

# Etude Structurale D'Orthovanadates D'Alcalins et de Plomb Cristallisant avec la Structure Apatite Lacunaire

Mohamed Azrour et Lahcen El Ammari

Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Associé Laf 501, Faculté des Sciences, Charia Ibn Batota, Rabat, Morocco

Yvette Le Fur

Laboratoire de Cristallographie Associé à l'Université Joseph Fourier, Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 09, France

et

Brahim Elouadi<sup>1</sup>

LEACIM, Département de Chimie, Université de La Rochelle, Avenue Marillac, 17042 La Rochelle Cedex 01, France

Received June 18, 1998; accepted June 23, 1998

Les orthovanadates  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$  cristallisent avec une structure de type apatite déficiente en anions. La détermination structurale des deux composés montre qu'ils sont isotopes, les données cristallographiques obtenues sont les suivantes: hexagonal,  $P6_3/m$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.060(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.346(1) \text{ \AA}$ ,  $R = 0.047$  ( $R_w = 0.061$ ) pour  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $a = 10.111(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.448(1) \text{ \AA}$ ,  $R = 0.076$  ( $R_w = 0.083$ ) pour  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ . Dans ces orthovanadates une partie des cations  $\text{Pb(II)}$  occupe les sites ( $6h$ ) de coordinence six. Les cations de plomb restants et les cations de sodium ou de potassium partagent les sites ( $4f$ ) avec une coordinence neuf. La structure peut être décrite à l'aide de tétraèdres  $[\text{VO}_4]^{3-}$  et des cations  $\text{Pb}^{2+}$  des sites ( $6h$ ) qui forment les parois des tunnels vides à sections hexagonales, s'étendant le long de la direction  $[001]$ . Ces tunnels sont connectés par les polyèdres entourant les cations mixtes ( $\text{Pb/Na}$ ) ou ( $\text{Pb/K}$ ) des sites ( $4f$ ). L'existence de ce type d'apatites lacunaires semble être conditionnée par la présence de paires libres des cations  $\text{Pb}^{2+}$ . © 1998 Academic Press

Orthovanadates  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  and  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$  crystallize with anionic deficient apatite structure. The crystal structure determination of the two compounds indicates that they are isostructural. The following crystal data were obtained: hexagonal,  $P6_3/m$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10.060(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.346(1) \text{ \AA}$ ,  $R = 0.047$  ( $R_w = 0.061$ ) for  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  and  $a = 10.111(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.448(1) \text{ \AA}$ ,  $R = 0.076$  ( $R_w = 0.083$ ) for  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ . Some of  $\text{Pb(II)}$  cations are located in sites ( $6h$ ). The ninefold coordination sites ( $4f$ ) are equally occupied by the other lead cations and the monovalent ions. The structure can be described as built up from

$[\text{VO}_4]^{3-}$  tetrahedral and  $\text{Pb}^{2+}$  of sixfold coordination cavities ( $6h$  positions), which delimit void hexagonal tunnels running along  $[001]$ . These tunnels are connected by cations of mixed sites ( $4f$ ) half occupied by  $\text{Pb(II)}$  and half by  $\text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ . The existence of this type of lacunar apatite seems to be conditioned by the presence of lone pair cations  $\text{Pb(II)}$ . © 1998 Academic Press

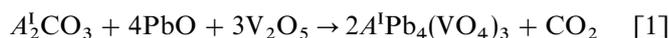
## INTRODUCTION

De nombreuses investigations structurales ont été publiées sur les orthovanadates, mais peu d'études ont concerné les structures cristallines des composés de type  $A^I B^{II}_4(\text{VO}_4)_3$  ( $A^I =$  cation monovalent et  $B^{II} =$  cation bivalent). A notre connaissance, les seuls composés étudiés dans cette famille sont les orthovanadates de cadmium avec  $A^I = \text{Na}$  et  $\text{K}$  (1–3). Leurs structures cristallines diffèrent de celles de leurs homologues phosphates et arsénates. La substitution du cadmium par le plomb, dans les phosphates et arsénates, conduit à des composés définis de formule  $A^I \text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3$  (avec  $A^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  et  $X = \text{P}, \text{As}$ ) et de structure apatite lacunaire (4–6). En outre, ce type structural ne semble se stabiliser qu'en présence de cations  $\text{Pb}^{2+}$  dont les doublets électroniques libres  $6s^2$  compensent probablement le manque d'anions mobiles dans les tunnels vides. L'un des objectifs de nos recherches était de savoir si les vanadates de plomb de type  $A^I \text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3$  (avec  $A^I = \text{Na}, \text{K}$ ) pouvaient adopter la structure apatite lacunaire ou un autre type structural. Le présent travail décrit la méthode de synthèse de ces composés et la résolution de leurs structures cristallines.

<sup>1</sup>Auteur pour la correspondance. Fax: [33] (0)5 46 45 82 43. E-mail: b.elouadi@univ.lr.fr.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés  $A^I\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3$  (avec  $A^I = \text{Na}, \text{K}$ ) sont synthétisés sous forme pulvérulente par réaction en phase solide à haute température, selon le schéma réactionnel suivant:



Les mélanges appropriés de produits de départ dans des proportions stoechiométriques ont été bien broyés dans un mortier en agate avant de subir des traitements thermiques à 350°C pendant 24 h et à 700°C durant 48 h. Des cristaux transparents de couleur jaune pâle, ont été obtenus par fusion à 900°C des poudres ainsi préparées, suivie d'un refroidissement lent à la vitesse de 5°C/h jusqu'à 600°C puis de l'arrêt du four.

Une étude radiocristallographique, par la méthode du cristal tournant et la technique de Weissenberg, de ces monocristaux a permis la détermination des paramètres cristallins et l'identification des deux groupes d'espace possibles:  $P6_3/m$  et  $P6_3$ . Ces investigations sur films se sont avérées être d'une grande utilité, lors de la collecte des intensités  $I(hkl)$  à la température ambiante. Les données de diffraction ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles ENRAF-NONIUS. Les valeurs des facteurs de diffusion atomique utilisés sont celles des atomes neutres données par Cromer et Waber, corrigées des effets de dispersion anormale (7). Le Tableau I récapitule les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités  $I(hkl)$  de diffraction et les résultats d'affinement des structures cristallines des composés étudiés.

## RESOLUTION DES STRUCTURES

La structure de l'orthovanadate du plomb  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Le calcul et l'interprétation de la fonction de Patterson à l'aide du programme SDP (8) révèlent l'existence de deux pics de forte intensité correspondant aux sites (6h) et (4f) du groupe d'espace  $P6_3/m$ . Ces deux pics ont été assignés en premier lieu au plomb. Cependant, après plusieurs cycles d'affinement basé sur la méthode des moindres carrés, il a été constaté que les sites (6h) sont totalement occupés par le plomb alors que les sites (4f) sont remplis à 50% par le plomb et à 50% par le sodium. Cette répartition correspond exactement à la stoechiométrie de la réaction de synthèse [Eq. 1] et a été confirmée par l'affinement du taux d'occupation du site (4f) qui converge vers une occupation de 50% de plomb et 50% d'alcalin pour ce site. Des synthèses de Fourier-différence ont permis de localiser, sans ambiguïté, l'atome de vanadium et les trois atomes d'oxygène. Les positions atomiques de  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  (NPV) ont été utilisées lors du démarrage de l'affinement de la structure de  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$  (KPV) qui a convergé après quelques cycles de

TABLEAU I  
Données radiocristallographiques et conditions de collecte de données et d'affinement des structures

Composé	$\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$	$\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$
masse molaire (g)	1196.57	1212.68
couleur du cristal	jaune transparent	jaune transparent
dimension du cristal (mm × mm × mm)	0.16 × 0.1 × 0.08	0.06 × 0.9 × 0.06
système cristallin	hexagonal	hexagonal
groupe d'espace	$P6_3/m$	$P6_3/m$
$a$ (Å)	10.060(2)	10.142 (4)
$b$ (Å)	7.346 (1)	7.472 (3)
$Z$	2	2
volume (Å <sup>3</sup> )	643.9(3)	665.6(8)
densité calculée (g/cm <sup>-3</sup> )	6.173	6.051
coefficient d'absorption. $\mu(\lambda\text{Ag})$ (cm <sup>-1</sup> )	293.7	285.5
longueur d'onde (Å)	$\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Ag}) = 0.5608$	$\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Ag}) = 0.5608$
monochromateur	graphite	graphite
mode de balayage	$\omega$ . Scan	$\omega$ . Scan
largeur de balayage $\Delta\omega$ (°)	1.2	1.2
domaine angulaire (°)	$3 < \theta < 30$	$3 < \theta < 30$
domaine de mesure	$-17 \leq h \leq 17$	$-17 \leq h \leq 17$
	$0 \leq k \leq 17$	$0 \leq k \leq 17$
	$0 \leq l \leq 13$	$0 \leq l \leq 13$
2 réflexions de référence (pas de variation)	(233); ( $\bar{2}\bar{3}3$ )	
$F(000)$	1008	1024
nombres de réflexions mesurées	4163	4275
nombre de réflexions indépendantes.	1339	1376
nombre de réflexions utilisées ( $I > 4\sigma(I)$ )	886	793
nombre de paramètres affinés	38	38
$R(Rw)$	0.047 (0.061)	0.076 (0.083)
$w = 4F^2/[\sigma(I)]^2 + [p \cdot \sigma(F^2)]^2$ ; $p = 0.04$		
$S; (\Delta/\sigma)$	1.566; 0.04	2.193; 0.03

calculs. Les facteurs de reliabilité obtenus après le dernier cycle d'affinement des structures de NPV et KPV sont respectivement égaux à  $R = 0.047$  ( $Rw = 0.061$ ) et à  $R = 0.076$  ( $Rw = 0.083$ ). L'affinement de ces structures dans le groupe d'espace  $P6_3$  a conduit à des facteurs de reliabilité de même ordre que dans  $P6_3/m$ . Les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et alcalins  $A^I$  se répartissant de façon statistique sur deux sites (2b) du groupe  $P6_3$ , sans qu'aucun ordre n'ait pu être mis en évidence entre ces sites. Un affinement de leur taux d'occupation conduit à environ 50% de plomb et 50% d'alcalin sur chaque site. De plus, dans ce modèle, les facteurs d'agitation thermique de deux atomes d'oxygène deviennent négatifs: ceci favorise le choix du groupe d'espace centrosymétrique.

Les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique équivalents sont rassemblés dans les Tableaux 2a et 2b. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont rapportés dans les Tableaux 3a et 3b. En raison de la forme irrégulière des cristaux utilisés pour la résolution des structures, il n'a pas été possible d'optimiser la correction d'absorption, ce qui pourrait expliquer les valeurs relativement élevées des facteurs d'agitation thermique observés (Tableaux 3a et 3b).

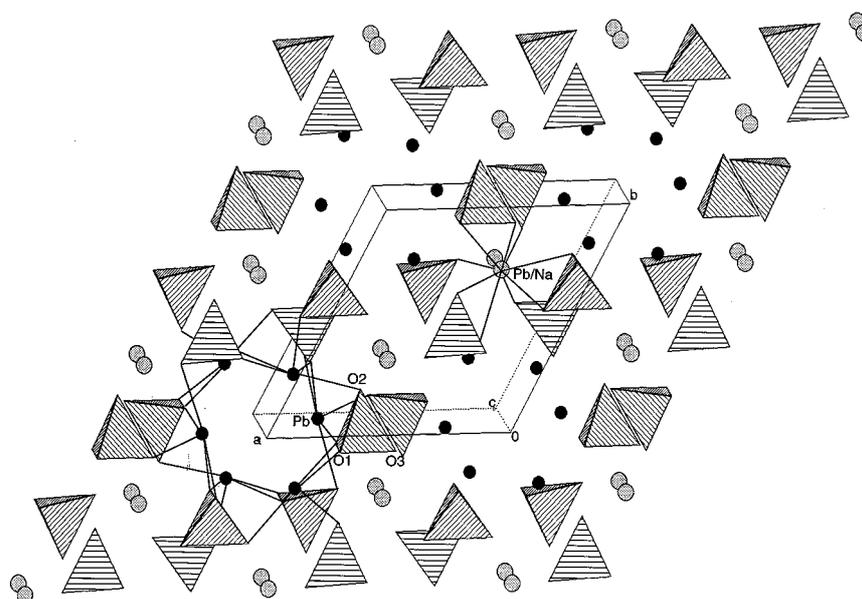


FIG. 1. Vue spatiale de la structure de  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$ ; (a) les cercles gris représentent les cations  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$  en sites mixtes (4f) dans leur sphère de coordination; (b) les cercles noirs représentent les cations  $\text{Pb}(\text{II})$  en sites de coordinence six (6h) tapissant les parois des tunnels.

### DESCRIPTION ET DISCUSSION DES STRUCTURES

La Fig. 1 représente une vue spatiale de la structure de  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$ . Comme dans la structure de  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$  l'arrangement particulier des tétraèdres  $[\text{VO}_4]^{3-}$  et des cations  $\text{Pb}^{2+}/\text{A}^{\text{I}}$  localisés en sites mixtes (4f) fait apparaître des tunnels à sections hexagonales parallèles à la direction [001]. Les parois de ces tunnels sont tapissées par des cations  $\text{Pb}^{2+}$ , disposés aux sommets de triangles équilatéraux (aux côtes 1/4 et 3/4) épousant entièrement la forme hexagonale des tunnels. Une telle architecture est caractéristique des réseaux d'apatites. En effet, l'analyse des structures des orthovanadates  $\text{A}^{\text{I}}\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$ ) montre qu'elles sont isotypes des hydroxy- (ou halo-) apatites de formule générale  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$  où les tunnels délimités par les anions  $[\text{XO}_4]^{x-}$  et les cations  $\text{M}^{m+}$  sont occupés par des anions  $\text{Y}^{y-}$  (9–12). En revanche, dans le cas du phosphate  $\text{KPb}_4(\text{PO}_4)_3$  (6) comme dans celui des vanadates

$\text{A}^{\text{I}}\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ ), tous ces tunnels sont entièrement vides, conférant ainsi un caractère lacunaire à ces apatites dont la formule générale peut alors être écrite sous la forme  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Pb}_8(\text{VO}_4)_6\Box(\text{Y})_2$  avec  $\Box(\text{Y})$  représentant une lacune anionique. La présence des cations  $\text{Pb}(\text{II})$  porteurs de doublets libres  $6s^2$ , assez facilement polarisables est probablement à l'origine de la stabilité remarquable de la structure apatite lacunaire (en anions) qui n'a été rapportée dans toute la série  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_4^{\text{II}}(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ ;  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ), que pour les seuls cations  $\text{B}^{\text{II}} = \text{Pb}^{2+}$  (4–6). L'orientation probable vers l'axe du tunnel, des doublets libres  $6s^2$  de tous les cations  $\text{Pb}(\text{II})$  tapissant la paroi de ce dernier, pourrait entraîner une concentration, au sein de cet espace vide, d'une densité électronique équivalente à celle d'un ion hydroxyde ou halogénure.

Les résultats rassemblés dans le Tableau 4, montrent que les longueurs et les angles de liaisons dans le tétraèdre  $[\text{VO}_4]^{3-}$  sont compatibles avec les valeurs moyennes

TABLEAU 2A

Coordonnées réduites des atomes de  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $U_{\text{eq}} \text{Å}^2 10^3$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}} \text{Å}^2 10^3$
Pb	0.25217(6)	-0.00050(6)	0.250	15.4(1)
Pb/Na	0.6667	0.333	0.4869(2)	10.3(1)
V	0.6205(2)	0.6029(2)	0.750	6.7(1)
O1	0.082(1)	0.737(1)	0.066(1)	29(2)
O2	0.182(1)	0.487(1)	0.750	16(2)
O3	0.504(2)	0.407(2)	0.750	49(6)

TABLEAU 2B

Coordonnées réduites des atomes de  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $U_{\text{eq}} \text{Å}^2 10^3$

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}} \text{Å}^2 10^3$
Pb	0.25318(7)	0.00131(7)	0.250	14(1)
Pb/K	0.6667	0.3333	0.4876(2)	11(1)
V	0.6225(3)	0.6077(3)	0.750	6(1)
O1	0.081(1)	0.739(2)	0.069(1)	19(2)
O2	0.184(2)	0.477(2)	0.750	18(2)
O3	0.502(2)	0.406(2)	0.750	25(2)

**TABLEAU 3A**  
Facteurs d'agitation thermique anisotrope de  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$   
( $U_{ij} \cdot 10^3$ )

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pb	11.9(1)	14.1(1)	20.2(2)	0	0	6.6(1)
Pb/Na	9.1(2)	U11	9.7(3)	0	0	U11/2
V	6.6(5)	7.9(5)	6.8(6)	0	0	4.4(4)
O1	17(3)	33(4)	15(3)	7(3)	2(3)	-4(3)
O2	8(3)	22(5)	15(4)	0	0	-3(3)
O3	17(5)	11(5)	110(20)	0	0	-2(4)

retenues dans la littérature pour le cation  $\text{V}^{5+}$  en site tétraédrique (13). Ces données font apparaître une légère déformation des tétraèdres, même si les valeurs moyennes des angles O–V–O sont proches de celles d'un tétraèdre régulier ( $109.4^\circ$ ), aussi bien dans  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  que dans  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ . Les distances moyennes V–O, dans ces deux composés, sont légèrement inférieures à la somme des rayons ioniques de  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}$  [ $r(\text{V}^{5+}) = 0.355 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$ ], donnés par Shannon (14). Ce résultat confirme la prédominance du caractère covalent de cette liaison.

Comme dans le cas des autres apatites, les atomes situés sur les sites (4f) ont une coordination de 9 oxygènes répartis en trois triangles de cotes  $z$  différentes et incluant une arête O1–O3 de trois tétraèdres  $[\text{VO}_4]^{3-}$ . L'analyse des distances interatomiques au niveau de ces sites mixtes révèle une assez grande dispersion, avec des valeurs moyennes de  $2.765 \text{ \AA}$  pour  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $2.817 \text{ \AA}$  pour  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$  montrant bien l'augmentation de la taille du site lorsque le potassium remplace le sodium.

L'examen des longueurs de liaisons Pb–O (Tableau 4), dans les sites (6h) totalement occupés par les cations  $\text{Pb}^{2+}$ , met en évidence une grande dispersion de ces valeurs aussi bien, dans  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  que dans  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ . L'environnement du Pb(II) dans ce site est le même que celui trouvé dans le phosphate  $\text{KPb}_4(\text{PO}_4)_3$  (6) avec toutefois une plus grande déformation. Le plomb a une coordinence de six atomes d'oxygène incluant une arête d'un tétraèdre  $[\text{VO}_4]^{3-}$ . La géométrie de cet environnement est celle d'une pyramide pentagonale déformée, les cinq distances

**TABLEAU 3B**  
Facteurs d'agitation thermique anisotrope de  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$   
( $U_{ij} \cdot 10^3$ )

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pb	11.2(2)	12.9(1)	19.5(2)	0	0	6.8(1)
Pb/K	10.2(1)	U11	9.7(4)	0	0	U11/2
V	5.6(6)	9.1(7)	8.2(9)	0	0	4.4(5)
O1	17(3)	34(5)	13(3)	3(4)	-2(4)	12(3)
O2	11(5)	11(5)	27(7)	0	0	-2(4)
O3	11(6)	24(7)	41(10)	0	0	1(4)

**TABLEAU 4**  
Principales longueurs ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) de liaisons dans  
 $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$

$\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$		$\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$	
V–O1(iv, x)	1.703(9)	V–O1(iv, x)	1.695(11)
V–O2(xi)	1.742(10)	V–O3(xi)	1.779(20)
V–O3(i)	1.719(13)	V–O2(i)	1.744(16)
$\langle \text{V–O} \rangle$ 1.717		$\langle \text{V–O} \rangle$ 1.728	
O1(iv)–V–O1(x)	105.4(4)	O1(iv)–V–O1(x)	105.5(6)
O1(iv, x)–V–O2(xi)	110.4(4)	O1(iv, x)–V–O3(i)	108.6(7)
O1(iv, x)–V–O3(i)	109.4(6)	O1(iv, x)–V–O2(xi)	110.2(5)
O2(xi)–V–O3(i)	111.5(8)	O2(xi)–V–O3(i)	113.4(9)
$\langle \text{O–V–O} \rangle$ 109.4		$\langle \text{O–V–O} \rangle$ 109.4	
Pb/Na–O2(iv, vii, viii)	2.423(7)	Pb/K–O2(iv, vii, viii)	2.495(9)
Pb/Na–O3(i, xii, xiii)	2.856(14)	Pb/K–O3(i, xii, xiii)	2.900(19)
Pb/Na–O1(ii, ix, x)	3.017(12)	Pb/K–O1(ii, ix, x)	3.055(15)
$\langle \text{Pb/Na–O} \rangle$ 2.765		$\langle \text{Pb/K–O} \rangle$ 2.817	
O1(v)–Pb–O1(vi)	60.9(3)	O1(v)–Pb–O1(vi)	60.0(3)
O1(v)–Pb–O1(ii)	78.6(3)	O1(v)–Pb–O1(ii)	78.2(4)
O1(ii, iii)–Pb–O2(iv)	70.4(2)	O1(ii, iii)–Pb–O2(iv)	71.2(3)
O1(iii)–Pb–O1(vi)	78.6(3)	O1(iii)–Pb–O1(vi)	78.2(49)
$\sum(\text{O–Pb–O})$ 358.8		$\sum(\text{O–Pb–O})$ 358.8	
Pb–O3(iv)	2.210(12)	Pb–O3(iv)	2.218(16)
Pb–O1(ii, iii)	2.477(9)	Pb–O1(ii, iii)	2.535(11)
Pb–O1(v, vi)	2.675(9)	Pb–O2(iv)	2.686(21)
Pb–O2(iv)	2.781(16)	Pb–O1(v, vi)	2.703(11)
$\langle \text{Pb–O} \rangle$ 2.549		$\langle \text{Pb–O} \rangle$ 2.563	

Codes de symétrie. (i)  $x, y, z$ ; (ii)  $x - y + 1, x, z + 1/2$ ; (iii)  $x - y + 1, x, -z$ ; (iv)  $y, -x + y, -z + 1$ ; (v)  $x, y - 1, z$ ; (vi)  $x, y - 1, -z + 1/2$ ; (vii)  $x - y + 1, x, -z + 1$ ; (viii)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (ix)  $-x + 1, -y + 1, z + 1/2$ ; (x)  $y, -x + y, z + 1/2$ ; (xi)  $-y + 1, x - y + 1, z$ ; (xii)  $-y + 1, x - y, z$ ; (xiii)  $-x + y + 1, -x + 1, z$ .

Pb–O dans le pentagone de base sont comprises entre  $2.48$  et  $2.78 \text{ \AA}$  pour  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $2.53$  et  $2.70 \text{ \AA}$  pour  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$  ( $2.56$  et  $2.67 \text{ \AA}$  pour  $\text{KPb}_4(\text{PO}_4)_3$  beaucoup plus régulier). Les angles O–Pb–O varient de  $60$  à  $78^\circ$  (la plus faible est relative à l'angle O1–Pb–O1 où O1–O1 est l'arête d'un tétraèdre  $[\text{VO}_4]^{3-}$ ); leur somme, égale à  $358.8^\circ$ , prouve que les cinq atomes d'oxygène du plan de base et le plomb sont pratiquement coplanaires. L'équation du plan, défini par une méthode de moindres carrés, montre que leur écart maximum au plan est de  $0.13 \text{ \AA}$ . On notera néanmoins que les valeurs moyennes des longueurs de liaisons Pb–O, observées dans le pentagone de base ( $2.62 \text{ \AA}$  pour  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $2.63 \text{ \AA}$  pour  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ ) sont très proches de la somme des rayons ioniques de  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  de coordinence six [ $r(\text{Pb}^{2+}) = 1.19 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$ ] (14); ces liaisons seraient donc essentiellement de type ionique. Les distances plomb–oxygène axial Pb–O3 respectivement égales à  $2.210$  et  $2.218 \text{ \AA}$  dans les vanadates  $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$  et  $\text{KPb}_4(\text{VO}_4)_3$ , ( $2.238 \text{ \AA}$  pour le phosphate  $\text{KPb}_4(\text{PO}_4)_3$  (6)), sont de l'ordre de distances covalentes, les angles O(3)–Pb–O (O oxygènes du

pentagone de base) sont compris entre 79.3 et 95.5°. Le raccourcissement de ces distances (très inférieures à la somme des rayons ioniques) est vraisemblablement lié au caractère lacunaire des tunnels apatitiques contenant les cations de plomb et tendrait à confirmer l'existence d'une paire libre d'électrons en position axiale. En effet, la distance entre les atomes équivalents est bien plus grande dans le cas de  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{C1}$  qui cristallise avec la structure apatite non lacunaire (9). L'environnement du plomb pourrait alors être décrit comme une bipyramide pentagonale dont un sommet axial serait occupé par un doublet libre d'électrons. Ce type d'arrangement  $\text{PbO}_x\text{E}$  (E doublet libre d'électrons) a été souvent utilisé pour décrire la géométrie de différents environnements du plomb (6). Néanmoins, il faudrait également souligner que ce type de très courtes distances  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-O}$  (de l'ordre de 2.13–2.20 Å) a déjà été observé dans d'autres composés comme  $\text{PbO}$  ou  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  par exemple (15, 16).

#### REFERENCES

1. M. Ben Amara, M. Vlasse, R. Olazcuaga, and G. Le Flem, *Acta Crystallogr., Sect. B* **24**, 1968 (1982).
2. S. C. Abrahams, P. Marsh, and J. Ravez, *Acta Crystallogr., Sect. C* **39**, 680 (1983).
3. E. Holt, S. Drai, R. Olazcuaga, and M. Vlasse, *Acta Crystallogr., Sect. C* **33**, 95 (1977).
4. M. Mathew and W. E. Brown, in "American Crystallographic Association, Winter Meeting," Honolulu, 1979, Abstract no. G8.
5. L. Merker and H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **109**, 110 (1957).
6. M. Mathew, W. E. Brown, M. Austin, and T. Negas, *J. Solid State Chem.* **35**, 69 (1980).
7. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974.
8. Structure Determination Package, Version RSX 11M, Enraf-Nonius, Delft, 1977.
9. M. Akao, H. Innami, S. Minamikota, and T. Yamada, Iyo Kizai Kenkyusho Hokoku, Tokyo, *Ika shiko Daigaku* **23**, 25 (1989).
10. S. B. Hendricks, M. E. Jefferson, and V. M. Mosley, *Z. Kristallogr.* **81**, 352 (1932).
11. M. I. Kay, R. E. Young, and A. S. Posner, *Nature* **204**, 1050 (1964).
12. Y-S. Dai, J. M. Hughes, and P. B. Moore, *Can. Mineral.* **29**, 369 (1991).
13. A. F. Wells, in "Structural Inorganic Chemistry," 5th ed., p. 567, Clarendon Press, Oxford, UK, 1995.
14. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751 (1976).
15. R. J. Hill, *Acta Crystallogr., Sect. C* **41**, 1281 (1985).
16. H. Harade, Y. Sasa, and M. Uda, *J. Appl. Crystallogr.* **14**, 141 (1981).