

References

- BART, J. C. J. & SCHMIDT, G. M. J. (1971). Personal communication.
- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478–483.
- BOIS, C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2086–2092.
- BUCKLES, R. E., HAUSMAN, E. A. & WHEELER, N. G. (1950). *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2494–2496.
- CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 822–827.
- CASALONE, G., GAVEZZOTTI, A., MARIANI, C., MUGNOLI, A. & SIMONETTA, M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1–8.
- FILIPPAKIS, S. E., LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G. M. J. (1967). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 290–296.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- HADJOUDIS, E., KARIV, E. & SCHMIDT, G. M. J. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 1056–1060.
- HOPE, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 78–87.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- JUNGK, A. E. & SCHMIDT, G. M. J. (1970). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 1427–1434.
- KATO, K. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2028–2034.
- KAUFMAN, H. W. & LEISEROWITZ, L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 442–443.
- LABES, M. M., BLAKESLEE, H. W. & BLOOR, J. E. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4251–4255.
- LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2367–2371.
- MCWEENY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513–519.
- MILLER, R. S., CURTIN, D. Y. & PAUL, I. C. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2784–2786.
- MILLER, R. S., CURTIN, D. Y. & PAUL, I. C. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5117–5119.
- PENZIEN, K. & SCHMIDT, G. M. J. (1969a). *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 608–609.
- PENZIEN, K. & SCHMIDT, G. M. J. (1969b). Personal communication.
- RABINOVICH, D. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2361–2366.
- RABINOVICH, D. (1970). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 11–16.
- RABINOVICH, D. (1974). In preparation.
- RABINOVICH, D. & SCHMIDT, G. M. J. (1970). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 6–10.
- RABINOVICH, D., SCHMIDT, G. M. J. & SHAKKED, Z. (1970). *J. Chem. Soc. (B)*, pp. 17–24.
- RABINOVICH, D., SCHMIDT, G. M. J. & SHAKKED, Z. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 33–37.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- SHMUELI, U. (1972). Program *TMA. Rigid-Body Motion Analysis*, Department of Chemistry, Tel-Aviv Univ., Tel-Aviv, Israel.
- SMITH, P., FLORENCIO, F. & GARCÍA-BLANCO, S. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2255–2260.
- TAKWALE, M. G. & PANT, L. M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1152–1158.
- WARSHEL, A., HULLER, E., RABINOVICH, D. & SHAKKED, Z. (1974). *J. Mol. Struct.* In the press.
- WARSHEL, A. & KARPLUS, M. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5612–5625.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2834

Cristallochimie du Sélénium(+IV). I. VSe_2O_6 , une Structure à Trois Chaînes Parallèles $(VO_5)_n^{6n-}$ Indépendantes Pontées par des Groupements $(Se_2O)^{6+}$

PAR GEORGES MEUNIER, MICHEL BERTAUD ET JEAN GALY

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 Cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 17 mai 1974, accepté le 11 juillet 1974)

VSe_2O_6 , a new compound prepared by solid-state reaction, crystallizes as pale-green blocks. The unit cell is tetragonal with the dimensions: $a = 11.22$ and $c = 7.86$ Å; the space group is $P4cc$. The structure, determined by Patterson and Fourier methods, has been refined by least-squares procedures to an R of 0.041. The structure contains three independent $(VO_5)_n^{6n-}$ strings of octahedra sharing corners parallel to the [001] direction; the three strings are connected to each other by $(Se_2O)^{6+}$ groups. In the VO_5 octahedra the vanadium atoms are off-centred forming VO^{2+} vanadyl groups. The coordination of selenium(+IV) is 3, the lone pair E forming with the oxygen atoms a tetrahedron. $(Se_2O_5)^{2-}$ groups appear in this structure and their stereochemistry is compared with $(Sn_2F_5)^-$ groups of the double fluoride $NaSn_2F_5$.

Voici quelques années un travail d'ensemble était entrepris au laboratoire sur la cristallochimie des composés oxygénés du tellure(+IV) (Meunier & Galy, 1971; Galy & Meunier, 1971; Meunier, Darriet & Galy, 1972, 1973; Galy, 1972). L'activité stéréochi-

mique de la paire non liée $5s_5$ du tellure(+IV) a été analysée et son influence, au sein des nombreuses phases étudiées, précisée (Andersson, Åström, Galy & Meunier, 1973).

Il paraissait particulièrement intéressant d'étendre

ces investigations au sélénium(+IV) de configuration électronique $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Par ailleurs, la chimie et la cristallographie des composés oxygénés du sélénium(+IV) est actuellement fort peu connue.

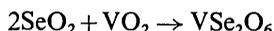
Ce mémoire rapporte l'étude chimique et structurale d'un des systèmes pseudo binaires envisagés: SeO_2 - VO_2 (dioxyde de vanadium).

Etude chimique du système SeO_2 - VO_2

Synthèses

Par analyse radiocristallographique une seule phase de formule VSe_2O_6 a été mise en évidence; elle correspond au rapport molaire $\text{SeO}_2/\text{VO}_2=2$.

Cette phase s'obtient pure par interaction directe des oxydes SeO_2 et VO_2 , selon la réaction:



Les oxydes SeO_2 et VO_2 finement pulvérisés sont longuement mélangés puis introduits en tube de Vycor; ce dernier est ensuite scellé. La réaction est totale après un traitement thermique de 24h à 400°C.

Le dioxyde de sélénium de départ est un produit commercial; il se présente sous forme d'aiguilles brillantes; mais étant légèrement hygroscopiques, les cristaux se recouvrent d'une mince pellicule d'acide sélénieux H_2SeO_3 . SeO_2 parfaitement anhydre s'obtient en desséchant le produit commercial à une température de l'ordre de 200°C.

L'oxyde VO_2 est obtenu à 850°C sous courant d'azote R désoxygéné, par interaction de quantités stœchiométriques d'anhydride vanadique V_2O_5 et de sesquioxyde V_2O_3 . V_2O_3 est préparé par réduction de V_2O_5 sous courant d'hydrogène à 800°C.

VSe_2O_6 se présente sous forme d'une poudre vert clair bien cristallisée. Le spectre X de poudre de cette phase est consigné au Tableau 1.

Remarque: - Lorsque le rapport molaire SeO_2/VO_2 devient inférieur à 1 un phénomène d'oxydo-réduction apparaît avec formation de sélénium élémentaire.

Tableau 1. Indexation du spectre X de poudre de VSe_2O_6

<i>h k l</i>	$d_{\text{obs.}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc.}}(\text{Å})$	I/I_0	<i>h k l</i>	$d_{\text{obs.}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc.}}(\text{Å})$	I/I_0
1 1 0	7,93	7,93	<2	1 2 3	2,324	2,323	6
1 2 1	4,23	4,23	7	0 4 2	2,284	2,284	6
2 2 0	3,966	3,967	24	3 4 0	2,244	2,244	3
0 0 2	3,931	3,932	60	0 5 0			
0 3 0	3,742	3,740	<2	3 4 1	2,159	2,158	3
1 3 0	3,548	3,548	4	1 5 1	2,117	2,119	16
1 3 1	3,233	3,234	100	2 4 2			
1 2 2	3,096	3,095	20	2 3 3	2,005	2,005	6
2 3 1	2,894	2,894	4	1 2 4	1,832	1,831	4
0 4 0	2,805	2,805	<2	2 6 0	1,744	1,744	6
0 3 2	2,710	2,710	10	4 4 2	1,772	1,771	6
1 3 2	2,634	2,634	10	2 6 1	1,731	1,731	4
2 4 0	2,509	2,509	32	1 5 3	1,686	1,685	<2
2 4 1	2,390	2,390	<2	0 7 0	1,602	1,603	5

Dosages

L'oxyde de sélénium SeO_2 , de par sa température de sublimation très basse (350°C), a tendance à se transporter à l'extrémité froide du tube réactionnel; aussi, la formule VSe_2O_6 a-t-elle été confirmée par dosage chimique du sélénium et du vanadium (Charlot, 1961).

Le sélénium est dosé par gravimétrie. Une masse connue de poudre est mise en solution à l'aide de l'acide chlorhydrique; celle-ci saturée par l'anhydride sulfureux est ensuite portée à ébullition. Le sélénium élémentaire précipite selon la réaction:



Le précipité est lavé à l'eau, puis à l'alcool absolu, séché à l'étuve et pesé.

Sur une deuxième prise, le vanadium est oxydé à l'état (+V) par l'acide perchlorique. Le dosage du V^{5+} ainsi formé est effectué par réduction à l'état (+IV), en milieu sulfurique par le fer ferreux. L'excès de Fe^{2+} est dosé en retour par le bichromate de potassium.

Les résultats de ces dosages sont donnés au Tableau 2.

Tableau 2. Résultats de l'analyse chimique de VSe_2O_6

	% calculé	% expérimental
Se	51,8	50,1
V	16,7	16,2
O	31,5	33,7
(par différence)		

Monocristaux

De beaux monocristaux ont été obtenus après plusieurs jours de réaction à 350°C de la phase VSe_2O_6 en présence d'un excès de SeO_2 .

Obtention d'une phase vitreuse

La trempe brutale du liquide, obtenu après fusion à 550°C d'une poudre de composition VSe_2O_6 conduit à une masse lisse et homogène de couleur foncée. Après broyage, la poudre correspondante présente un spectre X totalement exempt de raies, caractéristique d'une phase vitreuse.

Etude radiocristallographique

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg d'un monocristal de VSe_2O_6 ont révélé une symétrie quadratique et permis de préciser les paramètres de la maille (Tableau 3).

Tableau 3. Données cristallographiques de VSe_2O_6

Symétrie	Quadratique
Paramètres	$a = 11,22 \pm 0,06 \text{ Å}$ $c = 7,86 \pm 0,04$
Groupe spatial	$P4cc$
$d_{\text{exp.}}$	$4,06 \pm 0,04 \text{ g cm}^{-3}$
$d_{\text{calc.}}$	4,09
Z	8

Les règles d'extinction suivantes ont été relevées: okl , $l=2n+1$; hhl , $l=2n+1$; elles conduisent aux groupes spatiaux $P4cc$ ou $P4/mcc$.

A partir de ces données l'indexation du spectre X de poudre a été effectuée et les paramètres de la maille cristalline affinés (Tableau 3).

La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophthalate de diéthyle est $d_{\text{exp.}}=4,06 \pm 0,04$; elle est en bon accord avec la densité calculée ($d_x=4,09$) pour 8 motifs VSe_2O_6 par maille.

Détermination de la structure

Le monocristal choisi pour l'étude structurale se présente sous la forme d'un prisme régulier de dimensions $0,11 \times 0,10 \times 0,08$ mm.

Les intensités des réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD 3 (radiation Mo $K\alpha$, monochromateur à lame de graphite). L'angle maximum de mesure était $\theta=30^\circ$ (balayage en θ). Seules ont été retenues les réflexions hkl dont l'intensité satisfait au test $I_{hkl} > 1,5\sigma I_{hkl}$. Les 522 réflexions indépendantes sélectionnées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion des atomes de sélénium, de vanadium et d'oxygène ont été relevés dans les tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969).

Les calculs ont été effectués sur IRIS 80 à l'aide de programmes mis au point au laboratoire par M. Saux.

Par déconvolution de la fonction de Patterson $P(u,v,w)$, deux points importants de la structure de VSe_2O_6 peuvent être précisés:

- le groupe spatial;
- la position des atomes lourds (Se et V).

Deux groupes spatiaux sont en effet possibles $P4cc$ (non centrosymétrique) et $P4/mcc$ (centrosymétrique). Les tests statistiques de Wilson (1949), de Howells, Philips & Rogers (1950) et de Srinivasan (1960) plaident en faveur du groupe $P4cc$. Compte tenu par ailleurs des différences de côtes entre certains pics de la fonction $P(u,v,w)$ cette hypothèse se trouve confirmée.

Le test de piézoélectricité se révélant positif, le groupe spatial $P4cc$ est alors définitivement retenu.

Les positions des atomes lourds, déduites de la fonction de Patterson, sont les suivantes (16 séléniums et 8 vanadiums dans la maille):

	x	y	z
Se(1) en $8(d)$	0,10	0,24	0
Se(2) en $8(d)$	0,37	0,28	0,10
V(1) en $2(a)$	0	0	0,17
V(2) en $2(b)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,43
V(3) en $4(c)$	0	$\frac{1}{2}$	0,10

La coordonnée z de l'atome Se(1) a été fixée à la valeur $z=0$, afin de donner une origine suivant la direction de l'axe Oz .

Après quelques cycles d'affinement, le facteur R est de 0,157.

Appliquant alors la méthode de l'atome lourd une synthèse de Fourier $\rho(xyz)$ a été calculée; son étude détaillée permet de déduire les coordonnées approchées de huit atomes d'oxygène en positions indépendantes.

Après plusieurs cycles d'affinements, le facteur R s'abaisse jusqu'à la très faible valeur $R=0,041$, confirmant ainsi le bien fondé des hypothèses successives. La fonction différence finale ne laisse apparaître aucun pic résiduel significatif.*

Tableau 4. Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique isotrope avec leurs déviations standards (entre parenthèses)

Positions	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	
Se(1)	$8(d)$	0,1033 (1)	0,2405 (1)	0	0,58 (1)
Se(2)	$8(d)$	0,3671 (1)	0,2818 (1)	0,1031 (2)	0,54 (1)
V(1)	$2(a)$	0	0	0,1715 (6)	0,41 (5)
V(2)	$2(b)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,4274 (5)	0,28 (5)
V(3)	$4(c)$	0	$\frac{1}{2}$	0,0972 (4)	0,46 (3)
O(1)	$2(a)$	0	0	0,377 (3)	1,17 (25)
O(2)	$2(b)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,223 (2)	0,89 (25)
O(3)	$4(c)$	0	$\frac{1}{2}$	0,391 (1)	1,00 (17)
O(4)	$8(d)$	0,1233 (7)	0,1200 (8)	0,130 (1)	0,69 (11)
O(5)	$8(d)$	0,2546 (7)	0,2550 (7)	0,440 (1)	0,68 (10)
O(6)	$8(d)$	0,0919 (7)	0,3511 (7)	0,146 (1)	0,81 (13)
O(7)	$8(d)$	0,3271 (7)	0,4759 (7)	0,468 (1)	0,50 (12)
O(8)	$8(d)$	0,4059 (7)	0,1432 (7)	0,150 (1)	0,93 (13)

Tableau 5. Distances (Å) et angles ($^\circ$) interatomiques

Se(1)—Se(2)	3,104 (1)	V(3)—O(31)	1,621 (4)
Se(1)—V(1)	3,232 (2)	V(3)—O(81)	1,967 (9)
Se(1)—V(3)	3,225 (2)	V(3)—O(6)	2,002 (8)
Se(2)—V(2)	3,867 (2)	V(3)—O(3)	2,311 (4)
Se(1)—O(6)	1,697 (8)	O(4)—O(6)	2,619 (11)
Se(1)—O(4)	1,710 (8)	O(4)—O(51)	2,586 (11)
Se(1)—O(51)	1,768 (8)	O(6)—O(51)	2,667 (11)
Se(1)—O(41)	3,056 (8)	O(8)—O(51)	2,678 (12)
Se(1)—O(11)	3,091 (7)	O(8)—O(72)	2,630 (11)
Se(2)—O(8)	1,657 (9)	O(51)—O(72)	2,621 (11)
Se(2)—O(72)	1,695 (8)	O(4)—O(41)	2,767 (11)
Se(2)—O(51)	1,822 (8)	O(4)—O(1)	2,741 (10)
Se(2)—O(73)	2,952 (8)	O(7)—O(71)	2,770 (11)
Se(2)—O(2)	3,018 (6)	O(7)—O(2)	2,747 (10)
V(1)—O(1)	1,619 (7)	O(6)—O(82)	2,709 (12)
V(1)—O(4)	1,958 (8)	O(6)—O(81)	2,788 (12)
V(1)—O(11)	2,313 (7)	O(6)—O(3)	2,750 (9)
V(2)—O(2)	1,605 (6)	O(81)—O(3)	2,700 (9)
V(2)—O(7)	1,985 (8)	O(6)—O(31)	2,809 (9)
V(2)—O(21)	2,327 (6)	O(81)—O(31)	2,800 (9)
O(4)—Se(1)—O(51)	96,0 (4)	O(41)—V(1)—O(4)	89,9 (3)
O(4)—Se(1)—O(6)	100,5 (4)	O(2)—V(2)—O(7)	99,3 (3)
O(51)—Se(1)—O(6)	100,6 (4)	O(71)—V(2)—O(7)	88,5 (3)
O(51)—Se(2)—O(72)	96,3 (4)	O(3)—V(3)—O(81)	77,8 (3)
O(51)—Se(2)—O(8)	100,6 (4)	O(3)—V(3)—O(6)	78,9 (3)
O(72)—Se(2)—O(8)	103,4 (4)	O(82)—V(3)—O(6)	86,1 (3)
Se(1)—O(51)—Se(2)	119,6 (3)	O(81)—V(3)—O(6)	89,2 (3)
O(1)—V(1)—O(4)	99,6 (3)	O(81)—O(6)—O(82)	88,8 (3)

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30577: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

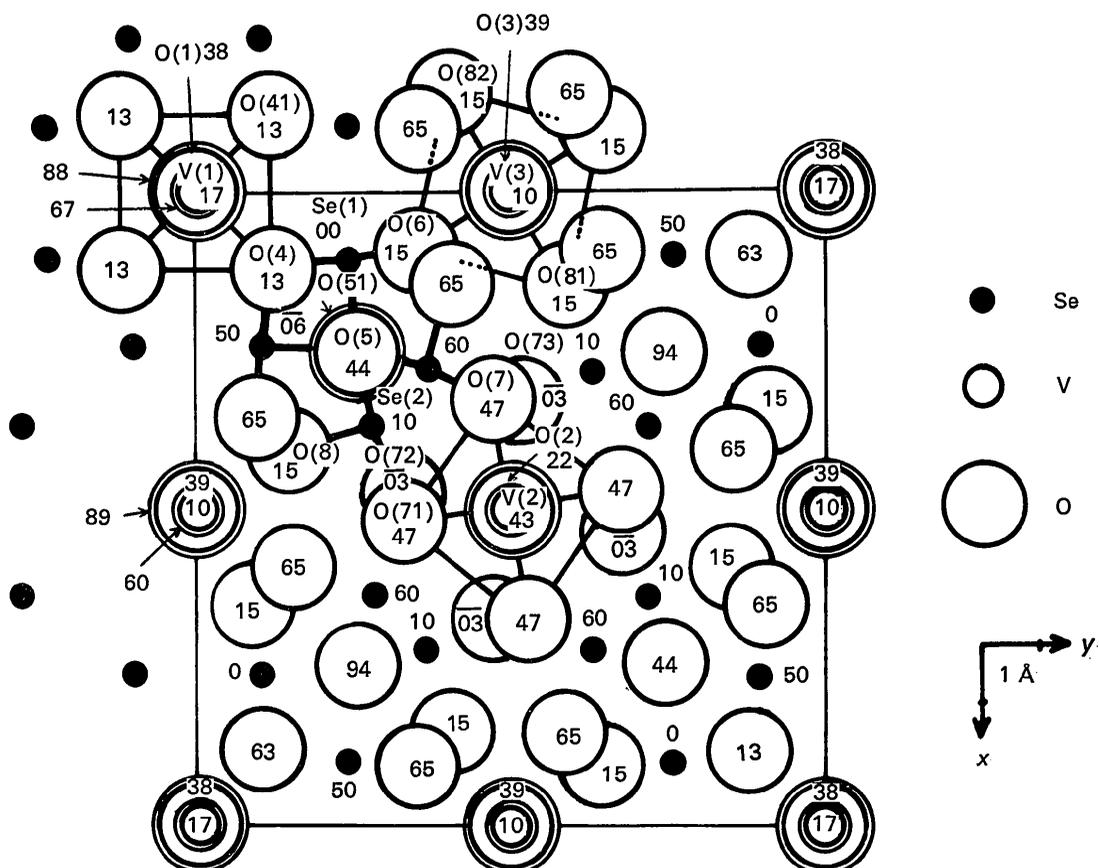
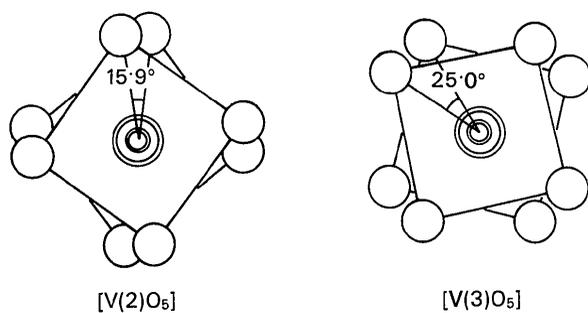

 Fig. 1. Projection de la structure de VSe_2O_6 sur le plan (001).


Fig. 2. Distorsion des chaînes V(2) et V(3).

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents atomes sont rassemblés au Tableau 4.

Les distances interatomiques et les principaux angles de liaison figurent au Tableau 5.

Description de la structure

La projection de la structure est donnée à la Fig. 1.

Le réseau cristallin de VSe_2O_6 peut se décrire comme résultant de l'assemblage de:

- trois chaînes $(VO_5)_n^{6n-}$ indépendantes, centrées sur les atomes de vanadium V(1), V(2) et V(3);
- groupements $(Se_2O)^{6+}$ qui pontent les chaînes entre elles.

Chaînes $(VO_5)_n^{6n-}$

Ces chaînes infinies, parallèles à la direction [001], sont formées d'octaédres VO_6 quasi parfaits liés entre eux par mise en commun de sommets. La périodicité le long de ces chaînes correspond à deux fois la hauteur d'un octaédre ($2 \times 3,932 \text{ \AA}$). On peut noter que la chaîne $[V(1)O_5]$ est parfaitement régulière, tous les octaédres se succédant selon la direction [001] se superposent parfaitement; les oxygènes du plan médian de deux octaédres consécutifs forment un prisme à base carrée d'axe Oz . Par contre les chaînes $[V(2)O_5]$ et $[V(3)O_5]$ présentent une certaine distorsion par suite de légères rotations alternées des octaédres autour de l'axe de la chaîne; cette distorsion est nettement plus accusée pour la chaîne $[V(3)O_5]$, soit $25,0^\circ$, que pour la chaîne $[V(2)O_5]$, soit $15,9^\circ$ (Fig. 2).

Les atomes de vanadium V(1), V(2) et V(3) n'occupent pas le centre des octaédres mais s'écartent du plan médian, dans la direction [001] pour V(1) et $[00\bar{1}]$ pour V(2) et V(3), pour former avec l'oxygène du

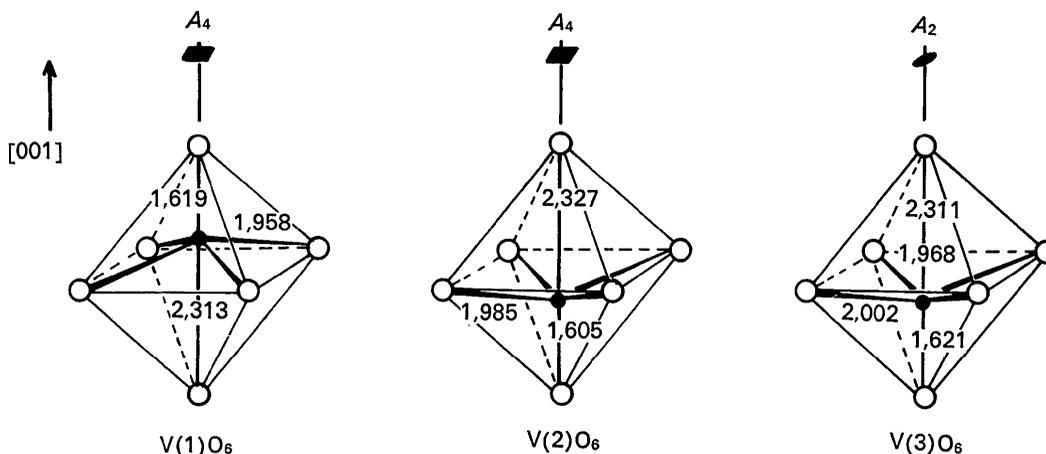


Fig. 3. Déplacement des atomes de vanadium dans les files $[V(1)O_5]_n^{6n-}$, $[V(2)O_5]_n^{6n-}$ et $[V(3)O_5]_n^{6n-}$.

sommet de l'octaèdre une liaison V-O de valeur moyenne V-O = 1,615 Å, typique du radical vanadyle VO^{2+} (Fig. 3). Les chaînes $[V(2)O_5]$ et $[V(3)O_5]$ apparaissent donc comme 'antiparallèles' avec la chaîne $[V(1)O_5]$.

Groupements $[Se_2O]^{6+}$

Chaque atome de sélénium, Se(1) et Se(2), est lié à trois atomes d'oxygène formant ainsi une pyramide à base triangulaire SeO_3 . Deux des atomes d'oxygène de cette pyramide appartiennent aux chaînes (VO_5) $\{[V(1)O_5]$ et $[V(3)O_5]$ pour Se(1) et $[V(3)O_5]$ et $[V(2)O_5]$ pour Se(2)}, le troisième, O(5), partage deux liaisons avec les seuls atomes Se(1) et Se(2); Se(1)-O-Se(2) forment un groupement $[Se_2O]^{6+}$.

Si l'on considère le quart de maille, les quatre chaînes diagonalement opposées, $[V(1)O_5]$ et $[V(2)O_5]$ et les deux $[V(3)O_5]$, sont liées entre elles par deux groupements $[Se_2O]^{6+}$ ou plus précisément $[Se(1)-O(5)-Se(2)]$ et $[Se(1')-O(5')-Se(2')]$ d'orientations moyennes $[100]$ et $[010]$.

Coordinnence du sélénium(+IV)

Stéréochimie du groupe $(Se_2O_3)^{2-}$

Comme nous l'avons signalé précédemment les données de la littérature sur la cristallographie des composés oxygénés du sélénium(+IV) sont peu nombreuses. Les longueurs de liaison trouvées dans VSe_2O_6 sont en accord avec celles publiées par McCullough (1937) pour SeO_2 ($Se-O_{moy.} = 1,76$ Å) et par Gattow (1958) pour $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ ($Se-O_{moy.} = 1,76$ Å).

Le rôle joué par le doublet $4s_5$ du sélénium(+IV) est considérable; les effets stéréochimiques de tels doublets ($4s^2$, $5s^2$ et $6s^2$) ont été précisés par Andersson *et al.* (1973) et par Galy, Meunier, Andersson & Åström (1974).

Le sélénium peut être considéré comme étant à

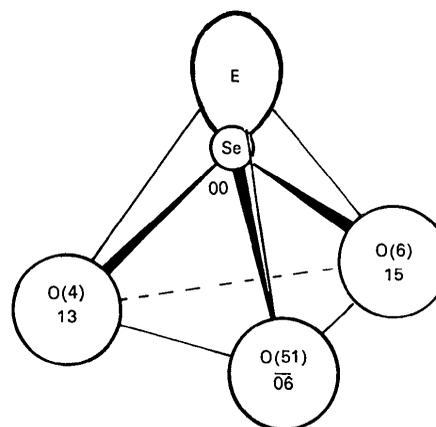
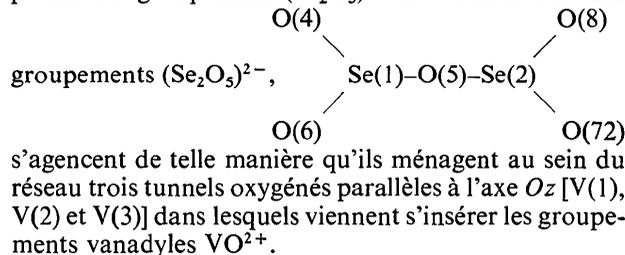


Fig. 4. Coordinnence du sélénium(+IV). (*E* symbolise la paire non liée).

l'intérieur d'une pyramide à base triangulaire formée par trois oxygènes la paire non liée *E* étant située à l'apex (Fig. 4).

La structure de la phase VSe_2O_6 présente quelques caractères originaux quant à l'association de tels groupes SeO_3E . On peut en effet décrire de manière différente la structure de VSe_2O_6 en faisant ressortir la présence de groupements $(Se_2O_3)^{2-}$ au sein du réseau. Ces



s'agencent de telle manière qu'ils ménagent au sein du réseau trois tunnels oxygénés parallèles à l'axe *Oz* $[V(1)$, $V(2)$ et $V(3)]$ dans lesquels viennent s'insérer les groupements vanadyles VO^{2+} .

Ces groupes discrets $(Se_2O_3)^{2-}$ peuvent être comparés aux groupes $(Sn_2F_5)^-$ décrits par McDonald,

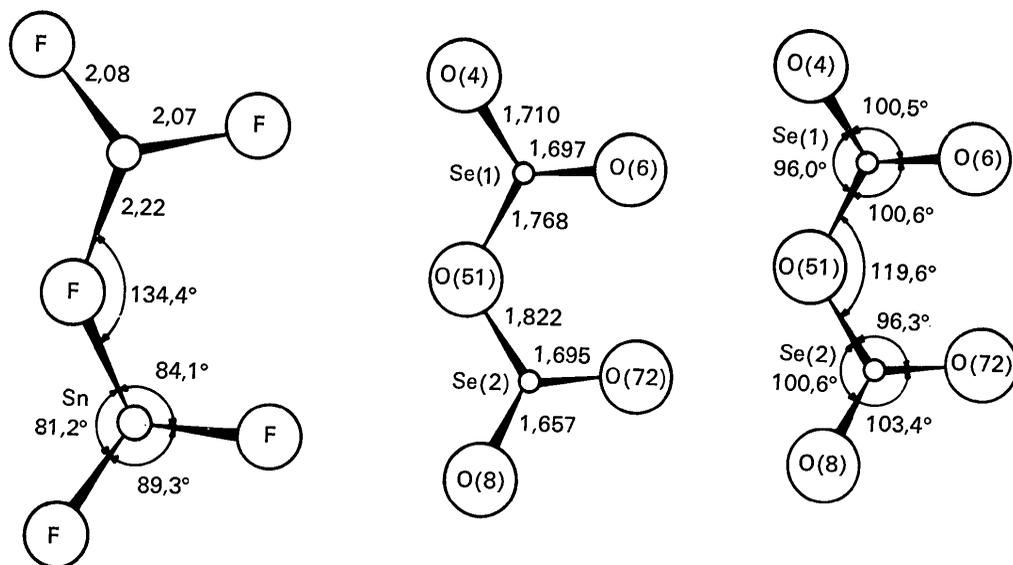


Fig. 5. Comparaison entre les groupements $(\text{Sn}_2\text{F}_5)^-$ et $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$.

Larson & Cromer (1964), qui caractérisent le réseau du fluorure double d'étain et de sodium NaSn_2F_5 (Fig. 5). On peut noter dans les deux groupes $(\text{Sn}_2\text{F}_5)^-$ et $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$ que les liaisons Sn-F (2,07 et 2,08 Å) et Se-O (1,710, 1,697, 1,657 et 1,695 Å) terminales sont plus courtes que la liaison correspondant au pont Sn-F-Sn (2,22 Å) ou Se(1)-O(5)-Se(2) (1,768 et 1,822 Å).

De nouvelles investigations actuellement en cours sur des composés inédits du sélénium(+IV) permettront de préciser la stéréochimie particulièrement originale de cet élément.

Références

- ANDERSSON, S., ÅSTRÖM, A., GALY, J. & MEUNIER, G. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 187-190.
- CHARLOT, G. (1961). *Les Méthodes de la Chimie Analytique*, 4ème éd., pp. 889, 962.
- GALY, J. (1972). *N.B.S. Special Publication 364, Solid State Chem.* pp. 29-39.
- GALY, J. & MEUNIER, G. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 608-616.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1974). *J. Solid State Chem.* A paraître.
- GATTOW, G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 377-383.
- HOWELLS, E. R., PHILIPS, C. D. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.
- MCCULLOUGH, J. D. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 789-794.
- MCDONALD, R. R., LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1104-1108.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, H. J. (1969). *N.B.S. 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.
- MEUNIER, G., DARRIET, J. & GALY, J. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 67-73.
- MEUNIER, G. & GALY, J. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 602-608.
- SRINIVASAN, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 388-394.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318-321.