



**HAL**  
open science

**non disponible**

Jean-Maurice Réau

► **To cite this version:**

Jean-Maurice Réau. non disponible. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1968. Français. NNT: . tel-00145363

**HAL Id: tel-00145363**

**<https://theses.hal.science/tel-00145363>**

Submitted on 9 May 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.

3<sup>me</sup> CYCLE  
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 556

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN CHIMIE

MENTION CHIMIE MINÉRALE

PAR

**Jean-Maurice REAU**

Les systèmes  $A_2O-MO_3$  et  $A_2O-MO_2$  ( $A = Li, Na; M = Mo, W$ )

*Soutenue le 27 avril 1968 devant la Commission d'Examen :*

MM. P. HAGENMULLER.....	<i>Président</i>
P. PINEAU .....	} <i>Examinateurs</i>
Ch. GLEITZER.....	
C. FOUASSIER.....	

— 1968 —

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER .....	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT .....	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN .....	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. BRUS .....	Chimie
M. AVEL .....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET .....	Physique générale
M. ROGER .....	Mécanique rationnelle
M. WEILL .....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY .....	Mathématiques générales
M. LAFON .....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL .....	Biologie animale
M. SERVANT .....	Physique
M. CALAS .....	Chimie organique
M. GAY .....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT .....	Chimie physique
M. SCHOELLER .....	Géologie
M. DAVID .....	Physiologie végétale
M. COLMEZ .....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR .....	Biologie animale
M. VIGNEAUX .....	Géologie
M. PANOUSE .....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES .....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON .....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS .....	Mathématiques
M. GUIZONNIER .....	Physique
M. HAGET .....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT .....	Astronomie
M. CHASTEL .....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER .....	Chimie minérale
M. CREAC'H .....	Biologie animale
M. LOUDETTE .....	Mécanique physique
M. PATY .....	Chimie
M. BORDES .....	Préhistoire
M. SECHET .....	Botanique
M. BAGANAS .....	Mathématiques
M. VALENTIN .....	Radioélectricité
M. LAFARGUE .....	Physique - C. S. U. de PAU
M. ENNOUCHI .....	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME .....	Botanique
M. RUAMPS .....	Physique électronique
M. DESCHAMPS .....	Chimie - C. S. U. de PAU
M. FRAINNET .....	Chimie organique
M. HOARAU .....	Chimie physique
M. MARCHAND .....	Chimie
M. LALANDE .....	Chimie appliquée
M. GOTTIS .....	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU .....	Chimie
M. CARDO .....	Psychophysiologie
M. ROCH .....	Physique
M. CLASTRE .....	Cristallographie physique
M. SURDIN .....	Automatique
M. JOUSSOT-DUBIEN .....	Chimie

M. VALADE .....	Chimie organique
M. BLONDEL .....	Mathématiques
M. SOURISSEAU .....	Chimie
M. MAYER .....	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET .....	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN .....	Géologie
M. LOCHET .....	Physique
M. VINDT .....	Biologie végétale
M. REGNIER .....	Mathématiques
Mlle LAFFITTE .....	Physique
M. DESTRIAU .....	Chimie
M. PETIT .....	Physique corpusculaire
M. BARAUD .....	Chimie biologique
M. EMBERGER .....	Géologie
M. BOTHOREL .....	Chimie
M. CHARRU .....	Physique
M. SIMONOFF .....	Chimie physique
M. LASCOMBE .....	Chimie
M. RIMPAULT .....	Physique théorique
M. BONASTRE .....	Chimie - C.S.U. de PAU
M. BELLON .....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BARETS .....	Biologie animale
M. GROMB .....	Chimie - C.S.U. de PAU
M. PINEAU .....	Chimie
M. LEVEQUE .....	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU .....	Physique
M. MENNRATH .....	Physique
M. ANDRE .....	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT .....	Chimie organique
M. N.....	Biochimie
M. N.....	Informatique
M. N.....	Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire : M. de PUYMALY

Maîtres de conférences :

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	.....	Chimie œnologie
M. DUPUY	.....	Physique - C. S. U. de PAU
M. LACAZE	.....	Physique - C. S. U. de PAU
Mlle DUTRIEU	.....	Physiologie animale
M. RAULT	.....	Chimie minérale
Mme PETIT	.....	Physique
M. BERNET	.....	Génétique
M. GOMEL	.....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BABIN	.....	Physique - C. S. U. de PAU
M. FRESNEL	.....	Mathématiques
M. MOYES	.....	Géologie
M. LUTZ	.....	Botanique
M. MOULINES	.....	Chimie
M. METRAS	.....	Chimie - C. S. U. de PAU
M. POUCHARD	.....	Chimie minérale
M. SARDOS	.....	Physique
M. MATTENET	.....	Mathématiques - C. S. U. de PAU
M. LESCA	.....	Mathématiques
M. ARTOLA	.....	Mathématiques
M. DUMERY	.....	Mécanique
M. de MAHTAN	.....	Mathématiques
M. BECKER	.....	Mathématiques
M. N.....	.....	Physique - C. S. U. de PAU
M. N.....	.....	Physique théorique
M. N.....	.....	Physique théorique
M. N.....	.....	Mathématiques - C. S. U. de PAU

Conseiller Administratif : M. LLORENS

LES SYSTEMES  $A_2O - MO_3$  et  $A_2O - MO_2$

(A = Li, Na ; M = Mo, W)

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, associé au C. N. R. S. , sous la direction de M. le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour la sollicitude constante dont il nous a entouré et pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à notre travail.

M. le Professeur PINEAU et M. GLEITZER, Maître de Recherches au C. N. R. S. , ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse ; nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. FOUASSIER, Docteur ès Sciences, qui nous a guidé dans ce travail et nous a toujours fait bénéficier de son expérience et de ses conseils compétents.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit d'entraide et de camaraderie dont elle a toujours fait preuve à notre égard.

## SOMMAIRE

### Introduction

#### I - Produits de départ et techniques expérimentales

- 1) Oxydes de molybdène et de tungstène
- 2) Préparation des oxydes alcalins
  - a)  $\text{Li}_2\text{O}$
  - b)  $\text{Na}_2\text{O}$
- 3) Techniques expérimentales
- 4) Identification des phases et analyse chimique

#### II - Les molybdates et les tungstates de lithium et de sodium

- 1) Résultats antérieurs
- 2) Les molybdates et les tungstates de lithium
  - a) Le molybdate de lithium  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$ 
    - $\alpha$ ) Préparation et analyse chimique
    - $\beta$ ) Etude radiocristallographique
    - $\gamma$ ) Dégradation thermique de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$   $\delta$
  - b) Le tungstate de lithium  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 
    - $\alpha$ ) Préparation et analyse chimique
    - $\beta$ ) Etude radiocristallographique
    - $\gamma$ ) Dégradation thermique de  $\text{Li}_4\text{WO}_5$   $\beta$
  - c) Le tungstate de lithium  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ 
    - $\alpha$ ) Préparation et analyse chimique
    - $\beta$ ) Etude radiocristallographique
    - $\gamma$ ) Dégradation thermique de  $\text{Li}_6\text{WO}_6$
- 3) Les molybdates et les tungstates de sodium
  - a) Le molybdate de sodium  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$ 
    - $\alpha$ ) Préparation et analyse chimique
    - $\beta$ ) Etude radiocristallographique
    - $\gamma$ ) Dégradation thermique de  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$

- b) Le tungstate de sodium  $\text{Na}_4\text{WO}_5$ 
  - $\alpha$ ) Préparation et analyse chimique
  - $\beta$ ) Etude radiocristallographique
  - $\gamma$ ) Dégradation thermique de  $\text{Na}_4\text{WO}_5$
- c) Le tungstate de sodium  $\text{Na}_6\text{WO}_6$ 
  - $\alpha$ ) Préparation et analyse chimique
  - $\beta$ ) Etude radiocristallographique
  - $\gamma$ ) Dégradation thermique de  $\text{Na}_6\text{WO}_6$

### III - Les systèmes $\text{A}_2\text{O} - \text{MO}_2$ (A = Li, Na ; M = Mo, W)

- 1) Résultats antérieurs
- 2) Le système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_2$ 
  - A) Le molybdite  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  et la solution solide  $\beta$ 
    - a) Modes de préparation et analyse chimique
      - $\alpha$ ) Action de  $\text{Li}_2\text{O}$  sur  $\text{MoO}_2$ 
        - Entre 400 et 1 000°C
        - A 1 100°C
      - $\beta$ ) Action du carbonate de lithium sur l'oxyde  $\text{MoO}_2$
      - $\gamma$ ) Réduction sous hydrogène des molybdates  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$
      - $\delta$ ) Analyse chimique des molybdites de lithium
    - b) Etude radiocristallographique
  - B) La solution solide  $\alpha$  de compositions limites  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  et  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$ 
    - a) Action de l'hydroxyde de lithium  $\text{LiOH}$  sur  $\text{MoO}_2$
    - b) Etude radiocristallographique
    - c) Transformation  $\alpha \longrightarrow \beta$  de la solution solide
- 3) Le système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MoO}_2$

4) Les systèmes  $A_2O - WO_2$  ( $A = Li, Na$ )

a) Action des oxydes alcalins sur  $WO_2$

b) Réduction des tungstates alcalins par l'hydrogène

c) Action de l'hydrure de lithium sur l'oxyde  $WO_3$

Conclusions

De nombreux oxydes doubles du lithium ou du sodium et d'un élément de degré d'oxydation 4 ont été étudiés. A la différence des composés oxygénés ternaires du potassium qui présentent une grande diversité de formules (1), propriété liée au caractère fortement électropositif du potassium, ceux du lithium et du sodium répondent pour la plupart aux formules  $A_2MO_3$  ( $A = Li, Na$  ;  $M = Ti, Zr, Sn, Pb, Tc, Ce, Pr, Tb, Rh, Pd, Ir, Pt, Th \dots$ ) et  $A_4MO_4$  ( $A = Li, Na$  ;  $M = Sn, Pb, Tc \dots$ ). Les systèmes  $Li_2O - TiO_2$  et  $Na_2O - TiO_2$  comportent en outre les titanates  $Li_4Ti_5O_{12}$  et  $Li_2Ti_3O_7$  (2),  $Na_2Ti_2O_5$  et  $Na_2Ti_3O_7$  (3).

Le molybdène IV et le tungstène IV ont des rayons ioniques voisins de ceux du titane IV et de l'étain IV ( $r_{Ti^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$ ,  $r_{Mo^{4+}} = r_{W^{4+}} = 0,70 \text{ \AA}$ ,  $r_{Sn^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$ , selon L. H. AHRENS). Cette propriété nous a incité à entreprendre l'étude des systèmes  $A_2O - MO_2$  ( $A = Li, Na$  ;  $M = Mo, W$ ) sur lesquels n'existait aucune donnée antérieure au moment où nous avons commencé ce travail.

Le molybdène IV et le tungstène IV sont aisément oxydables ; afin de pouvoir déceler toute trace d'oxydation au cours des préparations, il était prudent d'effectuer une étude préalable des systèmes  $A_2O - MO_3$  ; ceux-ci avaient déjà fait l'objet de plusieurs publications, mais les auteurs

se sont limités à des rapports molaires  $\frac{A_2O}{MO_3} \ll 1$  ; nous avons donc été amené à étudier dans la première partie de notre travail les systèmes  $A_2O - MO_3$  pour des rapports riches en oxyde alcalin.

M. DEVALETTE et P. HAGENMULLER (4) ont montré que l'action de  $K_2O$  sur les oxydes de type  $MO_2$  dans lesquels M est un élément IV A ou IV B, était la méthode de choix pour obtenir des phases riches en  $K_2O$  ; de même, l'action de  $Li_2O$  ou de  $Na_2O$  s'est révélée être la méthode la plus appropriée pour préparer les composés les plus basiques.

Nous exposerons successivement les techniques expérimentales, l'étude des systèmes  $A_2O - MO_3$  et  $A_2O - MO_2$  (A = Li, Na ; M = Mo, W).

I

PRODUITS DE DEPART  
ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) OXYDES DE MOLYBDENE ET DE TUNGSTENE

Les oxydes  $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$  utilisés sont des produits commerciaux titrant 98 à 99% ; avant toute manipulation, ils sont calcinés à  $600^\circ\text{C}$  au four à moufle.

L'oxyde  $\text{MoO}_2$  est préparé par réduction de  $\text{MoO}_3$  sous courant d'hydrogène sec :



On opère à  $450^\circ\text{C}$ , température suffisamment basse pour éviter la réduction de  $\text{MoO}_2$  par l'hydrogène ; la réaction est totale au bout de 48 heures.

L'oxyde  $\text{WO}_2$  est préparé par interaction de l'oxyde  $\text{WO}_3$  et du tungstène métallique ; la réaction est totale après 8 heures de chauffe à  $1100^\circ\text{C}$  :



## 2) PREPARATION DES OXYDES ALCALINS

### a) L'oxyde $\text{Li}_2\text{O}$

L'oxyde  $\text{Li}_2\text{O}$  est préparé suivant la méthode décrite par R. KOHLMULLER (5) : combustion du lithium métallique dans un courant d'oxygène dilué dans l'argon dans le rapport 1/5 environ.

Le lithium préalablement décapé dans l'alcool éthylique, placé dans une nacelle en fer, est introduit à l'intérieur d'un tube de verre pyrex chauffé à  $300^\circ\text{C}$ . Le mélange gazeux est alors admis. Pour amorcer la réaction, il est nécessaire de déposer une goutte d'eau à la surface du lithium ; la combustion se poursuit jusqu'à disparition totale du métal.

L'oxyde  $\text{Li}_2\text{O}$  est conservé en tube scellé. Le spectre Debye-Scherrer du produit obtenu est exclusivement celui de  $\text{Li}_2\text{O}$ , il ne comporte aucune raie parasite. Dosé au spectrophotomètre de flamme, il titre 98 à 99%.

### b) L'oxyde $\text{Na}_2\text{O}$

La méthode utilisée, décrite par E. RENGADE (6), consiste en une oxydation ménagée du sodium, suivie d'une distillation sous vide du métal en excès. L'appareil utilisé est dérivé de celui mis au point pour  $\text{K}_2\text{O}$  par M. DEVALETTE. Les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'argon dans une "boîte à gants" SEAVOM de type CHATCO.

Le sodium débarrassé de sa couche superficielle d'impuretés, oxyde et carbonate, est introduit dans un réacteur en verre pyrex dont le couvercle est percé d'une tubulure centrale permettant l'introduction d'un

dispositif d'agitation, et de deux autres tubulures servant au passage du courant gazeux ; l'une d'elles en forme de gaine protège un thermomètre à mercure (fig. 1).

Le réacteur placé sur un chauffe-ballon est porté à une température légèrement supérieure à la température de fusion du sodium (98°C).

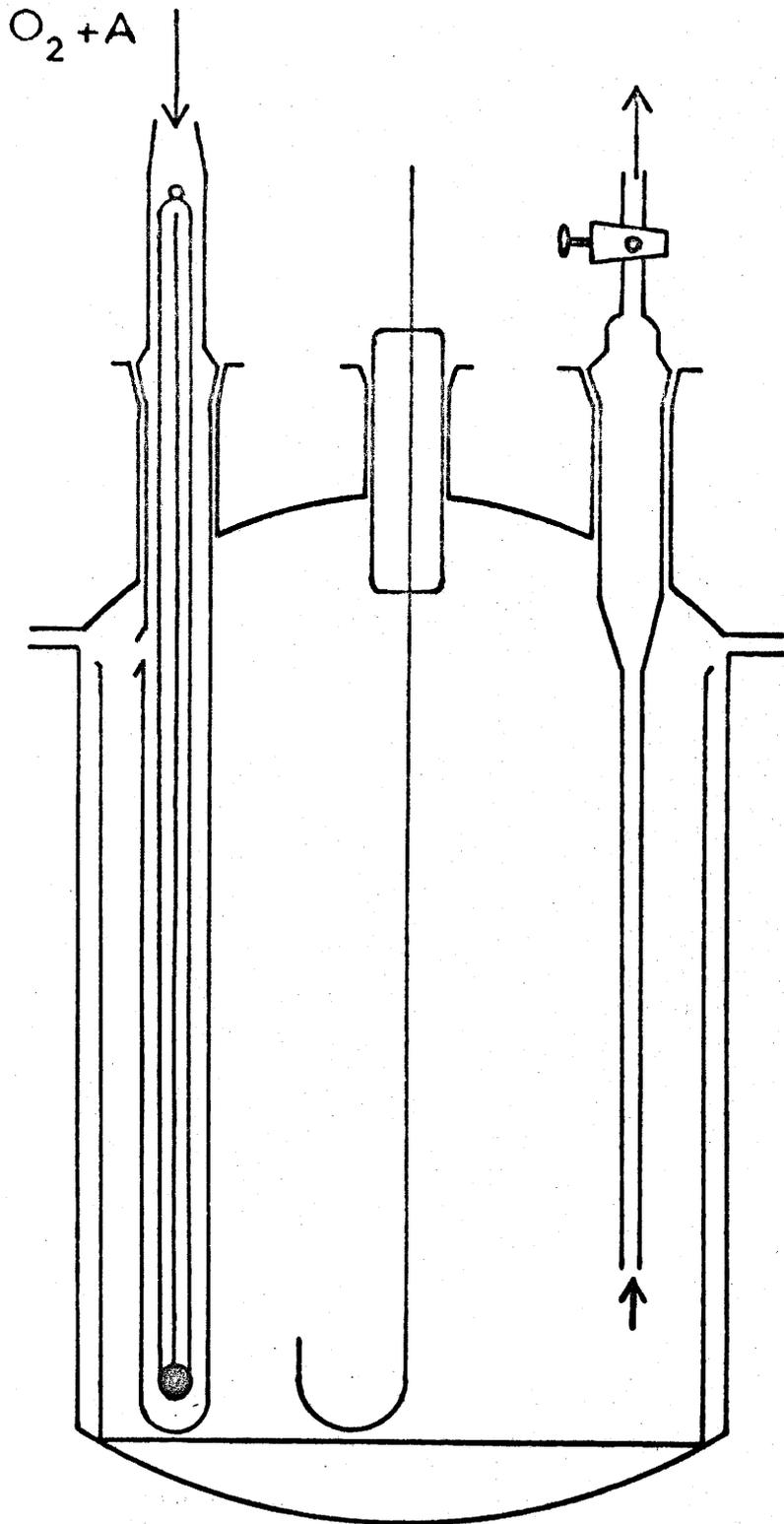
L'oxygène utilisé est dilué à 5 % dans l'argon afin d'éviter une oxydation trop rapide et la formation de peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

La formation d'une couche superficielle d'oxyde entrave la poursuite de la réaction ; le dispositif d'agitation permet de renouveler la surface de contact. L'oxydation est arrêtée avant disparition totale du sodium. L'appareil est alors porté en boîte à gants ultra-sèche ; le produit est homogénéisé dans un mortier d'alumine et introduit dans un tube laboratoire en verre pyrex en vue de la distillation. A 350°C, sous vide secondaire, le sodium en excès distille rapidement vers les parties froides du tube (fig. 2).

L'oxyde est conservé sous argon dans des petits tubes en verre. Le spectre Debye-Scherrer du produit obtenu est celui de  $\text{Na}_2\text{O}$  ; dosé au spectrophotomètre de flamme, il titre 98 à 99 %.

### 3) TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La grande réactivité des oxydes alcalins, de  $\text{Na}_2\text{O}$  en particulier, nous a conduit à utiliser dans nos réactions des creusets en argent. Afin d'éviter l'action de la vapeur d'eau et du gaz carbonique, ces creusets sont introduits sous argon dans des tubes de "vycor" que nous scellons. Les produits sont récupérés et broyés en boîte à gants.



Réacteur

Fig. 1

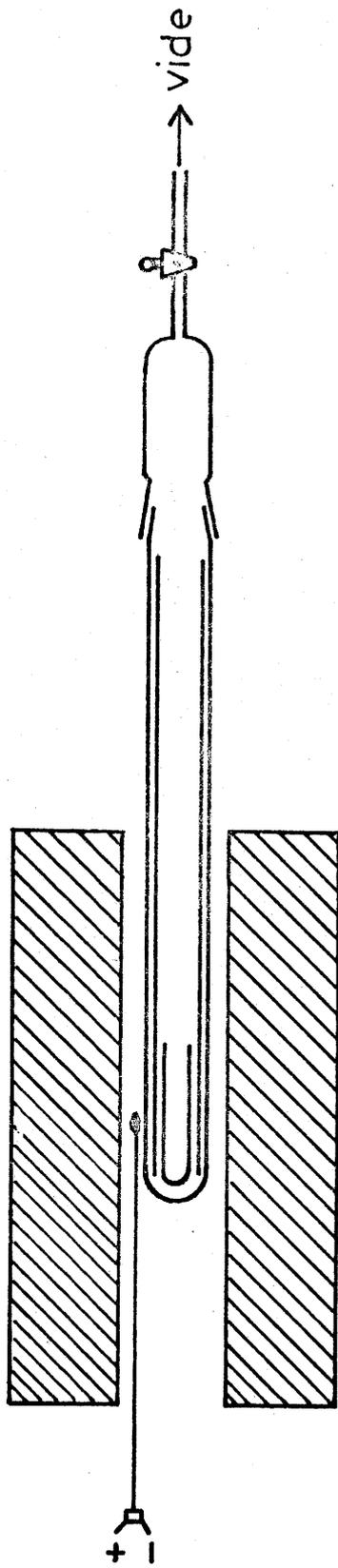


Fig. 2

L'étude du système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_2$ , au-dessus de  $1000^\circ\text{C}$ , a été effectuée dans une bombe en fer scellée sous vide. Afin d'éviter la présence d'oxyde de fer, la bombe est préalablement réduite sous hydrogène à  $900^\circ\text{C}$ .

#### 4) IDENTIFICATION DES PHASES ET ANALYSE CHIMIQUE

L'identification des phases obtenues est effectuée par analyse radiocristallographique. Les spectres Debye-Scherrer ont été établis à l'aide du rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un planimètre.

La composition des phases obtenues est confirmée par analyse chimique :

Les molybdates et les tungstates de lithium et de sodium sont solubles dans l'eau.

Le molybdène VI est précipité à l'aide d'une solution de nitrate de plomb de titre connu, dont l'excès est titré par complexométrie.

Le tungstène VI est précipité sous forme de tungstate de calcium ; ce dernier, une fois isolé, est décomposé par l'acide chlorhydrique et le calcium est titré par complexométrie.

Le lithium et le sodium sont dosés au spectrophotomètre de flamme EPPENDORF.

Le taux d'oxygène est déterminé par différence.

La teneur en molybdène des molybdites de lithium a été déterminée comme précédemment, après oxydation du molybdène IV en molybdène VI par l'acide nitrique concentré et chaud. Le degré d'oxydation IV du molybdène dans ces composés a été vérifié par thermogravimétrie sous oxygène.

II

LES MOLYBDATES ET LES TUNGSTATES

DE LITHIUM ET DE SODIUM

1) RESULTATS ANTERIEURS

La première étude importante par voie sèche des molybdates et des tungstates alcalins date de 1929 ; elle est due à F. HOERMANN (7) qui a déterminé les diagrammes de fusion des systèmes  $\text{MoO}_3 - \text{A}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{WO}_3 - \text{A}_2\text{WO}_4$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ); elle conclut à l'existence des phases suivantes :

$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	$\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$
$\text{Li}_2\text{WO}_4$	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$		$\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	$\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$		$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$

Au cours de ces dernières années, P. CAILLET (8) a repris

en totalité l'étude des systèmes  $\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  ; les diverses phases ont été caractérisées par diffraction X et par absorption infra-rouge ; ces techniques ont permis d'établir avec certitude l'existence des phases suivantes :

$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$

Le trimolybdate de sodium antérieurement signalé n'a pas été retrouvé par cet auteur. Par contre, ont été mises en évidence des solutions solides qui s'étendent entre les compositions limites  $\text{Na}_2\text{O}, 4 \text{MO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}, 6 \text{MO}_3$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ).

W. L. BRAGG, W. H. ZACHARIASEN et H. A. PLETTINGER (9, 10) ont montré que la structure de  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  et de  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  était de type phénacite. Les structures cristallines de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  et  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  ont été déterminées par I. LINDQUIST (11) :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sont des spinelles normaux : le molybdène et le tungstène sont situés dans les lacunes tétraédriques, le sodium dans les lacunes octaédriques du réseau cubique à faces centrées des oxygènes ;  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  et  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  cristallisent selon une structure à chaînes dans laquelle la coordinance du molybdène et du tungstène est tantôt 6, tantôt 4.

L'objet de notre travail a été la préparation et l'étude de molybdates et de tungstates plus riches en oxyde alcalin que les phases  $\text{A}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{A}_2\text{WO}_4$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ).

Récemment, G. BLASSE (12) a mis en évidence une phase  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  de symétrie cubique ( $a = 4,14 \text{ \AA}$ ) et deux variétés allotropiques

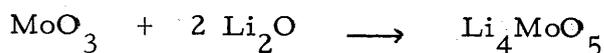
d'un composé  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ , l'une cubique ( $a = 4,15 \text{ \AA}$ ); l'autre orthorhombique ( $a = 24,7 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,78 \text{ \AA}$ ,  $c = 28,90 \text{ \AA}$ ). A notre connaissance, il n'existait pas d'autre travail sur les molybdates et les tungstates de lithium ou de sodium à caractère fortement basique. Nous avons effectué une étude complète en fonction de la température des systèmes  $\text{A}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  et  $\text{A}_2\text{O} - \text{WO}_3$  pour les rapports  $\frac{\text{A}_2\text{O}}{\text{MoO}_3}$  et  $\frac{\text{A}_2\text{O}}{\text{WO}_3} \geq 1$ .

## 2) LES MOLYBDATES ET LES TUNGSTATES DE LITHIUM

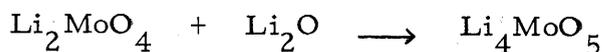
### a) Le molybdate de lithium $\text{Li}_4\text{MoO}_5$

#### α) Préparation et analyse chimique

Le molybdate de lithium  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  est obtenu par action en proportions stœchiométriques de  $\text{Li}_2\text{O}$  sur  $\text{MoO}_3$ . Les oxydes intimement broyés sont introduits dans un creuset en argent lui-même placé dans un tube de "vycor" qui est alors scellé. La réaction débute à  $350^\circ\text{C}$  :



$\text{Li}_4\text{MoO}_5$  peut également être obtenu par action de  $\text{Li}_2\text{O}$  sur  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  :



Un rapport initial  $\frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{MoO}_3}$  compris entre 1 et 2 conduit au mélange des phases  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$ .

On peut utiliser également comme agent alcalin l'hydroxyde, le nitrate ou le carbonate de lithium, mais les réactions s'effectuent

alors à température plus élevée et sous un courant d'oxygène qui entraîne la vapeur d'eau, les vapeurs nitreuses ou le gaz carbonique.

Le molybdate de lithium  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  se présente sous la forme d'une poudre blanche, légèrement jaunâtre, hygroscopique et soluble dans l'eau.

Les résultats de l'analyse chimique de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  sont en bon accord avec les pourcentages théoriques ; au cours de cette préparation aucune perte en  $\text{Li}_2\text{O}$  par volatilisation n'a été décelée :

	$\text{Li}_4\text{MoO}_5$ % calc.	$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \alpha$ % exp.	$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \beta$ % exp.	$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \gamma$ % exp.	$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \delta$ % exp.
Li	13,63	13,04	13,10	13,20	13,19
Mo	47,10	45,70	45,80	46,24	46,28
O	39,27	41,26	41,10	40,56	40,53
$\frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{MoO}_3}$	2	1,99	1,98	1,99	1,99

### β) Etude radiocristallographique

$\text{Li}_4\text{MoO}_5$  a été mis en évidence sous quatre formes allotropiques différentes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (fig. 3), dont les points de transformation se placent respectivement à 450°C, 680°C et 840°C ; ces transformations

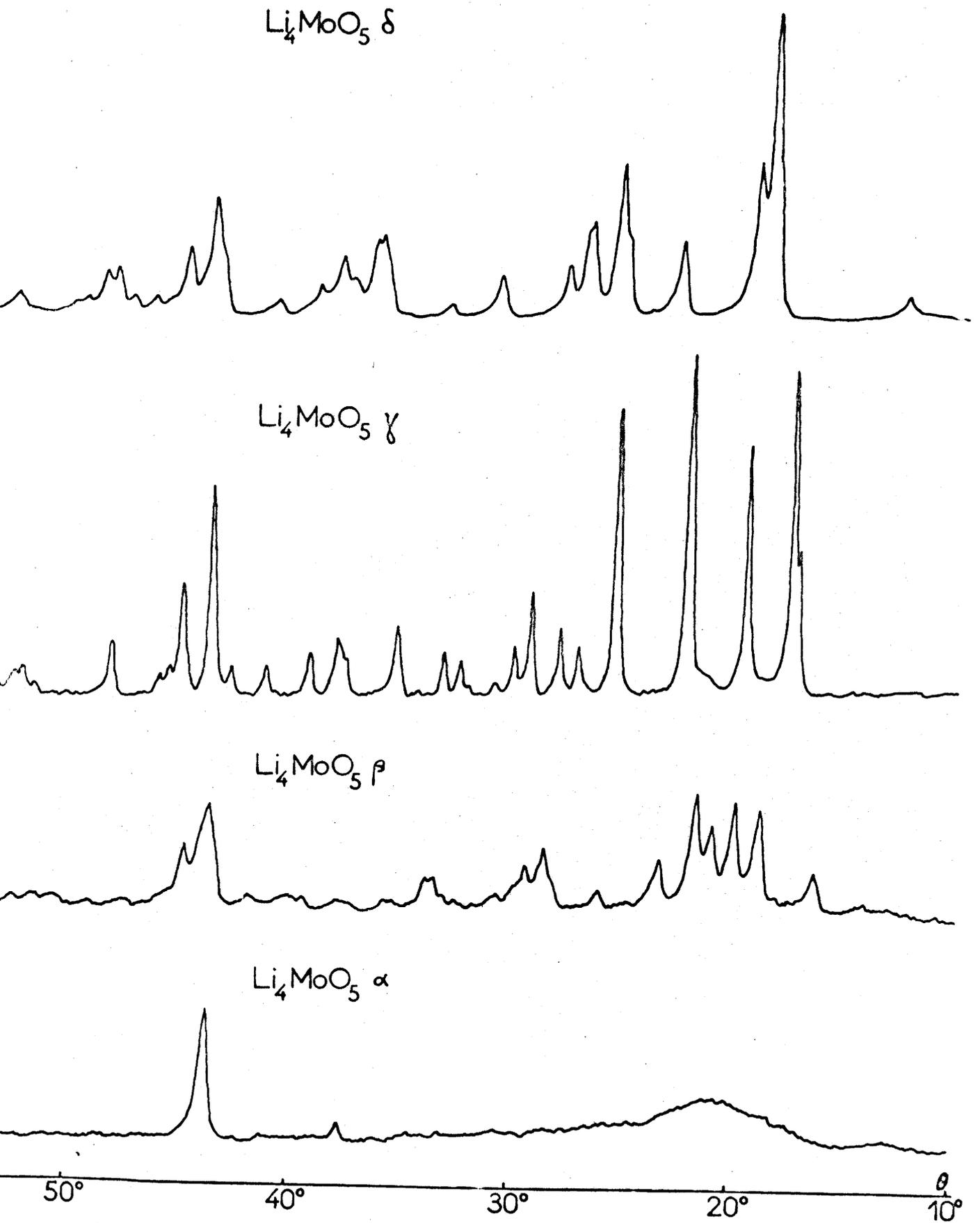


Fig. 3

ne sont pas réversibles. Les spectres Debye-Scherrer de ces quatre variétés sont consignés dans les tableaux I et II.

Le spectre de diffraction X de la phase  $\alpha$  semble montrer qu'elle coïncide avec la phase cubique mise en évidence par G. BLASSE ; nous l'avons indexé avec le paramètre  $a = 4,138 \pm 0,004 \text{ \AA}$ .

La masse spécifique de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$   $\alpha$  mesurée par pycnométrie dans la décaline ( $\rho = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ) correspond effectivement à 0,80 groupe  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  par maille, c'est-à-dire 4 motifs  $(\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5})\text{O}$ . L'absence de raies de surstructure permet de conclure que les atomes de lithium ( $r_{\text{Li}^+} = 0,68 \text{ \AA}$ ) et de molybdène ( $r_{\text{Mo}^{6+}} = 0,62 \text{ \AA}$ ) se répartissent de manière statistique dans les sites octaédriques de l'empilement compact des oxygènes.

Les spectres de poudre des variétés  $\beta$  et  $\gamma$  du molybdate de lithium  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  ont été indexés dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

	$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \beta$	$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \gamma$
a (Å)	$17,82 \pm 0,05$	$15,56 \pm 0,05$
b (Å)	$12,71 \pm 0,05$	$12,93 \pm 0,05$
c (Å)	$14,10 \pm 0,05$	$15,32 \pm 0,05$

Les masses spécifiques mesurées par pycnométrie dans la

Tableau I

$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \alpha$				$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \beta$			
h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I <sub>0</sub>	h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	2,389	2,381	15	0 2 0	6,356	6,3	10
2 0 0	2,069	2,065	100	3 1 0	5,382	5,4	35
2 2 0	1,463	1,461	60	0 0 3	4,699	4,71	80
3 1 1	1,248	1,247	15	4 0 0	4,455	4,45	90
2 2 2	1,194	1,194	25	0 3 0	4,238	4,25	60
				1 3 0	4,122	4,11	100
				2 3 0	3,825	3,82	50
				5 1 0	3,432	3,43	15
				0 4 0	3,178	3,17	10
				1 4 0	3,129	3,13	55
				1 2 4	3,037	3,045	25
				2 4 0	2,993	2,995	15
				2 2 4	2,913	2,919	10
				3 3 3	2,781	2,777	5
				0 3 4	2,710	2,712	10
				6 1 2	2,676	2,680	20
				6 2 1	2,643	2,649	20
				{ 7 0 0	{ 2,546	2,547	<5
				{ 0 5 0	{ 2,543		
				1 5 0	2,517	2,519	5
				2 5 1	2,409	2,415	5
				4 0 5	2,382	2,380	5
				6 3 2	2,299	2,296	5
				6 0 4	2,271	2,280	10
				6 1 4	2,236	2,236	10
				8 1 1	2,168	2,164	10
				4 0 6	2,078	2,079	75
				2 6 0	2,061	2,061	55
				0 6 2	2,029	2,030	50
				0 1 7	1,989	1,988	15

Tableau II

$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \gamma$				$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \delta$			
h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I <sub>0</sub>	h k l	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I <sub>0</sub>
3 0 0	5,188	5,19	15	2 1 1	6,933	6,99	5
0 0 3	5,108	5,09	100	0 0 6	4,805	4,78	100
3 1 1	4,593	4,58	55	3 1 4	4,609	4,58	60
3 2 0	4,046	4,05	100	1 2 3	3,936	3,93	20
2 2 3	3,563	3,54	80	4 2 0	3,571	3,56	15
3 3 0	3,316	3,31	10	7 0 0	3,521	3,51	40
1 3 3	3,223	3,22	20	{ 4 2 3	{ 3,348	3,35	25
0 0 5	3,065	3,07	30	{ 6 0 5	{ 3,346		
2 4 0	2,986	2,990	20	0 1 8	3,333	3,32	30
2 4 2	2,782	2,780	10	3 2 5	3,212	3,22	10
1 2 5	2,727	2,720	10	8 0 3	2,934	2,938	<5
0 0 6	2,554	2,554	20	0 3 0	2,922	2,919	15
6 2 0	2,407	2,411	5	9 0 1	2,726	2,728	<5
2 1 6	2,385	2,387	15	{ 9 1 3	{ 2,522	2,520	10
5 1 4	2,375	2,372	15	{ 7 0 8	{ 2,519		
3 5 0	2,315	2,316	5	5 3 1	2,504	2,506	20
1 4 5	2,202	2,204	5	8 2 2	2,483	2,479	20
4 5 1	2,133	2,130	10	4 0 11	2,412	2,415	5
4 4 4	2,086	2,088	95	{ 9 1 5	{ 2,381	2,374	10
7 2 2	2,028	2,030	45	{ 7 0 9	{ 2,369		
2 2 7	2,004	2,001	20	2 3 7	2,340	2,336	15
3 5 4	1,982	1,984	10	7 0 10	2,231	2,231	<5
7 1 4	1,902	1,903	15	2 4 3	2,105	2,102	25
1 7 2	1,784	1,783	<5	4 0 13	2,087	2,085	50
4 5 5	1,762	1,764	10	{ 6 3 7	{ 2,061	2,061	5
8 2 3	1,750	1,749	10	{ 0 0 14	{ 2,059		
9 0 0	1,730	1,729	5	10 0 8	2,035	2,036	20
8 2 4	1,675	1,674	5	12 0 4	1,975	1,975	5
8 0 5	1,642	1,643	10	12 0 5	1,935	1,936	5
0 8 0	1,617	1,617	5	4 1 14	1,906	1,907	10
6 5 5	1,572	1,573	15	12 0 6	1,889	1,890	10
				12 2 1	1,856	1,857	<5
				4 0 15	1,835	1,836	<5
				0 5 1	1,750	1,751	5

décadine sont égales à  $3,46 \text{ g/cm}^3$  pour  $\text{Li}_4\text{MoO}_5 \beta$  et  $3,42 \text{ g/cm}^3$  pour  $\text{Li}_4\text{MoO}_5 \gamma$  ; elles impliquent 32 motifs par maille dans les deux cas.

L'analogie du spectre de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5 \delta$  avec celui de la variété haute température  $\gamma$  de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  a permis de l'indexer dans le système orthorhombique. La structure de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 \gamma$  a été décrite par G. LANG (13) : les plans des atomes d'oxygène alternent, perpendiculairement à l'axe Oz, avec des plans cationiques constitués tour à tour d'atomes de lithium seuls et d'atomes de lithium et de titane.

	$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \delta$	$\text{Li}_2\text{TiO}_3 \gamma$
a (Å)	$24,65 \pm 0,08$	5,05
b (Å)	$8,76 \pm 0,02$	8,76
c (Å)	$28,83 \pm 0,08$	28,60

Le tableau ci-dessus montre que les paramètres b et c de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5 \delta$  sont très voisins de ceux de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 \gamma$ , mais l'existence de raies supplémentaires impose pour  $\text{Li}_4\text{MoO}_5 \delta$  un paramètre a cinq fois plus grand. Cette propriété est liée à l'existence d'un ordre dans les plans molybdène-lithium : les motifs élémentaires sont constitués par 2 atomes de molybdène pour 3 atomes de lithium alors que dans le réseau de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 \gamma$  les arrangements correspondants comportent 2 titanes pour 1 lithium.

La masse spécifique de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$   $\delta$  mesurée par pycnométrie dans la décaline ( $\rho = 3,42 \text{ g/cm}^3$ ) impose 64 motifs  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  par maille.

γ) Dégradation thermique de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$   $\delta$

Sous courant d'oxygène sec,  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$   $\delta$  se dissocie à  $950^\circ\text{C}$  avec libération de  $\text{Li}_2\text{O}$  et formation de  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  :



Nous avons étudié l'action d'un excès de  $\text{Li}_2\text{O}$  sur  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  en fonction de la température ; quelles que soient les conditions expérimentales, nous n'avons pu mettre en évidence de composé plus basique que  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$ .

b) Le tungstate de lithium  $\text{Li}_4\text{WO}_5$

α) Préparation et analyse chimique

L'action de  $\text{Li}_2\text{O}$  sur  $\text{WO}_3$  ou  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  en proportions stœchiométriques a permis de préparer  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  ; la réaction débute à  $300^\circ\text{C}$ .



Un rapport  $\frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{WO}_3}$  compris entre 1 et 2 conduit au mélange des phases  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ .

On peut utiliser également comme agent alcalin l'hydroxyde, le nitrate ou le carbonate de lithium. Les résultats sont identiques.

$\text{Li}_4\text{WO}_5$  se présente sous la forme d'une poudre blanche légèrement jaunâtre, hygroscopique et soluble dans l'eau. Les résultats de l'analyse chimique de  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  sont en bon accord avec les pourcentages théoriques :

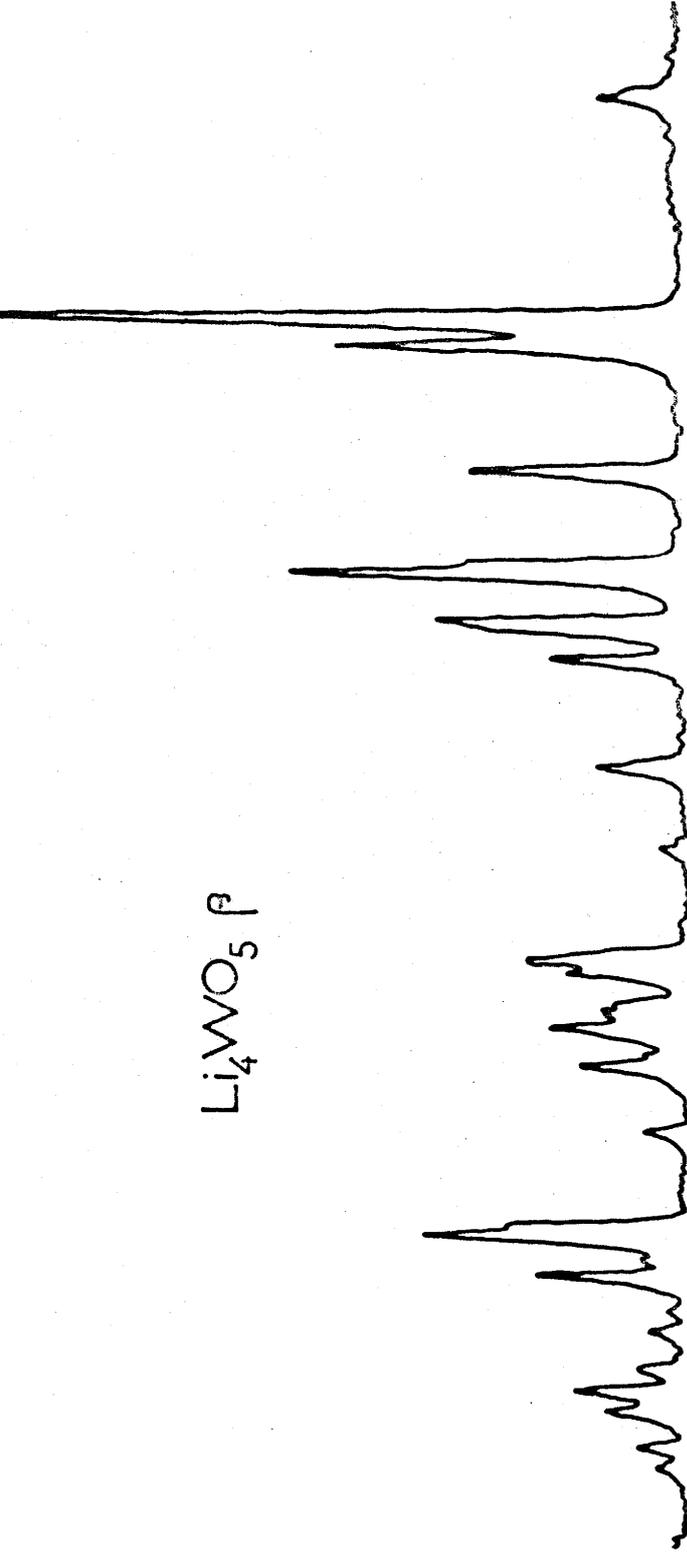
	$\text{Li}_4\text{WO}_5$ % calc.	$\text{Li}_4\text{WO}_5 \alpha$ % exp.	$\text{Li}_4\text{WO}_5 \beta$ % exp.
Li	9,52	9,26	9,33
W	63,05	61,22	61,94
O	27,43	29,52	28,73
$\frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{WO}_3}$	2	2,00	1,99

### β) Etude radiocristallographique

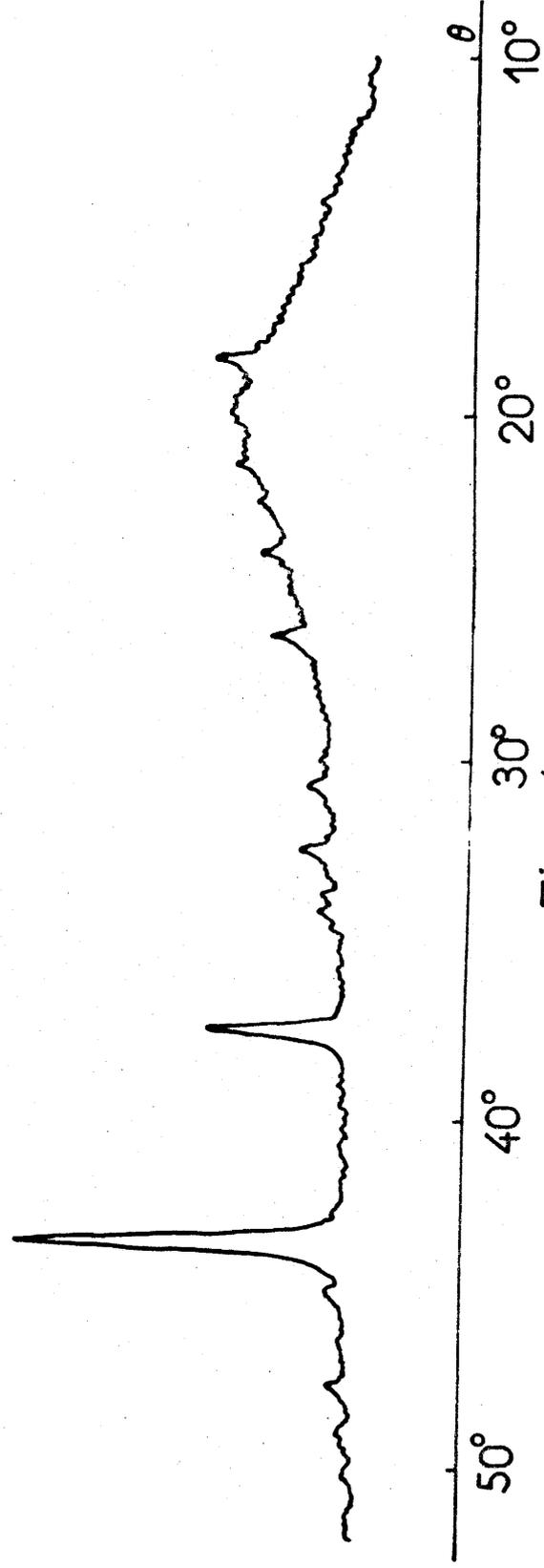
Le tungstate de lithium  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  a été mis en évidence sous deux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  (fig. 4) ; la température de transformation non réversible est  $690^\circ\text{C}$ . Les spectres Debye-Scherrer de ces deux variétés sont consignés dans le tableau III.

$\text{Li}_4\text{WO}_5 \alpha$ , d'après G. BLASSE, est cubique de type NaCl avec le paramètre  $a = 4,15 \text{ \AA}$  ; en fait, la présence de raies de sur-structure entraîne pour  $\text{Li}_4\text{WO}_5 \alpha$  le choix d'un paramètre double

$\text{Li}_4\text{WO}_5 \beta$



$\text{Li}_4\text{WO}_5 \alpha$



$\theta$   
50° 40° 30° 20° 10°

Fig. 4

Tableau III

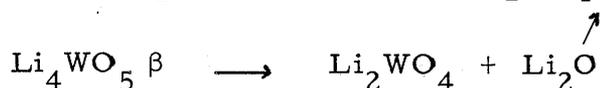
Li <sub>4</sub> WO <sub>5</sub> α				Li <sub>4</sub> WO <sub>5</sub> β			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	4,786	4,77	25	2 1 1	6,946	7,02	5
2 0 0	4,145	4,13	5	0 0 6	4,817	4,79	100
2 1 0	3,707	3,70	5	3 1 4	4,619	4,61	55
2 1 1	3,384	3,375	10	1 2 3	3,944	3,95	30
2 2 0	2,931	2,926	5	4 2 0	3,578	3,57	15
221,300	2,763	2,757	20	7 0 0	3,529	3,52	50
3 1 0	2,621	2,615	5	{ 4 2 3	{ 3,354	3,36	25
3 1 1	2,499	2,494	<5	{ 6 0 5	{ 3,353		
2 2 2	2,393	2,392	35	0 1 8	3,341	3,34	30
4 0 0	2,072	2,073	100	3 2 5	3,218	3,23	15
4 1 0	2,011	2,007	10	8 0 3	2,940	2,947	<5
411,330	1,954	1,953	5	0 3 0	2,927	2,928	15
3 3 1	1,902	1,899	10	9 0 1	2,732	2,736	<5
4 2 0	1,854	1,853	10	{ 9 1 3	{ 2,528	2,526	10
4 4 0	1,465	1,467	85	{ 7 0 8	{ 2,524		
6 2 2	1,250	1,252	25	5 3 1	2,508	2,509	25
4 4 4	1,197	1,198	25	8 2 2	2,488	2,486	25
				4 0 11	2,417	2,421	15
				{ 9 1 5	{ 2,386	2,380	25
				{ 7 0 9	{ 2,375		
				2 3 7	2,344	2,342	15
				7 0 10	2,236	2,236	<5
				2 4 3	2,109	2,106	20
				4 0 13	2,092	2,090	50
				{ 6 3 7	{ 2,065	2,066	10
				{ 0 0 14	{ 2,064		
				10 0 8	2,039	2,041	25
				12 0 4	1,980	1,979	5
				12 0 5	1,939	1,939	5
				4 1 14	1,911	1,912	10
				12 0 6	1,893	1,894	15
				12 2 1	1,860	1,861	<5
				4 0 15	1,839	1,840	<5
				0 5 1	1,753	1,754	5

( $a = 8,29 \text{ \AA}$ ) ; elle implique l'existence d'un ordre identique dans les trois directions de l'espace pour les atomes de lithium et de tungstène. La masse spécifique ( $\rho = 5,34 \text{ g/cm}^3$ ) mesurée par pycnométrie dans la décaline correspond à 32 motifs  $(\text{Li}_{4/5}\text{W}_{1/5})\text{O}$  par maille.

$\text{Li}_4\text{WO}_5 \beta$  coïncide avec la variété orthorhombique de G. BLASSE ; il est isotype de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5 \delta$  ; sa masse spécifique ( $\rho = 4,87 \text{ g/cm}^3$ ) implique 64 motifs  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  par maille.

$\gamma$ ) Dégénération thermique de  $\text{Li}_4\text{WO}_5 \beta$

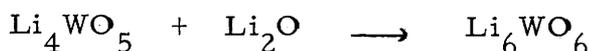
Sous courant d'oxygène sec,  $\text{Li}_4\text{WO}_5 \beta$  se dissocie à  $1100^\circ\text{C}$  avec libération de  $\text{Li}_2\text{O}$  et formation de  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  :



c) Le tungstate de lithium  $\text{Li}_6\text{WO}_6$

$\alpha$ ) Préparation et analyse chimique

Nous avons vu précédemment que  $\text{Li}_2\text{O}$  était sans action sur  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  à quelque température que ce soit. Par contre dès  $500^\circ\text{C}$   $\text{Li}_2\text{O}$  réagit sur  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  et donne naissance à une nouvelle phase  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  :



Un excès de  $\text{Li}_2\text{O}$  est sans action sur  $\text{Li}_6\text{WO}_6$ .

$\text{Li}_6\text{WO}_6$  se présente sous forme d'une poudre blanche légèrement jaunâtre, hygroscopique et soluble dans l'eau. Les résultats de l'analyse chimique sont en bon accord avec les pourcentages théoriques :

	% calc.	% exp.
Li	12,95	12,93
W	57,20	56,23
O	29,85	30,84
$\frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{WO}_3}$	3	3,04

### β) Etude radiocristallographique

Le spectre Debye-Scherrer de  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  est consigné au tableau IV ; ce tungstate ne semble isotype d'aucune phase de formulation identique antérieurement signalée. Son spectre de poudre s'indexe dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 7,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 7,79 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 8,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

La masse spécifique mesurée par pycnométrie dans la décane ( $\rho = 4,10 \text{ g/cm}^3$ ) implique 4 motifs  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  par maille.

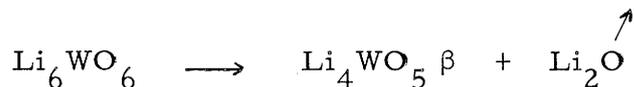
### γ) Dégradation thermique de $\text{Li}_6\text{WO}_6$

Chauffé sous un courant d'oxygène sec,  $\text{Li}_6\text{WO}_6$  se dissocie

Tableau IV

Li <sub>6</sub> WO <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 0	5,371	5,35	45
0 0 2	4,438	4,44	100
0 2 0	3,898	3,90	30
2 0 0	3,705	3,71	100
2 0 2	2,844	2,84	< 5
1 2 2	2,724	2,728	35
3 0 1	2,380	2,385	10
3 1 0	2,355	2,350	10
0 0 4	2,219	2,216	10
1 3 2	2,146	2,149	5
2 3 1	2,069	2,069	80
3 2 1	2,031	2,034	50
3 0 3	1,896	1,894	< 5
4 0 0	1,853	1,854	15
4 1 0	1,802	1,801	< 5
2 4 0	1,725	1,722	< 5
0 4 3	1,628	1,630	15
3 1 4	1,615	1,614	20
4 3 0	1,508	1,507	10
0 0 6	1,479	1,479	10
1 0 6	1,451	1,450	20
5 1 1	1,437	1,436	10
5 2 1	1,369	1,369	< 5
4 4 0	1,343	1,343	10

à 1 000°C avec libération de  $\text{Li}_2\text{O}$  et formation de  $\text{Li}_4\text{WO}_5 \beta$  :



### 3) LES MOLYBDATES ET LES TUNGSTATES DE SODIUM

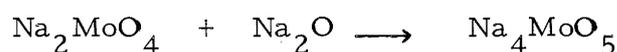
Les difficultés rencontrées dans la préparation de ces composés résident dans leur grande hygroscopicité et dans leur faible stabilité thermique, conséquence de la volatilité de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

P. HAGENMULLER, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et J. CLAVERIE ont montré, lors d'études précédentes effectuées au laboratoire (14, 15), que l'emploi de  $\text{Na}_2\text{O}$  était la méthode de choix pour obtenir des composés oxygénés ternaires à caractère fortement basique.

#### a) Le molybdate de sodium $\text{Na}_4\text{MoO}_5$

##### $\alpha$ ) Préparation et analyse chimique

Le mode opératoire est analogue à celui décrit dans le cas du lithium. L'action de  $\text{Na}_2\text{O}$  sur  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  en proportions stoechiométriques a permis de préparer  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  dès 450°C :



Un rapport  $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{MoO}_3}$ , compris entre 1 et 2, conduit au mélange des phases  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$ .

$\text{Na}_4\text{MoO}_5$  se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanc-gris, très hygroscopique et soluble dans l'eau. Les résultats de l'analyse chimique sont en bon accord avec les pourcentages théoriques :

	% calc.	% exp.
Na	34,33	34,01
Mo	35,81	35,17
O	29,86	30,82
$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{MoO}_3}$	2	2,02

### β) Etude radiocristallographique

A la différence du molybdate de lithium,  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$ ,  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  n'a été mis en évidence que sous une seule forme allotropique.

Le spectre Debye-Scherrer de  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  est consigné dans le tableau V ; aucune isotypie n'a pu être mise en évidence avec des composés de formule analogue ; nous avons indexé le spectre de  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned}
 a &= 17,93 \pm 0,05 \text{ \AA} \\
 b &= 18,27 \pm 0,05 \text{ \AA} \\
 c &= 12,16 \pm 0,04 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

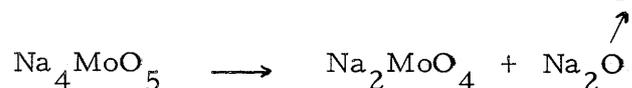
Tableau V

Na <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
0 3 1	5,446	5,45	15
2 3 0	5,038	5,06	20
1 2 2	4,872	4,89	15
0 4 0	4,568	4,57	35
4 0 0	4,482	4,48	85
4 1 0	4,353	4,36	30
0 3 2	4,304	4,29	30
3 1 2	4,151	4,15	25
2 4 1	3,860	3,845	30
3 3 2	3,492	3,490	10
1 3 3	3,318	3,324	5
2 5 1	3,260	3,252	10
5 2 1	3,219	3,229	20
4 4 0	3,199	3,188	10
6 0 0	2,988	2,986	15
5 3 2	2,755	2,761	10
6 3 0	2,682	2,680	60
0 7 0	2,610	2,612	5
6 4 0	2,501	2,506	10
7 2 0	2,466	2,466	15
0 0 5	2,433	2,434	<5
1 0 5	2,410	2,409	<5
2 0 5	2,348	2,348	100
1 8 0	2,266	2,268	55
7 4 0	2,233	2,231	10
8 2 0	2,176	2,174	10
7 1 3	2,150	2,149	<5
6 4 3	2,128	2,130	<5
8 1 2	2,089	2,088	<5
5 7 2	1,994	1,996	5
7 5 2	1,983	1,983	5
1 3 6	1,912	1,912	<5

La masse spécifique mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique dans l'orthophtalate de diéthyle ( $\rho = 3,50 \text{ g/cm}^3$ ) implique 32 motifs  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  par maille.

Y) Dégradation thermique de  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$

Sous courant d'oxygène sec,  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  se dissocie à  $700^\circ\text{C}$  avec libération de  $\text{Na}_2\text{O}$  et formation de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  :



Nous avons étudié l'action de  $\text{Na}_2\text{O}$  sur  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  en fonction de la température ; comme dans le cas du lithium nous n'avons pu obtenir de composé plus basique que  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$ .

b) Le tungstate de sodium  $\text{Na}_4\text{WO}_5$

α) Préparation et analyse chimique

L'action de  $\text{Na}_2\text{O}$  sur  $\text{WO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  en proportions stœchiométriques a permis de préparer  $\text{Na}_4\text{WO}_5$  dès  $450^\circ\text{C}$  :



Un rapport  $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{WO}_3}$  compris entre 1 et 2 conduit à des mélanges de phases  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{WO}_5$ .

$\text{Na}_4\text{WO}_5$  se présente sous forme d'une poudre de couleur blanc-gris très hygroscopique et soluble dans l'eau ; les résultats de l'analyse sont en bon accord avec les pourcentages théoriques :

	% calc.	% exp.
Na	25,84	25,60
W	51,68	50,80
O	22,48	23,60
$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{WO}_3}$	2	2,01

### β) Etude radiocristallographique

Le spectre Debye-Scherrer de  $\text{Na}_4\text{WO}_5$  est consigné au tableau VI.

Une étude sur spectre de poudre montre que  $\text{Na}_4\text{WO}_5$  est isotype de  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$   $\delta$  et de  $\text{Li}_4\text{WO}_5$   $\beta$  (fig. 5) ; cette remarque a permis d'indexer le spectre de  $\text{Na}_4\text{WO}_5$  dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

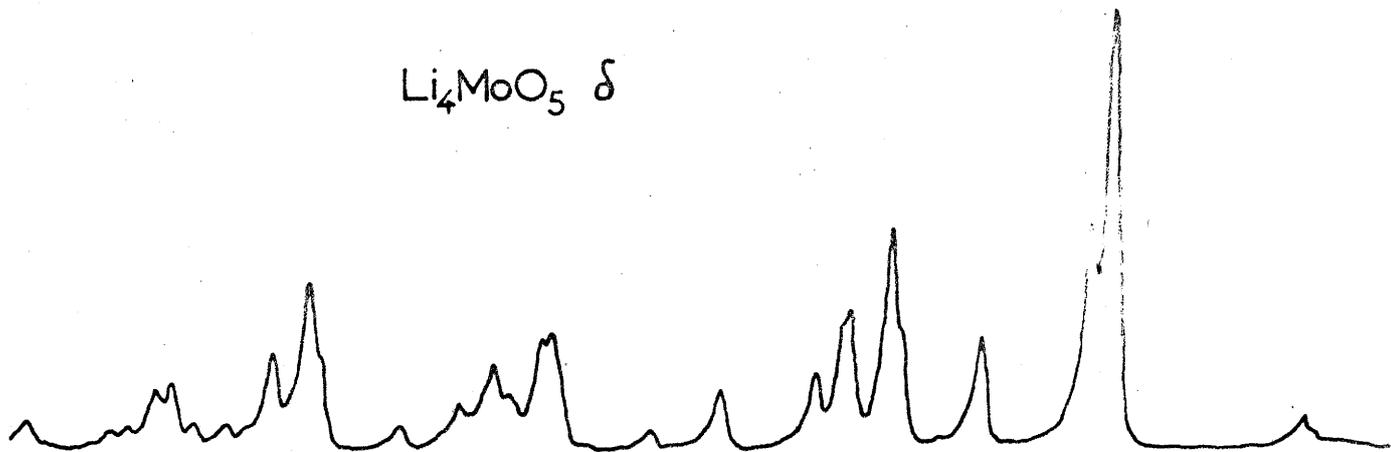
$$\begin{aligned} a &= 26,68 \pm 0,08 \text{ \AA} \\ b &= 9,59 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 31,49 \pm 0,08 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse spécifique mesurée par la méthode de poussée hydrostatique dans l'orthophtalate de diéthyle ( $\rho = 4,79 \text{ g/cm}^3$ ) implique 64 motifs  $\text{Na}_4\text{WO}_5$  par maille.

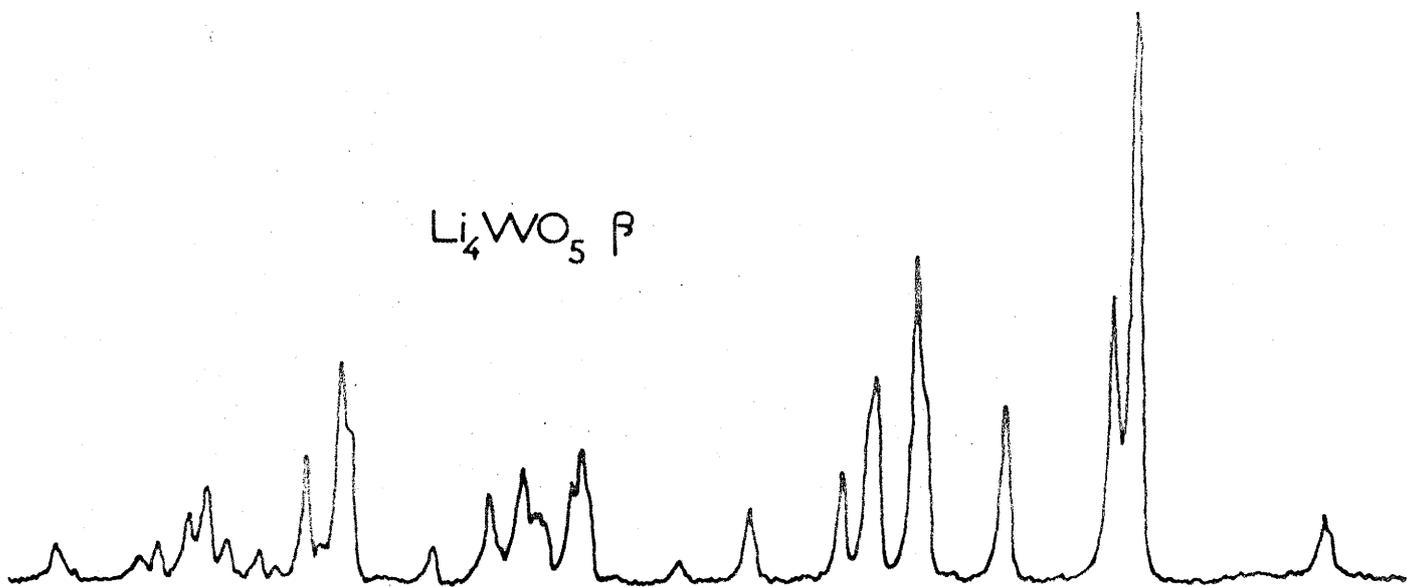
Tableau VI

Na <sub>4</sub> WO <sub>5</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
2 1 1	7,559	7,56	5
0 0 6	5,249	5,27	100
3 1 4	5,022	5,03	55
1 2 3	4,304	4,308	20
4 2 0	3,893	3,902	10
7 0 0	3,812	3,805	30
{ 4 2 3	{ 3,650	3,640	20
{ 0 1 8	{ 3,642		
{ 6 0 5	{ 3,633		
3 2 5	3,506	3,508	20
{ 0 3 0	{ 3,197	3,189	10
{ 8 0 3	{ 3,179		
9 0 1	2,952	2,960	<5
{ 7 0 8	{ 2,738	2,736	20
{ 9 1 3	{ 2,735		
{ 5 3 1	{ 2,732		
8 2 2	2,698	2,700	20
4 0 11	2,631	2,631	20
{ 9 1 5	{ 2,583	2,580	25
{ 7 0 9	{ 2,578		
2 3 7	2,557	2,551	10
7 0 10	2,428	2,434	<5
2 4 3	2,302	2,305	10
4 0 13	2,277	2,281	40
{ 0 0 14	{ 2,249	2,250	10
{ 6 3 7	{ 2,248		
10 0 8	2,209	2,214	20
12 0 4	2,140	2,135	5
12 0 5	2,097	2,102	<5
4 1 14	2,081	2,085	5
12 0 6	2,047	2,050	5
0 5 1	1,915	1,917	<5

$\text{Li}_4\text{MoO}_5 \delta$



$\text{Li}_4\text{WO}_5 \beta$



$\text{Na}_4\text{WO}_5$

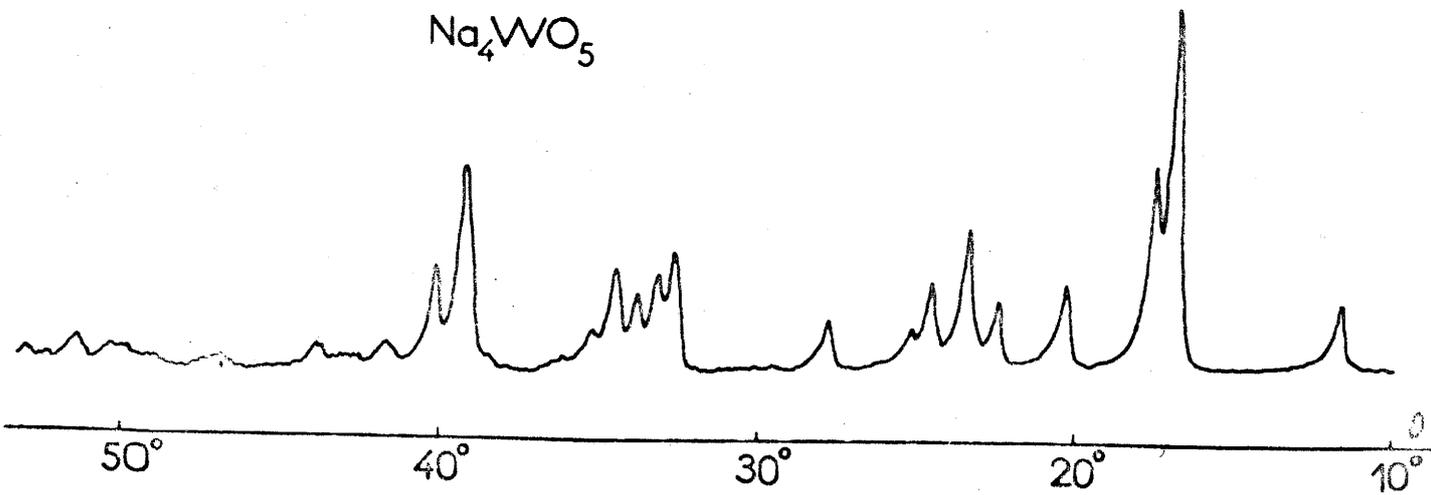
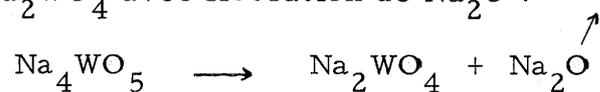


Fig. 5

Υ) Dégradation thermique de Na<sub>4</sub>WO<sub>5</sub>

La dissociation thermique de Na<sub>4</sub>WO<sub>5</sub> débute à 840°C ; elle conduit à Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> avec libération de Na<sub>2</sub>O :



c) Le tungstate de sodium Na<sub>6</sub>WO<sub>6</sub>

α) Préparation et analyse chimique

Sans action sur Na<sub>4</sub>MoO<sub>5</sub>, un excès de Na<sub>2</sub>O réagit sur Na<sub>4</sub>WO<sub>5</sub> pour donner naissance à un tungstate plus basique, Na<sub>6</sub>WO<sub>6</sub> :



La réaction débute dès 500°C. Un excès de Na<sub>2</sub>O est sans action sur Na<sub>6</sub>WO<sub>6</sub>.

Na<sub>6</sub>WO<sub>6</sub> se présente sous forme d'une poudre de couleur blanc-gris, très hygroscopique et soluble dans l'eau. Les résultats de l'analyse chimique sont en bon accord avec les pourcentages théoriques :

	% calc.	% exp.
Na	33,01	32,80
W	44,02	43,54
O	22,97	23,66
$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{WO}_3}$	3	3,01

β) Etude radiocristallographique

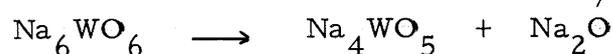
Le spectre Debye-Scherrer de  $\text{Na}_6\text{WO}_6$  figure au tableau VII; ce tungstate ne semble isotype d'aucune phase de formulation identique antérieurement signalée ; son spectre de poudre s'indexe dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 8,49 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 10,15 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 15,14 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La masse spécifique mesurée par la méthode de poussée hydrostatique dans l'orthophtalate de diéthyle ( $\rho = 4,20 \text{ g/cm}^3$ ) implique 8 motifs  $\text{Na}_6\text{WO}_6$  par maille.

γ) Dégradation thermique de  $\text{Na}_6\text{WO}_6$

Sous courant d'oxygène sec,  $\text{Na}_6\text{WO}_6$  se dissocie à  $820^\circ\text{C}$  avec formation de  $\text{Na}_4\text{WO}_5$  et libération de  $\text{Na}_2\text{O}$  :



L'étude des systèmes  $\text{A}_2\text{O} - \text{MoO}_3$  et  $\text{A}_2\text{O} - \text{WO}_3$  pour les rapports  $\frac{\text{A}_2\text{O}}{\text{MoO}_3}$  et  $\frac{\text{A}_2\text{O}}{\text{WO}_3} \geq 1$  nous a permis d'isoler les composés de formules  $\text{A}_4\text{MoO}_5$ ,  $\text{A}_4\text{WO}_5$  et  $\text{A}_6\text{WO}_6$ .  $\text{WO}_3$  possède donc plus d'affinité que  $\text{MoO}_3$  pour les oxydes alcalins, ou du moins pour  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , ce que confirme la plus grande stabilité thermique des tungstates.

Les domaines d'existence des diverses phases obtenues en fonction de la température et leurs données cristallographiques sont rassemblés dans les tableaux VIII et IX.

Tableau VII

Na <sub>6</sub> WO <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I.
{ 0 2 0	{ 5,074	5,06	100
{ 0 0 3	{ 5,047		
1 1 2	4,938	4,93	75
2 0 0	4,247	4,25	65
2 0 1	4,089	4,10	65
1 3 0	3,143	3,15	20
{ 0 2 4	{ 3,034	3,03	15
{ 0 0 5	{ 3,028		
2 2 2	2,992	2,986	5
3 0 1	2,783	2,786	15
3 1 1	2,684	2,680	25
2 3 0	2,646	2,640	40
0 2 5	2,600	2,606	20
{ 3 2 0	{ 2,472	2,471	5
{ 3 0 3	{ 2,470		
{ 2 2 4	{ 2,469		
0 1 6	2,449	2,453	10
1 1 6	2,353	2,354	30
1 4 2	2,314	2,319	25
{ 3 0 4	{ 2,267	2,272	55
{ 0 4 3	{ 2,267		
3 1 4	2,213	2,210	<5
3 3 1	2,149	2,149	<5
4 0 0	2,123	2,120	5
4 1 1	2,059	2,061	5
0 5 1	2,012	2,013	5
1 5 0	1,974	1,977	10
1 5 1	1,958	1,959	<5
3 1 6	1,853	1,856	5
3 4 2	1,834	1,833	5
4 3 0	1,799	1,796	30
4 0 5	1,739	1,738	10
5 0 0	1,699	1,701	<5
{ 0 6 0	{ 1,691	1,691	5
{ 3 4 4	{ 1,691		
5 1 1	1,665	1,667	10
5 1 2	1,636	1,635	35

$\text{Li}_4\text{MoO}_5$	$\alpha$	$450^\circ \longrightarrow$	$\beta$	$680^\circ \longrightarrow$	$\gamma$	$840^\circ \longrightarrow$	$\delta$	$950^\circ \longrightarrow$	$\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{Li}_2\text{O} \nearrow$
$\text{Li}_4\text{WO}_5$	$\alpha$	$690^\circ \longrightarrow$	$\beta$	$1100^\circ \longrightarrow$		$\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{Li}_2\text{O} \nearrow$			
$\text{Li}_6\text{WO}_6$		$1000^\circ \longrightarrow$		$\text{Li}_4\text{WO}_5 \beta + \text{Li}_2\text{O} \nearrow$					
$\text{Na}_4\text{MoO}_5$		$700^\circ \longrightarrow$		$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \nearrow$					
$\text{Na}_4\text{WO}_5$		$840^\circ \longrightarrow$		$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{O} \nearrow$					
$\text{Na}_6\text{WO}_6$		$820^\circ \longrightarrow$		$\text{Na}_4\text{WO}_5 + \text{Na}_2\text{O} \nearrow$					

Tableau VIII

	Système	Paramètres (Å)	Z	$\rho_{\text{calc.}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{mes.}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
Li <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub> $\alpha$	cubique	a = 4,138 $\pm$ 0,004	0,80	3,82	3,75 $\pm$ 0,05
Li <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub> $\beta$	orthorhombique	a = 17,82 $\pm$ 0,05 b = 12,71 $\pm$ 0,05 c = 14,10 $\pm$ 0,05	32	3,39	3,46 $\pm$ 0,05
Li <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub> $\gamma$	orthorhombique	a = 15,56 $\pm$ 0,05 b = 12,93 $\pm$ 0,05 c = 15,32 $\pm$ 0,05	32	3,51	3,42 $\pm$ 0,05
Li <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub> $\delta$	orthorhombique	a = 24,65 $\pm$ 0,08 b = 8,76 $\pm$ 0,02 c = 28,83 $\pm$ 0,08	64	3,48	3,42 $\pm$ 0,05
Li <sub>4</sub> WO <sub>5</sub> $\alpha$	cubique	a = 8,29 $\pm$ 0,008	6,4	5,44	5,34 $\pm$ 0,05
Li <sub>4</sub> WO <sub>5</sub> $\beta$	orthorhombique	a = 24,70 $\pm$ 0,08 b = 8,78 $\pm$ 0,02 c = 28,90 $\pm$ 0,08	64	4,95	4,87 $\pm$ 0,05
Li <sub>6</sub> WO <sub>6</sub>	orthorhombique	a = 7,41 $\pm$ 0,02 b = 7,79 $\pm$ 0,02 c = 8,88 $\pm$ 0,02	4	4,16	4,10 $\pm$ 0,05
Na <sub>4</sub> MoO <sub>5</sub>	orthorhombique	a = 17,93 $\pm$ 0,05 b = 18,27 $\pm$ 0,05 c = 12,16 $\pm$ 0,04	32	3,57	3,50 $\pm$ 0,05
Na <sub>4</sub> WO <sub>5</sub>	orthorhombique	a = 26,68 $\pm$ 0,08 b = 9,59 $\pm$ 0,02 c = 31,49 $\pm$ 0,08	64	4,70	4,79 $\pm$ 0,05
Na <sub>6</sub> WO <sub>6</sub>	orthorhombique	a = 8,49 $\pm$ 0,02 b = 10,15 $\pm$ 0,02 c = 15,14 $\pm$ 0,03	8	4,25	4,20 $\pm$ 0,05

Tableau IX

### III

#### LES SYSTEMES $A_2O - MO_2$

(A = Li, Na ; M = Mo, W)

##### 1) RESULTATS ANTERIEURS

De nombreux composés oxygénés ternaires du molybdène tétravalent et d'éléments divalents ont été mis en évidence. R. SCHOLDER et L. BRIKNER (16) ont préparé des molybdites alcalino-terreux de type  $NMoO_3$  (N = Mg, Ca, Sr, Ba) et de type  $N_2MoO_4$  (N = Sr, Ba).  $SrMoO_3$  et  $BaMoO_3$  possèdent la structure perovskite,  $Sr_2MoO_4$  et  $Ba_2MoO_4$  celle de  $K_2NiF_4$ . W.H. Mc CAROLL, L. KATZ et R. WARD (17) ont repris l'étude des systèmes  $CaO - MoO_2$  et  $MgO - MoO_2$  : ils ont confirmé la composition du molybdite  $CaMoO_3$ , mais ont attribué au molybdite de magnésium la formule  $Mg_2Mo_3O_8$  ; le magnésium peut être remplacé par un certain nombre d'éléments de rayon ionique voisin : Mn, Fe, Co, Ni et Zn. Une étude sur monocristal a montré que  $Mg_2Mo_3O_8$  cristallise dans le système hexagonal : les atomes d'oxygène constituent des couches perpendiculaires à l'axe sénaire, placées alternativement entre des plans de magnésiums et des plans de molybdènes ; les atomes de molybdène et la moitié des atomes de magnésium s'inscrivent dans des sites octaédriques, l'autre moitié des atomes de magnésium dans des sites tétraédriques.

Les molybdites alcalins n'avaient par contre fait l'objet que d'un nombre restreint de publications. A. HEROLD et A. HATTERER (18) ont préparé par action ménagée de la vapeur de potassium sur l'oxyde  $\text{MoO}_3$  un molybdite de potassium de formule  $\text{K}_2\text{MoO}_3$ . Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance d'une étude du système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_2$  effectuée par P.H. HUBERT (19) qui obtient par action de  $\text{Li}_2\text{O}$  sur  $\text{MoO}_2$  un molybdite de composition proche de  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_5$ . Tout récemment, Ch. GLEITZER (20) a préparé deux phases de compositions  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_5$  et  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  par action sous vide de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sur  $\text{MoO}_2$ , suivie d'un recuit en tube scellé entre 800 et 1000°C. Plusieurs oxydes doubles de sodium et de molybdène dans lesquels ce dernier possède un degré d'oxydation moyen inférieur à 6 ont été signalés. A. WOLD, W. KUNNMANN, R. J. ARNOTT et A. FERRETI (21) ont obtenu par réduction électrolytique de mélanges de molybdates un bronze de symétrie hexagonale de composition voisine de  $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ . A. BITHER, J. L. GILLSON et H. S. YOUNG (22) ont préparé un bronze de molybdène cubique  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  ( $0,90 < x < 0,97$ ) de structure perovskite en portant un mélange de molybdène métallique, d'oxyde  $\text{MoO}_3$  et de molybdate  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  au-dessus de 500°C sous une pression de 65 kilobars. C. C. ADDISON, M. G. BARKER et R. J. PULHAM (23) ont préparé par action ménagée de la vapeur de sodium sur  $\text{MoO}_3$  un oxyde double de formule  $\text{Na}_3\text{Mo}_2\text{O}_6$ . P. H. HUBERT (24) a montré récemment que l'action de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur  $\text{MoO}_2$  à 800°C sous vide secondaire entraînait une diminution du molybdène tétravalent et la formation du molybdate  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et d'une phase qui se formulerait  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). Aucun molybdite de sodium n'a été isolé.

Les bronzes oxygénés du tungstène sont les seuls oxydes ternaires où cet élément possède un degré d'oxydation moyen inférieur à 6. Plusieurs auteurs ont essayé de préparer des tungstites de métaux divalents ; ils ont tous abouti à des échecs ; R. SCHOLDER et L. BRIXNER (16) ont étudié l'action sur  $\text{WO}_2$  des oxydes  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,

W.H. Mc CARROL, L. KATZ et R. WARD (17), celle de MgO, ZnO, CdO : les spectres X des produits obtenus montrent la formation de tungstène métallique et de tungstates. Aucune étude systématique des systèmes  $A_2O - WO_2$  ( $A = Li, Na$ ) ne semblait avoir été effectuée jusqu'ici.

## 2) LE SYSTEME $Li_2O - MoO_2$

### A - LE MOLYBDITE $Li_4Mo_5O_{12}$ ET LA SOLUTION SOLIDE $\beta$

#### a) Modes de préparation et analyse chimique

##### $\alpha$ ) Action de $Li_2O$ sur $MoO_2$

- Entre 400 et 1 000°C

Le mélange des oxydes  $Li_2O$  et  $MoO_2$  après avoir été homogénéisé en boîte ultra-sèche est porté 24 heures à une température comprise entre 400 et 1 000°C.

Les phases obtenues se présentent sous forme de poudres noires hygroscopiques, qu'il faut manipuler à l'abri de l'air pour éviter tout risque d'hydrolyse ou d'oxydation.

Nous avons représenté schématiquement sur la figure 6 les diagrammes Debye-Scherrer des produits obtenus à 900°C pour des rapports molaires  $n = \frac{Li_2O}{MoO_2}$  croissants ; deux nouvelles phases peuvent ainsi être mises en évidence : pour une valeur  $n = 0,40$  un composé ternaire de formule  $Li_4Mo_5O_{12}$  et pour  $1 \leq n \leq 1,50$  une solution solide que nous appellerons  $\beta$  dont les compositions limites sont  $Li_2MoO_3$  et  $Li_6Mo_2O_7$  (fig. 7 et 8) :

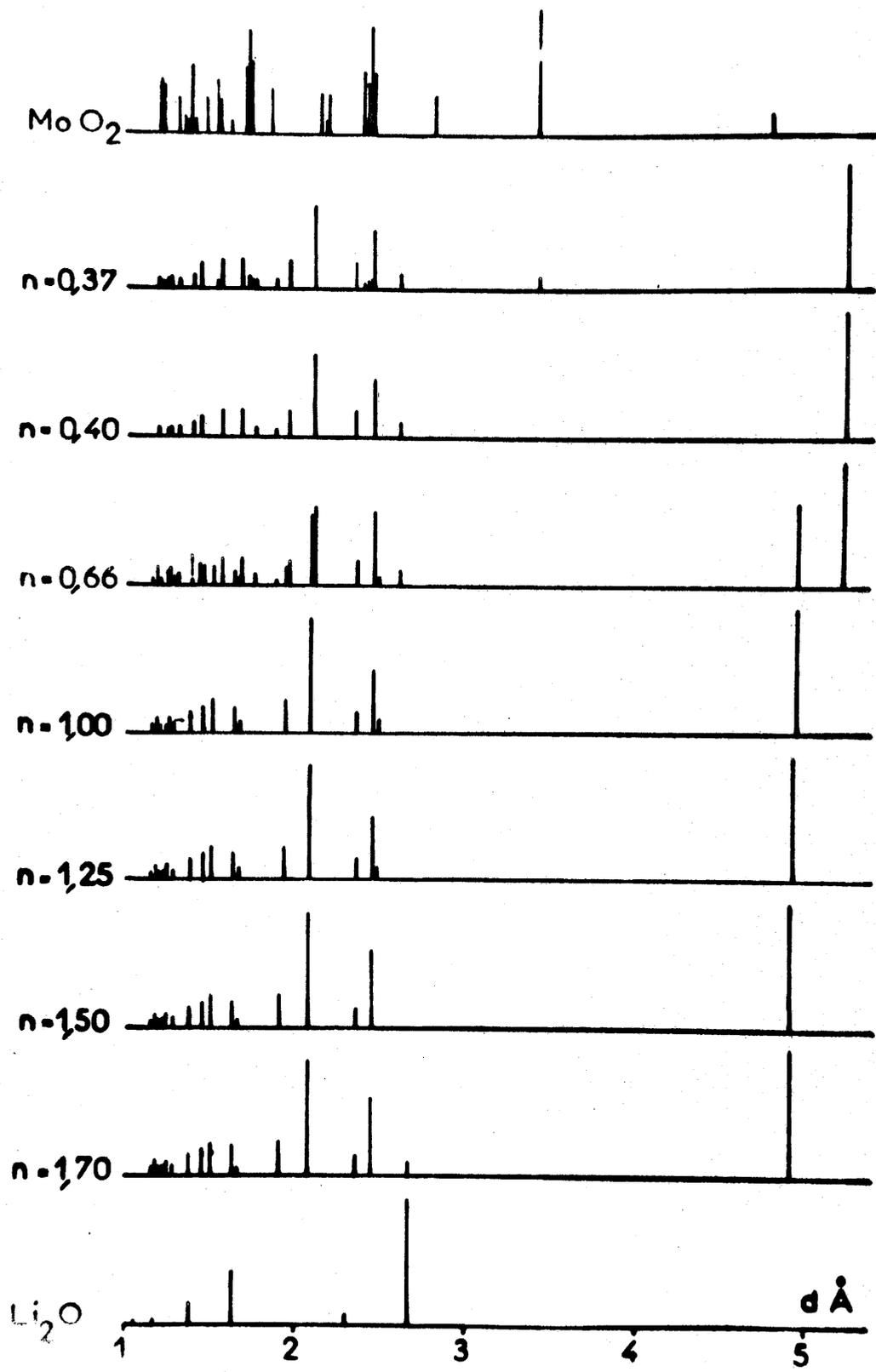


Fig. 6

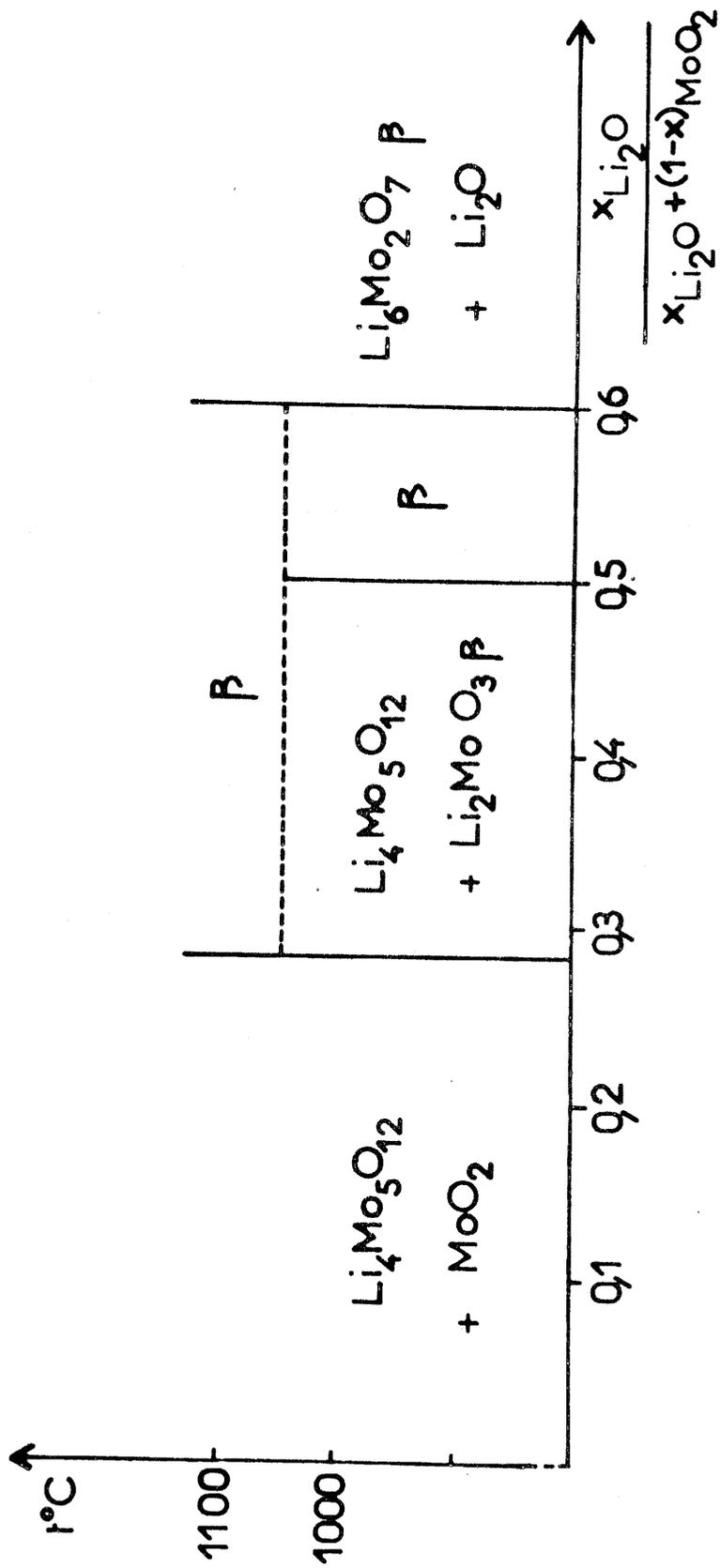


Fig. 7

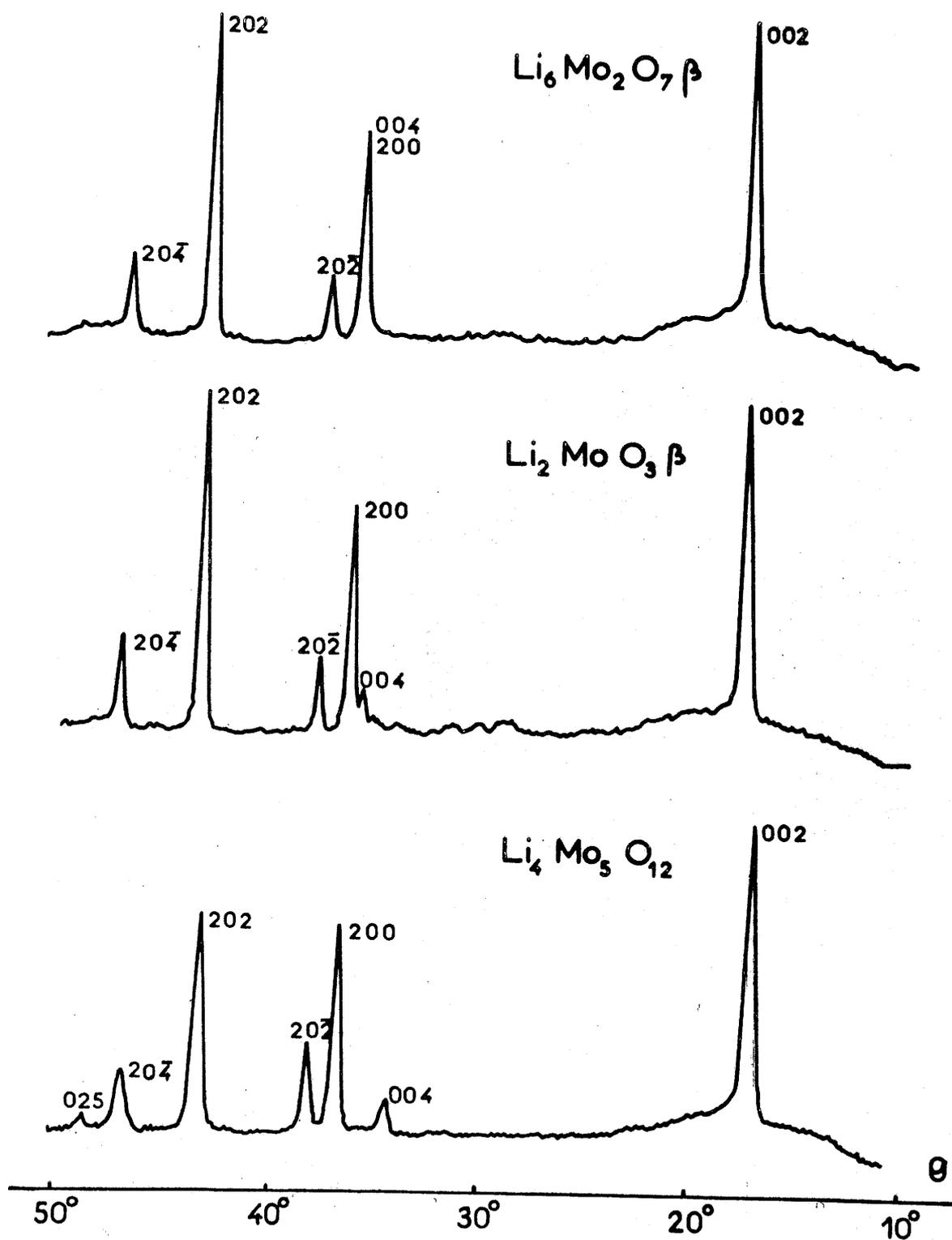
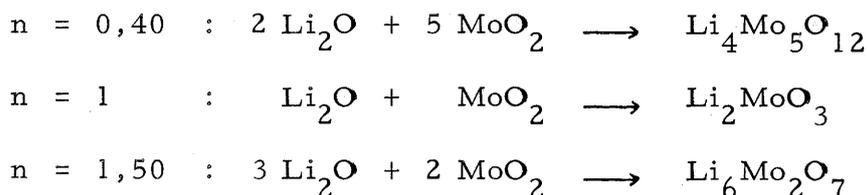


Fig. 8



La formule  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  est mise en évidence par disparition dans le diagramme de diffraction X du spectre de  $\text{MoO}_2$ , dont la raie la plus intense est habituellement visible pour de faibles taux de composition ; le spectre de la solution solide apparaît dès  $n = 0,50$  sur les diffractogrammes de grande sensibilité.

Les spectres Debye-Scherrer obtenus sont identiques, que les produits de réaction soient trempés ou soumis à des refroidissements lents.

- A 1100°C

A 1100°C,  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  forment à leur tour une série continue de cristaux mixtes ; la solution solide  $\beta$  s'étend donc à cette température sans lacune de miscibilité dans tout l'intervalle compris entre les compositions  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$  (fig. 7).

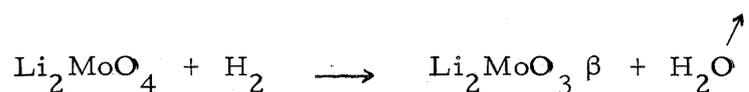
$\beta$ ) Action du carbonate de lithium sur l'oxyde  $\text{MoO}_2$   
 =====

Les mêmes phases ont été obtenues par action du carbonate de lithium sur l'oxyde  $\text{MoO}_2$  ; le mélange initial est broyé, pastillé puis placé dans une nacelle en or et porté 24 heures à 1000°C, sous courant d'argon rigoureusement sec.

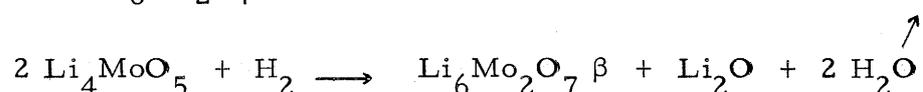
$\gamma$ ) Réduction sous hydrogène des molybdates  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$   
 =====

Le molybdate  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , placé dans une nacelle en argent est porté 24 heures sous courant d'hydrogène ; dès 700°C,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  est ré-

duit en  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ , limite inférieure de la solution solide  $\beta$  à cette température :



La réduction à  $900^\circ\text{C}$  du molybdate  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  conduit à la limite supérieure  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$  de la phase  $\beta$  :



#### $\delta$ ) Analyse chimique des molybdites de lithium

Les résultats de l'analyse chimique des molybdites de lithium sont en bon accord avec les taux de composition calculés :

	$\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$		$\text{Li}_2\text{MoO}_3 \beta$		$\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7 \beta$	
	% calc.	% exp.	% calc.	% exp.	% calc.	% exp.
Li	3,97	3,83	8,79	8,49	12,05	11,77
Mo	68,58	67,70	60,79	59,73	55,53	54,82
O	27,45	28,47	30,42	31,78	32,42	33,41
$\frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{MoO}_2}$	0,40	0,39	1,00	0,98	1,50	1,48

b) Etude radiocristallographique

Les spectres Debye-Scherrer des diverses phases obtenues présentent une très grande analogie avec celui du stannate  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  étudié par G. LANG (13). Cette remarque permet de les indexer sur la base d'une maille monoclinique avec le groupe spatial  $C2/c, C_{2h}^6$  (tableau X).

Les paramètres correspondant aux formules  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  et  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$  sont les suivants :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$
$\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$	$4,95 \pm 0,02$	$8,58 \pm 0,02$	$10,57 \pm 0,03$	$99^\circ \pm 0,20'$
$\text{Li}_2\text{MoO}_3$	$4,97 \pm 0,02$	$8,61 \pm 0,02$	$10,10 \pm 0,03$	$99^\circ 30' \pm 0,20'$
$\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$	$4,98 \pm 0,02$	$8,62 \pm 0,02$	$10,05 \pm 0,03$	$99^\circ 30' \pm 0,20'$

Les masses spécifiques, déterminées par pycnométrie dans la décaline impliquent, pour les mailles correspondantes, les formules suivantes :

Li <sub>4</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>12</sub>				Li <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> β				Li <sub>6</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> β			
h k l	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
0 0 2	5,220	5,220	100	0 0 2	4,94	4,981	100	0 0 2	4,90	4,956	95
0 0 4	2,605	2,610	13	0 0 4	2,481	2,490	8	{ 0 0 4	2,440	{ 2,478	54
2 0 0	2,443	2,445	41	2 0 0	2,445	2,451	53	{ 2 0 0	2,348	{ 2,456	13
2 0 2	2,358	2,360	18	2 0 2	2,350	2,359	19	2 0 2	2,058	2,361	100
2 0 2	2,090	2,092	59	2 0 2	2,065	2,068	96	2 0 2	1,903	2,069	22
2 0 4	1,939	1,941	19	2 0 4	1,908	1,912	32	2 0 4	1,650	1,909	8
0 2 5	1,870	1,877	7	0 0 6	1,659	1,660	10	0 0 6	1,612	1,652	29
0 0 6	1,737	1,740	8	2 0 4	1,619	1,618	33	2 0 4	1,486	1,616	29
{ 2 0 4	1,660	{ 1,660	20	2 0 6	1,492	1,494	47	2 0 6	1,435	1,489	24
{ 0 4 4	{ 1,657	{ 1,657	25	0 6 0	1,435	1,435	48	0 6 0	1,378	1,437	21
2 0 6	1,534	1,535	24	0 6 2	1,378	1,379	31	0 6 2	1,274	1,380	5
0 6 0	1,429	1,430	15	2 0 6	1,281	1,280	10	{ 0 0 8	1,240	{ 1,239	17
0 6 2	1,379	1,379	7	{ 0 0 8	1,243	{ 1,243	36	{ 0 6 4	1,227	{ 1,243	4
0 0 8	1,307	1,305	16	{ 0 6 4	1,226	1,225	8	{ 4 0 2	1,188	{ 1,241	8
2 0 8	1,234	1,234	12	4 0 0	1,193	1,193	28	4 0 0	1,148	1,228	16
4 0 4	1,181	1,180	7	2 0 8	1,180	1,179	13	2 0 8	1,148	1,188	11
				4 0 4	1,148	1,147		4 0 4	1,148	1,180	
				4 0 2	1,148	1,147		4 0 2	1,148	1,148	

Tableau X

	$\rho_{\text{mes.}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{calc.}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Maille élémentaire
$\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$	$5,19 \pm 0,05$	5,24	$\text{Li}_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{24}$
$\text{Li}_2\text{MoO}_3 \beta$	$4,84 \pm 0,05$	4,92	$\text{Li}_{16}\text{Mo}_8\text{O}_{24}$
$\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7 \beta$	$4,02 \pm 0,05$	4,05	$\text{Li}_{18}\text{Mo}_6\text{O}_{21}$

G. LANG admet que le réseau de  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  est formé de couches d'oxygène alternant avec des couches métalliques constituées tour à tour d'atomes alcalins seuls et d'atomes de lithium et d'étain dans le rapport 1 à 2.

Dans la solution solide obtenue, les paramètres  $a$  et  $b$  ne varient pas notablement avec la composition ; il n'en est pas de même pour le paramètre  $c$ . Les figures 9 et 10 donnent les variations en fonction de la composition, de la masse spécifique et de  $c \sin \beta$ , qui, dans le réseau cristallin, est proportionnel à la distance moyenne entre couches voisines d'oxygène.

L'allure des deux courbes subit une sensible modification pour la composition  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ . Celle-ci s'explique à la lumière des formulations proposées pour la maille élémentaire.

Le passage de  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  à  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  correspond à l'augmentation du nombre de cations qui passe progressivement de 18 à 24, le nombre d'oxygènes restant constant ; il en résulte un net rapprochement des couches oxygénées. L'accroissement de 8 à 16 du nombre d'atomes de

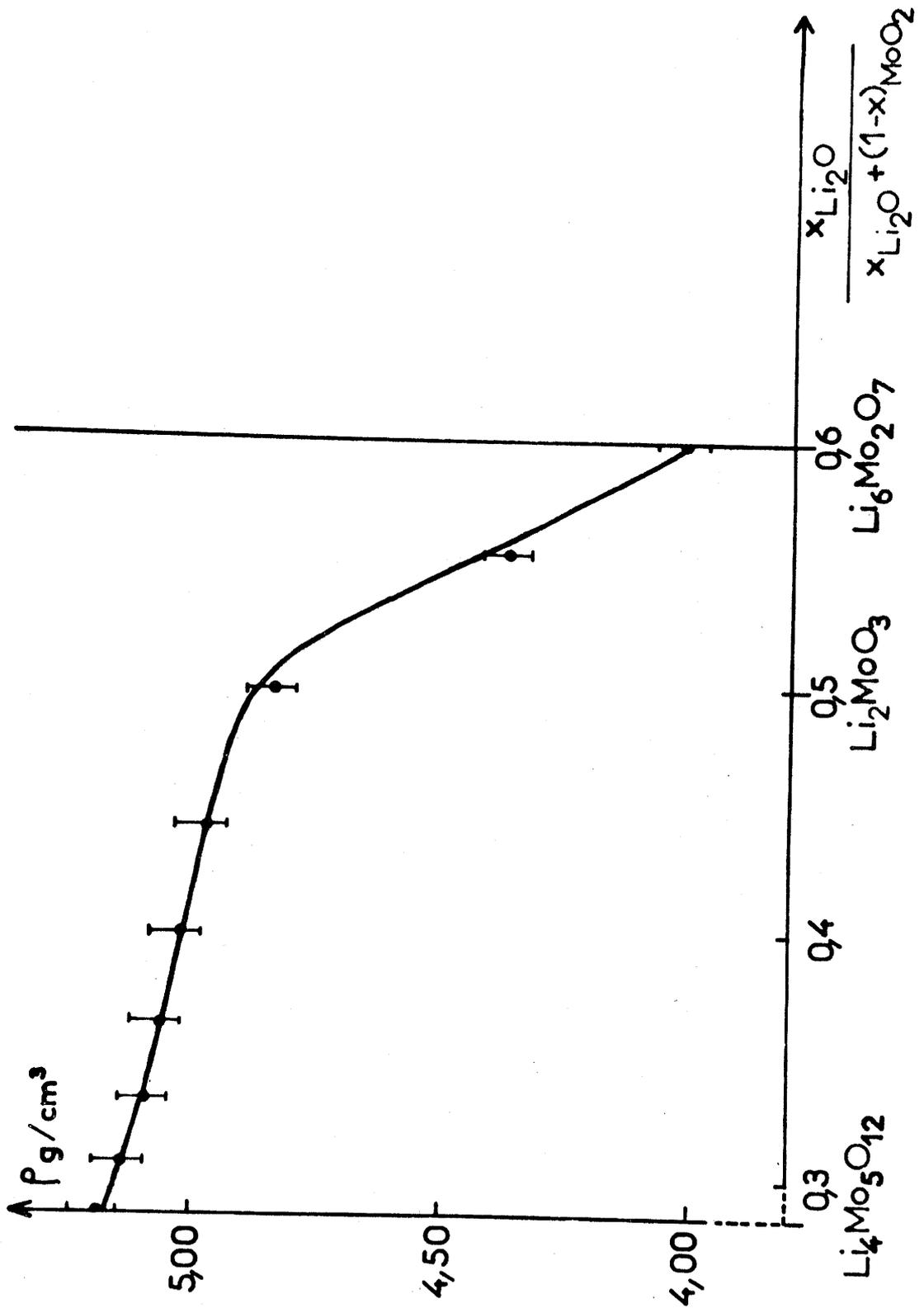


Fig. 9

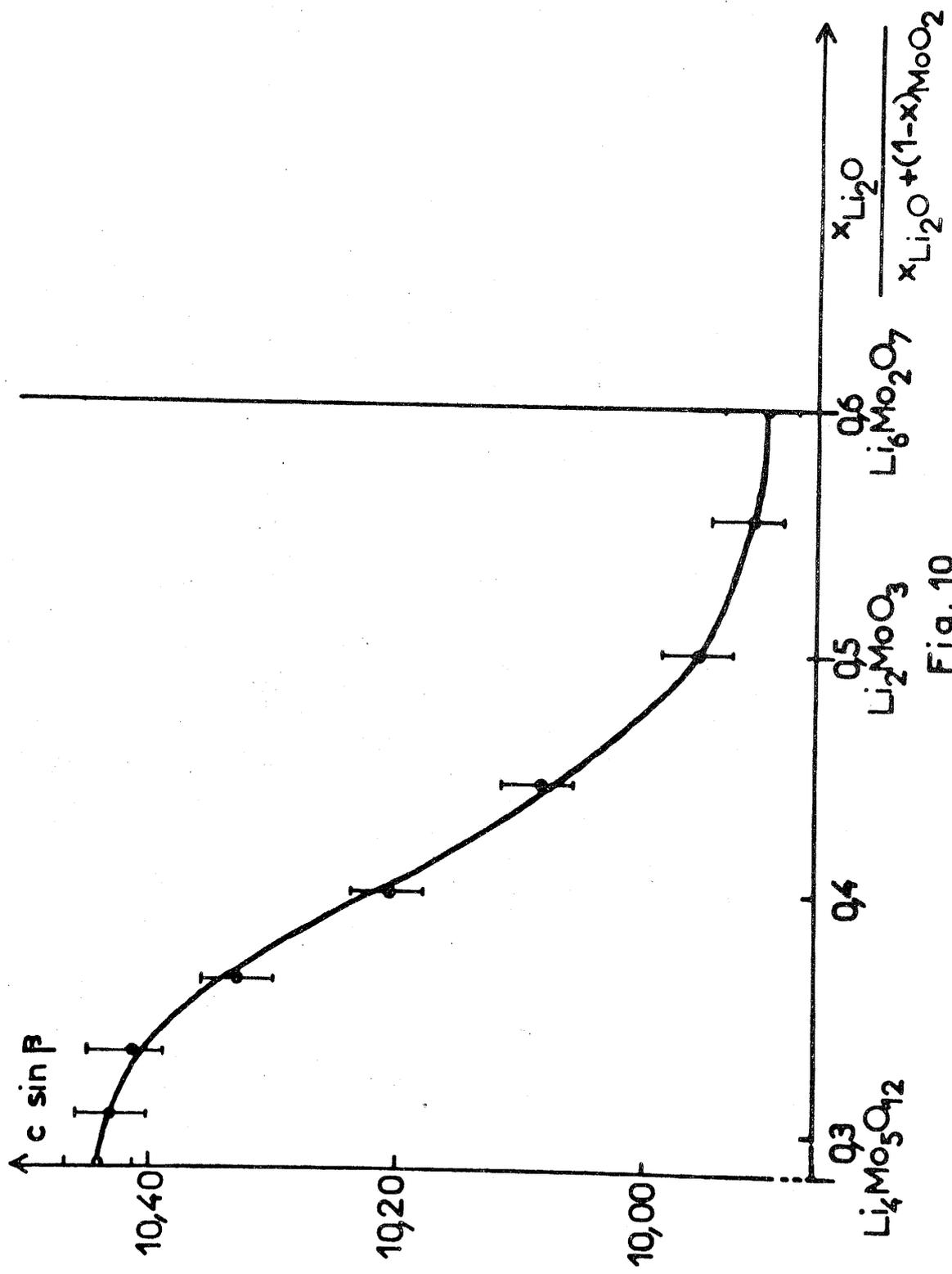


Fig. 10

lithium étant compensé par le départ de deux atomes de molybdène beaucoup plus lourds, la masse spécifique décroît légèrement.

Lors du passage de  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  à  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$ , le nombre de cations reste constant, celui des anions oxygénés diminuant progressivement. Les couches d'oxygène ne se rapprochent que très faiblement, mais la masse spécifique diminue sensiblement.

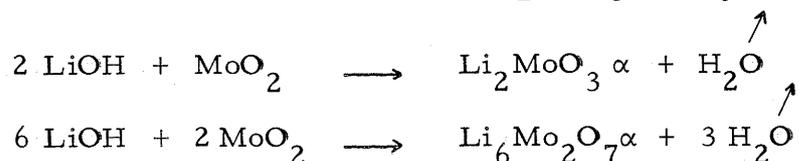
B - LA SOLUTION SOLIDE  $\alpha$  DE COMPOSITIONS LIMITES  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$   
ET  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

J. CLAVERIE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER (15) ont montré que le stannate  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  et le plombate  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$  possédaient non seulement une forme monoclinique  $\beta$  isotype de  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ , mais également une variété cubique  $\alpha$  métastable de type NaCl désordonné, que ces auteurs obtenaient par déshydratation de l'hexahydroxostannate à  $250^\circ\text{C}$  ou de l'hexahydroxoplombate à  $230^\circ\text{C}$ . Cette remarque nous a incité à tenter de mettre en évidence d'éventuelles phases cubiques dans le système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_2$ .

Nous avons vu que l'action de  $\text{Li}_2\text{O}$  sur  $\text{MoO}_2$  entre  $400$  et  $1000^\circ\text{C}$  donne naissance pour un rapport molaire  $n = \frac{\text{Li}_2\text{O}}{\text{MoO}_2} = 0,40$  à  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  monoclinique et pour  $1 \leq n \leq 1,50$ , à la solution solide monoclinique  $\beta$  sans qu'apparaisse jamais aucune phase intermédiaire. De même la réduction des molybdates  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Li}_4\text{MoO}_5$  conduit directement aux limites  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  et  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$  de la solution solide  $\beta$ . L'action de la lithine  $\text{LiOH}$  sur  $\text{MoO}_2$ , qui s'effectue à température beaucoup plus basse, mène par contre à un résultat différent.

a) Action de l'hydroxyde de lithium LiOH sur MoO<sub>2</sub>

Le mélange LiOH - MoO<sub>2</sub> est pastillé, placé en nacelle d'argent et porté 48 heures sous argon à une température comprise entre 400 et 600°C. Cette méthode a permis de mettre à nouveau en évidence la phase monoclinique Li<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, mais pour 1 ≤ n ≤ 1,50 apparaît une solution solide de structure nouvelle que nous appellerons α, dont les compositions limites sont également Li<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub> et Li<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> :



b) Etude radiocristallographique

Le spectre Debye-Scherrer de cette solution solide α s'indexe selon un réseau cubique à faces centrées (tableau XI).

Les valeurs du paramètre sont les suivantes pour les compositions limites :

	a (Å)	ρ <sub>calc.</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Maille élémentaire
Li <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> α	8,30 ± 0,01	4,89	Li <sub>64/3</sub> Mo <sub>32/3</sub> O <sub>32</sub>
Li <sub>6</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> α	8,26 ± 0,01	4,07	Li <sub>24</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>28</sub>

Li <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> α				Li <sub>6</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> α					
h k l	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>o</sub> obs.	d <sub>calc.</sub> (Å)	I/I <sub>o</sub> calc.	h k l	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>o</sub> obs.	d <sub>calc.</sub> (Å)	I/I <sub>o</sub> calc.
1 1 1	4,820	100	4,792	90	1 1 1	4,788	98	4,769	87
3 1 1	2,496	44	2,502	50	3 1 1	2,485	38	2,490	48
2 2 2	2,390	15	2,396	19	2 2 2	2,379	12	2,384	16
4 0 0	2,074	89	2,075	87	4 0 0	2,064	100	2,065	100
3 3 1	1,903	26	1,904	22	3 3 1	1,893	22	1,895	21
333,511	1,601	18	1,597	16	333,511	1,591	17	1,589	16
4 4 0	1,465	49	1,467	50	4 4 0	1,458	50	1,460	55

Tableau XI

Le paramètre  $a$  est sensiblement le double de celui de  $\text{MgO}$  dans lequel les atomes d'oxygène forment un réseau compact cubique à faces centrées. Cette remarque nous incita à émettre l'hypothèse d'un ordre cationique identique dans les trois directions de l'espace.

F.F. BARBLAN et G.H. JONKER (2, 3) ont montré que le titanate  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  possédait, outre la variété cubique  $\alpha$  désordonnée de type  $\text{MgO}$  mise en évidence par E. KORDES (25), une variété cubique ordonnée  $\beta$ . Une étude cristallographique leur a permis d'attribuer aux divers ions les positions suivantes :

16 Li	: position c
16(1/3 Li + 2/3 Ti)	: position d
32 O	position e

La figure 11 montre que le spectre de  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$   $\alpha$  présente une grande analogie avec celui de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$   $\beta$  ; les valeurs des intensités relatives calculées dans l'hypothèse d'une identité de structure (tableau XI) sont en bon accord avec celles des intensités mesurées (coefficient de reliabilité :  $R = 0,10$ ). Les atomes d'oxygène constituent des couches perpendiculaires à un axe ternaire, entre lesquelles s'insèrent les atomes métalliques. Les couches métalliques sont constituées tour à tour d'atomes alcalins seuls et d'atomes de lithium et de molybdène dans le rapport 1 à 2. On peut conclure à une répartition statistique des atomes de lithium et de molybdène dans les plans mixtes ; en effet l'existence d'un ordre entraînerait la présence de raies de surstructure aisément décelables par suite de la nette différence des facteurs de diffusion du lithium et du molybdène. La figure 12 donne une représentation schématique de la structure.

Lors du passage graduel de la composition  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  à  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$ , le nombre de cations reste constant, alors que celui des

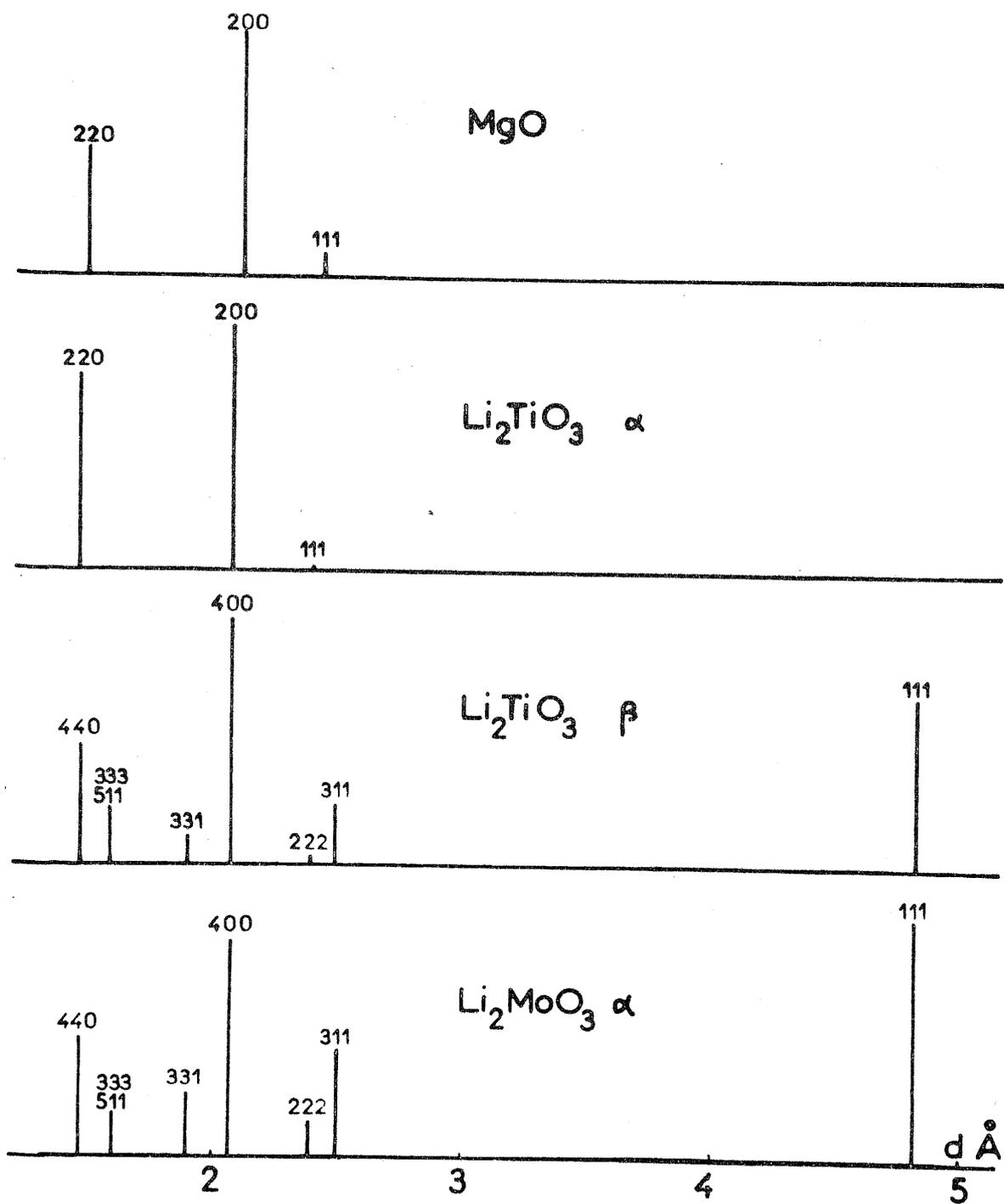
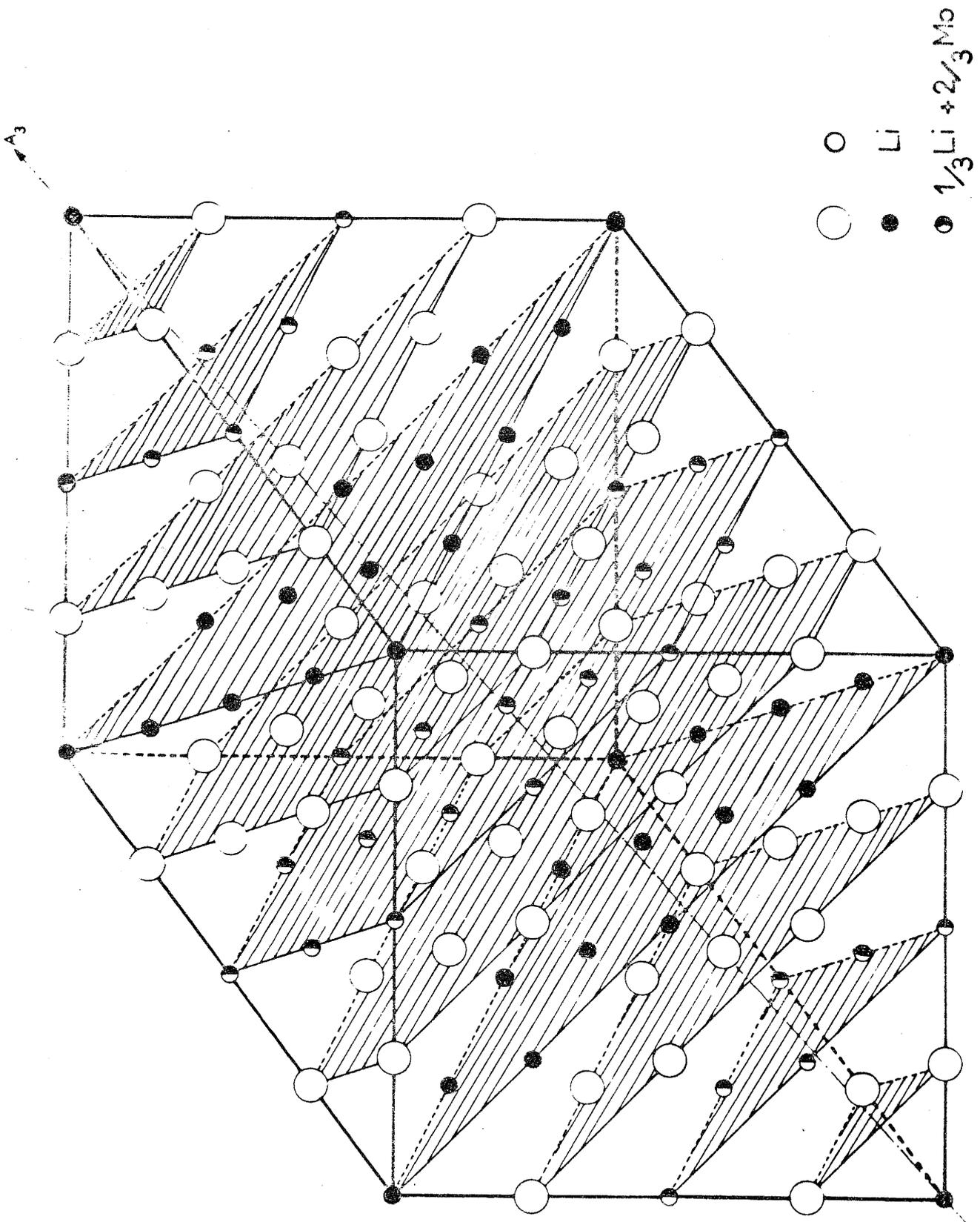


Fig. 11



Structure de  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$   $\alpha$

Fig. 12

anions oxygénés diminue progressivement. La variation des intensités des raies de diffraction est en bon accord avec un enrichissement progressif en lithium des plans mixtes molybdène-lithium et avec la formation de lacunes dans le réseau oxygéné. Les atomes occupent alors les positions suivantes pour la formule limite  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$  :

16 Li : position c

8 Li + 8 Mo : position d

28 O : position e

Les intensités relatives calculées à partir de ces positions (tableau XI) sont effectivement en bon accord avec les intensités mesurées (coefficient de reliabilité :  $R = 0,10$ ).

Les atomes de lithium et de molybdène dans les plans mixtes correspondent au rapport 1/2 dans le réseau  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$   $\alpha$  ; ce rapport devient égal à 1 dans  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$   $\alpha$ .

Le caractère ordonné de la solution solide  $\alpha$  la distingue des phases  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$   $\alpha$  et  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$   $\alpha$  qui sont de type NaCl désordonné.

c) Transformation  $\alpha \longrightarrow \beta$  de la solution solide

Le passage de la solution solide  $\alpha$  à une solution solide  $\beta$  monoclinique s'effectue à 700°C environ. Cette transformation, comme dans le cas de  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  et de  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$  n'est pas réversible : ainsi qu'il était à prévoir la phase  $\alpha$  est métastable par rapport à la phase  $\beta$ . De fait la solution solide  $\beta$  possède un degré d'ordre supérieur à celui de  $\alpha$  : la répartition des atomes de lithium et de molybdène dans les plans mixtes n'est plus totalement statistique, cette distribution impo-

sant d'ailleurs la distorsion monoclinique.

La figure 13 représente le diagramme du système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_2$  entre 400 et 1100°C.

A température inférieure à 700°C, nous avons mis en évidence un composé défini  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ , monoclinique, et une solution solide  $\alpha$ , cubique, de compositions limites  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  et  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

A 700°C, nous observons le passage de la solution solide  $\alpha$  à une solution solide  $\beta$ , monoclinique, de mêmes compositions limites ; cette transformation est irréversible.

A 1100°C, la solution solide  $\beta$  s'étend jusqu'à la composition  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ . A cette température il n'y a donc plus de lacune de miscibilité dans tout l'intervalle de compositions compris entre  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

### 3) LE SYSTEME $\text{Na}_2\text{O} - \text{MoO}_2$

Au cours de notre travail, nous avons pris connaissance d'une publication de P. H. HUBERT (24) concernant l'obtention d'un oxyde double de molybdène et de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,50$ ), dans lequel le degré d'oxydation moyen du molybdène est compris entre 3,33 et 3,66 ; l'auteur ne précise pas si cette variation du taux d'oxygène correspond à une imprécision de dosage ou à un écart à la stoechiométrie. Il a étudié l'action sur  $\text{MoO}_2$  de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 800°C sous vide secondaire ; il a montré que dans ces conditions le molybdène IV se dismute : pour le rapport

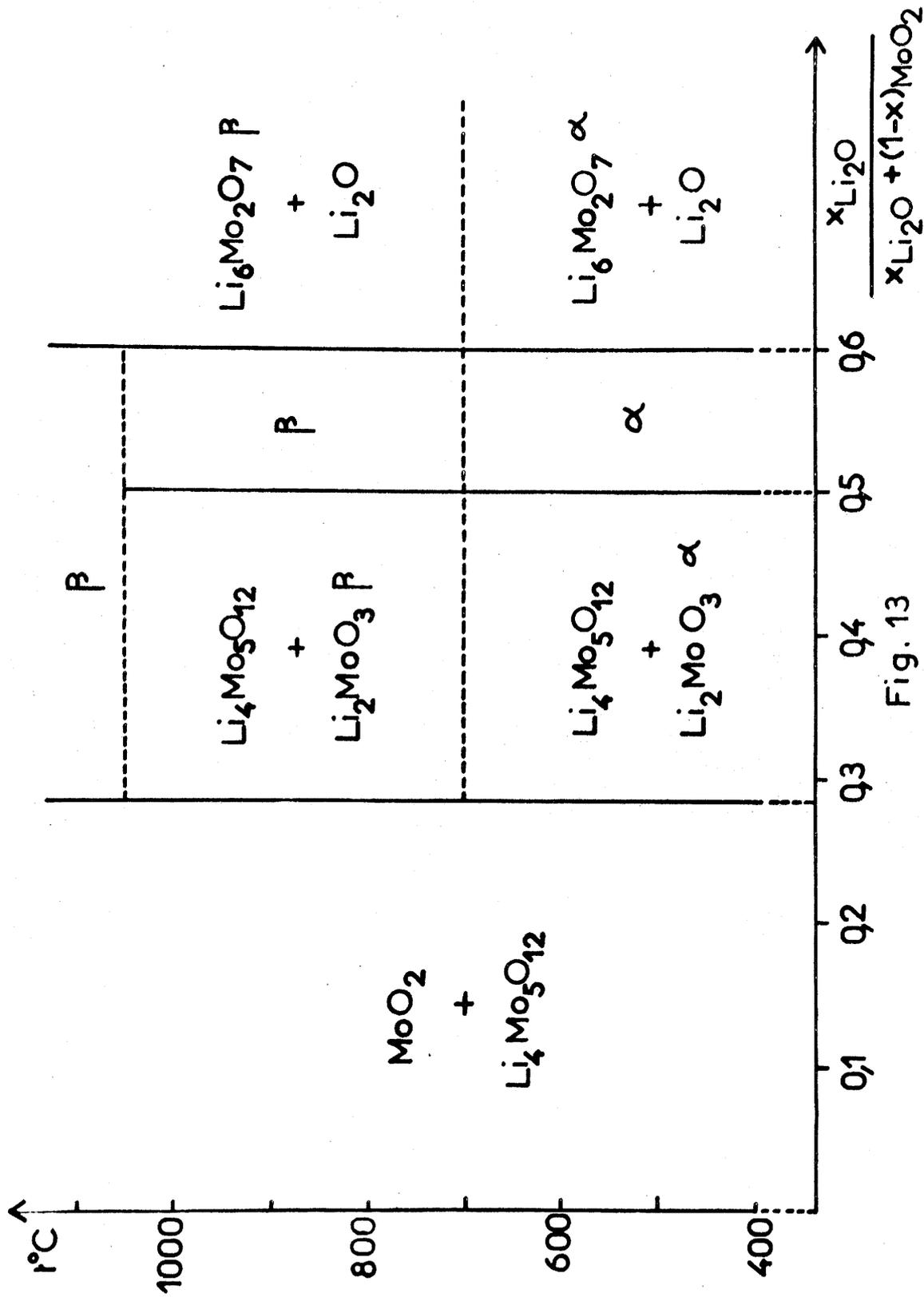


Fig. 13

$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{MoO}_2} = 0,50$ , il a obtenu en effet un mélange constitué de molybdate  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et de la phase  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$  :



Un lavage à l'eau lui a permis d'isoler  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$ .

P. H. HUBERT a également obtenu cette phase par réduction à  $700^\circ\text{C}$  d'un mélange de molybdates de sodium de composition globale  $3 \text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}$ .

Nous avons étudié l'action de  $\text{Na}_2\text{O}$  sur  $\text{MoO}_2$  en tube scellé sous vide dès  $500^\circ\text{C}$  ; on pouvait en effet envisager à cette température l'existence d'un molybdite qui se dismuterait à température plus élevée ; en fait, nous avons obtenu des résultats voisins de ceux de P. H. HUBERT.

Mais dans les conditions où nous avons opéré,  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$  ne semble pas présenter d'écart à la stœchiométrie :

$n = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{MoO}_2}$	Résultats
$n < 0,50$	$\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_2$
$n = 0,50$	$\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$
$n > 0,50$	$\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_4\text{MoO}_5$

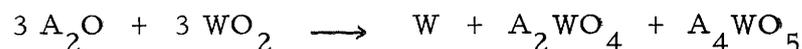
A la différence du système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_2$ , aucun molybdate de sodium n'a donc pu être mis en évidence dans le système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MoO}_2$  : en présence de  $\text{Na}_2\text{O}$  nous observons une dismutation du molybdène tétravalent.

#### 4) LES SYSTEMES $\text{A}_2\text{O} - \text{WO}_2$ (A = Li, Na)

Les travaux antérieurs relatifs à l'action des oxydes divalents sur  $\text{WO}_2$  ont montré que le tungstène tétravalent a tendance à se dismuter. Nous avons néanmoins essayé de mettre en évidence des tungstates alcalins par diverses méthodes : action des oxydes alcalins sur  $\text{WO}_2$ , réduction des tungstates par l'hydrogène ou de  $\text{WO}_3$  par l'hydrure de lithium ; toutes ces tentatives ont abouti à des échecs.

##### a) Action des oxydes alcalins sur $\text{WO}_2$

L'action des oxydes alcalins sur  $\text{WO}_2$  débute dès  $500^\circ\text{C}$  ; elle conduit à un mélange de tungstène métallique et de tungstates ; pour des rapports molaires  $n = \frac{\text{A}_2\text{O}}{\text{WO}_2} = 1$  et  $2$  (A = Li, Na), les réactions s'écrivent par exemple :



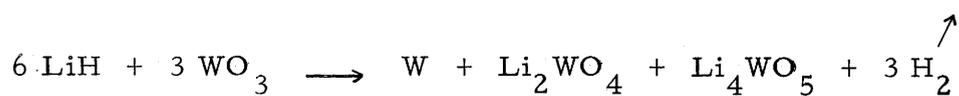
##### b) Réduction des tungstates alcalins par l'hydrogène

La réduction sous hydrogène, à  $800^\circ\text{C}$ , des tungstates

$A_2WO_4$ ,  $A_4WO_5$  et  $A_6WO_6$  ( $A = Li, Na$ ) conduit directement à la formation de tungstène métallique, sans qu'apparaisse jamais aucune phase intermédiaire.

c) Action de l'hydrure de lithium sur l'oxyde  $WO_3$

L'action de l'hydrure de lithium  $LiH$  sur l'oxyde  $WO_3$  à  $450^\circ C$  conduit également à un mélange de tungstène métallique et de tungstates :



A température inférieure, la réaction se limite au stade du bronze de lithium cubique  $Li_xWO_3$ .

## CONCLUSIONS

La première partie de ce travail comportait l'étude des systèmes  $A_2O - MO_3$  ( $A = Li, Na$  ;  $M = Mo, W$ ), pour des rapports molaires  $\frac{A_2O}{MO_3}$  supérieurs à 1. L'emploi de  $Li_2O$  et de  $Na_2O$  comme agents d'attaque s'est révélé particulièrement efficace et a permis d'isoler les composés, pour la plupart inédits :  $Li_4MoO_5$ ,  $Li_4WO_5$ ,  $Li_6WO_6$ ,  $Na_4MoO_5$ ,  $Na_4WO_5$  et  $Na_6WO_6$ .

$Li_4MoO_5$  a été mis en évidence sous quatre formes allotropiques  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ,  $Li_4WO_5$  sous deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  ; les caractères cristallographiques et les points de transformation éventuels ont été précisés :  $Li_4MoO_5 \alpha$  et  $Li_4WO_5 \alpha$  sont cubiques.  $Li_4MoO_5 \delta$ ,  $Li_4WO_5 \beta$  et  $Na_4WO_5$  sont isotypes ; ils cristallisent dans le système orthorhombique et leur structure est apparentée à la variété haute température de  $Li_2TiO_3$ .

La stabilité thermique des tungstates de lithium ou de sodium est supérieure à celle des molybdates correspondants.

Nous avons ensuite exploré la totalité du système  $Li_2O - MoO_2$  entre 400 et 1 100°C :

Nous avons mis en évidence entre 700 et 1 000°C, un

composé défini  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  et une solution solide  $\beta$  de compositions limites  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  et  $\text{Li}_6\text{Mo}_2\text{O}_7$  ; une étude sur spectre de poudre a permis de les indexer dans le système monoclinique avec une structure dérivée de celle de  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ .

A 1100°C,  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  et  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$  forment à leur tour une série continue de cristaux mixtes.

Comme le stannate  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  et le plombate  $\text{Na}_2\text{PbO}_3$ , la solution solide  $\beta$  possède une variété cubique  $\alpha$  métastable ; la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  a lieu à 700°C et n'est pas réversible. La structure ordonnée de la solution solide  $\alpha$  la distingue toutefois des phases  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \alpha$  et  $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \alpha$  qui sont de type NaCl désordonné.

Tous ces résultats nous ont permis d'établir le diagramme du système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_2$  entre 400 et 1100°C.

Par contre, l'étude des systèmes  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MoO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O} - \text{WO}_2$  ne nous a pas permis de mettre en évidence de composés ternaires du molybdène ou du tungstène tétravalents. Le molybdène IV a tendance à se dismuter en présence de  $\text{Na}_2\text{O}$  ; il en est de même du tungstène IV en présence de  $\text{Li}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$ .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. HAGENMULLER, C. FOUASSIER, M. DEVALETTE  
et M. TOURNOUX  
The Chemical Society, Burlington House, London W 1,  
SP 22 - 483 - 1967.
- (2) G.H. JONKER  
Tercera Reunion Internacional sobre reactividad de los solidos  
Madrid 1 - 413 - 1956.
- (3) F.F. BARBLAN  
Schweiz. Min. Petrog. Mitt. 23 - 295 - 1943.
- (4) M. DEVALETTE et P. HAGENMULLER  
Bull. Soc. Chim. 9 - 3457 - 1967.
- (5) R. KOHLMULLER  
Ann. Chim. 4 - 1183 - 1959.
- (6) E. RENGAGE  
C. R. Acad. Sc. 144 - 754 - 1907.
- (7) F. HOERMANN  
Z. anorg. allg. Chem. 177 - 145 - 1929.
- (8) P. CAILLET  
C. R. Acad. Sc. 256 - 1986 - 1963.
- (9) W.L. BRAGG et W.H. ZACHARIASEN  
Z. Kristallogr. 72 - 518 - 1930.
- (10) W.H. ZACHARIASEN et H.A. PLETTINGER  
Acta crystallogr. 14 - 229 - 1961.
- (11) I. LINDQUIST  
Acta Chem. Scand. 4 - 1066 - 1950.
- (12) G. BLASSE  
Z. anorg. allg. Chem. 331 - 44 - 1964.
- (13) G. LANG  
Z. anorg. allg. Chem. 276 - 77 - 1954.
- (14) P. HAGENMULLER, M. DEVALETTE et J. CLAVERIE  
Bull. Soc. Chim. 5 - 1581 - 1966.
- (15) J. CLAVERIE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER  
Bull. Soc. Chim. 1 - 244 - 1966.
- (16) R. SCHOLDER et L. BRIXNER  
Z. Naturforschg. 10b - 178 - 1955.
- (17) W.H. Mc CARROL, L. KATZ et R. WARD  
J.A.C.S. 79 - 5410 - 1957.

- (18) A. HEROLD et A. HATTERER  
C. R. Acad. Sc. 238 - 479 - 1954.
- (19) P. H. HUBERT  
C. R. Acad. Sc. 259 - 2238 - 1964.
- (20) Ch. GLEITZER  
Bull. Soc. Chim. 6 - 1913 - 1966.
- (21) A. WOLD, W. KUNNMANN, R. J. ARNOTT et A. FERRETTI  
Inorg. Chem. 3 - 545 - 1964.
- (22) A. BITHER, J. L. GILLSON et H. S. YOUNG  
Inorg. Chem. 5 - 1559 - 1966.
- (23) C. C. ADDISON, M. G. BARKER et R. J. PULHAM  
J. Chem. Soc. 4483 - 1965.
- (24) P. H. HUBERT  
C. R. Acad. Sc. 262 - 1189 - 1966.
- (25) E. KORDES  
Z. Kristallogr. 92 - 139 - 1935.

Vu et approuvé,  
BORDEAUX, 1<sup>e</sup>  
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer,  
BORDEAUX, 1<sup>e</sup>  
Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN