

- 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 ($M = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{S, Se, Te}$) 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

d'oscillation et de Weissenberg relèvent la présence d'une maille de symétrie orthorhombique et l'existence d'une extinction systématique sur $h0l$: $h + l = 2n + 1$, ce qui conduit à deux groupes d'espace possibles $Pmn2_1$ et $Pmnm$.

Les valeurs des paramètres, déterminées à 294 K, sont affinées par la méthode des moindres carrés sur 15 réflexions intenses mesurées au diffractomètre.

La masse volumique obtenue expérimentalement d_m à 294 K est égale à $7,1(1) \text{ Mg m}^{-3}$. Ce résultat implique l'existence de deux groupements formulaires Ag_8GeSe_6 par maille, ce qui donne une masse volumique calculée $d_c = 7,14 \text{ Mg m}^{-3}$.

Détermination de la structure

A l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur à lame de graphite) et un balayage en $\omega-2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène, nous avons collecté, jusqu'à l'angle $2\theta = 70^\circ$, 1500 réflexions indépendantes. Nous ne conservons que les 1126 réflexions dont les intensités mesurées sont telles que $I > 2\sigma(I)$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif $\sigma(I)$ sur la variation des réflexions de référence par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_r^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type relatif sur l'instabilité, égal à 0,03, a été déterminé à partir des intensités des réflexions d'indice 040 et 202 choisies comme réflexions de référence et vérifiées toutes les 50 mesures. Les intensités sont alors corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et du phénomène d'absorption (coefficient d'absorption $\mu = 31,7 \text{ mm}^{-1}$) au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965).

Le calcul de la fonction de Patterson $P(u,v,w)$ permet de mettre en évidence une concentration importante de pics sur l'axe $[u00]$. Par contre, on ne trouve aucun pic sur l'axe $[0v0]$ et dans le plan $(uv0)$. Or les relations de symétrie existant dans le groupe spatial $Pmnm$ sont telles qu'à tout pic en $[u00]$ correspond un pic en $[v00]$ et un pic en $(uv0)$. Par contre, dans le groupe d'espace $Pmn2_1$, la seule concentration de pics existant dans le plan $(uv0)$ se trouve sur l'axe $[u00]$. Ceci nous permet, par conséquent, d'éliminer le groupe spatial $Pmnm$.

Compte tenu du nombre relativement élevé d'atomes indépendants contenus dans l'unité asymétrique, la fonction de Patterson ne peut être déconvoluée. La résolution de la structure est réalisée par les méthodes directes. Les facteurs de structure normalisés E sont calculés pour toutes les réflexions en prenant comme facteur d'agitation thermique celui qui est donné par la méthode statistique de Wilson, soit $B = 1,9 \text{ \AA}^2$. Les

phases des 150 facteurs de structure ayant les plus fortes valeurs normalisées ($E > 1,53$) sont déterminées en appliquant le programme *MULTAN* élaboré par Germain, Main & Woolfson (1971). Trois réflexions choisies pour fixer l'origine et deux phases symboliques sont utilisées comme point de départ. Parmi les 16 solutions proposées, nous calculons la densité de Fourier correspondant à la solution ayant la meilleure combinaison des différentes 'figures de mérite'. Cette densité électronique fait apparaître dans l'unité asymétrique dix pics de poids à peu près équivalents, et il n'est pas possible à ce stade de distinguer les atomes d'argent des atomes de germanium et de sélénium. Nous effectuons alors une série d'affinements et de densités électroniques qui nous conduit d'une part à éliminer deux atomes pour lesquels le facteur d'agitation thermique prend une valeur exagérément élevée, d'autre part à introduire trois nouveaux atomes. Un calcul des distances interatomiques nous permet alors de nommer sans ambiguïté tous les atomes. L'atome de germanium se trouve en position spéciale $2(a)$ ainsi que quatre atomes de sélénium et deux atomes d'argent. Un dernier atome de sélénium et trois autres atomes d'argent sont en position $4(b)$, ce qui correspond à la formule Ag_8GeSe_6 , $Z = 2$. Le facteur R est alors égal à 0,08 pour les 600 réflexions les plus intenses. Les facteurs de structure observés sont alors corrigés du phénomène de l'extinction secondaire d'après la méthode de Becker & Coppens (1974). Le phénomène d'extinction dominant pour le cristal choisi est sensiblement isotrope. La taille des cristallites joue le rôle principal (type II de Becker & Coppens). Les dimensions des domaines sont distribuées, de façon Lorentzienne, autour de la valeur moyenne $1,4 \mu\text{m}$. Tous les atomes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope et le facteur R prend la valeur finale $R = 0,056$. Le Tableau 1 donne les coordonnées des différents atomes.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34857: 8 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 1. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) avec écarts types et facteurs de température moyens équivalents*

	Position	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Ag(1)	2(a)	0	6263 (6)	412 (6)	2,85
Ag(2)	4(b)	2002 (4)	1020 (4)	8619 (5)	3,20
Ag(3)	4(b)	2034 (4)	5352 (4)	2696 (5)	4,18
Ag(4)	2(a)	0	7238 (5)	4807 (6)	3,37
Ag(5)	4(b)	1912 (6)	1464 (6)	1559 (6)	4,80
Ge	2(a)	0	2479 (5)	5200 (6)	1,07
Se(1)	2(a)	0	2916 (6)	0	1,76
Se(2)	2(a)	0	8083 (5)	2501 (6)	1,07
Se(3)	2(a)	0	29 (5)	6482 (6)	1,54
Se(4)	2(a)	0	4887 (5)	6494 (6)	1,36
Se(5)	4(b)	2524 (4)	7536 (4)	8997 (5)	1,27

Les facteurs de diffusion atomique ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Description de la structure

Les atomes de germanium se trouvent au centre d'un tétraèdre presque régulier formé par les quatre atomes de sélénium qui l'entourent. Les quatre distances Ge—Se sont pratiquement égales, les angles étant également très voisins de $109,5^\circ$ (Tableau 2). L'agencement des tétraèdres GeSe_4 à l'intérieur de la maille se fait suivant un réseau pseudo-cubique à faces centrées de côtés $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}$ et $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$ avec $|\mathbf{a}'| \neq |\mathbf{b}'| = 10,95 \text{ \AA}$ et $|\mathbf{c}'| = 10,89 \text{ \AA}$ (Fig. 1).

Les atomes d'argent occupent trois types de sites différents. Deux d'entre eux, Ag(1) et Ag(2), ont un environnement tétraédrique (Tableau 3). Deux autres, Ag(3) et Ag(4), se trouvent presque au centre d'un triangle formé par trois atomes de sélénium (Fig. 2 et Tableau 4). Le dernier atome d'argent Ag(5) se trouve également presque au centre d'un triangle défini par trois atomes de sélénium, mais on observe comme dans la structure de $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\beta$ (Deloume, Faure, Loiseleur

Tableau 2. Distances de liaison (Å) Ge—Se et angles de liaison ($^\circ$) dans le tétraèdre GeSe_4

Ge—Se(3)	2,35 (1)	Se(3)—Ge—Se(4)	106,36 (22)
Ge—Se(4)	2,33 (1)	Se(3)—Ge—Se(5 ^{II})	109,21 (15)
Ge—Se(5 ^I)	2,34 (1)	Se(3)—Ge—Se(5 ^{III})	109,21 (15)
Ge—Se(5 ^{III})	2,34 (1)	Se(4)—Ge—Se(5 ^{II})	110,01 (15)
		Se(4)—Ge—Se(5 ^{III})	110,01 (15)
		Se(5 ^{II})—Ge—Se(5 ^{III})	111,87 (21)

Code de symétrie

- | | |
|---|---------------------|
| (i) $1 - x, y, z$ | (iv) $x, y, -1 + z$ |
| (ii) $\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ | (v) $x, y, 1 + z$ |
| (iii) $\frac{1}{2} + x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ | (vi) $x, 1 + y, z$ |

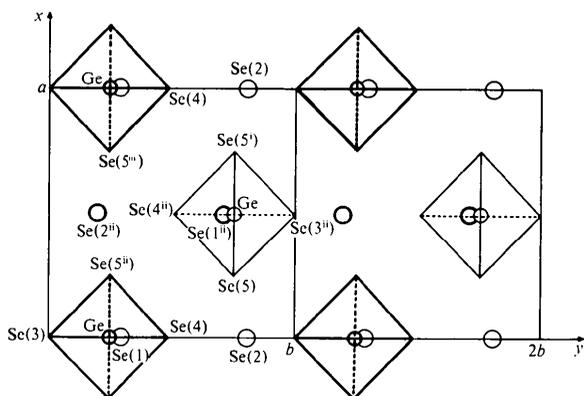


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement au côté \mathbf{c} de la maille montrant l'agencement cubique à faces centrées des tétraèdres GeSe_4 ; en traits gras les tétraèdres centrés à la cote $\frac{1}{2}$ et en traits fins ceux centrés à la cote 0.

Tableau 3. Distances de liaison (Å) Ag—Se et angles de liaison ($^\circ$) dans les tétraèdres $\text{Ag}(1)\text{—Se}_4$ et $\text{Ag}(2)\text{—Se}_4$

Code de symétrie identique à celui du Tableau 2.

Ag(1)—Se(1)	2,62 (1)	Se(1)—Ag(1)—Se(2)	131,53 (22)
Ag(1)—Se(2)	2,67 (1)	Se(1)—Ag(1)—Se(5 ^{Iv})	105,14 (15)
Ag(1)—Se(5 ^{Iv})	2,69 (1)	Se(1)—Ag(1)—Se(5 ^I)	105,14 (15)
Ag(1)—Se(5 ^I)	2,69 (1)	Se(2)—Ag(1)—Se(5 ^{Iv})	107,21 (16)
		Se(2)—Ag(1)—Se(5 ^I)	107,21 (16)
		Se(5 ^{Iv})—Ag(1)—Se(5 ^I)	94,47 (19)
Ag(2)—Se(1 ^v)	2,62 (1)	Se(1 ^v)—Ag(2)—Se(2 ^{II})	128,92 (17)
Ag(2)—Se(2 ^{II})	2,73 (1)	Se(1 ^v)—Ag(2)—Se(3)	106,51 (15)
Ag(2)—Se(3)	2,91 (1)	Se(1 ^v)—Ag(2)—Se(5)	123,31 (18)
Ag(2)—Se(5)	2,75 (1)	Se(2 ^{II})—Ag(2)—Se(3)	99,95 (14)
		Se(2 ^{II})—Ag(2)—Se(5)	100,75 (15)
		Se(3)—Ag(2)—Se(5)	86,71 (14)

Tableau 4. Distances (Å) des atomes d'argent Ag(3), Ag(4) et Ag(5) au plan formé par les trois atomes de sélénium

Plan Se(2), Se(4 ^{II}), Se(5 ^{II})—Ag(3)	0,10 (1)
Plan Se(2), Se(3 ^{II}), Se(4)—Ag(4)	0,0
Plan Se(1), Se(3 ^{II}), Se(5 ^{II})—Ag(5)	0,40 (1)

& Roubin, 1978) un quatrième atome de sélénium à une distance nettement plus grande (3,18 Å) (Fig. 2). Nous retrouvons également comme dans $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\beta$ et Ag_8GeSe_6 (Eulenberger, 1977) des liaisons Ag—Ag relativement courtes, aucune n'étant cependant inférieure à 2,99 Å (Tableau 5). Rappelons que dans l'argent métallique, la distance moyenne Ag—Ag est de 2,89 Å.

Les atomes de sélénium Se(1) et Se(5) sont au centre d'une pyramide à base carrée, cinq atomes d'argent occupant les sommets de cette pyramide. L'atome de sélénium Se(2) a la coordinence huit. Six atomes d'argent se trouvent aux sommets d'un prisme déformé à base triangulaire, deux autres atomes d'argent étant dans le plan équatorial du prisme, dans des directions perpendiculaires à ses faces verticales. L'atome de sélénium Se(3) est au centre d'une pyramide à base pentagonale, le sommet de cette pyramide étant occupé par un atome de germanium, la base étant formée par des atomes d'argent. L'atome de sélénium Se(4) présente un environnement tétraédrique, un des sommets du tétraèdre étant occupé par un atome de germanium, les trois autres sommets par des atomes d'argent.

La structure de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta'$ est assez semblable à celle de Ag_8GeSe_6 si l'on ne considère que les atomes de germanium et de soufre (ou de sélénium). La maille de Ag_8GeSe_6 est pratiquement la juxtaposition de deux mailles de Ag_8GeSe_6 accolées le long du plan xOz (Figs. 1 et 3). Dans les deux cas, les tétraèdres GeX_4

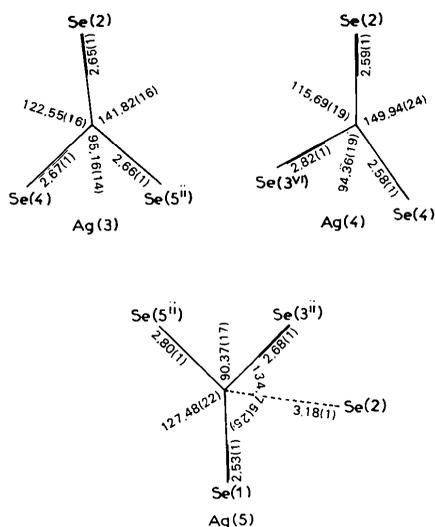


Fig. 2. Environnement des atomes Ag(3), Ag(4) et Ag(5), montrant les angles ($^\circ$) et distances (Å).

Tableau 5. Plus courtes distances Ag—Ag (Å) rencontrées dans la structure

Ag(1)—Ag(3)	3,03 (1)	Ag(1)—Ag(3 ^l)	3,03 (1)
Ag(2)—Ag(4 ^{ll})	2,99 (1)	Ag(2)—Ag(5 ^{ll})	3,07 (1)
Ag(2)—Ag(3 ^{ll})	3,07 (1)	Ag(2)—Ag(2 ^l)	3,13 (1)
Ag(3)—Ag(4)	3,15 (1)	Ag(3)—Ag(3 ^l)	3,18 (1)
Ag(5)—Ag(5 ^l)	2,99 (1)		

forment un arrangement presque exactement cubique à faces centrées (de paramètres $a'' = b'' = 10,95$ et $c'' = 10,59$ Å pour le sulfure). La différence essentielle provient de la distribution des atomes d'argent pour lesquels on observe les environnements suivants:

	Ag_8GeS_6	Ag_8GeSe_6
Tétraèdre déformé	12	12
Triangulaire plan	0	12
Triangulaire plan + 4 ^{ème} distance longue	16	8
Dicoordiné	4	0.

Ces deux structures dérivent étroitement de celle de $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\gamma$ (Fig. 4). Dans cette dernière, les tétraèdres GeTe_4 forment exactement un réseau cubique à faces centrées. On obtient la structure de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta'$ en déplaçant légèrement la position des atomes de tellure Te(1) et Te(2) par rapport à leurs positions 4(a) et 24(g) du groupe $F43m$. Ag_8GeS_6 se déduit également de $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\gamma$ par déplacement de ces mêmes positions, mais alors que dans $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta'$ les atomes de sélénium Se(1) et Se(2) restent dans les mêmes plans yOz et $y\frac{1}{2}z$ que les atomes de germanium, dans Ag_8GeS_6 les atomes de soufre se trouvent alternativement de part et d'autre de ce plan.

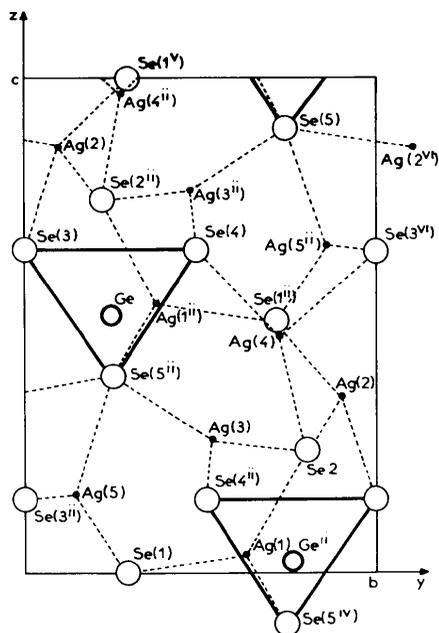


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement au côté a. Les tétraèdres GeSe_4 sont représentés en traits gras. Seuls figurent les atomes dont les cotes sont comprises entre 0 et $\frac{1}{2}$.

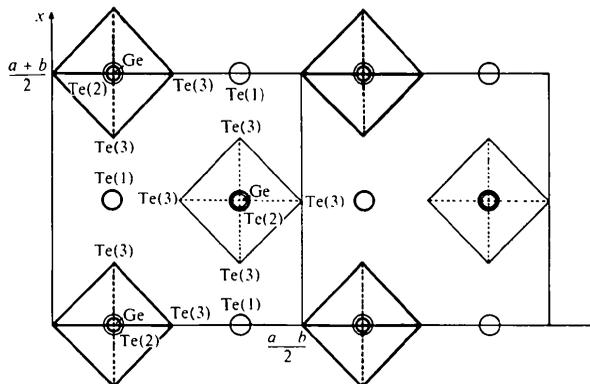


Fig. 4. Projection sur le plan (001) des atomes de germanium et de tellure dans $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\gamma$.

Conclusion

La structure de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta'$ est constituée d'une ossature de tétraèdres GeSe_4 formant un réseau cubique à faces centrées. Les atomes d'argent se répartissent dans les interstices tétraédriques définis par les atomes de sélénium. Alors que dans $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\gamma$ les atomes d'argent se répartissent de façon statistique à l'intérieur de ces cavités, dans $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta'$ et Ag_8GeS_6 , seulement un certain nombre de celles-ci sont occupées, et de façon entière, par les atomes d'argent, ces deux dernières structures différant par le type des cavités occupées.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–148.
- DELOUME, J., FAURE, R., LOISELEUR, H. & ROUBIN, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3189–3193.
- EULENBERGER, G. (1977). *Monatsh. Chem.* **108**, 901–913.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GOROCHOV, O. (1968). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **266**, 1054–1062.
- HAHN, H., SCHULZE, H. & SECHSER, L. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 451.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- RYSANEK, N., LARUELLE, P. & KATTY, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 692–696.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 249–254

Structure du Sulfate de Vanadyle Hexahydraté

PAR M. TACHEZ ET F. THÉOBALD

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 32 rue Mégevand,
25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 19 juin 1979, accepté le 1 octobre 1979)

Abstract

The structure of vanadyl sulphate hexahydrate, $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, has been determined by a single-crystal X-ray analysis and refined by least squares. The compound crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with cell parameters: $a = 7.473$ (2), $b = 10.137$ (2), $c = 6.202$ (3) Å, $\alpha = 101.90$ (3), $\beta = 95.54$ (3), $\gamma = 92.12$ (2)°, $Z = 2$, $V = 456.79$ Å³, $d_x = 1.96$ Mg m⁻³. The asymmetric unit consists of one isolated (VO₆) octahedron, one isolated (SO₄) tetrahedron, and one free molecule of water of crystallization, held together by hydrogen bonds. Five water molecules are coordinated to the vanadium. The final R index is 0.029 with 1906 independent reflections. Structural relationships between $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are discussed.

Introduction

Le sulfate de vanadyle hexahydraté a été signalé par Gerland (1877), Koppel & Behrendt (1903) et par Sommer (1958); il existe seulement en dessous de 286,6 K. L'étude de sa structure cristalline a été effectuée dans la perspective d'une étude générale des liaisons hydrogène et de la topotaxie des sulfates de vanadyle hydratés.

Obtention des cristaux

On laisse concentrer une solution contenant 35% en poids de sulfate de vanadyle et 65% d'eau à 273 K

dans un dessiccateur contenant P₄O₁₀ comme déshydratant (Tachez, Théobald & Trouillot, 1976). Des cristaux apparaissent au bout de quelques jours; ce sont des petites plaquettes bleu-clair de dimensions 2 × 0,3 × 0,05 mm, allongées suivant l'axe c . Pour pouvoir les étudier, on doit les placer dans un tube de Lindemann pour empêcher leur déshydratation. Lorsqu'on laisse la solution se concentrer jusqu'à la prise en masse, il se forme finalement du sulfate de vanadyle pentahydraté par suite de l'augmentation de la concentration.

$\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système triclinique (Tachez *et al.*, 1976); les paramètres ont été mesurés sur un diffractomètre automatique.

Résolution de la structure

Les intensités de 3873 réflexions indépendantes d'un monocristal, ont été mesurées sur un diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de diffractométrie de l'Université Claude Bernard, Lyon) à une température de 233 K. La radiation utilisée est celle du molybdène Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,7107$ Å) rendue monochromatique par une lame de graphite.

Etant donné que $Z = 2$ la maille est probablement centrosymétrique; les réflexions indépendantes se situent dans la moitié de la sphère du réseau réciproque; nous avons limité la valeur de θ à 35°. Le coefficient d'absorption calculé d'après *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) est $\mu = 0,716$ mm⁻¹. Un programme effectue les corrections de Lorentz et de polarisation et sélectionne 1906 réflexions