2′)=3,78 Å], im-

* La liste des facteurs de structure observés et calculés a été déposée au dépôt d'archives de la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30077). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

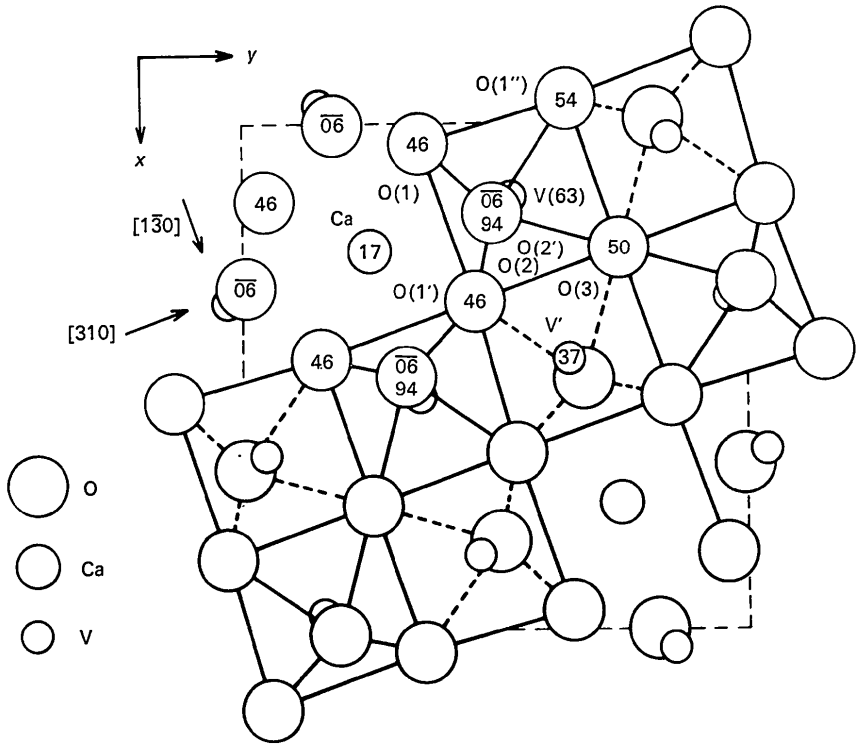

Fig. 1. Projection de la structure de CaV_4O_9 sur le plan *xOy*.

pliquant bien pour celui-ci non pas un environnement octaédrique mais un environnement pyramidal à base carrée.

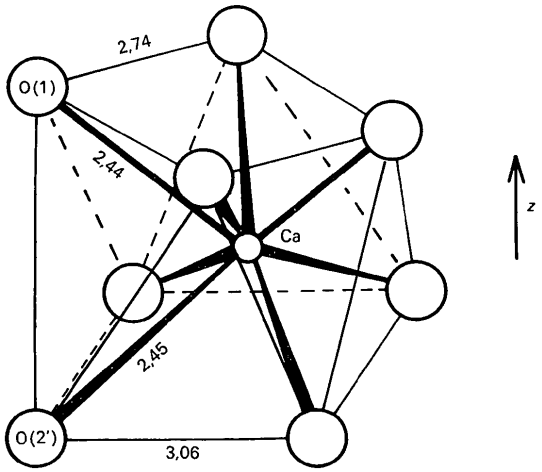

Fig. 2. Environnement oxygéné du calcium dans CaV_4O_9.

La coordinence du calcium est 8. Il s'insère entre les feuillets de composition $(V_4O_9)_n^{2n-}$. Les atomes d'oxygène liés au calcium se répartissent en nombre égal entre deux feuillets successifs; l'environnement oxygéné forme un antiprisme d'Archimède carré (Fig. 2).

Les distances Ca–O sont pratiquement égales (2,44 et 2,45 Å) mais sont légèrement supérieures à celles observées dans CaV_3O_7 où la coordinence du calcium était seulement [6+1].

Références

BOULOUX, J. C. (1968). Thèse 3e cycle, Univ. de Bordeaux.

BOULOUX, J. C. & GALY, J. (1973). *Acta Cryst.* B**29**, 269–275.

CHAMBERLAND, B. L. & DANIELSON, P. S. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 243–247.

DEDUIT, J. (1961). *Ann. Chem.* **6**, 163–192.

MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). Natl. Bur. Stand. Compilation of X-ray Cross Sections UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.