

## Les Hypovanadates Alcalinoterreux. Evolution Structurale de la Série $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ ( $n = 1, 2, 3, 4$ )

JEAN-CLAUDE BOULOUX ET JEAN GALY

*Laboratoire de Chimie du Solide, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received April 28, 1975

Six vanadates (+IV) have been synthesized by solid-state reactions and characterized in the  $\text{MO-VO}_2$  systems ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ):  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ ,  $\text{SrV}_3\text{O}_7$ ,  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ , and  $\text{SrV}_5\text{O}_{11}$ . Structural data are given. The structural evolution of the series  $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$  is described as  $n$  increases from  $n = 1$  to  $n = 4$ ; the vanadium +IV has a fivefold square pyramid coordination.

Les systèmes  $\text{MO-VO}_2$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) ont fait l'objet de plusieurs mémoires antérieurs, le plus souvent fragmentaires aussi bien du point de vue de la synthèse que de l'étude radiocristallographique.

Rudorff, Walter et Becker (1) avaient préparé  $\text{CaVO}_3$  de type perovskite cubique avec  $a = 3.76 \text{ \AA}$ . D'après ces auteurs cette phase ne se formerait qu'en présence de vapeur d'eau ou que si la chaux était introduite dans le mélange réactionnel sous forme de carbonate de calcium. Une variété orthorhombique de  $\text{CaVO}_3$  préparée à  $1300^\circ\text{C}$  sous hélium avait été signalée par Roth (2); ses paramètres cristallins étaient:  $a = 5.326 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.547 \text{ \AA}$  et  $c = 5.352 \text{ \AA}$ . Par action à  $900^\circ\text{C}$  de la chaux sur l'oxyde  $\text{VO}_2$ , Déduit (3) mettait en évidence une variété cubique simple de  $\text{CaVO}_3$  de paramètre  $a = 9.30 \text{ \AA}$ , se transformant en variété perovskite après recuit de huit jours à la même température. Enfin Chamberland et Danielson (4) ont obtenu récemment par synthèse directe sous pression de 65 kb  $\text{CaVO}_3$  de type perovskite déformée avec les paramètres:  $a = 5.321 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.335 \text{ \AA}$  et  $c = 7.540 \text{ \AA}$ ; par action de la chaux sur l'oxyde  $\text{VO}_2$  à  $1000^\circ\text{C}$  en tube de silice ces

mêmes auteurs obtenaient un mélange hétérogène.

Outre  $\text{CaVO}_3$ , Déduit (3) mettait en évidence deux autres hypovanadates:

$\text{CaV}_2\text{O}_5$  de symétrie quadratique, avec les paramètres  $a = 5.38 \text{ \AA}$  et  $c = 4.95 \text{ \AA}$ , qu'il obtenait toujours mélangée aux phases  $\text{CaVO}_3$  de type cubique simple et  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ .

$\text{CaV}_3\text{O}_7$  auquel il attribuait un domaine d'homogénéité dont les limites correspondaient à des rapports molaires  $\text{CaO/VO}_2$  compris entre 0.26 et 0.42.

Le système  $\text{SrO-VO}_2$  a été peu étudié. Chamberland et Danielson (4) ont montré l'existence d'une phase  $\text{SrVO}_3$  de type perovskite cubique ( $a = 3.8424 \text{ \AA}$ ) préparée sous pression de 65 kb à partir des oxydes  $\text{SrO}$  et  $\text{VO}_2$  à  $1000^\circ\text{C}$ . Une étude complète de  $\text{SrVO}_3$  a été récemment effectuée par Dougier, Fan et Goodenough (5).

Par interaction à  $1200^\circ\text{C}$  des oxydes  $\text{BaO}$  et  $\text{VO}_2$  sous pression de 65 kb, les auteurs précédents ont signalé la formation dans le mélange réactionnel d'une phase  $\text{BaVO}_3$  de symétrie hexagonale avec les paramètres:  $a = 5.696 \text{ \AA}$  et  $c = 32.122 \text{ \AA}$ . Feltz et Schmalfluss (6) ont mis également en évidence

une phase  $BaVO_3$  par action à 1200–1250°C de  $Ba_4V_2O_9$  sur  $V_2O_5$ ; la symétrie est encore hexagonale, mais les paramètres diffèrent de ceux de Chamberland et Danielson:  $a = 10.02$  Å et  $c = 21.30$  Å.

Nous avons été amenés à compléter l'étude des hypovanadates alcalinoterreux dans le cadre plus général d'une étude des systèmes ternaires  $MO-V_2O_5-VO_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) (Bouloux (7), Bouloux, Galy et Hagemuller (8)).

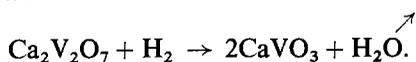
### Le Système $CaO-VO_2$

Quatre phases ont été mises en évidence dans le système  $CaO-VO_2$ :  $CaVO_3$ ,  $CaV_2O_5$ ,  $CaV_3O_7$  et  $CaV_4O_9$ .

#### La phase $CaVO_3$

Comme l'ont montré Chamberland et Danielson, il semble difficile de préparer cette phase par interaction des oxydes  $CaO$  et  $VO_2$ . Quelle que soit la température (900–1100°C) le vanadium +IV se dismute partiellement.

Par réduction sous courant d'hydrogène du pyrovanadate  $Ca_2V_2O_7$  à  $720 \pm 5^\circ C$ , la phase  $CaVO_3$  est isolée à 95% environ; la réaction s'écrit:



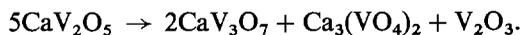
L'analyse radiocristallographique montre que  $CaVO_3$  ainsi préparé est de type perovskite déformé. Les paramètres cristallins ( $a = 5.333 \pm 0.004$  Å,  $b = 5.340 \pm 0.004$  Å et  $c = 7.536 \pm 0.006$  Å) sont comparables à ceux donnés par Roth (2) puis par Chamberland et Danielson (4), ils ne subissent pas de variation notable même après traitement à 950°C sous une pression de 60 kb suivi d'une trempe.

Le spectre X de  $CaVO_3$  de type cubique simple donné par Déduit (3) présente de grandes analogies avec celui de l'orthovanadate de calcium  $Ca_3(VO_4)_2$  (Brixner, Flournoy et Babcock (9)).

#### La phase $CaV_2O_5$

Préparée par interaction des oxydes  $CaO$  et  $VO_2$  à 900°C en tube de vycor scellé sous vide,  $CaV_2O_5$  n'a pu être isolé. Le spectre de

diffraction X laisse apparaître quelques raies de faible intensité dues à la présence d'hypovanadate  $CaV_3O_7$ , comme l'avait déjà constaté Déduit (3). Au-dessus de 900°C,  $CaV_2O_5$  se décompose, avec dismutation partielle du vanadium +IV aux degrés +V et +III suivant la réaction:



Des traitements thermiques de plusieurs jours effectués à plus basse température, entre 600 et 800°C, n'ont pas permis toutefois d'isoler  $CaV_2O_5$ .

TABLEAU I  
SPECTRE X DE  $CaV_2O_5$

CaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ce travail)			
<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
0 0 1	4.89	4.89	68
2 0 1	3.705	3.705	44
1 1 0	3.436	3.436	18
3 0 1	2.992	2.992	90
0 1 1	2.903	2.902	100
4 0 0	2.836	2.837	12
1 1 1	2.811	2.812	35
3 1 0	2.609	2.610	72
0 0 2	2.447	2.446	20
1 0 2	2.391	2.391	14
3 1 1	2.303	2.302	6
2 0 2	2.246	2.246	3
5 0 1	2.059	2.059	8
3 0 2	2.054	2.054	6
4 1 1	2.029	2.029	9
0 1 2	2.024	2.024	4
1 1 2	1.996	1.993	10
5 1 0	1.921	1.921	7
2 1 2	1.907	1.906	30
6 0 0	1.891	1.891	28
4 0 2	1.853	1.852	17
0 2 0	1.803	1.803	32
5 1 1	1.788	1.788	8
6 0 1	1.764	1.764	10
0 2 1	1.691	1.691	6
4 1 2	1.647	1.648	30
2 2 1	1.621	1.621	10
6 1 1	1.584	1.584	18
2 0 3	1.567	1.567	3
3 2 1	1.544	1.544	18

TABLEAU II

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>0.02</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α, NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α', CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ET NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F

	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>0.02</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> α	NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> α'	CaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> F
Paramètres	$a = 11.51 \text{ \AA}$ $b = 3.563 \text{ \AA}$ $c = 4.369 \text{ \AA}$	$a = 11.516 \text{ \AA}$ $b = 3.565 \text{ \AA}$ $c = 4.370 \text{ \AA}$	$a = 11.329 \text{ \AA}$ $b = 3.612 \text{ \AA}$ $c = 4.792 \text{ \AA}$	$a = 11.347 \text{ \AA}$ $b = 3.605 \text{ \AA}$ $c = 4.892 \text{ \AA}$	$a = 11.318 \text{ \AA}$ $b = 3.609 \text{ \AA}$ $c = 4.802 \text{ \AA}$
Groupe spatial	<i>Pmmn</i>	<i>Pmmn</i>	<i>P2<sub>1</sub>mn</i>	<i>Pmmn</i>	<i>Pmmn</i>

Par isotypie avec Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α' (0.70 ≤ x ≤ 1) dont la structure a été déterminée par Galy, Casalot, Pouchard et Hagemmuller (10), le spectre X de CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres:  $a = 11.347 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ;  $b = 3.605 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ;  $c = 4.892 \pm 0.003 \text{ \AA}$ .

La règle d'extinction:  $h + k = 2n + 1$  ( $hk0$ ) est respectée et correspond aux groupes spatiaux *Pmmn* ou *P2<sub>1</sub>mn*.

Le spectre X obtenu pour CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est différent de celui qu'attribue Dédouit à cette même phase. Ce dernier présente d'ailleurs une grande analogie avec celui de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tableau I).

Le Tableau II permet de comparer les paramètres des phases V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α pour  $x = 0.02$  (Pouchard, Casalot, Galy et Hagemmuller (11)), Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α' pour  $x = 1$ , CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F (Carpay et Galy (12)).

Les projections idéalisées de ces diverses phases sur le plan  $xOz$  sont représentées à la Fig. 1.

Dans le réseau de Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α le vanadium possède un environnement oxygéné bipyramidal à base triangulaire. Ces pyramides reliées entre elles par une arête ou un sommet communs constituent des feuillets de composition (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> qui se développent parallèlement au plan (001). Les atomes de sodium se placent entre les feuillets.

Dans Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α' pour la composition  $x = 1$  la moitié des atomes de vanadium possèdent le degré d'oxydation +V, l'autre moitié le degré +IV. Galy, Casalot, Pouchard et Hagemmuller (10) et Carpay (13) ont montré qu'il existait deux sites bipyramidaux bien distincts; ils ont formulé l'hypothèse que la

bipyramide la plus volumineuse était occupée par le vanadium +IV et la plus petite par le vanadium +V. Quand on passe du groupe spatial *Pmmn* au groupe *P2<sub>1</sub>mn* le miroir parallèle au plan (100) disparaît, les atomes de sodium qui étaient centrés sur ce miroir dans Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α occupent de ce fait des positions moins symétriques.

Le vanadium est au seul degré d'oxydation +IV dans la phase CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On peut en déduire que tous les sites bipyramidaux du vanadium sont identiques. Dans ce cas le miroir parallèle au plan  $yOz$  réapparaît et on peut envisager pour CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> non pas le groupe spatial *P2<sub>1</sub>mn* de NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α' mais le groupe *Pmmn* de Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α. Dans NaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Fα' où tout le vanadium est également au degré

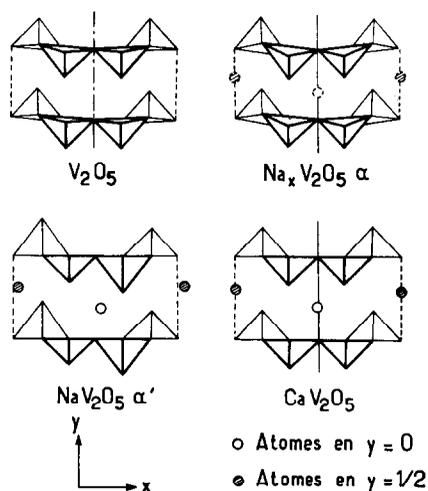


FIG. 1. Projections idéalisées des structures des phases V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α et α' et CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur le plan (010).

d'oxydation +IV, Carpy et Galy (12) ont d'ailleurs effectivement montré après étude sur monocristal que le groupe spatial était *Pmmn*.

#### La phase $\text{CaV}_3\text{O}_7$

La phase  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  a été préparée à 900°C par interaction des oxydes CaO et  $\text{VO}_2$ . Nous n'avons pas retrouvé autour de cette composition le domaine d'existence annoncé par Déduit.

La structure cristalline de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  a été déterminée sur monocristal (Bouloux et Galy (14)).  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres  $a = 10.459 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.295 \pm 0.005 \text{ \AA}$  et  $c = 10.382 \pm 0.008 \text{ \AA}$ . Le groupe spatial est *Pnam*; il y a quatre motifs  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  par maille. Ces résultats semblent en accord avec ceux de Kutoglu et Schulien (15).

#### La phase $\text{CaV}_4\text{O}_9$

Cette phase se forme par action à 750°C de l'oxyde de calcium CaO sur le dioxyde de

vanadium  $\text{VO}_2$ . Elle se décompose vers 800°C avec formation de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  et de  $\text{VO}_2$ .

L'obtention d'un monocristal nous a permis d'en préciser la structure cristalline (Bouloux et Galy (16)). La symétrie est quadratique, le groupe spatial *P4/n*, il y a deux motifs  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  par maille. Les paramètres sont:  $a = 8.333 \pm 0.005 \text{ \AA}$  et  $c = 5.008 \pm 0.003 \text{ \AA}$ .

#### Le Système SrO- $\text{VO}_2$

Deux phases ont été mises en évidence dans le système SrO- $\text{VO}_2$ :  $\text{SrV}_3\text{O}_7$  et  $\text{SrV}_5\text{O}_{11}$ . Elles ont été préparées par interaction à 900°C des oxydes SrO et  $\text{VO}_2$  en tube de vycor scellé sous vide.

#### La phase $\text{SrV}_3\text{O}_7$

$\text{SrV}_3\text{O}_7$  est isotype de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ . Les paramètres de la maille orthorhombique sont:  $a = 10.606 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.300 \pm 0.005 \text{ \AA}$  et  $c = 10.523 \pm 0.008 \text{ \AA}$ .

TABLEAU III

SPECTRE X DE  $\text{SrV}_5\text{O}_{11}$

<i>h k l</i>	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I/I_0$	<i>h k l</i>	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I/I_0$
1 1 0	11.56	11.54	12	4 1 1	2.305	2.304	3
0 2 0	8.46	8.46	3	{ 7 1 0	2.231	2.233	6
2 0 0	7.90	7.89	14				
1 3 0	5.32	5.31	3	0 5 1	2.194	2.193	8
0 4 0	4.23	4.23	6	5 0 1	2.127	2.127	8
4 0 0	3.945	3.943	10	7 3 0	2.091	2.092	3
3 3 0	3.840	3.846	<2	2 8 0	2.043	2.043	4
2 4 0	3.740	3.729	2	8 0 0	1.972	1.971	<2
4 2 0	3.575	3.574	8	{ 8 2 0	1.919	1.920	4
1 5 0	3.310	3.310	35				
5 1 0	3.100	3.101	100	4 8 0	1.864	1.864	5
4 4 0	2.883	2.885	13	2 7 1	1.803	1.803	4
1 0 1	2.831	2.833	6	3 9 0	1.770	1.771	<2
0 6 0	2.821	2.821	35	9 1 0	1.744	1.743	<2
5 3 0	2.753	2.753	6	7 2 1	1.737	1.737	5
2 6 0	2.660	2.656	6	0 10 0	1.693	1.693	13
6 0 0	2.628	2.629	2	{ 7 7 0	1.647	1.648	5
0 3 1	2.565	2.565	3				
6 2 0	2.509	2.510	3	6 8 0	1.622	1.622	6
2 3 1	2.440	2.439	10	3 8 1	1.619	1.619	6
3 2 1	2.422	2.420	8	8 1 1	1.577	1.577	16
1 7 0	2.388	2.390	<2	10 0 0	1.563	1.563	4
				8 3 1			

**La phase SrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>**

SrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub> se décompose vers 1000°C avec dismutation au moins partielle du vanadium +IV en vanadium +V et +III. Mais vers 900°C apparaissent dans la masse cristalline des cristaux sous forme de fines aiguilles. Les clichés de Bragg et de Weissenberg d'une aiguille de SrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, dont l'axe de croissance est Oz, ont permis de déterminer la symétrie de la maille et les paramètres cristallins, affinés ensuite par indexation du spectre de poudre. SrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub> cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres:  $a = 15.772 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ;  $b = 16.927 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ;  $c = 2.881 \pm 0.002 \text{ \AA}$ .

La seule condition d'existence relevée sur les clichés de Weissenberg:  $hkl: h + k + l = 2n$  correspond aux groupes spatiaux  $I222$ ,  $I2_12_12_1$ ,  $Imm2$  ou  $Immm$ .

La densité expérimentale ( $d_{\text{exp}} = 4.49 \pm 0.03$ ) implique quatre motifs SrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub> par maille ( $d_x = 4.48$ ).

L'indexation du spectre de poudre est donnée au Tableau III.

**Le Système BaO-VO<sub>2</sub>**

Aucun hypovanadate de baryum n'a pu être isolé dans nos conditions expérimentales. Quelle que soit la température, entre 900 et 1100°C, l'interaction des oxydes BaO et VO<sub>2</sub> conduit toujours à une dismutation au moins partielle du vanadium +IV en vanadium +V et +III. Ce phénomène avait été déjà observé par Spitsbergen et Jansen (17).

**Remarque**

Dans les systèmes relatifs au calcium, au strontium et au baryum la dismutation au moins partielle du vanadium +IV s'observe dans nos conditions expérimentales pour des rapports molaires CaO/VO<sub>2</sub> > 1/2, SrO/VO<sub>2</sub> > 1/3 et pour toutes les valeurs du rapport BaO/VO<sub>2</sub> dans le domaine de température compris entre 900 et 1100°C.

**La Série CaV<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>—Relations Structurales**

Dans le système CaO-VO<sub>2</sub> nous avons mis en évidence et déterminé les caractères structuraux des phases CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaV<sub>3</sub>O<sub>7</sub> et

CaV<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. L'environnement du vanadium y est de type pyramidal à base carrée. Les pyramides s'associent pour former des feuillets de composition (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup>, (V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> et (V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup>. Les atomes de calcium assurent la cohésion entre les feuillets.

Les hypovanadates de calcium peuvent être rassemblés sous une même formulation CaV<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub> avec  $1 \leq n \leq 4$ :

$n = 1$	CaVO <sub>3</sub>
$n = 2$	CaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
$n = 3$	CaV <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
$n = 4$	CaV <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

Nous avons tenté de les relier sur le plan structural.

La structure de départ est celle de la perovskite CaVO<sub>3</sub>. Les structures de CaVO<sub>3</sub> et des phases CaV<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub> ( $n = 2, 3, 4$ ) diffèrent essentiellement par la nature de l'environnement oxygéné du vanadium +IV. En effet dans CaVO<sub>3</sub> la coordinence est octaédrique, alors que dans les autres hypovanadates elle est de type pyramidal à base carrée.

**Principes structuraux de base**

Une structure possible de la phase CaVO<sub>3</sub>, peut être envisagée comme comportant des feuillets dans lesquels les octaèdres se séparent en donnant naissance à des feuillets constitués de pyramides à base carrée entre lesquelles s'insèrent les atomes de calcium. Cette représentation déformée est schématisée à la Fig. 2. CaVO<sub>3</sub> hypothétique, que nous noterons "CaVO<sub>3</sub>" posséderait une symétrie quadratique, avec les paramètres:

$$a = 3.76 \text{ \AA} \quad c \simeq 5 \text{ \AA} \text{ (Tableau IV).}$$

TABLEAU IV

COMPARAISON DES PARAMÈTRES DES PHASES CaVO<sub>3</sub>, "CaVO<sub>3</sub>," CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaV<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ET CaV<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
CaVO <sub>3</sub>	5.321	5.336	7.540
"CaVO <sub>3</sub> "	= 3.76	= 3.76	≃ 5
CaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.347	3.605	4.892*
CaV <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	10.459*	5.295	10.382
	(2 × 5.23)		
CaV <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	8.333	8.333	5.008*

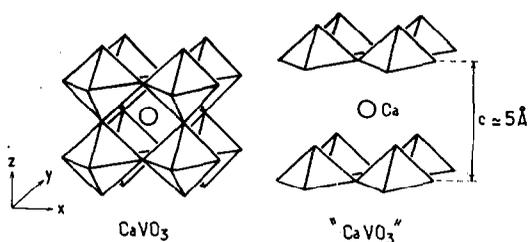


FIG. 2. Vue en perspective des structures de  $\text{CaVO}_3$  et " $\text{CaVO}_3$ ."

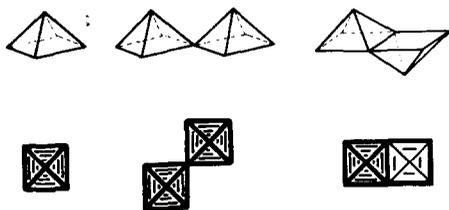


FIG. 3. Modes d'association des pyramides à base carrée dans les phases " $\text{CaVO}_3$ ,"  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  et  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ .

Dans les phases  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  et  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ , l'écartement moyen entre deux feuillets successifs est voisin de 5 Å. Le paramètre suivant la direction perpendiculaire aux feuillets est marqué d'un astérisque au Tableau IV (dans le cas de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  le paramètre a concerné est égal au double de la distance entre deux feuillets ( $\text{V}_3\text{O}_7$ ) $^{2n-}$ ).

Les modes d'association des pyramides à base carrée sont représentés à la Fig. 3. Pour des raisons de nature électrostatique les pyramides  $\text{VO}_5$  s'associent de deux manières différentes :

par l'intermédiaire de sommets communs au plan de base, lui aussi commun d'ailleurs, les sommets des pyramides se situant d'un même côté de celui-ci.

par mise en commun d'une arête de base, les sommets se trouvant alors de part et d'autre du plan de base.

#### Relations structurales

Les projections idéalisées suivant la direction perpendiculaire aux feuillets des structures de " $\text{CaVO}_3$ ,"  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  et  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  sont données à la Fig. 4.

Le feuillet ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) $^{2n-}$  de la structure de  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  dérive directement de celui de

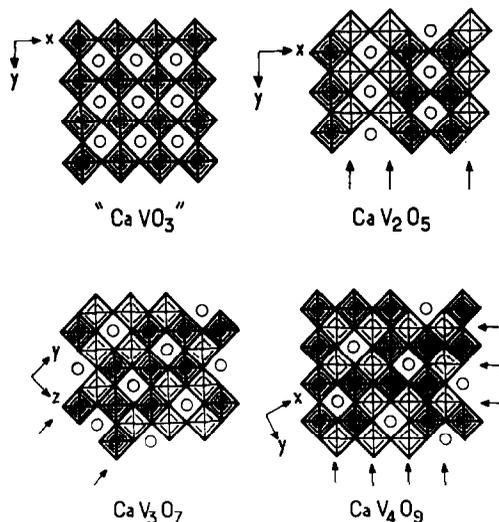


FIG. 4. Projections idéalisées des structures de " $\text{CaVO}_3$ ,"  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  et  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  suivant la direction perpendiculaire aux feuillets.

" $\text{CaVO}_3$ " par introduction d'un plan de cisaillement cristallographique parallèle à la direction  $[010]$  de " $\text{CaVO}_3$ " conduisant ainsi à des pyramides à base carrée liées par arêtes et sommets communs. La symétrie obtenue est orthorhombique.

$\text{CaV}_3\text{O}_7$  peut se déduire d'une manière identique de " $\text{CaVO}_3$ ," mais en introduisant un plan de cisaillement parallèle à la direction  $[1\bar{1}0]$  de " $\text{CaVO}_3$ ."  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  est orthorhombique.

Enfin la phase quadratique  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  s'obtient après un double cisaillement, les plans de cisaillement étant parallèles aux directions  $[100]$  et  $[010]$  de " $\text{CaVO}_3$ ."

Ces modes de représentation permettent de relier ainsi toute la série des hypovanadates de calcium  $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ , dans laquelle  $n$  varie de 1 à 4. L'hypovanadate,  $\text{CaV}_5\text{O}_{11}$  dont la structure pourrait se déduire de ces mécanismes, n'a pu être synthétisé et  $\text{SrV}_5\text{O}_{11}$  semble avoir une structure différente.

#### References

1. W. RUDORFF, G. WALTER ET H. BECKER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **285**, 287 (1956).
2. R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **58**, 75 (1957).
3. J. DEDUIT, *Ann. Chem.* **6**, 163 (1961).

4. B. L. CHAMBERLAND ET P. S. DANIELSON, *J. Solid State Chem.* **3**, 243 (1971).
5. P. DOUGIER, J. C. C. FAN ET J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.*, en cours de parution.
6. A. FELTZ ET S. SCHMALFUSS, *Kristall und Technik.* **6** (3), 367 (1971).
7. J. C. BOULOUX, These de Doctorat es Sciences, Universite de Bordeaux I (1973).
8. J. C. BOULOUX, J. GALY ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Min.* **11**, 8 (1974).
9. L. BRIXNER, P. FLOURNOY ET K. BABCOCK, *J. Electr. Chim. Soc.* **111**, 873 (1964).
10. J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 1055 (1966).
11. M. POUCHARD, A. CASALOT, J. GALY ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 4343 (1967).
12. A. CARPY ET J. GALY, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **94**, 24 (1973).
13. A. CARPY, These de Doctorat es Sciences, Universite de Bordeaux I (1973).
14. J. C. BOULOUX ET J. GALY, *Acta Crystallogr.* **B29**, 269 (1973).
15. A. KUTOGLU ET S. SCHULIEN, *Naturwissenschaften* **59** (1), 36 (1972).
16. J. C. BOULOUX ET J. GALY, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1335 (1973).
17. U. SPITSBERGEN ET P. W. J. JANSEN, *J. Phys. Chem.* **66**, 2273 (1962).