

Les Hypovanadates de Magnésium $MgVO_3$ et MgV_2O_5 . Structure Cristalline de $MgVO_3$

JEAN-CLAUDE BOULOUX, IVANA MILOSEVIC ET JEAN GALY

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence, France

Received April 28, 1975

Two phases have been investigated in the $MgO-VO_2$ system at $900^\circ C$. $MgVO_3$ crystallizes in the orthorhombic system, space group $Cmc2_1$, with $a = 5.243 \text{ \AA}$, $b = 10.028 \text{ \AA}$, and $c = 5.290 \text{ \AA}$. The structure is built up from square pyramids VO_3 and MgO_5 sharing edges and forming sheets connected through oxygen atoms. Its structure is related to the ReO_3 and Mg_2NF structures. MgV_2O_5 is orthorhombic with $a = 3.696 \text{ \AA}$, $b = 9.965 \text{ \AA}$, and $c = 11.019 \text{ \AA}$; the space group is $Cmc2_1$, $Cmcm$, or $C2cm$.

Our structural data for $MgVO_3$ do not agree with the ones published by Cros, Tourne and Philippot (15).

Rudorff et Reuter (1) signalaient l'existence de deux phases dans le système binaire $MgO-VO_2$: Mg_2VO_4 de structure spinelle inverse avec $a = 8.386 \text{ \AA}$ et $MgVO_3$ pour laquelle aucune donnée cristallographique n'était signalée.

Dans le cadre d'une étude générale des composés oxygénés comportant le vanadium au seul degré d'oxydation +IV (Bouloux et Galy (2-4) nous nous sommes intéressés aux hypovanadates de magnésium. Trois phases ont été isolées: Mg_2VO_4 , $MgVO_3$ et MgV_2O_5 . Les deux dernières ont été plus particulièrement étudiées. La détermination de la structure cristalline de $MgVO_3$ fait l'objet essentiel de ce mémoire.

Synthèse des Phases $MgVO_3$ et MgV_2O_5

Elles ont été préparées à $900^\circ C$ par synthèse directe à partir des oxydes MgO et VO_2 en tube de vycor muni d'une protection d'or et scellé sous vide.

La phase $MgVO_3$ de couleur brun-rouge se décompose vers $1020^\circ C$. En la portant rapidement à la température de $1150^\circ C$ apparaissent, après refroidissement lent, deux types de cristaux rouges; les uns correspondent à

l'orthovanadate $Mg_3(VO_4)_2$ (Durif (5), Kohlmuller et Perraud (6)), les autres à l'hypovanadate $MgVO_3$; ils sont difficilement différenciables. L'examen du spectre X après fusion montre également la présence du spinelle Mg_2VO_4 et de la phase $Mg_{0.15}V_{1.85}O_3$ limite supérieure de la solution solide $Mg_xV_x^{4+}V_{2-2x}^{3+}O_3$ avec $0 < x \leq 0.15$ (Bouloux, Milosevic et Sénégas (7)). A cette température la décomposition de $MgVO_3$ s'accompagne donc d'une dismutation partielle du vanadium +IV en vanadium +V et +III.

L'hypovanadate MgV_2O_5 de couleur vert clair se décompose vers $950^\circ C$ suivant la réaction:



De petits cristaux de MgV_2O_5 ont pu cependant être isolés après recuit à $900^\circ C$ pendant quinze jours environ.

Etude Cristallographique des Phases $MgVO_3$ et MgV_2O_5

(a) $MgVO_3$

Le cristal choisi est une plaquette de dimensions $0.1 \times 0.08 \times 0.02 \text{ mm}^3$. L'examen des diagrammes de Laue et de Buerger montre

TABLEAU I

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES $MgVO_3$, Mg_2NF , MgV_2O_5 , CaV_2O_5 ET V_2O_5

	$MgVO_3$	Mg_2NF	MgV_2O_5	CaV_2O_5	V_2O_5
Symétrie	Orthorhombique	Quadratique	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Paramètres (en Å)	$a = 5.243 \pm 0.002$ $b = 10.028 \pm 0.004$ $c = 5.293 \pm 0.002$	$a = 4.186$ $c = 10.042$	$a = 3.696 \pm 0.003$ $b = 9.965 \pm 0.005$ $c = 11.019 \pm 0.005$	$a = 11.347$ $b = 3.605$ $c = 4.892$	$a = 11.510$ $b = 3.563$ $c = 4.369$
Groupe spatial	$Cmc2_1$	$I4_1/amd$	$Cmc2_1$, $Cmcm$ ou $C2cm$	$Pmmn$	$Pmmn$

que $MgVO_3$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres donnés au Tableau I ont été affinés par indexation du spectre de poudre (Tableau II).

La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{exp} = 2.90 \pm 0.03$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_x = 2.91$) pour quatre motifs $MgVO_3$ par maille. La densité annoncée par Rudorff et Reuter (1) était égale à 2.91.

Les conditions d'existence relevées sur les clichés de Buerger :

$$\begin{aligned} (hkl) & \quad h + k = 2n \\ (h0l) & \quad l = 2n \end{aligned}$$

sont compatibles avec les trois groupes spatiaux orthorhombique à bases centrées: $Cmc2_1$, $Cmcm$ et $C2cm$.

(b) MgV_2O_5

Une étude sur chambre de Weissenberg d'un cristal de MgV_2O_5 ayant la forme d'un très petit bâtonnet allongé suivant l'axe Oy montre que la symétrie est orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire figurent au Tableau I, ils ont été affinés par indexation du spectre de poudre donné au Tableau II.

La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{exp} = 3.34 \pm 0.04$) correspond à quatre motifs MgV_2O_5 par maille ($d_x = 3.38$).

Les conditions d'existence des réflexions hkl relevées sur les diagrammes de Weissenberg :

$$\begin{aligned} (hkl) & \quad h + k = 2n \\ (h0l) & \quad l = 2n \end{aligned}$$

sont compatibles avec les groupes spatiaux $Cmc2_1$, $Cmcm$ et $C2cm$.

Les données cristallographiques de MgV_2O_5 sont comparées au Tableau I à celles de CaV_2O_5 (Bouloux et Galy (2)) et V_2O_5 (Bachmann, Ahmed et Barnes (8)).

Détermination de la Structure de $MgVO_3$

Les intensités des diverses réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD 3. Les réflexions retenues satisfont au test portant sur l'intensité mesurée $I > \sigma(I)$. La radiation $K\alpha$ utilisée était celle d'une anticathode de molybdène. La correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée. Etant donné les faibles dimensions du cristal les corrections d'absorption ont été négligées. Les facteurs de diffusion de Mg^{2+} , V^{4+} et de O^{2-} ont été tirés ou extrapolés à partir des tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet et Hubbel (9).

Tous les calculs ont été effectués sur IRIS 80.

La déconvolution de la fonction de Patterson $P(uvw)$ a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes de magnésium, de vanadium et des deux atomes d'oxygène en position indépendante.

Nous avons vu précédemment que trois groupes spatiaux étaient possibles: $Cmc2_1$ et $C2cm$ non centrosymétriques et $Cmcm$ centrosymétrique. Un premier affinement sur la base du groupe $Cmcm$ à l'aide d'une méthode utilisant les blocs diagonaux donne un facteur R égal à 6.6%.

Des essais systématiques ont alors été effectués pour les trois groupes spatiaux

TABLEAU II
SPECTRE DE DIFFRACTION X DES PHASES MgVO₃ ET MgV₂O₅

MgVO ₃				MgV ₂ O ₅			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 2 0	5.017	5.014	100	0 0 2	5.51	5.51	<2
1 1 0	4.686	4.681	24	0 2 0	4.99	4.98	100
0 2 1	3.627	3.623	14	0 2 2	3.70	3.70	10
1 1 1	3.494	3.492	86	1 1 0	3.460	3.465	30
2 0 0	2.648	2.647	12	1 1 1	3.299	3.306	22
0 0 2	2.623	2.621	16	0 2 3	2.956	2.956	33
0 4 0	2.508	2.507	6	0 0 4	2.754	2.754	8
1 3 1	2.488	2.488	60	1 1 3	2.520	2.520	13
1 1 0	2.289	2.287	6	0 4 0	2.492	2.491	7
0 4 1	2.263	2.262	2	1 3 0	2.472	2.471	8
2 2 1	2.138	2.137	2	0 4 1	2.430	2.430	2
2 0 2	1.863	1.862	37	0 2 4	2.412	2.411	5
2 4 0	1.820	1.820	4	0 4 2	2.271	2.270	3
0 4 2	1.812	1.812	2	1 3 2	2.254	2.254	2
1 5 1	1.766	1.766	30	1 1 4	2.156	2.156	6
2 2 2	1.746	1.746	20	0 4 3	2.062	2.062	8
0 6 0	1.671	1.671	2	0 2 5	2.016	2.015	3
{ 0 2 3	1.650	1.650	9	{ 2 0 0	1.847	1.848	9
{ 3 1 1	1.592	1.649	<2	{ 0 4 4	1.838	1.839	5
{ 0 6 1	1.496	1.496	15	{ 1 3 4	1.756	1.754	2
{ 3 3 1	1.487	1.486	12	{ 0 0 6	1.732	1.733	2
{ 2 4 2	1.4133	1.4131	15	{ 1 5 0	1.724	1.723	4
1 3 3	1.4095	1.4093	18	{ 2 2 0	1.672	1.672	10
2 6 0	1.3830	1.3828	<2	{ 1 5 1	1.653	1.653	<2
0 6 2	1.3236	1.3247	2	0 2 6	1.644	1.644	3
1 7 0	1.3232	1.3232	4	1 3 5	1.624	1.623	<2
{ 3 5 0	1.3108	1.3107	4	1 1 6	1.624	1.623	<2
{ 4 0 0	1.2846	1.2843	6	2 2 3	1.566	1.567	7
0 0 4	1.2788	1.2794	8	2 0 4	1.535	1.535	<2
3 5 1	1.2785	1.2785	4	0 6 3	1.514	1.513	4
{ 4 2 0	1.2683	1.2681	<2	{ 1 5 4	1.480	1.480	8
{ 1 5 3	1.2321	1.2322	<2	{ 0 4 6	1.471	1.478	3
0 2 4	1.1814	1.1823	<2	2 4 1	1.471	1.471	3
3 1 3	1.1813	1.1813	<2	{ 1 1 7	1.433	1.433	6
{ 3 5 2	1.1745	1.1746	<2	{ 2 4 2			
{ 4 0 2	1.1641	1.1639	2				
2 0 4							
3 3 3							

possibles avec les 372 réflexions *hkl* observées. Après plusieurs cycles d'affinement les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} Cmc2_1 & R = 4.0\% \\ C2cm & R = 6.9\% \\ Cmcm & R = 4.3\% \end{aligned}$$

Les tests de Howells, Philipps et Rogers (10) et de Srinivasan (11) étant favorables aux groupes non-centrosymétriques, nous avons finalement retenu le groupe spatial non-centrosymétrique $Cmc2_1$.

Quelques cycles d'affinement portant également sur les facteurs d'agitation thermique

TABLEAU III

COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE DANS $MgVO_3$

	Mg	V	O(1)	O(2)
$x(\delta x)$	0	0	0.2383(8)	0
$y(\delta y)$	0.4267(3)	0.0686(1)	-0.005(1)	0.2330(4)
$z(\delta z)$	0*	0.011(3)	0.264(4)	0.025(4)
β_{11} **	48(5)	33(2)	43(6)	182(16)
β_{22}	14(2)	8.0(5)	19(3)	10(3)
β_{33}	19(18)	41(4)	35(8)	93(34)
β_{12}	0	0	5(8)	0
β_{23}	0	0	56(19)	0
β_{13}	3(8)	1(7)	-1.5(5.0)	14(12)
Positions	4a	4a	8b	4a

* Coordonnée bloquée pour fixer l'origine.

** $\beta \times 10^4$.

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å DANS $MgVO_3$

Mg-Mg'	3.005(1)	2Mg-O(13)	2.02(1)
V'-V''	2.960(8)	Mg-O(2)	1.947(8)
Mg-V	3.591(6)	4O(1)-O(10)	2.62(2)
Mg-V'	3.766(6)	2O(1)-O(11)	2.52(2)
Mg-V''	3.005(6)	2O(2)-O(1)	2.98(2)
2V-O(1)	1.97(1)	2O(2)-O(10)	2.95(2)
2V-O(10)	1.92(1)	2O(12)-O(14)	2.77(2)
V-O(2)	1.65(1)	2O(2)-O(12)	3.22(2)
2Mg-O(12)	2.07(1)	2O(2)-O(13)	3.35(2)

anisotrope conduisent au facteur R final égal à 3.4 %.

Les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique anisotrope figurent au Tableau III, les distances interatomiques au Tableau IV.

Description de la Structure de $MgVO_3$

La projection de la structure de $MgVO_3$ sur le plan xOy est représentée à la Fig. 1.

Les atomes de magnésium et de vanadium sont en coordinence [5]; l'environnement oxygéné est de type pyramidal à base carrée. Toutes les pyramides ont leur base sensiblement parallèle au plan xOz . Les pyramides entourant les atomes de vanadium (V' et V'') mettent en commun une arête de base pour former des chaînes parallèles à l'axe Oz . Des

chaînes pyramidales analogues centrées sur les atomes de magnésium (Mg et Mg') se développent parallèlement. Ces diverses chaînes, liées entre elles par des arêtes de base communes, forment des feuilletts dont le plan médian constitué par les atomes d'oxygène O(1) est parallèle au plan (010). Dans ces feuilletts il faut noter que:

deux pyramides VO_5 ou MgO_5 associées par une arête de base ont leur cinquième oxygène O(2) situé de part et d'autre du plan médian oxygéné.

deux pyramides liées par un sommet du plan de base ont leur cinquième oxygène situé du même côté du plan médian.

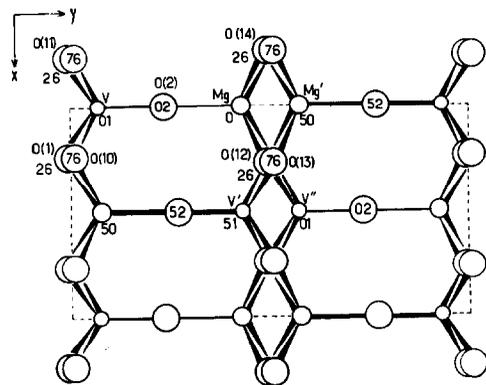


FIG. 1. Projection de la structure de $MgVO_3$ sur le plan (001).

Ces feuillets sont liés entre eux au niveau des atomes d'oxygène O(2), deux pyramides associées par leur sommet étant occupées respectivement par un atome de vanadium et un atome de magnésium.

L'environnement oxygéné du vanadium est caractérisé par une liaison V-O(2) courte (1.65 Å) par rapport aux quatre distances V-O(1) relatives au plan de base (1.92 ou 1.97 Å). Ce type de coordinence pour le vanadium +IV est bien connu, il a déjà été mis en évidence par exemple dans les phases VO(OH)₂ (Evans et Mrose (12)); VOSO₄α (Longo et Arnott (13)); CaV₃O₇ (Bouloux et Galy (2)); CaV₄O₉ (Bouloux et Galy (3)); et NaV₂O₄F (Carpy et Galy (14)). Dans celles-ci la distance moyenne du vanadium au sommet de la pyramide est également voisine de 1.60 Å.

L'environnement pyramidal à base carrée pour le magnésium est moins commun. Il existe cependant dans le nitrofluorure de magnésium Mg₂NF (Andersson (15)). La distance Mg-O(2) (1.95 Å) est sensiblement plus courte que les quatre distances Mg-O(1) égales à 2.02 ou 2.07 Å, mais cette différence est moins accentuée que celle observée dans le cas du vanadium +IV. Dans Mg₂NF, où il existe un ordre entre les atomes d'azote et de fluor, les cinq liaisons Mg-(N,F) sont pratiquement égales (2.12 ou 2.16 Å).

La liaison courte V-O(2) dans les pyramides VO₅ peut être attribuée à l'existence d'un cation vanadyle VO²⁺ qui n'a évidemment pas son homologue dans le cas du magnésium.

Relations Structurales entre MgVO₃, ReO₃ et Mg₂NF

Les relations du réseau cristallin de MgVO₃ avec le réseau ReO₃ sont très étroites. Le mécanisme qui permet de passer de ReO₃ à la structure de MgVO₃ est illustré par la Fig. 2. En coupant les octaèdres ReO₆ selon leur plan médian (d'où deux pyramides à base carrée) avec une période a suivant Oz et en opérant un glissement des feuillets ainsi obtenus d'une valeur $a\sqrt{2}/2$ dans la direction [110] de ReO₃ on obtient en effet le réseau de MgVO₃.

La projection de la structure de Mg₂NF sur le plan (010) est représentée à la Fig. 3c. Les pyramides à base carrée entourant le mag-

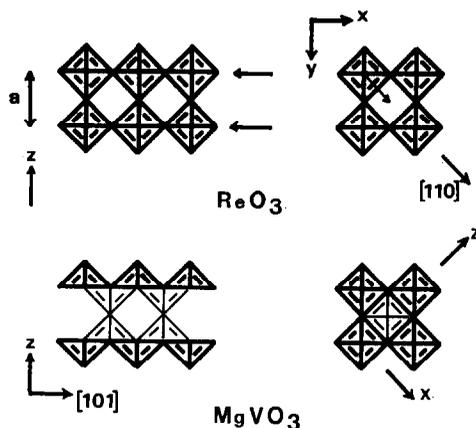


Fig. 2. Mécanisme montrant le passage de la structure de ReO₃ à celle de MgVO₃.

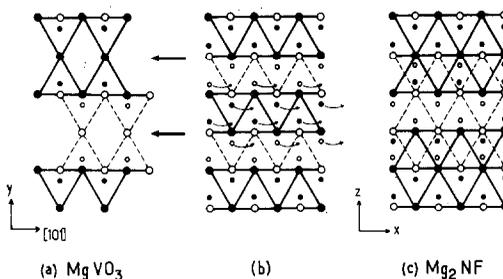


Fig. 3. Mécanisme montrant le passage de la structure de MgVO₃ à celle de Mg₂NF.

nésium sont liées par des arêtes de base ou par des sommets comme dans MgVO₃, mais également par des arêtes latérales impliquant ainsi une structure plus compacte.

En comparant les données cristallographiques de MgVO₃ et de Mg₂NF qui figurent au Tableau I on peut remarquer que $c(\text{Mg}_2\text{NF}) \simeq b(\text{MgVO}_3)$. En appelant u la longueur moyenne d'une arête de base de la pyramide à base carrée, d'après la Fig. 1: $a(\text{MgVO}_3) \simeq c(\text{MgVO}_3) \simeq 2u$. Pour Mg₂NF (Fig. 3c) $a(\text{Mg}_2\text{NF}) \simeq u\sqrt{2}$, donc $a(\text{MgVO}_3) \simeq c(\text{MgVO}_3) \simeq a\sqrt{2}(\text{Mg}_2\text{NF})$. Ces relations sont dues au fait que l'empilement oxygéné dans MgVO₃, tout en étant moins compact, est comparable à l'empilement anionique de Mg₂NF.

Le réseau de Mg₂NF dérive géométriquement de celui de MgVO₃. La projection

idéalisée de $MgVO_3$ sur un plan dont les axes sont Oy et la direction $[101]$ est représentée à la Fig. 3a. En introduisant dans la structure de $MgVO_3$ des plans de cisaillement cristallographiques parallèlement au plan (010) au niveau de l'accolement des pyramides par leur sommet, comme l'indiquent les flèches sur la Fig. 3a, on obtient une structure intermédiaire, représentée à la Fig. 3b, qui présente le même empilement anionique que Mg_2NF . Il suffit alors de déplacer les cations selon la séquence indiquée par des flèches sur la Fig. 3b pour obtenir un réseau de type Mg_2NF .

Note added in proof. Cros, Tourne et Philippot (16) ont rapporté en 1975 la structure cristalline de $MgVO_3$. Les données radiocristallographiques concernant la maille cristalline et le spectre X de poudre sont très voisins: $a(16) = 5.291 \text{ \AA}$, $b(16) = 10.018 \text{ \AA}$ et $c(16) = 5.239 \text{ \AA}$ mais le groupe spatial annoncé $Cmmm$ est différent et par suite la structure finale est différente.

Un essai de calcul effectué à l'aide de nos données hkl Fo et des données structurales des auteurs cités plus haut conduit à un facteur $R = 0.15$.

L'étude des hypovanadates de magnésium et de nickel. Etude cristallochimique et magnétique des solutions solides $M_x^{2+}V_x^{4+}V_{2-2x}^{3+}O_3$ ($M = Mg, Ni$) avait fait l'objet d'une soutenance de Thèse de Docteur en Chimie en 1973 (17).

References

1. W. RUDORFF ET B. REUTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **253**, 177 (1947).
2. J. C. BOULOUX ET J. GALY, *Acta Crystallogr.* **B29**, 269 (1973).
3. J. C. BOULOUX ET J. GALY, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1335 (1973).
4. J. C. BOULOUX ET J. GALY, à paraître.
5. A. DURIF, *Ann. Chim.* **31**, 1741 (1959).
6. R. KOHLMULLER ET J. PERRAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 642 (1964).
7. J. C. BOULOUX, I. MILOSEVIC, ET J. SENEGAS, *Rev. Chim. Miner.*, en cours de parution.
8. H. G. BACHMANN, F. R. AHMED, ET W. H. BARNES, *Z. Krist.* **115**, 110 (1961).
9. W. H. McMASTER, N. KERR DEL GRANDE, J. H. MALLET, ET J. H. HUBBEL, National Bureau of Standards. Compilation of X-Ray Cross Sections UCRL-50174 Sec. II Rev. 1, 1969.
10. E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS, ET D. ROGERS, *Acta Crystallogr.* **3**, 210 (1950).
11. R. SRINIVASAN, *Acta Crystallogr.* **13**, 338 (1960).
12. H. T. EVANS ET M. E. MROSE, *Acta Crystallogr.* **11**, 56 (1958).
13. J. M. LONGO ET R. J. ARNOTT, *J. Solid State Chem.* **1**, 394 (1970).
14. A. CARPY ET J. GALY, *Bull. Soc. Chim. Fr. Miner. Cristallogr.* **94**, 24 (1971).
15. S. ANDERSSON, *J. Solid State Chem.* **1**, 306 (1970).
16. B. CROS, G. TOURNE, ET E. PHILIPPOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **290**, 1583 (1975).
17. I. MILOSEVIC, Thèse Docteur en Chimie, Université Bordeaux I, France (1973).