

Polymorphisme et structure cristalline de ThV_2O_7

S. LAUNAY, P. MAHE, ET M. QUARTON

Laboratoire de Cristalochimie du Solide, URA 1388 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

ET F. ROBERT

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, URA 417 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Received September 30, 1991

The phase diagram of the V_2O_5 - ThO_2 system is established and two compounds, $\text{Th}(\text{VO}_3)_4$ and ThV_2O_7 , are characterized. The synthesis of ThV_2O_7 by solid state reaction between V_2O_5 and ThO_2 is preceded by the formation of $\text{Th}(\text{VO}_3)_4$. ThV_2O_7 presents a polymorphic reversible transformation at 878°C , assimilated as a displacive transition. The crystal structure of the LT form ($Pn2_1a$, $Z = 8$) was solved using 1506 independent reflections measured on a single-crystal diffractometer. The final R value is 0.030. The structure is built up from $(\text{VO}_3)_x$ chains of corner-shared VO_4 tetrahedra, parallel to a , and independent VO_4 tetrahedra. Two different thorium polyhedra appear, ThO_8 and ThO_9 . A feature of this atomic arrangement is the absence of condensed anions $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$. © 1992 Academic Press, Inc.

Introduction

Le pyrovanadate de thorium ThV_2O_7 a été obtenu à l'état solide lors d'une étude du système binaire ThO_2 - V_2O_5 (1) puis par voie liquide à partir de solutions de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ et de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (2). Son étude par diffraction X et par spectroscopie IR a permis de conclure ensuite à l'existence de deux variétés polymorphiques, la transition à l'échauffement $\alpha \rightarrow \beta$ étant irréversible (3). Une transformation de phase a effectivement été mise en évidence à 878°C par ATD, mais elle apparaît parfaitement réversible et la thermodiffraction X ne révèle que de légères différences entre les diffractogrammes des deux formes (4).

Ces résultats contradictoires justifiaient une étude cristalochimique précise du van-

adate ThV_2O_7 et ce d'autant plus qu'une détermination structurale approchée ($R = 0,12$ pour 264 taches de diffraction mesurées sur films photographiques, intensités non corrigées de l'absorption) (5) n'a pas mis en évidence de groupements $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$ contrairement aux conclusions de l'étude par IR (3). Lors du présent travail, le diagramme d'équilibre des phases du système binaire V_2O_5 - ThO_2 a été établi puis le polymorphisme et la structure atomique de ThV_2O_7 ont été étudiés.

I. Diagramme d'équilibre V_2O_5 - ThO_2

Les produits de départ, V_2O_5 et ThO_2 , sont d'origine commerciale. Leurs mélanges comprimés sont chauffés à l'air durant 24 hr dans des creusets de platine à

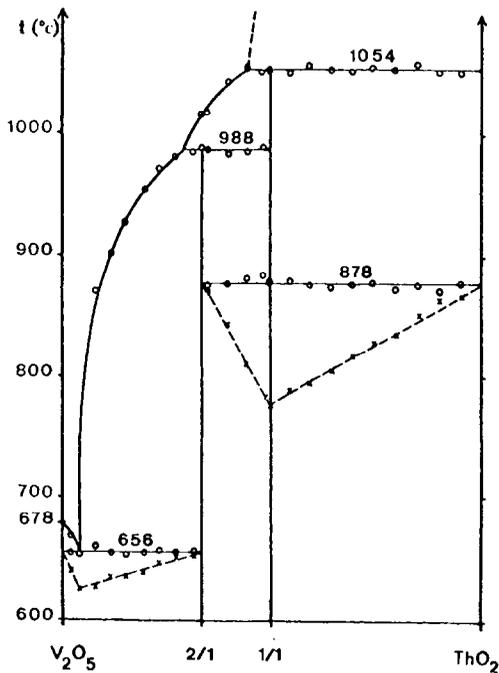


FIG. 1. Diagramme d'équilibre du système V_2O_5 - ThO_2 .

600°C pour les rapports molaires $V_2O_5/ThO_2 > 2$ et à 750°C pour les compositions plus riches en thorine. L'étude par RPE des produits obtenus dans ces conditions ne révèle pas la présence de vanadium IV.

Etude thermique. Le diagramme d'équilibre (Fig. 1) a été tracé à partir des accidents thermiques présentés par les courbes d'ATD. Les températures correspondent aux sommets des pics obtenus lors d'échauffements des échantillons à 300°/h.

L'existence des vanadates $Th(VO_3)_4$ et

ThV_2O_7 (I) est confirmée; ces composés présentent un phénomène péritectique à 988 et 1054°C, respectivement. La transformation polymorphique de ThV_2O_7 à 878°C est réversible; au refroidissement son pic exothermique est très élargi et centré à 860°C environ. Lors de chauffages successifs l'effet thermique apparaît toujours avec la même intensité que lors du premier échauffement. Le tracé des droites de Tammann a confirmé l'existence d'une transition pour ThV_2O_7 et précisé la composition de l'eutectique à 656°C (4 mole% en ThO_2).

Etude par diffraction X. Seuls les diffractogrammes des échantillons de rapports molaires $V_2O_5/ThO_2 = 2$ et 1 correspondent à des phases pures, formulées $Th(VO_3)_4$ et ThV_2O_7 , respectivement. Aucun monocristal du métavanadate $Th(VO_3)_4$ n'a pu être obtenu par fusion simple ou en présence de fondants. La caractérisation cristallographique de ce composé a été effectuée par isotypie avec $Np(VO_3)_4$ (6), confirmant nos précédents résultats (7) (Tableau I).

Des monocristaux de ThV_2O_7 sont facilement isolés après fusion du composé; ils se présentent sous la forme de plaquettes transparentes ayant une légère coloration jaune; les faces (010) sont toujours les plus développées. Le Tableau I rassemble les grandeurs cristallographiques du vanadate ThV_2O_7 dont le diffractogramme X est donné dans le Tableau II.

II. Polymorphisme de ThV_2O_7

Un échantillon pulvérulent, déposé sur un ruban métallique chauffant, a été étudié par

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS DES VANADATES DE THORIUM

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d_{exp}	d_{th}	Z	Groupe d'espace
$Th(VO_3)_4$	8,561(2)		28,914(9)	3,93(4)	3,935	8	$I 4_1/a$
ThV_2O_7	7,201(1)	22,771(1)	6,945(1)	5,15(5)	5,169	8	$Pnma$ ou $Pn2_1a$

TABLEAU II
DIFFRACTOGRAMME X DE ThV_2O_7 à 293 K

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h k l$	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h k l$	I/I_0
6,63	6,643	0 1 1	21	2,823	2,824	2 5 0	3
5,70	5,693	0 4 0	52	2,738	2,741	1 4 2	59
5,13	5,124	0 3 1	40	2,617	2,612	2 6 0	14
4,88	4,883	1 1 1	24	2,562	2,563	0 6 2	4
4,18	4,175	1 3 1	31	2,419	2,414	2 7 0	19
3,803	3,795	0 6 0	100	2,419	2,414	1 6 2	19
3,607	3,600	2 0 0	47	2,302	2,303	0 1 3	6
3,440	3,433	2 2 0	33	2,280	2,280	2 7 1	28
3,366	3,367	1 5 1	28	2,280	2,277	0 10 0	28
3,169	3,165	2 1 1	15	2,255	2,257	3 1 1	14
3,132	3,128	1 0 2	69	2,255	2,257	1 9 1	14
3,037	3,043	2 4 0	55	2,255	2,255	1 7 2	13
2,949	2,946	2 3 1	30	2,233	2,233	2 8 0	2
2,949	2,946	0 7 1	30	2,214	2,214	0 3 3	9
2,891	2,892	1 3 2	3	2,195	2,194	1 1 3	15
2,853	2,846	0 8 0	12	2,176	2,174	3 3 1	19

diffraction X jusqu'à la température de 920°C. La transition de phase se manifeste par de très faibles modifications du diffractogramme: déplacement de certaines raies et changement d'intensités diffractées.

L'addition d'un étalon interne ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (8) a permis de mesurer avec précision l'évolution thermique des paramètres cristallins dont les valeurs ont été affinées selon la méthode des moindres carrés (Fig. 2). Il apparaît ainsi que la symétrie orthorhombique de la maille est conservée; la transformation est précédée d'un accroissement important des paramètres, de 840 à 880°C, et suivie d'une contraction brutale de ceux-ci. Ces résultats ont été confirmés par dilatométrie différentielle sur un barreau fritté de longueur 10 mm environ: la céramique de ThV_2O_7 a un comportement dilatométrique comparable à celui de l'alumine de référence jusqu'à 850°C environ, au-delà elle présente une forte dilatation suivie d'une contraction.

Les intensités diffractées des deux formes de ThV_2O_7 sont comparables (Fig. 3), il doit donc en être de même de leurs structures cristallines. Ainsi la transformation topotactique

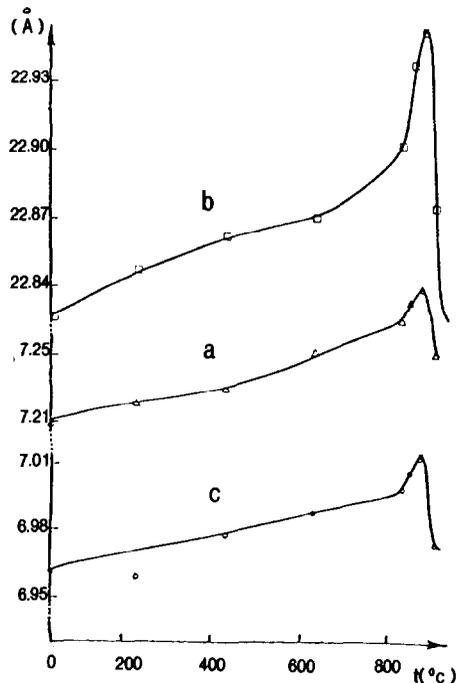


FIG. 2. Variation thermique des paramètres cristallins de ThV_2O_7 .

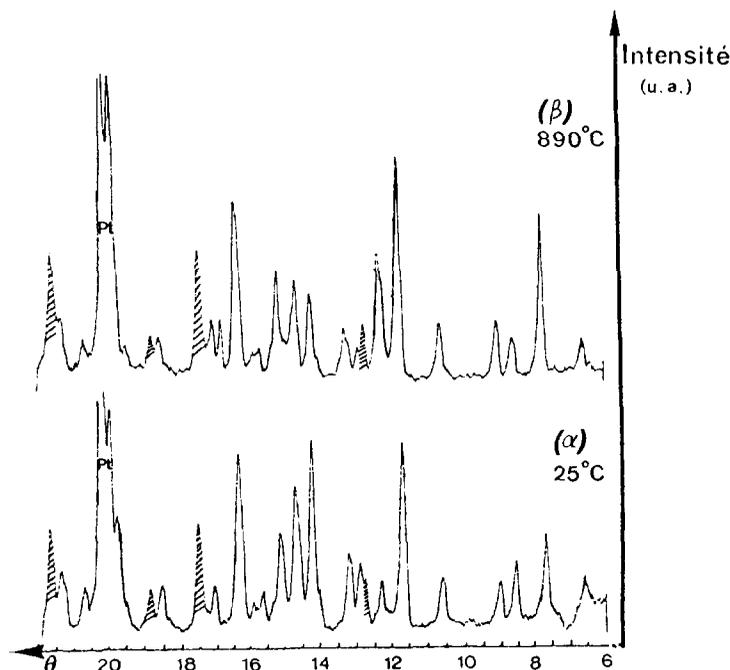


FIG. 3. Diffractogrammes X des deux variétés de ThV_2O_7 ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; le pic à $\theta \approx 20^\circ$ est dû au support chauffant en platine; les pics hachurés sont ceux de l'étalon interne $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

α (B.T.) \leftrightarrow β (H.T.) n'affecterait qu'une minorité d'atomes parmi les plus légers.

Ces conclusions diffèrent totalement d'interprétations antérieures selon lesquelles ThV_2O_7 présenterait une transformation

polymorphique reconstructive: la forme B.T. serait obtenue par un chauffage limité (15 mn à 600°C) du mélange $\text{ThO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$, tandis qu'un recuit prolongé à 600°C permettrait d'obtenir de façon irréversible la forme

TABLEAU III

CONDITIONS DE MESURE DES INTENSITÉS DIFFRACTÉES PAR UN MONOCRISTAL DE $\alpha\text{-ThV}_2\text{O}_7$

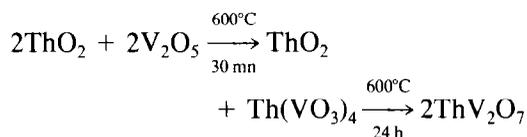
Dimensions du cristal	$0,40 \times 0,13 \times 0,05 \text{ mm}$
$F(000)$	1536
Conditions de réflexion	$(0kl) h + l = 2n, (hk0) h = 2n$
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation (monochromateur en graphite)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$)
Coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})	300,7
Balayage	$\theta/2\theta$
Amplitude	$0,80 + 0,345 \text{ tg } \theta$
Limites angulaires	$4^\circ < \theta < 35^\circ$
Octant de la sphère	$0 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 36, 0 \leq l \leq 11$
Réflexions mesurées	2888
Réflexions indépendantes	2544

TABLEAU IV

COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{iso} (Å ²)
Th(1)	0.2411(2)	0.1079(2)	0.1215(3)	0.0066(3)
Th(11)	0.2582(2)	-0.1091(2)	-0.3781(3)	0.0074(4)
V(1)	0.248(1)	0.0652(4)	0.575(2)	0.009(1)
O(11)	0.422(2)	0.0869(8)	0.420(3)	0.009(3)
O(12)	0.259(3)	0.099(1)	0.792(4)	0.013(5)
O(13)	0.249(3)	0.4945(8)	0.098(3)	0.017(3)
O(14)	0.073(4)	0.090(1)	0.432(4)	0.023(6)
V(2)	0.2517(9)	-0.0633(4)	0.077(1)	0.005(1)
O(21)	0.264(4)	-0.097(1)	0.291(5)	0.024(7)
O(22)	0.203(3)	0.0096(9)	0.116(3)	0.020(4)
O(23)	0.087(2)	-0.0977(9)	-0.080(3)	0.014(4)
O(24)	0.442(3)	-0.0763(8)	-0.067(3)	0.009(4)
V(3)	0.5353(4)	0.2416(2)	0.0442(4)	0.0101(6)
O(31)	0.504(2)	0.1833(6)	0.188(2)	0.012(2)
O(32)	0.416(2)	0.2990(7)	0.113(2)	0.016(3)
O(34)	0.464(2)	0.2193(7)	-0.189(3)	0.020(3)
V(4)	0.4950(3)	0.2520(4)	-0.4230(4)	0.0102(4)
O(43)	0.267(2)	0.2603(7)	-0.528(2)	0.019(3)
O(41)	0.630(2)	0.2043(7)	-0.550(2)	0.014(3)
O(42)	0.590(2)	0.3136(8)	-0.410(3)	0.020(3)

H.T. (3). En reproduisant ces conditions expérimentales, nous avons montré par diffraction X que la forme B.T. était en réalité un mélange équimoléculaire de Th(VO₃)₄ et de ThO₂. Ce mélange réagit ensuite lentement pour donner ThV₂O₇ avec un effet exothermique que les auteurs ont interprété comme la manifestation d'une transition de phase. Des recuits isothermes de durée variable nous ont permis de préciser sans ambiguïté le mécanisme de formation du pyrovanadate:



III. Structure de α-ThV₂O₇

Un monocristal recuit à 700°C durant 4 jours a été sélectionné pour l'enregistrement

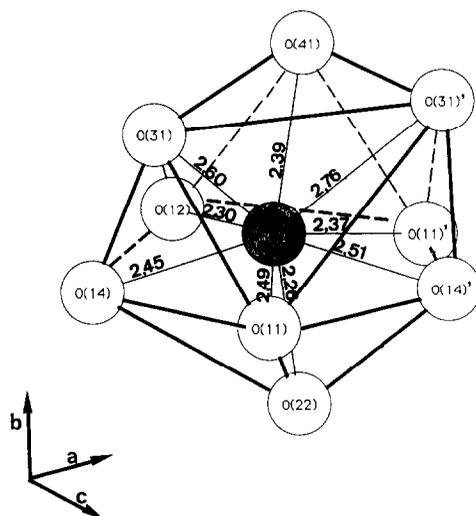


FIG. 4. Vue en perspective du polyèdre Th(1)O₉.

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES INTERLIAISONS AUTOUR DES ATOMES
DE THORIUM ET DE VANADIUM

Th(1)–O(11)	2.49(2)	Th(1)–O(11)'	2.37(2)
Th(1)–O(12)	2.30(3)	Th(1)–O(14)'	2.51(3)
Th(1)–O(14)	2.45(3)	Th(1)–O(22)	2.26(2)
Th(1)–O(31)	2.60(1)	Th(1)–O(31)'	2.76(1)
Th(1)–O(41)	2.39(2)		
Th(11)–O(13)	2.37(2)	Th(11)–O(21)	2.31(3)
Th(11)–O(23)'	2.42(2)	Th(11)–O(23)	2.40(2)
Th(11)–O(24)'	2.64(2)	Th(11)–O(24)	2.43(2)
Th(11)–O(32)	2.44(2)	Th(11)–O(42)	2.54(2)
V(1)–O(11)	1.72(2)	V(1)–O(12)	1.70(3)
V(1)–O(13)	1.62(2)	V(1)–O(14)	1.70(3)
V(2)–O(21)	1.68(4)	V(2)–O(22)	1.72(2)
V(2)–O(23)	1.80(2)	V(2)–O(24)	1.72(2)
V(3)–O(31)	1.68(1)	V(3)–O(32)	1.64(2)
V(3)–O(34)	1.77(2)	V(3)–O(43)	1.73(1)
V(4)–O(34)	1.80(2)	V(4)–O(43)	1.81(1)
V(4)–O(41)	1.71(2)	V(4)–O(42)	1.56(2)
O(11)–Th(1)–O(11)'	124.7(5)	O(12)–Th(1)–O(11)	141.3(7)
O(12)–Th(1)–O(11)'	85.2(7)	O(14)–Th(1)–O(11)	60.3(7)
O(14)–Th(1)–O(11)'	66.6(7)	O(14)–Th(1)–O(12)	150.3(8)
O(14)–Th(1)–O(11)	65.6(8)	O(14)–Th(1)–O(11)'	153.4(7)
O(14)–Th(1)–O(12)	77.1(9)	O(14)–Th(1)–O(14)'	125.0(8)
O(22)–Th(1)–O(11)	83.6(7)	O(22)–Th(1)–O(11)	71.3(7)
O(22)–Th(1)–O(12)	84.4(9)	O(22)–Th(1)–O(14)	78.1(8)
O(22)–Th(1)–O(14)	87.1(8)	O(31)–Th(1)–O(11)	66.3(5)
O(31)–Th(1)–O(11)'	149.7(6)	O(31)–Th(1)–O(12)	101.1(7)
O(31)–Th(1)–O(14)	107.9(7)	O(31)–Th(1)–O(14)	55.1(7)
O(31)–Th(1)–O(22)	138.4(6)	O(31)–Th(1)–O(11)	92.5(5)
O(31)–Th(1)–O(11)'	65.4(6)	O(31)–Th(1)–O(12)	124.6(7)
O(31)–Th(1)–O(14)'	52.5(7)	O(31)–Th(1)–O(14)	141.3(7)
O(31)–Th(1)–O(22)	123.4(6)	O(41)–Th(1)–O(11)	121.6(6)
O(41)–Th(1)–O(11)	80.5(6)	O(41)–Th(1)–O(12)	83.9(7)
O(41)–Th(1)–O(14)	99.7(7)	O(41)–Th(1)–O(14)	116.6(7)
O(41)–Th(1)–O(22)	150.2(7)	O(31)–Th(1)–O(31)'	87.4(4)
O(41)–Th(1)–O(31)	70.9(5)	O(41)–Th(1)–O(31)'	47.2(5)
O(21)–Th(11)–O(13)	79.4(9)	O(23)–Th(11)–O(13)	86.7(7)
O(23)–Th(11)–O(21)	147.7(8)	O(23)–Th(11)–O(13)	84.6(7)
O(23)–Th(11)–O(21)	81.3(8)	O(23)–Th(11)–O(23)'	126.5(5)
O(24)–Th(11)–O(13)	77.7(6)	O(24)–Th(11)–O(21)	140.4(8)
O(24)–Th(11)–O(23)	61.7(6)	O(24)–Th(11)–O(23)	64.8(6)
O(24)–Th(11)–O(13)	70.2(7)	O(24)–Th(11)–O(21)	80.1(8)
O(24)–Th(11)–O(23)'	67.8(7)	O(24)–Th(11)–O(23)	150.9(6)
O(24)–Th(11)–O(24)'	120.7(6)	O(32)–Th(11)–O(13)	147.3(6)
O(32)–Th(11)–O(21)	94.8(9)	O(32)–Th(11)–O(23)	81.5(6)
O(32)–Th(11)–O(23)	126.6(6)	O(32)–Th(11)–O(24)	121.4(6)
O(32)–Th(11)–O(24)	77.1(6)	O(42)–Th(11)–O(13)	131.3(6)
O(42)–Th(11)–O(21)	59.8(9)	O(42)–Th(11)–O(23)	141.9(7)
O(42)–Th(11)–O(23)	65.2(6)	O(42)–Th(11)–O(24)	117.0(6)
O(42)–Th(11)–O(24)	121.8(6)	O(42)–Th(11)–O(32)	67.2(5)
O(12)–V(1)–O(11)	112.9(11)	O(13)–V(1)–O(11)	109.7(10)
O(13)–V(1)–O(12)	111.3(13)	O(14)–V(1)–O(11)	94.7(11)
O(14)–V(1)–O(12)	113.9(14)	O(14)–V(1)–O(13)	113.3(12)
O(22)–V(2)–O(21)	108.7(14)	O(23)–V(2)–O(21)	112.0(13)
O(23)–V(2)–O(22)	112.4(10)	O(24)–V(2)–O(21)	113.2(12)
O(24)–V(2)–O(22)	114.8(11)	O(24)–V(2)–O(23)	95.4(10)
O(32)–V(3)–O(31)	112.9(8)	O(34)–V(3)–O(31)	106.1(7)
O(34)–V(3)–O(32)	110.0(8)	O(43)–V(3)–O(31)	111.3(7)
O(43)–V(3)–O(32)	109.2(7)	O(43)–V(3)–O(34)	107.0(7)
O(43)–V(4)–O(34)	107.0(7)	O(41)–V(4)–O(34)	105.9(8)
O(41)–V(4)–O(43)	112.2(7)	O(42)–V(4)–O(34)	112.1(9)
O(42)–V(4)–O(43)	109.1(9)	O(42)–V(4)–O(41)	110.6(8)

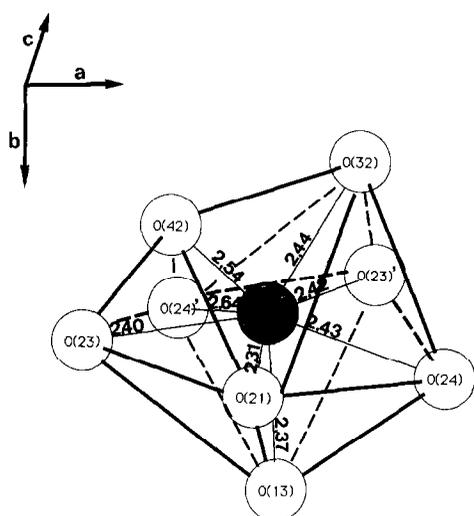


FIG. 5. Vue en perspective du polyèdre $\text{Th}(1)\text{O}_8$.

des intensités diffractées selon les conditions précisées dans le Tableau III: 1506 réflexions indépendantes telles que $I > 3\sigma(I)$ ont été conservées et corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation ainsi que des

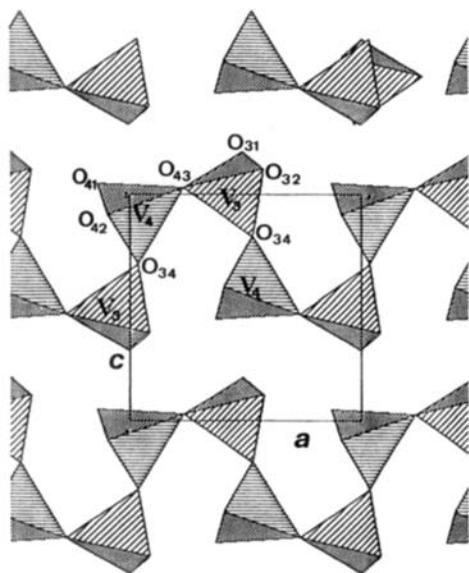


FIG. 6. Chaînes ondulées et indépendantes de tétraèdres VO_4 selon $[100]$.

effets dus à l'absorption à l'aide du programme DIFABS (9).

Le choix du groupe d'espace, $Pnma$ ou $Pn2_1a$, n'a pu être effectué préalablement à la résolution structurale. En effet les tests classiques portant sur la répartition des intensités diffractées (10, 11) conduisent à la centrosymétrie mais avec une mauvaise fiabilité en raison de la présence d'atomes lourds: les atomes métalliques représentent à eux seuls 71% de la contribution électronique. Par ailleurs un test en optique non linéaire n'a pu apporter aucune information car l'échantillon pulvérulent présente instantanément un phénomène de brûlage sous l'impact du faisceau laser issu d'un YAG: Nd.

Les données ont été traitées à l'aide de la chaîne de programmes CRYSTALS (12) sur un ordinateur Micro VAX II. Les facteurs atomiques de diffusion étaient corrigés des effets de la dispersion anormale (13). Les atomes de thorium et de vanadium ont été localisés par étude de la fonction de Patterson et les atomes d'oxygène à l'aide de synthèses de Fourier-différence.

En imposant la symétrie du groupe $Pnma$, avec une agitation thermique isotrope des atomes, les facteurs de reliabilité convergent vers les valeurs $R = 0,048$ et $\omega R = 0,076$ avec $\omega = 1$. Dans les mêmes conditions, avec le groupe spatial $Pn2_1a$, les valeurs obtenues sont $R = 0,030$ et $\omega R = 0,034$. La diminution des facteurs R étant significative à plus de 99% selon Hamilton (14), nous retenons le groupe non-centrosymétrique $Pn2_1a$. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau IV. Les valeurs des principales distances interatomiques et celles des angles interliaisons autour des atomes de thorium et de vanadium sont rassemblées dans le Tableau V.

Les polyèdres oxygénés autour des atomes de thorium sont irréguliers. L'atome $\text{Th}(1)$ est entouré de neuf atomes d'oxygène dont cinq appartiennent à un plan moyen

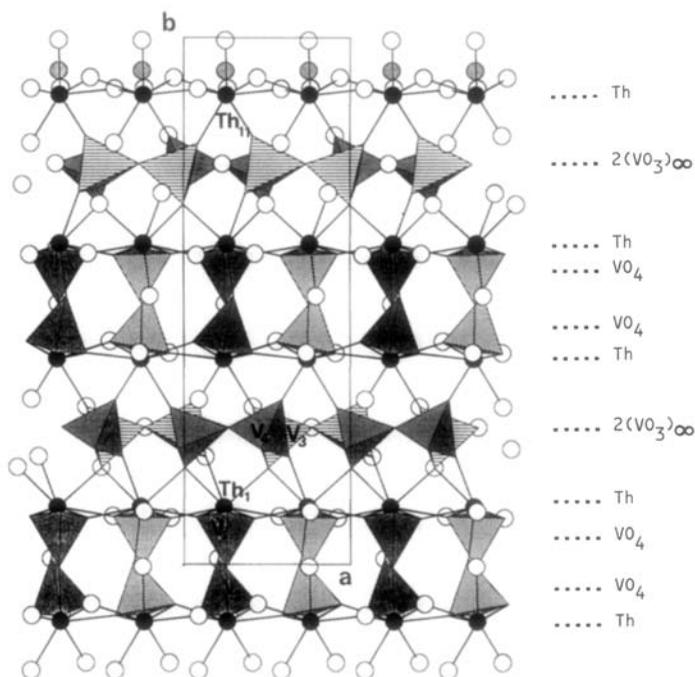


FIG. 7. Projection partielle de la structure suivant [001].

(010) (Fig. 4). Les quatre autres atomes d'oxygène se répartissent de part et d'autre de ce plan moyen, trois d'un côté et un de l'autre (O(22)) qui correspond à une distance Th–O remarquablement courte (2,26 Å) comparée à la somme des rayons ioniques $1,09 (\text{Th}^{4+}) + 1,36 (\text{O}^{2-}) = 2,45 \text{ \AA}$ (15).

L'atome Th(11) est entouré de huit atomes d'oxygène; son polyèdre (Fig. 5) est comparable au précédent si on élimine la distance la plus longue $\text{Th}(1) - \text{O}(31)' = 2,76 \text{ \AA}$ du polyèdre ThO_9 .

Tous les atomes de vanadium sont dans un environnement oxygéné sensiblement tétraédrique. Les atomes V(1) et V(2) occupent le centre de tétraèdres indépendants entre eux, ayant chacun une arête commune avec les polyèdres ThO_9 et ThO_8 , respectivement. Les deux autres atomes de vanadium, V(3) et V(4), sont au centre de tétraèdres reliés entre eux par les sommets O(34) et O(43); ils constituent ainsi des chaînes

indépendantes $(\text{VO}_3)_\infty$ ondulées suivant la direction a dans le plan (010) (Fig. 6). Dans ces chaînes les plus courtes distances V–O (1,56 à 1,71 Å) correspondent aux atomes d'oxygène mis en commun par les tétraèdres VO_4 et des polyèdres ThO_8 et ThO_9 .

La projection de la structure sur le plan (001) est représentée par la Fig. 7 obtenue à l'aide du logiciel MOLVIEW (16). Elle permet de décrire schématiquement l'architecture atomique de ThV_2O_7 comme un assemblage de séquences $[\text{VO}_4 - \text{Th} - \text{VO}_3]$ dans la direction [010]. Contrairement aux conclusions d'une précédente étude spectroscopique en IR (3), il n'apparaît donc aucun oxyanion isolé $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$.

IV. Conclusion

L'établissement du diagramme d'équilibre du système $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{ThO}_2$ confirme l'existence des vanadates de thorium $\text{Th}(\text{VO}_3)_4$

et ThV_2O_7 . Lors de la synthèse de ce dernier composé par voie solide à partir des oxydes métalliques, il se forme préalablement $\text{Th}(\text{VO}_3)_4$; la réaction n'est totale qu'au terme d'un recuit de 24 h à 600°C . Ce mécanisme réactionnel explique la confusion qui existait quant à une éventuelle transition structurale de ThV_2O_7 vers 600°C (3).

La transformation polymorphique de ThV_2O_7 à 878°C est réversible et elle apparaît non reconstructive. La structure de la forme B.T. du "pyrovanadate" ThV_2O_7 ne comporte pas de groupements anioniques $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$; son originalité tient à la coexistence de chaînes $(\text{VO}_3)_x$ propres aux méta-vanadates et de tétraèdres VO_4 indépendants qui sont caractéristiques des orthovanadates.

La grande analogie entre les diffractogrammes X des formes B.T. et H.T. de ThV_2O_7 suggère que la transformation de phase n'affecte que les positions de quelques atomes parmi les plus légers. En supposant que la forme HT soit centrosymétrique, groupe spatial $Pnma$, ce sont essentiellement les atomes d'oxygène des chaînes $(\text{VO}_3)_x$ qui se déplaceraient lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Ainsi à H.T. tous les polyèdres oxygénés autour du thorium seraient de type ThO_8 . Avec des déplacements atomiques tous inférieurs à $0,7 \text{ \AA}$ il est donc probable que la transformation poly-

morphique de ThV_2O_7 soit de type displacif en accord avec sa faible hystérèse en tem-

pérature: $\alpha \xrightleftharpoons[860^\circ\text{C}]{878^\circ\text{C}} \beta$.

Bibliographie

1. G. LE FLEM ET P. HAGENMULLER, *Rev. Hautes Temp. Refract.* **1**, 149 (1964).
2. R. S. SAXENA ET P. SHARMA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 195 (1966).
3. E. J. BARAN, L. A. GENTIL, J. C. PEDREGOSA, ET P. J. AYMONINO, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 301 (1974).
4. M. QUARTON, Thèse, Doctorat ès Sciences, Paris (1975).
5. M. QUARTON, A. RIMSKY, ET W. FREUNDLICH, *C.R. Acad. Sci. Paris* **271**, 1439 (1970).
6. A. TABUTEAU, A. COUSSON, M. PAGÈS, ET M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. B* **35**, 2000 (1979).
7. M. QUARTON, M. PAGÈS, ET W. FREUNDLICH, *C.R. Acad. Sci. Paris* **286**, 369 (1978).
8. J. B. AUSTIN, *J. Am. Ceram. Soc.* **14**, 799 (1931).
9. N. WALKER ET D. STUART, *Acta Crystallogr. A* **39**, 158 (1983).
10. A. J. C. WILSON, *Acta Crystallogr.* **2**, 318 (1949).
11. E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS, ET D. ROGERS, *Acta Crystallogr. B* **3**, 210 (1950).
12. D. J. WATKIN, J. R. CARRUTHERS, ET P. W. BETTERIDGE, "Crystals User Guide," Chemical Crystallography Laboratory, Oxford Univ. Press (1987).
13. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, p. 71, Kynoch Press, Birmingham (1974).
14. W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **18**, 502 (1965).
15. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
16. J. M. CENSE, *Stud. Phys. Theor. Chem.* **71**, 763 (1990).