

conclusion is also supported by a comparative study of $A15$ and σ -phase structures.

It is worth pointing out that even those authors who base their predictions of ordering in σ phases on size-factor considerations assume that some overlap occurs between spheres occupying the J sites [Wilson & Spooner, 1973, Fig. 2(b)]; the need for admitting that such deformed spheres occur can only be interpreted in terms of electronic interaction between neighbouring J sites.

We wish to thank Professor S. García-Blanco and Professor S. Martínez Carrera of Instituto de Química-Física Rocasolano, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, Spain, for the provision of facilities on the automatic diffractometer and processing of data.

We are indebted to Dr W. H. Taylor for criticizing the manuscript and for his helpful suggestions.

References

- ALTE DA VEIGA, L. M. (1963). PhD Dissertation, Univ. of Cambridge, England.
- ALTE DA VEIGA, L. M. (1966). *Port. Phys.* **4**(3), 205–214.
- BERGMAN, B. G. & SHOEMAKER, D. P. (1951). *J. Chem. Phys.* **19**, 515.
- BERGMAN, B. G. & SHOEMAKER, D. P. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 857–865.
- BROWN, P. J. & FORSYTH, J. B. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 362–364.
- COSTA, M. M. R., ALTE DE VEIGA, L. M., DE ALMEIDA, M. J. M., ANDRADE, L. R. & MATOS BEJA, A. (1978). *Rev. Iberoam. Cristalogr. Mineral. Metalog.* **1**(1), 73–76.
- DICKINS, G. J., DOUGLAS, A. M. B. & TAYLOR, W. H. (1951). *J. Iron Steel Inst. London*, **167**, 27.
- FARQUHAR, M. C. M. & LIPSON, H. (1946). *Proc. Phys. Soc. London*, **58**, 200–206.
- FORSYTH, J. B. & ALTE DA VEIGA, L. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 543–546.
- FORSYTH, J. B. & ALTE DA VEIGA, L. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 509–512.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
- GELLER, S. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 885–889.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, G. R. & DOUGLASS, D. H. (1973). *J. Low Temp. Phys.* **14** (5, 6), 565–573.
- KASPER, J. S. (1956). *Theory of Alloy Phases. Trans. Am. Soc. Met.* **48A**, 264.
- KASPER, J. S., DECKER, B. F. & BELANGER, J. R. (1951). *J. Appl. Phys.* **22**, 361–362.
- KASPER, J. S. & WATERSTRAT, R. M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 289–295.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Crystalline State*, Vol. III. London: Bell.
- NEVITT, M. V. (1962). *Electronic Structures and Alloy Chemistry of Transition Elements*, edited by P. A. BECK. New York: Interscience.
- PEARSON, W. B. (1958, 1967). *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, edited by W. B. PEARSON, Vols. 1, 2. London: Pergamon Press.
- RAUB, E. (1957). *Z. Metallkd.* **48**, 53–55.
- REUTH, E. C. & WATERSTRAT, R. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 186–195.
- SHOEMAKER, D. P. & BERGMAN, B. G. (1950). *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5793.
- SINHA, A. K. (1972). *Prog. Mater. Sci.* **15**, 104–109.
- SPOONER, F. J. & WILSON, C. G. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1533–1538.
- SPOR, R. W., CLAUS, H. & BECK, P. A. (1967). *Adv. X-ray Anal.* **10**, 213–219.
- WATERSTRAT, R. M. & DICKENS, B. (1974). *J. Appl. Phys.* **45**(9), 3726–3728.
- WATERSTRAT, R. M. & KASPER, J. S. (1957). *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **209**, 872–873.
- WILSON, C. G. & SPOONER, F. J. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 342–352.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1757–1761

Structure du Sulfate de Vanadyle Pentahydraté $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4\beta$ (Variété Orthorhombique)

PAR MICHEL TACHEZ ET FRANÇOIS THÉOBALD

Université de Franche-Comté, Laboratoire de Chimie-Physique, 32 rue Mégevand, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 24 septembre 1979, accepté le 7 mars 1980)

Abstract

β - $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is orthorhombic, space group $Pmn2_1$, with cell parameters $a = 7.234$ (1), $b = 9.304$ (1), $c =$

0567-7408/80/081757-05\$01.00

6.184 (2) Å, $Z = 2$, $V = 416.23$ Å³, $d_m = 2.021$ (8), $d_x = 2.02$ Mg m⁻³. The structure was refined to $R = 0.0335$ for 830 unique reflexions; it consists of isolated $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ octahedra and isolated $(\text{SO}_4)^{2-}$ tetra-

© 1980 International Union of Crystallography

hedra. The SO₄ groups are the only hydrogen-bond acceptors in the structure. Comparison with VOSO₄·6H₂O is made.

Introduction et obtention des cristaux

Ballhausen, Djurinskij & Watson (1968) ont signalé trois variétés de sulfate de vanadyle pentahydraté. La structure de la variété la plus stable (variété monoclinique) a déjà été résolue (Tachez, Théobald, Watson & Mercier, 1979). La cristallisation d'une solution aqueuse très concentrée de sulfate de vanadyle, de consistance très sirupeuse obtenue par évaporation, conduit à basse température (273 K) à des cristaux bleu-clair de sulfate de vanadyle pentahydraté: cette deuxième forme est qualifiée d'instable par Ballhausen *et al.* (1968). Il s'agit d'une phase métastable qui se transforme facilement en VOSO₄·5H₂O (variété monoclinique). Nous avons déterminé sa structure qui présente certaines analogies avec celle de VOSO₄·6H₂O.

Partie expérimentale

Les monocristaux isolés et placés en tube de Lindemann ont été étudiés par la méthode de précession. Les spectres de diffraction des rayons X présentent les extinctions systématiques suivantes: $h + k = 2n + 1$ sur $hk0$, $h = 2n + 1$ sur $h00$ et $k = 2n + 1$ sur $0k0$. Elles sont compatibles avec les groupes spatiaux $Pmn2_1$ (n° 31) et $Pmnm$ (n° 59); dans ce dernier cas deux orientations sont possibles. Les paramètres cristallins ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius (Centre de Diffraction de l'Université Claude Bernard de Lyon). La densité mesurée par Ballhausen *et al.* (1968) est $2,021 \pm 0,008$ Mg m⁻³. Avec $Z = 2$, la densité calculée est $2,02 \pm 0,01$ Mg m⁻³.

Un monocristal en forme de petite plaquette (0,1 × 0,2 × 0,25 mm) a été choisi pour l'enregistrement des intensités diffractées avec la radiation K α du molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å). Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur graphite, balayage $\omega - 2\theta$; la valeur de θ est comprise entre 1 et 35°. Le coefficient d'absorption, calculé d'après les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), est $\mu = 1,33$ mm⁻¹. Aucune correction d'absorption n'a été faite.

Sur 1105 intensités mesurées, 830 répondent au critère de validité suivant: $I > 2,5\sigma(I)$, après correction de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

La fonction de Patterson, les synthèses de Fourier et les affinements ont été calculés à l'aide du programme

SHELX (Sheldrick, 1976). La fonction de Patterson tridimensionnelle donne principalement quatre pics d'intensités sensiblement égales. La solution consistant à prendre pour distance V–V, la distance origine–pic la plus longue possible, nous a permis de localiser l'atome de vanadium. En effet, on admet que les atomes lourds de vanadium se placent dans la maille le plus loin possible les uns des autres. Pour résoudre cette structure, nous avons commencé, dans le groupe $Pmnm$ (n° 59) de symétrie plus élevée que le groupe $Pmn2_1$ (n° 31), par calculer une synthèse de Fourier à partir de la position de l'atome de vanadium ($x = 0$; $y = 0,2863$; $z = 0$; origine en mmn). Nous avons pu alors localiser les positions de l'atome de soufre ($x = 0$; $y = 0,765$; $z = 0,004$) et de cinq atomes d'oxygène. Il apparaît que le bon groupe est $Pmn2_1$ (n° 31), car les symétries du groupe $Pmnm$ engendreraient trop d'atomes dans la maille.

Une deuxième synthèse de Fourier nous permet de localiser tous les atomes d'oxygène. Les atomes de vanadium, de soufre et d'oxygène O(1), O(2), O(6) et O(7) sont en positions particulières $2(a)$ avec $z = 0$ pour l'atome de vanadium.

L'affinement des positions des atomes (1 V, 1 S et 7 O) par la méthode de moindres carrés avec matrice entière donne un facteur résiduel $R = \sum |F_c| - |F_o| / \sum F_o = 0,057$; lorsqu'on introduit les paramètres d'agitation thermique anisotrope, R atteint la valeur 0,042.*

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP. 35262: 7 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 relatives ($\times 10^4$, pour $H \times 10^3$), facteurs d'agitation thermique équivalents pour les atomes de vanadium, de soufre et d'oxygène, et facteurs d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène

	x	y	z	B_{eq}/B_{iso} (Å ²)
V	0	2865 (1)	0	1,43
O(1)	0	3473 (5)	-2405 (9)	2,58
O(2)	0	1713 (6)	3139 (8)	2,06
O(3)	2029 (5)	1388 (3)	-461 (6)	2,17
O(4)	1951 (5)	4143 (4)	1318 (8)	2,56
S	0	7648 (1)	230 (3)	1,35
O(5)	1670 (4)	8570 (3)	418 (6)	1,78
O(6)	0	6611 (6)	2026 (10)	2,25
O(7)	0	6915 (6)	-1855 (9)	2,16
H(2)	87 (6)	166 (5)	390 (9)	1,82
H(31)	182 (3)	48 (1)	-61 (18)	11,07
H(32)	282 (8)	155 (9)	-146 (10)	7,06
H(41)	171 (9)	466 (6)	205 (11)	4,51
H(42)	313 (8)	389 (6)	180 (10)	3,00

Les positions des atomes d'hydrogène autour de O(2), O(3) et O(4) sont déterminées par un calcul de la fonction de Fourier 'différence'. Il n'y a aucune ambiguïté sur les coordonnées des atomes d'hydrogène H(2), H(41) et H(42), mais lorsqu'on continue l'affinement des paramètres atomiques, la position des atomes d'hydrogène H(31) et H(32) varie beaucoup; leur facteur d'agitation isotope U_{11} augmente et les longueurs et l'angle dans la molécule H₂O(3) ne sont plus significatifs. R atteint la valeur 0,0338. En continuant les affinements et en imposant les contraintes suivantes: O(3)—H(31) et O(3)—H(32) = 0,85 Å; H(31)—H(32) = 1,332 Å, l'indice résiduel se stabilise à la valeur $R = 0,034$. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotope sont rassemblés

dans le Tableau 1. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des atomes neutres V, S, O et H figurant dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Description de la structure

Une vue de la structure de VOSO₄·5H₂Oβ (forme orthorhombique) réalisée sur traceur Benson à l'aide du programme ORTEP de Johnson (1965) est représentée sur la Fig. 1.

Les polyèdres de coordination de l'atome de vanadium et de l'atome de soufre sont complétés par les symétriques de O(3), O(4) et O(5) par rapport au plan yz .

Les cinq molécules d'eau entourent l'atome de vanadium; on retrouve l'ion aquapentavanadyle comme dans le composé VOSO₄·6H₂O (Tachez & Théobald, 1980). Il y a un plan de symétrie qui contient les liaisons axiales, l'une courte: 1,591 (5) Å et l'autre longue: 2,218 (5) Å.

Les quatre liaisons V—O équatoriales sont sensiblement égales (moyenne: 2,024 Å).

Le tétraèdre SO₄ est assez déformé. Le plan de symétrie yz passe par S, O(6) et O(7). Les deux liaisons S—O(5) sont un peu plus longues que les autres. La moyenne des liaisons de type S—O est 1,475 (5) Å et la moyenne des angles de types O—S—O est 109,5 (2)°. Les distances et angles à l'intérieur des octaèdres VO₆ et des tétraèdres SO₄ sont résumés dans le Tableau 2.

Les octaèdres VO₆ et les tétraèdres SO₄ sont isolés les uns par rapport aux autres.

La structure peut donc se décrire comme une superposition de couches formées alternativement

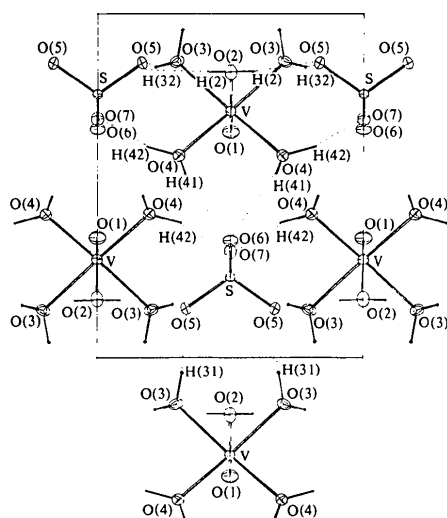


Fig. 1. Vue générale de la structure, projetée sur le plan (001), et liaisons hydrogène.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°)

Octaèdre VO ₆			
V—O(1)	1,591 (5)	O(1)—O(2)	3,799 (7)
V—O(2)	2,218 (5)	2 × O(1)—O(3)	2,714 (5)
2 × V—O(3)	2,031 (3)	2 × O(1)—O(4)	2,772 (6)
2 × V—O(4)	2,018 (4)	2 × O(2)—O(3)	2,683 (5)
		2 × O(2)—O(4)	2,894 (6)
		2 × O(3)—O(4)	2,790 (5)
		2 × O(3)—O(4 ¹)	4,011 (5)
		O(3)—O(3 ¹)	2,936 (7)
		O(4)—O(4 ¹)	2,823 (8)
		O(1)—V—O(2)	171,9 (2)
		2 × O(1)—V—O(3)	96,3 (2)
		2 × O(1)—V—O(4)	99,7 (2)
		2 × O(2)—V—O(3)	78,2 (1)
		2 × O(2)—V—O(4)	86,1 (2)
		2 × O(3)—V—O(4)	87,1 (1)
		2 × O(3)—V—O(4 ¹)	164,3 (2)
		O(3)—V—O(3 ¹)	92,8 (2)
		O(4)—V—O(4 ¹)	89,0 (2)
Tétraèdre SO ₄			
2 × S—O(5)	1,486 (3)	O(5)—O(5 ¹)	2,416 (6)
S—O(6)	1,471 (6)	2 × O(5)—O(6)	2,402 (6)
S—O(7)	1,458 (6)	2 × O(5)—O(7)	2,409 (5)
		O(6)—O(7)	2,417 (7)
		O(5)—S—O(5 ¹)	108,8 (2)
		2 × O(5)—S—O(6)	108,6 (2)
		2 × O(5)—S—O(7)	109,8 (2)
		O(6)—S—O(7)	111,2 (3)

Code de symétrie

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

d'octaèdres VO_6 et de tétraèdres SO_4 rangés le long de l'axe [010] et penchés par rapport au plan yz. Les couches sont séparées par $c/2 = 3,092 \text{ \AA}$.

Etude des molécules d'eau et des liaisons hydrogène

Contrairement au sulfate de vanadyle pentahydraté variété monoclinique, le composé étudié ne contient pas de molécules libres d'eau de cristallisation.

L'étude de l'environnement des molécules d'eau montre la direction des liaisons hydrogène (Baur & Khan, 1970). Le Tableau 3 résume les caractéristiques des molécules d'eau.

Les écarts types calculés sur les liaisons et les angles sont assez forts à cause de la difficulté de localisation des atomes d'hydrogène.

Les paramètres atomiques des atomes d'hydrogène H(31) et H(32) ont été déduits d'une synthèse de Fourier 'différence'; l'affinement de ces coordonnées a pu être mené à bien en imposant des contraintes à la forme de la molécule d'eau H(31) H(32) O(3); le facteur d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène reste élevé par rapport aux autres. Le blocage des distances dans la molécule d'eau $\text{H}_2\text{O}(3)$ rend les écarts types sur les valeurs de l'angle H—O—H et des liaisons de cette molécule sans signification; ils n'apparaissent donc pas dans le Tableau 3.

La difficulté de repérer les atomes d'hydrogène autour de O(3) et O(4) provient peut-être de l'instabilité de $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ à la température de 293 K à laquelle ont été faite les mesures des intensités des réflexions sur le diffractomètre automatique.

Toutefois, on peut noter comme Baur (1965) que dans chaque ensemble V—OH_2 , la molécule d'eau a tendance à se placer de façon que la bissectrice de l'angle H—O—H soit dans le prolongement de la liaison V—O; en effet, la somme des deux angles V—O—H et de l'angle H—O—H est comprise entre 343 et 352° (Tableau 4).

Les longueurs moyennes des liaisons O—H trouvées (0,82 Å) et les valeurs moyennes des angles H—O—H (103°) sont en bon accord avec les résultats de Baur (1965). La moyenne des distances de type $\text{OH}\cdots\text{O}$ est 2,722 Å. Les atomes d'oxygène du groupement SO_4 sont tous engagés dans des liaisons hydrogène. O(6) participent à deux liaisons avec H(41) et H(41¹); O(7) avec H(42¹¹) et H(42²) (Fig. 1). O(5) participe à trois liaisons hydrogène, de façon à acquérir sensiblement

Tableau 4. Angles (°) des groupements V—O—H

$2 \times \text{V—O}(2)\text{—H}(2)$	123 (4)		
$\text{H}(2)\text{—O}(2)\text{—H}(2)$	106 (9)		
	352		
$\text{V—O}(3)\text{—H}(31)$	123 (6)	$\text{V—O}(4)\text{—H}(41)$	120 (5)
$\text{V—O}(3)\text{—H}(32)$	118 (5)	$\text{V—O}(4)\text{—H}(42)$	128 (3)
$\text{H}(31)\text{—O}(3)\text{—H}(32)$	102	$\text{H}(41)\text{—O}(4)\text{—H}(42)$	102 (6)
	343		350

Tableau 5. Environnement tétraédrique de l'oxygène O(5)

$\text{O}(5)\text{—O}(2^v)$	2,803 (6)	$\text{O}(5)\text{—H}(2^v)$	2,02 (6)
$\text{O}(5)\text{—O}(3^{1v})$	2,691 (4)	$\text{O}(5)\text{—H}(31^{1v})$	1,89 (3)
$\text{O}(5)\text{—O}(3^{1h})$	2,717 (5)	$\text{O}(5)\text{—H}(32^{1h})$	1,97 (6)
$\text{O}(5)\text{—S}$	1,486 (3)		
$\text{S—O}(5)\text{—H}(2^v)$	128 (4)	$\text{H}(2^v)\text{—O}(5)\text{—H}(31^{1v})$	82 (4)
$\text{S—O}(5)\text{—H}(31^{1v})$	124 (3)	$\text{H}(2^v)\text{—O}(5)\text{—H}(32^{1h})$	109 (3)
$\text{S—O}(5)\text{—H}(32^{1h})$	103 (3)	$\text{H}(31^{1v})\text{—O}(5)\text{—H}(32^{1h})$	110 (5)

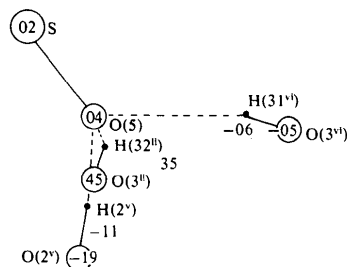


Fig. 2. Coordination de l'atome d'oxygène O(5).

une coordination tétraédrique (Tableau 5, Fig. 2). La liaison $\text{S—O}(5)$ est donc plus longue que les autres liaisons S—O .

L'atome O(1) qui forme le groupement vanadyle V=O ne participe à aucune liaison hydrogène.

Discussion

(a) Comparaison avec les structures des autres sulfates de vanadyle hydratés

La structure de ce composé se rapproche de celle du sulfate de vanadyle hexahydraté (Tachez & Théobald,

Tableau 3. Caractéristiques géométriques des molécules d'eau et liaisons hydrogène possibles entre les molécules d'eau et les oxygènes des groupements sulfates voisins (distances en Å et angles en degrés)

1	2	3	4	5	d_{23}	d_{34}	$\angle 234$	d_{12}	d_{45}	$\angle 123$	$\angle 345$	d_{13}	d_{35}
$\text{O}(5^{1h})\cdots\text{H}(2)\text{—O}(2)\text{—H}(2^1)\cdots\text{O}(5^{1h})$					0,79 (5)	0,79 (5)	106 (9)	2,02 (6)	2,02 (8)	169 (8)	169 (8)	2,803 (6)	2,803 (6)
$\text{O}(5^{1h})\cdots\text{H}(31)\text{—O}(3)\text{—H}(32)\cdots\text{O}(5^v)$					0,87	0,85	102	1,89 (3)	1,97 (6)	153 (11)	146 (10)	2,691 (4)	2,717 (5)
$\text{O}(6)\cdots\text{H}(41)\text{—O}(4)\text{—H}(42)\cdots\text{O}(7^{1h})$					0,69 (6)	0,93 (6)	102 (6)	2,19 (6)	1,755 (7)	136 (7)	163 (8)	2,731 (6)	2,666 (5)

1980). Les octaèdres VO_6 et les tétraèdres SO_4 sont isolés; leur disposition respective est *grosso modo* la même. Les paramètres cristallographiques et les volumes des mailles sont du même ordre de grandeur, $V = 416,23$ au lieu de $456,79 \text{ \AA}^3$. La différence essentielle est l'absence de la molécule d'eau libre de cristallisation qui entraîne une symétrie beaucoup plus élevée donc un rangement plus ordonné. Les distances minimales $\text{V}-\text{V} = 6,199$ et $\text{S}-\text{S} = 6,465 \text{ \AA}$ sont bien plus élevées que dans les autres sulfates de vanadyle étudiés, ce qui correspond bien à un état peu stable et à une meilleure répartition des atomes dans la maille. Les octaèdres et les tétraèdres sont bien moins réguliers.

Du point de vue des liaisons hydrogène, les différences essentielles avec les autres sulfates de vanadyle hydratés sont les suivantes:

- l'oxygène O(1) du groupement vanadyle n'est pas engagé dans une telle liaison. $\text{V}=\text{O}$ est ici plus court.
- il n'y a pas de molécule d'eau libre donc les liaisons hydrogène sont toutes du même type $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{S}$.
- il n'y a pas de liaison bifurquée.
- il y a deux atomes d'oxygène tétracoordinés [O(5) et O(5')] et deux autres tricoordinés [O(6) et O(7)].

(b) Empilement des octaèdres et des tétraèdres

La structure de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\beta$ (variété orthorhombique) vérifie bien les hypothèses de Bars & Le Marouille (1977). En supposant qu'on assimile $\text{V}=\text{O}$ à une sixième liaison de type $\text{V}-\text{OH}_2$, la structure en octaèdres et tétraèdres isolés était prévue dans le composé du type $M(\text{H}_2\text{O})_6\text{XO}_4$.

Chaque ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et SO_4^{2-} s'entoure d'un nombre aussi grand que possible d'ions de signe opposé de façon à réaliser un indice de coordination maximal. En assimilant octaèdres et tétraèdres à des sphères chargées de rayons respectifs ($\text{V}-\text{O}$) moyen équatorial = $2,025 \text{ \AA}$ et ($\text{S}-\text{O}$) moyen = $1,475 \text{ \AA}$, le rapport $x = (\text{S}-\text{O})/(\text{V}-\text{O}) = 0,728$ montre que l'empilement des ions est de type NaCl, cubique faces centrées ($0,414 < x < 0,732$).

Les centres de ces sphères ne correspondent pas tout-à-fait aux atomes de vanadium et de soufre; ils se trouvent approximativement dans des plans $0y0$ de

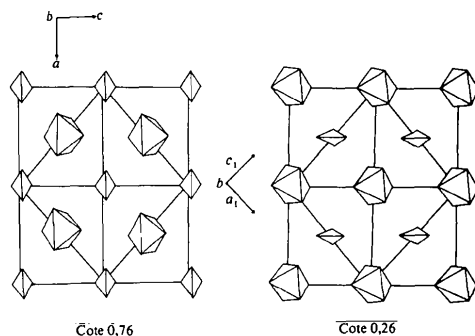


Fig. 3. Schémas montrant l'empilement cubique faces centrées des octaèdres $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et des tétraèdres SO_4^{2-} .

cotes 0,26 et 0,76. La Fig. 3 montre la disposition relative des octaèdres et des tétraèdres. En faisant le changement de maille suggéré sur cette figure, nous obtenons une maille cubique un peu déformée: $a_1 = 9,5$; $b = 9,3$; $c_1 = 9,5 \text{ \AA}$.

La valeur de x est proche de la limite supérieure 0,732, nous nous trouvons donc dans une zone intermédiaire entre l'environnement octaédrique (type NaCl) et cubique (type CsCl), ce qui permet d'expliquer l'existence de deux variétés de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, l'une monoclinique, l'autre orthorhombique. Cette particularité et ce mode d'empilement sont les mêmes que dans $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (O'Connor & Dale, 1966).

Conclusion

Les conditions de préparation de cet hydrate sont proches de celles de $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: solution aqueuse, basse température; mais il faut que la concentration en ion vanadyle soit bien supérieure (5 g de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour 2 g d'eau); la solution a une consistance sirupeuse. On peut aussi l'obtenir à la température ambiante. Dans ces conditions, il est donc normal que la molécule d'eau libre de cristallisation, rencontrée dans $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (variété monoclinique stable), soit ici absente.

Parmi les quatre structures $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\beta$ et $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la présente variété est la plus symétrique; ceci impose des contraintes sur les formes des polyèdres VO_6 et SO_4 .

La concentration en acide et la température de la solution jouent un grand rôle lors de la préparation de ces différents hydrates (Sommer, 1958). Dans un prochain mémoire, après avoir affiné la structure du trihydrate, nous comparerons en détail leurs structures et quelques unes de leurs propriétés spectroscopiques.

Références

- BALLHAUSEN, C. J., DJURINSKI, B. J. & WATSON, K. J. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3305–3309.
- BARS, O. & LE MAROUILLE, J. Y. (1977). Thèse, Univ. de Rennes.
- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
- BAUR, W. H. & KHAN, A. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1584.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- O'CONNOR, B. H. & DALE, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 705–709.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SOMMER, H. A. (1958). Dissertation, Univ. de Hamburg.
- TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 249–254.
- TACHEZ, M., THÉOBALD, F., WATSON, K. J. & MERCIER, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1545–1550.