

Winkel, die mit 101,0(3)° nahe bei dem Tetraederwinkel liegen, sind damit gut verträglich.

(NH₄)₂[Pt(OH)₆] ist strukturell eng verwandt mit (NH₄)₂H₃IO₆, von dem kürzlich eine sehr eingehende Neutronenbeugungsuntersuchung erschienen ist (Tichý, Rüegg & Beneš, 1980). Bei gleicher Raumgruppe und ähnlichen Gitterkonstanten bestehen folgende Unterschiede: Die Wasserstoffbrücken zwischen den Pt(OH)₆-Gruppen sind sehr viel schwächer als die zwischen den H₃IO₆-Gruppen (O—O-Abstände 2,90 Å gegenüber 2,64 Å). Dagegen sind die Brückenbindungen zwischen NH₄⁺ und Pt(OH)₆²⁻ mit N—O-Abständen von 2,76 Å deutlich stärker als die zwischen NH₄⁺ und H₃IO₆²⁻ (2,86 Å).

Wir danken der Fa. Degussa, Hanau, für eine Sachspende, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung und dem Hochschul-

rechenzentrum der Universität Frankfurt/Main für Rechenzeit an der Univac 1108.

Literatur

- BANDEL, G., MÜLLNER, M. & TRÖMEL, M. (1979). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 5–8.
 BANDEL, G., PLATTE, C. & TRÖMEL, M. (1981). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 95–101.
 BJÖRLING, C. O. (1941). *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **15B**, 1–6.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 TICHÝ, K., RÜEGG, A. & BENEŠ, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1028–1032.
 TRÖMEL, M. & LUPPRICH, E. (1975a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 160–168.
 TRÖMEL, M. & LUPPRICH, E. (1975b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 169–175.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1546–1548

Structure de la Variété Ordinaire, Triclinique, de l'Orthovanadate de Cuivre(II), Cu₃(VO₄)₂

PAR JEAN COING-BOYAT

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG,
166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 7 juillet 1981, accepté le 4 janvier 1982)

Abstract. Cu₃(VO₄)₂, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.196(4)$, $b = 5.355(1)$, $c = 6.505(4)$ Å, $\alpha = 69.22(3)$, $\beta = 88.69(4)$, $\gamma = 68.08(3)^\circ$, $Z = 1$, $D_x = 4.483$ Mg m⁻³. Determination of the crystal structure with a final R value of 0.033 for 1602 observed reflexions shows this compound to be isotypic with the corresponding phosphate.

Introduction. La plupart des orthovanadates de cations bivalents de petit rayon ionique sont orthorhombiques. Ce type de structure a été décrit par Durif & Bertaut (1959) puis par Fuess, Bertaut, Pauthenet & Durif (1970), dans le cas du sel de nickel: Ni₃(VO₄)₂. Dans le cas du vanadate de cuivre, une forme monoclinique préparée sous pression à haute température (4 GPa, 1173 K) a été décrite par Shannon & Calvo (1972). A la suite d'études déjà anciennes et non publiées (A. Durif) il ressortait que ce sel était triclinique dans des conditions normales de pression.

Le diagramme d'équilibre V₂O₅–CuO établi par Fleury (1966) montre que Cu₃(VO₄)₂ est un sel à fusion

incongruente, se décomposant à 1053 K. La seule méthode de préparation de monocristaux utilisables pour une étude structurale semble être la diffusion à une température légèrement inférieure à 1053 K. Pour ce faire nous avons utilisé un mélange de matières premières très réactives: CuCO₃, Cu(OH)₂ et NH₄VO₃ en proportions stoechiométriques, additionnées de 5% en poids de B₂O₃. Le mélange bien homogénéisé et broyé a été porté progressivement jusqu'à 773 K puis à nouveau finement broyé. La température a alors été progressivement élevée jusqu'à 1028 K puis maintenue durant 22 jours (à $T \pm 4$ K). Après ce traitement un refroidissement lent (12 h environ) amène la préparation à température ambiante.

De l'agrégat cristallin obtenu, nous avons retiré un cristal approximativement de forme cubique (0,25 × 0,28 × 0,31 mm) pour la détermination de la structure.

A l'aide d'un diffractomètre Philips à quatre cercles, PW 1100, fonctionnant à la longueur d'onde de l'argent $K\bar{\alpha}$ (0,5608 Å) monochromatisée par une lame de graphite, 1747 réflexions indépendantes ont été mesurées.

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques et facteurs thermiques isotropes de $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ triclinique

Les valeurs des écarts types sont données entre parenthèses.

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Sites	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Cu(1)	1(a)	0	0	0,497 (5)
Cu(2)	2(i)	0,2859 (1)	0,21618 (9)	0,80 (1)
V	2(i)	0,3712 (1)	0,3538 (1)	0,78267 (8)
O(1)	2(i)	0,8601 (5)	0,3130 (5)	0,84 (3)
O(2)	2(i)	0,3100 (5)	0,6289 (5)	0,71 (3)
O(3)	2(i)	0,2365 (5)	0,1929 (5)	0,59 (3)
O(4)	2(i)	0,3860 (6)	0,1686 (5)	0,6070 (4)

Chaque réflexion était mesurée en balayage ω dans un domaine de $1,20^\circ$, à la vitesse de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$. Le fond continu était mesuré durant 10 s à chaque extrémité de ce domaine. Le domaine angulaire exploré s'étendait de 3 à $30^\circ \theta$. Les deux réflexions de référence utilisées (335 et $\bar{3}\bar{3}\bar{5}$) n'ont pas subi de variations significatives durant la période de mesure. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

La structure a été déterminée à l'aide des méthodes conventionnelles: étude de la fonction de Patterson suivie de synthèses de Fourier successives alternant avec des cycles d'affinement. Après élimination de 145 réflexions telles que: $F_o < 3_{\sigma F}$ et $|F_o - F_c| > 8$ (dans une échelle de 0 à 70) la valeur finale de R est de 0,033 pour les 1602 réflexions retenues (0,040 pour l'ensemble des réflexions mesurées). Tout au long de ce travail, un schéma de pondération unitaire a été utilisé.

Les paramètres obtenus des positions des atomes sont indiqués dans le Tableau 1.*

Discussion. Dès le départ de ce travail, on pouvait penser à une isotypie entre $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ triclinique et le phosphate correspondant (Shoemaker, Anderson & Kostiner, 1977) également triclinique et de groupe $P\bar{1}$.

Aussi avons-nous choisi la même convention de définition de la maille: $a < b < c$; α, β, γ tous aigus.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	4,8357	5,2855	6,1821
$\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$	5,196 (4)	5,355 (1)	6,505 (4)
	α (°)	β (°)	γ (°)
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	72,35	86,99	68,54
$\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$	69,22 (3)	88,69 (4)	68,08 (3)

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des longueurs d'axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36632: 15 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. Distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et arêtes (Å) des polyèdres de coordination dans $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ triclinique

Les valeurs des écarts types sont données entre parenthèses.

 (a) Tétraèdre VO_4 et polyèdre $\text{Cu}(2)\text{O}_5$

Les valeurs soulignées sont les distances $\text{V}-\text{O}(i)$ et $\text{Cu}(2)-\text{O}(i)$, les angles $\text{O}(i)-\text{V}-\text{O}(j)$ et $\text{O}(i)-\text{Cu}(2)-\text{O}(i)$ sont inscrits dans les triangles supérieurs et les distances $\text{O}(i)-\text{O}(j)$ dans les triangles inférieurs.

V	O(1 ⁱ)	O(2 ⁱ)	O(3)	O(4)
O(1 ⁱ)	<u>1,643 (3)</u>	108,1 (2)	106,5 (2)	107,5 (2)
O(2 ⁱ)	2,740 (5)	<u>1,741 (3)</u>	113,8 (2)	112,5 (2)
O(3)	2,746 (5)	2,953 (4)	<u>1,783 (3)</u>	108,1 (2)
O(4)	2,731 (5)	2,897 (5)	2,856 (4)	<u>1,743 (3)</u>

Cu(2)	O(1)	O(2)	O(4 ⁱ)	O(3)	O(4)
O(1)	<u>2,097 (3)</u>	104,1 (1)	130,8 (2)	90,9 (1)	95,0 (1)
O(2)	3,330 (5)	<u>2,124 (3)</u>	125,0 (1)	92,6 (1)	94,4 (1)
O(4 ⁱ)	3,743 (5)	3,675 (5)	<u>2,018 (3)</u>	87,1 (1)	82,4 (1)
O(3)	2,867 (5)	2,929 (4)	2,716 (4)	<u>1,923 (3)</u>	169,5 (1)
O(4)	2,958 (5)	2,965 (5)	2,591 (6)	3,818 (4)	<u>1,911 (3)</u>

 (b) Polyèdre $\text{Cu}(1)\text{O}_4$

Cu(1)—O(3)	et Cu(1)—O(3 ⁱ)	1,922 (3)
Cu(1)—O(2)	et Cu(1)—O(2 ⁱ)	1,968 (3)
O(2)—Cu(1)—O(3)	et O(2 ⁱ)—Cu(1)—O(3 ⁱ)	88,0 (1)
O(2)—Cu(1)—O(3 ⁱ)	et O(2 ⁱ)—Cu(1)—O(3)	92,0 (1)
O(2)—O(3)	et O(2 ⁱ)—O(3 ⁱ)	2,703 (4)
O(2)—O(3 ⁱ)	et O(2 ⁱ)—O(3)	2,797 (4)

Mais les analogies des deux mailles ne suffisaient pas à prouver l'isotypie. C'est pourquoi nous avons entrepris la détermination de la structure de $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$. Celle-ci a confirmé l'isotypie des deux composés (pour faciliter la comparaison, nous avons choisi la même numérotation des atomes et la même définition de leurs paramètres de position).

L'atome Cu(1), situé sur un centre d'inversion, est entouré (cf. Tableau 2 et Fig. 1) par deux atomes O(3) à 1,922 Å et deux O(2) à 1,968 Å (1,924 et 1,892 Å, respectivement, dans le phosphate) formant une coordination plane carrée légèrement déformée.

Cu(2) est entourée d'un polyèdre irrégulier de cinq atomes d'oxygène qui a la forme d'une bipyramide irrégulière à base triangulaire. Le polyèdre $\text{Cu}(2)\text{O}_5$ de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ est, lui aussi, bien que les auteurs ne le signalent pas, une bipyramide triangulaire. Le triangle est formé d'un O(1), d'un O(2) et d'un O(4ⁱ) à des distances (cf. Tableau 2) dont la moyenne est 2,080 Å (2,083 Å dans le phosphate). De part et d'autre et presque perpendiculairement (cf. Tableau 2) se trouvent deux atomes d'oxygène, O(3) et O(4), plus rapprochés, à une distance moyenne de 1,917 Å (1,939 Å dans le

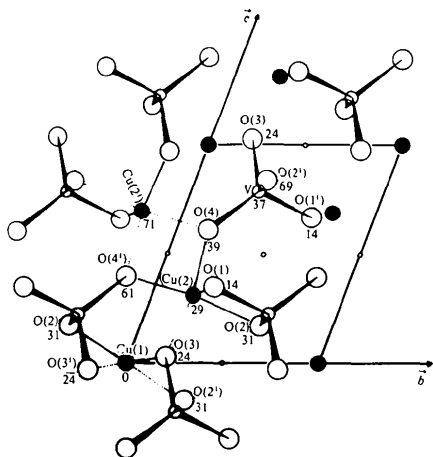


Fig. 1. Structure de $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ triclinique. Projection oblique selon x . Les cotes sont en centièmes de a .

phosphate). La moyenne des cinq distances est de 2,015 Å (2,025 Å dans le phosphate). Ainsi donc, Cu(2) a deux liaisons courtes, presque co-linéaires: $\text{O}(3)\text{—Cu}(2)\text{—O}(4) = 169,5^\circ$ ($168,9^\circ$ dans le phosphate) et trois liaisons plus longues dans un plan approximativement perpendiculaire aux deux premières. Les bipyramides $\text{Cu}(2)\text{O}_5$ de $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ et de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ont donc des caractères et des déformations du même ordre. Ce genre de bipyramide se rencontre aussi dans $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Poulsen & Calvo, 1968) pour deux sortes d'ions cuivre (sur trois au total).

Ainsi, dans $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, l'ion Cu^{2+} ne montre dans sa coordination qu'une seule manifestation classique de l'effet Jahn-Teller: pour Cu(1).

Deux bipyramides $\text{Cu}(2)\text{O}_5$ mettent en commun une arête $\text{O}(4)\text{—O}(4')$ à travers un centre d'inversion en $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ (cf. Fig. 1). Chaque paire de bipyramide a un sommet O(3) commun avec un carré $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ en (0,0,0) et un autre O(3) commun avec un $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ en (1,0,1). Les polyèdres de coordination des atomes de cuivre forment donc un enchaînement en zigzag suivant la direction de la rangée [101]. De tels enchaînements s'étendent près des plans (10 $\bar{1}$).

Par ailleurs, une bipyramide $\text{Cu}(2)\text{O}_5$ liée par un O(3) à un carré $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ en (0,0,0) met un sommet

O(2) en commun avec un carré $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ en (0,1,0). Les enchaînements des plans (10 $\bar{1}$) successifs sont ainsi reliés entre eux, dans la direction [010] par les atomes O(2). Les polyèdres de coordination de cuivre forment donc un enchaînement tridimensionnel.

Mais ce sont surtout les tétraèdres VO_4 , dont chacun des atomes d'oxygène est commun avec un polyèdre de coordination des cuivre, qui assurent la cohésion de la structure.

Les distances V—O dépendent des coordinations des atomes d'oxygène qui sont inégales: O(2) est lié à deux atomes de cuivre, Cu(1) et Cu(2); la distance V—O(2) est moyenne: 1,741 Å. O(4) est lié à deux Cu(2); la distance V—O(4) est également moyenne: 1,743 Å. O(3) est lié à deux atomes de cuivre Cu(1) à 1,922 Å et Cu(2) à 1,923 Å, c'est-à-dire par deux liaisons fortes; il s'ensuit que la distance V—O(3) est la plus longue: 1,783 Å. Par contre, O(1) n'est lié qu'à un seul cuivre, Cu(2) à 2,097 Å; il s'ensuit que la distance V—O(1) est la plus courte des quatre distances V—O: 1,643 Å.

La distance moyenne V—O, de 1,727 Å, est du même ordre de grandeur que dans $\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2$: 1,72 Å et $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$: 1,74 Å (Fuess *et al.*, 1970) et que dans l'autre variété, monoclinique, de $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$: 1,726 Å (Shannon & Calvo, 1972). Dans cette variété monoclinique, les atomes de cuivre sont entourés d'octaèdres d'oxygène très déformés. Elle est donc plus compacte, la moitié du volume de la maille (pour laquelle $Z = 2$) étant de 148,2 Å³, alors que le volume de la maille ($Z = 1$) de la présente variété ordinaire est de 155,7 Å³.

Références

- DURIF, A. & BERTAUT, E. F. (1959). *J. Phys. Radium*, **20**, 54S.
 FLEURY, P. (1966). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **263**, 1375–1377.
 FUSS, H., BERTAUT, E. F., PAUTHENET, R. & DURIF, A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2036–2046.
 POULSEN, S. J. & CALVO, C. (1968). *Can. J. Chem.* **46**, 917–927.
 SHANNON, R. D. & CALVO, C. (1972). *Can. J. Chem.* **50**, 3944–3949.
 SHOEMAKER, G. L., ANDERSON, J. B. & KOSTINER, E. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2969–2972.