

Fig. 6. Illustration showing a possible weak hydrogen bond between O(3') and O(4) in cellulose. Note O(3')---H(O4) is 2.40 Å.

currently being investigated in these laboratories in the light of the intermolecular hydrogen bonding in α -lactose monohydrates.

It is a pleasure to thank Dr Hung-Yin Lin of these laboratories for helping with the illustrations. We are grateful to the National Science Foundation for financial support (grant GP-15977).

References

- BERMAN, H., CHU, S. & JEFFREY, G. A. (1967). *Science*, **157**, 1576.
- BERMAN, H. & KIM, S. H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 897.
- BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1963). *Science*, **141**, 921.
- BROWN, G. M. & LEVY, H. A. (1965). *Science*, **147**, 1038.
- BROWN, C. J., COX, G. C. & LLEWELLYN, F. J. (1966). *J. Chem. Soc.(A)*, p. 922.
- BROWN, C. J. (1966). *J. Chem. Soc.(A)*, p. 927.
- CARLSTRÖM, D. (1962). *Biochem. Biophys. Acta*, **59**, 361.
- CHU, S. & JEFFREY, G. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 830.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
- FRIES, D. C. & SUNDARALINGAM, M. (1971). In preparation.
- HALL, S. R. (1967). Private communication.
- HERMANS, P. (1943). *Kolloid-Z.* **102**, 169.
- HORDVIK, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1943.
- HYBL, A., RUNDLE, R. E. & WILLIAMS, D. E. (1965). *J. Amer. Soc.* **87**, 2779.
- JACOBSON, R. A., WUNDERLICH, J. A. & LIPSCOMB, W. N. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 598.
- JEFFREY, G. A. & ROSENSTEIN, R. D. (1964). *Advanc. Carbohyd. Res.* **19**, 7.
- JOHNSON, C. K. (1965). *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635.
- KIM, S. H. & JEFFREY, G. A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 537.
- KIM, S. H. & ROSENSTEIN, R. D. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 648.
- RAMACHANDRAN, G. N., RAMAKRISHNAN, C. & SASISEKHARAN, V. (1963). In *Aspects of protein Structure*, edited by G. N. RAMACHANDRAN, p. 121. London: Academic Press.
- ROBERTSON, J. H. & SHELDRIK, S. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 820.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- SUNDARALINGAM, M. (1965a). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 599.
- SUNDARALINGAM, M. (1965b). A. C. A. Meeting, Suffern, New York, Feb. 24-26. Abstract No. A7.
- SUNDARALINGAM, M. (1968). *Biopolymers*, **6**, 189.
- SUNDARALINGAM, M. (1969). *Biopolymers*, **7**, 821.
- SUNDARALINGAM, M. (1970). Joint Conference of the Chemical Institute of Canada and American Chemical Society, Toronto. (Abstracts) May 24-29, 1970.
- SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *J. Mol. Biol.* **13**, 930.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 1005

Structure Cristalline du Bronze de Vanadium $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$

PAR JEAN GALY ET DANIELE LAVAUD

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S.,
351, cours de la Libération, 33-Talence, France

(Reçu le 11 septembre 1970)

The single-crystal structure determination of a new vanadium bronze gives its composition as $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($x=1.82$). $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ is monoclinic with space group Cm and the parameters $a=15.38$, $b=3.61$, $c=7.37$ Å, $\beta=102^\circ$. Double strings of VO_6 octahedra forming $(\text{V}_4\text{O}_{11})_n$ sheets by edge and corner sharing are held together by copper ions. The $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ vanadium bronze can be considered as the second member of a new group of $M_xB_2nO_{4n+3}$ compounds ($x \leq n$).

Une étude approfondie du système $\text{Cu}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{VO}_2$ a été effectuée par Casalot (1968). Plusieurs phases de type 'bronzes oxygénés' ont été préparées et étudiées.

Récemment Galy, Lavaud, Casalot & Hagenmüller (1970) ont déterminé la structure fine des phases $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ et ϵ . Une fusion prolongée de $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$ en

traîne sa décomposition; le spectre X du produit obtenu est extrêmement complexe et témoigne de la présence simultanée de plusieurs phases. De cette masse fondue, un monocristal a pu être isolé, il se présente sous forme d'une fine aiguille prismatique de couleur noire et de dimensions $0,01 \times 0,01 \times 0,5$ mm.

L'étude radiocristallographique a montré qu'il s'agit d'une phase inédite.

Une détermination structurale complète a été entreprise sur ce monocristal, elle a permis d'en préciser la composition.

Etude radiocristallographique

L'étude radiocristallographique a été effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg à intégration. La radiation utilisée est la raie $\text{Cu } K\alpha$. La symétrie est monoclinique.

Les paramètres obtenus à partir des diagrammes de Bragg et de Weissenberg figurent au Tableau 1. La règle d'existence relevée pour les réflexions hkl ($h+k=2n$) correspond aux groupes spatiaux $C2$, Cm ou $C2/m$.

Tableau 1. *Données cristallographiques des phases $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$*

	$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($x=1,82$)	$\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ ($x=0,55$) Casalot (1968)
Paramètres	$a=15,38 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $b=3,61 \pm 0,02$ $c=7,37 \pm 0,03$ $\beta=102^\circ \pm 0,5^\circ$	$a=15,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b=3,62 \pm 0,01$ $c=10,10 \pm 0,01$ $\beta=106^\circ 9' \pm 0,5'$
Groupes spatiaux	Cm	Cm
d_{exp}		3,85
d_z	4,11	3,89
Z	2	6

Détermination de la structure

L'intensité des diverses réflexions hkl recueillies à l'aide de la chambre de Weissenberg (technique des films multiples) a été mesurée par microdensitométrie. Seule la correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée.

Les facteurs de diffusion relatifs au vanadium, à l'oxygène et au cuivre sont tirés des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Le facteur de diffu-

Tableau 2. *Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique dans $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$*

Atomes	x	y	z	B	Positions
$\text{Cu}(1)$ ($\tau_1=0,49$)	0,5003	0,211	0,4877	0,29 \AA^2	4b
$\text{Cu}(2)$ ($\tau_2=0,84$)	0,2574	$\frac{1}{2}$	0,4512	1,92	2a
V(1)	0,1203	0	0,1507	0,28	2a
V(2)	0,3367	0	0,1459	0,22	2a
V(3')	0,1823	$\frac{1}{2}$	-0,1421	0,34	2a
V(4')	0,4029	$\frac{1}{2}$	-0,1507	0,18	2a
O(1')	0,136	$\frac{1}{2}$	0,108	0,42	2a
O(2')	0,308	$\frac{1}{2}$	0,067	0,50	2a
O(3)	0,192	0	-0,068	0,35	2a
O(4)	0,382	0	-0,091	0,39	2a
O(5)	0,005	0	-0,027	0,39	2a
O(6)	0,092	0	0,354	0,51	2a
O(7)	0,257	0	0,316	0,48	2a
O(8)	0,429	0	0,294	0,43	2a
O'(9')	0,089	$\frac{1}{2}$	0,710	0,45	2a
O'(10')	0,260	$\frac{1}{2}$	0,709	0,48	2a
O'(11')	0,422	$\frac{1}{2}$	0,633	0,46	2a

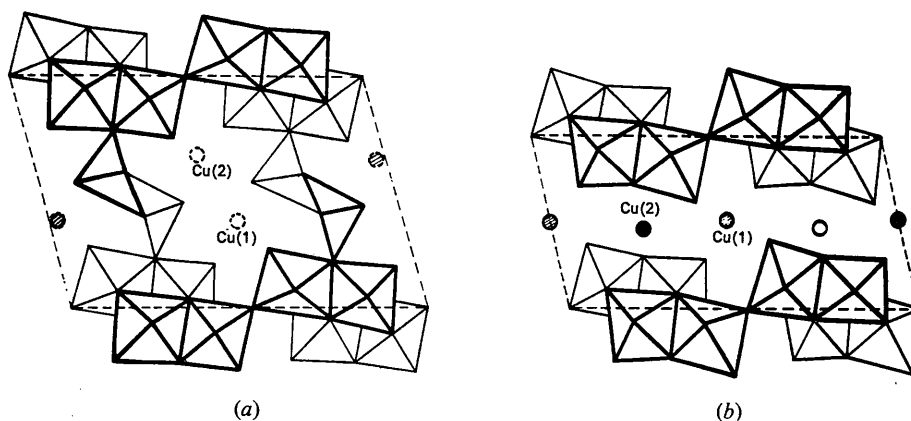


Fig. 1. Projection des structures idéalisées de (a) $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ et (b) $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$.

sion du cuivre a été corrigé du coefficient de dispersion anormale.

Les calculs ont été réalisés sur IBM 1130 (programmes Saux & Galy).

Remarques liminaires

Nous avons pu constater la grande similitude entre les paramètres cristallins *a* et *b* de la phase étudiée et ceux de la phase $Cu_xV_2O_5\beta$ (Tableau I). Cette remarque nous a conduit à envisager une structure de départ bâtie à partir de certains éléments constitutifs de $Cu_xV_2O_5\beta$. La projection de celle-ci sur le plan *xOz* est représentée à la Fig. 1. Le feuillet formé par l'association de chaînes doubles en zigzag formées d'octaèdres VO_6 a été reporté dans le réseau de la phase inconnue. La composition des feuillets ainsi obtenus est $(V_4O_{11})_n$.

Afin d'assurer la cohésion de ce réseau nous avons inséré entre ces feuillets des atomes de cuivre, cette insertion donne une composition $Cu_xV_4O_{11}$ avec un maximum de *x*=2 lorsque toutes les positions idéales sont occupées (Fig. 1).

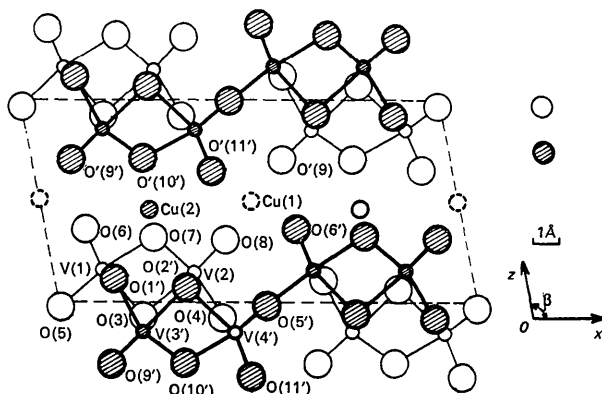


Fig. 2. Projection de la structure de $Cu_xV_4O_{11}$ sur le plan (010); ○ Atome en 0, ● Atome en 1/2, Cu(1) en $y=0,211$.

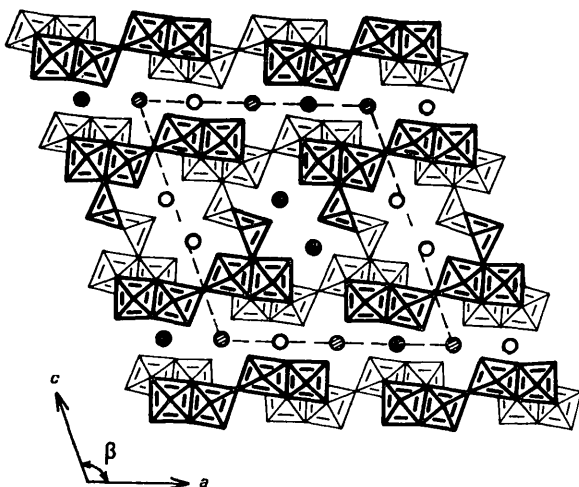


Fig. 3. Structure de la phase hypothétique $Cu_xV_5O_{13}$.

Détermination de la structure

Nous avons vu que trois groupes spatiaux étaient possibles *C2*, *Cm* ou *C2/m*. Le test de Howells, Phillips & Rogers (1950) caractérise un groupe non centrosymétrique, c'est le cas des groupes *C2* et *Cm*.

Dans un premier temps, nous sommes limitées à l'étude de la projection du réseau sur le plan (010). Nous n'avons considéré que les groupes spatiaux *C2* et *Cm* auxquels correspondent respectivement les groupes plans *P2* centrosymétrique et *P2* non centrosymétrique.

La déconvolution de la projection de la fonction de Patterson, ainsi que l'étude des sections $y=0$ et $y=1/4$ a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes lourds, vanadium et cuivre.

Les facteurs de reliabilité

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

obtenus à partir de ces premières hypothèses sont:

$$R = 0,26 \text{ pour } Cm$$

$$R = 0,40 \text{ pour } C2.$$

Au vu de ces premiers résultats, l'étude structurale a été poursuivie sur la base du groupe *Cm*.

Les coordonnées réduites de six atomes d'oxygène [O(6), O(7), O(8), O(9), O(10) et O(11)] ont été déterminées après une étude approfondie de la section de Patterson en $y=1/4$. Les positions de cinq autres atomes d'oxygène ont été définies par fonctions différence successives. Le facteur de reliabilité est alors satisfaisant $R=0,11$ pour les 96 taches *h0l* observées.

La maille idéale comporte à ce moment la composition $Cu_4V_8O_{22}$ (2 motifs $Cu_2V_4O_{11}$ par maille).

Un premier calcul de *R* sur l'ensemble des réflexions *hkl* observées en plaçant tous les atomes dans les plans de cote $y=0$ et $1/2$ s'est soldé par un échec.

Cet échec était imputable aux atomes de cuivre. Leurs cotes *y* ont été précisées par une série de sections de densité électronique effectuées perpendiculairement à l'axe *Oy*.

$$Cu(1) \ y = 1/2 \quad \text{positions } 2(a)$$

$$Cu(2) \ y = 0,21 : \text{positions } 4(b)$$

Affinement de la structure

Après quelques cycles d'affinement portant sur les coordonnées réduites des atomes et leurs paramètres d'agitation thermique isotrope, le facteur de reliabilité se stabilise à la valeur $R=0,108$ pour l'ensemble des 260 réflexions *hkl* observées.

L'obtention de facteurs d'agitation thermique élevés, notamment pour les atomes de cuivre, nous a conduit à envisager un déficit en cuivre par rapport à la composition idéale, la formule devenant alors $Cu_xV_4O_{11}$ avec $x < 2$.

Plusieurs cycles d'affinement nous ont permis de déterminer la composition du monocristal correspon-

atomes d'oxygène O'(10'), O'(11'), O(7) ($y=0$) et O(7) ($y=1$) forment donc un tétraèdre fortement distordu, Cu(2) se plaçant très près de la face O'(10') O(7) ($y=0$) O(7) ($y=1$).

Discussion

$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ est donc une phase inédite de type 'bronze oxygéné de vanadium'. La non-stoechiométrie observée pour la formule $\text{Cu}_{1,82}\text{V}_2\text{O}_5$ entraîne automatiquement la présence de cuivre au degré d'oxydation +II puisque le degré d'oxydation maximum du vanadium est +V. Trois possibilités s'offrent en fait pour formuler la phase $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$:

- $\text{Cu}_{2-x}^{2+}\text{Cu}_{2(x-1)}^{+}\text{V}_4^{5+}\text{O}_{11}$. Cette formulation ne correspond pas aux bronzes de vanadium qui exigent la présence simultanée des degrés d'oxydation +IV et +V.

- $\text{Cu}_x^{2+}\text{V}_{2(3-x)}^{5+}\text{V}_{2(x-1)}^{4+}\text{O}_{11}$. Dans cette phase tout le cuivre inséré se trouverait au degré d'oxydation +II.

- $\text{Cu}_{x-y}^{2+}\text{Cu}_y^{+}\text{V}_{2(3-x)+y}^{5+}\text{V}_{2(x-1)-y}^{4+}\text{O}_{11}$. C'est le cas intermédiaire entre les deux précédents. Le cuivre peut être simultanément aux degrés d'oxydation +I et +II.

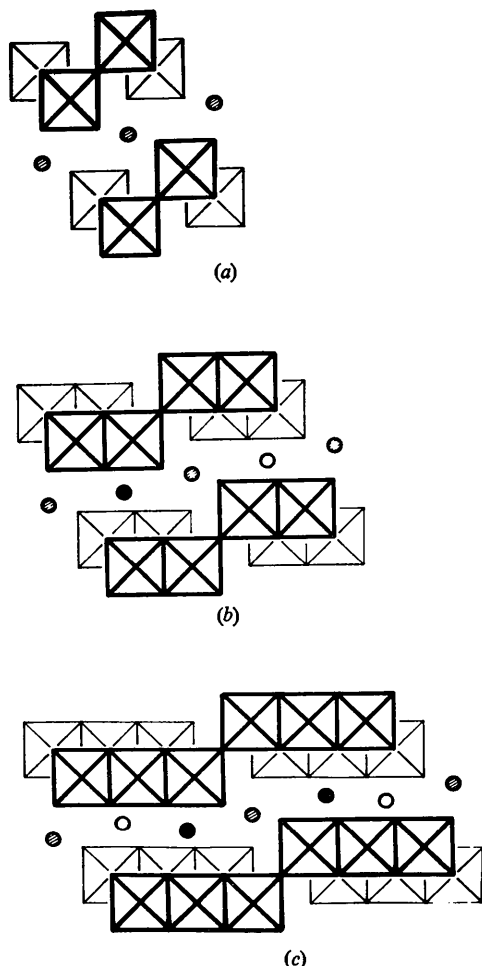


Fig. 4. Structure des trois premiers composés de la série $\text{M}_x\text{B}_{2n}\text{O}_{4n+3}$; (a) $\text{M}_x\text{B}_2\text{O}_7$, (b) $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$, (c) $\text{M}_x\text{B}_6\text{O}_{15}$.

Cette dernière formulation, bien que très complexe, pourrait être la plus vraisemblable. L'étude cristallographique ne laisse apparaître en fait pour les atomes de cuivre ni l'environnement linéaire qui caractérise souvent le cuivre +I, ni l'environnement carré qu'on pourrait prévoir pour le cuivre +II. La phase $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ riche également en cuivre permet de faire les mêmes remarques comme l'ont montré Casalot, Lavaud, Galy & Hagenmüller (1970).

$\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ entraîne des implications particulièrement intéressantes sur le plan structural. Les feuillets $(\text{V}_4\text{O}_{11})_n$ sont identiques à ceux de $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Ces réseaux pourraient s'imbriquer alternativement au niveau des mailles et former alors une phase intermédiaire originale. La structure de ce bronze hypothétique qui comporterait la formulation $\text{Cu}_x\text{V}_5\text{O}_{13}$ est représentée à la Fig. 3. Les paramètres d'une telle phase seraient approximativement $a=15,3$, $b=3,6$, $c=17,4$ Å, $\beta=105^\circ$ et le groupe spatial Cm .

De telles phases résultant de l'imbrication ordonnée de deux réseaux ayant des points communs ont été mises en évidence notamment par Andersson, Mumme & Wadsley (1966, 1968) pour l'oxyde mixte $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ constitué de blocs alternés provenant de structures de $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ et de $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ et dans le titane de sodium $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$.

La structure de $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ permet d'envisager également la possibilité de réseaux dont l'unité de base serait un feuillet constitué par l'association de chaînes simples, doubles ou triples comme l'illustre la Fig. 4. La formule générale de tels composés serait: $\text{M}_x\text{B}_{2n}\text{O}_{4n+3}$ avec $x \leq n$, n étant le nombre d'octaèdres constitutifs de la chaîne:

- $n=1$: $\text{M}_x\text{B}_2\text{O}_7$ inconnu
- $n=2$: $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($x=1,82$)
- $n=3$: $\text{M}_x\text{B}_6\text{O}_{15}$ inconnu.

Ces relations géométriques structurales pourraient être le point de départ d'une systématique dans le cadre de ces phases non-stoechiométriques particulièrement originales que sont les bronzes de vanadium.

Références

- ANDERSSON, S., MUMME, W. G. & WADSLY, A. D. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 802.
- CASALOT, A. (1968). Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Univ. de Bordeaux.
- CASALOT, A., LAVAUD, D., GALY, J. & HAGENMÜLLER, P. (1970). *J. Solid State Chem.* **2**, 544.
- GALY, J., LAVAUD, D., CASALOT, A. & HAGENMÜLLER, P. (1970). *J. Solid State Chem.* **2**, 531.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- WADSLY, A. D. & MUMME, W. G. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 392.