

## Un nouveau composé de l'antimoine III: $\text{VOSb}_2\text{O}_4$ . Influence stéréochimique de la paire non liée $E$ , relations structurales, mécanismes de la réaction chimique

BERNARD DARRIET

*Laboratoire de Chimie des Solides du CNRS, 33405-Talence, France*

JAN-OLOV BOVIN

*Inorganic Chemistry 2, Chemical Center, P.O. Box 740, S-220 07 Lund 7, Sweden*

ET JEAN GALY

*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, B.P. 4142-31030 Toulouse Cedex, France*

Received May 22, 1976

$\text{VOSb}_2\text{O}_4$ , synthesized by solid-state reaction, crystallizes in the monoclinic system, space group  $C2/c$ , with the unit cell dimensions  $a = 18.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.800 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.497 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.58^\circ$ . It contains  $(\text{SbO}_2)_n^{n-}$  chains joined, in the  $a$ -axis direction, alternatively through vanadyl  $\text{VO}^{2+}$  groups and weak bonds. The vanadiums are in oxygen square pyramids with one short V-O distance of  $1.59 \text{ \AA}$  (typical of the  $\text{VO}^{2+}$  group), the antimony having a one-sided threefold coordination. Stereochemically, the lone pair  $E$  plays a role analogous to oxygen. Comparison is made between  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (ortho) structures and the pyroxenes through the similarity of the  $(\text{SbO}_2\text{E})_n^{n-}$  and  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  chains. A mechanism, based on a detailed study of the different structures, is proposed for the chemical reaction:  $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{VSb}_2\text{O}_5$  (or  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$ ).

### Introduction

Les premiers travaux effectués en phase solide sur les composés oxygénés de l'antimoine +III remontent en 1925 où Tammann (1) mit en évidence l'antimoine de zinc  $\text{ZnSb}_2\text{O}_4$ . Ståhl (2) en entreprit la détermination structurale sur spectre X de poudre par isotopie avec  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Ce même auteur a signalé l'existence d'une série de composés isotopes de formule  $\text{MSb}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ).

Plus récemment, Vernon et Milligan (3) puis Renaud (4) ont isolé la phase de type rutile  $\text{VSbO}_4$ ; Schüer et Klemm (5) ont montré que dans cette phase l'antimoine

était en fait présent au degré d'oxydation +V.

Certaines ambiguïtés demeurant sur la stabilité respective des degrés d'oxydation du vanadium et de l'antimoine dans leurs phases oxygénées, il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude approfondie du système ternaire vanadium-antimoine-oxygène, avec une attention plus particulière pour les phases comportant l'antimoine au degré d'oxydation +III.

L'antimoine +III est caractérisé par une configuration électronique  $(\text{Kr})4d^{10}5s^2$ ; la présence du doublet électronique entraîne une asphéricité de la distribution des charges autour de l'élément avec comme corollaire une

influence stéréochimique particulièrement active. Cet aspect de l'étude reportée dans ce mémoire s'intègre dans le cadre de travaux effectués par Andersson, Åström, Galy, et Meunier (6, 7) sur la cristallographie des phases contenant un élément caractérisé par une paire non-liée.

Nous reportons dans ce mémoire la synthèse, la caractérisation et la structure cristalline de la phase  $Sb_2VO_5$  (degrés d'oxydation +III pour l'antimoine, +IV pour le vanadium) mise en évidence lors de l'étude du système  $Sb_2O_3-VO_2$ .

### Synthèse de la phase $Sb_2VO_5$

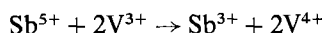
L'étude du système  $Sb_2O_3-VO_2$  a été effectuée par voie radiocristallographique sur des poudres résultant de l'interaction directe du sesquioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  et de l'oxyde de vanadium  $VO_2$  à 650°C.

Les préparations sont réalisées sous vide soit en tube scellé de vycor soit en tube de platine placé à l'intérieur d'un tube de vycor.

Une seule phase a été mise en évidence, elle correspond au rapport molaire  $Sb_2O_3/VO_2 = 1$ . Pour des rapports molaires inférieurs ou supérieurs à 1 apparaissent des domaines biphasés constitués respectivement par les mélanges  $Sb_2VO_5 + VO_2$  et  $Sb_2VO_5 + Sb_2O_3$ .

Outre la synthèse directe,  $Sb_2VO_5$  s'obtient à 650°C par action de  $V_2O_3$  sur un mélange stœchiométrique des oxydes  $Sb_2O_4$  et  $Sb_2O_3$ . La réaction est effectuée en 24 heures en tube de vycor scellé sous vide. Les produits obtenus après réaction sont trempés.

Si l'on écrit formellement  $Sb_2^{III}V^{IV}O_5$ , cette dernière réaction implique un phénomène d'oxydoréduction:



(le degré d'oxydation +IV de l'antimoine n'a jamais été mis en évidence; dans  $Sb_2O_4$  les degrés d'oxydation +III et +V sont présents simultanément).

L'équation de réaction s'écrit donc:

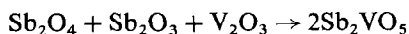


TABLEAU I  
SPECTRE X DE Poudre DE  $VOSb_2O_4$

<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>	<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>
2 0 0	8,99	8,99	20	2 2 1 {	2,119	2,120	25
1 1 0	4,63	4,64	35	4 2 0 {		2,117	
4 0 0	4,48	4,49	10	7 1 1	2,036	2,042	20
1 1 $\bar{1}$	3,58	3,58	10	6 0 2	1,947	1,946	10
1 1 1	3,50	3,50	80	6 2 0	1,873	1,873	15
3 1 $\bar{1}$	3,17	3,17	100	10 0 0	1,792	1,797	30
3 1 1	3,02	3,02	85	2 2 2	1,750	1,752	10
6 0 0	2,99	2,99	90	7 1 2 {	1,685	1,687	25
0 0 2	2,74	2,74	15	1 1 3 {		1,687	
2 0 $\bar{2}$	2,68	2,68	20	8 0 2	1,663	1,662	13
5 1 $\bar{1}$	2,62	2,62	25	8 2 0	1,640	1,640	10
2 0 2	2,55	2,56	20	8 2 $\bar{1}$ {	1,593	1,597	10
5 1 1	2,47	2,48	10	1 3 0 {		1,593	
4 0 $\bar{2}$	2,43	2,43	10	10 0 $\bar{2}$	1,569	1,561	5
0 2 0	2,40	2,40	10	12 0 0	1,493	1,497	10
2 2 0	2,32	2,32	5	3 3 1	1,478	1,479	5
8 0 0	2,24	2,24	10	10 0 2	1,450	1,450	5
2 2 $\bar{1}$	2,151	2,151	15				

Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> se présente sous la forme d'une poudre de couleur vert clair finement cristallisée. Le spectre X de Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> est donné au Tableau I.

### Etude Magnétique

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner entre 4.2 et 110°K et sur une balance magnétique de Faraday de 77 à 800°K.

La courbe  $\chi_m^{-1} = F(T)$  représentant la variation de l'inverse de la susceptibilité de Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> en fonction de la température est donnée à la Fig. 1 (cas des très basses températures).

Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> présente un paramagnétisme de Curie-Weiss de 4.2 à 110°K avec une température de Curie paramagnétique négative de -188°K. Il n'apparaît aucun ordre magnétique.

Le moment magnétique effectif expérimental  $p_m = 1.79 \mu_B$  admet une valeur proche de celle calculée à partir de l'expression  $p_m = [n(n+2)]^{1/2} (p_m = 1.73 \mu_B)$  en supposant un blocage des moments orbitaux. La constante de Curie expérimentale ( $C_{exp} = 0.40$ ) confirme le degré d'oxydation +IV du vanadium; la constante de Curie calculée pour V<sup>4+</sup> est en effet  $C = 0.38$ .

Les propriétés magnétiques à haute température s'écartent d'une loi de Curie-Weiss. L'interprétation de ce comportement magnétique à haute température nécessite des études supplémentaires en liaison avec des mesures électriques.

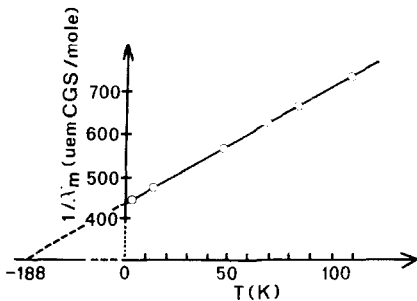


FIG. 1. Variation avec la température de la susceptibilité réciproque pour VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### Etude radiocristallographique

Des monocristaux de Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> ont été obtenus par chauffage à 800°C suivi d'un refroidissement lent d'un mélange de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + VO<sub>2</sub>. Les cristaux préparés, de couleur vert-jaune ont la forme de fibres cylindriques de faible section. Ces cristaux sont souvent maclés. Cependant un monocristal de qualité convenable a pu être isolé; il se présente sous la forme d'une très fine aiguille de 0.2 mm de long et de 0.02 mm de diamètre.

Les diagrammes de Laue montrent que Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> cristallise dans le système monoclinique. L'étude des diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de déterminer les paramètres cristallins et d'indexer le spectre X de poudre. Un affinement automatique conduit aux valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 18.03 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ b &= 4.800 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ c &= 5.497 \pm 0.002 \text{ \AA} \\ \beta &= 94.58 \pm 0.10^\circ \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques relevées sur les clichés de Weissenberg sont:

$$\begin{aligned} h k l & \quad h + k \neq 2n \\ h 0 l & \quad l \neq 2n \end{aligned}$$

Ces conditions correspondent aux groupes spatiaux  $Cc$  ou  $C2/c$ .

La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophthalate de diéthyle ( $d = 5.12 \pm 0.05$ ) est en accord avec la densité théorique ( $d_x = 5.24$ ) correspondante à 4 motifs Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> par maille.

### Determination structurale

Les intensités des réflexions  $h k l$  ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD3. La radiation utilisée est celle du molybdène rendue monochromatique par une lame de graphite (MoK $\alpha$ ). Seules ont été retenues les réflexions  $h k l$  dont l'intensité satisfait au test  $I_{hkl} > 1,5\sigma I$ . 185 réflexions indépendantes ont ainsi été sélectionnées. Les intensités de ces réflexions

TABLEAUX II

POSITIONS ATOMIQUES ET AGITATIONS THERMIQUES ISOTROPES DES DIVERS ATOMS DANS LA MAILLE CRISTALLINE DE  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$  (GROUPE SPATIAL  $C2/C$ )

Atomes	Sb	V	O(1)	O(2)	O(3)
$x$	0.1615 (3)	0	0	0.071 (2)	0.203 (3)
$y$	0.7183 (9)	0.373 (4)	0.041 (23)	0.475 (9)	0.416 (11)
$z$	0.1507 (8)	1/4	1/4	0.025 (7)	0.350 (9)
$B$ ( $\text{\AA}^2$ )	0.19 (7)	0.8 (4)	2.9 (2.)	-0.2 (6)	0.9 (8)

ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion relatifs à l'antimoine, au vanadium et à l'oxygène sont extraits des Tables Internationales (Vol. IV, 1974).

Les calculs préliminaires ont été effectués sur C.I.I Iris 80 à l'aide de programmes mis au point par Saux, l'affinement étant conduit à l'aide du programme NUCLS adapté par Bonnet.

La déconvolution de la fonction de Patterson  $P(u,v,w)$  a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes lourds: antimoine et vanadium, les positions des

atomes d'oxygène étant obtenues à partir d'une carte de densité électronique.

Les calculs effectués dans le cadre du groupe centrosymétrique  $C2/c$  permettent d'abaisser le facteur  $R$  à la valeur 0.089.

Dans le cas du groupe  $Cc$  le nombre de variables est sensiblement augmenté, 30 au lieu de 18; ces nouvelles possibilités ne se traduisent que par un abaissement minime de la valeur de  $R$ ,  $R = 0.079$ .

Le groupe  $C/2c$  est finalement retenu.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique des atomes sont rassemblés au Tableau II. Les distances et angles interatomiques principaux figurent au Tableau III.

TABLEAU III

DISTANCES ( $\text{\AA}$ ) ET ANGLES ( $^\circ$ ) INTERATOMIQUES DANS  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$  ET  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

V - O(1)	1.59(11)	
2 $\times$ V - O(2)	1.91(4)	
2 $\times$ V - O(21)	2.04(4)	
$\langle$ O(1)-V - O(2)	105(1)	
$\langle$ O(1)-V - O(21)	111(1)	
$\langle$ O(2)-V - O(21)	81(2)	
$\langle$ O(2)-V - O(21)	89(2)	
$\langle$ O(21)-O(2) - O(21)	91(2)	
$\langle$ O(2)-O(21)-O(2)	88(2)	
		$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (orth.)
Sb-O(3)	1.93(5)	1.977(7)
-O(31)	1.98(5)	2.023(4)
-O(2)	2.08(4)	2.019(6)
-O(32)	2.62(5)	2.619(6)
$\langle$ O(3)-Sb-O(31)	94(2)	98.1 (2)
$\langle$ O(2)-Sb-O(32)	155(2)	139.3 (2)

### Remarque

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique auraient été obtenus avec une précision plus satisfaisante si la qualité et la dimension du cristal avaient pu être améliorées. Si les agitations thermiques des atomes lourds possèdent des valeurs raisonnables celles des atomes d'oxygène sont extrêmement perturbées les erreurs étant du même ordre que la valeur du facteur  $B$ ; pour l'oxygène O(1) la valeur négative de  $B$  (sans signification physique) est inférieure à l'erreur.

### Description de la structure. Relation structure-morphologie du cristal

La projection de la structure de  $\text{Sb}_2\text{VO}_5$  sur le plan (0 1 0) est représentée à la Fig. 2.

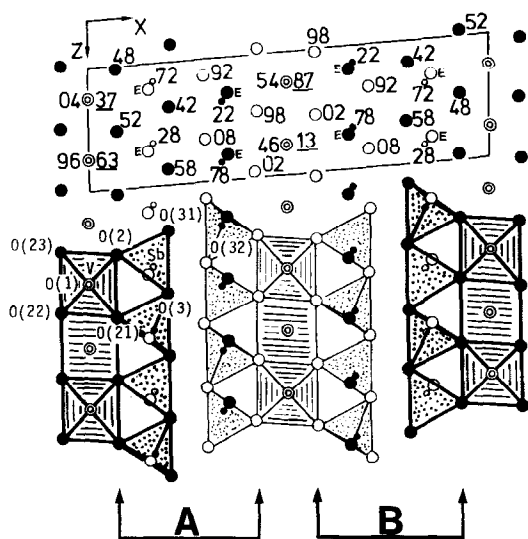


FIG. 2. Projection de la structure de VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur le plan (010) (cote des atomes × 100). Les grands cercles vides ou pleins indiquent les atomes d'oxygène ou les paires E. Les petits cercles indiquent les atomes d'antimoine, les double cercles représentent les deux atomes superposés d'oxygène et de vanadium.

Le vanadium +IV possède la coordinence 5, les atomes d'oxygène formant autour de lui une pyramide à base carrée.

L'antimoine forme avec les oxygènes O(2), et O(3) et O(31), auxquels il est lié une pyramide trigonale. Notons un quatrième, O(32), plus éloigné de l'antimoine (Sb-O(32) = 2.62 Å).

Les distances V-O(2) et V-O(21) sont en bon accord avec la distance moyenne admise V-O = 1.98 Å, la distance courte V-O(1) = 1.59 Å étant typique du radical vanadyle VO<sup>2+</sup> (8-10). Les pyramides VO<sub>5</sub> associées tête bêche par l'intermédiaire d'arêtes communes O(2)-O(23), O(21)-O(22) . . . forment une file infinie dans la direction [0 0 1]. Ces files s'empilent avec la périodicité b de telle manière que les pyramides soient superposées; dans ces conditions, l'atome de vanadium trouve, selon l'axe d'ordre 4 de la pyramide, un sixième atome d'oxygène O(1'), mais la distance (V-O(1')) est alors trop importante V-O(1') = 3.21 Å pour être considérée comme une véritable liaison. Ces files sont enchassées par l'antimoine Sb et l'oxygène O(3). Les distances Sb-O sont tout à fait comparables à celles relevées par exemple

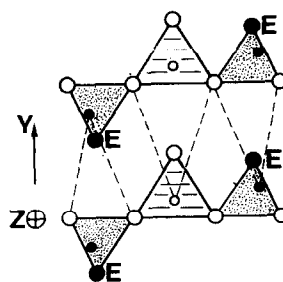


FIG. 3. Projection selon l'axe Oz montrant comment la pyramide à base carrée de vanadium (petit cercle vide) relie les chaînes SbO<sub>2</sub>E dans la structure de VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (petit cercle plein pour Sb).

dans la variété orthorhombique du sesquioxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau III) (11). La composition des files est alors (Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub>)<sub>n</sub>.

La structure de Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> apparaît ainsi comme une structure en feuillet (très apparente sur la Fig. 2); cependant l'analyse détaillée de ces feuillets montre combien les liaisons entre files sont faibles (Fig. 3).

Cette description de la structure permet de comprendre et d'expliquer la facilité extrême avec laquelle les monocristaux de Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> se clivent suivant le plan perpendiculaire à la direction [1 0 0]; ce phénomène est dû à l'aspect feuilleté de la structure.

L'aspect fibreux des monocristaux, ils se développent suivant l'axe Oz, s'explique par la répulsion importante E-O qu'implique la disposition des files (Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub>)<sub>n</sub> suivant ce même axe (Fig. 3).

### Remarque

Les caractères structuraux relevés dans la phase Sb<sub>2</sub>VO<sub>5</sub> permettent de la formuler VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faisant ressortir ainsi sa réalité chimique; VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peut être considéré comme un antimonite de vanadyle, les ions vanadyles VO<sup>2+</sup> pontant deux chaînes infinies (SbO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>n-</sup>.

### Rôle stéréochimique de la paire non liée E— Relations structurales avec Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (orthorhombique) et les pyroxènes

Les atomes d'antimoine de tous les composés de l'antimoine III étudiés à ce jour, présentent un doublet électronique

stéréochimiquement actif (paire  $E$ ). Ce fait est encore vérifié dans la structure de  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$ .

Il a été montré (6, 12, 13) que les structures de nombreux oxydes, fluorures ou oxyfluorures d'élément ayant une paire non liée  $ns^2$  ( $n = 3, 4, 5$ ), et parmi eux  $\text{Sb(III)}$ , peuvent être décrits en dévoluant à la paire  $E$  un volume équivalent à celui d'un anion. Les structures de composés contenant de tels éléments peuvent être considérées comme plus ou moins compactes. Dans les empilements anioniques cubique ou hexagonal compact, les polyèdres habituels de l'antimoine III sont la bipyramide trigonale avec un des sommets équatoriaux occupé par la paire  $E$  ou encore le tétraèdre avec la paire  $E$  sur l'un des sommets. Galy, Meunier, Andersson, et Åström (7) ont relevé qu'il suffisait d'un léger déplacement de l'antimoine hors du plan équatorial de la bipyramide trigonale pour passer de la coordinence 4 à la coordinence 3 de type tétraédrique. Bovin (14, 15) a noté qu'à l'exception de deux cas, tous les polyèdres oxygénés de l'antimoine III sont intermédiaires entre ces deux cas extrêmes.

Le polyèdre de l'antimoine dans  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$  n'échappe pas à cette "règle", il est situé en

effet, quelque peu au-dessus du plan équatorial. La description a donc été faite à l'aide du modèle tétraédrique.

D'après Galy *et al.* (7), il est possible de calculer la position théorique du centre de la paire en la supposant située au sommet d'un tétraèdre incluant l'antimoine et construit à partir de la base oxygénée de la pyramide  $\text{SbO}_3$ . A la Fig. 2, les positions calculées de la paire  $E$  sont indiquées et l'association des tétraèdres  $\text{SbO}_3E$  et des pyramides à base carrée  $\text{VO}_5$  sont illustrées dans la partie basse de la Fig. 2 et dans la Fig. 3.

Les angles et distances interatomiques du tétraèdre  $\text{SbO}_3E$  sont quasi identiques avec ceux (Tableau III), relevés dans la variété orthorhombique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (11). La ressemblance va au delà de cette première constatation; en effet, l'association des tétraèdres  $\text{SbO}_3E$  est tout à fait similaire dans les deux structures (Fig. 4). Ce phénomène n'est pas unique, on le trouve encore dans les structures de  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  (16),  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BiSbO}_4$  (18),  $\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Sb}_4\text{O}_5(\text{OH})\text{ClO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (19, 20).

La structure de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (orthorhombique) peut être considérée comme résultant d'un

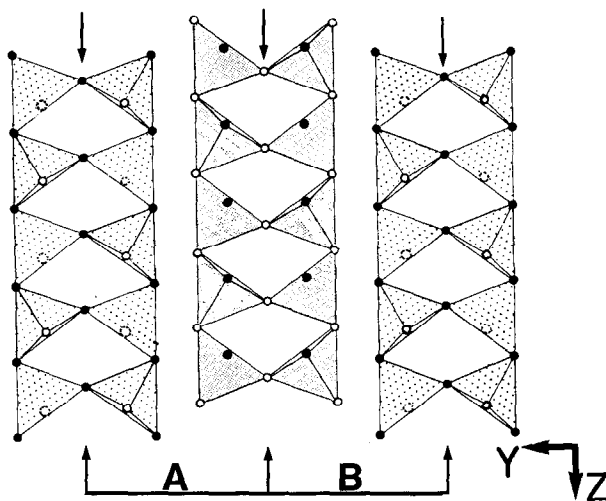


FIG. 4. Structure de la variété orthorhombique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Les polyèdres d'oxygènes et de paires  $E$  sont tracés comme des tétraèdres; les paires pointent au-dessus et au-dessous du plan de la figure. Les rubans sont situés à deux niveaux différents comme l'indique les deux types d'ombrage. Les plans de maillage chimique indiqués par les flèches sont perpendiculaires au plan (1 0 0). Les rubans entre les plans de maillage ( $A$  et  $B$ ) doivent être comparés avec les rubans trouvés dans  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$ .

TABLEAU IV

COMPARAISON DES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DE DIVERS PYROXÈNES ET DE L'ANTIMONITE DE VANADYLE VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Composé	Diopside	Enstatite	Hypersthène	Antimonite de vanadyle VOSb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Formule	CaMg(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgSiO <sub>3</sub>	(Mg,Fe)SiO <sub>3</sub>	VOSb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Système	Monoclinique	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique
<i>a</i>	9,71 Å	18,23 Å	18,23 Å	18,03 Å
<i>b</i>	8,89 Å	8,80 Å	8,24 Å	4,800 Å
<i>c</i>	5,24 Å	5,18 Å	5,20 Å	5,497 Å
$\beta$	105,83°			94,58°
Groupe spatial	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>
Z	4	16	16	4

maillage chimique (21) (marqué avec des flèches dans la Fig. 4), d'un empilement hexagonal compact, le plan de macle étant parallèle au plan (0 1 0) (14). La disposition des rubans (A et B) de tétraèdres SbO<sub>3</sub>E impliquent un empilement hexagonal compact d'anions et sont pratiquement identiques à ceux trouvés dans VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A et B dans la Fig. 2).

Les caractéristiques structurales de VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> amènent également une comparaison avec le groupe des pyroxènes, comme le diopside, l'entastite et l'hypersthène, dont les constantes cristallographiques sont rappelées au Tableau IV.

Les pyroxènes sont caractérisés par des chaînes (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> pontées par des atomes de

calcium, de magnésium ou de fer (Fig. 5). L'analogie avec VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apparaît déjà dans les dimensions des mailles. Notons que pour le diopside le groupe spatial est identique.

La disposition des files (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> peut être comparée directement à celle des files (SbO<sub>2</sub>E)<sub>n</sub><sup>n-</sup>.

Le paramètre a, dans le cas de VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, est légèrement plus faible; ceci est dû au fait que les files (SbO<sub>2</sub>E)<sub>n</sub><sup>n-</sup> sont pontées dans la direction [0 0 1] successivement par des groupes VO<sup>2+</sup> et des liaisons faibles, alors que dans les pyroxènes des cations Ca, Mg ou Fe sont toujours insérés entre les files (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup>. Le doublement du paramètre b dans les pyroxènes est simplement dû à un empilement de files alternativement retournées de 180°, le paramètre c est par contre tout à fait analogue. La similitude des structures ressort de la comparaison des Figs. 5 et 2. Dans ce schéma structural la paire E se substitue pratiquement à un atome d'oxygène.

**Mécanismes de réaction**

De l'analyse des Figs. 2 et 4, qui schématisent les structures de VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un mécanisme probable de réaction chimique peut être avancé.

Tout d'abord, l'antimoine V de la cervantite Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>α est réduit au degré III et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orthorhombique est ainsi obtenu (14, 22).

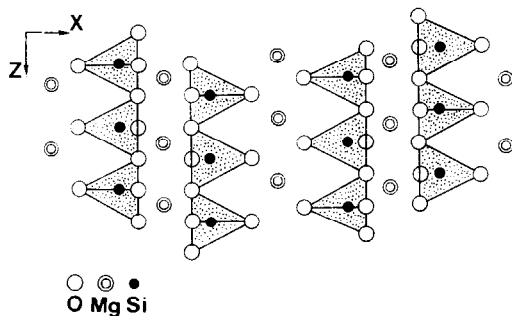
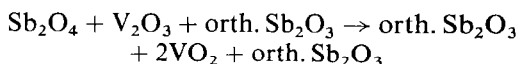


FIG. 5. Projection idéalisée de la structure de l'entastite sur le plan (010) (½ maille seulement selon l'axe 0y). La figure illustre la ressemblance entre les chaînes (SbO<sub>2</sub>E)<sub>n</sub><sup>n-</sup> de VOSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et les chaînes (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> de l'entastite.

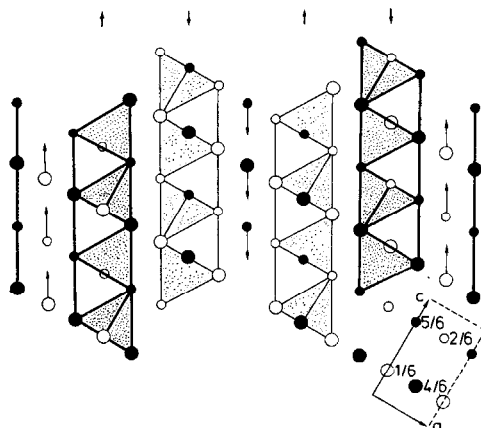


FIG. 6. Réseau hexagonal compact d'anions projeté sur le plan (0110). La maille hexagonale est marquée avec les flèches et les cotes des anions sont donnés dans la partie basse de droite de la figure. Les rubans de tétraèdres qui coïncident pratiquement avec ceux existant dans  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$  sont tracés sur le réseau. Les petites flèches représentent les vecteurs pour la distorsion topologique plane pour le passage des réseaux  $hcp \rightarrow \text{VOSb}_2\text{O}_4$ . Les grandes flèches indiquent les vecteurs de déplacement des oxygènes situés à l'apex des pyramides à base carrée.

Puis  $\text{VO}_2$  attaque les cristaux de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de préférence au niveau des défauts de réseaux. La place la plus plausible de trouver un défaut se situe le long des plans de maillage chimique; de manière à former les pyramides à base carrée autour de  $\text{V}^{4+}$ , les plans de maillage sont séparés et les rubans B sont alternativement retournés de  $180^\circ$ , puis reliés de nouveau par le pyramide carrée du vanadium.

Si tous les plans de maillage ne sont pas écartés, alors, apparaîtront des défauts avec des blocs de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  orth. dans la structure de  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$ .

Puisque l'opération inverse de maillage chimique appliqué à la structure de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (orth.) conduit à une structure hypothétique parfaitement hexagonale compacte, il n'est pas surprenant de pouvoir relier la structure de  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$  au schéma d'un réseau hexagonal

compact parfait d'anions tels qu'il est dessiné à la Fig. 6. Les rubans de tétraèdres sont tracés de la même manière qu'à la Fig. 2. Au sommet de la figure les vecteurs indiquent la distorsion topologique plane des rubans qui le font passer de l'hexagonal compact à la structure de  $\text{VOSb}_2\text{O}_4$ . La position de l'atome d'oxygène à l'apex de la pyramide carrée est obtenue si l'atome d'oxygène dans le réseau hcp est déplacé selon le vecteur indiqué sur la Fig. 6.

### Bibliographie

1. G. TAMMANN, *Z. Anorg. Chem.* **149**, 78 (1925).
2. S. STÄHL, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **17B**, No. 5, 1 (1943).
3. L. W. VERNON ET W. O. MILLIGAN, *Tex. J. Soc.* **3**, 82 (1951).
4. R. RENAUD, *Rev. Chim. Min.* **8**, 633 (1971).
5. M. SCHUER ET W. KLEMM, *Z. Anorg. Chem.* **395**, 287 (1973).
6. S. ANDERSSON, A. ÅSTRÖM, J. GALY, ET G. MEUNIER, *J. Solid State Chem.* **6**, 187 (1973).
7. J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON, ET A. ÅSTRÖM, *J. Solid State Chem.* **13**, 142 (1974).
8. J. C. BOULOUX ET J. GALY, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1335 (1973).
9. J. C. BOULOUX ET J. GALY, *Acta Crystallogr.* **B29**, 269 (1973).
10. J. GALY ET A. CARPY, *Acta Crystallogr.* **B31**, 1794 (1975).
11. C. SVENSSON, *Acta Crystallogr.* **B30**, 458 (1974).
12. S. ANDERSSON ET A. ÅSTRÖM, NBS Special Publication 364. Solid State Chemistry, Proceedings of the 5th Materials Research Symposium (July 1972).
13. A. ÅNSTRÖM, Thesis, University of Lund, Sweden (1972).
14. J. O. BOVIN, Thesis, University of Lund, Sweden, ISBN 91-7222-115-1 (1975).
15. J. O. BOVIN, *Acta Crystallogr.*, in press.
16. P. S. GOPALAKRISHNAN ET H. MONOHAR, *Cryst. Struct. Comm.* **4**, 203 (1975).
17. D. ROGERS ET A. C. SKAPSKI, *Proc. Chem. Soc. (London)* 400 (1964).
18. B. AURIVILLIUS, *Ark. Kemi.* **3**, 153 (1965).
19. J. O. BOVIN, *Acta Chem. Scand.* **A28**, 267 (1974).
20. J. O. BOVIN, *Acta Chem. Scand.* **A28**, 723 (1974).
21. S. ANDERSSON ET B. G. HYDE, *J. Solid State Chem.* **9**, 92 (1974).
22. J. O. BOVIN ET L. FÄLTH, *Acta Crystallogr.* **A31**, Part S3, S284 (1975).