

common corners. In this assembly the basic triangular blocks $[Ta_3X_{15}]$ made up of three TaX_6 octahedra (found equally in the three previously reported structures: $K_6Ta_{6.5}F_{9.5}O_{14.5}$, $K_2Ta_4F_4O_9$ and $K_{12}Ta_{15.5}F_{18.5}O_{35.5}$) are linked together by another TaX_6 octahedron sharing two of its *cis* corners to give an infinite $[Ta_4X_{19}]_n$ zigzag chain running along *b*. These infinite chains are then stacked one upon the other along *a*, by sharing their axial vertices, to give an infinite $[Ta_4X_{15}]_n$ sheet parallel to the (001) plane. Two such infinite sheets displaced with respect to one another by *c*/2 are held together by the K atoms found in the wide channels located between these sheets (Fig. 1).

By comparison with the three sister structures found in the K-Ta-O-F system, which all have three-dimensional octahedral frameworks, the present phase has, on the contrary, only a two-dimensional sheet structure. However, the basic building block in all four structures is the triangular ring group $[Ta_3X_{15}]$.

The spreads of individual Ta-X distances (1.652 to 2.229 Å) and of the average $\langle Ta-X \rangle$ distances (1.890 to 2.014 Å) in this structure are much greater than that found in the other three [$K_6Ta_{6.5}F_{9.5}O_{14.5}$: 1.944 to 1.947 Å (av.); $K_2Ta_4F_4O_9$: 1.957 to 1.965 Å (av.); $K_{12}Ta_{15.5}F_{18.5}O_{35.5}$: 1.915 to 1.976 Å (av.)]. This indicates the greater distortion and at the same time the greater degree of freedom of the TaX_6 octahedron in the present case. This spread in Ta-X distances could also indicate ordering between O and F atoms.

The coordination for K is rather variable and again indicates the distorted nature of the structure. K(1) and K(2) have ten- and eleven-fold environments respectively, K(3) and K(4) are seven-fold coordinated, while K(5) and K(6) have an eight-fold coordination. The average distances range from 2.763 to 2.938 Å. These values compare well with average distances found in the three previous phases. Only values < 3.20 Å were considered in the averages.

In conclusion the present structure differs from the other three in some important ways. It is first of all a two-dimensional sheet structure rather than a three-dimensional framework. Secondly, some of the K atoms here act as binding agents rather than being simply inserted ions.

References

- BOUKHARI, A., CHAMINADE, J. P., POUCHARD, M. & VLASSE, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2518–2522.
- BOUKHARI, A., CHAMINADE, J. P., VLASSE, M. & POUCHARD, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1983–1986.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHAMINADE, J. P., VLASSE, M., POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* (9–10), pp. 1791–1794.
- DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1962). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, p. 214. Birmingham: Kynoch Press.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*. Report UCRL-50174, Sec. II, rev. 1. Washington: National Bureau of Standards.
- POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. (1978). *Solid Electrolytes*, ch. XII, edited by P. HAGENMULLER & W. VAN GOOL. New York: Academic Press.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. A crystal structure calculation program. Univ. of Cambridge.
- VLASSE, M., BOUKHARI, A., CHAMINADE, J. P. & POUCHARD, M. (1979). *Mater. Res. Bull.* 14, 101–108.
- VLASSE, M., CHAMINADE, J. P., MASSIES, J. C. & POUCHARD, M. (1975). *J. Solid State Chem.* 12, 102–109.
- VLASSE, M., CHAMINADE, J. P. & POUCHARD, M. (1973). *Mater. Res. Bull.* 8, 117–126.
- VLASSE, M., CHAMINADE, J. P. & POUCHARD, M. (1976). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 99, 3–7.
- VLASSE, M., CHAMINADE, J. P., SAUX, M. & POUCHARD, M. (1977). *Rev. Chim. Minér.* 14, 429–434.

Acta Cryst. (1980). B36, 240–245

Structure du Vanadate d'Indium: $InVO_4$

PAR MARCEL TOUBOUL ET PAUL TOLÉDANO

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, Bâtiment F, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 30 mai 1979, accepté le 27 septembre 1979)

Abstract

$InVO_4$ ($M_r = 229.8$) crystallizes in the orthorhombic space group *Cmcm* with $a = 5.765$ (4), $b = 8.542$ (5), c

$= 6.592$ (4) Å, $Z = 4$, $d_m = 4.65$, $d_x = 4.70$ Mg m⁻³, $V = 324.6$ Å³. 1158 reflexions were used in the solution and refinement of the structure to $R = 0.029$ ($R_w = 0.037$), after absorption and extinction corrections.

0567-7408/80/020240-06\$01.00

© 1980 International Union of Crystallography

Accurate positions of atoms were obtained from 564 reflexions with θ between 32.2 and 45° ($R = 0.025$; $R_w = 0.030$). The structure is composed of chains of InO_6 octahedra linked together by VO_4 tetrahedra. The six O are at the same distance, 2.160 \AA , from In, but InO_6 is not a regular octahedron. In VO_4 tetrahedra, there are two O at 1.662 \AA and two O at 1.791 \AA . Comparisons with the O environment of In in other compounds and with $M\text{VO}_4$ structures ($M = \text{Ln, Y, Sc, Cr, Al, Fe}$) are discussed.

Introduction

InVO_4 fait partie des composés $M\text{VO}_4$ (M élément trivalent) dont les propriétés physiques sont très étudiées. Signalé par Milligan, Rachford & Watt (1948), il a été utilisé comme réseau hôte d'euporium et de dysprosium pour des mesures de luminescence (Blasse & Bril, 1969; Sommerdijk, Bril & Hoex-Strik, 1977) et de thermoluminescence (Khodos, Shul'gin, Fotiev & Gavrilov, 1972; Khodos, Fotiev & Shul'gin, 1975). Les propriétés électriques des céramiques du système $\text{V}_2\text{O}_5\text{-In}_2\text{O}_3$ ont été reportées par Plotkin, Plyushchev, Rozdin & Romanov (1975) ainsi que celles de InVO_4 à différentes températures par Ivanova & Venevtsev (1975). Les paramètres de la maille cristalline de InVO_4 ont été indiqués par Blasse (1968), $a = 5,75$, $b = 8,55$, $c = 6,60 \text{ \AA}$; celui-ci signale une isotypie de InVO_4 avec InPO_4 (Mooney, 1956) qui possède une structure type CrVO_4 (Lytle, 1967). Cependant le diagramme de poudre publié (fiche ASTM n° 3-0791) ne correspond pas à celui qui peut être calculé à partir de ces paramètres.

Récemment Chernysh, Nakhodnova & Zaslavskaya (1976) annoncent trois variétés cristallines pour InVO_4 , ce dernier étant obtenu par déshydratation d'hydrates de vanadates d'indium, eux-mêmes préparés à partir de solutions aqueuses de vanadate de sodium et de nitrate d'indium (Nakhodnova & Chernysh, 1976). Aucun des diagrammes de poudre publiés n'est identique à celui figurant dans le fichier ASTM et ne peut être indexé à partir des paramètres indiqués plus haut.

Lors de l'étude des propriétés physiques de InVO_4 , des différences de luminescence ont été relevées par rapport à d'autres composés $M\text{VO}_4$; l'explication proposée (Blasse & Bril, 1969) reposait essentiellement sur la présence, supposée, dans InVO_4 , d'octaèdres InO_6 très déformés par analogie avec les données structurales de InPO_4 établies par Mooney (1956). Il était donc intéressant de déterminer avec précision la structure cristalline de InVO_4 et de vérifier les déformations des octaèdres InO_6 .

En outre, l'obtention de monocristaux de InVO_4 , jamais signalée jusqu'à présent, devait permettre de préciser les données radiocristallographiques de TlVO_4 . En effet, lors d'une précédente étude sur le système

$\text{Tl}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ (Touboul, Ganne, Cuhe & Tournoux, 1974) nous avons contribué à montrer que les composés annoncés jusqu'alors comme vanadates de thallium(III) (Milligan, Rachford & Watt, 1948; Milligan, Watt & Rachford, 1949; Fleury, 1969; Golovkin & Fotiev, 1973) étaient en fait des vanadates de thallium(I). Une confirmation importante de ce résultat est apportée par la synthèse et l'étude des propriétés thermiques de TlVO_4 (Touboul & Cuhe, 1973) qui semble être le seul vanadate de thallium(III) identifié. En plus, TlVO_4 est souvent associé à InVO_4 lors de l'examen des propriétés physiques (Khodos, Shul'gin, Fotiev & Gavrilov, 1972; Plotkin, Plyushchev, Rozdin & Romanov, 1975). Nous pouvons supposer que ces composés étaient isostructuraux comme le sont InPO_4 et TIPO_4 (Mooney, 1956). Les propriétés thermiques de TlVO_4 (décomposition dès 573 K) ne permettant pas la synthèse de monocristaux, ce n'est qu'à partir des données cristallographiques de InVO_4 monocristallin que nous avons pu établir l'isotypie de InVO_4 et TlVO_4 .

Partie expérimentale

Préparation et données cristallographiques

Des monocristaux rouge sombre de InVO_4 ont été obtenus par refroidissement lent d'un mélange des deux oxydes In_2O_3 et V_2O_5 porté à 1560 K . Une étude du système binaire $\text{V}_2\text{O}_5\text{-In}_2\text{O}_3$ et de la synthèse par voie aqueuse de InVO_4 sera publiée prochainement (Touboul & Ingrain, 1980); elle a permis de trouver les

Tableau 1. Diagramme de poudre de InVO_4 obtenu avec une chambre photographique Guinier-De Wolff ($D = 114,6 \text{ mm}$) utilisant un montage Seemann-Bohlin par transmission, avec un monochromateur à cristal de quartz courbé

Le rayonnement employé est $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les intensités relatives des raies sont estimées visuellement.

hkl	d_c	d_o	I/I_0	hkl	d_c	d_o	I/I_0
1 1 0	4,78	4,80	<i>F</i>	2 2 2	1,934	1,934	<i>F</i>
0 2 0	4,27	4,29	<i>m</i>	3 1 0	1,875	1,875	<i>f</i>
1 1 1	3,87	3,87	<i>m</i>	3 1 1	1,803	1,809	<i>tf</i>
0 2 1	3,58	3,58	<i>m</i>	0 4 2	1,792	1,791	<i>m</i>
0 0 2	3,30	3,29	<i>tf</i>	2 4 0	1,716	1,714	<i>tf</i>
2 0 0	2,882	2,873	<i>F</i>	2 4 1	1,661	1,663	<i>tf</i>
1 1 2	2,713	2,714	<i>TF</i>	0 0 4	1,648	1,648	<i>f</i>
0 2 2	2,609	2,606	<i>tf</i>	1 5 0	1,638	1,638	<i>f</i>
1 3 0	2,553	2,553	<i>F</i>	3 1 2	1,630	1,628	<i>f</i>
1 3 1	2,381	2,387	<i>tf</i>	2 2 3	1,617	1,616	<i>m</i>
2 2 1	2,246	2,242	<i>tf</i>	3 3 0	1,593	1,592	<i>m</i>
2 0 2	2,170	2,170	<i>m</i>	1 1 4	1,557	1,558	<i>f</i>
0 4 0	2,135	2,133	<i>f</i>	0 2 4	1,537	1,535	<i>f</i>
1 3 2	2,018	2,018	<i>m</i>	2 4 2	1,521	1,520	<i>F</i>
0 2 3	1,954	1,957	<i>tf</i>				

conditions de formation des monocristaux et de la poudre de InVO₄; celle-ci est obtenue par réaction entre les oxydes à des températures comprises entre 1073 et 1273 K.

L'analyse chimique des monocristaux après mise en solution par attaque acide (H₂SO₄, 6N) a été réalisée par dosage du vanadium par le sel de Mohr en présence de diphénylamine sulfonate de sodium.

Le diagramme de poudre, présenté Tableau 1, a été indexé à partir des paramètres trouvés par examen des monocristaux à l'aide des techniques radiocristallographiques classiques.

Enregistrement des intensités diffractées

Le cristal étudié a la forme d'un prisme droit à base losange de dimensions: 0,1 × 0,1 × 0,3 mm. Ses faces obtenues par clivage sont parallèles aux plans (110), (1 $\bar{1}$ 0) et (001).

Les intensités diffractées par les plans réticulaires *hkl* et $\bar{h}\bar{k}l$ ont été collectées à 293 K à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100* (radiation Mo K α , $\lambda = 0,71069$ Å). 1228 réflexions ont été mesurées dans un intervalle $2^\circ < \theta < 45^\circ$ en utilisant un balayage ω - θ avec une vitesse en ω de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$ et une amplitude de $2,5^\circ + 1,0^\circ \text{ tg } \theta$. Le fond continu a été mesuré de part et d'autre de chaque pic de diffraction. L'enregistrement toutes les 120 minutes de trois taches de référence n'a montré aucune décomposition du cristal.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, après quoi seules les 1158 réflexions satisfaisant à la condition $F_o \geq 2\sigma(F_o)$ ont été conservées.

Afin de déterminer l'importance des phénomènes d'absorption et d'extinction, 10 réflexions ont été mesurées en fonction de ψ , angle de rotation du cristal autour du vecteur de diffusion. Cette mesure a permis d'affiner la valeur du coefficient linéaire d'absorption. On trouve ainsi $\mu = 8,747 \text{ mm}^{-1}$.

Détermination de la structure

Les calculs ont été effectués sur ordinateur Iris 80. Les facteurs de diffusion des ions In³⁺, V⁵⁺, et O²⁻ ainsi que les facteurs de dispersion anormale sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les corrections d'absorption ont été réalisées à l'aide du programme *AGNOSTR* utilisant la méthode de Gauss avec une grille de 1728 points. Le facteur de transmission a été trouvé compris entre 0,58 et 0,71.

L'affinement par moindres carrés en matrice totale a été effectué à l'aide du programme *LINEX*. Après quelques cycles d'affinement, nous avons affecté à

chaque atome un facteur d'agitation thermique anisotrope de la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les atomes étant en position particulière, les conditions de symétrie imposent les relations: pour In [4(a)]: $\beta_{12} = \beta_{13} = 0$; pour V [4(c)]: $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$; pour O(1) [8(g)]: $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$; pour O(2) [8(f)]: $\beta_{12} = \beta_{13} = 0$ (Levy, 1956; Peterse & Palm, 1966).

A cette étape nous avons introduit une correction de l'extinction. La méthode utilisée dans le programme *LINEX* est basée sur les équations de Darwin décrivant l'échange incohérent d'énergie entre les faisceaux incidents et diffractés. Son élaboration est due à Zachariasen (1967) et son étude complète a été réalisée par Becker & Coppens (1974, 1975). Dans le cas d'extinction isotrope les paramètres affinés sont soit la dispersion angulaire de la mosaïque (cristaux de type I), soit la taille moyenne des blocs de cette mosaïque (cristaux de type II), cette mosaïque pouvant être traitée suivant une distribution gaussienne ou lorentzienne. Divers essais ont montré que l'extinction isotrope donnant le meilleur accord correspondait à un cristal de type I et à une mosaïque lorentzienne. La dispersion angulaire est de 2,3 secondes. La taille moyenne des blocs de la mosaïque est de 1×10^4 Å.

Les indices résiduels prennent alors les valeurs $R = 0,029$ et $R_w = 0,037$ pour 1158 réflexions (affinement A).

Afin d'éliminer l'influence des électrons de valence dans l'intensité diffractée donc dans la détermination des coordonnées atomiques et de nous rapprocher de la position des noyaux atomiques, un deuxième affinement basé sur les réflexions telles que $\sin \theta/\lambda > 0,75 \text{ Å}^{-1}$, c'est à dire correspondant à des valeurs de θ comprises entre $32,2$ et 45° , a été réalisé: 564 réflexions ont été retenues et l'affinement a conduit aux valeurs $R = 0,025$, $R_w = 0,030$ (affinement B).*

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34854: 10 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. B_{eq} est le facteur de température isotrope équivalent.

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Affinement A				
In	0	0	0	0,4
V	0	0,36258 (6)	0,25	0,3
O(1)	0,2593 (3)	0,4787 (2)	0,25	0,6
O(2)	0	0,2503 (2)	0,0434 (3)	0,9
Affinement B				
In	0	0	0	0,3
V	0	0,36264 (7)	0,25	0,3
O(1)	0,2593 (3)	0,4782 (3)	0,25	0,6
O(2)	0	0,2506 (3)	0,0439 (3)	0,9

* Centre de Spectrochimie, Université Pierre et Marie Curie.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

La numérotation des atomes générés à partir d'une position initiale répond aux conventions suivantes: le premier nombre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

Code des opérations de symétrie: (0) x, y, z ; (I) x, \bar{y}, \bar{z} ; (II) $x, y, \frac{1}{2} - z$; (III) $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; (IV) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$; (V) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$; (VI) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (VII) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (VIII) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (IX) \bar{x}, y, z ; (X) $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; (XI) $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$; (XII) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$; (XIII) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (XIV) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (XV) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

Code des translations: (0) position initiale; (1) 100; (2) 010; (3) $\bar{1}\bar{1}0$. Le nombre (0,0) correspondant à l'atome en position initiale est omis.

Octaèdre InO ₆						
In—O(2)	} 2,160 (3)	O(2)—O(1) (IV,3)	} 3,031 (4)	O(2)—In—O(2) (I,0)	} 180	
—O(2) (I,0)		—O(1) (XIII,2)		—O(1) (IV,3)		—O(1) (XIII,2)
—O(1) (IV,3)	} 2,162 (3)	O(2)—O(1) (V,1)	} 3,082 (4)	—O(1) (V,1)	} 91,0 (2)	
—O(1) (V,1)		—O(1) (XII,0)		—O(1) (XII,0)		} 100,2 (2)
—O(1) (XII,0)		O(1) (IV,3)—O(1) (V,1)		3,317 (4)	—O(1) (XII,0)	
—O(1) (XIII,2)		—O(1) (XIII,2)		2,775 (4)	O(1) (IV,3)—In—O(1) (V,1)	—O(1) (XIII,2)
Tétraèdre VO ₄						
V—O(2)	} 1,662 (3)	O(2)—O(2) (II,0)	} 2,717 (4)	O(2)—V—O(2) (II,0)	} 109,7 (3)	
—O(2) (II,0)		—O(1)		—O(1)		} 108,5 (3)
—O(1)	} 1,791 (3)	—O(1) (IX,0)	} 2,804 (4)	—O(1) (IX,0)	} 113,1 (3)	
—O(1) (IX,0)		O(1)—O(1) (IX,0)		2,990 (4)		O(1)—V—O(1) (IX,0)

Le Tableau 2 rassemble les valeurs finales des coordonnées atomiques avec leurs écarts types correspondant aux affinements *A* et *B*. Les coefficients B_{eq} sont les facteurs de température isotropes équivalents (Å²) calculés à partir des β_{ij} . Les distances et angles interatomiques présentés dans le Tableau 3 sont ceux déduits de l'affinement *B* aux grands angles de Bragg.

Description de la structure

La Fig. 1 représente une vue perspective de la maille. Chaque atome d'indium est entouré de six oxygènes, quatre O(1) et deux O(2), et se trouve ainsi placé au

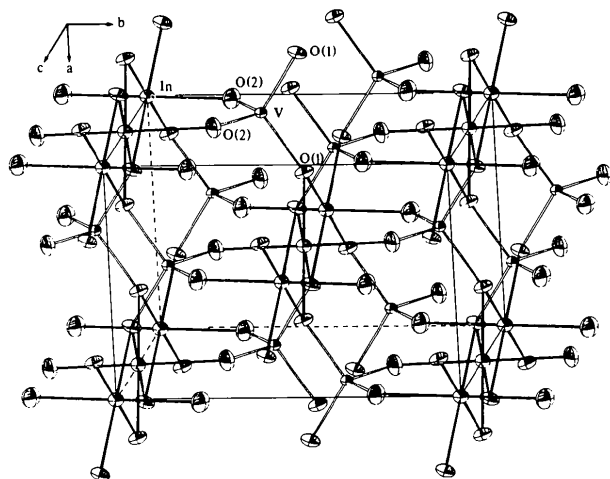


Fig. 1. Vue perspective de la maille de InVO₄.

centre d'un octaèdre orthorhombique InO₆ légèrement déformé.

Les oxygènes O(2) ne sont liés qu'à un indium, les oxygènes O(1) sont communs à deux indiums. Les six distances de coordination sont égales et valent 2,160 Å.

Les atomes de vanadium ont une coordination quatre et se trouvent placés au centre de tétraèdres ayant pour sommets deux O(2) et deux O(1): les deux distances V—O(2) sont courtes (1,662 Å), les deux distances V—O(1) longues (1,791 Å).

Les octaèdres InO₆ liés par une arête commune forment des chaînes qui s'allongent dans la direction de l'axe *c*. Les chaînes coupent le plan (001) aux points de coordonnées (0,0) et ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Elles sont reliées entre elles par des tétraèdres VO₄ qui partagent leurs quatre sommets avec quatre octaèdres InO₆.

Discussion

La précision des résultats obtenus a permis de décrire correctement l'octaèdre InO₆ et le tétraèdre VO₄ existant dans InVO₄ et de les comparer aux données déjà publiées.

Groupements InO₆

Dans In₂O₃ forme cubique, Marezio (1966), par des mesures de diffraction, sur 138 réflexions, réalisées avec des anticathodes de Cu et de Mo, indique que dans l'octaèdre régulier InO₆ la distance moyenne In—O est 2,18 Å alors que dans l'octaèdre irrégulier il y a trois distances In—O: 2,13; 2,19; 2,23 Å de valeur

moyenne 2,18 Å. Il apparaît donc que 2,18 Å est caractéristique des distances In—O dans l'octaèdre InO_6 .

In_2O_3 , forme rhomboédrique (Christensen, Broch, Von Heidenstam & Nillson, 1967) a une structure type corindon. Prewitt, Shannon, Rogers & Sleight (1969) fournissent les valeurs précises des distances In—O dans l'octaèdre irrégulier InO_6 : 2,256 et 2,118 Å, valeur moyenne 2,187 Å.

A partir de mesures d'intensité de 77 réflexions sur film (Weissenberg) dans InPO_4 , Mooney (1956) arrive à un résultat différent; pour l'octaèdre InO_6 , il y a deux liaisons courtes à 1,98 Å et quatre liaisons longues à 2,19 Å, la distance moyenne 2,05 Å étant éloignée de celles trouvées dans les deux variétés de l'oxyde In_2O_3 (2,18 Å) et dans InVO_4 (2,160 Å). Il faut noter que Blasse & Bril (1969) s'appuyaient sur ces résultats, en regrettant de ne pas disposer de données plus précises, pour expliquer la faible efficacité de la luminescence de Eu^{3+} dans InVO_4 ; en fait la symétrie du site In, dans InVO_4 , est bien C_{2h} mais est très proche de D_{2h} (Tableau 3), avec cependant les six liaisons In—O identiques entre elles. Ceci constitue la principale différence avec les résultats de Mooney (1956) et avec ceux obtenus dans d'autres structures où interviennent des octaèdres InO_6 . Ainsi récemment, dans $\text{In}_2\text{Te}_3\text{O}_9$, Philippot, Astier, Loeksmanto, Maurin & Moret (1978) ont trouvé un octaèdre InO_6 très déformé, où les six distances In—O sont différentes (de 2,134 à 2,293 Å) bien que la valeur moyenne reste 2,18 Å.

Dans un autre vanadate d'indium, In_2VO_5 (le vanadium est au degré d'oxydation IV), les environnements oxygénés de l'indium ne sont plus des octaèdres mais des antiprismes triangulaires aplatis selon un axe d'ordre 3 (Sénégas, Manaud & Galy, 1975). Les distances In—O sont comprises entre 2,180 et 2,231 Å pour un indium et 2,093, 2,243 Å pour un autre; ces antiprismes sont reliés entre eux et à des groupements VO_5 de type bipyramidal à base triangulaire; cette structure est donc très différente de celle de InVO_4 .

Tétraèdres VO_4

Les vanadates des terres rares, de l'yttrium et du scandium présentent une structure type zircon (Schwarz, 1963a,b,c) dont la caractéristique essentielle est d'être constituée uniquement de tétraèdres VO_4 et de polyèdres MO_8 . Les tétraèdres VO_4 sont parfaitement réguliers avec des distances V—O de l'ordre de 1,706 Å (Baglio & Gashurov, 1968). Cependant c'est la structure de CrVO_4 (Wyckoff, 1965) qui ressemble le plus à celle de InVO_4 bien que les distances Cr—O dans l'octaèdre CrO_6 varient de 1,95 à 2,03 Å; par contre dans le tétraèdre VO_4 on trouve deux distances V—O de 1,72 et 1,80 Å proches de celles rencontrées dans InVO_4 .

En plus de TlVO_4 qui semble isotype et isostructural de InVO_4 (Touboul & Ingrain, 1980), un autre vanadate d'un élément trivalent de cette colonne est signalé, c'est AlVO_4 ; celui-ci présente une symétrie triclinique (Baran & Botto, 1977) et n'a pas fait l'objet d'une étude structurale complète. Cependant il est isotype et isostructural de FeVO_4 dont la structure a été déterminée par Robertson & Kostiner (1972). On trouve deux ions Fe^{3+} entourés d'oxygènes formant des octaèdres irréguliers, les valeurs des distances Fe—O allant de 1,969 à 2,114 Å; un autre Fe^{3+} a cinq oxygènes voisins de 1,869 à 2,018 Å, qui forment une bipyramide trigonale. L'environnement oxygéné des ions trivalents est totalement différent de celui existant dans InVO_4 . Cependant les groupements VO_4 possèdent aussi deux distances V—O courtes (1,649 à 1,680 Å) et deux distances longues (1,713 à 1,806 Å) bien que ces distances ne soient pas parfaitement égales entre elles comme dans InVO_4 . Blasse & Hop (1979) s'appuient sur ces résultats structuraux pour expliquer la faible luminescence de AlVO_4 .

Enfin il est intéressant de noter que les composés InNbO_4 et InTaO_4 qui ont été préparés présentent une symétrie monoclinique et semblent avoir une structure type wolframite (Liebertz, 1972).

En conclusion, InVO_4 présente bien une structure type CrVO_4 , les résultats précis obtenus conduisent cependant à une meilleure connaissance de l'environnement oxygéné de In^{3+} (six liaisons In—O à 2,160 Å) et V^{5+} (deux distances V—O à 1,662 Å et deux autres à 1,791 Å). Celle-ci permet des comparaisons structurales avec d'autres vanadates de métaux trivalents, notamment AlVO_4 et pourrait ainsi expliquer les différences de propriétés physiques qui ont été signalées.

Références

- BAGLIO, J. A. & GASHUROV, G. (1968). *Acta Cryst.* B24, 292–293.
 BARAN, E. J. & BOTTO, I. L. (1977). *Monatsh. Chem.* 108, 311–318.
 BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* A30, 129–147.
 BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
 BLASSE, G. (1968). *Philips Res. Rep.* 23, 344–361.
 BLASSE, G. & BRIL, A. (1969). *J. Chem. Phys.* 50, 2974–2980.
 BLASSE, G. & HOP, J. (1979). *J. Solid State Chem.* 27, 423–424.
 CHERNYSH, L. F., NAKHODNOVA, A. P. & ZASLAVSKAYA, L. V. (1976). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 12, 2009–2013.
 CHRISTENSEN, A. N., BROCH, N. C., VON HEIDENSTAM, O. & NILLSON, A. (1967). *Acta Chem. Scand.* 21, 1046–1056.
 FLEURY, P. (1969). *Rev. Chim. Minér.* 6, 819–851.

- GOLOVKIN, B. G. & FOTIEV, A. A. (1973). *Zh. Neorg. Khim.* **18**, 2574–2576.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- IVANOVA, L. A. & VENEVTSEV, YU. N. (1975). *Fiz. Khim. Tverd. Tela*, **6**, 36–40.
- KHODOS, M. YA., FOTIEV, A. A. & SHUL'GIN, B. V. (1975). *Tr. Inst. Khim. Ural. Nauchn. Tsentr Akad. Nauk SSSR*, **32**, 65–74.
- KHODOS, M. YA., SHUL'GIN, B. V., FOTIEV, A. A. & GAVRILOV, F. F. (1972). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **8**, 1678–1679.
- LEVY, H. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 679.
- LIEBERTZ, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3100.
- LYTLE, F. W. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 321.
- MAREZIO, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 723–728.
- MILLIGAN, W. O., RACHFORD, H. JR & WATT, L. M. (1948). *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3953–3954.
- MILLIGAN, W. O., WATT, L. M. & RACHFORD, H. JR (1949). *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 227–234.
- MOONEY, R. C. L. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 113–117.
- NAKHODNOVA, A. P. & CHERNYSH, L. F. (1976). *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **42**, 678–683.
- PETERSE, W. J. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 147–150.
- PHILIPPOT, E., ASTIER, R., LOEKSMANTO, W., MAURIN, M. & MORET, J. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**, 283–291.
- PLOTKIN, S. S., PLYUSHCHEV, V. E., ROZDIN, I. A. & ROMANOV, V. P. (1975). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **11**, 1529–1530.
- PREWITT, C. T., SHANNON, R. D., ROGERS, D. B. & SLEIGHT, A. W. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1985–1993.
- ROBERTSON, B. & KOSTINER, E. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 29–37.
- SCHWARZ, H. (1963a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322**, 1–24.
- SCHWARZ, H. (1963b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322**, 129–136.
- SCHWARZ, H. (1963c). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322**, 137–144.
- SÉNÉGAS, J., MANAUD, J. P. & GALY, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1614–1618.
- SOMMERDIJK, J. L., BRIL, A. & HOEX-STRIK, F. M. J. H. (1977). *Philips Res. Rep.* **32**, 149–159.
- TOUBOUL, M. & CUCHE, C. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **276**, 1191–1193.
- TOUBOUL, M., GANNE, M., CUCHE, C. & TOURNOUX, M. (1974). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 1–8.
- TOUBOUL, M. & INGRAIN, D. (1980). *J. Less-Common Met.* En cours de publication.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*. Tome III, p. 38. New York: Interscience.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 245–249

Structure de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta'$

PAR DANIEL CARRÉ, ROLANDE OLLITRAULT-FICHET ET JEAN FLAHAUT

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Structurale (Laboratoire associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 11 juin 1979, accepté le 1 octobre 1979)

Abstract

Crystals of β' - Ag_8GeSe_6 are orthorhombic, space group $Pmn2_1$, with $a = 7.823$ (1), $b = 7.712$ (2), $c = 10.885$ (3) Å and $Z = 2$, $d_m = 7.1$ (1), $d_x = 7.14$ Mg m^{-3} . The structure has been solved by direct methods and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method to a final R of 0.056 for 1126 reflections collected with an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$). The Ge atoms are in tetrahedral coordination surrounded by Se atoms. Two Ag atoms are tetrahedrally coordinated by Se atoms. Three other Ag atoms are each surrounded by three Se atoms in an almost planar triangular arrangement. The Se atoms are in fourfold, fivefold, sixfold and eightfold coordination.

Introduction

Un certain nombre de composés de formule Ag_8MX_6 ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ont été décrits (Hahn,

Schulze & Sechser, 1965; Gorochov, 1968; Rysanek, Laruelle & Katty, 1976; Eulenberger, 1977). Pour $X = \text{Se}$ et $M = \text{Sn}$ et Ge , il existe une forme de haute température de structure type $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\gamma$ (Rysanek *et al.*, 1976) et une forme stable à la température ordinaire désignée β' par Gorochov (1968) dont l'interprétation du diagramme de poudre n'a pu être faite de façon satisfaisante.

Des monocristaux de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta'$ sont préparés par mélange en quantité stoechiométrique des éléments et chauffage durant 72 h à 1273 K en ampoule de silice, sous vide, suivi d'un recuit d'une semaine à 873 K. Les cristaux sont de couleur noire.

Données cristallographiques

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de forme parallélépipédique de dimensions $25 \times 35 \times 200$ μm , allongé suivant la direction [001]. Les clichés