

 Open access • Journal Article • DOI:10.1107/S0567740873002335

## Les hypovanadates MV3O7 (M = Ca, Sr, Cd). Structure cristalline de CaV3O7

— [Source link](#) 

Jean-Claude Bouloux, Jean Galy

**Published on:** 01 Feb 1973 - Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry (International Union of Crystallography)

**Topics:** Isostructural and Vanadate

Related papers:

- [Structure cristalline de l'hypovanadate CaV4O9](#)
- [Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides](#)
- [International tables for X-ray crystallography](#)
- [LETTER TO THE EDITOR: Crystal Structure and Spin Gap State of CaV2O5](#)
- [Crystal Structures and Magnetic Properties of MV3O7 \(M = Cd, Ca, Sr\) with Square Pyramidal V\(IV\)](#)

Share this paper:    

View more about this paper here: <https://typeset.io/papers/les-hypovanadates-mv3o7-m-ca-sr-cd-structure-cristalline-de-rbqyzzvs0g>



**HAL**  
open science

# Les hypovanadates $MV_3O_7$ ( $M = Ca, Sr, Cd$ ). Structure cristalline de $CaV_3O_7$

Jean-Claude Bouloux, Jean Galy

► **To cite this version:**

Jean-Claude Bouloux, Jean Galy. Les hypovanadates  $MV_3O_7$  ( $M = Ca, Sr, Cd$ ). Structure cristalline de  $CaV_3O_7$ . Acta crystallographica Section B: Structural crystallography and crystal chemistry, International Union of Crystallography, 1973, 29 (2), pp.269-275. 10.1107/S0567740873002335 . hal-00153559

**HAL Id: hal-00153559**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00153559>**

Submitted on 11 Jun 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Acta Crystallographica Section B

**Structural  
Science**

ISSN 0108-7681

Editor: **Carolyn P. Brock**

## **Les hypovanadates $MV_3O_7$ ( $M = Ca, Sr, Cd$ ). Structure cristalline de $CaV_3O_7$**

**J.-C. Bouloux et J. Galy**

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

## Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390-397.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274-285.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* 21, 849-859.
- LAPASSET, J. (1972). Thèse, Montpellier.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175-3187.
- VIDAL, J. P., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3130-3137.
- VIDAL, J. P., LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Rev. Chim. Minér.* 7, 611-622.
- VIDAL, J. P., LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3137-3144.

*Acta Cryst.* (1973). B29, 269

## Les Hypovanadates $MV_3O_7$ (M = Ca, Sr, Cd). Structure Cristalline de $CaV_3O_7$

PAR JEAN-CLAUDE BOULOUX ET JEAN GALY

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.,  
351 cours de la Libération, 33-Talence, France

(Reçu le 24 juillet 1972, accepté le 20 octobre 1972)

The phases  $MV_3O_7$  with M = Ca, Sr, Cd, are isostructural. The structure type has been determined by the X-ray single-crystal method on  $CaV_3O_7$  which crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pnam* with the parameters  $a = 10.459$ ,  $b = 5.295$  and  $c = 10.382$  Å. The layer structure is built up from subunits of three square pyramids,  $VO_5$ , sharing edges: the subunits are linked in the *y* direction by edges. The calcium atoms are inserted between the layers. The solid solution  $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$  has been investigated in order to determine the influence of the size of the  $M^{2+}$  cation on the stability of the structure. The stereochemistry of vanadium(IV) is discussed.

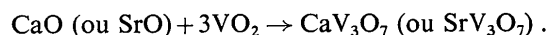
La cristallographie des phases contenant du vanadium au seul degré d'oxydation (IV) a fait l'objet d'un nombre limité d'investigations structurales approfondies mises à part quelques phases de type spinelle ou pérovskite. Dans le cadre des recherches effectuées au laboratoire sur les systèmes ternaires  $MO-V_2O_5-VO_2$  (M = Ca, Sr, Ba, Cd) (Galy & Bouloux, 1967; Bouloux & Galy, 1969; Perez, Frit, Bouloux & Galy, 1970; Bouloux, Perez & Galy, 1972), nous avons été amenés à préciser la nature et les données structurales d'un certain nombre d'hypovanadates notamment  $CaV_3O_7$ ,  $SrV_3O_7$  et  $CdV_3O_7$ .

Deduit (1961) avait signalé l'existence d'un hypovanadate de calcium de formule  $CaV_3O_7$  préparé à 900°C par action de la chaux CaO sur le dioxyde de vanadium  $VO_2$ ; il attribue à cette phase un domaine d'homogénéité correspondant à des rapports molaires  $CaO/VO_2$  compris entre 0,26 et 0,42.

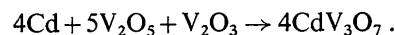
La phase  $CdV_3O_7$  avait été préparée par Reuter & Müller (1969) lors de l'étude du système  $CdO-VO_2$  par interaction à 700°C des oxydes  $CdO$  et  $VO_2$ . Ces auteurs en donnaient le spectre de diffraction X sans en préciser les caractères cristallographiques.

### Synthèse des phases $MV_3O_7$ (M = Ca, Sr, Cd)

Les phases  $CaV_3O_7$  et  $SrV_3O_7$  ont été préparées à 900°C en tube de Vycor scellé sous vide par action des oxydes CaO ou SrO sur l'oxyde de vanadium  $VO_2$ :



$CdV_3O_7$  s'obtient à 750°C par action du cadmium métallique sur un mélange stœchiométrique des oxydes  $V_2O_5$  et  $V_2O_3$ . La réaction est effectuée en 12 heures en tube de Vycor scellé sous vide:



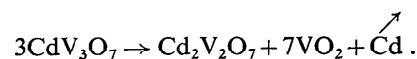
Les produits obtenus sont trempés après réaction.

Les spectres X de ces trois phases présentent de grandes analogies, laissant prévoir leur isotypie (Tableau 1).

Le spectre X de la phase  $CaV_3O_7$  donné par Deduit est très incomplet (réflexions marquées d'un astérisque); par ailleurs le domaine d'homogénéité annoncé n'a pas été retrouvé.

$CaV_3O_7$  et  $SrV_3O_7$  possèdent des points de fusion non congruente vers 1150°C et 1020°C respectivement.

Le spectre X de  $CdV_3O_7$  est en bon accord avec celui des auteurs précédents.  $CdV_3O_7$  se décompose dès 850°C avec volatilisation de cadmium métallique et formation de pyrovanadate  $Cd_2V_2O_7$  et d'oxyde  $VO_2$ :



*Remarque:* Malgré des essais répétés, il n'a pas été possible de préparer un hypovanadate de baryum  $BaV_3O_7$ .

Tableau 1. Spectres X des trois phases

$\text{CaV}_3\text{O}_7$					$\text{SrV}_3\text{O}_7$					$\text{CdV}_3\text{O}_7$							
$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I/I_0$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I/I_0$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I/I_0$
2	0	0	5,25*	5,229	78	2	0	0	5,31	5,303	43	2	0	0	5,15	5,164	36
2	0	2	3,69	3,684	7	1	1	0	4,73	4,741	9	0	0	2	4,71	5,149	4
2	1	1	3,50*	3,503	27	2	0	1	3,73	4,735	16	1	1	0	4,61	4,710	24
1	1	2	3,023*	3,024	100	0	1	1	2,927	4,733	5	0	1	1	3,69	4,707	22
0	1	3	2,902	2,897	14	2	0	2	2,647	3,735	33	2	0	1	3,65	4,616	5
2	0	3	2,886	2,886	2	2	1	1	2,925	3,531	100	2	1	0	3,475	3,696	17
3	1	1	2,799	2,803	2	1	1	2	2,651	3,529	30	2	0	2	3,475	3,478	50
0	2	0	2,651*	2,647	16	2	0	3	2,650	3,050	5	1	1	2	3,001	3,475	100
4	0	0	2,614	2,615	7	0	1	3	2,631	2,925	16	2	1	2	2,861	3,002	12
0	0	4	2,593	2,595	15	4	0	0	2,571	2,651	14	1	1	3	2,773	2,774	4
4	0	1	2,533*	2,535	11	0	0	4	2,571	2,650	16	0	2	0	2,646	2,646	26
2	1	3	2,534	2,534	8	4	0	1	2,571	2,631	14	4	0	0	2,582	2,582	19
4	1	0	2,343	2,344	5	1	2	0	2,563	2,567	17	1	2	0	2,563	2,563	10
4	1	1	2,285	2,287	5	3	1	2	2,563	2,567	17	3	1	2	2,517	2,517	12
4	1	2	2,136	2,137	7	2	1	3	2,372	2,371	14	2	1	3	2,515	2,515	12
4	0	3	2,085	2,086	5	4	1	0	2,314	2,313	5	4	0	1	2,498	2,504	12
3	2	2	1,951	1,953	4	4	1	1	2,314	3,313	5	2	2	0	2,354	2,355	2
2	2	3	1,951	1,951	6	2	2	1	2,161	2,162	10	0	2	2	2,354	2,353	2
4	1	3	1,939*	1,941	6	4	1	1	2,161	2,161	10	4	1	0	2,315	2,320	14
3	1	4	1,939*	1,937	5	2	2	2	2,116	2,115	10	1	1	4	2,259	2,259	11
0	1	5	1,930	1,933	5	4	0	3	1,964	2,115	10	2	2	2	2,141	2,141	3
2	0	5	1,930	1,930	20	4	0	3	1,964	1,964	7	4	1	2	2,115	2,116	6
0	2	4	1,854*	1,853	11	4	1	3	1,957	1,964	7	3	2	0	2,096	2,098	3
4	2	1	1,830	1,831	2	2	2	3	1,957	1,956	8	4	0	3	2,062	2,063	10
1	2	4	1,824	1,825	2	2	0	5	1,874	1,956	8	3	2	2	1,942	1,943	10
5	1	2	1,824	1,822	10	0	1	5	1,874	1,956	8	2	2	3	1,942	1,942	10
4	2	2	1,748*	1,751	10	4	2	0	1,874	1,874	6	5	1	0	1,923	1,924	14
2	2	4	1,748*	1,747	9	4	0	4	1,867	1,868	28	4	1	3	1,923	1,922	14
1	3	0	1,740	1,740	9	0	2	4	1,867	1,867	28	4	2	0	1,848	1,849	24
0	3	1	1,740	-	2	4	2	1	1,845	1,845	10	4	2	1	1,817	1,819	16
4	1	4	1,716*	1,716	2	5	1	2	1,845	1,844	4	1	2	4	1,817	1,816	16
1	3	1	1,716*	1,716	2	2	1	5	1,835	1,835	4	1	2	4	1,816	1,816	16
6	0	2	1,652	1,652	10	4	1	4	1,761	1,761	17	4	2	2	1,739	1,739	7
2	3	1	1,651*	1,651	10	2	2	4	1,674	1,761	17	1	3	0	1,738	-	7
1	3	2	1,650	1,650	6	2	3	0	1,674	1,676	6	0	3	1	-	-	7
4	0	5	1,625*	1,626	5	6	0	2	1,656	1,676	6	2	2	4	1,738	1,738	7
1	1	6	1,625*	1,625	5	6	0	2	1,656	1,675	6	4	1	4	1,723	1,724	12
5	2	1	1,621	1,621	5	5	2	0	1,656	1,656	5	6	0	0	1,723	1,721	12
2	3	2	1,592	1,592	5	6	1	1	1,656	1,656	5	2	3	1	1,647	1,648	6
6	1	2	1,575	1,577	12	2	3	1	1,653	1,655	7	1	3	2	1,647	1,647	6
3	3	0	1,575	1,575	12	1	3	2	1,653	1,654	7	2	0	6	1,629	1,629	10
3	3	1	1,575	1,577	12	4	2	3	1,649	1,653	8	5	2	0	1,628	1,628	10
6	0	3	-	-	3	3	2	4	1,649	1,651	8	4	2	3	1,627	1,627	10
5	1	4	1,555	-	3	4	0	5	1,648	1,648	8	1	1	6	1,611	1,612	11
1	3	3	1,555	1,555	3	6	1	2	1,598	1,598	30	4	0	5	1,611	1,610	11
4	1	5	1,554	1,554	3	2	3	2	1,598	1,597	30	2	3	2	1,588	1,588	7
						2	1	6	1,588	1,589	8	6	1	2	1,560	1,560	9
												2	1	6	1,557	1,557	14

Tableau 2. Données cristallographiques

	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_3\text{O}_7$					
	$\text{CaV}_3\text{O}_7$	$\text{SrV}_3\text{O}_7$	$\text{CdV}_3\text{O}_7$	$x=0,40$	$x=0,70$	
Paramètres (en Å)	$a$	$b$	$c$	$a$	$b$	$c$
	$10,459 \pm 0,008$	$5,295 \pm 0,005$	$10,382 \pm 0,008$	$10,606 \pm 0,008$	$5,300 \pm 0,005$	$10,523 \pm 0,008$
V (en Å <sup>3</sup> )	$574,9$	$591,5$	$562,8$	$579,7$	$584,2$	$579,7$
$d_{\text{exp}}$	$3,52 \pm 0,03$	$3,94 \pm 0,03$	$4,44 \pm 0,04$	$3,71$	$3,85$	$4$
$d_x$	$3,53$	$3,96$	$4,45$	$3,71$	$3,85$	$4$
Z	$4$	$4$	$4$	$4$	$4$	$4$
Test de piézoélectricité	-	+	+	+	+	+
Groupe spatial	$Pnam$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$

**Obtention et étude radiocristallographique d'un monocristal de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$**

L'hypovanadate  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  introduit dans une nacelle de platine est placé à l'intérieur d'un tube-laboratoire; l'atmosphère, parfaitement contrôlée, est constituée d'argon pur. Lorsqu'on maintient  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  à la fusion pendant un laps de temps d'environ 15 mm, la décomposition n'est pas totale. Un refroidissement lent permet d'obtenir quelques cristaux. Nous avons pu isoler un petit monocristal de couleur brun foncé, et de forme parallélépipédique, de dimensions  $0,02 \times 0,03 \times 0,05$  mm.

Les diagrammes de Laue révèlent une symétrie orthorhombique. Les diagrammes de Bragg et les rétiagrammes effectués selon l'axe  $Oy$  ont permis de déterminer les paramètres cristallins; ces derniers ont été précisés par indexation du spectre de poudre et affinement par moindre carrés (Tableau 2).

Les conditions d'existence relevées sur les rétiagrammes:

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

sont compatibles avec les deux groupes spatiaux  $Pnam$  ou  $D_{2h}^{16}$  et  $Pna2_1$  ou  $C_{2v}^2$ .

La densité mesurée par pycnométrie dans l'*o*-phthalate de diéthyle ( $d_{exp} = 3,52 \pm 0,03$ ) implique 4 motifs  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  par maille ( $d_x = 3,53$ ).

Les spectres X de  $\text{SrV}_3\text{O}_7$  et  $\text{CdV}_3\text{O}_7$  ont pu être indexés par isotypie avec  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ , permettant ainsi de préciser les données cristallographiques de ces phases. L'ensemble de ces résultats figure au Tableau 2.

**Détermination de la structure de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$**

Les intensités des diverses réflexions  $hkl$  obtenues à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante ont été mesurées visuellement par comparaison avec une échelle photographique (plan  $h0l$  à  $h4l$  et  $hk0$ ), puis ramenées à une échelle unique. Le rayonnement  $K\alpha$  utilisé provenait d'une anticathode de cuivre (filtre Ni).

Les facteurs de diffusion relatifs au calcium, au vanadium et à l'oxygène sont tirés des Tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Ceux du calcium et du vanadium ont été corrigés du facteur de dispersion anormale.

La correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée.

Les calculs ont été réalisés sur IBM 360-44 à l'aide de programmes mis au point par Saux et Galy; pour les derniers cycles d'affinement, une adaptation du

Tableau 3. Coordonnées réduites et paramètres d'agitation thermique dans  $\text{CaV}_3\text{O}_7$

	$x(\sigma x)$	$y(\sigma y)$	$z(\sigma z)$	$B(\text{Å}^2)$ ( $\sigma B$ )	Positions
Ca	0,4156 (9)	0,2011( 18)	$\frac{1}{2}$	0,76 (16)	4(c)
V(1)	0,1876( 5)	0,2170 (9)	0,0205 (5)	0,68 (12)	8(d)
V(2)	0,2111 (7)	0,7082 (15)	$\frac{1}{2}$	0,64 (16)	4(c)
O(1)	0,280 (2)	0,474 (5)	0,119 (2)	0,84 (44)	8(d)
O(2)	0,274 (2)	0,951 (5)	0,119 (3)	0,73 (44)	8(d)
O(3)	0,042 (2)	0,232 (6)	0,065 (2)	1,18 (47)	8(d)
O(4)	0,061 (4)	0,698 (8)	$\frac{1}{2}$	1,30 (74)	4(c)

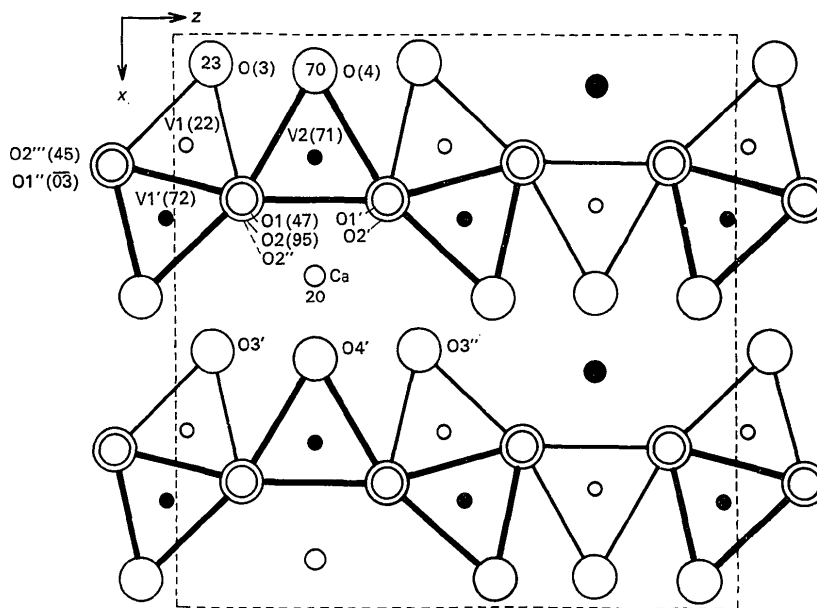


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  sur le plan  $xOz$ .

programme de Busing, Martin & Levy (1962) a été utilisée.

Deux groupes spatiaux étaient possibles, l'un centrosymétrique  $Pnam$ , l'autre non centrosymétrique  $Pna2_1$ . Le test de Howells, Phillips & Rogers (1950) apparaissait favorable au groupe  $Pnam$  centrosymétrique. La déconvolution de la fonction de Patterson  $P(uvw)$  a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes 'lourds', le calcium et les deux atomes de vanadium:

Ca: position à 4 équivalents  $4(c)$ :  $xy\frac{1}{4}$   
 V(1): position à 8 équivalents  $8(d)$ :  $xyz$   
 V(2): position à 4 équivalents  $4(c)$ :  $xy\frac{1}{4}$

A l'aide de ces coordonnées réduites, un calcul de facteurs de structure fait ressortir un assez bon accord entre  $F_o$  et  $F_c$ : l'indice de reliabilité est  $R=0,27$ .

Les coordonnées réduites des quatre atomes d'oxygène en positions indépendantes ont été déduites de la densité électronique obtenue par application de la méthode de l'atome lourd [ $\text{Ca} + \text{V}(1) + \text{V}(2)$ ]. L'indice  $R$  est alors de:  $R=0,14$ .

#### Affinement de la structure

Après plusieurs cycles d'affinement à l'aide d'une méthode utilisant les blocs diagonaux, l'indice  $R$  descend jusqu'à la valeur  $R=0,085$  pour l'ensemble des 347 réflexions  $hkl$  observées. Un calcul tenant compte des paramètres d'agitation anisotrope n'améliore pas ce résultat.

Finalement, trois cycles d'affinement avec la matrice complète donnent un indice  $R$  final de:  $R=0,081$ .

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes sont portés au Tableau 3, les distances interatomiques au Tableau 4 et les facteurs de structure observés et calculés au Tableau 5.

Tableau 4. Distances interatomiques dans  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  (erreur maximale  $\pm 0,03 \text{ \AA}$ )

2Ca—O(1)	2,44	2V(2)—O(1)	1,97
2Ca—O(2'')	2,40	2V(2)—O(2)	1,98
2Ca—O(3')	2,36	V(2)—O(4)	1,57
Ca—O(4')	2,60	O(1)—O(2'')	2,77
Ca—V(1)	3,37	O(1'')—O(2''')	2,53
Ca—V(2)	3,43	O(1)—O(2''')	2,55
Ca—V(1')	4,06	O(2'')—O(1'')	2,55
V(1)—V(2)	3,53	O(3)—O(1)	2,85
V(1)—V(1')	2,98	O(3)—O(2'')	2,90
V(1')—V(2)	3,00	O(3)—O(2''')	2,95
V(1)—O(1)	1,96	O(3)—O(1'')	2,99
V(1)—O(2'')	1,96	2O(1)—O(2)	2,53
V(1)—O(1'')	1,97	2O(1)—O(1')	2,72
V(1)—O(2''')	1,95	2O(4)—O(1)	2,91
V(1)—O(3)	1,59	2O(4)—O(2)	2,93

#### Description de la structure

Nous avons représenté à la Fig. 1 la projection du réseau de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  sur le plan  $xOz$ .

Chaque atome de vanadium est entouré de cinq atomes d'oxygène formant une pyramide de base carrée parallèle à l'axe  $Oy$ . Les pyramides V(1)— $\text{O}_5$  et V(1')— $\text{O}_5$  opposées l'une à l'autre forment des chaînes

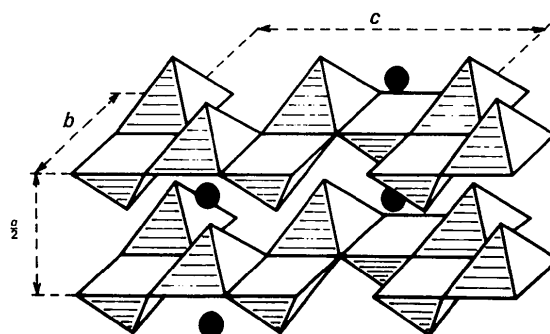


Fig. 2. Vue idéalisée de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  en perspective.

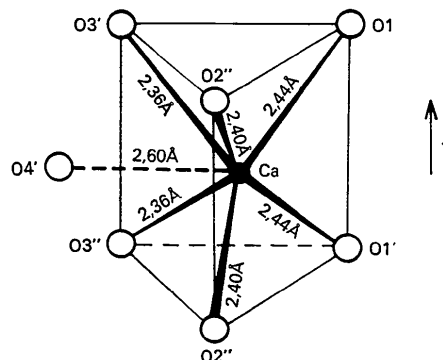


Fig. 3. Environnement du calcium dans  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ .

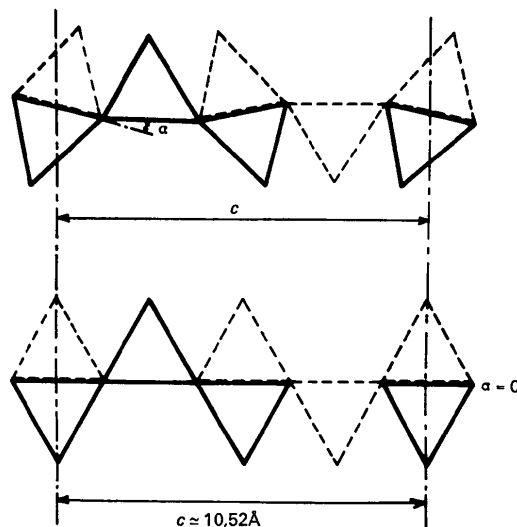


Fig. 4. Schématisation des feuillettes  $(\text{V}_3\text{O}_7)_n^{2n-}$  avec distorsion (angle  $\alpha$ ) et sans distorsion ( $\alpha=0$ ).





paraison avec ceux de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ ; elle peut être raisonnablement attribuée au caractère plus polarisant du cadmium, sa taille plus faible ( $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$ ) ne jouant qu'un rôle secondaire.

*Etude piézoélectrique des phases  $\text{MV}_3\text{O}_7$  (M = Ca, Sr, Cd) (et de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_3\text{O}_7$ )*

Le test de piézoélectricité est négatif dans le cas de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ . Ce fait est en accord avec l'étude structurale qui avait permis de retenir le groupe spatial  $Pnam$ .

Par contre, ce test est positif pour toutes les autres phases; leur structure est donc non-centrosymétrique, le groupe spatial sera  $Pna2_1$ . Ces résultats sont groupés au Tableau 2.

Cet abaissement de symétrie constaté lors de l'accroissement de la taille du cation  $\text{M}^{2+}$  pourrait s'expliquer par une distorsion intervenant au niveau de l'ensemble  $\text{Ca-O}(4')\text{-V}(2')$  ( $\text{O}(4')$  est le septième atome du polyèdre de coordination entourant le calcium). Dans le cas du strontium par exemple la distance  $\text{Sr-O}(4')$  doit diminuer fortement si les six autres distances  $\text{Sr-O}$  restent à peu près égales à la somme des rayons ioniques comme dans le cas du calcium.

Il s'en suit que ces trois atomes Sr,  $\text{O}(4')$  et  $\text{V}(2')$  ne peuvent plus coexister dans le miroir perpendiculaire à l'axe  $Oz$ , entraînant ainsi le passage au groupe spatial  $Pna2_1$ .

*Coordination pyramidale à base carrée du vanadium(IV)*

La coordination 5 du vanadium(IV) apparaît sous deux formes:

- bipyramidale à base triangulaire, par exemple dans les bronzes de vanadium  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  (Galy & Hardy, 1965; Hardy, Galy, Casalot & Pouchard, 1965; Galy, Darriet & Hagenmuller, 1971) et  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (Galy, Casalot, Pouchard & Hagenmuller, 1966).

- pyramidale à base carrée, dans  $\text{VOSO}_4 \alpha$  (Longo & Arnott, 1970),  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  (Carpy & Galy, 1971),  $\text{TeVO}_4 \beta$  (Meunier, Darriet & Galy, 1972) et  $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$  (Galy, communication privée). Cette dernière coordination est relativement rare. Nous avons groupé au Tableau 6 afin de les comparer, les différentes liaisons  $\text{V-O}$  ou  $\text{V-(O,F)}$  dans  $\text{VOSO}_4 \alpha$ ,  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ ,  $\text{TeVO}_4 \beta$  et  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ . La liaison  $\text{V-O}$  la plus courte est celle qui correspond à l'oxygène du sommet de la pyramide. Les quatre autres distances sont équivalentes, la distance moyenne  $\text{V-O}$  étant de  $1,99 \text{ \AA}$ .

Les hypovanadates  $\text{MV}_3\text{O}_7$  (M = Ca, Sr, Cd) de type structural  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  apparaissent donc dans le domaine

Tableau 6. *Liaisons V-O ou V-(O,F)*

$\alpha\text{VOSO}_4$	$\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$	$\text{TeVO}_4\beta$	$\text{CaV}_3\text{O}_7$	
V-O (Å)	V-(O,F) (Å)	V-O (Å)	$\text{V}_1\text{-O (Å)}$	$\text{V}_2\text{-O (Å)}$
1,63	1,60	1,61	1,59	1,57
2,04	1,99	2,03	1,96	1,97
2,04	1,99	2,04	1,96	1,97
2,04	1,83	1,95	1,97	1,98
2,04	1,92	1,93	1,95	1,98

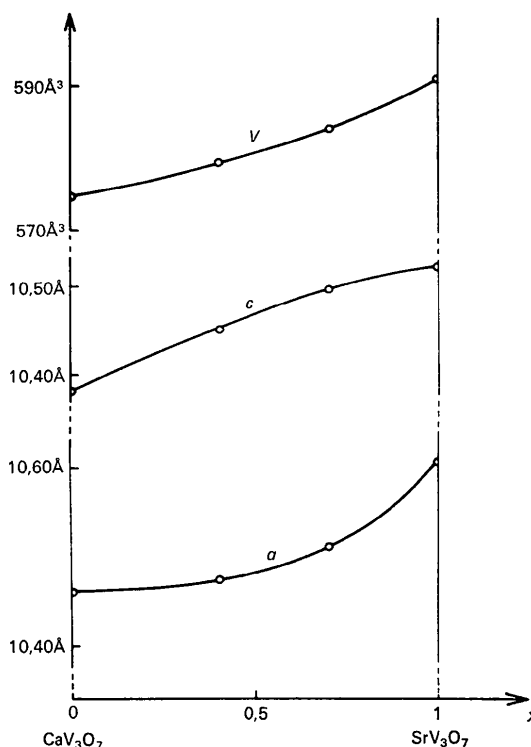


Fig. 5. Variation des paramètres  $a$  et  $c$  et du volume de la solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_3\text{O}_7$ .

de la stéréochimie du vanadium(IV) comme des phases originales et importantes.

### Références

- AHRENS, F. M. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155-169.
- BOULOUX, J. C. & GALY, J. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 736-740.
- BOULOUX, J. C., PEREZ, G. & GALY, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 130-133.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*, Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CARPY, A. & GALY, J. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **94**, 24-29.
- DEDUIT, J. (1961). *Ann. Chem.* **6**, 163-192.
- GALY, J. & BOULOUX, J. C. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **264**, 388-391.
- GALY, J., CASALOT, A., POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 1055-1058.
- GALY, J., DARRIET, J. & HAGENMULLER, P. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 509-522.
- GALY, J. & HARDY, A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 432-435.
- HARDY, A., GALY, J., CASALOT, A. & POUCHARD, M. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1056-1065.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210-214.

- LONGO, J. M. & ARNOTT, R. J. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 394–398.
- MCMMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *National Bureau of Standards Compilation of X-ray Cross Sections UCRL-50174 Sec II Rev. 1*.
- MEUNIER, G., DARRIET, J. & GALY, J. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 314–320.
- PEREZ, G., FRIT, B., BOULOUX, J. C. & GALY, J. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 952–953.
- REUTER, B. & MÜLLER, K. (1969). *Z. anorg. allgem. chem.* **368**, 174–180.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 275

## The Crystal and Molecular Structure of *N,N'*-Bissalicylidene-1, 5-diamino-3-azapentane-dioxouranium(VI)

BY M. N. AKHTAR\* AND A. J. SMITH

*Department of Chemistry, The University, Sheffield S3 7HF, England*

(Received 25 August 1972; accepted 26 October 1972)

The ligand in the title compound is quinquedentate, and gives rise to a 7-coordinate (approximately pentagonal bipyramidal) uranyl complex. The crystal structure is orthorhombic, *Pnma*, with  $a=10.50$ ,  $b=21.76$ , and  $c=8.025$  Å; 716 unique reflexions were observed and the structure was refined to  $R=0.069$ . The deviations of the uranium environment from strict  $D_{5h}$  symmetry are discussed, and the ligand geometry is compared with that of its quadridentate (lower) homologue.

### Introduction

*N,N'*-Bissalicylidene-1,5-diamino-3-azapentane (referred to hereafter as *saldienH*<sub>2</sub>) has been shown to act as a planar quinquedentate ligand in its complex with uranium(VI) (Akhtar, McKenzie, Paine & Smith, 1969), although it is only quadridentate with first-row transition metals (McKenzie & Paine, 1969). We now report full details of the crystal and molecular structure of *UO*<sub>2</sub>*saldien*.

### Experimental

*UO*<sub>2</sub>*saldien*, prepared as described previously (Akhtar *et al.*, 1969; Augustin, Kerrinnes & Langenbeck, 1964), formed orange-yellow prismatic crystals, many of which showed obvious signs of twinning. A single crystal of approximately  $0.05 \times 0.15 \times 0.15$  mm was used for obtaining all the following data. Unit cell  $a=10.50$  (1),  $b=21.76$  (2),  $c=8.025$  (8) Å;  $U=1833.7$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_o=2.08$  gcm<sup>-3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_c=2.09$  gcm<sup>-3</sup>; space group *Pn*2<sub>1</sub>*a* or *Pnma* from absences ( $k+l=2n+1$  for  $0kl$  and  $h=2n+1$  for  $hk0$ ); *Pnma* chosen and confirmed by subsequent successful refinement. 716 unique non-zero reflexions were measured visually from precession films  $hk0$  to  $hk3$  and  $h0l$  to  $h6l$  obtained with Mo  $K\alpha$  radiation ( $\mu=108.5$  cm<sup>-1</sup>). The usual Lorentz and polarization corrections were applied as were absorption corrections by the method of Busing & Levy (1957).

The structure was solved by normal heavy-atom Patterson and difference Fourier methods, and refined by block-diagonal and later by full-matrix least-squares calculations. All atoms except the hydrogens were located and refined with isotropic thermal vibration

Table 1. Atomic fractional coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic thermal parameters (Å<sup>2</sup>) with *e.s.ds.* in parentheses

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i>
U	327 (2)	2500 (0)	651 (2)	3.13 (4)
O(1)	-45 (27)	2500 (0)	2740 (41)	6.5 (8)
O(2)	643 (29)	2500 (0)	-1348 (43)	7.4 (9)
O(3)	1831 (18)	1786 (10)	1108 (28)	6.1 (5)
N(1)	-2009 (28)	2500 (0)	134 (43)	4.5 (7)
N(2)	-589 (22)	1384 (12)	84 (33)	6.1 (6)
C(1)	-2550 (35)	1965 (16)	-692 (54)	8.7 (10)
C(2)	-2045 (28)	1376 (16)	98 (44)	6.3 (8)
C(3)	19 (26)	950 (13)	-337 (36)	5.1 (7)
C(4)	1353 (28)	904 (15)	-417 (42)	6.0 (7)
C(5)	1884 (27)	345 (13)	-1119 (37)	5.1 (7)
C(6)	3139 (28)	253 (14)	-1263 (39)	5.6 (7)
C(7)	4039 (32)	650 (15)	-629 (46)	6.7 (8)
C(8)	3593 (32)	1192 (15)	201 (41)	6.0 (8)
C(9)	2268 (27)	1289 (13)	264 (37)	4.6 (6)
H(1)	-2270	2500	1345	6.5
H(2)	-2291	1974	-1940	10.7
H(3)	-3568	1977	-579	10.7
H(4)	-2377	988	-604	8.3
H(5)	-2380	1342	1357	8.3
H(6)	-510	551	-692	7.1
H(7)	1218	15	-1634	7.1
H(8)	3486	-159	-1869	7.6
H(9)	5050	555	-707	8.7
H(10)	4259	1523	716	8.0

\* Present address: Department of Chemistry, The University, Lahore, W. Pakistan.