

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- LAPASSET, J. (1972). Thèse, Montpellier.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VIDAL, J. P., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3130–3137.
- VIDAL, J. P., LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Rev. Chim. Minér.* **7**, 611–622.
- VIDAL, J. P., LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3137–3144.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 269

Les Hypovanadates MV_3O_7 ($M = Ca, Sr, Cd$). Structure Cristalline de CaV_3O_7

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, 33-Talence, France*

(Reçu le 24 juillet 1972, accepté le 20 octobre 1972)

The phases MV_3O_7 with $M = Ca, Sr, Cd$, are isostructural. The structure type has been determined by the X-ray single-crystal method on CaV_3O_7 which crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pnam* with the parameters $a = 10.459$, $b = 5.295$ and $c = 10.382$ Å. The layer structure is built up from subunits of three square pyramids, VO_5 , sharing edges: the subunits are linked in the y direction by edges. The calcium atoms are inserted between the layers. The solid solution $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$ has been investigated in order to determine the influence of the size of the M^{2+} cation on the stability of the structure. The stereochemistry of vanadium(IV) is discussed.

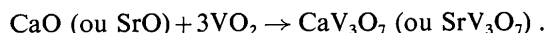
La cristallographie des phases contenant du vanadium au seul degré d'oxydation (IV) a fait l'objet d'un nombre limité d'investigations structurales approfondies mises à part quelques phases de type spinelle ou pérovskite. Dans le cadre des recherches effectuées au laboratoire sur les systèmes ternaires $MO-V_2O_5-VO_2$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd$) (Galy & Bouloux, 1967; Bouloux & Galy, 1969; Perez, Frit, Bouloux & Galy, 1970; Bouloux, Perez & Galy, 1972), nous avons été amenés à préciser la nature et les données structurales d'un certain nombre d'hypovanadates notamment CaV_3O_7 , SrV_3O_7 et CdV_3O_7 .

Deduit (1961) avait signalé l'existence d'un hypovanadate de calcium de formule CaV_3O_7 préparé à 900°C par action de la chaux CaO sur le dioxyde de vanadium VO_2 ; il attribue à cette phase un domaine d'homogénéité correspondant à des rapports molaires CaO/VO_2 compris entre 0,26 et 0,42.

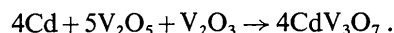
La phase CdV_3O_7 avait été préparée par Reuter & Müller (1969) lors de l'étude du système $CdO-VO_2$ par interaction à 700°C des oxydes CdO et VO_2 . Ces auteurs en donnaient le spectre de diffraction X sans en préciser les caractères cristallographiques.

Synthèse des phases MV_3O_7 ($M = Ca, Sr, Cd$)

Les phases CaV_3O_7 et SrV_3O_7 ont été préparées à 900°C en tube de Vycor scellé sous vide par action des oxydes CaO ou SrO sur l'oxyde de vanadium VO_2 :



CdV_3O_7 s'obtient à 750°C par action du cadmium métallique sur un mélange stœchiométrique des oxydes V_2O_5 et V_2O_3 . La réaction est effectuée en 12 heures en tube de Vycor scellé sous vide:



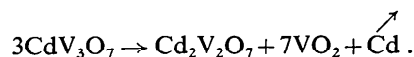
Les produits obtenus sont trempés après réaction.

Les spectres X de ces trois phases présentent de grandes analogies, laissant prévoir leur isotypie (Tableau 1).

Le spectre X de la phase CaV_3O_7 donné par Deduit est très incomplet (réflexions marquées d'un astérisque); par ailleurs le domaine d'homogénéité annoncé n'a pas été retrouvé.

CaV_3O_7 et SrV_3O_7 possèdent des points de fusion non congruente vers 1150°C et 1020°C respectivement.

Le spectre X de CdV_3O_7 est en bon accord avec celui des auteurs précédents. CdV_3O_7 se décompose dès 850°C avec volatilisation de cadmium métallique et formation de pyrovanadate $Cd_2V_2O_7$ et d'oxyde VO_2 :



Remarque: Malgré des essais répétés, il n'a pas été possible de préparer un hypovanadate de baryum BaV_3O_7 .

Tableau 1. Spectres X des trois phases

CaV_3O_7				SrV_3O_7				CdV_3O_7			
$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	$h k l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
2 0 0	5,25*	5,229	78	2 0 0	5,31	5,303	43	2 0 0		5,164	
2 0 2	3,69	3,684	7	1 1 0		4,741		0 0 2	5,15	5,149	36
2 1 1		3,503		2 0 1	4,73	4,735	9	1 1 0		4,710	
1 1 2	3,50*	3,494	27	0 1 1		4,733		0 1 1	4,71	4,707	24
2 1 2	3,023*	3,024	100	2 0 2	3,73	3,735	16	2 0 1	4,61	4,616	22
0 1 3	2,902	2,897	14	2 1 1		3,531		2 1 0	3,69	3,696	5
2 0 3	2,886	2,886	2	1 1 2	3,529	3,522	30	2 0 2	3,65	3,646	17
3 1 1	2,799	2,803	2	2 1 2	3,050	3,053	100	2 1 1		3,478	
0 2 0	2,651*	2,647	16	2 0 3		2,926		1 1 2	3,475	3,475	50
4 0 0	2,614	2,615	7	0 1 3	2,927	2,925	5	2 1 2	3,001	3,002	100
0 0 4	2,593	2,595	15	4 0 0		2,651		2 0 3	2,861	2,859	12
4 0 1		2,535		0 2 0	2,647	2,650	33	1 1 3	2,773	2,774	4
2 1 3	2,533*	2,534	11	0 0 4	2,631	2,631	16	0 2 0	2,646	2,646	26
4 1 0	2,343	2,344	8	4 0 1	2,571	2,571	14	4 0 0	2,582	2,582	19
4 1 1	2,285	2,287	5	1 2 0				1 2 0	2,563	2,563	10
4 1 2	2,136	2,137	7	3 1 2	2,563	2,567	17	3 1 2	2,517	2,517	12
4 0 3	2,085	2,086	5	2 1 3		2,561		2 1 3	2,517	2,515	12
3 2 2		1,953		4 1 0	2,372	2,371	14	4 0 1	2,498	2,504	12
2 2 3	1,951	1,951	4	2 2 0		-		2 2 0	2,355	2,355	2
4 1 3		1,941		4 1 1	2,314	3,313	5	0 2 2	2,354	2,353	2
3 1 4	1,939*	1,937	6	2 2 1		-		4 1 0	2,315	2,320	14
0 1 5		1,933		4 1 2		2,162		1 1 4	2,259	2,259	11
2 0 5	1,930	1,930	5	2 2 2	2,161	2,161	10	2 2 2	2,141	2,141	3
0 2 4	1,854*	1,853	20	4 0 3	2,116	2,115	10	4 1 2	2,115	2,116	6
4 2 1	1,830	1,831	11	4 1 3		1,964		3 2 0	2,096	2,098	3
1 2 4		1,825		2 2 3	1,964		7	4 0 3	2,062	2,063	10
5 1 2	1,824	1,822	2	2 0 5		1,956		3 2 2		1,943	
4 2 2		1,751		0 1 5	1,957	1,956	8	2 2 3	1,942	1,942	10
2 2 4	1,748*	1,747	10	4 2 0	1,874	1,874	6	5 1 0		1,924	
1 3 0		1,740		4 0 4		1,868		4 1 3	1,923	1,922	14
0 3 1	1,740	-	9	0 2 4	1,867	1,867	28	4 2 0	1,848	1,849	24
4 1 4		-		4 2 1		1,845		4 2 1	1,817	1,819	16
1 3 1	1,716*	1,716	2	5 1 2	1,845	1,844	10	1 2 4		1,816	
6 0 2		1,652		2 1 5	1,835	1,835	4	4 2 2		1,739	
2 3 1	1,651*	1,651	10	4 1 4		1,761		1 3 0		-	
1 3 2		1,650		2 2 4	1,761	1,761	17	0 3 1	1,738	-	7
4 0 5		1,626		2 3 0		1,676		2 2 4		1,738	
1 1 6	1,625*	1,625	5	6 0 2	1,674	1,675	6	4 1 4		1,724	
5 2 1	1,621	1,621	5	5 2 0		1,656		6 0 0	1,723	1,721	12
2 3 2	1,592	1,592	5	6 1 1	1,656	-	5	2 3 1	1,647	1,648	6
6 1 2		1,577		2 3 1		1,655		1 3 2		1,647	
3 3 0	1,575	1,575	12	1 3 2		1,654		2 0 6		1,629	
3 3 1		1,577		4 2 3	1,653	1,653	7	5 2 0	1,628	1,628	10
6 0 3		-		3 2 4		1,651		4 2 3		1,627	
5 1 4	1,555	-	3	4 0 5	1,649	1,648	8	1 1 6	1,611	1,612	11
1 3 3		1,555		6 1 2	1,598	1,598	30	4 0 5		1,610	
4 1 5		1,554		2 3 2	1,598	1,597	8	2 3 2	1,588	1,588	7
				2 1 6	1,588	1,589	8	6 1 2	1,560	1,560	9
								2 1 6	1,557	1,557	14

Tableau 2. Données cristallographiques

	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_3\text{O}_7$				
	CaV_3O_7	SrV_3O_7	CdV_3O_7	$x=0,40$	$x=0,70$
Paramètres (en Å)	$10,459 \pm 0,008$	$10,606 \pm 0,008$	$10,328 \pm 0,008$	$10,474 \pm 0,008$	$10,510 \pm 0,008$
	$5,295 \pm 0,005$	$5,300 \pm 0,005$	$5,292 \pm 0,005$	$5,296 \pm 0,005$	$5,296 \pm 0,005$
	$10,382 \pm 0,008$	$10,523 \pm 0,008$	$10,298 \pm 0,008$	$10,451 \pm 0,008$	$10,496 \pm 0,008$
V (en Å ³)	574,9	591,5	562,8	579,7	584,2
d_{exp}	$3,52 \pm 0,03$	$3,94 \pm 0,03$	$4,44 \pm 0,04$		
d_x	3,53	3,96	4,45	3,71	3,85
Z	4	4	4	4	4
Test de piézoélectricité	-	+	+	+	+
Groupe spatial	$Pnam$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$

Obtention et étude radiocristallographique d'un mono-cristal de CaV_3O_7

L'hypovanadate CaV_3O_7 introduit dans une nacelle de platine est placé à l'intérieur d'un tube-laboratoire; l'atmosphère, parfaitement contrôlée, est constituée d'argon pur. Lorsqu'on maintient CaV_3O_7 à la fusion pendant un laps de temps d'environ 15 mm, la décomposition n'est pas totale. Un refroidissement lent permet d'obtenir quelques cristaux. Nous avons pu isoler un petit monocristal de couleur brun foncé, et de forme parallélépipédique, de dimensions $0,02 \times 0,03 \times 0,05$ mm.

Les diagrammes de Laue révèlent une symétrie orthorhombique. Les diagrammes de Bragg et les rétiogrammes effectués selon l'axe Oy ont permis de déterminer les paramètres cristallins; ces derniers ont été précisés par indexation du spectre de poudre et affinement par moindre carrés (Tableau 2).

Les conditions d'existence relevées sur les rétiogrammes:

$$\begin{aligned} 0\ k\ l & \quad k+l=2n \\ h\ 0\ l & \quad h=2n, \end{aligned}$$

sont compatibles avec les deux groupes spatiaux $Pnam$ ou D_{2h}^{16} et $Pna2_1$ ou C_{2v}^2 .

La densité mesurée par pycnométrie dans l'*o*-phthalate de diéthyle ($d_{exp} = 3,52 \pm 0,03$) implique 4 motifs CaV_3O_7 par maille ($d_x = 3,53$).

Les spectres X de SrV_3O_7 et CdV_3O_7 ont pu être indexés par isotopie avec CaV_3O_7 , permettant ainsi de préciser les données cristallographiques de ces phases. L'ensemble de ces résultats figure au Tableau 2.

Détermination de la structure de CaV_3O_7

Les intensités des diverses réflexions hkl obtenues à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante ont été mesurées visuellement par comparaison avec une échelle photographique (plan $h0l$ à $h4l$ et $hk0$), puis ramenées à une échelle unique. Le rayonnement $K\alpha$ utilisé provenait d'une anticathode de cuivre (filtre Ni).

Les facteurs de diffusion relatifs au calcium, au vanadium et à l'oxygène sont tirés des Tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Ceux du calcium et du vanadium ont été corrigés du facteur de dispersion anormale.

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

Les calculs ont été réalisés sur IBM 360-44 à l'aide de programmes mis au point par Saux et Galy; pour les derniers cycles d'affinement, une adaptation du

Tableau 3. Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique dans CaV_3O_7

	$x(\sigma x)$	$y(\sigma y)$	$z(\sigma z)$	$B(\text{Å}^2) (\sigma B)$	Positions
Ca	0,4156 (9)	0,2011 (18)	$\frac{1}{2}$	0,76 (16)	4(c)
V(1)	0,1876 (5)	0,2170 (9)	0,0205 (5)	0,68 (12)	8(d)
V(2)	0,2111 (7)	0,7082 (15)	$\frac{1}{2}$	0,64 (16)	4(c)
O(1)	0,280 (2)	0,474 (5)	0,119 (2)	0,84 (44)	8(d)
O(2)	0,274 (2)	0,951 (5)	0,119 (3)	0,73 (44)	8(d)
O(3)	0,042 (2)	0,232 (6)	0,065 (2)	1,18 (47)	8(d)
O(4)	0,061 (4)	0,698 (8)	$\frac{1}{2}$	1,30 (74)	4(c)

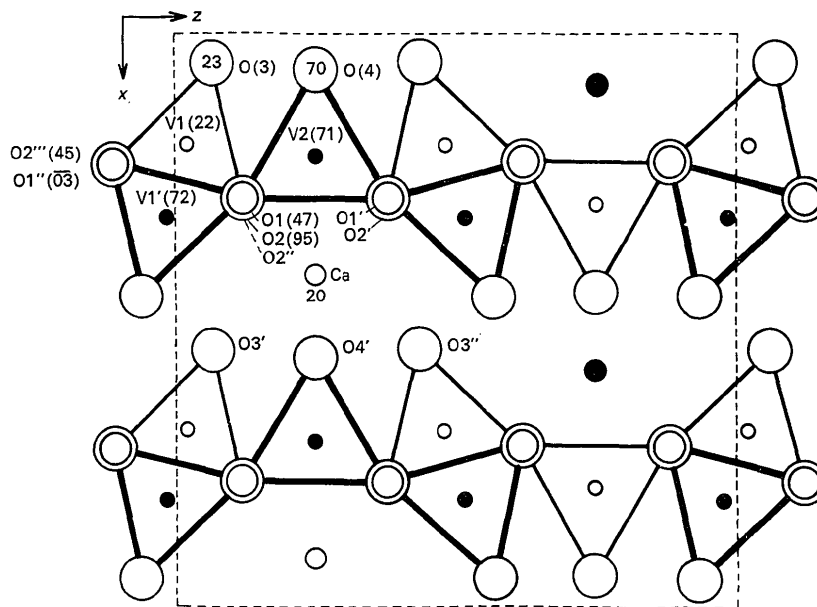


Fig. 1. Projection de la structure de CaV_3O_7 sur le plan xOz .

programme de Busing, Martin & Levy (1962) a été utilisée.

Deux groupes spatiaux étaient possibles, l'un centrosymétrique $Pnam$, l'autre non centrosymétrique $Pna2_1$. Le test de Howells, Phillips & Rogers (1950) apparaissait favorable au groupe $Pnam$ centrosymétrique. La déconvolution de la fonction de Patterson $P(uvw)$ a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes 'lourds', le calcium et les deux atomes de vanadium :

Ca: position à 4 équivalents $4(c)$: $xy\frac{1}{4}$
 V(1): position à 8 équivalents $8(d)$: xyz
 V(2): position à 4 équivalents $4(c)$: $xy\frac{1}{4}$

A l'aide de ces coordonnées réduites, un calcul de facteurs de structure fait ressortir un assez bon accord entre F_o et F_c : l'indice de reliabilité est $R=0,27$.

Les coordonnées réduites des quatre atomes d'oxygène en positions indépendantes ont été déduites de la densité électronique obtenue par application de la méthode de l'atome lourd $[\text{Ca} + \text{V}(1) + \text{V}(2)]$. L'indice R est alors de: $R=0,14$.

Affinement de la structure

Après plusieurs cycles d'affinement à l'aide d'une méthode utilisant les blocs diagonaux, l'indice R descend jusqu'à la valeur $R=0,085$ pour l'ensemble des 347 réflexions hkl observées. Un calcul tenant compte des paramètres d'agitation anisotrope n'améliore pas ce résultat.

Finalement, trois cycles d'affinement avec la matrice complète donnent un indice R final de: $R=0,081$.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes sont portés au Tableau 3, les distances interatomiques au Tableau 4 et les facteurs de structure observés et calculés au Tableau 5.

Tableau 4. Distances interatomiques dans CaV_3O_7
(erreur maximale $\pm 0,03 \text{ \AA}$)

2Ca—O(1)	2,44	2V(2)—O(1)	1,97
2Ca—O(2'')	2,40	2V(2)—O(2)	1,98
2Ca—O(3')	2,36	V(2)—O(4)	1,57
Ca—O(4')	2,60	O(1)—O(2'')	2,77
Ca—V(1)	3,37	O(1'')—O(2''')	2,53
Ca—V(2)	3,43	O(1)—O(2''')	2,55
Ca—V(1')	4,06	O(2'')—O(1'')	2,55
V(1)—V(2)	3,53	O(3)—O(1)	2,85
V(1)—V(1')	2,98	O(3)—O(2'')	2,90
V(1')—V(2)	3,00	O(3)—O(2''')	2,95
V(1)—O(1)	1,96	O(3)—O(1')	2,99
V(1)—O(2'')	1,96	2O(1)—O(2)	2,53
V(1)—O(1'')	1,97	2O(1)—O(1')	2,72
V(1)—O(2''')	1,95	2O(4)—O(1)	2,91
V(1)—O(3)	1,59	2O(4)—O(2)	2,93

Description de la structure

Nous avons représenté à la Fig. 1 la projection du réseau de CaV_3O_7 sur la plan xOz .

Chaque atome de vanadium est entouré de cinq atomes d'oxygène formant une pyramide de base carrée parallèle à l'axe Oy . Les pyramides $\text{V}(1)\text{—O}_5$ et $\text{V}(1')\text{—O}_5$ opposées l'une à l'autre forment des chaînes

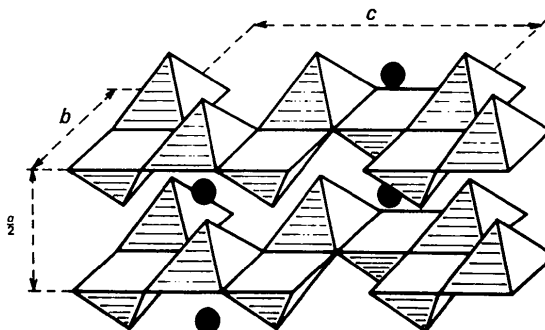


Fig. 2. Vue idéalisée de CaV_3O_7 en perspective.

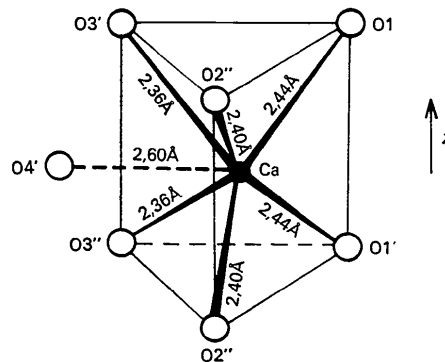


Fig. 3. Environnement du calcium dans CaV_3O_7 .

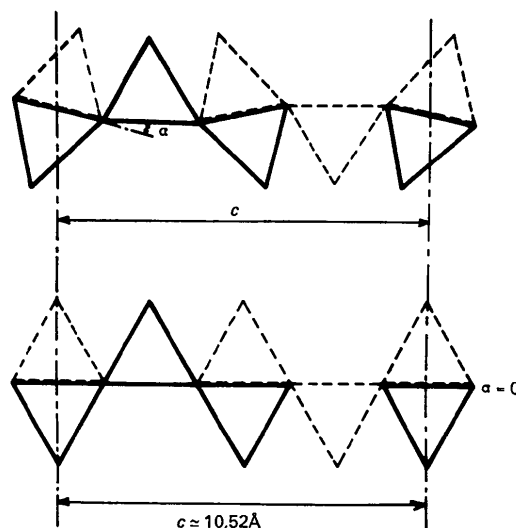


Fig. 4. Schématisation des feuilletts $(\text{V}_3\text{O}_7)_{2n}^{2n-}$ avec distorsion (angle α) et sans distorsion ($\alpha=0$).

en zigzag parallèles à l'axe Oy par mise en commun d'une arête parallèle au plan xOz . Ces chaînes de formule $(VO_3)_n^{2n-}$ sont reliées par l'intermédiaire de pyramides $V(2)-O_5$. On obtient ainsi la formation de feuillets plissés de composition $(V_3O_7)_n^{2n-}$, parallèles au plan yOz , se répétant dans la direction Ox avec une périodicité $a/2$. La Fig. 2 représente une vue idéalisée en perspective de la structure. Les atomes de calcium situés entre les feuillets assurent la cohésion de la maille. Le calcium occupe le centre d'un prisme oxygéné à base triangulaire dont l'axe est parallèle à Oz (Fig. 3); notons la présence d'un septième oxygène $O(4')$ à une distance $Ca-O(4')=2,60 \text{ \AA}$ supérieure aux six autres liaisons ($Ca-O=2,36, 2,40$ et $2,44 \text{ \AA}$).

Discussion

Les hypovanadates MV_3O_7 ($M=Ca, Sr, Cd$)

La connaissance de la structure de CaV_3O_7 permet de tirer quelques conclusions quant à celle de ses homologues SrV_3O_7 et CdV_3O_7 .

Cette structure permet de comprendre que le paramètre b soit identique dans les trois cas; il correspond à un empilement d'atomes d'oxygène suivant l'axe Oy . L'augmentation des paramètres a et c , lorsqu'on passe du calcium au strontium, s'explique par leur différence de taille ($r_{Ca^{2+}}=0,99 \text{ \AA}$, $r_{Sr^{2+}}=1,12 \text{ \AA}$ (Difrens, 1952)). Le strontium en s'insérant entre les feuillets écarte ceux-ci, entraînant une augmentation du paramètre a ; il repousse également les oxygènes $O(3')$ et $O(3'')$, redressant ainsi les feuillets en entraînant un

allongement du paramètre c . L'angle α que forment entre elles les bases oxygénées des pyramides diminue donc lorsque la taille du cation inséré augmente (Fig. 4). A partir de la valeur moyenne $(O-O)_m$ des arêtes constituant la base de la pyramide VO_5 :

$$(O-O)_m = \frac{[(O(1)-O(1')) + [O(1'') - O(2'')]]}{2} = 2,63 \text{ \AA}$$

et de l'angle α , on peut exprimer le paramètre c :

$$c = 4 (O-O)_m \cos \alpha = 10,52 \cos \alpha \text{ \AA}.$$

Pour CaV_3O_7 $c=10,382 \text{ \AA}$, d'où un angle α de l'ordre de 10° .

La valeur maximale du paramètre c correspondra à $\alpha=0^\circ$: $c_{max}=10,52 \text{ \AA}$ (Fig. 4). Le paramètre c déterminé pour la phase SrV_3O_7 étant de $10,523 \text{ \AA}$, soit une valeur proche de $10,52 \text{ \AA}$, on peut imaginer raisonnablement que l'introduction d'un cation plus volumineux comme le baryum entraîne la disparition de la maille. Effectivement, la phase BaV_3O_7 n'existe pas et les essais effectués en vue de substituer quelques atomes de baryum au strontium, au calcium ou au cadmium n'ont pas été concluants.

L'évolution des paramètres de la solution solide $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$ confirme ces conclusions. Le paramètre a croît continuellement en fonction de x , alors que c tend manifestement vers une valeur limite: $c=10,52 \text{ \AA}$ (Fig. 5).

Notons enfin, dans le cas du cadmium, la valeur sensiblement plus faible des paramètres a et c par com-

Tableau 5. Facteurs de structure observés et calculés

<i>h k l</i>	<i>F_o</i>	<i>K_{Fe}</i>	<i>h k l</i>	<i>F_o</i>	<i>K_{Fe}</i>	<i>h k l</i>	<i>F_o</i>	<i>K_{Fe}</i>	<i>h k l</i>	<i>F_o</i>	<i>K_{Fe}</i>	<i>h k l</i>	<i>F_o</i>	<i>K_{Fe}</i>
10 0 0	159	147,3	6 1 10	62	66,7	3 1 11	29	35,4	7 1 2	89	60,1	4 2 4	40	76,7
8 0 0	247	244,0	8 1 19	82	80,4	2 1 11	155	154,5	8 1 2	101	103,7	5 2 4	50	41,9
6 0 0	35	39,6	4 1 9	72	69,8	1 1 11	33	29,0	10 1 2	89	84,3	2 2 4	268	236,0
4 0 0	167	188,7	0 1 9	89	83,0	0 1 11	109	105,3	11 1 2	21	24,3	1 2 4	236	201,3
2 0 1	14	11,5	1 1 8	27	23,3	1 1 10	19	22,9	12 1 1	105	95,1	0 2 4	492	430,3
4 0 1	67	77,4	2 1 8	62	60,8	2 1 10	101	96,0	6 1 1	31	31,3	2 2 5	75	70,7
6 0 1	95	95,8	4 1 8	103	104,6	4 1 10	39	40,8	4 1 1	109	105,2	3 2 5	68	45,6
8 0 1	59	52,7	5 1 8	39	36,2	3 1 1	35	42,6	2 2 6	60	54,8	5 2 5	90	90,7
10 0 1	42	34,8	6 1 8	41	35,8	4 1 1	138	150,3	1 2 7	26	30,2	6 2 5	118	131,3
12 0 2	15	10,2	7 1 8	23	25,1	1 1 1	15	15,3	2 2 7	74	69,7	7 2 5	41	36,0
8 0 2	88	85,8	8 1 8	67	69,0	2 1 1	0	43,4	5 2 7	37	36,3	8 2 6	19	20,9
6 0 2	209	234,4	8 1 7	95	102,9	3 1 0	31	33,1	6 2 7	28	29,9	6 2 6	103	119,7
2 0 2	119	109,7	7 1 7	39	38,2	4 1 0	165	188,7	8 2 7	48	50,3	5 2 2	97	56,2
0 0 2	51	39,7	6 1 7	100	109,5	5 1 0	51	53,0	9 2 7	41	44,7	3 2 6	50	49,9
2 0 3	77	68,0	4 1 7	90	84,5	6 1 0	79	82,8	8 2 8	98	88,1	5 3 4	70	78,3
4 0 3	169	181,7	3 1 7	39	39,0	7 1 0	27	27,1	9 2 8	39	43,5	8 3 4	53	57,1
6 0 3	78	84,5	2 1 7	195	177,9	8 1 0	158	149,1	4 2 8	46	43,7	7 3 4	44	41,5
8 0 3	92	93,8	1 1 7	41	39,4	9 1 0	24	24,2	2 2 8	39	35,9	9 3 4	47	53,1
10 0 3	147	139,3	0 1 7	202	108,8	10 1 0	69	61,9	1 2 8	59	53,9	9 3 4	47	53,1
10 0 4	149	136,3	1 1 6	48	40,7	12 1 0	142	112,7	0 2 8	114	108,1	8 3 3	31	73,8
8 0 4	199	208,8	2 1 6	213	195,8	10 2 0	122	107,7	2 2 8	76	72,0	4 3 3	78	47,8
6 0 4	56	56,0	3 1 6	93	39,1	9 2 0	111	101,5	3 2 8	69	67,4	6 3 3	44	81,9
4 0 4	83	84,3	4 1 6	139	136,4	8 2 0	232	219,7	4 2 8	194	195,0	3 3 3	100	73,8
2 0 4	39	35,1	6 1 6	118	129,0	7 2 0	74	70,9	5 2 8	94	97,2	4 3 3	93	105
0 0 4	332	399,2	7 1 6	37	43,1	6 2 0	81	72,7	6 2 9	113	127,2	2 3 3	33	78
4 0 4	83	84,3	8 1 6	110	118,0	4 2 0	35	43,7	7 2 9	32	31,8	8 3 3	163	145,0
2 0 4	39	35,1	10 1 6	76	68,7	3 2 0	94	68,9	4 2 10	29	24,0	1 3 2	161	145,5
0 0 4	332	399,2	11 1 6	27	22,5	1 2 0	83	116,6	1 2 10	44	42,8	2 3 2	205	202,0
8 0 5	19	25,2	8 1 5	71	77,9	0 2 0	358	372,6	0 2 10	100	101,2	3 3 2	112	122,0
10 0 5	77	60,0	4 1 5	66	65,3	2 2 1	54	61,0	1 2 11	26	26,3	4 3 2	95	112,7
8 0 6	19	23,2	3 1 5	34	32,1	1 2 1	43	53,2	2 2 11	76	76,0	5 3 2	75	85,4
6 0 6	154	168,0	2 1 5	156	140,5	5 2 1	106	114,8	3 3 11	37	35,0	6 3 2	154	162,2
4 0 6	49	41,2	0 1 5	70	32,6	6 1 0	170	147,8	1 3 10	51	51,3	7 3 2	132	130,3
2 0 6	152	136,7	2 1 4	28	26,3	7 2 1	42	42,7	2 3 10	55	56,6	8 3 2	57	56,6
0 0 6	147	135,7	3 1 4	14	13,6	8 2 1	44	42,8	3 3 10	38	38,9	9 3 2	26	58,7
4 0 7	57	47,7	4 1 4	182	193,5	9 2 1	28	30,2	4 3 9	32	32,0	10 3 2	88	95,7
6 0 7	42	50,8	7 1 4	30	34,9	10 2 1	104	86,9	3 3 9	33	33,2	7 3 1	19	22,6
8 0 7	33	30,7	8 1 4	109	115,1	11 2 1	62	49,6	2 3 9	29	27,6	4 3 1	36	40,7
10 0 7	93	101,8	9 1 4	19	19,0	12 2 1	86	86,9	3 3 9	35	36,1	4 3 1	36	40,7
0 0 7	88	90,4	10 1 4	75	65,3	7 2 2	72	72,6	0 3 9	64	63,3	2 3 1	54	64,0
6 0 8	48	81,9	8 1 3	83	88,4	6 2 2	172	184,7	1 3 8	56	54,6	6 3 1	24	16,5
4 0 8	48	45,1	7 1 3	26	25,6	5 2 2	66	73,1	4 3 8	64	62,5	0 3 1	24	20,4
2 0 8	157	175,5	6 1 3	87	88,0	6 2 2	68	68,4	5 3 8	22	22,1	1 3 0	30	39,0
0 0 8	309	286,4	4 1 3	129	125,9	2 2 2	68	68,4	6 3 8	33	32,5	0 3 0	34	41,0
2 0 9	69	65,1	3 1 3	44	43,8	1 2 3	54	50,1	7 3 7	77	80,2	4 3 0	89	98,7
4 0 9	196	203,7	2 1 3	122	108,3	2 2 3	126	116,4	8 3 7	70	76,3	5 3 0	74	79,6
6 0 9	104	115,9	1 1 3	47	37,3	4 2 3	33	34,2	9 3 7	70	75,8	6 3 0	57	53,1
0 10 0	64	72,5	0 1 3	259	222,7	5 2 3	24	25,6	4 3 7	42	38,8	7 3 0	81	76,3
2 10 0	16	35,7	1 1 3	93	81,9	6 2 3	34	41,2	5 3 7	89	87,5	8 3 0	111	100,7
0 10 1	97	92,4	2 1 2	354	379,2	10 2 3	49	47,1	3 3 7	89	110,9	9 3 0	74	66,9
2 11 0	62	62,0	3 1 2	53	55,0	11 2 3	44	34,1	2 3 7	89	82,3	10 3 0	67	60,8
2 0 11	25	24,0	4 1 2	113	144,1	10 2 4	142	142,7	2 3 7	117	111,4	9 4 0	154	137,3
0 11 0	22	73,4	5 1 2	31	37,2	9 2 4	94	87,8	0 3 7	117	86,1	8 4 0	114	104,0
2 0 11	70	61,2	6 1 2	235	262,6	8 2 4	146	147,4	1 3 6	110	113,3	7 4 0	69	63,2
									7 2 4	27	92,9	6 4 0	19	22,4
									3 3 6	96	92,9	5 4 0	67	60,8
												4 4 0	50	54,2
												2 4 0	50	56,1
												1 4 0	50	105,4
												2 4 0	24	28,9

paraison avec ceux de CaV_3O_7 ; elle peut être raisonnablement attribuée au caractère plus polarisant du cadmium, sa taille plus faible ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$) ne jouant qu'un rôle secondaire.

Etude piézoélectrique des phases MV_3O_7 (M = Ca, Sr, Cd) et de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_3\text{O}_7$

Le test de piézoélectricité est négatif dans le cas de CaV_3O_7 . Ce fait est en accord avec l'étude structurale qui avait permis de retenir le groupe spatial $Pnam$.

Par contre, ce test est positif pour toutes les autres phases; leur structure est donc non-centrosymétrique, le groupe spatial sera $Pna2_1$. Ces résultats sont groupés au Tableau 2.

Cet abaissement de symétrie constaté lors de l'accroissement de la taille du cation M^{2+} pourrait s'expliquer par une distorsion intervenant au niveau de l'ensemble $\text{Ca}-\text{O}(4')-\text{V}(2')$ ($\text{O}(4')$ est le septième atome du polyèdre de coordinence entourant le calcium). Dans le cas du strontium par exemple la distance $\text{Sr}-\text{O}(4')$ doit diminuer fortement si les six autres distances $\text{Sr}-\text{O}$ restent à peu près égales à la somme des rayons ioniques comme dans le cas du calcium.

Il s'en suit que ces trois atomes Sr , $\text{O}(4')$ et $\text{V}(2')$ ne peuvent plus coexister dans le miroir perpendiculaire à l'axe Oz , entraînant ainsi le passage au groupe spatial $Pna2_1$.

Coordinence pyramidale à base carrée du vanadium(IV)

La coordinence 5 du vanadium(IV) apparaît sous deux formes:

- bipyramidale à base triangulaire, par exemple dans les bronzes de vanadium LiV_2O_5 (Galy & Hardy, 1965; Hardy, Galy, Casalot & Pouchard, 1965; Galy, Darriet & Hagenmuller, 1971) et NaV_2O_5 (Galy, Casalot, Pouchard & Hagenmuller, 1966).

- pyramidale à base carrée, dans $\text{VOSO}_4 \alpha$ (Longo & Arnott, 1970), $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ (Carpay & Galy, 1971), $\text{TeVO}_4 \beta$ (Meunier, Darriet & Galy, 1972) et $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$ (Galy, communication privée). Cette dernière coordinence est relativement rare. Nous avons groupé au Tableau 6 afin de les comparer, les différentes liaisons $\text{V}-\text{O}$ ou $\text{V}-(\text{O},\text{F})$ dans $\text{VOSO}_4 \alpha$, $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$, $\text{TeVO}_4 \beta$ et CaV_3O_7 . La liaison $\text{V}-\text{O}$ la plus courte est celle qui correspond à l'oxygène du sommet de la pyramide. Les quatre autres distances sont équivalentes, la distance moyenne $\text{V}-\text{O}$ étant de $1,99 \text{ \AA}$.

Les hypovanadates MV_3O_7 (M = Ca, Sr, Cd) de type structural CaV_3O_7 apparaissent donc dans le domaine

Tableau 6. *Liaisons V-O ou V-(O,F)*

αVOSO_4	$\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$	$\text{TeVO}_4\beta$	CaV_3O_7	
$\text{V}-\text{O} (\text{\AA})$	$\text{V}-(\text{O},\text{F}) (\text{\AA})$	$\text{V}-\text{O} (\text{\AA})$	$\text{V}_1-\text{O} (\text{\AA})$	$\text{V}_2-\text{O} (\text{\AA})$
1,63	1,60	1,61	1,59	1,57
2,04	1,99	2,03	1,96	1,97
2,04	1,99	2,04	1,96	1,97
2,04	1,83	1,95	1,97	1,98
2,04	1,92	1,93	1,95	1,98

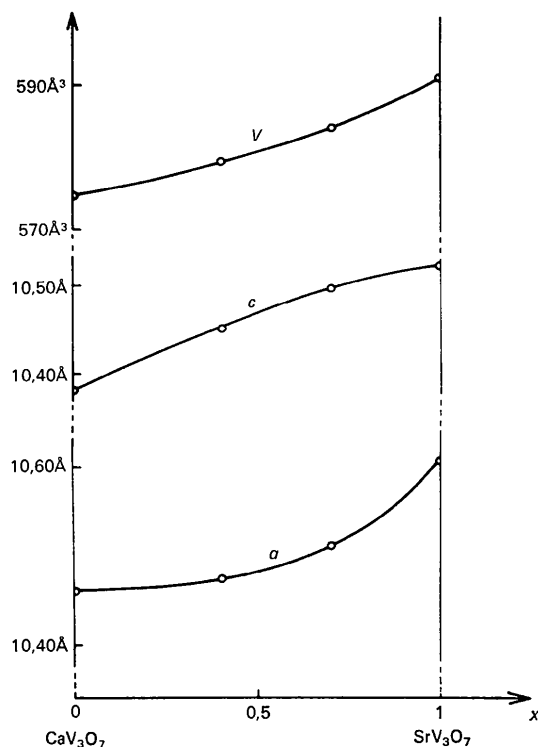


Fig. 5. Variation des paramètres a et c et du volume de la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_3\text{O}_7$.

de la stéréochimie du vanadium(IV) comme des phases originales et importantes.

Références

- AHRENS, F. M. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155-169.
- BOULOUX, J. C. & GALY, J. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 736-740.
- BOULOUX, J. C., PEREZ, G. & GALY, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 130-133.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*, Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CARPY, A. & GALY, J. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 24-29.
- DEDUIT, J. (1961). *Ann. Chem.* **6**, 163-192.
- GALY, J. & BOULOUX, J. C. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 388-391.
- GALY, J., CASALOT, A., POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 1055-1058.
- GALY, J., DARRIET, J. & HAGENMULLER, P. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 509-522.
- GALY, J. & HARDY, A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 432-435.
- HARDY, A., GALY, J., CASALOT, A. & POUCHARD, M. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1056-1065.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.

- LONGO, J. M. & ARNOTT, R. J. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 394–398.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *National Bureau of Standards Compilation of X-ray Cross Sections UCRL-50174 Sec II Rev. 1*.
- MEUNIER, G., DARRIET, J. & GALY, J. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 314–320.
- PEREZ, G., FRIT, B., BOULOUX, J. C. & GALY, J. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 952–953.
- REUTER, B. & MÜLLER, K. (1969). *Z. anorg. allgem. chem.* **368**, 174–180.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 275

The Crystal and Molecular Structure of *N,N'*-Bissalicylidene-1, 5-diamino-3-azapentane-dioxouranium(VI)

BY M. N. AKHTAR* AND A. J. SMITH

Department of Chemistry, The University, Sheffield S3 7HF, England

(Received 25 August 1972; accepted 26 October 1972)

The ligand in the title compound is quinquedentate, and gives rise to a 7-coordinate (approximately pentagonal bipyramidal) uranyl complex. The crystal structure is orthorhombic, *Pnma*, with $a = 10.50$, $b = 21.76$, and $c = 8.025$ Å; 716 unique reflexions were observed and the structure was refined to $R = 0.069$. The deviations of the uranium environment from strict D_{5h} symmetry are discussed, and the ligand geometry is compared with that of its quadridentate (lower) homologue.

Introduction

N,N'-Bissalicylidene-1,5-diamino-3-azapentane (referred to hereafter as *saldienH₂*) has been shown to act as a planar quinquedentate ligand in its complex with uranium(VI) (Akhtar, McKenzie, Paine & Smith, 1969), although it is only quadridentate with first-row transition metals (McKenzie & Paine, 1969). We now report full details of the crystal and molecular structure of *UO₂saldien*.

Experimental

UO₂saldien, prepared as described previously (Akhtar *et al.*, 1969; Augustin, Kerrinnes & Langenbeck, 1964), formed orange-yellow prismatic crystals, many of which showed obvious signs of twinning. A single crystal of approximately $0.05 \times 0.15 \times 0.15$ mm was used for obtaining all the following data. Unit cell $a = 10.50$ (1), $b = 21.76$ (2), $c = 8.025$ (8) Å; $U = 1833.7$ Å³; $\rho_o = 2.08$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\rho_c = 2.09$ g cm⁻³; space group *Pn2₁a* or *Pnma* from absences ($k + l = 2n + 1$ for $0kl$ and $h = 2n + 1$ for $hk0$); *Pnma* chosen and confirmed by subsequent successful refinement. 716 unique non-zero reflexions were measured visually from precession films $hk0$ to $hk3$ and $h0l$ to $h6l$ obtained with Mo $K\alpha$ radiation ($\mu = 108.5$ cm⁻¹). The usual Lorentz and polarization corrections were applied as were absorption corrections by the method of Busing & Levy (1957).

The structure was solved by normal heavy-atom Patterson and difference Fourier methods, and refined by block-diagonal and later by full-matrix least-squares calculations. All atoms except the hydrogens were located and refined with isotropic thermal vibration

Table 1. Atomic fractional coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal parameters (Å²) with *e.s.ds.* in parentheses

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i>
U	327 (2)	2500 (0)	651 (2)	3.13 (4)
O(1)	-45 (27)	2500 (0)	2740 (41)	6.5 (8)
O(2)	643 (29)	2500 (0)	-1348 (43)	7.4 (9)
O(3)	1831 (18)	1786 (10)	1108 (28)	6.1 (5)
N(1)	-2009 (28)	2500 (0)	134 (43)	4.5 (7)
N(2)	-589 (22)	1384 (12)	84 (33)	6.1 (6)
C(1)	-2550 (35)	1965 (16)	-692 (54)	8.7 (10)
C(2)	-2045 (28)	1376 (16)	98 (44)	6.3 (8)
C(3)	19 (26)	950 (13)	-337 (36)	5.1 (7)
C(4)	1353 (28)	904 (15)	-417 (42)	6.0 (7)
C(5)	1884 (27)	345 (13)	-1119 (37)	5.1 (7)
C(6)	3139 (28)	253 (14)	-1263 (39)	5.6 (7)
C(7)	4039 (32)	650 (15)	-629 (46)	6.7 (8)
C(8)	3593 (32)	1192 (15)	201 (41)	6.0 (8)
C(9)	2268 (27)	1289 (13)	264 (37)	4.6 (6)
H(1)	-2270	2500	1345	6.5
H(2)	-2291	1974	-1940	10.7
H(3)	-3568	1977	-579	10.7
H(4)	-2377	988	-604	8.3
H(5)	-2380	1342	1357	8.3
H(6)	-510	551	-692	7.1
H(7)	1218	15	-1634	7.1
H(8)	3486	-159	-1869	7.6
H(9)	5050	555	-707	8.7
H(10)	4259	1523	716	8.0

* Present address: Department of Chemistry, The University, Lahore, W. Pakistan.