

Synthèse et Structure Cristalline d'un Nouvel Oxyde Mixte $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$ Relation avec la Structure Type Diaspore

J. MULLER, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

Received March 16, 1978; in revised form June 30, 1978

Single crystals of a new compound, $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$, have been obtained by hydrothermal synthesis at 650°C and 2 kbar. An electron microprobe analysis indicated that the chemical formula is FeV_2O_6 . This compound has an orthorhombic symmetry, space group $P2_12_12_1$ with $Z = 4$. The unit cell dimensions are

$$a = 4.891 \text{ \AA}, \quad b = 9.553 \text{ \AA}, \quad c = 8.786 \text{ \AA}.$$

These parameters are related to a' , b' , c' of the diaspore-type VO_2 by the relations: $a = a'$, $b = b'$, $c = 3c'$. The structure, based on single crystal data, has been determined from Patterson and Fourier syntheses. A structural refinement gave a final R -factor of 2.4%. The new structure can be deduced from that of the diaspore-type VO_2 , by displacement of one third of the cations from an octahedral site to an adjacent unoccupied tetrahedral site, which is located in a channel parallel to the c axis. The calculation of the cation and oxygen valences indicated that some O^{2-} were in fact OH^- . This conjecture was supported by thermogravimetric analysis. The chemical formula was indeed $\text{Fe}_2^{3+}\text{V}^{3+}\text{V}^{4+}\text{V}_2^{5+}\text{O}_{11}(\text{OH})$. Some intensities of the powder diffraction lines changed strongly when the preparation temperature was reduced from 650°C to 300°C. This was explained by an increase of the hydrogen ratio in the formula $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_x$, which implies a structural change. The different phases $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_x$ can be considered as solid solutions between two extreme phases with different structure: one with the present one and the other with a diaspore-type structure.

I. But de l'étude

Burdese a signalé l'existence d'un vanadate de fer auquel il a attribué la formule FeV_2O_6 (1). Au cours d'une étude précédente, nous avons montré que cette formule n'était pas correcte et que l'auteur avait en réalité synthétisé un oxyde mixte de composition proche de FeV_3O_8 (2). Nos essais de synthèse d'un composé répondant à la formule FeV_2O_6 nous ont conduit à la découverte d'une nouvelle phase de composition $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$.

II. Synthèse et caractérisation de $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$

1. Synthèse par voie hydrothermale

La réaction à l'état solide du mélange stoechiométrique $\text{FeVO}_4 + \text{VO}_2$ aboutit toujours à la coexistence de plusieurs phases dont une phase de composition proche de FeV_3O_8 et une autre phase de composition FeVO_4 . C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers une méthode de préparation totalement différente. Nous avons choisi une méthode hydrothermale car le vanadium est

stable dans l'eau, à l'état 3+, 4+ et 5+ (3). Les principales expériences ont été effectuées en milieu acide (solution aqueuse d'acide chlorhydrique), à partir de la composition stoechiométrique $\text{FeVO}_4 + \text{VO}_2$, à une pression de 2 kbar et à une température variant de 240°C à 650°C, pendant une durée de 1 à 10 jours. Le pH initial de la solution acide était inférieur à 1 ou voisin de 1. Ces expériences font apparaître trois résultats:

— les composés existant dans le système $\text{FeVO}_4\text{-VO}_2$ ne se forment qu'à partir de 300°C,

— le pH final est toujours supérieur au pH initial si celui-ci est inférieur à 7,

— dans toutes les expériences, il y a coexistence de plusieurs phases: VO_2 dopé au fer et ayant une structure de type M_4 (4, 5); une phase amorphe qui pourrait être constituée par un chlorohydroxyde complexe de fer et de vanadium; une phase ϕ , qui se forme en abondance, et dont le diagramme de diffraction X est totalement différent de tout composé connu du système $\text{FeVO}_4\text{-VO}_2$.

Entre 450°C et 650°C, nous avons souvent obtenu, de manière spontanée, de petits monocristaux de la phase ϕ ; ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes assez épaisses (en moyenne 1/10 mm de côté et 5/100 mm d'épaisseur).

2. Analyse chimique de ϕ

L'analyse chimique de ϕ a été effectuée à l'aide d'une microsonde électronique sur des monocristaux préparés à 450°C et 650°C.

Nous avons déjà fait appel à cette technique à propos de l'oxyde mixte " FeV_3O_8 " (2). L'oxygène est dosé par différence, mais comme dans toute phase du système $\text{FeVO}_4\text{-VO}_2$ le pourcentage atomique d'oxygène vaut 2/3, nous avons normalisé la formule à ce chiffre en conservant le rapport V/Fe mesuré. Les résultats de l'analyse sont rassemblés dans le Tableau I; d'après celle-ci la formule de ϕ est $\text{Fe}_{1.03}\text{V}_{1.98}\text{O}_6$, ce qui est très voisin de la composition FeV_2O_6 que nous voulions obtenir.

3. Etude sur monocristal

L'étude d'un petit monocristal par la méthode de précession de Buerger nous a permis de préciser les dimensions de la maille et la symétrie de la phase " FeV_2O_6 " synthétisée. Celle-ci cristallise dans le système orthorhombique et le groupe d'espace est $P2_12_12_1$ puisque les seules conditions d'extinction sont:

$$h \ 0 \ 0 : h = 2n + 1$$

$$0 \ k \ 0 : k = 2n + 1$$

$$0 \ 0 \ l : l = 2n + 1.$$

En indexant le diagramme de poudre, nous avons pu affiner la valeur des paramètres de maille. L'indexation est portée dans le Tableau II et ces paramètres valent:

$$a = 4.891(1) \text{ \AA}$$

$$b = 9.553(2) \text{ \AA}$$

$$c = 8.786(2) \text{ \AA}.$$

TABLEAU I

ANALYSE CHIMIQUE PAR MICROSONDE ÉLECTRONIQUE DE MONOCRISTAUX DE $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$ (PHASE ϕ)

	Composition (% atomique)						Formule	Rapport V/Fe
	Mesurée			Corrigée				
	Fe	V	O	Fe	V	O		
450°C	12.6	23.8	63.6	11.54	21.79	66.66	$\text{Fe}_{1.04}\text{V}_{1.96}\text{O}_6$	1.88
650°C	10.7	20.9	68.4	11.33	22.00	66.66	$\text{Fe}_{1.02}\text{V}_{1.98}\text{O}_6$	1.94

TABLEAU II
DIAGRAMME DE DIFFRACTION (λ CrK α) DE FeV₂O₆H_x

VO ₂ "diaspore"			$\phi \equiv \text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_x$			Intensités des raies diffractées en fonction de la température de préparation ^a			
<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs} (450°C)	<i>d</i> _{cal}	<i>I</i> (300°)	<i>I</i> (370°)	<i>I</i> (450°)	<i>I</i> (650°)
			0 1 1	6.476	6.467	0	f	f	M
1 1 0	4.350	M	1 1 0	4.355	4.353	f	f	f	M
			1 1 1	3.898	3.901	0	0	f	M
1 2 0	3.400	FF	1 2 0	3.417	3.417	FF	FF	FF	FFF
			1 0 2	3.269	3.268	M	F	FF	FF
			1 2 1	3.185	3.185	f	f	M	FF
			1 1 2	3.095	3.092	0	0	f	f
1 3 0	2.649	F	1 3 0	2.668	2.669	F	F	F	F
			0 3 2	2.581	2.578	0	0	ff	ff
			1 3 1	2.556	2.553	0	0	ff	ff
1 0 1	2.506	ff	1 0 3	2.513	2.513	f	f	f	f
0 2 1	2.482	F	0 2 3	2.495	2.497	F	F	F	F
			2 0 1	2.355	2.356	ff	f	M	M
1 2 1	2.214	F	1 2 3	2.224	2.224	F	F	F	F
2 2 0	2.174	M	2 2 0	2.176	2.177	f	f	M	M
			1 0 4	2.004	2.004	f	f	M	M
1 3 1	1.961	M	1 3 3	1.972	1.972	f	M	M	M
			1 1 4	1.962	1.961	0	0	f	f
			2 2 2	1.951	1.950	ff	ff	M	M
2 3 0	1.933	M	2 3 0	1.939	1.939	ff	ff	ff	ff
			0 5 1	1.867	1.867	0	ff	f	f
			1 2 4	1.847	1.848	0	ff	ff	ff
			2 1 3	1.842	1.842	0	0	M	M
2 2 1	1.743	ff	2 2 3	1.747	1.747	f	f	M	M
1 4 1	1.719	f	1 4 3	1.731	1.731	M	M	M	M
2 4 0	1.700	f	2 4 0	1.709	1.709	ff	ff	ff	ff

^a FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible; ff = très faible.

A côté de l'indexation de "FeV₂O₆," nous avons fait apparaître l'indexation du dioxyde VO₂ de structure diaspore, que nous avons étudié lors de travaux antérieurs (6). Entre les paramètres *a'*, *b'*, *c'* de cet oxyde de vanadium et ceux de FeV₂O₆, existent les relations suivantes:

$$a \neq a' \quad (a' = 4.899 \text{ \AA})$$

$$b = b' \quad (b' = 9.446 \text{ \AA})$$

$$c \neq 3c' \quad (c' = 2.916 \text{ \AA}).$$

Ces relations, ainsi que les indexations comparées de VO₂ "diaspore" et de ϕ nous

suggèrent que cette dernière phase possède une structure étroitement liée à celle du diaspore, et qui à première vue pourrait être de type "tridiaspore" (le terme tridiaspore est employé par analogie avec le terme trirutile). Mais, dans une telle hypothèse, il est inexplicable que certaines raies d'indice *hkl* avec $l \neq 3n$ (raies de surstructure) aient des intensités très fortes. En effet, étant donné que le fer ne possède que 3 électrons de plus que le vanadium, de telles intensités impliquent un grand déplacement des cations à partir de leurs positions dans une structure type diaspore. L'hypothèse d'une

structure "tridiaspore" est donc très peu plausible.

4. Etude sur poudre

Nous avons porté dans le Tableau II les intensités des raies diffractées par des échantillons polycristallins préparés à 300°C, 370°C, 450°C, 650°C. Les paramètres de maille de ces échantillons sont identiques, à la précision des mesures près. Par contre les intensités des raies hkl ($l \neq 3n$) varient très fortement avec la température de préparation. A 300°C, la plupart d'entre elles sont même nulles. L'évolution de ces intensités nous suggère qu'à basse température, le composé tend à adopter une structure de type diaspore. On aurait donc tendance à obtenir, à 300°C, une solution solide entre FeOOH et VOOH, tous deux isotopes du diaspore. Nous discuterons plus en détail de ce problème par la suite.

Lorsque la température de préparation est supérieure à 400°C, les intensités des raies hkl ($l \neq 3n$) deviennent fortes; ceci pourrait être lié au fait que les échantillons préparés à 450°C et 650°C renferment moins d'hydrogène que ceux préparés à 300°C, ce qui entraînerait une modification de la structure.

En faisant l'hypothèse que les échantillons préparés à haute température contenaient probablement peu d'hydrogène, nous avons choisi de déterminer la structure de "FeV₂O₆" sur un monocristal préparé à 650°C.

III. Détermination de la structure de FeV₂O₆H_{0.5}

1. Collecte des données

Les cristaux dont nous disposions étaient, pour la plupart, constitués de deux individus. Après une étude systématique de plusieurs cristaux, nous avons trouvé un monocristal constitué d'un seul individu. Malgré sa petite taille (5/100 × 7/100 × 11/100 mm³), nous

avons choisi ce cristal pour déterminer la structure de la nouvelle phase "FeV₂O₆." Afin de minimiser les effets d'absorption, nous avons utilisé la radiation K α de l'argent: la plus petite dimension du cristal correspondait à un produit $\mu R = 0.11$ et la plus grande dimension à un produit $\mu R = 0.25$.

2085 intensités ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips, équipé d'un monochromateur en graphite. La précision sur les positions des atomes d'oxygène a été légèrement accrue en mesurant à une vitesse de balayage plus lente les intensités pour lesquelles la contribution des oxygènes est au moins de 25%. Compte tenu de la symétrie ponctuelle 222, 601 réflexions indépendantes ont été retenues pour l'affinement. Les corrections de Lorentz-Polarisation ont été appliquées. Les corrections d'absorption pour la sphère équivalente ($R = 0.0045$ cm) sont minimales, mais ont néanmoins été appliquées.

La détermination de la structure de "FeV₂O₆" a été effectuée en utilisant les programmes du système X-ray, ainsi que le programme d'affinement Linex. Les facteurs de diffusion utilisés étaient ceux des atomes neutres (7) et nous avons tenu compte de la dispersion anormale relative à la radiation de l'argent (8).

2. Détermination de la position des cations et des anions

Tous les atomes sont nécessairement dans la position générale 4a du groupe d'espace $P2_12_12_1$. Une tentative d'affinement en imaginant une structure de type "tridiaspore," à partir des positions atomiques de VO₂ isotype du diaspore (9) s'est soldée par un échec. En effet le résidu cristallographique $R(F)$ se stabilise à 35%, et cette valeur nous a donc obligé à écarter définitivement l'hypothèse d'une surstructure du diaspore.

Des sections de la fonction de Patterson perpendiculairement à l'axe a nous ont permis de situer la position des atomes lourds, c'est-à-dire des cations. Un affinement de la structure, à partir des positions ainsi déterminées et sans tenir compte des atomes d'oxygène, conduit à un résidu cristallographique $R(F) = 19\%$. Nous avons alors admis que les cations étaient correctement localisés.

Nous avons pu situer les six atomes d'oxygène en effectuant une synthèse de Fourier-différence ($F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}$), après affinement de la position des seuls cations. A partir du modèle ainsi construit et en considérant des facteurs de température raisonnables, une série de cycles d'affinement nous a permis d'abaisser le résidu conventionnel $R(F)$ à 7.5%. Nous en avons alors conclu que la position de tous les atomes était correcte.

3. Affinement de la structure

En débloquent les paramètres d'agitation thermique isotrope, le résidu $R(F)$ se stabilise à 4.2%. En considérant des facteurs de température anisotropes β_{ij} , deux atomes

d'oxygène ne vibrent pas suivant le modèle d'un ellipsoïde puisque le déterminant du tenseur $[\beta]$ est négatif pour ces deux atomes. D'autre part, il y a un désaccord important entre les facteurs de structure observés et calculés, relatifs aux raies fortes pour lesquelles la contribution des oxygènes est importante (Tableau III). Pour ces raisons, nous n'avons pas considéré l'affinement comme satisfaisant, bien que, en faisant intervenir des vibrations anisotropes pour les cations et isotropes pour les anions, le résidu $R(F)$ se soit stabilisé à 2.7%. En affinant les paramètres de population des atomes, on obtient des taux d'occupation qui s'écartent sensiblement de 1 pour les cations et pour l'oxygène O(6); il est alors possible d'affiner la structure en considérant des vibrations anisotropes pour tous les atomes. L'accord entre les facteurs de structure observés et calculés, relatifs aux raies portées dans le Tableau III est alors satisfaisant. C'est pourquoi, nous avons admis que les taux d'occupation déterminés étaient significatifs, bien que corrélés aux facteurs d'échelles (Tableau IV). Le taux d'occupation de O(6)

TABLEAU III
INFLUENCE DES TAUX D'OCCUPATION (T.O.) DES SITES SUR LES
RAIES FORTES POUR LESQUELLES LA CONTRIBUTION DES
OXYGÈNES EST IMPORTANTE

hkl	Cations anisotropes anions isotropes T.O. = 1			Cations anisotropes anions anisotropes T.O. variables		
	F_{obs}	F_{cal}	$\frac{ F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}} }{F_{\text{cal}}}$ %	F_{obs}	F_{cal}	$\frac{ F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}} }{F_{\text{cal}}}$ %
$\bar{1}\bar{2}\bar{3}$	84.8	78.5	8	80.2	78.7	1.9
123	85.2	78.2	9	80.5	78.5	2.5
220	80.4	74.5	8	76.0	74.4	2.2
133	45.3	42.7	6	42.8	42.7	0.2
$\bar{1}\bar{3}\bar{3}$	45.5	42.8	6.3	43.0	42.8	0.5
230	44.5	41.5	7.2	42.1	41.8	0.7
Résidus cristallographiques pour 601 réflexions			2.7	2.4		

TABLEAU IV

TAUX D'OCCUPATION DES SITES DES CATIONS $M(1)$, $M(2)$, $M(3)$ ET DE O(6)
ET LEURS COEFFICIENTS DE CORRÉLATION AUX FACTEURS D'ÉCHELLES ET
AUX FACTEURS DE TEMPÉRATURE

Coefficient de corrélation entre le taux d'occupation et		$M(1)$	$M(2)$	$M(3)$	O(6)
Le facteur d'échelle	1	0.69	0.65	0.60	<0.50
	2	0.74	0.68	0.60	<0.50
Les facteurs de température β_{ij}		<0.50	<0.50	<0.50	<0.50
Taux d'occupation		0.98(1)	0.92(1)	0.92(1)	1.07(2)

vaut 1.07(2), ce qui est impossible *a priori*. Nous verrons que cette valeur est due au fait que un atome O(6) sur deux est en réalité un groupement OH⁻.

Les résultats définitifs de l'affinement sont portés dans les tableaux suivants: Tableau V, paramètres de position et d'agitation thermique; Tableau VI, distances inter-

atomiques et angles de liaison. Le résidu cristallographique final $R(F)$ vaut 2.4% et le résidu pondéré $WR(F)$ 2.2%.¹ La Fig. 1 représente la structure ainsi déterminée.

¹ La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue sur simple demande aux auteurs.

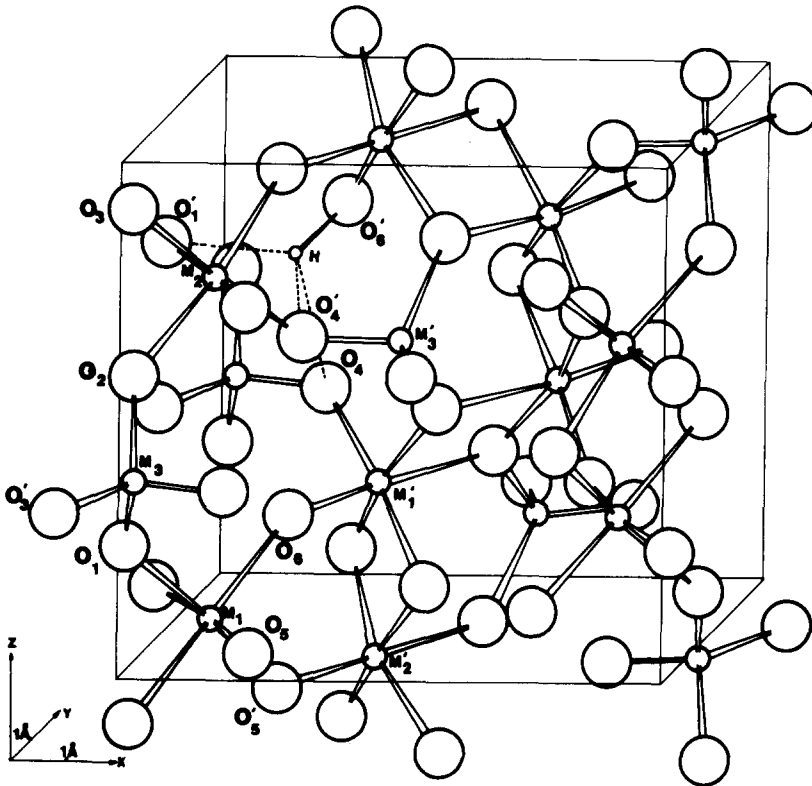


FIG. 1. Structure de $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$.

TABLEAU V
 PARAMÈTRES DE POSITION ET D'AGITATION THERMIQUE. $B(EQ)$ = FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE B ÉQUIVALENT (Å²).
 LES PARAMÈTRES β SONT DÉFINIS PAR L'EXPRESSION:

$$T = \exp - [\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl]$$

	M(1)	M(2)	M(3)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	H(1)
x	0.1531(3)	0.1498(4)	-0.1462(3)	0.028(1)	0.039(1)	-0.030(1)	0.180(1)	0.157(1)	0.147(2)	0.24(4)
y	0.1449(1)	0.1465(2)	0.0540(2)	0.0062(5)	0.0164(5)	0.0260(5)	-0.2727(6)	-0.2304(5)	-0.243(1)	0.32(2)
z	0.0868(3)	0.7488(2)	0.4136(2)	0.252(2)	0.583(2)	0.919(2)	0.100(1)	0.418(2)	0.745(2)	0.33(2)
$B(EQ)$	0.75	0.92	0.36	0.92	0.93	1.02	1.10	0.90	1.53	
β_{11}	0.0092(5)	0.0138(7)	0.0044(5)	0.011(2)	0.010(2)	0.010(2)	0.014(2)	0.011(2)	0.012(3)	
β_{22}	0.0017(1)	0.0026(2)	0.0012(2)	0.0030(6)	0.0024(5)	0.0027(5)	0.0026(5)	0.0027(5)	0.004(7)	
β_{33}	0.0025(2)	0.0017(2)	0.0008(2)	0.0020(8)	0.0030(7)	0.0037(7)	0.003(1)	0.0023(5)	0.0063(9)	
β_{12}	0.0007(4)	-0.0031(4)	-0.0001(3)	-0.0004(9)	0.0019(8)	-0.0020(8)	0.000(1)	-0.000(1)	-0.002(1)	
β_{13}	0.0010(7)	-0.0001(7)	0.0002(7)	-0.0003(2)	-0.0003(2)	0.001(2)	0.000(1)	0.004(2)	0.003(2)	
β_{23}	0.0004(2)	-0.0003(2)	-0.0003(2)	-0.0003(9)	-0.002(1)	-0.0022(9)	0.0015(6)	-0.001(1)	-0.0006(9)	

TABLEAU VI
 $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$. DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON (Å ET °)

Octaèdre $M(1)$		Octaèdre $M(2)$	
$M_1\text{-O}_1 = 2.05(1)$	$M_1\text{-O}_5 = 1.93(1)$	$M_2\text{-O}_1 = 2.14(1)$	$M_2\text{-O}_4 = 1.96(1)$
$M_1\text{-O}_2 = 2.15(1)$	$M_1\text{-O}_5 = 1.93(1)$	$M_2\text{-O}_2 = 1.99(1)$	$M_2\text{-O}_5 = 1.93(1)$
$M_1\text{-O}_3 = 2.06(1)$	$M_1\text{-O}_6 = 1.94(1)$	$M_2\text{-O}_3 = 2.08(1)$	$M_2\text{-O}_6 = 1.79(1)$
Moyenne: $M_1\text{-O}_i = 2.01(1)$		Moyenne: $M_2\text{-O}_i = 1.98(1)$	
$\text{O}_1\text{-O}_2 = 2.59(1)$	$\text{O}_2\text{-O}_6 = 2.90(1)$	$\text{O}_1\text{-O}_2 = 2.89(2)$	$\text{O}_2\text{-O}_6 = 2.89(1)$
$\text{O}_1\text{-O}_3 = 2.93(2)$	$\text{O}_3\text{-O}_5 = 2.80(1)$	$\text{O}_1\text{-O}_3 = 2.86(1)$	$\text{O}_3\text{-O}_5 = 2.80(1)$
$\text{O}_1\text{-O}_5 = 3.06(1)$	$\text{O}_3\text{-O}_5 = 2.67(1)$	$\text{O}_1\text{-O}_4 = 3.07(1)$	$\text{O}_3\text{-O}_6 = 2.70(1)$
$\text{O}_1\text{-O}_6 = 2.76(1)$	$\text{O}_5\text{-O}_5 = 2.86(2)$	$\text{O}_1\text{-O}_5 = 2.76(1)$	$\text{O}_4\text{-O}_5 = 2.81(2)$
$\text{O}_2\text{-O}_3 = 2.82(1)$	$\text{O}_5\text{-O}_6 = 2.87(2)$	$\text{O}_2\text{-O}_3 = 2.97(2)$	$\text{O}_4\text{-O}_6 = 2.65(2)$
$\text{O}_2\text{-O}_5 = 2.82(1)$	$\text{O}_6\text{-O}_5 = 2.80(2)$	$\text{O}_2\text{-O}_4 = 2.81(2)$	$\text{O}_5\text{-O}_6 = 2.88(2)$
$\text{O}_1\text{-M}_1\text{-O}_2 = 76.0(3)$	$\text{O}_2\text{-M}_1\text{-O}_3 = 84.1(3)$	$\text{O}_1\text{-M}_2\text{-O}_3 = 85.6(3)$	$\text{O}_2\text{-M}_2\text{-O}_3 = 93.8(3)$
$\text{O}_1\text{-M}_1\text{-O}_5 = 100.3(3)$	$\text{O}_2\text{-M}_1\text{-O}_6 = 90.3(4)$	$\text{O}_1\text{-M}_2\text{-O}_4 = 96.7(3)$	$\text{O}_2\text{-M}_2\text{-O}_4 = 90.7(3)$
$\text{O}_2\text{-M}_1\text{-O}_5 = 87.3(3)$	$\text{O}_3\text{-M}_1\text{-O}_5 = 89.1(3)$	$\text{O}_3\text{-M}_2\text{-O}_6 = 88.0(4)$	$\text{O}_3\text{-M}_2\text{-O}_5 = 83.4(3)$
$\text{O}_5\text{-M}_1\text{-O}_5 = 95.8(4)$	$\text{O}_5\text{-M}_1\text{-O}_6 = 96.4(4)$	$\text{O}_4\text{-M}_2\text{-O}_6 = 89.9(5)$	$\text{O}_4\text{-M}_2\text{-O}_5 = 92.7(4)$
$\text{O}_1\text{-M}_1\text{-O}_3 = 91.0(3)$		$\text{O}_1\text{-M}_2\text{-O}_2 = 77.6(3)$	
$\text{O}_1\text{-M}_1\text{-O}_6 = 87.4(4)$	$\text{O}_1\text{-M}_1\text{-O}_5 = 163.1(4)$	$\text{O}_1\text{-M}_2\text{-O}_5 = 85.0(3)$	$\text{O}_1\text{-M}_2\text{-O}_6 = 172.8(4)$
$\text{O}_3\text{-M}_1\text{-O}_5 = 84.0(3)$	$\text{O}_2\text{-M}_1\text{-O}_5 = 172.2(3)$	$\text{O}_2\text{-M}_2\text{-O}_6 = 99.7(4)$	$\text{O}_2\text{-M}_2\text{-O}_5 = 162.5(4)$
$\text{O}_5\text{-M}_1\text{-O}_6 = 95.9(4)$	$\text{O}_3\text{-M}_1\text{-O}_6 = 174.4(3)$	$\text{O}_5\text{-M}_2\text{-O}_6 = 97.5(4)$	$\text{O}_3\text{-M}_2\text{-O}_4 = 175.3(4)$
Tétraèdre $M(3)$		Position hydrogène $H(1)$	
$M_3\text{-O}_1 = 1.71(1)$		$H_1\text{-O}_6 = 1.2(2)$	$\text{O}_6\text{-O}_4 = 3.12(2)$
$M_3\text{-O}_2 = 1.77(1)$		$H_1\text{-O}_4 = 2.3(2)$	$\text{O}_6\text{-O}_4 = 2.94(2)$
$M_3\text{-O}_3 = 1.756(5)$		$H_1\text{-O}_4 = 2.5(2)$	$\text{O}_6\text{-O}_1 = 3.12(1)$
$M_3\text{-O}_4 = 1.667(6)$		$H_1\text{-O}_1 = 2.3(2)$	
Moyenne: $M_3\text{-O}_i = 1.726(8)$		$\text{O}_6\text{-H}_1\text{-O}_4 = 110(12)$	$\text{O}_4\text{-O}_6\text{-H}_1 = 47(9)$
$\text{O}_1\text{-O}_2 = 2.89(2)$	$\text{O}_2\text{-O}_3 = 2.90(1)$	$\text{O}_6\text{-H}_1\text{-O}_4 = 112(12)$	$\text{O}_4\text{-O}_6\text{-H}_1 = 47(9)$
$\text{O}_1\text{-O}_3 = 2.86(1)$	$\text{O}_2\text{-O}_4 = 2.79(1)$	$\text{O}_6\text{-H}_1\text{-O}_1 = 126(12)$	$\text{O}_1\text{-O}_6\text{-H}_1 = 38(9)$
$\text{O}_1\text{-O}_4 = 2.67(1)$	$\text{O}_3\text{-O}_4 = 2.81(1)$	Distances métal-métal	
$\text{O}_1\text{-M}_3\text{-O}_2 = 112.4(4)$	$\text{O}_2\text{-M}_3\text{-O}_3 = 110.4(4)$	$M_3\text{-M}_1 = 3.327(3)$	$M_3\text{-M}_2 = 3.433(3)$
$\text{O}_1\text{-M}_3\text{-O}_3 = 110.8(4)$	$\text{O}_2\text{-M}_3\text{-O}_4 = 108.2(4)$	$M_3\text{-M}_1 = 3.467(2)$	$M_3\text{-M}_2 = 3.407(3)$
$\text{O}_1\text{-M}_3\text{-O}_4 = 104.7(4)$	$\text{O}_3\text{-M}_3\text{-O}_4 = 110.0(4)$	$M_3\text{-M}_1 = 3.418(2)$	$M_1\text{-M}_2 = 2.958(4)$
		$M_3\text{-M}_2 = 3.388(3)$	$M_1\text{-M}_2 = 3.474(3)$
		$M_3\text{-M}_2 = 3.344(3)$	$M_1\text{-M}_2 = 3.451(3)$
			$M_1\text{-M}_2 = 3.266(3)$

4. Description de la structure

Deux sites cationiques $M(1)$ et $M(2)$ possèdent un environnement octaédrique; ces sites sont occupés par du fer et du vanadium répartis, *a priori*, de manière désordonnée. Un site cationique $M(3)$ possède un environnement tétraédrique et il est logique de supposer que ce site est occupé

par les cations V^{5+} . Les octaèdres, reliés entre eux par des arêtes, forment des chaînes infinies se développant en zig-zag parallèlement à l'axe c (Fig. 2). Ces chaînes sont reliées entre elles par des sommets des octaèdres. Les tétraèdres relient également entre elles deux chaînes se déduisant l'une de l'autre par une translation \mathbf{a} et renforcent ainsi la cohésion de l'édifice cristallin.

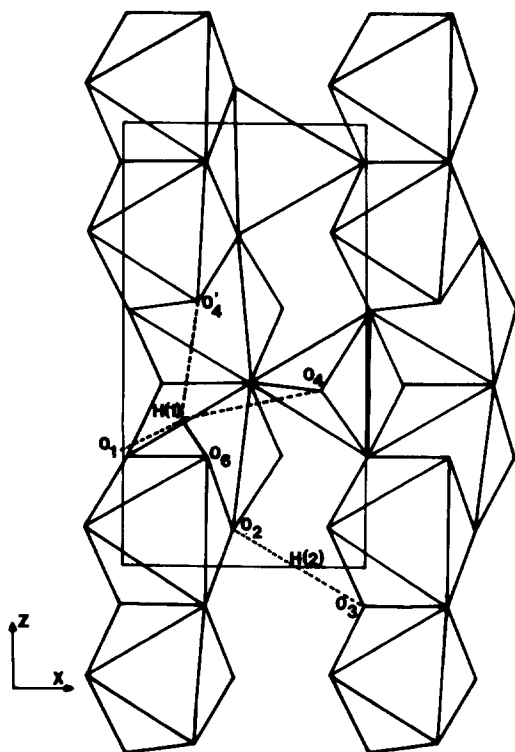


FIG. 2. Chaînes d'octaèdres reliées par des tétraèdres dans la structure de $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$. Position moyenne de l'hydrogène H(1). Possibilité de liaison O(2)–H(2)–O(3).

On ne peut décrire la structure de FeV_2O_6 sans la mettre en relation avec la structure du diaspore. Cette dernière se caractérise par des doubles chaînes linéaires infinies d'octaèdres mettant en commun des arêtes. Ces doubles chaînes sont reliées entre elles par des sommets des octaèdres. Il existe alors des canaux infinis parallèles à l'axe c : les liaisons hydrogène s'établissent dans ces canaux. L'angle que font entre elles les doubles chaînes dans l'oxyhydroxyde VOOH "diaspore" vaut 160° (Fig. 3a). Dans la forme diaspore de VO_2 , il n'existe plus de liaisons hydrogène dans les canaux. L'angle que font entre elles les doubles chaînes vaut alors 144° (Fig. 3b). Par contre, dans cette

structure, à l'intérieur des canaux infinis, il existe des sites tétraédriques, qui sont donc susceptibles d'accueillir un cation. A partir de cette phase de VO_2 , imaginons qu'un cation sur trois se déplace parallèlement à l'axe a et vienne se loger sur un site tétraédrique, à l'intérieur d'un canal de direction c . La double chaîne linéaire caractéristique du diaspore devient alors une chaîne en zig-zag (Fig. 4). Le cation en site tétraédrique renforce, dans la direction a , la cohésion entre les chaînes en zig-zag et joue donc le même rôle que l'hydrogène dans VOOH (Fig. 3a et 3d). La structure ainsi construite est celle de FeV_2O_6 où le site tétraédrique est bien entendu occupé par V^{5+} . L'angle entre les chaînes en zig-zag vaut 141° , valeur très proche de la valeur de l'angle équivalent dans VO_2 (144°). En reliant ainsi la structure de FeV_2O_6 à celle de VO_2 "diaspore," on comprend pourquoi les paramètres a et b de ces deux composés sont très proches et pourquoi le paramètre c de FeV_2O_6 vaut le triple de celui de VO_2 . La structure de FeV_2O_6 se déduit de celle de VO_2 en déplaçant un seul cation. Il est donc normal que le diagramme de poudre de ce vanadate de fer apparaisse comme celui d'une surstructure du diaspore avec des raies de surstructure très intenses.

5. Mise en évidence de la présence d'hydrogène

a. Hydrogène H(1)

Nous avons effectué l'affinement de la structure en considérant les facteurs de diffusion des atomes neutres. L'oxygène neutre possède 8 électrons. Par conséquent, un taux d'occupation de 1.07(2) pour l'oxygène O(6) signifie que cet atome possède 8.56(16) électrons. Si on suppose que cet excédent d'électrons est dû à la présence d'hydrogène, alors un atome O(6) sur deux doit être en fait un groupement OH^- . Plus précisément la structure doit comporter des liaisons $\text{O}(6)\text{--H}\cdots\text{O}(i)$, la force de liaison

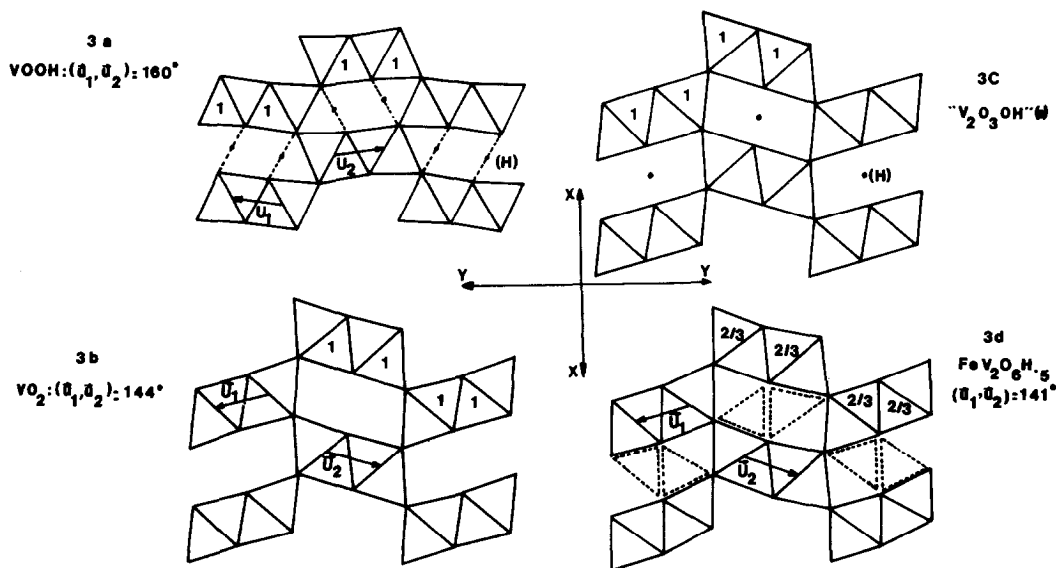


FIG. 3. Comparaison des structures de VOOH, "V₂O₃.OH," VO₂ et FeV₂O₆H_{0.5}. 1: tous les octaèdres des doubles chaînes parallèles à Oz sont occupés; 2/3: un octaèdre sur trois de la chaîne en zig-zag, parallèle à Oz, est inoccupé; (*): la structure de cette phase n'ayant jamais été affinée, la position des hydrogènes n'est pas connue.

O(6)-H étant beaucoup plus forte que la force de liaison H...O(i).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé les valences des ions en utilisant les relations de Zachariasen (10) donnant la force de liaison s_i (au sens de Pauling) entre un anion et un cation en fonction de la distance d_i entre ces deux atomes: $d_i = d_o (1 - k \ln s_i)$. Nous avons déjà utilisé ces relations à propos de l'oxyde mixte FeV₃O₈ (2). Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le Tableau VII. Il y apparaît en particulier que la valence de O(6) vaut 1.53, ce qui est absolument anormal. Compte tenu de l'erreur sur les distances interatomiques, dans le cas le plus favorable cette valence vaut 1.60. La valeur de la charge de O(6) renforce notre hypothèse de départ: dans notre calcul des valences, il manque une charge de 0.5 environ. Waltersson a détecté la présence de groupement OH⁻ dans β -V₆O₁₃(OH)₂ par un raisonnement identique (11): dans ce composé l'oxygène O(6) présente une charge de 1.58(8) et l'auteur en a conclu que cette

valeur suggérait la présence d'un groupement OH⁻.

La présence d'hydrogène peut également être déduite des valeurs calculées pour les valences des cations (Tableau VII). La valence du cation en site tétraédrique (M_3) vaut 4.99, ce qui confirme que ce cation est bien V⁵⁺. La valence de $M(2)$ vaut 3.48, ce qui implique que le site est occupé pour moitié par du Fe³⁺, et pour moitié par du V⁴⁺. La valence de $M(1)$ vaut 3.11, ce qui signifie que ce site est occupé en grande partie par du Fe³⁺ et du V³⁺. Il s'ensuit que près d'un cation V⁴⁺ sur deux est réduit en V³⁺ et cette réduction doit être compensée par la présence d'ions H⁺. D'un point de vue cristalochimique, la coexistence de V³⁺ et de V⁵⁺ est possible parce que ces cations ont un environnement totalement différent (respectivement octaédrique et tétraédrique). La véritable composition de notre cristal n'est donc pas Fe³⁺V⁴⁺V⁵⁺O₆, mais Fe³⁺V³⁺_{0.5}V⁴⁺_{0.5}V⁵⁺O₆H⁺(1)_{0.5} où H(1) représente le cation hydrogène au voisinage de l'anion O(6).

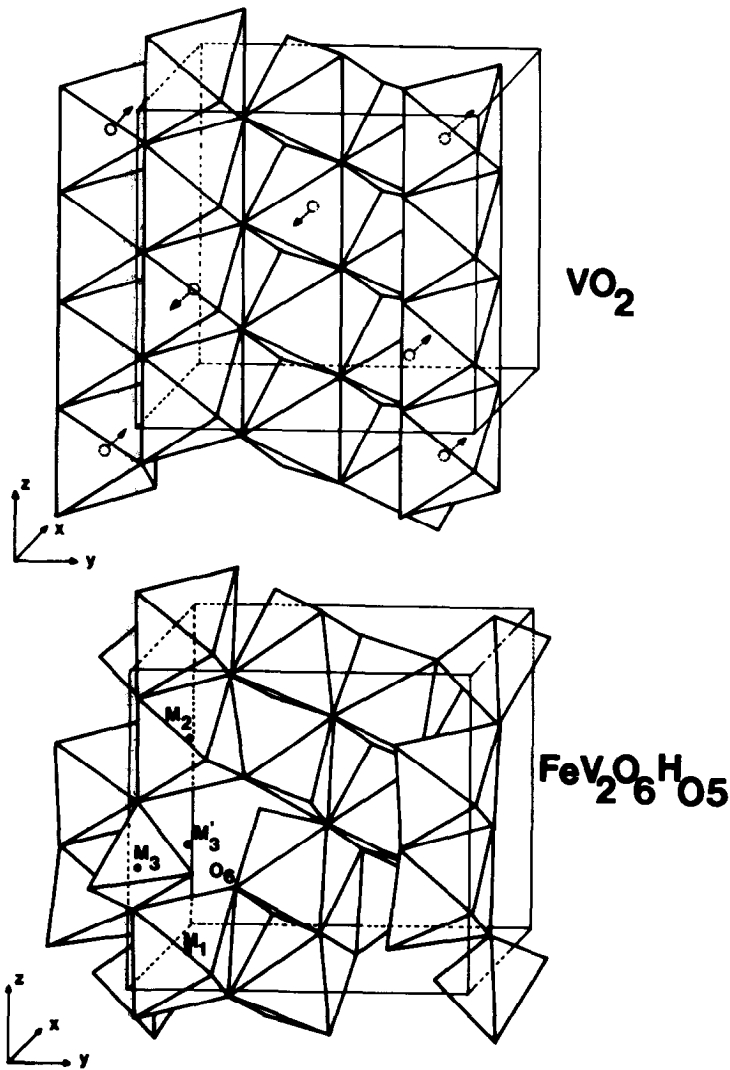


FIG. 4. Relation entre la structure de $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$ et celle de VO_2 isotype du diaspore. Les flèches indiquent le sens de déplacement des cations.

Tout en étant conscient que le résultat ne pouvait pas être précis, nous avons tenu compte de la présence de H(1) dans l'affinement de la structure. Il est rassurant de constater qu'alors le taux d'occupation de O(6) baisse de 1.07 à 1. La position de H(1) est une position moyenne puisque nous avons trois possibilités pour compléter la liaison O(6)-H(1): H(1)···O(4), H(1)···O'(4) et H(1)···O(1) (Tableau VI). Nous avons

évalué les forces de liaison H(1)···O(i) en utilisant la relation empirique établie par Brown et Shannon (12). La force de liaison $s(\text{O}_6\text{-H}_1)$ s'en déduit puisque nous avons nécessairement $s(\text{O-H}) + s(\text{H} \cdots \text{O}) = 1$. En tenant compte de la force de liaison $s(\text{O}_6\text{-H}_1)$, la valence de O(6) vaut alors 1.97 (Tableau VII). En définitive, nous retiendrons que la position déterminée pour H(1) représente une position moyenne;

TABLEAU VII

CALCUL DES CHARGES PORTÉES PAR LES CATIONS ET LES ANIONS. LES CHIFFRES ENTRE PARENTHÈSE INDIQUENT LES VALEURS MINIMALES ET MAXIMALES DE s_i COMPTÉ-TENU DES ERREURS SUR LES DISTANCES INTERATOMIQUES; $d(V-O) = 1.792(1-0.171 \text{ Ln } s_i)$; $d(Fe-O) = 1.798(1-0.171 \text{ Ln } s_i)$

Cation	Taux d'occupation	O(1) s_i	O(2) s_i	O(3) s_i	O(4) s_i	O(5) s_i	O(6) s_i	Valence site	Valence cation
M(1)	0.98	0.42 ^(0.41) (0.44)	0.30 ^(0.30) (0.31)	0.42 ^(0.40) (0.43)		0.65 ^(0.63) (0.65)	0.62 ^(0.59) (0.64)	3.05 ^(2.94) (3.13)	3.11 ^(3.00) (3.20)
M(2)	0.92	0.29 ^(0.29) (0.30)	0.49 ^(0.47) (0.51)	0.37 ^(0.35) (0.38)	0.54 ^(0.52) (0.56)	0.64 ^(0.61) (0.66)	0.91 ^(0.90) (0.96)	3.20 ^(3.10) (3.33)	3.48 ^(3.37) (3.62)
M(3)	0.92	1.20 ^(1.16) (1.25)	0.98 ^(0.95) (1.02)	1.03 ^(1.02) (1.05)	1.38 ^(1.36) (1.41)			4.59 ^(4.49) (4.73)	4.99 ^(4.88) (5.14)
Valence O(i)		1.91 ^(1.86) (1.99)	1.77 ^(1.72) (1.84)	1.82 ^(1.77) (1.86)	1.92 ^(1.88) (1.97)	1.89 ^(1.81) (1.93)	1.53 ^(1.49) (1.60)	$\Sigma = 10.8(3)$	
H(1)	0.50	0.02			0.04		0.44	0.5	
Valence O(i)		1.93	1.77	1.82	1.96	1.89	1.97	$\Sigma = 11.3$	
H(2)	0.50		0.27	0.23				0.5	
Valence O(i)		1.93	2.04	2.05	1.96	1.89	1.97	$\Sigma = 11.8$	

l'hydrogène H(1) contracte donc de manière aléatoire une liaison avec deux oxygènes O(4) et un oxygène O(1) (Figures 1 et 2). Les liaisons $\text{O}(6)\text{--H}(1)\cdots\text{O}(4)$ constituent des liaisons hydrogène à l'intérieur d'une chaîne en zig-zag. La liaison $\text{O}(6)\text{--H}(1)\cdots\text{O}(1)$ est une liaison hydrogène entre chaînes, comme dans la structure du diaspore.

b. Hydrogène H(2)

Il est surprenant que les trois sites des cations ne soient pas totalement occupés et en particulier le site $M(3)$ (Tableau VII). En effet, les tétraèdres occupés par $M(3)$ (V^{5+}) relient entre elles des chaînes infinies d'octaèdres se développant en zig-zag parallèlement à l'axe c (Fig. 1): ces tétraèdres contribuent donc fortement à la cohésion de l'édifice cristallin. Localement, l'absence de V^{5+} est une très grosse perturbation parce qu'une telle lacune entraîne un défaut considérable de charges positives au voisinage d'une cavité (Fig. 4). Deux hypothèses peuvent expliquer la possibilité de lacunes sur le site $M(3)$.

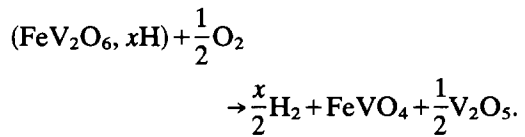
En l'absence de cation sur le site $M(3)$, le site octaédrique voisin M'_3 (Fig. 4) pourrait être occupé par un cation, de sorte que localement la structure serait de type VO_2 "diaspore." Cette première hypothèse doit être rejetée pour la raison suivante: une synthèse de Fourier-différence ($F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}$) ne fait apparaître aucune zone de densité électronique positive aux environs de M'_3 . Ce site est donc réellement vide. La seconde hypothèse est la suivante: en l'absence de V^{5+} , des liaisons hydrogène peuvent stabiliser localement la structure. Le Tableau VII fait apparaître que les atomes O(2) et O(3) ont une valence inférieure à 2 (respectivement 1.77 et 1.82). D'après ces valeurs, on peut supposer que des atomes d'hydrogène H(2), liés essentiellement à O(2) et O(3), sont répartis statistiquement dans le cristal. Une liaison $\text{O}(2)\text{--H}(2)\text{--O}(3)$ joue le même rôle qu'un cation V^{5+} quant à la stabilité de la structure (Fig. 2); c'est pourquoi l'hypothèse

de la présence d'hydrogène H(2), dont le rôle est tout à fait différent de H(1), nous paraît cohérente.

c. Confirmation de la présence d'hydrogène par analyse thermogravimétrique

Dans le Tableau VII, nous avons affecté un taux d'occupation de 0.5 aux atomes H(1) et H(2). Nous avons donc calculé les charges des oxygènes en considérant globalement une proportion de 1 hydrogène pour 6 oxygènes.

Afin de détecter la présence d'hydrogène, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique, dans l'air ambiant, sur des cristaux préparés à 450°C. Lors de l'analyse, l'échantillon est totalement oxydé (Fig. 5). Pour expliquer le gain de poids mesuré, nous avons été contraint d'admettre que, simultanément au gain d'oxygène, il se produit une perte d'hydrogène. La conservation des masses s'écrit alors:



La quantité x d'hydrogène déduite de cette analyse vaut 1.3 ± 0.3 . Bien qu'elle soit entachée d'une erreur expérimentale assez importante, cette valeur confirme la présence d'hydrogène dans nos composés.

6. Ellipsoïdes d'agitation thermique

Il peut être surprenant que l'atome d'oxygène O(6) ait un facteur d'agitation thermique isotrope B très fort (1.53 \AA^2). Une explication possible de cette valeur élevée est que la position de O(6) ne doit pas être la même suivant qu'un proton H^+ se trouve à proximité ou non.

7. Ordre

Nous avons jusqu'ici considéré que le fer et le vanadium étaient répartis de manière désordonnée sur les deux sites octaédriques.

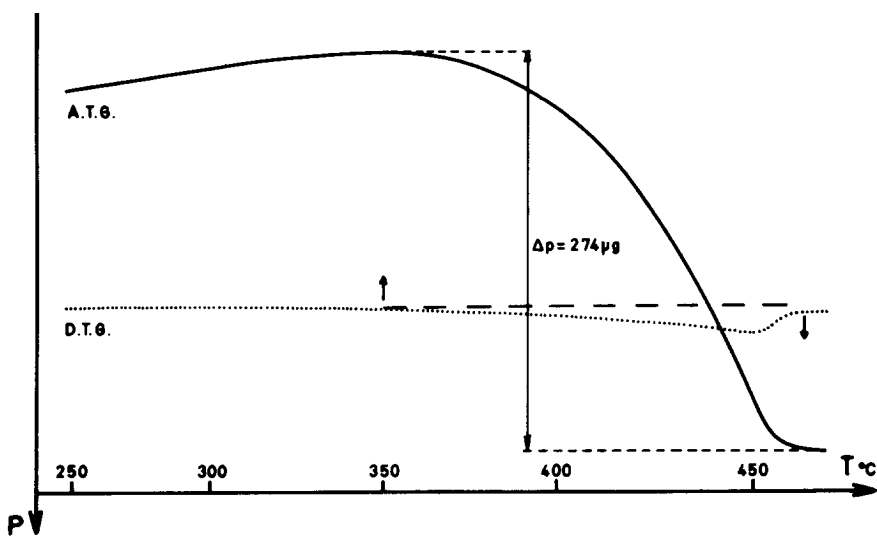


FIG. 5. Analyse thermogravimétrique sur $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$. Masse initiale de l'échantillon = 10.5 mg.

D'après le calcul des valences des cations, il est certain que V^{5+} est en site tétraédrique et que V^{4+} est sur le site $M(2)$. Par contre, il n'est pas certain que V^{3+} soit presque entièrement sur le site $M(1)$ et que les lacunes soient inégalement réparties entre les sites $M(1)$ et $M(2)$. D'autres répartitions sont possibles, mais le problème ne peut être résolu par diffraction X car le fer et le vanadium ne possèdent que 3 électrons de différence.

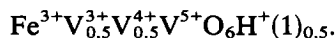
IV. Discussion

1. Evolution de la structure de $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_x$ avec la température de préparation

Nous avons fait apparaître dans le Tableau II l'évolution des intensités des réflexions d'échantillons polycristallins préparés à différentes températures. Nous avons déjà fait remarquer que les intensités des raies hkl ($l \neq 3n$) s'atténuent très fortement lorsqu'on abaisse la température de préparation, c'est-à-dire que le diagramme de poudre tend à s'identifier à celui d'une structure "diaspore." Par ailleurs, nous avons vu que l'apparition de lacunes sur les sites

tétraédriques entraînait vraisemblablement la création d'une liaison hydrogène H(2) entre les atomes O(2) et O(3) du tétraèdre lacunaire, afin de stabiliser localement la structure. Nous proposons donc d'expliquer l'évolution des intensités des réflexions par une variation de la proportion d'hydrogène dans la formule. Malheureusement, aucune analyse chimique ou thermogravimétrique n'a pu être réalisée pour appuyer l'interprétation suivante, car les préparations des échantillons n'ont que rarement abouti à l'obtention de phases uniques.

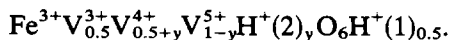
— A 650°C , la formule est voisine de:



La structure comporte peu de lacunes et par suite peu d'hydrogène H(2).

— A partir de 450°C environ, lorsque la température de préparation décroît, le composé admet de plus en plus d'hydrogène de type H(2). L'augmentation de la quantité d'hydrogène est accompagnée par une réduction partielle de V^{5+} en V^{4+} . Les cations ainsi réduits quittent alors les sites tétraédriques pour se placer sur les sites octaédriques voisins inoccupés $M'(3)$ (Fig.

4); il en résulte une reconstruction partielle de la double chaîne caractéristique du diaspore. La formule serait alors du type:



Dans cette formule, l'hydrogène H(1) compense la réduction partielle de V^{4+} en V^{3+} et l'hydrogène H(2) compense la réduction partielle de V^{5+} en V^{4+} .

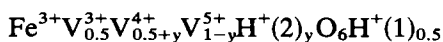
— Pour une valeur $y = 0.5$, un cation tétraédrique V^{5+} sur deux est réduit en V^{4+} , et passe dans un site octaédrique vide voisin. Par suite, un atome d'oxygène O(6) sur deux est lié à trois cations et de ce fait peut ne plus être lié à un hydrogène H(1); les autres atomes O(6) restent liés à deux cations et à un atome d'hydrogène H(1). La formule développée serait:



Lorsque y prend des valeurs supérieures à 0.5, plus de la moitié des atomes O(6) est liée à trois cations. Les hydrogènes de type H(1) doivent donc migrer vers le milieu des canaux pour créer des liaisons hydrogène entre l'oxygène O(6) et un oxygène de la chaîne voisine. La structure de ces phases se rapprocherait de celle de " $\text{V}_2\text{O}_3\text{OH}$ " ($\text{V}_{1.5}^{3+}\text{V}_{1.5}^{4+}\text{H}^+(2)_{1.5}\text{O}_6$; Fig. 3c; 6, 9) c'est-à-dire d'une structure de type diaspore dans laquelle la cohésion entre les chaînes n'est plus assurée que par des liaisons hydrogène H(2).

— Nous n'avons jamais obtenu de composé correspondant à $y = 1$. Si cette phase existe, sa structure serait celle de " $\text{V}_2\text{O}_3\text{OH}$ " ($\text{Fe}^{3+}\text{V}_{0.5}^{3+}\text{V}_{1.5}^{4+}\text{H}^+(2)_{1.5}\text{O}_6$) et il n'y aurait plus d'hydrogène de type H(1).

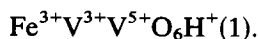
Nous avons discuté l'évolution de la structure de



avec la température de préparation en supposant constante la quantité de V^{3+} . Plus précisément, nous avons pris comme point de départ la formule $\text{Fe}^{3+}\text{V}_{0.5}^{3+}\text{V}_{0.5}^{4+}\text{V}^{5+}\text{O}_6\text{H}^+(1)_{0.5}$ dans laquelle un

atome V^{4+} sur deux est réduit en V^{3+} . Cette réduction est compensée par la présence d'hydrogène H(1) dont la proportion est égale à la proportion de V^{3+} . Dans notre formule de départ la proportion d'hydrogène H(1) correspond à un taux d'occupation de 50%.

A priori, il n'est pas impossible que le taux d'occupation de H(1) soit supérieur à 50% et par conséquent que plus d'un cation V^{4+} sur deux soit réduit en V^{3+} . A la limite, un taux d'occupation de H(1) égal à 1 correspondrait à la formule:



L'enchaînement octaèdres-tétraèdres d'un tel composé serait le même que celui de $\text{Fe}^{3+}\text{V}_{0.5}^{3+}\text{V}_{0.5}^{4+}\text{V}^{5+}\text{O}_6\text{H}^+(1)_{0.5}$. Seule la valence des atomes de vanadium serait différente. Nous pourrions donc reprendre la discussion sur l'évolution de la structure de $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_x$ en considérant, comme point de départ, un taux d'occupation de H(1) différent de 0.5.

Compte-tenu de cette remarque, il est probable qu'il existe toute une gamme de phases dont la composition est *simultanément* fonction de deux paramètres:

- la quantité d'hydrogène H(1)
- la quantité d'hydrogène H(2)

Les différentes phases que nous avons synthétisées peuvent être considérées comme des solutions solides entre:

— une phase extrême 1 de *composition rigoureuse* $\text{Fe}^{3+}\text{V}_{0.5}^{3+}\text{V}_{0.5}^{4+}\text{V}^{5+}\text{O}_6\text{H}^+(1)_{0.5}$ et dont la structure est celle que nous avons déterminée;

— une phase extrême 2 de *composition idéale* $\text{Fe}^{3+}\text{V}_{0.5}^{3+}\text{V}_{1.5}^{4+}\text{H}^+(2)_{1.5}\text{O}_6$ et dont la structure serait de type diaspore.

Les phases obtenues sont donc des solutions solides entre deux phases dont les structures présentent des analogies, mais sont différentes. Remarquons que nous n'avons jamais obtenu la phase extrême 2; de même, nous n'avons pas obtenu la phase

extrême 1 puisque la phase synthétisée à 650°C doit contenir des atomes d'hydrogène de type H(2).

2. La phase de composition exacte FeV_2O_6 existe-t-elle?

Au début de cette étude, notre intention était de synthétiser FeV_2O_6 . Nous avons obtenu, à une température de 650°C une phase de composition $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$. Généralement, un composé susceptible d'admettre des ions OH^- , n'en contient pas à une température de préparation aussi élevée. On peut donc se demander si, dans $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$, l'hydrogène H(1) est nécessaire pour assurer l'équilibre électrostatique de l'oxygène O(6). Dans l'affirmative, la phase $\text{Fe}^{3+}\text{V}^{5+}\text{V}^{4+}\text{O}_6$ ne pourrait pas exister avec la structure que nous avons déterminée.

Au cours de nos expériences à 650°C, la phase principale obtenue est constituée par des cristaux, de composition $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$, ayant la forme de plaquettes. A côté de ces plaquettes, nous avons observé la présence de cristaux de morphologie totalement différente. Nous avons analysé ces cristaux à l'aide d'une microsonde électronique. Cette analyse a été faite en même temps que celle de $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$; les conditions expérimentales étaient donc rigoureusement les mêmes. La formule ainsi déterminée est $\text{Fe}_{1.07}\text{V}_{1.93}\text{O}_6$, ce qui correspond donc à une composition très proche de FeV_2O_6 . Une étude sur monocristal par la méthode de précession de Buerger nous a permis de préciser que la symétrie de cette phase est tri-

clinique; les paramètres de maille valent:

$$\begin{aligned} a &= 10.23 \text{ \AA} & \alpha &= 100.63^\circ \\ b &= 9.40 \text{ \AA} & \beta &= 94.36^\circ \\ c &= 6.60 \text{ \AA} & \gamma &= 98.98^\circ \end{aligned}$$

S'il ne contient pas d'ions H^+ , ce composé pourrait être effectivement FeV_2O_6 . C'est pourquoi nous envisageons de déterminer la structure de cette phase.

Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Zachariasen de nous avoir fait part de sa méthode de calcul des forces de liaison interatomiques, lors de sa visite au laboratoire.

Bibliographie

1. A. BURDESE, *Ann. Chim. (Roma)* **47**, 817 (1957).
2. J. MULLER, J. C. JOUBERT ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **27** (1979) (à paraître).
3. M. POURBAIX, "Atlas d'Equilibres Electrochimiques," Gauthier-Villars (1963).
4. E. POLLERT, G. VILLENEUVE, F. MÉNIL, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 159 (1976).
5. K. KOSUGE ET S. KACHI, *Mater. Res. Bull.* **11**, 255 (1976).
6. J. MULLER ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **11**, 79 (1974).
7. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER *Acta Crystallogr. A* **24**, 390 (1968).
8. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
9. H. T. EVANS, JR. ET M. E. MROSE, *Amer. Mineral.* **40**, 861 (1955).
10. W. H. ZACHARIASEN, Communication privée (1976).
11. K. WALTERSSON, *Chem. Commun.* **7**, (1976).
12. I. D. BROWN ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **29**, 266 (1973).