

Etude des Composés $MVTeO_5$ ($M = Na, K, Rb, Ag$)Structure Cristalline de $NaVTeO_5$ JACQUES DARRIET,^a GILLES GUILLAUME,^a
KARL-AXEL WILHELMI^b et JEAN GALY^a^aService de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S., 351, Cours de la Libération, 33-Talence, France, et ^bUniversité de Stockholm, Institut de Chimie Minérale et Physique, Box 6801, S-113 86 Stockholm, Suède

Cinq composés nouveaux de formule $MVTeO_5$ ont été mis en évidence au cours de l'étude des systèmes $M_2O - V_2O_5 - TeO_2$ ($M = Na, K, Rb$ et Ag). Les phases $NaVTeO_5$, $KVTeO_5$, $RbVTeO_{5\alpha}$ et $AgVTeO_5$ sont monocliniques et isotopes, la phase $RbVTeO_{5\beta}$ est orthorhombique. Les auteurs ont déterminé la structure cristalline de la phase $NaVTeO_5$ ($a = 5,891 \text{ \AA}$, $b = 11,389 \text{ \AA}$, $c = 6,823 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ 5'$). Celle-ci est caractérisée par l'existence de chaînes distordues de formule $(VTeO_5)_n^{n-}$ dont les ions sodium assurent la cohésion.

Une famille inédite de composés de formule $MVTeO_5$ ($M = Li, Na, K, Ag$) a été mise en évidence récemment dans le cadre d'une étude entreprise sur les systèmes ternaires $M_2O - V_2O_5 - TeO_2$ dans lesquels M est un élément alcalin ou l'argent.¹

L'étude radiocristallographique des composés $NaVTeO_5$, $KVTeO_5$ et $AgVTeO_5$ a montré qu'ils possédaient une structure originale et qu'ils étaient isotopes, alors que $LiVTeO_5$, également de structure inédite, s'en différenciait.

Nous avons procédé à une étude structurale approfondie de cette série de composés isotopes, en y ajoutant le cas où M est le rubidium. Dans ce dernier cas deux variétés allotropiques ont été mises en évidence: la variété $RbVTeO_{5\beta}$ de haute température β de symétrie orthorhombique, la variété $RbVTeO_{5\alpha}$ de symétrie monoclinique, isotype des trois phases précédentes.

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES MONOCLINIQUES
 $MVTeO_5$ ($M = Na, K, Rb, Ag$)

La phase $NaVTeO_5$ a été préparée à $500^\circ C$ et les phases $KVTeO_5$, $RbVTeO_{5\alpha}$ et $AgVTeO_5$ à $380^\circ C$ par synthèse des oxydes binaires.

La comparaison des diagrammes de poudre de ces diverses phases permet de conclure à leur isotypie (Tableaux 1-4).

Tableau 1. Spectre X de poudre de la phase NaVTeO₅.

NaVTeO ₅							
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 2 0	5,70	5,69	90	2 4 $\bar{2}$	1,864	1,864	<2
1 1 0	5,124	5,125	55	3 0 $\bar{2}$	1,848	1,848	4
1 1 $\bar{1}$	4,521	4,524	100	0 6 1		1,825	
0 2 1	4,326	4,324	<2	3 1 $\bar{2}$	1,824	1,825	4
1 1 1	3,717	3,712	<2	1 2 3		1,824	
0 0 2	3,324	3,323	<2	1 6 1	1,770	1,771	5
0 3 1	3,295	3,296	35	2 3 $\bar{3}$		1,758	
1 0 $\bar{2}$	3,207	3,208	35	3 2 $\bar{2}$	1,758	1,758	4
1 3 0	3,163	3,166	80	0 4 3	1,747	1,748	3
1 1 $\bar{2}$	3,087	3,088	4	2 3 2		1,744	
1 3 $\bar{1}$	3,009	3,008	5	3 3 $\bar{1}$	1,743	1,741	8
2 0 0	2,868	2,869	55	1 3 3		1,717	
1 2 $\bar{2}$		2,795		3 1 1	1,716	1,717	3
2 1 $\bar{1}$	2,794	2,794	30	2 5 $\bar{2}$		1,673	
1 3 1	2,729	2,729	10	3 3 $\bar{2}$	1,672	1,662	3
1 0 2	2,629	2,629	30	0 0 4		1,662	
2 2 0		2,562		3 2 1	1,661	1,661	5
1 1 2	2,562	2,562	15	0 1 4		1,644	
0 3 2	2,499	2,500	15	3 0 $\bar{3}$	1,643	1,643	<2
1 4 $\bar{1}$		2,466		2 4 $\bar{3}$		1,628	
2 0 $\bar{2}$	2,465	2,465	5	3 1 $\bar{3}$	1,627	1,627	10
2 1 $\bar{2}$	2,410	2,409	<2	3 4 1	1,613	1,614	<2
1 2 2		2,387		0 7 1		1,580	
2 1 1	2,385	2,387	15	3 3 1	1,578	1,579	5
1 4 1	2,305	2,305	5	3 2 $\bar{3}$		1,579	
2 2 $\bar{2}$	2,262	2,262	20	1 7 1		1,545	
1 1 $\bar{3}$	2,203	2,202	10	2 2 4	1,543	1,544	<2
0 4 2		2,162		2 6 1		1,498	
1 3 2	2,163	2,161	<2	2 5 $\bar{3}$	1,497	1,496	2
1 5 0	2,117	2,117	4	1 1 4	1,494	1,494	2
1 2 3	2,090	2,088	<2	3 4 1	1,483	1,483	3
1 5 $\bar{1}$		2,068		2 3 3		1,465	
2 3 $\bar{2}$	2,067	2,067	20	3 2 2	1,464	1,465	<2
2 3 1	2,052	2,053	4	3 5 0		1,465	
2 4 $\bar{1}$		2,026		0 7 2		1,461	
2 4 0	2,024	2,021	3	1 4 4	1,460	1,461	<2
2 1 3	1,955	1,955	<2	4 1 $\bar{1}$		1,461	
1 3 $\bar{3}$		1,932		1 2 4	1,457	1,457	<2
1 4 2	1,931	1,932	25	0 6 3		1,441	
3 1 $\bar{1}$		1,931		4 0 $\bar{2}$	1,441	1,441	<2
1 1 3		1,899		4 2 1		1,426	
0 6 0	1,897	1,898	<2	3 0 4	1,425	1,424	<2
				0 8 0		1,424	

Un monocristal de NaVTeO₅ a été obtenu par fusion à 550°C et refroidissement lent.

NaVTeO₅ cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres déterminés à partir des diagrammes de Weissenberg, puis affinés par indexation des spectres de poudre, sont les suivants:

$$\begin{aligned}
 a &= 5,891 \pm 0,003 \text{ \AA} \\
 b &= 11,389 \pm 0,005 \text{ \AA} \\
 c &= 6,823 \pm 0,003 \text{ \AA} \\
 \beta &= 103^\circ 5' \pm 10'
 \end{aligned}$$

Les règles d'existence ($h0l \ l=2n$ et $0k0 \ k=2n$) correspondent au groupe spatial $P2_1/c$. La densité mesurée par pycnométrie sur poudre dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{\text{exp}} = 4,18 \pm 0,02$) implique quatre motifs $NaVTeO_5$ par maille ($d_x = 4,19$).

L'indexation des spectres X de $KVTeO_5$, $RbVTeO_5\alpha$ et $AgVTeO_5$ se déduit par isotypie de celle de $NaVTeO_5$.

Nous groupons l'ensemble des données cristallographiques des phases $MVTeO_5$ ($M = Na, K, Rb, Ag$) au Tableau 5.

Tableau 2. Spectre X de poudre de la phase $KVTeO_5$.

$KVTeO_5$							
hkl	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/I_0
0 2 0}	5,81	5,80	100	3 1 $\bar{1}$	2,093	2,093	9
0 1 1}		5,77		2 4 1	1,919	1,918	5
1 1 0	5,45	5,45	25	1 1 3}	1,904	1,906	6
1 1 $\bar{1}$	4,79	4,79	45	2 2 2}		1,904	
0 2 1	4,38	4,37	6	0 5 2}	1,903	4	
1 1 1	3,805	3,807	2	1 5 $\bar{2}$ }	1,900		
0 3 1	3,344	3,344	45	3 2 $\bar{2}$ }	1,889	1,889	7
1 2 1}	3,309	3,310	90	0 6 1}	1,858	1,858	
1 0 $\bar{2}$ }		3,308		2 5 0}	1,855	1,855	
1 3 0	3,282	3,278	90	3 3 0}	1,817	1,817	14
1 1 $\bar{2}$	3,184	3,181	15	1 6 $\bar{1}$ }	1,816	1,816	
1 3 $\bar{1}$	3,118	3,116	20	2 3 2	1,787	1,787	7
2 0 0	3,085	3,086	25	0 4 3	1,761	1,761	2
2 1 $\bar{1}$	3,017	3,020	10	1 6 1	1,744	1,744	9
2 1 0	2,984	2,983	7	2 4 $\bar{3}$	1,687	1,687	7
1 2 2	2,873	2,874	15	3 4 $\bar{2}$ }	1,646	1,645	3
1 3 1	2,786	2,791	25	2 6 $\bar{1}$ }		1,645	
2 2 $\bar{1}$	2,753	2,753	8	0 1 4}	1,590	1,591	<2
2 2 0	2,725	2,725	15	2 2 4	1,572	1,575	2
1 0 2	2,650	2,652	20	3 0 2}	1,573	1,573	3
1 4 $\bar{1}$	2,539	2,541	5	1 3 4}	1,552	1,553	
0 3 2	2,520	2,521	15	2 2 3}	1,551	1,543	6
2 1 1	2,496	2,497	10	3 4 1}	1,541	1,540	
2 2 $\bar{2}$	2,396	2,394	10	4 0 0}	1,541	1,540	3
1 4 1	2,354	2,355	4	2 6 1}	1,520	1,522	
1 1 $\bar{3}$	2,239	2,240	12	4 2 $\bar{1}$ }	1,520	1,521	3
0 1 3}	2,174	2,177	20	3 5 0}	1,520	1,520	
2 3 $\bar{2}$ }		2,174		2 5 2}	1,522		
1 5 0}	2,125	2,173	10	2 3 $\bar{4}$ }	1,520	1,521	3
2 4 $\bar{1}$ }		2,127		3 2 2}	1,520		
1 2 $\bar{3}$ }	2,125	2,125	10				
1 5 $\bar{1}$ }		2,124					

Tableau 3. Spectre X de poudre de la phase RbVTeO₅α.

RbVTeO ₅ α							
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 2 0	5,92	5,92	35	2 4 1	1,961	1,961	<2
0 1 1	5,80	5,80	20	3 3 1	1,942	1,942	4
1 1 1	4,96	4,96	25	1 5 2	1,936	1,937	6
0 2 1	4,42	4,42	20	2 2 2	1,930	1,930	6
0 3 1	3,393	3,394	55	0 5 2	1,929	1,929	6
1 3 0	3,364	3,362	100	0 6 1	1,890	1,891	4
1 2 1		3,360		1 6 1	1,854	1,855	4
1 1 2	3,241	3,244	20	2 3 2	1,812	1,813	4
2 0 0	3,212	3,213	40	3 2 1	1,800	1,800	15
1 3 1	3,200	3,198	45	3 1 3	1,800	1,800	15
2 1 1	3,162	3,161	3	1 6 1	1,776	1,776	7
2 1 0	3,098	3,101	15	1 3 3	1,738	1,738	5
1 2 2	2,929	2,930	15	1 0 4		1,736	
2 2 1	2,869	2,869	20	1 2 4	1,665	1,666	5
1 3 1	2,837	2,837	30	6 0 4		1,665	
1 0 2	2,665	2,664	30	2 2 4	1,622	1,622	4
1 4 1	2,599	2,601	3	4 0 0	1,606	1,606	4
1 1 2		2,599		3 0 2		1,606	
0 3 2	2,545	2,545	20	1 3 4	1,588	1,589	6
2 2 2	2,479	2,480	15	3 5 0		1,588	
1 1 3	2,267	2,267	10	2 6 1	1,575	1,575	<2
2 3 2	2,245	2,245	5	2 3 4	1,551	1,551	<2
1 5 0	2,220	2,221	15	3 4 3		1,551	
0 0 3		2,220		4 2 0		1,550	
3 1 1	2,192	2,193	5	3 2 2	1,543	1,550	<2
0 1 3	2,181	2,182	15	3 0 4		1,544	
2 3 1		2,181		0 6 3		1,474	3
1 2 3	2,152	2,152	10	4 4 3	1,354	1,354	<2
3 1 2	2,058	2,059	4	4 5 0	1,330	1,329	3
0 6 0	1,971	1,972	<2				
3 2 2		1,972					

POLYMORPHISME DE RbVTeO₅

La variété α de basse température se transforme à 410°C en variété β de haute température.

RbVTeO₅β cristallise dans le système orthorhombique. Son spectre X, totalement différent de la phase basse température, s'indexe avec les paramètres suivants:

$$\begin{aligned}
 a &= 21,70 \pm 0,01 \text{ \AA} \\
 b &= 17,401 \pm 0,005 \text{ \AA} \\
 c &= 6,015 \pm 0,005 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

La densité mesurée ($d_{\text{exp}} = 4,05 \pm 0,02$) est en bon accord avec seize motifs RbVTeO₅ par maille ($d_x = 4,02$).

Tableau 4. Spectre X de poudre de la phase $AgVTeO_5$.

AgVTeO ₅							
<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 1 1	5,74	5,75		3 1 $\bar{1}$	1,925	1,926	4
1 0 0		5,74	25	0 3 3	1,911	1,915	10
0 2 0		5,70		3 0 0		1,912	
1 1 0	5,12	5,12	2	2 4 $\bar{2}$	1,859	1,859	5
1 1 $\bar{1}$	4,51	4,51	10	1 5 $\bar{2}$		1,856	
0 2 1	4,33	4,33	20	1 2 3	1,827	1,829	10
1 2 0	4,04	4,04	4	0 6 1		1,827	
0 3 1	3,300	3,300	30	3 1 $\bar{2}$	1,816	1,817	10
1 2 1	3,237	3,240	12	1 6 $\bar{1}$	1,772	1,772	3
1 0 $\bar{2}$	3,196	3,197		0 4 3	1,748	1,750	25
0 1 2		3,193	55	2 3 $\bar{2}$		1,748	
1 3 0	3,168	3,168	100	1 1 4	1,681	16,81	<2
1 1 $\bar{2}$	3,081	3,078	25	2 5 1	1,667	1,668	7
1 3 $\bar{1}$	3,003	3,004	25	3 2 1	1,662	1,663	10
2 0 0	2,867	2,868	60	0 0 4		1,663	
2 1 $\bar{1}$	2,781	2,784		0 1 4	1,646	1,646	6
2 1 0		2,781	20	1 2 $\bar{4}$	1,630	1,629	3
1 3 1	2,733	2,735	30	2 4 $\bar{3}$	1,624	1,624	8
1 0 2	2,639	2,638	30	2 4 $\bar{2}$	1,619	1,620	7
2 2 $\bar{1}$	2,564	2,564		3 1 $\bar{3}$		1,619	
2 2 0		2,562	15	2 6 $\bar{1}$	1,583	1,584	7
0 3 2	2,502	2,503	30	2 6 0		1,584	
1 4 $\bar{1}$	2,462	2,464	2	2 1 4	1,583	1,583	
2 0 $\bar{2}$	2,452	2,453	2	0 7 1	1,582	1,582	
1 2 2	2,390	2,394		3 2 $\bar{3}$	1,573	1,572	<2
2 1 1		2,392	10	1 3 $\bar{4}$	1,551	1,552	<2
2 2 $\bar{2}$	2,253	2,253	20	1 6 2	1,540	1,542	3
1 1 $\bar{3}$	2,198	2,197	15	2 2 $\bar{4}$		1,539	
0 5 1	2,157	2,157	5	3 0 2	1,519	1,520	3
1 5 0	2,118	2,119	15	2 6 $\bar{2}$	1,500	1,502	6
1 2 3	2,084	2,084	5	2 6 1		1,500	
1 5 1	2,067	2,068		1 1 4	1,498	1,498	
0 2 3		2,067	15	3 4 1	1,484	1,485	<2
2 3 $\bar{2}$	2,061	2,061	20	3 5 $\bar{1}$		1,484	
2 3 1	2,056	2,057	20	1 2 4	1,460	1,461	5
1 5 1	1,972	1,973	2	1 4 4	1,460	1,460	

Tableau 5. Données cristallographiques relatives aux phases $MVTeO_5$ ($M = Na, K, Rb, Ag$).

Phase	r_{M^+} (Å) d'après Shannon & Prewitt ²	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β°	<i>V</i> (Å ³)	<i>d</i> _{exp} (± 0,02)	<i>d_x</i>	<i>Z</i>	Groupe spatial
NaVTeO ₅	1,16	5,891	11,389	6,823	103,08	445,9	4,18	4,19	4	$P2_1/c$
KVTeO ₅	1,51	6,393	11,608	6,885	105,09	493,3	3,96	4,00	4	$P2_1/c$
RbVTeO ₅ α	1,60	6,700	11,833	6,945	106,46	528,1	4,23	4,32	4	$P2_1/c$
AgVTeO ₅	1,30	5,877	11,400	6,817	102,63	445,7	5,50	5,46	4	$P2_1/c$

DISCUSSION

L'examen des paramètres de la maille cristalline des phases NaVTeO_5 , KVTeO_5 , RbVTeO_5 et AgVTeO_5 (Tableau 5) montre que ceux-ci varient sensiblement en fonction de la nature de l'élément M . Les courbes qui représentent l'évolution des paramètres et du volume en fonction du rayon ionique de l'élément M selon Shannon et Prewitt² montrent une évolution continue

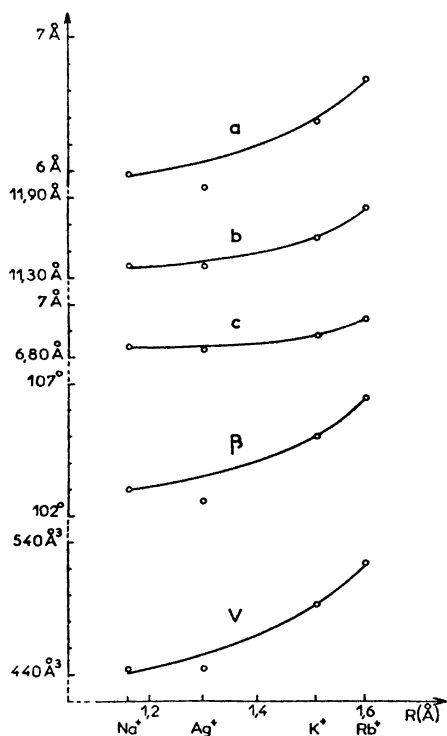


Fig. 1. Variation des paramètres cristallins en fonction du rayon ionique de l'élément M dans les phases $M\text{VTeO}_5$.

pour $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$. Les valeurs représentatives de l'argent se placent en dehors des courbes précédentes; un tel phénomène, qu'explique sans doute le pouvoir polarisant de l'argent a déjà été vérifié pour d'autres séries, notamment dans le cas des phases $M\text{VMoO}_6$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$) de type brannérite.³

La détermination structurale approfondie d'une de ces phases s'imposait, nous avons choisi de préciser celle relative au composé du sodium.

ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE NaVTeO_5

Détermination de la structure. Les diverses taches de diffraction ont été collectées à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement $K\alpha$ du cuivre). Leur intensité a été mesurée grâce à un

microdensitomètre. Seule la correction par le facteur de Lorentz polarization a été effectuée.

Les facteurs de diffusion atomiques du sodium, du vanadium, du tellure et de l'oxygène ont été tirés ou interpolés à partir des valeurs des *International Tables*.⁴

L'étude des projections de Patterson $P(uv0)$ et $P(0vw)$ a permis de préciser les cotes xyz des atomes de tellure et de vanadium.

Un calcul des facteurs de structure effectué avec la seule contribution de ces atomes conduit à un facteur de reliabilité

$$R = \frac{\sum |KF_o| - |F_c|}{\sum |F_c|} = 0,19$$

Pour déterminer la structure nous avons utilisé la méthode dite de l'atome lourd. En effet le tellure et le vanadium apportent une contribution électronique importante dans la maille de $NaVTeO_5$ en regard de celle des atomes d'oxygène et de sodium. Il était donc raisonnable de supposer que ces deux atomes imposaient leurs signes à la majorité des facteurs de structure. Sur ces bases un calcul de la répartition de la densité électronique dans la maille a été effectué. L'atome de sodium et quatres atomes d'oxygène (O_1, O_2, O_4 et O_5) ont pu être placés à partir de la «carte tridimensionnelle» obtenue.

Tableau 6. Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique dans $NaVTeO_5$.

Atomes	$x + \sigma(x)$	$y + \sigma(y)$	$z + \sigma(z)$	$B + \sigma(B)$ (en \AA^2)	Position
Na	0,8235 (38)	0,2023 (29)	0,3169 (31)	2,34 (46)	4e
V	0,3260 (13)	0,3788 (11)	0,0892 (10)	0,66 (14)	4e
Te	0,7580 (4)	0,5590 (4)	0,4041 (4)	0,53 (7)	4e
O_1	0,5353 (55)	0,2970 (39)	0,0404 (45)	1,36 (61)	4e
O_2	0,1400 (55)	0,2952 (43)	0,1807 (43)	1,56 (60)	4e
O_3	0,8777 (51)	0,4045 (40)	0,4840 (45)	1,31 (59)	4e
O_4	0,4392 (50)	0,4892 (39)	0,2761 (41)	0,83 (49)	4e
O_5	0,8316 (59)	0,5488 (40)	0,1417 (45)	1,89 (62)	4e

Tableau 7. Distances interatomiques au sein de la maille de $NaVTeO_5$.

V - O_1	1,64 $\text{\AA} \pm 0,04 \text{\AA}$	$O_3 - O_4$	2,82 $\text{\AA} \pm 0,04 \text{\AA}$	$O_2 - O_2'''$	3,56 $\text{\AA} \pm 0,03 \text{\AA}$
V - O_2	1,68 0,04	$O_3 - O_5$	2,82 \AA 0,05	$O_2 - O_1'''$	2,71 0,05
V - O_4	1,81 0,04	$O_3' - O_4$	3,09 0,05	$O_2''' - O_1'''$	2,71 0,05
V - O_5'	1,83 0,04	$O_3' - O_5$	2,79 0,05	$O_5''' - O_4'''$	2,76 0,05
$O_1 - O_2$	2,71 0,05	$O_4 - O_5$	2,76 0,05	$O_4''' - O_1'''$	3,71 0,06
$O_1 - O_4$	2,85 0,06	Te - Te'	3,15 0,01	$O_4''' - O_1'''$	3,28 0,05
$O_1 - O_5'$	2,84 0,05	Te - V	3,58 0,01	$O_1''' - O_1'''$	3,58 0,03
$O_2 - O_4$	2,81 0,06	Na - O_1	2,53 0,04	$O_3''' - O_1'''$	3,13 0,06
$O_2 - O_5'$	2,97 0,05	Na - O_1'''	2,53 0,04	$O_3''' - O_4'''$	3,00 0,05
$O_4 - O_5'$	2,97 0,04	Na - O_4'''	2,87 0,05	$O_3''' - O_2'''$	2,90 0,06
V - V'	3,80 0,02	Na - O_2	2,50 0,04	$O_3''' - O_5'''$	2,79 0,04
Te - O_3	1,93 0,05	Na - O_2'''	2,75 0,04	$O_3 - O_2$	3,11 0,05
Te - O_3'	2,15 0,03	Na - O_5'''	2,65 0,05	$O_3 - O_2'''$	2,90 0,06
Te - O_4	2,04 0,03	Na - O_3'''	2,66 0,05	$O_3 - O_1$	3,46 0,05
Te - O_5	1,94 0,03	Na - O_3	2,56 0,05	$O_3 - O_1'''$	3,13 0,06
$O_3 - O_3'$	2,59 0,08	$O_2 - O_5''$	3,05 0,07	$O_2''' - O_5'''$	2,86 0,05

Tableau 8. Comparaison entre les facteurs de structure observés F_o et calculés F_c .

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c
2 0 0	172.4	-194.2	2 1 -5	123.1	111.6	3 2 -4	39.5	-33.6
3 0 0	71.1	-56.7	2 1 -4	57.9	-52.6	3 2 -3	73.0	-75.1
4 0 0	90.0	80.6	2 1 -3	55.6	53.5	3 2 -2	94.0	-105.9
7 0 -2	63.5	-63.4	2 1 -2	52.3	-36.6	3 2 -1	38.0	33.9
4 0 -2	60.8	60.5	2 1 -1	46.5	-44.2	2 2 -8	25.2	-21.3
3 0 -2	98.5	-112.1	1 1 -7	74.5	-64.6	2 2 -7	73.9	63.8
2 0 -2	44.2	-50.1	1 1 -6	59.8	54.5	2 2 -6	78.7	65.4
1 0 -2	152.8	208.4	1 1 -4	45.2	41.4	2 2 -5	54.3	44.3
0 0 2	74.5	67.6	1 1 3	123.9	157.5	2 2 -4	89.0	101.5
1 0 2	207.6	-224.5	1 1 -2	55.0	-53.7	2 2 -3	48.1	-46.2
3 0 2	155.2	151.8	1 1 -1	73.4	102.4	2 2 -2	82.5	-109.7
5 0 2	74.3	-70.3	6 1 1	101.7	-108.9	2 2 -1	71.5	-76.6
6 0 2	39.7	-36.7	5 1 3	95.3	-104.4	1 2 -8	58.4	-56.9
6 0 -4	51.2	48.4	4 1 5	73.5	-82.7	1 2 -6	44.1	-40.6
5 0 -4	44.6	41.7	4 1 1	113.0	109.9	1 2 -5	53.4	49.8
4 0 -4	47.5	-43.3	4 1 0	49.6	-33.2	1 2 -4	91.0	95.4
3 0 -4	102.6	-101.0	3 1 3	86.1	78.3	1 2 -3	54.9	59.8
2 0 -4	104.4	94.2	3 1 1	47.3	41.4	1 2 -2	95.3	130.2
1 0 -4	100.4	95.9	3 1 0	65.0	60.2	6 2 3	56.6	77.4
0 0 4	109.3	-115.3	2 1 7	39.1	46.2	6 2 0	70.6	-72.9
1 0 4	115.2	-105.9	2 1 5	69.7	74.2	5 2 2	67.5	-67.8
2 0 4	149.0	155.4	2 1 4	47.0	35.8	5 2 1	114.5	-116.1
3 0 4	64.0	58.4	2 1 2	72.3	62.6	4 2 6	39.2	-54.1
4 0 4	89.1	-81.8	2 1 1	129.7	-135.7	4 2 5	39.5	-42.6
5 0 4	45.3	-52.3	2 1 0	34.8	29.1	4 2 3	83.1	-81.8
6 0 -6	57.5	48.4	1 1 7	54.3	54.5	4 2 0	83.8	85.8
5 0 -6	65.3	-54.2	1 1 6	63.0	62.6	3 2 5	52.6	-49.9
4 0 -6	104.8	-83.0	1 1 4	84.8	81.4	3 2 4	47.9	49.3
2 0 -6	147.4	130.6	1 1 3	87.3	-81.8	3* 2 2	82.3	77.5
0 0 6	111.3	-105.3	1 1 1	37.7	-30.4	3 2 1	120.3	117.2
1 0 6	76.9	68.7	1 1 0	98.0	-90.6	2 2 6	56.8	62.6
2 0 6	61.7	67.7	0 1 8	44.7	44.5	2 2 5	49.8	42.6
3 0 6	63.0	-62.8	0 1 5	67.4	-68.0	2 2 4	51.7	49.0
4 0 6	60.6	-70.6	0 1 4	73.7	-77.9	2 2 3	78.0	75.5
3 0 -8	92.2	86.1	0 1 2	89.8	-94.5	2 2 2	50.2	-45.0
5 0 8	93.4	96.8	0 1 1	78.8	92.9	2 2 1	45.0	37.1
7 1 -3	68.2	-73.9	7 2 -2	59.1	-64.4	2 2 0	99.8	-109.1
7 1 -1	55.9	-67.5	7 2 -1	39.9	47.4	1 2 8	52.6	59.5
6 1 -5	105.2	91.9	6 2 -4	48.2	42.1	1 2 4	95.1	-99.9
6 1 -3	64.0	54.1	6 2 -3	84.7	-81.0	1 2 2	29.3	-11.7
6 1 -1	76.2	-70.4	6 2 -1	66.7	-71.0	1 2 1	62.1	-53.2
5 1 -7	95.9	-92.6	5 2 -6	56.3	-44.2	0 2 7	36.5	36.9
5 1 -3	104.7	106.8	5 2 -5	98.4	86.7	0 2 6	78.8	-80.9
5 1 -1	85.0	86.4	5 2 -3	59.5	58.7	0 2 5	35.2	21.8
4 1 -5	118.2	-108.5	5 2 -2	86.6	91.8	0 2 4	55.5	-69.2
4 1 -4	44.5	36.0	5 2 -1	60.4	-59.4	0 2 3	31.5	-32.6
4 1 -3	103.3	-112.8	4 2 -7	93.8	-81.1	0 2 2	39.2	37.8
4 1 -1	79.5	76.7	4 2 -6	57.1	-47.3	0 2 1	36.3	-37.2
3 1 -7	123.2	101.5	4 2 -4	106.9	-99.1	7 3 -4	54.3	-54.7
3 1 -6	52.4	-41.5	4 2 -3	73.9	80.8	6 3 -6	40.6	35.9
3 1 -3	97.1	-111.8	4 2 -1	108.0	110.2	5 3 -6	62.2	51.3
3 1 -2	69.1	76.7	3 2 -8	50.5	51.8	5 3 -4	47.4	40.4
3 1 -1	116.7	-129.7	3 2 -6	59.3	48.2	4 3 -4	56.2	53.7
2 1 -8	45.3	42.5	3 2 -5	74.5	-62.1	4 3 -2	81.9	84.1

Tableau 8. Cont.

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
3 3 -7	42.1	32.9	7 4 -1	49.2	54.5	0 4 2	59.5	-60.4
3 3 -6	85.2	-71.3	6 4 -6	40.3	37.2	0 4 1	86.7	-94.8
3 3 -5	60.4	-52.6	6 4 -3	96.7	-88.3	6 5 -5	47.7	-50.7
3 3 -4	63.9	-55.6	6 4 -1	73.2	-75.9	6 5 -4	47.2	-41.3
3 3 -3	39.6	-39.4	5 4 -6	37.9	-32.6	6 5 -2	105.8	-107.7
3 3 -2	77.5	78.5	5 4 -5	105.1	89.4	6 5 -1	36.0	29.8
3 3 -1	48.7	-43.6	5 4 -3	67.3	60.1	5 5 -6	45.5	71.3
2 3 -8	78.1	78.0	5 4 -1	74.0	-76.3	5 5 -4	103.7	93.9
2 3 -7	50.0	40.2	4 4 -7	84.6	-80.3	4 5 -6	67.2	-70.6
2 3 -5	60.8	50.5	4 4 -4	32.1	-33.4	4 5 -5	56.3	48.2
2 3 -4	90.8	-80.4	4 4 -3	109.5	115.9	4 5 -4	46.3	39.0
2 3 -2	95.6	-115.4	4 4 -1	62.4	66.7	4 5 -2	121.4	121.3
2 3 -1	27.4	-18.7	3 4 -7	27.5	-23.3	3 5 -6	74.5	-67.4
1 3 -7	33.5	-30.4	3 4 -5	112.5	-105.1	3 5 -4	117.7	-111.1
1 3 -6	128.1	110.7	3 4 -4	34.8	29.0	3 5 -1	70.3	69.6
1 3 -4	103.4	114.9	3 4 -3	47.8	-43.4	2 5 -6	69.8	56.8
1 3 -3	72.2	76.8	3 4 -1	91.7	100.4	2 5 -4	35.6	-29.3
1 3 -2	57.2	-63.6	2 4 -8	30.4	-28.9	2 5 -3	78.7	-73.1
1 3 -1	51.5	60.0	2 4 -7	106.3	95.3	2 5 -2	92.3	-110.9
5 3 2	39.0	-35.9	2 4 -3	117.3	-125.9	2 5 -1	41.0	-38.0
5 3 0	70.1	-75.2	2 4 -2	56.6	56.9	1 5 -6	67.1	61.5
4 3 5	42.7	-48.8	2 4 -1	70.5	-75.7	1 5 -4	94.3	90.0
4 3 4	44.7	-43.8	1 4 -5	102.5	103.2	1 5 -3	36.9	37.7
4 3 2	91.0	-91.9	1 4 -4	68.0	-67.9	1 5 -1	60.4	-71.6
3 3 6	51.1	-64.0	1 4 -3	27.0	19.5	6 5 2	56.5	71.0
3 3 4	85.9	-85.2	1 4 -2	21.8	-27.7	5 5 4	20.8	33.8
3 3 3	66.0	57.2	1 4 -1	67.1	-80.6	5 5 3	42.7	42.1
3 3 1	63.7	55.3	5 4 4	28.2	-33.9	5 5 2	55.9	-62.7
3 3 0	129.8	135.3	5 4 1	79.2	-88.0	5 5 0	96.6	-102.5
2 3 6	45.2	-41.0	5 4 0	32.4	35.0	4 5 5	27.4	31.9
2 3 5	64.0	66.5	4 4 5	34.0	-38.0	4 5 4	77.5	-84.5
2 3 4	89.0	90.0	4 4 3	88.3	-94.9	4 5 2	85.4	-86.2
2 3 3	59.4	52.3	4 4 2	58.8	50.0	4 5 1	71.3	-63.9
2 3 2	175.4	168.4	4 4 1	49.8	-50.0	4 5 0	57.0	54.2
2 3 1	100.8	-96.5	3 4 6	23.0	29.9	3 5 6	56.9	-69.2
2 3 0	42.2	37.3	3 4 5	73.8	-86.4	3 5 4	33.5	-38.9
1 3 7	45.6	45.9	3 4 4	28.5	26.0	3 5 3	47.2	-44.2
1 3 6	79.5	92.7	3 4 3	27.8	19.1	3 5 2	74.3	71.3
1 3 4	117.9	118.2	3 4 1	122.5	124.5	3 5 1	63.0	54.9
1 3 3	103.2	-100.8	3 4 0	73.6	-70.3	3 5 0	111.9	111.7
1 3 2	32.9	-30.5	2 4 7	56.1	-63.9	2 5 4	89.8	84.6
1 3 1	128.2	-126.6	2 4 3	112.3	105.8	2 5 2	87.3	77.3
1 3 0	155.2	-204.8	2 4 2	49.1	-38.2	2 5 1	58.5	47.4
0 3 8	91.0	95.2	2 4 1	83.0	73.0	2 5 0	50.4	-48.7
0 3 7	51.2	-44.7	2 4 0	32.2	28.7	1 5 6	57.5	60.1
0 3 6	52.7	51.0	1 4 7	51.3	53.3	1 5 4	66.7	62.7
0 3 5	54.3	-50.0	1 4 5	107.1	116.4	1 5 2	48.7	-41.3
0 3 4	84.8	-94.3	1 4 3	28.7	23.4	1 5 0	115.9	-128.2
0 3 3	46.5	-43.7	1 4 2	41.9	36.7	0 5 6	37.1	34.4
0 3 2	128.1	-145.4	1 4 1	116.5	-106.0	0 5 4	63.0	-61.0
0 3 1	113.6	126.6	0 4 7	74.2	73.0	0 5 2	75.3	-79.5
7 4 -3	49.3	-48.4	0 4 3	131.1	-147.7	0 5 1	47.1	-51.4
7 4 -2	31.4	-35.4						

Le calcul donne alors un facteur de reliabilité satisfaisant: $R = 0.135$. La position du dernier atome d'oxygène (O_3) a été précisée en utilisant la fonction différence tridimensionnelle $F_o - F_c$.

Affinement de la structure. Plusieurs cycles d'affinement ont alors été entrepris à l'aide d'une méthode de moindres carrés. Ils ont permis d'abaisser le facteur de reliabilité jusqu'à la valeur $R = 0,098$ pour les 322 taches observées pour les plans $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$, $h4l$ et $h5l$.

Les positions et les paramètres d'agitation thermique des divers atomes sont donnés au Tableau 6. Les distances interatomiques figurent au Tableau 7, et au Tableau 8 nous comparons les valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

Description de la structure. La projection de la structure sur le plan (100) est représentée à la Fig. 2.

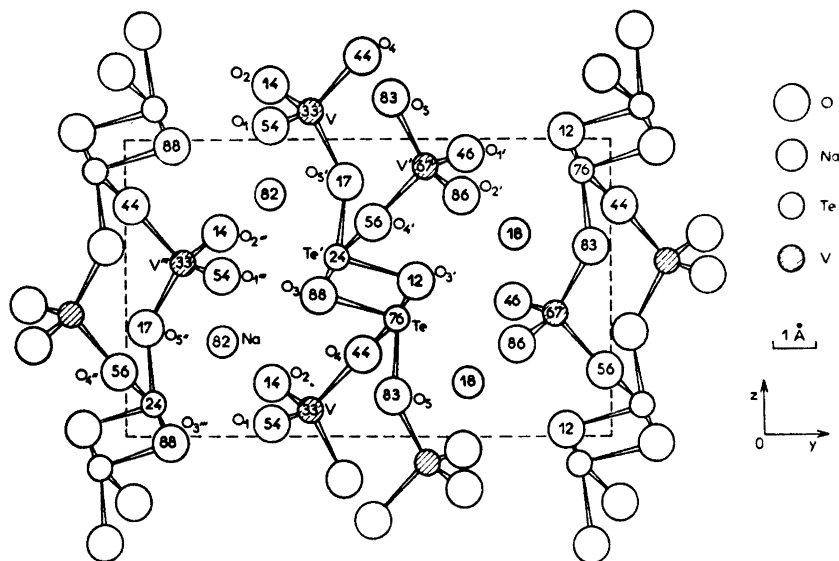


Fig. 2. Projection de la structure cristalline de NaVTeO_5 sur le plan (100).

Le vanadium se trouve en coordination tétraédrique. Les groupes VO_4 sont isolés les uns des autres.

L'atome de tellure est relié à quatre oxygènes formant une sorte de bipyramide à base triangulaire dont l'un des sommets équatoriaux serait inoccupé, environnement qu'explique sans doute le doublet non engagé du tellure +IV (Fig. 3). Les groupes TeO_4 sont liés entre eux par l'intermédiaire d'une arête commune ($\text{O}_3 - \text{O}_3'$), ils donnent donc naissance à des groupements de formule Te_2O_6 (Fig. 4).

La liaison entre motifs Te_2O_6 est assurée par les tétraèdres VO_4 . Chacun des groupes VO_4 partage deux de ses sommets avec deux motifs Te_2O_6 , il en résulte une chaîne distordue de formule globale $(\text{VTeO}_5)_n^{n-}$.

Les atomes de sodium se trouvent à l'intérieur de polyèdres oxygénés, chacun étant lié à huit oxygènes (Fig. 5).

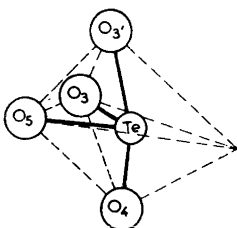


Fig. 3. Coordination du tellure, groupe TeO_4 .

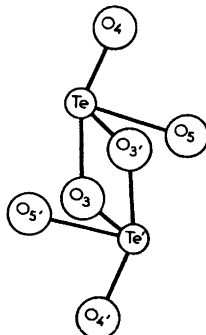


Fig. 4. Motif $[Te_2O_6]$.

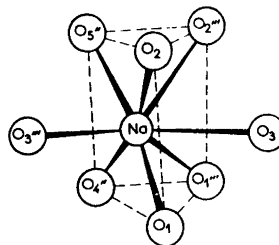


Fig. 5. Coordination du sodium.

CONCLUSIONS

La structure cristalline de $NaVTeO_5$ qui est d'un type inédit permet d'expliquer les variations sensibles des paramètres a , b , et β que nous avons observées en fonction de la taille du cation monovalent présent.

La faible augmentation du paramètre c résulte au contraire du fait que sa valeur est liée aux dimensions des chaînes $(VTeO_5)_n^{n-}$, qui sont peu perturbées par la nature du cation inséré.

Les distances vanadium-oxygène relatives au tétraèdre VO_4 sont en excellent accord avec les données usuelles: $2 V-O = 1.66 \text{ \AA}$ et $2 V-O = 1.81 \text{ \AA}$.

Le polyèdre de coordination du tellure TeO_4 est très voisin de celui mis en évidence dans $TeO_2\alpha$ et récemment décrit par Lindquist.⁵

Le motif Te_2O_6 formé par association de deux groupements TeO_4 doit être rapproché de celui mis en évidence pour la variété β du dioxyde TeO_2 dont la structure a été déterminée par Beyer.⁶

L'environnement du sodium est comparable à celui qu'on trouve dans les phases de type «bronzes oxygénés de vanadium» $Na_xV_2O_5\alpha'$ ^{7,8} et $NaV_2O_4F\alpha'$.⁹

Dans toutes ces phases le sodium joue un même rôle, celui de facteur de cohésion, soit en s'insérant entre les chaînes $(VTeO_5)_n^{n-}$, soit en se plaçant entre les feuillettes $(V_2O_5)_n^{n-}$ ou $(V_2O_4F)_n^{n-}$.

Remerciement. Ces investigations ont été partiellement financées par le Conseil Suédois de Recherches pour les Sciences Naturelles.

BIBLIOGRAPHIE

1. Darriet, J., Guillaume, G. et Galy, J. *Compt. Rend.* **269** (1969) 23.
2. Shannon, R. D. et Prewitt, C. T. *Acta Cryst.* **B 25** (1969) 925.
3. Galy, J., Darriet, J. et Darriet, B. *Compt. Rend.* **264** (1967) 1477.
4. *International Tables*, Vol. I, II, III, Kynoch Press, Birmingham 1962.
5. Lindquist, O. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 977.
6. Beyer, H. *Z. Krist.* **124** (1967) 228.
7. Galy J., Casalot, A., Pouchard, M. et Hagenmuller, P. *Compt. Rend.* **C 262** (1966) 1055.
8. Pouchard, M., Casalot, A., Galy, J. et Hagenmuller, P. *Bull. Soc. Chim. France.* **11** (1967) 4343.
9. Carpy, A. et Galy, J. *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* **94** (1971) 24.

Reçu le 29 mars 1971.