HAL
open science

Sur quelques nouvelles familles de composés non-stoechiométriques du vanadium

Jean Galy

To cite this version:

Jean Galy. Sur quelques nouvelles familles de composés non-stoechiométriques du vanadium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1966. Français. NNT : 1966BORUS206 . tel-00620088

HAL Id: tel-00620088

https://theses.hal.science/tel-00620088

Submitted on 7 Sep 2011

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 164

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean GALY

DOCTEUR EN PHYSICO-CHIMIE STRUCTURALE

1re Thèse - Sur quelques nouvelles familles de composés non-stœchiométriques du vanadium.

2e Thèse - Propositions données par la Faculté.

soutenues le 21 mai 1966, devant la Commission d'Examen :

MM.	GAY	*Président*
	MICHEL	*Examinateurs*
	CURIEN	
	HAGENMULLER	
	MARCHAND	

— 1966 —

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de CAEN
M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. QUELET	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD	Botanique
M. GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. vég.
M. CAU	Physique expérimentale
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	Biologie 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. ALLARD	Chimie
M. CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU -
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME	Botanique

M. FRAINNET	Chimie organique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU -
M. HOARAU	Chimie physique
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. MARCHAND	Chimie
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURRISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M. MAYER	Physique - C.S.U. de PAU -
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle LAFFITTE	Physique M.G.P.
M. ROCH	Physique
M. LOCHET	Physique
M. VALADE	Chimie organique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. CLIN	Géologie
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique M.P.C.

M. LASCOMBE ..... Chimie

M. N... ..... Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire - M. DE PUYMALY

Maître de conférences associé - M. TRAN TRONG GIEN

Maîtres de conférences -

M. BONASTRE ..... Chimie - C.S.U. de PAU -

M. RIMPAULT ..... Physique théorique

M. BARETS ..... Biologie animale

M. GROMB ..... Chimie - C.S.U. de PAU -

M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. HARDY ..... Chimie minérale

M. BERTHE ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU-

Mme VINH MAU ..... Physique théorique

M. BOUSSEAU ..... Physique

M. RIBEREAU-GAYON P. ..... Chimie oenologie

M. PINEAU ..... Chimie minérale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. DUBOST ..... Physique - C.S.U. de PAU -

M. DUPUY ..... Physique - C.S.U. de PAU -

M. MENNRATH ..... Physique

M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie

M. ANDRE ..... Biologie générale

Mlle DUTRIEU ..... Physiologie animale

Mme PETIT ..... Physique

M. RAULT ..... Chimie minérale

M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique

Mme LEHMANN ..... Calcul des probabilités

M. LEHMANN ..... Mathématiques

M. MATTENET ..... Mathématiques - C.S.U. de PAU -

Conseiller Administratif - M. LLORENS

A Monsieur Paul HAGENMULLER,

Hommage de ma sincère amitié

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

A mes parents

Témoignage de ma profonde affection

SUR QUELQUES NOUVELLES FAMILLES DE COMPOSES NON-STOECHIOMETRIQUES DU VANADIUM

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

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

M. le Professeur GAY a bien voulu présider notre Jury de thèse. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il nous fait ainsi et pour les bienveillants encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

M. le Professeur MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C. N. R. S., M. le Professeur CURIEN, M. le Professeur MARCHAND ont bien voulu nous faire l'honneur de constituer notre Jury de thèse ; nous les en remercions bien vivement.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à M. le professeur CLASTRE qui ne nous a pas ménagé ses conseils au cours de nos recherches structurales. Nous avons vivement apprécié l'accueil amical que nous a réservé l'équipe du Laboratoire de Cristallographie Physique, que dirigent MM. les Professeurs GAY et CLASTRE.

Nous remercions tout particulièrement MM. POUCHARD, CASALOT et Jacques DARRIET pour leur efficace collaboration au cours de nombreuses et fructueuses discussions. Nous remercions également M. SAUX pour le précieux concours qu'il a apporté à la partie technique de ce travail, ainsi que MM. BOULOUX, VANDEVEN et PLANTE, qui constituent avec eux l'équipe des "bronzes oxygénés".

Nous ne saurions dissocier de celle-ci l'ensemble de l'équipe du laboratoire auprès de laquelle nous avons toujours trouvé un esprit d'amicale entr'aide et tout particulièrement de M. TRUT qui assume avec beaucoup de compétence la partie technique du Service des rayons X.

Nous remercions également la Direction des Recherches et Moyens d'Essais (Direction de Chimie Avancée) pour l'aide matérielle qu'elle a bien voulu apporter à ce travail.

CHAPITRE I

Le Système $Li_xV_2O_5$

I Représentation graphique

II Appareillage utilisé

III Les divers systèmes binaires

A- Le système V_2O_5-VO_2

B- Le système Li_2O-V_2O_5

C- Le système Li_2O-VO_2

IV Domaines d'existence des bronzes $Li_xV_2O_5$ à 650°C

A- Modes de préparation

1) Produits de départ

2) Processus de préparation

a) Synthèse des trois oxydes

b) Action de V_2O_5 sur un mélange équimoléculaire de VO_2 et de $LiVO_3$

3) Analyse chimique

B- Analyse radiocristallographique

C- Nature et Caractères des phases obtenues

V Etude cristallographique des phases

A- Phase $Li_xV_2O_5$ α

B- Phase $Li_xV_2O_5$ β

C- Phase $Li_xV_2O_5$ γ

VI Comparaison des diverses structures

CHAPITRE II

Action du magnésium et du zinc sur l'anhydride vanadique V_2O_5

I Représentation graphique

II Appareillage utilisé

III Les divers systèmes binaires

A- Les systèmes $MO-V_2O_5$

1) Travaux antérieurs

a) Le système $MgO-V_2O_5$

b) Le système $ZnO-V_2O_5$

2) Etude des vanadates de magnésium et de zinc

a) Les vanadates de magnésium

α Mode de préparation

β Analyses chimique et radiocristallographique

γ Résultats obtenus

b) Les vanadates de zinc

α Mode de préparation

β Analyse chimique et radiocristallographique

γ Résultats obtenus

B- Les systèmes $MO-VO_2$

Travaux antérieurs

a) Le système $MgO-VO_2$

b) Le système $ZnO-VO_2$

IV Action du magnésium ou du zinc sur V_2O_5

A- Modes de préparation

B- Nature et caractères des phases obtenues

1) Le système $Mg-V_2O_5$

2) Le système $Zn-V_2O_5$

3) La phase $Zn_xV_2O_5$ φ

V Détermination de la nature des phases A

A- Modes de préparation

B- Domaines d'existence des phases $M_{1+y}(V_3O_8)_2$

C- Analyses chimique et radiocristallographique des phases $M_{1+y}(V_3O_8)_2$

D- Comparaison avec les résultats précédents

E- Polymorphie des phases $M_{1+y}(V_3O_8)_2$

F- Préparation et étude de monocristaux des variétés α et β

1) Variété α

2) Variété β

VI Conclusions

CHAPITRE III

Action de l'aluminium et du chrome sur l'anhydride vanadique V_2O_5

I Représentation graphique

II Appareillage utilisé

III Travaux antérieurs relatifs aux systèmes Al_2O_3-V_2O_5-VO_2 et Cr_2O_3-V_2O_5-VO_2

A- Le système ternaire Al_2O_3-V_2O_5-VO_2

1) Le système Al_2O_3-V_2O_5

2) Le système Al_2O_3-VO_2

3) Le système ternaire Al_2O_3-V_2O_5-VO_2

B- Le système ternaire Cr_2O_3-V_2O_5-VO_2

1) Le système Cr_2O_3-V_2O_5

2) Le système Cr_2O_3-VO_2

3) Le système ternaire Cr_2O_3-V_2O_5-VO_2

IV Action de l'aluminium ou du chrome sur V_2O_5

A- Processus réactionnels

B- Analyses chimique et radiocristallographique

C- Nature et caractères des phases obtenues

1) Le système Al-V_2O_5

2) Le système Cr-V_2O_5

V Etude cristallographique de la phase $Al_xV_2O_5$ θ

A- Préparation d'un monocristal de la phase θ

B- Etude radiocristallographique préliminaire

C- Détermination de la structure cristalline de la phase θ

1) Hypothèses liminaires

2) Affinement de la structure

3) Description de la structure

VI Détermination de la nature de la phase Z

A- Modes de préparation

B- Domaines d'existence des phases $M_zV_{2-z}O_4$

C- Analyses chimique et radiocristallographique des phases $M_zV_{2-z}O_4$

VII Conclusions

CHAPITRE IV

Conclusions générales

F. WÖHLER signalait dès 1824 l'obtention de produits fortement colorés d'aspect métallique par réduction des tungstates de sodium par l'hydrogène (1). J. MALAGUTI leur attribua en 1835 une formule $x\ Na_2O,\ y\ WO_3,\ WO_2$, avec x et y entiers, faisant ressortir la présence simultanée de tungstène aux degrés d'oxydation 4 et 6 (2).

Ces composés furent retrouvés en 1879 par J. PHILIPP et P. SCHWEBEL, qui mentionnaient leur grande inertie chimique (3).

Ces auteurs obtenaient en particulier une phase de composition $Na_{0,80}WO_3$ qui présentait après fusion une coloration jaunâtre et un vif éclat métallique ; en raison de cette propriété, ils les dénommèrent "bronzes de tungstène".

Les bronzes de tungstène furent étudiés en détail par divers auteurs, en particulier M.E. STRAUMANIS (4) et G. HÄGG (5), qui montrèrent que leur composition correspondait sensiblement aux formules Na_xWO_3 ou K_xWO_3, leur composition étant susceptible de varier entre d'assez larges limites. L'existence de plusieurs phases cristallines dont la nature dépendait de la composition et du mode d'obtention a été mise en évidence.

Récemment au laboratoire, R. de PAPE a préparé des bronzes fluorés de fer K_xFeF_3 isotypes des bronzes de tungstène (6).

P. HAUTEFEUILLE avait remarqué en 1880, que le refroidissement rapide des produits obtenus par action de l'anhydride vanadique sur des sels oxygénés alcalins, tels que des vanadates ou des carbonates, entraînait la libération d'une quantité importante d'oxygène et conduisait à des composés non identifiés qu'il dénomma "vanadylvanadates" (7). W. PRANDTL et H. MURSCHHAUSER, étudiant systématiquement cette perte d'oxygène, montrèrent qu'elle ne se produisait que pour un rapport moléculaire initial $\frac{V_2O_5}{M_2O}$ supérieur à 1, M_2O étant un oxyde alcalin (8) (9).

H. FLOOD et H. SØRUM, puis H. FLOOD, Th. KROG et H. SØRUM signalèrent la formation par perte d'oxygène de "vanadylvanadates" de lithium, de sodium ou d'argent comportant diverses formules, toutes stœchiométriques ; le vanadium y possédait simultanément les degrés d'oxydation 4 et 5 (10) (11) (12). A.D. WADSLEY a déterminé la structure cristalline de phases de composition $Na_{0,33}V_2O_5$ et $Li_{1,50}V_3O_8$; dans le premier cas, les atomes alcalins s'insèrent dans des tunnels oxygénés, dans le second, entre des feuillets constitués par les atomes de vanadium et leur environnement oxygéné (13) (14).

R.P. OZEROV a préparé des phases isotypes de $Na_{0,33}V_2O_5$ de formule $M_{0,33}V_2O_5$ (M = Li, K, Cu ou Ag). Reprenant, en raison de leur éclat métallique, la terminologie de J. PHILIPP et P. SCHWEBEL, il les appela "bronzes de vanadium" (15) (16). Il les considérait comme des composés stœchiométriques dans lesquels des atomes à caractère essentiellement métallique étaient insérés dans un réseau oxygéné. Cette hypothèse a été infirmée par les mesures de susceptibilité magnétique et de R.M.N. effectuées sur les phases de composition $M_{0,33}V_2O_5$ par J. GENDELL, R. COTTS et M.J. SIENKO puis par J.B. SOHN (17) (18) ; ces auteurs ont montré que les atomes insérés étaient à l'état ionique.

Les résultats relatifs aux bronzes de vanadium présentaient un caractère très fragmentaire ; ils portaient sur des phases isolées que la plupart des auteurs antérieurs semblent avoir considérées comme des composés définis.

Un premier effort de systématisation a été entrepris pour les bronzes de vanadium et de lithium par P. HAGENMULLER et A. LESAICHERRE. Ces auteurs étudiant la réduction de l'anhydride V_2O_5 par l'hydrure de lithium LiH en vue de préparer un vanadium métallique pur ont montré que celle-ci conduisait intermédiairement à la formation de véritables <u>séries</u> de formule $Li_xV_2O_5$ $(0 < x \leqslant 1)$ dans lesquelles le vanadium figurait simultanément aux degrés d'oxydation 4 et 5, la valeur de x dépendant du rapport initial LiH/V_2O_5 (19). P. HAGENMULLER et A. LESAICHERRE ont mis en évidence deux familles de bronzes de lithium l'une $Li_xV_2O_5$ β de symétrie monoclinique, l'autre $Li_xV_2O_5$ γ de symétrie orthorhombique.

Nous appellerons "bronzes oxygénés de vanadium" ou plus simplement "bronzes de vanadium" toute série de composés de formule générale $M_xV_yO_z$ dans lesquels le vanadium se trouve simultanément aux degrés d'oxydation 4 et 5. M est un élément inséré dans un réseau de composition $(V_2O_5)_n$.

Les bronzes de vanadium, pour autant que des mesures aient été effectuées, se sont révélés être des semi-conducteurs. Les propriétés électriques sont d'autant plus intéressantes qu'il est possible de les modifier en faisant varier dans de larges limites la composition des phases obtenues.

L'étude des mécanismes de conductivité en vue de leur utilisation éventuelle exigeait toutefois la connaissance préalable des structures et de la manière dont celles-ci évoluent en fonction de la composition.

C'est dans cette double optique que nous nous sommes attachés dans ce travail à l'étude systématique de quelques familles de bronzes

de formule générale $M_xV_2O_5$ ou $M_x^{n+}\ V_{2-nx}^{5+}\ V_{nx}^{4+}\ O_5$, x variant entre 0 et une limite supérieure qui dépend de la nature de M.

Jusqu'ici les seuls bronzes de vanadium signalés contenaient des éléments d'insertion monovalents.

Il nous a paru intéressant de considérer tour à tour un métal susceptible de donner des ions monovalents, le lithium, un métal divalent, le magnésium ou le zinc et enfin un métal donnant naissance à des ions trivalents, l'aluminium ou le chrome.

Dans les conditions de préparation indiquées, les limites des domaines d'existence des diverses phases ont été précisées. Toutes les fois qu'un monocristal a pu être préparé la structure correspondante a été déterminée. Les résultats obtenus dans les divers systèmes étudiés ont été confrontés.

CHAPITRE I

LE SYSTEME $Li_xV_2O_5$

On sait depuis longtemps que le refroidissement d'un mélange préalablement fondu de vanadates alcalins et d'anhydride vanadique entraînait un départ d'oxygène, dont l'importance dépendait de la composition du mélange initial et de la vitesse de refroidissement. Ce phénomène, qui n'était connu que de manière très empirique portait le nom de "rochage".

C'est par rochage à partir de mélanges de métavanadates de lithium $LiVO_3$ et de V_2O_5 que W. PRANDTL et H. MURSCHHAUSER affirmaient avoir obtenu une phase 4 Li_2O, 7 V_2O_5, 2 VO_2 et H. FLOOD, Th. KROG et H. SØRUM des phases de composition :

5 Li_2O, 11 V_2O_5, 2 VO_2
9 Li_2O, 23 V_2O_5, 2 VO_2
3 Li_2O, 17 V_2O_5, 2 VO_2
Li_2O, 11 V_2O_5, 2 VO_2

Ces auteurs considéraient les produits obtenus comme des composés définis (9) (11) (12).

Par une méthode analogue A. D. WADSLEY obtenait en 1957 une phase de composition $Li_{1,50}V_3O_8$ de type bronze et de symétrie monoclinique dont il déterminait la structure (14).

R. P. OZEROV en 1959 signalait la formation également par rochage, d'un bronze monoclinique $Li_{0,62}V_2O_5$, qu'il considérait comme une solution solide d'insertion d'atomes métalliques dans le réseau distordu de l'anhydride V_2O_5 (20). Les phases de W. PRANDTL et de H. FLOOD et de leurs collaborateurs semblent pouvoir être considérées comme isotypes de celle étudiée par A. D. WADSLEY ou de celle signalée par R. P. OZEROV.

En 1961, P. HAGENMULLER et A. LESAICHERRE ont mentionné pour la première fois l'existence de deux familles continues de bronzes de composition $Li_xV_2O_5$ l'une monoclinique, l'autre, la plus riche en lithium, orthorhombique.

Le bronze d'OZEROV appartenait à la première d'entre elles.

Dans cette perspective les bronzes de formule $Li_xV_2O_5$ apparaissaient non plus comme des composés définis de type stoechiométrique, mais comme des solutions solides d'insertion d'ions lithium dans un réseau déformé de V_2O_5. A chaque ion Li^+ introduit correspondait, au moins formellement, la substitution d'un ion V^{5+} par un ion V^{4+}.

L'étude de la structure de la phase $Li_{1,50}V_3O_8$ par A. D. WADSLEY et son rapprochement avec les produits obtenus par W. PRANDTL, H. FLOOD et leurs collaborateurs semblaient indiquer par analogie que la plupart de ceux-ci appartenaient à leur tour à une famille de composition $Li_{1+x}V_3O_8$, les ions Li^+ s'insérant non plus dans le réseau de V_2O_5, mais dans celui d'un vanadate de formule LiV_3O_8.

Nous nous sommes efforcés de préciser les limites des domaines d'existence des diverses familles de composition $Li_xV_2O_5$ et

d'expliquer dans la mesure du possible le passage de l'une à l'autre par des études structurales.

I - REPRESENTATION GRAPHIQUE

Pour placer l'étude des bronzes de formule $Li_xV_2O_5$ dans le cadre plus général du système V_2O_5 - VO_2 - Li_2O, nous avons choisi une représentation graphique en coordonnées obliques, les compositions V_2O_5, $(VO_2)_2$ et Li_2O correspondant aux sommets ABC d'un triangle équilatéral (fig. 1). Sur le côté AC les points O, M, H représentent respectivement l'orthovanadate Li_3VO_4, le métavanadate $LiVO_3$ et le trivanadate LiV_3O_8.

La formule $Li_xV_2O_5$ peut s'écrire sous la forme : $(2-x)V_2O_5$, $2xVO_2$, $x\,Li_2O$. Cette formule correspond donc à un rapport moléculaire $Li_2O/(VO_2)_2$ égal à 1. Dans ces conditions, la droite relative aux bronzes de composition $Li_xV_2O_5$ est la bissectrice de l'angle $\widehat{BAC}$. Tout vecteur équipollent à $\overrightarrow{AB}$ correspond à une réduction, le passage de A à B représentant la fixation de deux électrons. Le point D symétrique de A par rapport à BC représente donc Li_2. Le point D se trouve ainsi sur la droite lieu géométrique des bronzes $Li_xV_2O_5$.

Le point G intersection de AD avec BM correspond à x = 1 (LiV_2O_5), le point F intersection de AD avec la droite des hypovanadates, à x = 2. Nous avons également figuré le vecteur $\overrightarrow{BE}$ qui se déduit du vecteur $\overrightarrow{AB}$ par translation ; le point E représente l'oxyde V_2O_3. La droite HD est le lieu géométrique des bronzes de type $Li_{1+x}V_3O_8$.

II - APPAREILLAGE UTILISE

Le degré d'oxydation moyen du vanadium étant inférieur à 5, il est indispensable de ne pas travailler sous atmosphère oxydante.

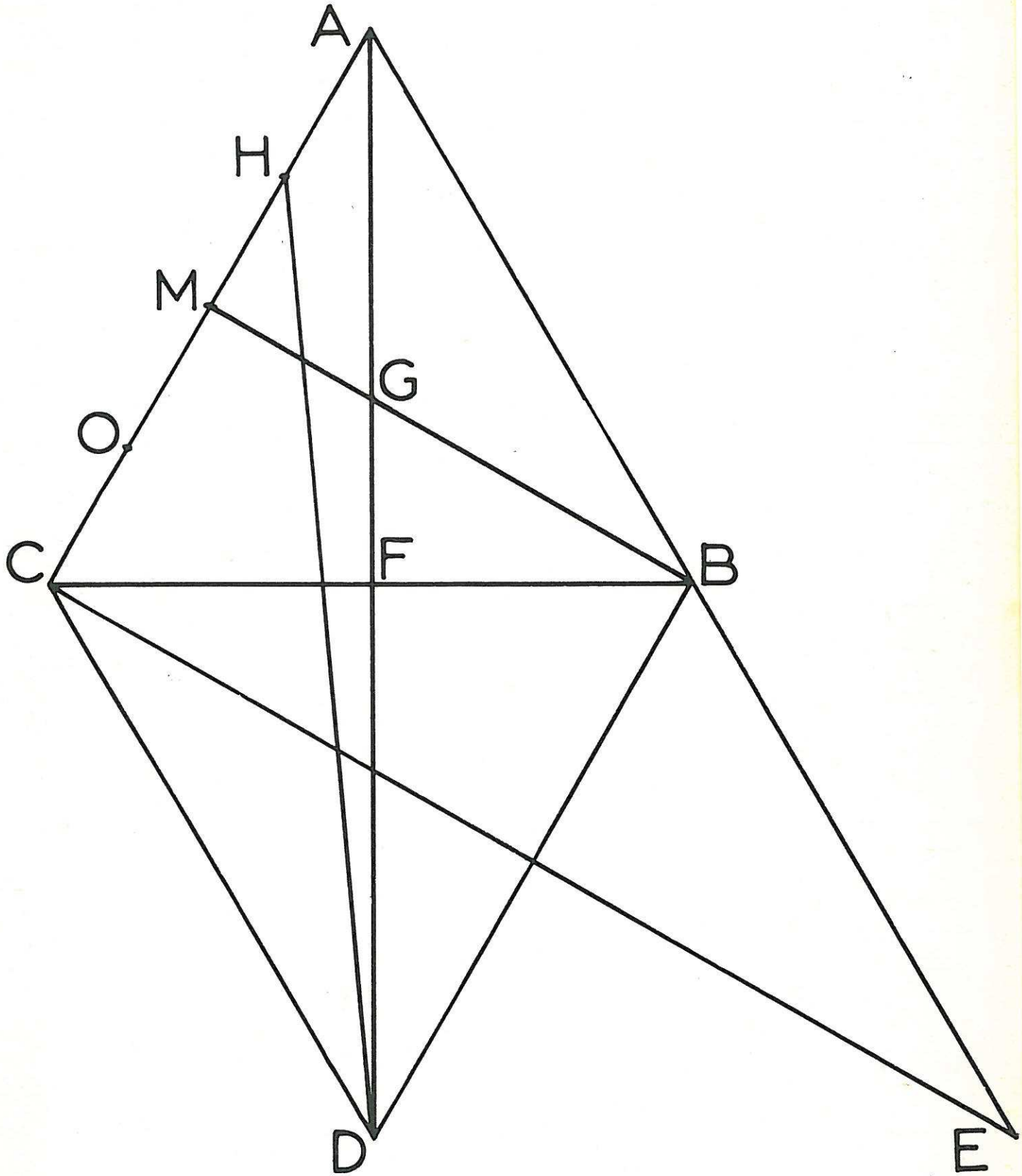


Fig. 1

La figure 2 représente l'appareil utilisé pour l'étude des réactions. Celui-ci se compose d'un tube laboratoire en mullite de 50mm de diamètre, placé à l'intérieur d'un four maintenu à la température désirée par régulation automatique. Les pièces de verre soudées aux extrémités du tube permettent de faire le vide avant l'introduction d'azote R ou d'argon ; un courant de gaz inerte de faible débit balaye l'appareillage pendant toute la durée de l'expérience.

III - LES DIVERS SYSTEMES BINAIRES

A - LE SYSTEME V_2O_5 - VO_2

L'anhydride vanadique V_2O_5 cristallise dans le système orthorhombique, ainsi que l'a montré l'étude structurale faite par A. BYSTRÖM, K.A. WILHELMI et O. BROTZEN (21) et affinée ensuite par H.G. BACHMANN, F.R. AHMED et W.H. BARNES (22).

Il n'existe qu'un seul oxyde stable au-dessus de 600°C : V_6O_{13}. La structure établie par F. AEBI montre que V_6O_{13} est de symétrie monoclinique (23). Il fond à 700°C en se décomposant.

L'oxyde VO_2 présente deux variétés allotropiques : l'une monoclinique à basse température dont G. ANDERSON (24) a déterminé la structure, l'autre de type rutile décrite par GOLDSCHMIDT (25). La transformation, réversible, s'effectue vers 68°C.

Le tableau I reproduit les données cristallographiques relatives aux trois oxydes.

B - LE SYSTEME Li_2O - V_2O_5

R. KOLHMULLER et J.M. MARTIN, s'appuyant sur l'étude des équilibres liquides-solides V_2O_5 - Li_2O, signalent l'existence de trois vanadates de lithium (26) :

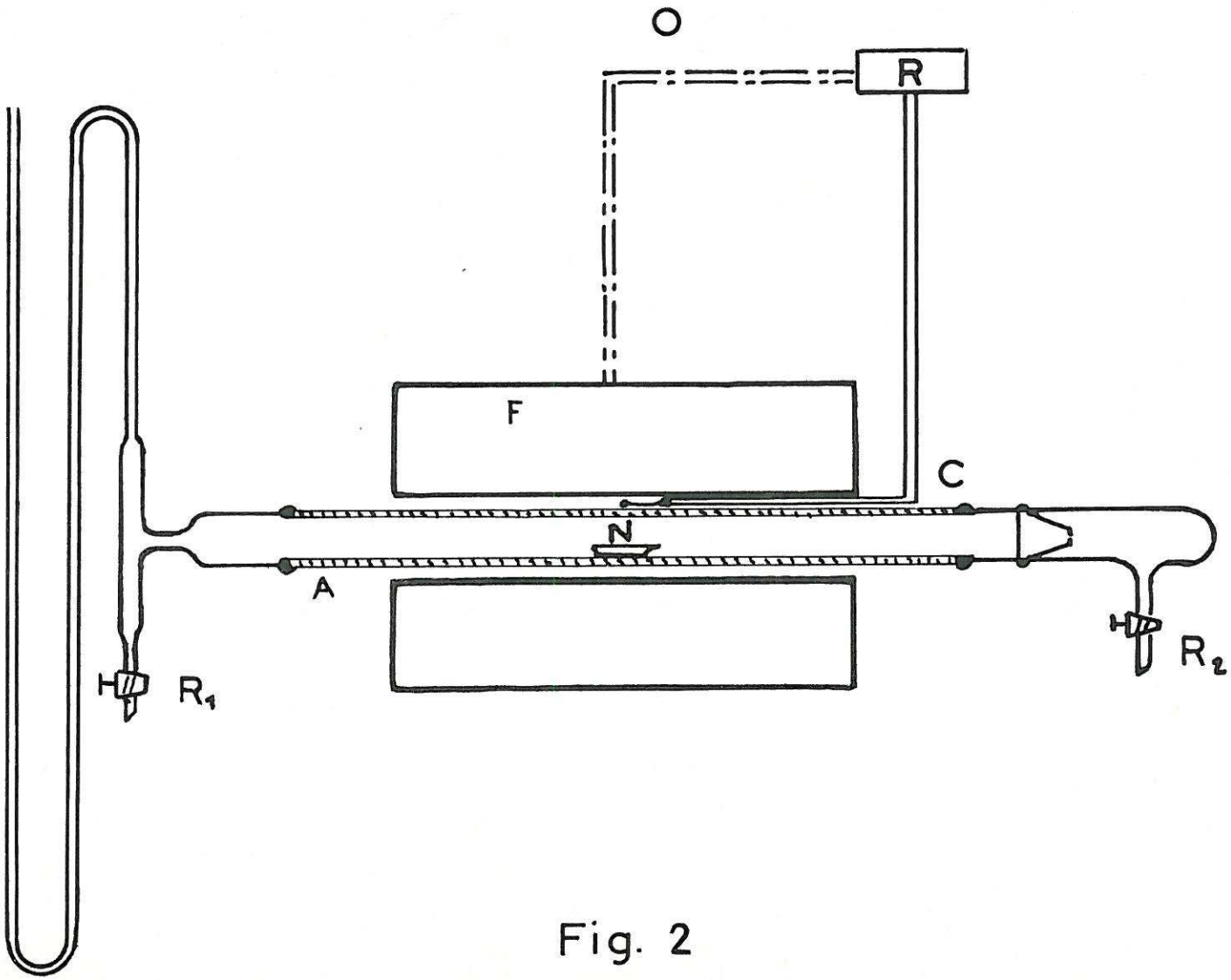


Fig. 2

TABLEAU 1

Oxydes	Système	Paramètres	Groupe spatial	Z
V_2O_5	Orthorhombique (22)	a= 11,510 Å b= 3,563 Å c= 4,369 Å	D_{2h}^{13}	2
V_6O_{13}	Monoclinique (23)	a= 11,90 Å b= 3,671 Å c= 10,122 Å β=100°52'	C_{2h}^{3}	2
VO_2	Monoclinique (24)	a= 5,743 Å b= 4,517 Å c= 5,375 Å β=122°37'	C_{2h}^{5}	4
	Quadratique (25)	a=b=4,54 Å c= 2,88 Å	D_{4h}^{14}	2

- le trivanadate LiV_3O_8 qui serait de coloration noire et dont le point de fusion est de 600°C,
- le métavanadate $LiVO_3$, blanc jaunâtre, très légèrement hygroscopique, qui fond vers 620°C,
- l'orthovanadate Li_3VO_4 de coloration blanche, beaucoup plus stable que les précédents, dont le point de fusion est à 1 150°C.

Ces vanadates s'obtiennent aisément par action du carbonate de lithium Li_2CO_3 sur l'oxyde V_2O_5 sous courant d'oxygène.

C - LE SYSTEME Li_2O - VO_2

W. RUDORFF, G. WALTER et H. BECKER (27) ont montré qu'en présence d'oxyde de lithium, l'oxyde VO_2 se dismute en V_2O_5 et V_2O_3 :

$$4\ VO_2 \xrightarrow{+\ Li_2O} V_2O_5 + V_2O_3$$

Pour un rapport moléculaire $\frac{Li_2O}{VO_2} = 1$, ces auteurs obtenaient le métavanadite $LiVO_2$ et l'orthovanadate Li_3VO_4.

Pour un rapport $\frac{Li_2O}{VO_2} = 0,50$, la réaction conduisait à V_2O_3, à $LiVO_3$ et à Li_3VO_4.

Ces résultats ont été confirmés par A. LESAICHERRE (28).

Le caractère acide de V_2O_5 explique sa tendance plus marquée que celle de V_2O_3 à donner des composés oxygénés ternaires.

Les trois oxydes sont broyés au mortier d'agate et mélangés jusqu'à formation d'une masse homogène. Le mélange est alors pastillé puis mis au four en nacelle d'or.

Les pastilles sont portées 24 heures à 650°C sous courant d'azote R. Le produit est à nouveau broyé, repastillé et traité 24 heures à 650°C.

L'étude du spectre DEBYE SCHERRER montre que la réaction est terminée après ce double traitement.

Aucune perte d'oxygène n'est décelable par pesée.

Cette méthode présente un léger inconvénient : l'utilisation de l'oxyde Li_2O, qui est hygroscopique et qui exige des manipulations en boîte à gants.

b) Action de V_2O_5 sur un mélange équimoléculaire de VO_2 et de $LiVO_3$

L'action de V_2O_5 sur un mélange équimoléculaire d'oxyde VO_2 et de métavanadate $LiVO_3$ permet d'éviter la manipulation de Li_2O et ne nécessite pas l'utilisation de la boîte à gants. Elle se limite cependant à $0 < x \leqslant 1$.

L'équation de réaction s'écrit :

$$x\,(LiVO_3 + VO_2) + (1-x)V_2O_5 \rightarrow Li_xV_2O_5$$

Des monocristaux des diverses phases obtenues ont été préparés par fusion suivie d'un refroidissement lent.

3) Analyse chimique

L'analyse chimique doit mettre en évidence la formule :
$Li_x^+ V_{(2-x)}^{5+} V_x^{4+} O_5$.

Les taux de vanadium aux degrés d'oxydation 4 et 5 sont déterminés sur deux prises d'essais.

Sur la première nous dosons le vanadium total après oxydation par l'acide perchlorique au degré 5 ; sur la seconde nous titrons uniquement le vanadium à l'état pentavalent. Le taux de vanadium de degré d'oxydation 4 s'en déduit par différence.

Les ions V^{5+} sont titrés par réduction au degré 4 en milieu H_2SO_4 3N par une solution de sulfate ferreux.

Le lithium est dosé au spectrophotomètre de flamme EPPENDORF. Nous avons ajouté aux solutions étalons, préparées à partir de sulfate de lithium anhydre, des solutions sulfuriques de V_2O_5 de manière à disposer d'un rapport lithium-vanadium voisin de celui que nous retrouvons dans les solutions à doser.

Le taux d'oxygène est calculé par différence.

B - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons pu suivre l'évolution du système en fonction de x, x variant entre 0 et 2 grâce à des diffractogrammes X réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS.

A l'intérieur d'un même domaine monophasé de composition $Li_xV_2O_5$, les distances réticulaires varient peu avec x. Grâce aux diffractogrammes, nous avons pu suivre l'intensité relative à chaque famille de plans et apprécier son évolution en fonction de x, qui est beaucoup plus sensible.

C - NATURE ET CARACTERES DES PHASES OBTENUES

Nous avons ainsi pu mettre en évidence, en modifiant systématiquement la composition des mélanges d'oxydes de manière à faire passer le rapport $x = \frac{Li}{V_2O_5}$ de 0 à 2, l'existence de trois phases $Li_xV_2O_5$ de type bronze.

La figure 3 schématise les résultats obtenus. Trois domaines d'existence monophasés ont été mis en évidence :

$0 < x \leqslant 0,13$: une phase $Li_xV_2O_5$ α orthorhombique (29)
$0,22 \leqslant x \leqslant 0,62$: une phase $Li_xV_2O_5$ β monoclinique (30)
$0,88 \leqslant x \leqslant 1$: une phase $Li_xV_2O_5$ γ orthorhombique (29) (31).

Chacune de ces phases, dont la couleur varie de l'ocre foncée pour la phase α, au bleu ardoise pour la phase β et au vert bronze pour la la phase γ, est caractérisée par son spectre de diffraction X ; nous avons rassemblé dans le tableau 2 les distances réticulaires relatives aux trois spectres.

La figure 4 représente les diffractogrammes X des trois phases ainsi que celui de V_2O_5.

Les domaines monophasés sont séparés par deux domaines biphasés :

$0,13 < x < 0,22$: phases $\alpha + \beta$

L'équation de réaction s'écrit alors :

$$xLi_2O + 2xVO_2 + (2-x)V_2O_5 \rightarrow \frac{2(x-0,13}{0,09} Li_{0,22}V_2O_5 + \frac{2(0,22-x)}{0,09} Li_{0,13}V_2O_5$$

Les proportions respectives des deux phases obtenues peuvent s'en déduire.

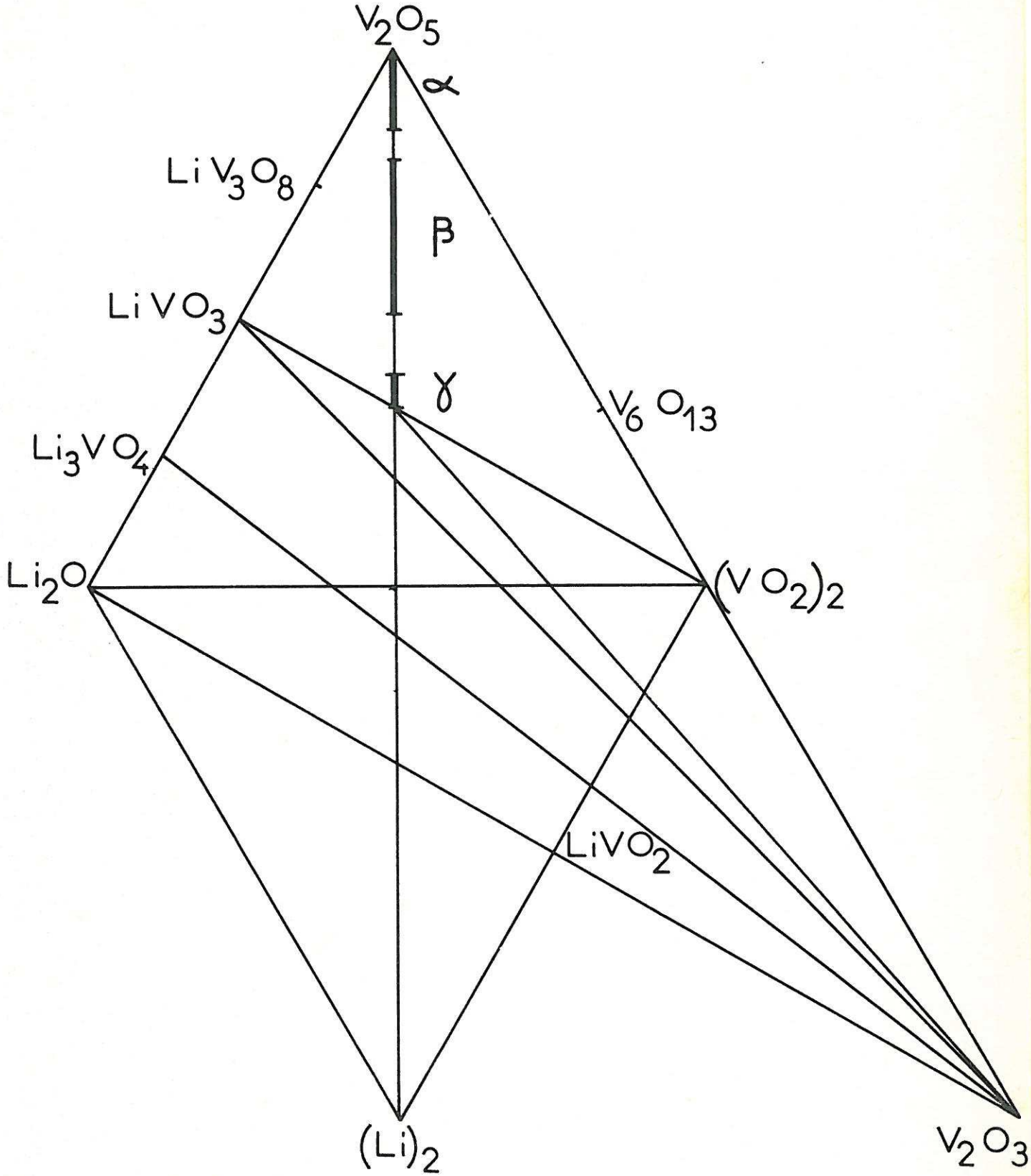
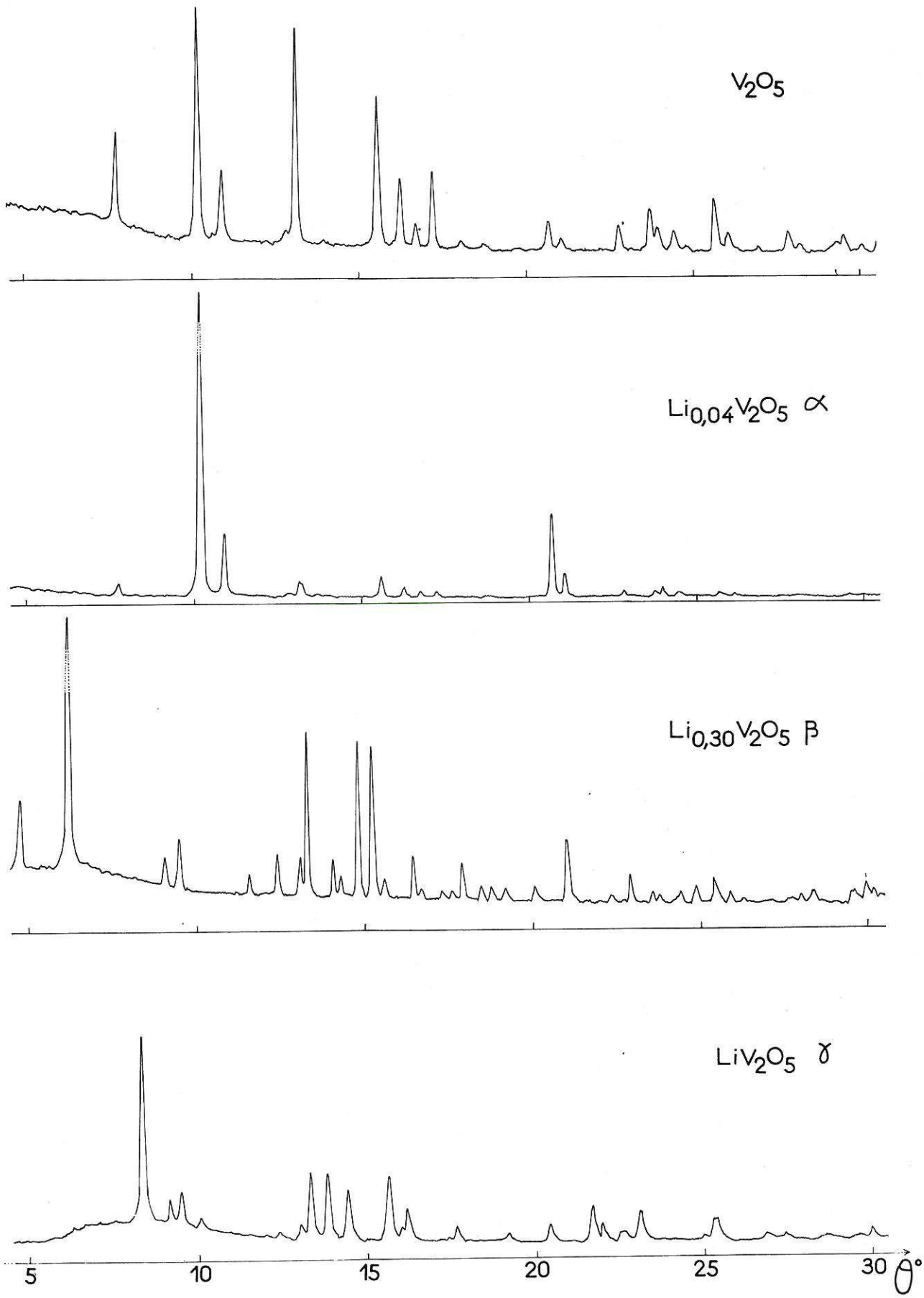


Fig. 3

TABLEAU 2

$Li_{0,04}V_2O_5$: phase α			$Li_{0,30}V_2O_5$: phase β			LiV_2O_5 : phase γ		
h k l	d_{hkl} Å	I/I_o	h k l	d_{hkl} Å	I/I_o	h k l	d_{hkl} Å	I/I_o
2 0 0	5,73	4	1 0 0	9,4	13	0 0 2	5,33	100
0 0 1	4,37	100	0 0 2	7,2	100	2 0 0	4,84	14
1 0 1	4,10	10	1 0 2	4,92	7	1 0 2	4,67	19
2 0 1	3,490	< 2	2 0 0	4,69	6	2 0 1	4,42	6
1 1 0	3,401	4	1 0 $\overline{4}$	3,87	6	2 0 2 } 0 0 3 }	3,581	4
4 0 0	2,878	6	0 0 4	3,610	19			
0 1 1	2,765	4	0 1 1 } 2 0 $\overline{4}$ }	3,501	3	0 1 1	3,400	5
1 1 1	2,688	< 2				1 0 3	3,322	28
3 1 0	2,605	2	1 1 $\overline{1}$	3,372	11	1 1 1 } 3 0 0 }	3,221	23
4 0 1	2,396	< 2	1 1 1	3,184	2			
0 0 2	2,189	15	3 0 0	3,129	4	3 0 1	3,087	17
1 0 2	2,152	4	1 0 4	3,025	39	1 1 2	2,855	30
4 1 1	1,990	2	1 1 $\overline{3}$	2,952	22	3 0 2	2,761	11
3 0 2	1,907	3	0 1 3	2,887	< 2	0 1 3 } 2 1 2 }	2,537	4
0 1 2	1,861	2	2 1 $\overline{3}$	2,728	4			
0 2 0 } 2 1 2 }	1,779	2	2 0 $\overline{6}$ } 4 0 $\overline{2}$ }	2,518	8	3 1 1	2,342	3
						4 0 2	2,201	11
6 0 1	1,755	< 2	3 1 $\overline{1}$	2,442	< 2	1 0 5	2,081	13
7 0 1	1,537	< 2	0 0 6 } 4 0 $\overline{4}$ }	2,398	3	3 0 4	2,054	7
						2 1 4	1,996	6
			3 0 $\overline{6}$ } 4 0 0 }	2,348	2	2 0 5	1,956	12
						0 2 0	1,799	5
			0 1 5 } 2 1 3 }	2,255	2	0 2 2 } 5 1 0 }	1,708	4
			1 0 6	2,152	24	2 2 2 } 6 0 0 }	1,608	4
			5 0 $\overline{4}$	1,980	11			
			3 1 3	1,930	8	1 2 3	1,586	3
			3 0 $\overline{8}$ } 4 1 1 } 5 0 0 }	1,873	7	3 2 1 } 3 0 6 }	1,555	2
						5 1 3	1,538	3
			2 1 5	1,836	3	3 2 2 } 1 0 7 }	1,511	7
			0 0 8 } 0 2 0 }	1,799	7			
			1 2 0	1,773	2	6 1 0 } 1 2 4 }	1,472	< 2
			0 2 2 } 1 2 $\overline{2}$ }	1,743	< 2	4 0 6	1,433	3
						6 1 2	1,420	2
			3 1 5	1,623	3	4 2 2	1,392	< 2
			6 0 0	1,564	3	1 2 5	1,362	2
			1 2 4 } 2 1 $\overline{9}$ }	1,547	7	5 1 5 } 0 0 8 }	1,333	6


V_2O_5
$Li_{0,04}V_2O_5$ α
$Li_{0,30}V_2O_5$ β
LiV_2O_5 γ
5
10
15
20
25
30
θ°

<u>$0,22 < x < 0,62$</u> : phases $\beta + \gamma$

Le schéma réactionnel est le suivant :

$$xLi_2O + 2xVO_2 + (2-x)V_2O_5 \rightarrow \frac{2(0,88-x)}{0,26} Li_{0,62}V_2O_5 + \frac{2(x-0,62)}{0,26} Li_{0,88}V_2O_5$$

<u>Cas où $1,00 < x < 1,33$</u> :

Pour les valeurs de x supérieures à 1 aucune phase nouvelle de type bronze n'apparaît plus.

On pourrait donc s'attendre à priori à ce que pour $x > 1$, la phase γ limite de composition LiV_2O_5 cœxiste avec un vanadate et un oxyde simple de vanadium : V_6O_{13} ou VO_2. En fait, l'expérience montre que dans les conditions de température dans lesquelles nous opérons, V_6O_{13} et VO_2 se dismutent en présence de Li_2O. Dès 280°C par exemple, VO_2 se transforme en V_2O_5 et V_2O_3 :

$$4\ VO_2 \xrightarrow{+\ Li_2O} V_2O_5 + V_2O_3$$

V_2O_5 formé réagit en fait avec Li_2O présent pour donner naissance au métavanadate $LiVO_3$.

LiV_2O_5 cœxiste donc avec $LiVO_3$ et V_2O_3. L'équation de réaction s'écrit :

$$xLi_2O + 2xVO_2 + (2-x)V_2O_5 \rightarrow 2(4-3x)LiV_2O_5 + 8(x-1)LiVO_3 + 2(x-1)V_2O_3$$

Le diagramme de la figure 3 montre qu'au fur et à mesure que x augmente, le taux en LiV_2O_5 présent diminue. Pour $x = 1,33$, seules subsistent les deux phases $LiVO_3$ et V_2O_3 ; la phase LiV_2O_5 a disparu.

$x > 1,33$:

Li_2O en excès réagit sur $LiVO_3$ pour former l'orthovanadate Li_3VO_4.

L'équation de réaction s'écrit :

$$xLi_2O + 2xVO_2 + (2-x)V_2O_5 \rightarrow \frac{4(6-x)}{7} LiVO_3 + \frac{2(3x-4)}{7} Li_3VO_4 + \frac{6-x}{7} V_2O_3$$

En résumé, trois familles de bronzes $Li_xV_2O_5$, de limites d'existence séparées par des domaines biphasés ont été mises en évidence. Pour un rapport $x = \frac{Li}{V_2O_5}$ supérieur à 1, se manifeste une dismutation en oxyde V_2O_3 et en vanadate.

V - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES

A - PHASE $Li_xV_2O_5$ α

Cette phase fond vers 680°C, température de fusion proche de celle de V_2O_5.

La phase étudiée correspond à la composition $Li_{0,04}V_2O_5$; l'analyse chimique donne les résultats suivants :

	% Exp.	% Théor.
Li^+	0,12	0,15
V^{5+}	55,2	54,80
V^{4+}	1,0	1,10
O	43,68	43,95

Le monocristal utilisé se présente sous la forme d'un petit prisme droit à base rectangle de 2mm de longueur avec une section d'environ 0,04mm^2.

Des diagrammes de LAUE montrent que la phase α cristallise dans le système orthorhombique.

Les diagrammes de cristal tournant donnent une première approximation des paramètres de la maille. Ceux-ci sont ensuite affinés par la technique du cristal oscillant. Les valeurs des paramètres ainsi précisés sont les suivantes :

$$a = 11,460 \pm 0,006 \text{ Å}$$
$$b = 3,554 \pm 0,002 \text{ Å}$$
$$c = 4,368 \pm 0,002 \text{ Å}$$

La densité mesurée par la méthode de la pression hydrostatique mise au point par M. POUCHARD et L. RABARDEL (32) ($d = 3,38 \pm 0,01$) implique d'après la formule $Z = \frac{N.V.d}{M}$ où N est le nombre d'AVOGADRO, V le volume de la maille, d la densité et M la masse moléculaire, deux motifs $Li_{0,04}V_2O_5$ par maille. La densité calculée est très légèrement supérieure à la valeur expérimentale ($d_x = 3,40$).

L'examen des rétigrammes effectués selon l'axe Oy permet de relever une seule règle d'existence pour les indices de MILLER des diverses familles de plans :

$$h\,k\,0 \qquad h + k = 2n$$

A cette condition pouvait correspondre deux groupes spatiaux : C_{2v}^{7}, $P2_1mn$ et D_{2h}^{13}, Pmmn.

A partir des rétigrammes nous avons déterminé l'intensité diffractée par chaque famille de plans en mesurant le noircissement des taches à l'aide d'un microdensitomètre VASSY MD3. Après correction par le facteur de LORENTZ-polarisation (Lp) les facteurs de structure obser-

vés sont donnés par la relation :

$$F_{o(hkl)} = \sqrt{\frac{I_{(hkl)}}{Lp}}$$

Le facteur d'échelle k, qui les rattache aux facteurs de structure calculés $F_{c(hkl)}$ répond à la relation :

$$k = \frac{\Sigma F_c}{\Sigma F_o}$$

Une comparaison avec les données cristallographiques de V_2O_5 (tableau 1) montrait que la phase α était vraisemblablement isotype de V_2O_5. Seules différaient dans les spectres X les intensités des raies observées.

La figure 4 illustre cette analogie.

La figure 5 représente la projection de la fonction de PATTERSON suivant l'axe Oy, obtenue à l'aide du photosommateur de von ELLER :

$$P_{(u,0,w)} = \frac{1}{S} \sum_h \sum_l |F_{(h0l)}|^2 \cos 2\pi (hu + lw)$$

Dans celle-ci, nous faisons intervenir le carré des modules des amplitudes (en fait l'intensité, car : $I_{(h0l)} = K. |F_{(h0l)}|^2$) ; nous ne connaissons pas en effet la valeur de la phase qui leur est attachée.

La comparaison de $P_{(u,0,w)}$ avec son homologue pour V_2O_5 confirme l'isotypie.

Nous avons donc choisi pour $Li_xV_2O_5$ α le groupe spatial de V_2O_5 : D_{2h}^{13}, Pmmn.

La phase $Li_xV_2O_5$α pouvant être considérée comme une solution solide d'ions lithium dans la maille de V_2O_5, les atomes lourds occupent donc en première approximation les mêmes sites que dans le réseau de V_2O_5.

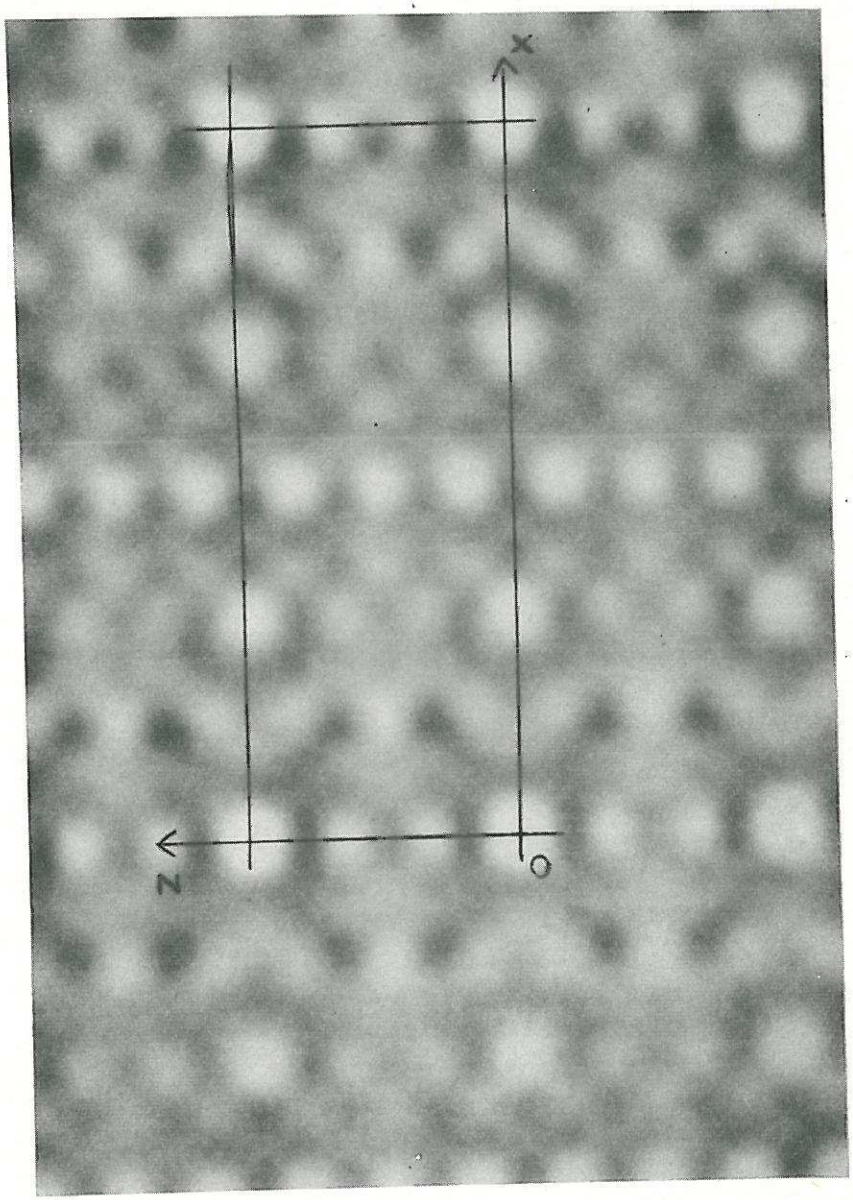


Fig. 5

Nous utilisons la méthode classique de l'atome lourd (R. GAY) (33). Un premier calcul est effectué en partant du fait que le vanadium impose son signe à la majorité des facteurs de structure.

La projection de la densité électronique sur le plan xOz est la transformée de FOURIER des facteurs de structure :

$$\rho_{(xOz)} = \frac{1}{S} \sum_{h} \sum_{l} F_{(h0l)} \cos 2\pi (hx + lz)$$

La figure 6 représente cette projection à partir de laquelle ont été placés les atomes d'oxygène.

Plusieurs cycles d'affinement par approximation diagonale sur IBM 1620 permettent d'obtenir un facteur de reliabilité R = 0,10 pour les 38 taches visibles de notation h0l.

La coordonnée réduite y = 0 choisie pour tous les atomes considérés se justifie par la faiblesse du facteur de reliabilité R = 0,13 des 96 réflexions visibles relatives aux plans h0l, h1l et h2l.

Nous avons déterminé un facteur d'agitation thermique moyen B = 0,3 $Å^2$ pour l'ensemble des atomes.

Les coordonnées réduites des divers atomes de la maille élémentaire sont rassemblées dans le tableau 3. Nous y avons joint celles données par H. BACHMANN et ses collaborateurs pour V_2O_5 (22). Les distances interatomiques relevées dans la maille de la phase α figurent également dans ce tableau.

Le schéma correspondant de la projection de la structure sur le plan xOz est représenté par la figure 7.

L'atome de vanadium est au centre d'une bipyramide triangulaire déformée dont les cinq sommets sont occupés par des atomes d'oxygène (O_1 , O_2 , O_3 et 2 $O_{2'}$). Un sixième atome d'oxygène situé dans la maille voisine est relativement proche de l'atome de vanadium ($V-O_{1'}$ = 2,82 Å).

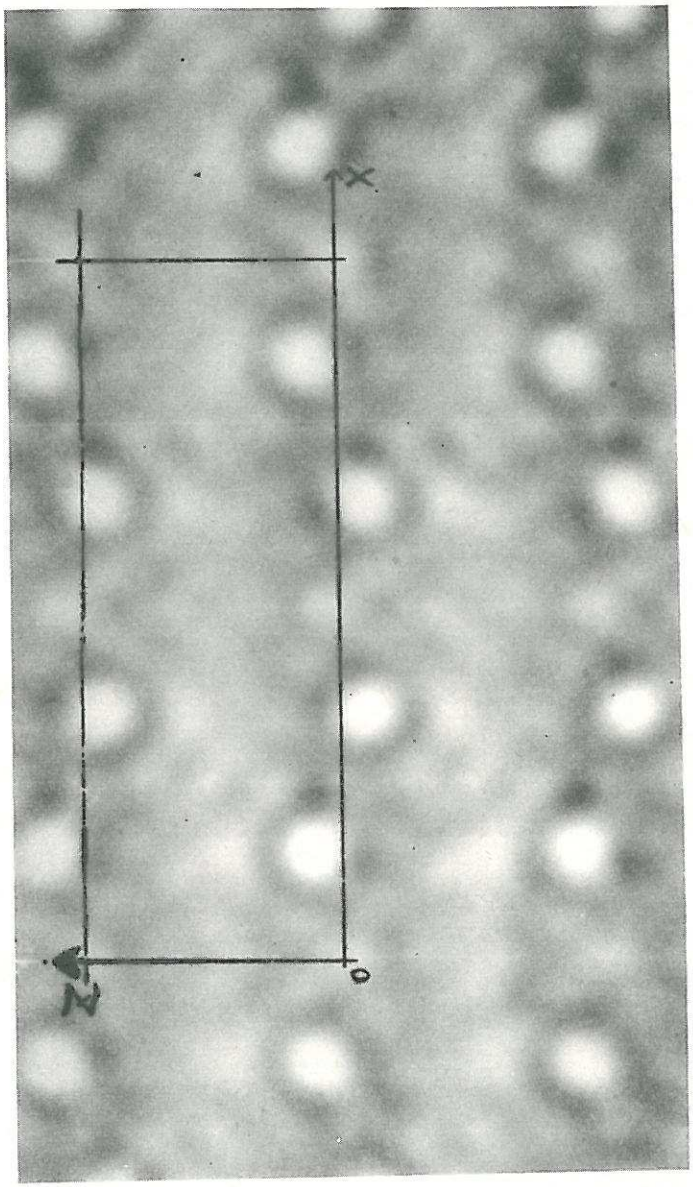


Fig. 6

TABLEAU 3

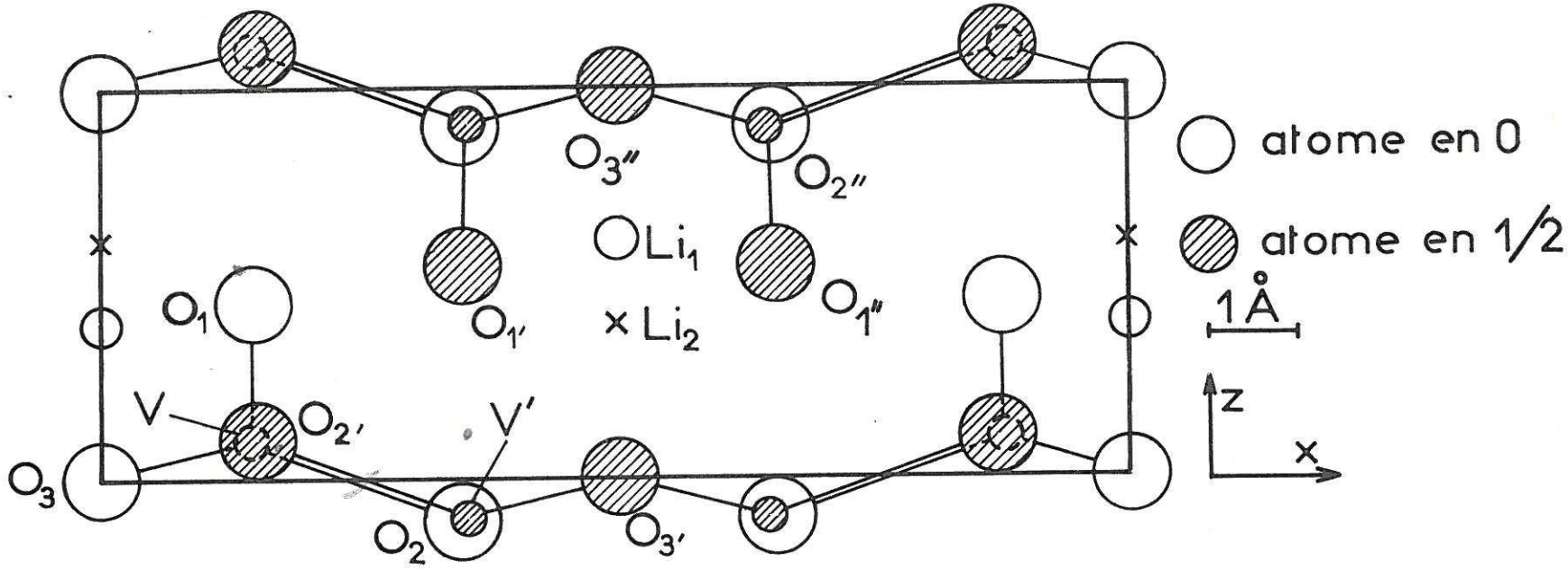
Coordonnées réduites pour V_2O_5 et $Li_{0,04}V_2O_5$

V_2O_5					$Li_{0,04}V_2O_5$				
Atomes	x	y	z	Position	Atomes	x	y	z	Position
V	0,1487	0	0,1086	4 (f)	V	0,1488	0	0,0993	4 (f)
O_1	0,146	0	0,471	4 (f)	O_1	0,151	0	0,455	4 (f)
O_2	0,181	0	0,002	4 (f)	O_2	0,349	0	0,903	4 (f)
O_3	0	0	0,003	2 (a)	O_3	0	0	0,002	2 (a)
					Li_1	$\frac{1}{2}$	0	0,58	2 (b)

Distances interatomiques dans $Li_{0,04}V_2O_5$ en Å

(erreur maximum : $\pm$ 0,05 Å)

V - V'	3,05	$O_1 - O_3$	2,62
V'- V''	3,41	$O_1 - O_2$	3,31
$V - O_1$	1,60	$O_{1'} - O_1$	2,92
$V - O_{2'}$	1,78	$O_{2'} - O_3$	2,51
$V - O_3$	1,76	$O_2 - O_{2'}$	3,00
$V - O_2$	2,45	$Li_1 - O_2$	2,10
$(V-O_1)'$	2,82	$Li_1 - O_{1'}$	2,45
$O_1 - O_{2'}$	2,42	$Li_1 - O_{3'}$	2,45



Projection de la structure de $Li_{0,04}V_2O_5$ sur le plan (001)

Fig. 7

Les bipyramides sont groupées deux par deux. Chaque groupe de bipyramides comporte une arête commune (O_2 - $O_{2'}$ par exemple). Ces assemblages constituent des chaînes doubles parallèles à l'axe Oy. Ces chaînes doubles ont en commun des atomes d'oxygène tels que O_3 ou $O_{3'}$.

L'ensemble des chaînes constitue des feuillets de composition $(V_2O_5)_n$ perpendiculaires à l'axe Oz.

La position des atomes de lithium ne pouvait être déterminée directement par le calcul par suite de la trop faible valeur du facteur de diffusion du lithium et d'un taux de présence qui n'est que de 4°/₀ des sites disponibles.

Une étude comparée des structures de V_2O_5 et de $Li_xV_2O_5\alpha$ permet cependant de préciser indirectement leur position.

D'après le groupe d'espace, le lithium ne peut occuper que des positions de coordonnées réduites $\frac{1}{2}$, 0, z. Deux valeurs de la coordonnée z sont théoriquement possibles : elles correspondent respectivement aux positions Li_1 et Li_2 mentionnées sur la figure 7.

La structure de la phase α, solution solide de lithium dans V_2O_5, diffère assez sensiblement de celle de V_2O_5. Les bipyramides constituées par le vanadium et son environnement deviennent plus régulières sous l'influence du lithium introduit. La comparaison des squelettes $(V_2O_5)_n$ dans $Li_xV_2O_5$ α et V_2O_5 montre que dans la phase α le vanadium s'est rapproché légèrement du plan xOy, les chaînes parallèles à Ox étant plus ouvertes. La position de l'atome O_3 ne s'est pas modifiée ; O_1 et O_2 se sont par contre sensiblement déplacés. Le déplacement du vanadium entraîne en effet celui de O_1, ce dernier est limité toutefois par la présence de O_3 qui le repousse. Le déplacement le plus net est celui de l'atome O_2 qui semble attiré vers le centre de la maille et qui vient se placer au-dessus du vanadium (fig. 8). Cette évolution ne peut s'expliquer que par la présence d'un ion lithium en position Li_1 (z = 0, 58) au centre d'un prisme à base triangulaire dont les sommets sont occupés

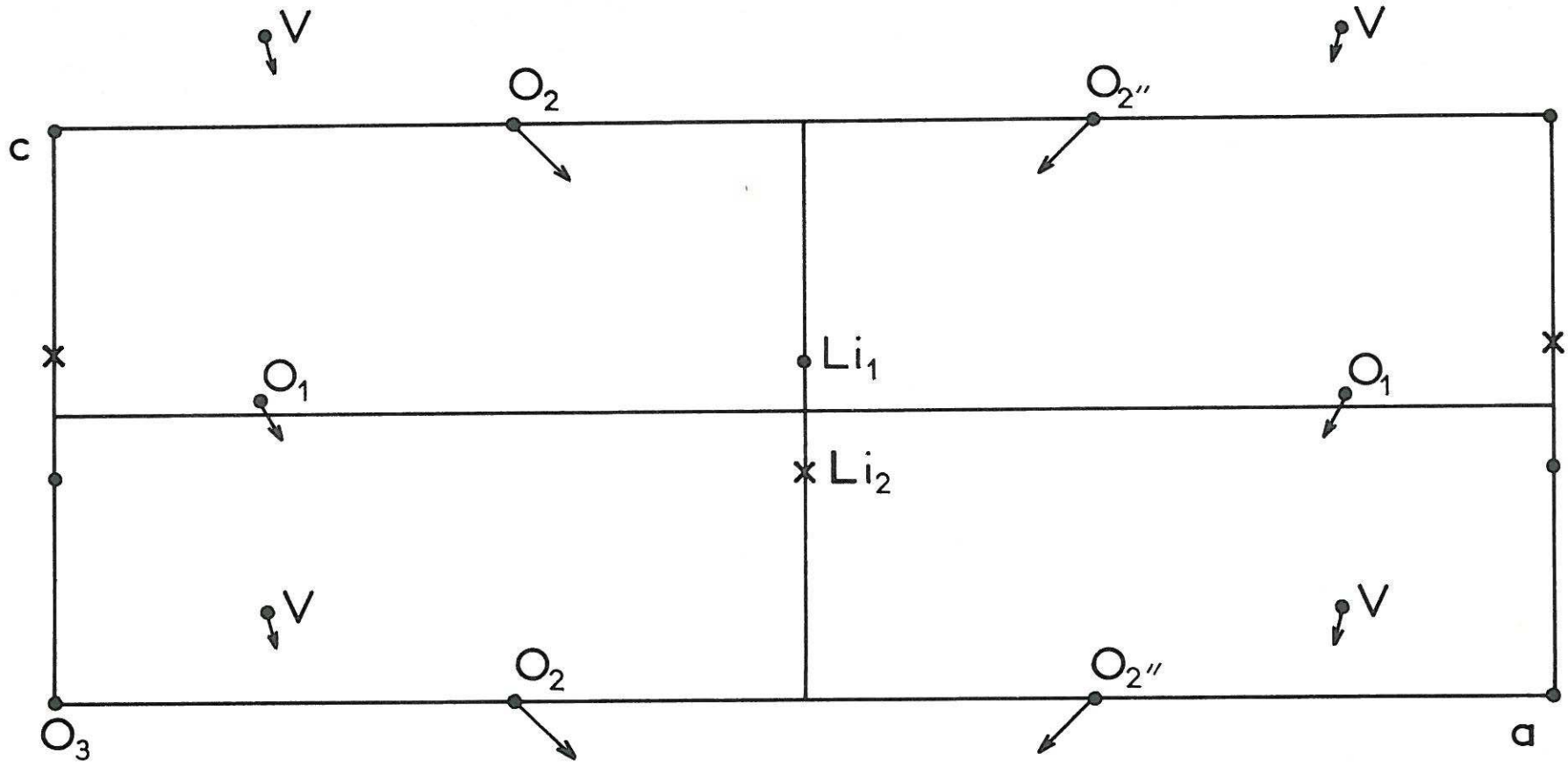


Fig. 8

par les atomes d'oxygène $O_{1'}$, $O_{1''}$, $O_{3''}$ à une distance Li_1-O = 2,45 Å; deux autres atomes d'oxygène ($O_{2''}$) plus rapprochés d'ailleurs, se trouvent dans le plan xOz (Li_1-$O_{2''}$ = 2,10 Å).

Nous avons rejeté la position Li_2(z = 0,40). Le lithium, pour pouvoir occuper cette position au centre d'un autre prisme à base triangulaire $O_{1'}$, $O_{1''}$, $O_{3'}$, devrait en effet repousser O_2 , éventualité évidemment exclue.

Dans le plan xOz les quatre oxygènes entourant Li_2 se trouveraient à des distances très supérieures à la distance Li-O = 1,98 Å donnée par les "International Tables of X Ray Cristallography" (Li_2- O_2 = 2,75 Å et Li_2-$O_{2''}$ = 2,82 Å).

L'expérience montre que des traces de lithium correspondant à la composition $Li_{0,005}V_2O_5$ suffisent à entraîner une telle modification de structure. Ce phénomène à caractère coopératif est à première vue assez surprenant. En fait on connaît d'autres exemples de solides dans lesquels des traces d'impuretés entraînent une régularisation de la structure : ainsi des traces de lithium améliorent-elles sensiblement la cristallisation de Al_2O_3 γ.

B - PHASE $Li_xV_2O_5$ β

Nous avons montré que cette phase était isotype de la phase $Na_{0,33}V_2O_5$ préparée par WADSLEY par chauffage suivi d'un refroidissement lent d'un mélange de V_2O_5 et de métavanadate de sodium $NaVO_3$ (13).

L'étude a été conduite de la même manière que celle de la phase α. Le monocristal utilisé correspond à la composition $Li_{0,30}V_2O_5$; il se présente sous la forme d'une aiguille bleu foncé à reflets métalliques

d'environ 2mm de long et 0,07mm^2 de section.

Le dosage effectué confirme la formule $Li_{0,30}V_2O_5$.

	% Exp.	% Théor.
Li	1,1	1,13
V^{5+}	47,2	47,08
V^{4+}	8,0	8,31
O	43,7	43,48

La phase β cristallise dans le système monoclinique (30). L'étude des diagrammes de cristal tournant et des rétigrammes obtenus pour le rayonnement K α du cuivre permet de déterminer les paramètres :

$$a = 10,03 \pm 0,02 \text{ Å}$$
$$b = 3,60 \pm 0,02 \text{ Å}$$
$$c = 15,38 \pm 0,02 \text{ Å}$$
$$\beta = 110°40' \pm 15'$$

Les rétigrammes permettent de mettre en évidence une seule règle d'existence :

$$h\,k\,l \qquad k + l = 2n$$

elle correspond à trois groupes d'espace possibles : C_2^3, A2, C_s^3, Am ou C_{2h}^3, A2/m.

La densité mesurée pycnométriquement (d = 3,50 ± 0,05) implique six motifs $Li_{0,30}V_2O_5$, soit deux motifs $Li_{0,90}V_6O_{15}$ par maille.

La densité calculée est en effet très voisine (d_x = 3,53).

Toutes ces données se rapprochent de celles de $Na_{0,33}V_2O_5$. La similitude apparaît dans le tableau 4.

TABLEAU 4

	$Li_{0,90}V_6O_{15}$	NaV_6O_{15}
Paramètres	a = 10,05 Å b = 3,60 Å c = 15,38 Å β = 110,7°	a = 10,08 Å b = 3,61 Å c = 15,44 Å β = 109,6°
Groupe spatial	A 2/m	A 2/m
d	3,50	3,55
d_x	3,53	3,57
Z	2	2

La projection de la fonction de PATTERSON sur le plan xOz pour $Li_{0,30}V_2O_5$ (fig. 9) est analogue à celle relative à $Na_{0,33}V_2O_5$. Les positions des atomes seront donc voisines en première approximation et nous utiliserons le groupe d'espace A 2/m proposé par WADSLEY pour $Na_{0,33}V_2O_5$.

Après un premier calcul utilisant les coordonnées de WADSLEY, qui nous donne les signes des facteurs de structure, la projection de la structure sur le plan xOz donnée par le photosommateur laisse apparaître

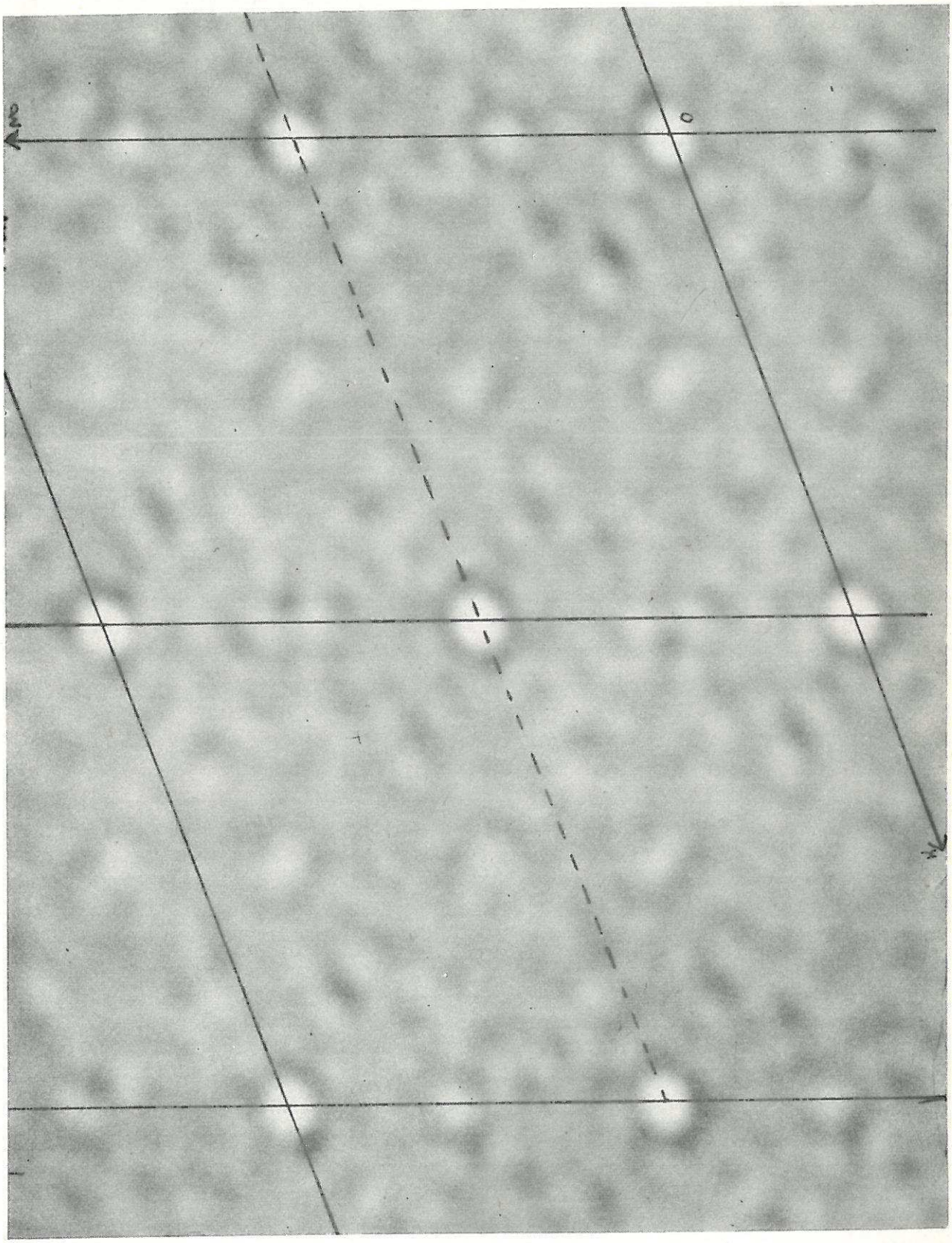


Fig. 9

nettement le motif dessiné par les atomes lourds c'est-à-dire les atomes de vanadium (fig. 10).

Nous avons corrigé légèrement la position des atomes lourds en nous appuyant sur cette projection et reconstitué alors l'environnement du vanadium en atomes d'oxygène en utilisant les valeurs déterminées par A. D. WADSLEY pour les distances interatomiques V-O.

Des cycles d'affinement automatiques portant sur les taches observées h01 nous permettent de préciser les positions des atomes de vanadium et d'oxygène. Ce n'est qu'au cours des derniers cycles que nous avons placé les atomes de lithium.

Le facteur de reliabilité obtenu pour les 106 taches visibles d'indice h01 est R = 0,17. Pour l'ensemble des 145 réflexions possibles, le facteur R est inférieur à 0,28.

La coordonnée réduite y = 0 choisie pour l'ensemble des atomes se justifie par la faible valeur du facteur de reliabilité R = 0,22 pour les 305 taches observées de notation h01, h11, h21 et h31.

Le facteur d'agitation thermique moyen est B = 0,3 $Å^2$.

Les coordonnées réduites des atomes et les distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau 5.

La projection de la structure sur le plan xOz est représentée par la figure 11.

Des atomes d'oxygène constituent des octaèdres déformés autour des atomes de vanadium V_1 et V_2 (fig. 12 a). Le troisième atome de vanadium V_3 est également à l'intérieur d'un octaèdre, mais celui-ci est beaucoup plus déformé : cinq oxygènes sont plus proches de l'atome central de vanadium que le sixième (O_6). V_3 se trouve ainsi déplacé vers le centre d'une bipyramide triangulaire déformée (fig. 12 b).

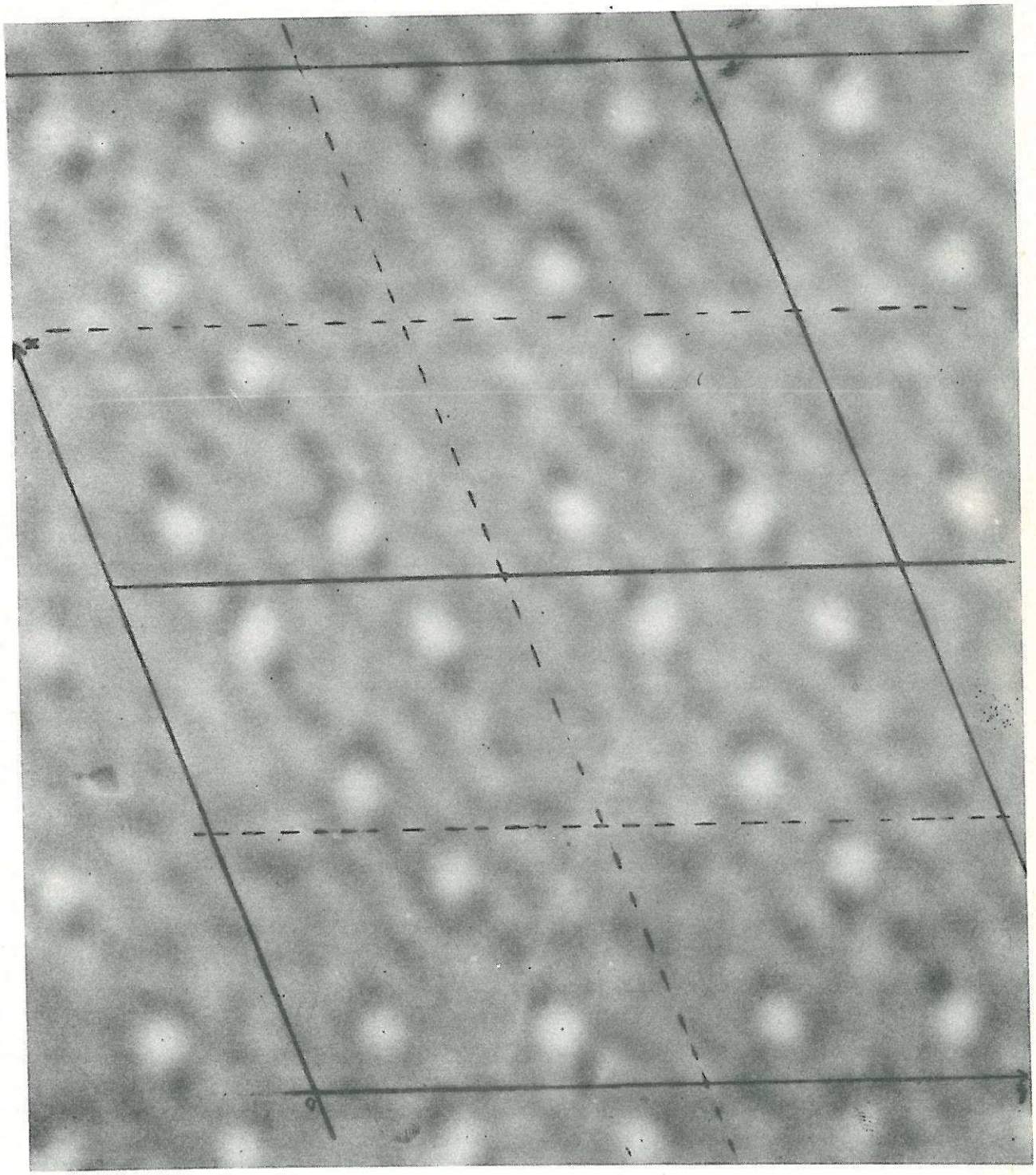


Fig. 10

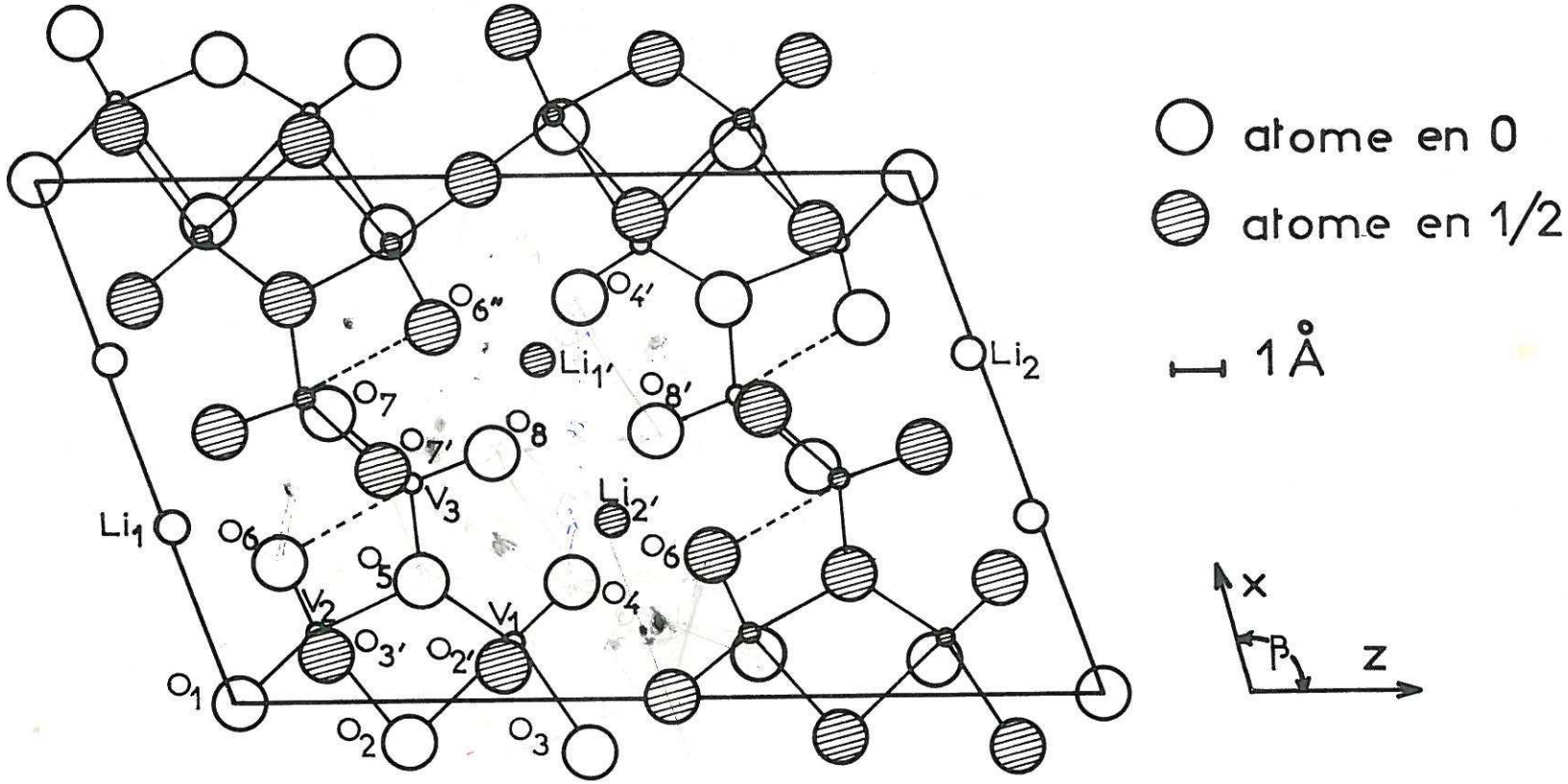
TABLEAU 5

Coordonnées réduites pour $Li_{0,30}V_2O_5$

Atome	x	y	z	Position
V_1	0,109	0	0,338	4 (i)
V_2	0,119	0	0,120	4 (i)
V_3	0,342	0	0,290	4 (i)
O_1	0	0	0	2 (a)
O_2	0,082	0	0,825	4 (i)
O_3	0,096	0	0,628	4 (i)
O_4	0,231	0	0,435	4 (i)
O_5	0,232	0	0,263	4 (i)
O_6	0,274	0	0,109	4 (i)
O_7	0,434	0	0,774	4 (i)
O_8	0,478	0	0,399	4 (i)
Li	0,342	0	0,003	4 (i)

Distances interatomiques en Å à $\pm$ 0,05 Å

$V_1 - V_2$	3,40	$V_2 - O_2$	2,44	$O_1 - O_2$	3,07
$V_1 - V_3$	3,40	$V_2 - O_{3'}$	1,82	$O_1 - O_6$	2,68
$V_2 - V_3$	3,20	$V_3 - O_8$	1,57	$O_2 - O_3$	3,09
$V_1 - O_2$	2,48	$V_3 - O_5$	1,84	$O_2 - O_5$	2,96
$V_1 - O_{2'}$	1,82	$V_3 - O_7$	2,08	$O_3 - O_4$	2,95
$V_1 - O_3$	2,26	$V_3 - O_6$	2,65	$O_5 - O_4$	2,70
$V_1 - O_5$	1,97	$V_3 - O_{7'}$	2,10	$O_5 - O_6$	2,56
$V_1 - O_4$	1,57	$Li_{1'} - O_{6''}$	1,96	$O_5 - O_8$	2,62
$V_2 - O_1$	1,81	$Li_{1'} - O_8$	2,62	$O_6 - O_7$	2,85
$V_2 - O_6$	1,63	$Li_{1'} - O_{4'}$	2,45	$O_8 - O_4$	2,85



Projection de la structure $Li_{0,30}V_2O_5$ sur le plan (010)

Fig. 11

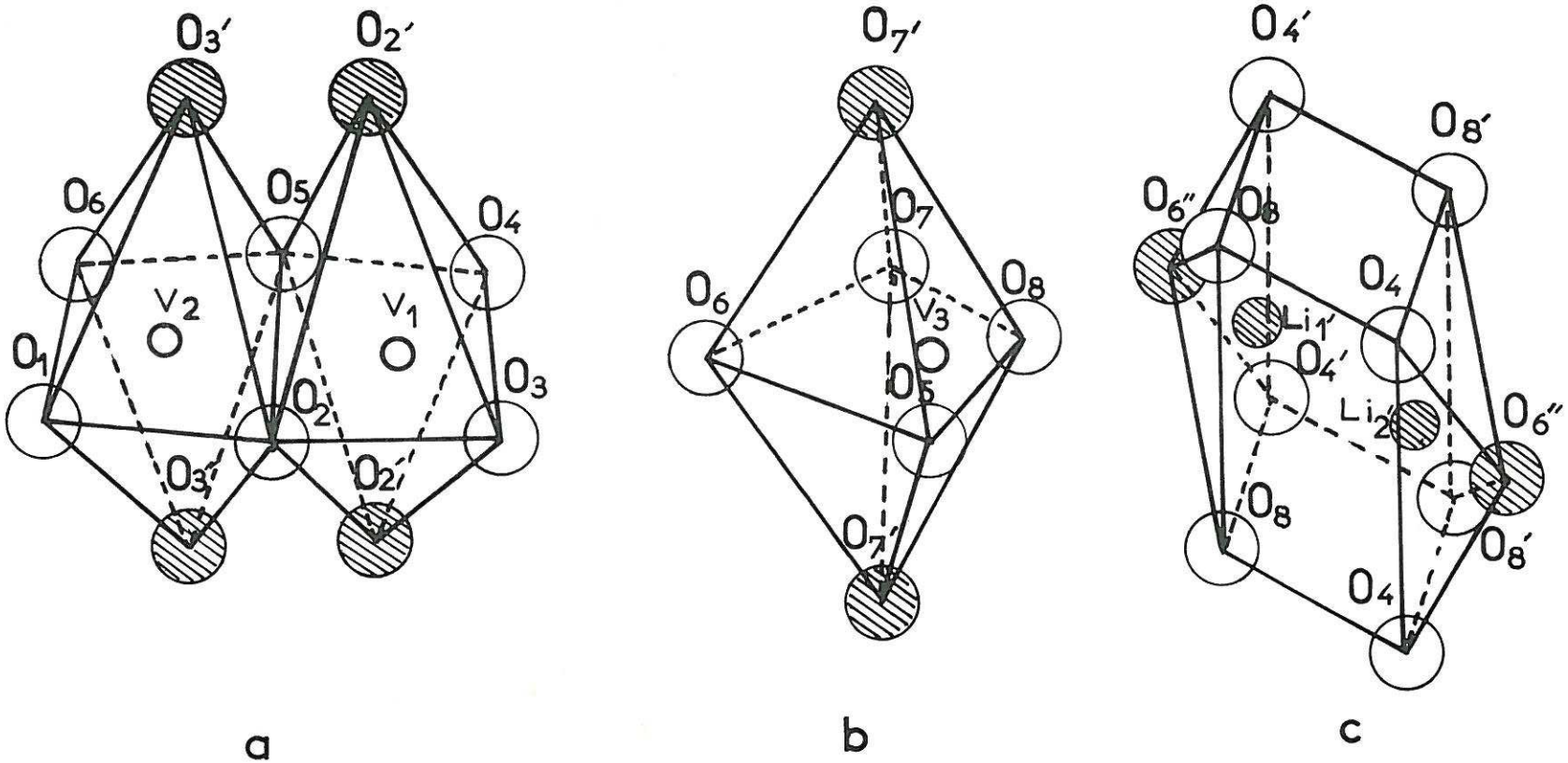

O3′
O2′
O6
O5
O4
V2
V1
O1
O2
O3
O3′
O2′
a
O7′
O7
O6
V3
O8
O5
O7′
b
O4′
O8′
O6″
O8
O4
Li1′
O4′
Li2′
O6″
O8
O8′
O4
c

Fig. 12

Les octaèdres relatifs à V_1 et V_2 s'associent deux par deux avec une arête commune O_2O_5. Une double chaîne formée par les groupements d'octaèdres reliés entre eux par deux sommets ($O_{3'}$ et $O_{2'}$) s'allonge parallèlement à Oy.

Les bipyramides triangulaires relatives à V_3 sont rattachées à ces chaînes par le somme O_5.

Elles constituent, elles-aussi des groupements à arête commune $O_7O_{7'}$ qui forment des chaînes doubles parallèles à Oy.

Les sites occupés par le lithium à 45°/₀ sont groupés deux par deux. Ils se trouvent au centre d'un dodécaèdre aux sommets duquel sont placés les atomes d'oxygène (fig. 12 c). Dans la maille cristalline, ces dodécaèdres constituent de véritables "tunnels".

La distance Li_1-O_6 est sensiblement plus proche de la somme des rayons ioniques que la distance correspondante Na-O de la phase $Na_{0,33}V_2O_5$, propriété qu'explique le pouvoir polarisant plus élevé des ions Li^+.

C - PHASE $Li_xV_2O_5$ γ

La phase γ correspond à une structure entièrement nouvelle.

Le monocristal étudié correspond à x = 1 c'est-à-dire à la formule limite supérieure de la phase. Il se présente sous forme d'une fine aiguille prismatique de couleur bleu foncé à reflets métalliques d'environ 4mm de long sur 0,03mm^2 de section.

L'analyse chimique portant sur 300mg de produit donne les résultats suivants :

	% Exp.	% Théor.
Li	3,5	3,67
V^{5+}	27,0	26,98
V^{4+}	26,8	26,98
O	42,7	42,37

La phase γ cristallise dans le système orthorhombique, comme le révèle l'étude radiocristallographique effectuée à l'aide du rayonnement Cu Kα (31).

Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 9,702 \pm 0,005 \text{ Å}$$
$$b = 3,607 \pm 0,003 \text{ Å}$$
$$c = 10,664 \pm 0,009 \text{ Å}$$

Les règles d'existence des taches ont été relevées sur les rétigrammes RIMSKY. Les indices de MILLER relatifs aux plans de notation hk0 et 0kl sont tels que :

$$hk0 \qquad h = 2n$$
$$0kl \qquad k + l = 2n$$

Ces règles correspondent aux groupes d'espace C_{2v}^{9}, $Pn2_1a$ ou D_{2h}^{16}, Pnma.

La densité mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique ($d = 3,35 \pm 0,05$) implique quatre motifs LiV_2O_5 par maille. La densité calculée est $d_x = 3,38$.

Dans l'hypothèse, confirmée finalement par le calcul, du groupe C_{2v}^{9} auquel nous nous sommes arrêtés, nous disposions d'une position générale à 4 équivalents ; il nous fallait donc pour connaître la structure déterminer 8 positions atomiques différentes, soit deux positions pour le vanadium, cinq pour l'oxygène et une pour le lithium. Une remarque nous a été particulièrement précieuse : l'étude des rétigrammes montre que la distribution des intensités des taches est analogue pour les plans h01 et h21. Nous en avons déduit que les atomes sont situés dans deux plans perpendiculaires à l'axe de croissance Oy et distants de b/2. L'expérience devait nous montrer que cette propriété était très largement répandue dans les diverses structures de bronzes de vanadium.

Nous avons effectué la projection de PATTERSON $P_{(u,0,w)}$ et utilisé ensuite la méthode classique de l'atome lourd, la contribution des atomes de vanadium étant prépondérante par rapport à celle des atomes d'oxygène et de lithium.

Sur la projection sur le plan xOz de la fonction de PATTERSON représentée par la figure 13, nous avons essayé, en utilisant la méthode des superpositions de J. CLASTRE et R. GAY (34), de sélectionner les pics correspondant aux vecteurs distances interatomiques V - V. Après **plusieurs** essais nous obtenons deux types de positions possibles pour les projections des deux atomes de vanadium sur le plan xOz :

a) $V_1 \begin{cases} x_1 = 0,379 \\ z_1 = 0,502 \end{cases}$ $V_2 \begin{cases} x_2 = 0,064 \\ z_2 = 0,596 \end{cases}$

b) $V_1 \begin{cases} x_1 = 0,379 \\ z_1 = 0,502 \end{cases}$ $V_2 \begin{cases} x_2 = 0,064 \\ z_2 = 0,404 \end{cases}$

Les assemblages atomiques résultant de ces positions du vanadium sont analogues mais impliquent un choix différent pour l'origine de la maille. La solution a)n'est retenue qu'après détermination des facteurs de structure pour les plans h11 et h21.

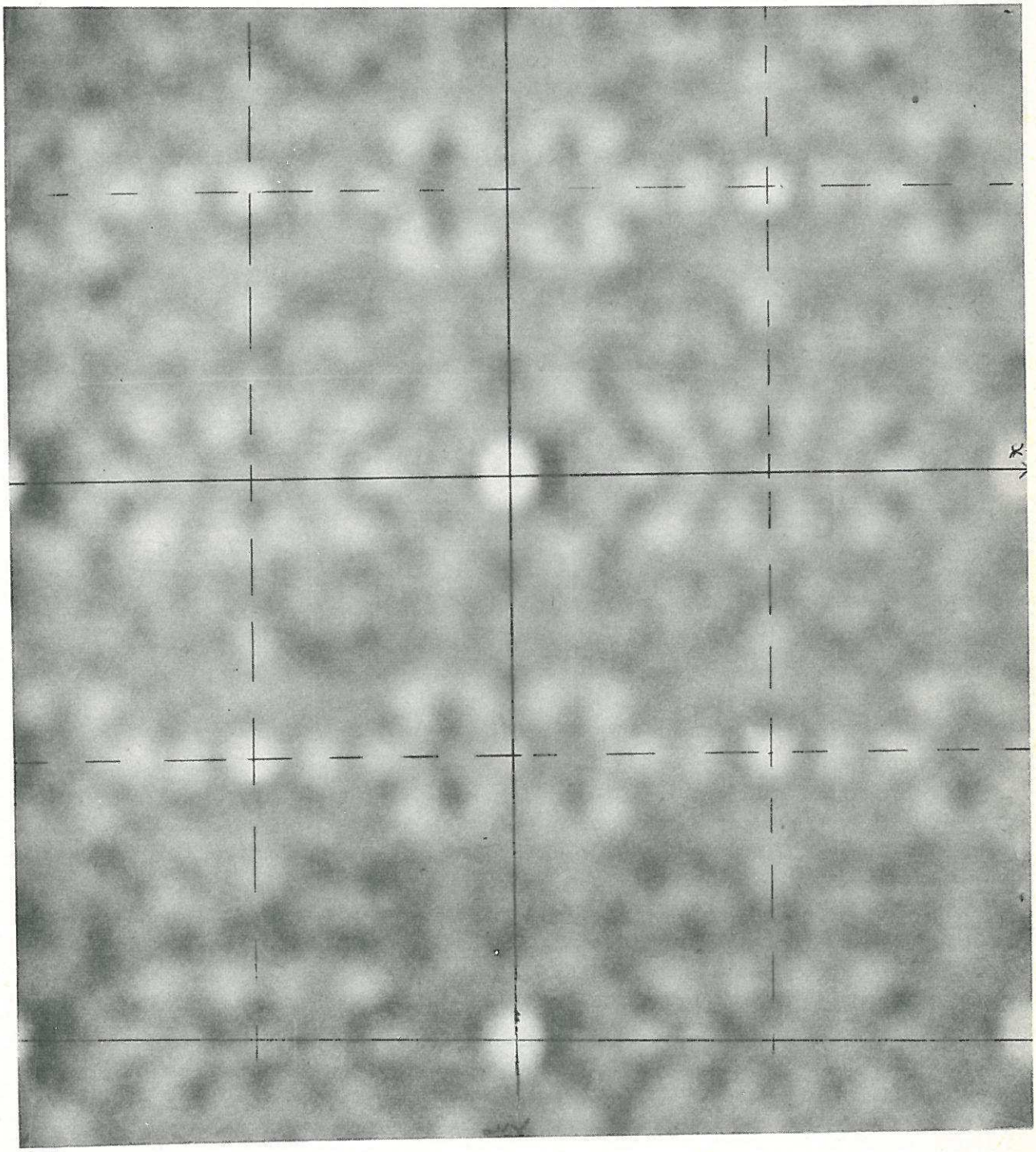


Fig. 13

Nous pensions placer les atomes d'oxygène en attribuant le signe de la contribution des atomes de vanadium aux facteurs $F_{o(h01)}$. La projection au photosommateur indique très nettement la position des atomes de vanadium (fig. 14) ; la place des atomes d'oxygène n'apparaît cependant pas clairement.

Une nouvelle synthèse de FOURIER effectuée avec les valeurs de la fonction (F_o - $F_{c\ vanadium}$) élimine les pics dus au vanadium et fait apparaître des pics que l'on peut attribuer aux atomes d'oxygène (fig. 15).

Le facteur de reliabilité est alors de 0,26.

La structure de départ paraissant valable, des cycles d'affinement ont été entrepris.

Lorsque les positions des atomes de vanadium et d'oxygène étaient approximativement déterminées, les positions du lithium ont été précisées. Le facteur de reliabilité pour les 78 taches visibles de notation h01 correspond finalement à la valeur : R = 0,14.

Un facteur d'agitation thermique moyen est attribué à tous les atomes : B = 2,50 $Å^2$.

Les coordonnées réduites des atomes sont rassemblées dans le tableau 6, ainsi que les distances interatomiques.

La coordonnée réduite y = 0,000 se justifie par la faible valeur du facteur de reliabilité obtenu pour les 224 taches observées correspondant aux plans h01, h11, h21 et h31 : R = 0,18.

Nous avons éliminé le groupe D_{2h}^{16}, celui-ci ne nous permettant pas de placer les atomes avec un facteur de reliabilité acceptable.

La projection de la structure est représentée par la figure 16.

Les atomes de vanadium V_1 et V_2 se trouvent au centre de bipyramides triangulaires. Celles-ci sont groupées deux par deux avec des

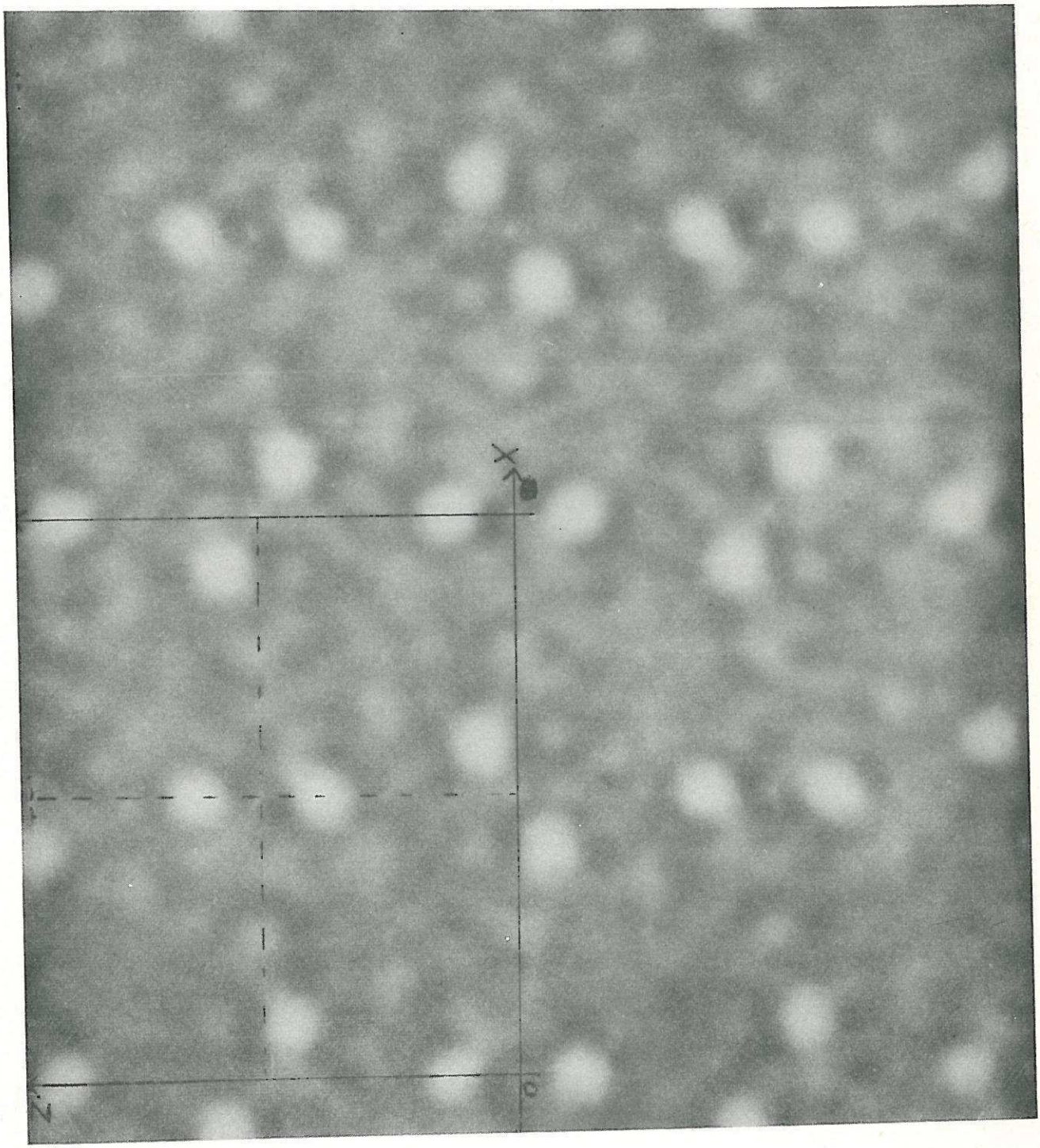


Fig. 14

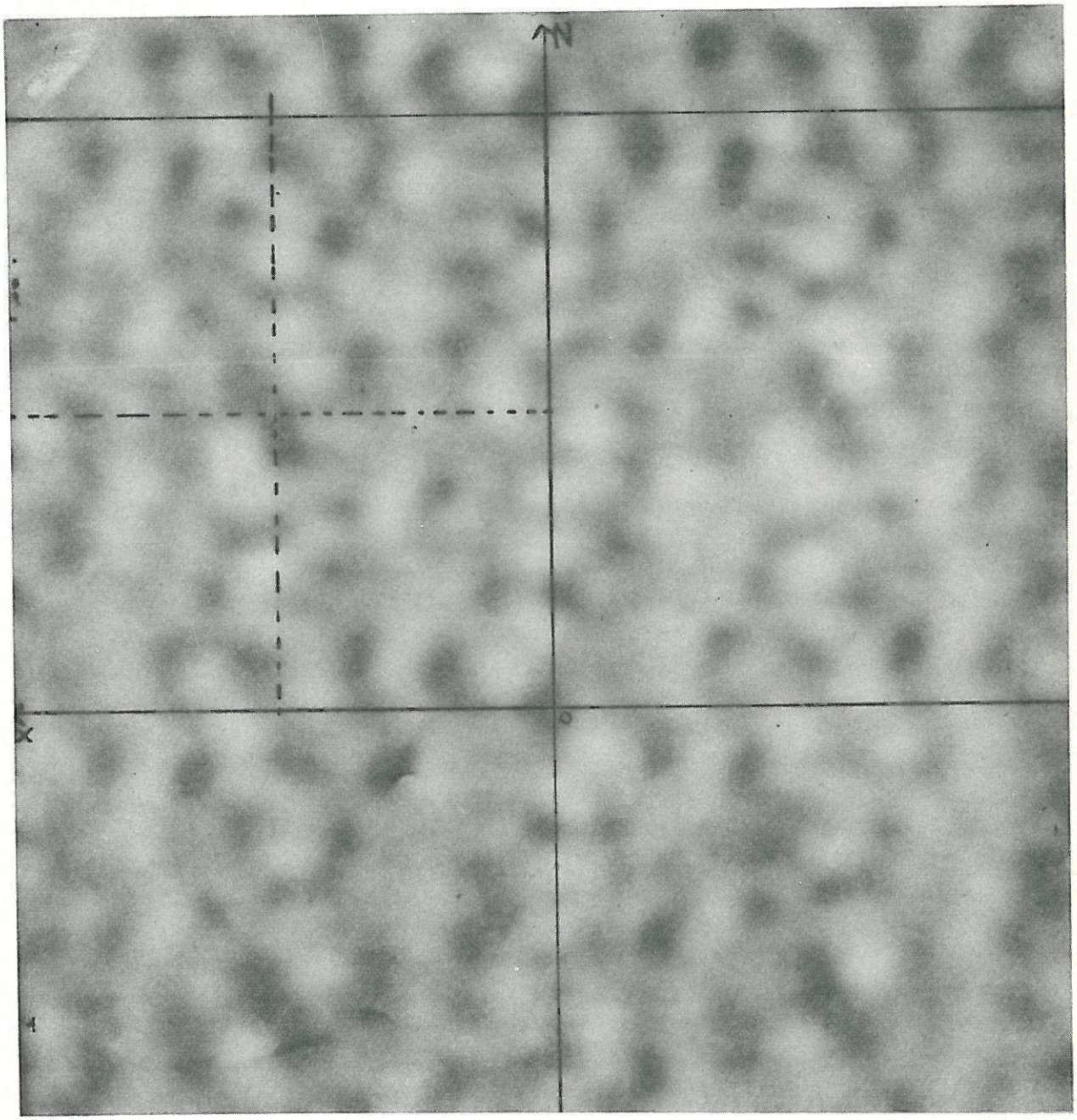


Fig. 15

TABLEAU 6

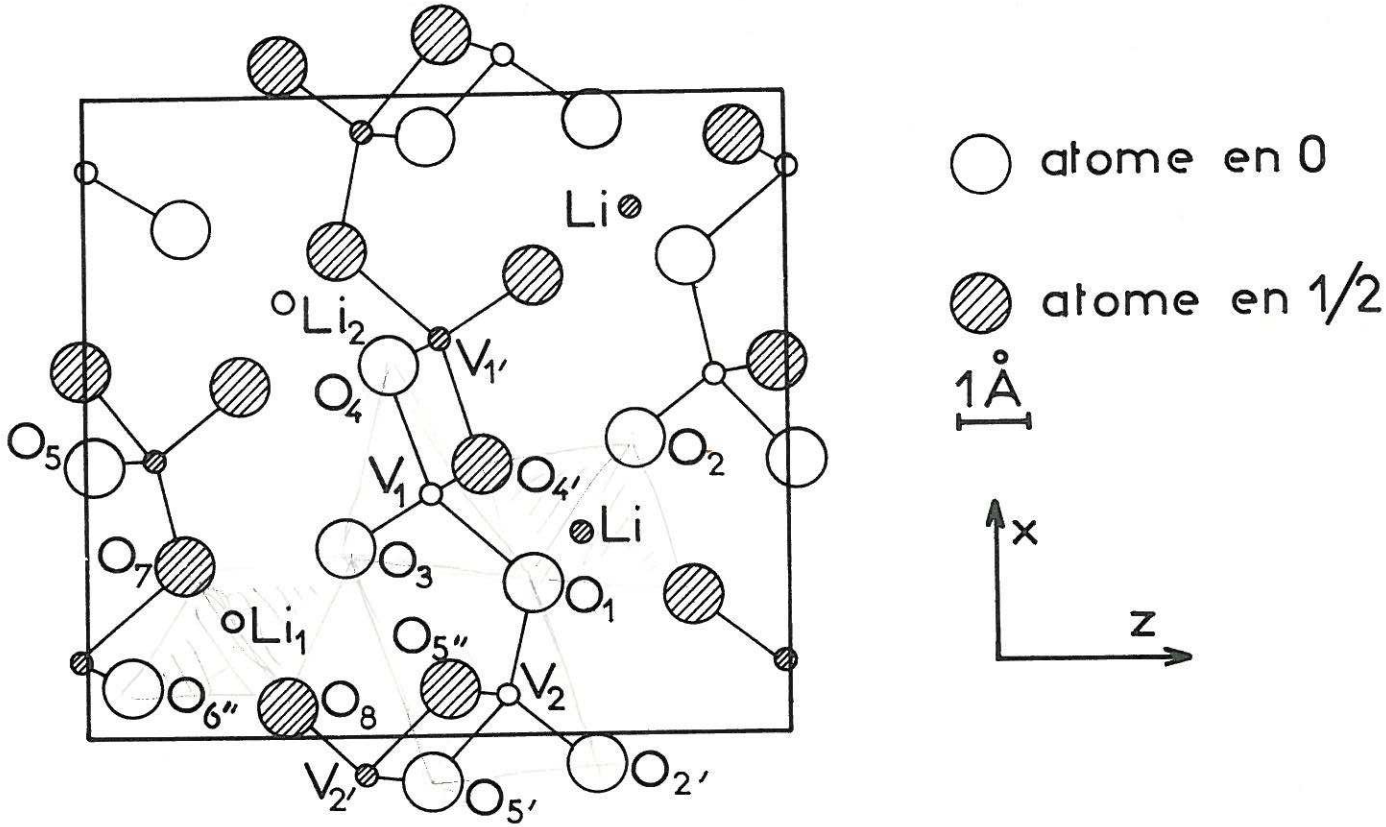
Coordonnées réduites des atomes dans LiV_2O_5

Atomes	x	y	z	Position
V_1	0,3778	0,000	0,4980	4 (a)
V_2	0,0658	0,000	0,5977	4 (a)
O_1	0,235	0,000	0,635	4 (a)
O_2	0,462	0,000	0,782	4 (a)
O_3	0,292	0,000	0,365	4 (a)
O_4	0,573	0,000	0,431	4 (a)
O_5	0,430	0,000	0,012	4 (a)
Li	0,183	0,000	0,217	4 (a)

Distances interatomiques dans LiV_2O_5 en Å

(Erreur maximum : $\pm$ 0,05 Å)

V_1-O_1	2,02	O_3-O_4	2,81	$V_2-O_{5''}$	2,04	Li_1-O_7	2,16
V_1-O_4	2,02	O_4-O_1	3,94	$O_1-O_{2'}$	2,79	Li_1-O_8	2,38
V_1-O_3	1,65	V_2-V_1	3,30	$O_{2'}-O_{5'}$	2,47	O_7-O_8	2,70
$V_1-O_{4'}$	2,01	V_2-O_1	1,69	$O_{5'}-O_1$	3,31	O_3-O_7	3,05
$V_1-V_{1'}$	2,98	$V_2-O_{2'}$	1,63	Li_1-O_3	1,90	O_3-O_8	3,18
O_1-O_3	2,94	$V_2-O_{5'}$	1,76	$Li_1-O_{6''}$	1,90	$O_{6''}-O_7$	2,69



Projection de la structure de LiV_2O_5 sur le plan (010)

Fig. 16

arêtes communes ($O_4O_{4'}$ ou $O_5O_{5''}$). Le groupe relatif à V_1 est représenté par la figure 17 a. Les chaînes doubles constituées par ces bipyramides s'allongent suivant l'axe de croissance Oy. Elles sont reliées entre elles par des sommets oxygénés communs tels que O_1 (fig. 17 b). Ces chaînes constituent des feuillets parallèles au plan xOy.

On notera que les bipyramides relatives à V_1 et V_2 possèdent des volumes différents, les distances moyennes vanadium-oxygène étant respectivement de 1,94 Å et de 1,83 Å.

Ce phénomène a été également signalé par S. ANDERSSON (35) lors de l'étude récente de la structure du bronze $Ag_xV_2O_5$ δ (x = 0,68) et par J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER (36) lors de la détermination de la structure du bronze $Na_xV_2O_5$ α' (x = 1).

Nous sommes tentés d'en déduire que les atomes de vanadium de degré d'oxydation 4 occupent préférentiellement les sites V_1 qui correspondent aux volumes les plus importants, les positions V_2 étant plutôt occupées par des atomes de vanadium de degré d'oxydation 5. Cette solution est évidemment toute relative : le domaine d'existence de $Li_xV_2O_5$ γ s'étend de x = 0,88 à x = 1 et comporte donc généralement un excès de vanadium pentavalent. Le vanadium ne se trouve d'ailleurs pas sous forme purement ionique, la conductibilité électrique supposant de toute manière un mécanisme par sauts incompatible avec une localisation formelle des atomes de vanadium de nombres d'oxydation 4 et 5.

La faiblesse du facteur de diffusion du lithium et la marge d'erreur inhérente aux mesures des intensités observées ne permettent pas de mettre nettement en évidence le lithium par fonction différence. La position finale choisie qui donne le meilleur facteur de reliabilité pour l'ensemble des taches observées est un site octaédrique (fig. 17 c).

Le lithium assure la cohésion entre les feuillets parallèles au plan xOy formés par les doubles chaînes, feuillets entre lesquels il s'in-

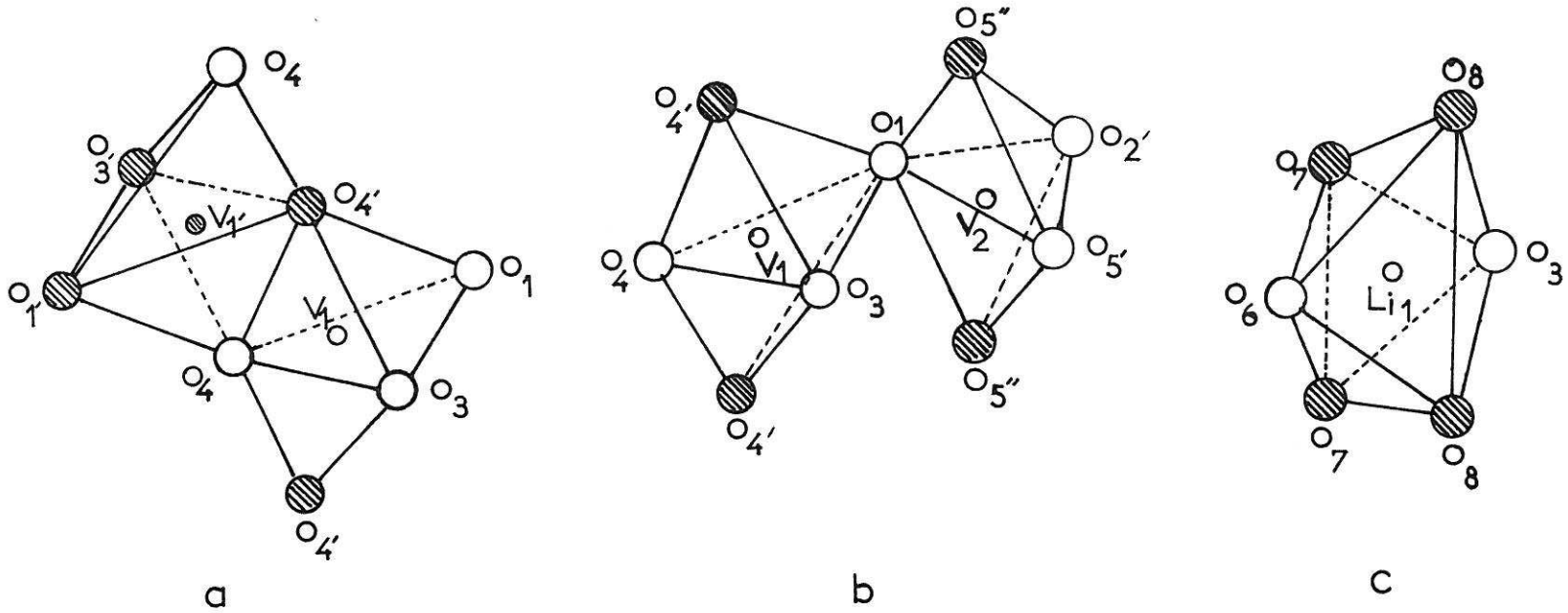

O4
O3'
O4'
V1'
O1'
O1
V1
O4
O3
O4'
a
O5''
O4'
O1
O2'
O4
V1
O3
V2
O5'
O5''
O4'
b
O8
O7
O3
O6
Li1
O7
O8
c

Fig. 17

sère. On conçoit dans ces conditions que la majorité des sites destinés au lithium doit être occupée pour que la phase γ puisse se former : le taux d'occupation varie effectivement de 88°/₀ ($Li_{0,88}V_2O_5$) à 100°/₀ (LiV_2O_5) dans nos conditions de préparation.

VI - COMPARAISON DES DIVERSES STRUCTURES

Dans les trois phases étudiées, le vanadium présente un environnement bipyramidal triangulaire ou octaédrique.

La structure en bipyramides triangulaires qui se rencontre assez rarement pour les éléments de transition est cependant relativement fréquente pour les composés oxygénés du vanadium. On la relève par exemple dans les phases suivantes : V_2O_5 (21) (22), $Na_{0,33}V_2O_5$ et $Li_{1,50}V_3O_8$ (13) (14), les métavanadates hydratés KVO_3, H_2O (37) et $Ca(VO_3)_2$, 2 H_2O (38), plus récemment les bronzes $Ag_xV_2O_5$ δ (35) et $Na_xV_2O_5$ α' (36).

L'étude cristallographique proprement dite ne permet pas d'expliquer la limite supérieure de la phase α (x = 0,13). Il semble raisonnable d'admettre que l'insertion d'une quantité d'ions suffisamment importante dans la maille de V_2O_5 entraîne l'éclatement de celle-ci. Cet éclatement se produit pour des concentrations plus faibles encore en sodium (x = 0,02) et en potassium (x = 0,01) dont les rayons ioniques sont supérieurs à ceux du lithium.

Par contre, pour la phase β on peut penser que la saturation des sites destinés au lithium qui correspond à la formule $Li_{0,667}V_2O_5$ entraîne la formation pour x > 0,667 d'un nouveau type cristallin. En fait dans nos conditions de préparation ce phénomène se produit dès la valeur x = 0,62.

De même pour la phase γ, la formule LiV_2O_5 correspond à une saturation des sites du lithium.

Nous remarquons aussi la similitude des chaînes V - V de la phase γ et de celles qui s'allongent selon un axe sensiblement parallèle à Ox dans la phase β (fig. 18).

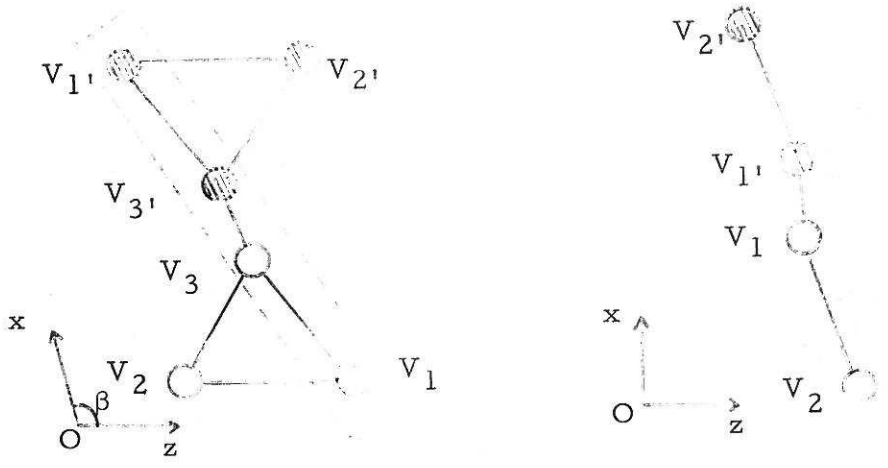


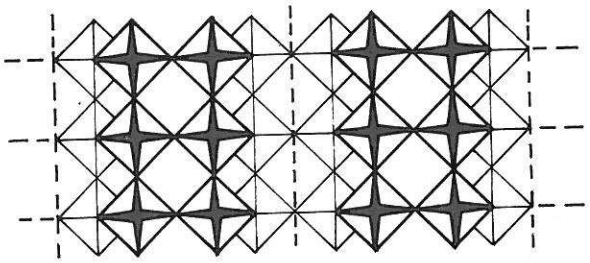
Fig. 18

On peut peut-être en déduire par analogie que dans les structures des phases β riches en lithium, le vanadium tétravalent occupe préférentiellement les sites V_3.

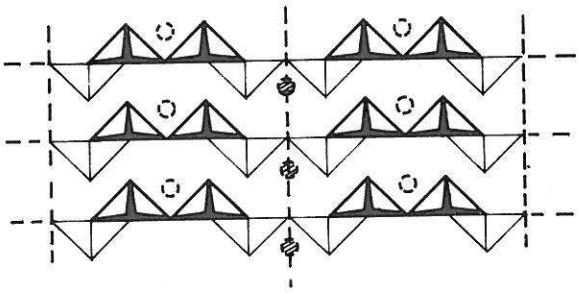
La phase β diffère des phases α et γ par le mode d'insertion des ions lithium : alors que les ions alcalins s'insèrent dans α et γ entre des feuillets parallèles de composition $(V_2O_5)_n$, ils occupent dans la phase β de véritables tunnels avec des distances Li - O relativement importantes.

La figure 19 résume l'évolution des diverses structures avec x croissant ; les structures sont schématisées selon la représentation utilisée par A. MAGNELI et S. ANDERSSON.

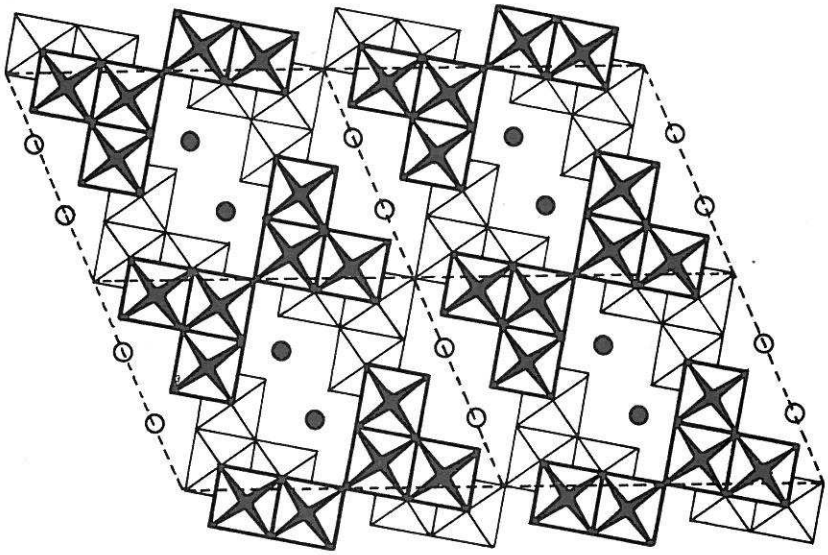
Dans aucun des bronzes étudiés le rapport $\frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 1$ n'est jamais dépassé. Lorsque le vanadium tétravalent devient suffisamment abondant, il se dismute en donnant naissance à des composés dans lesquels le vanadium possède les degrés d'oxydation 3 et 5. Cette réaction est à



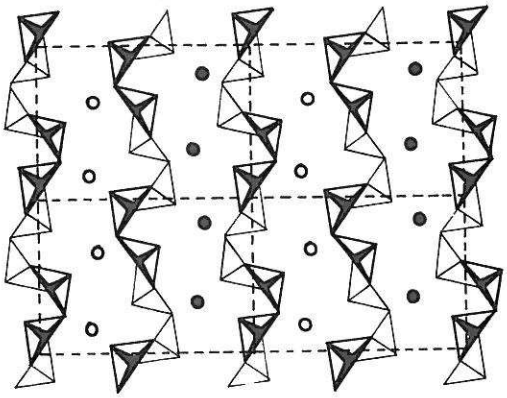
V_2O_5



α



β



γ

Fig. 19

mettre en parallèle avec la dismutation de VO_2 en V_2O_3 et $LiVO_3$ en présence de Li_2O.

Ce phénomène est assez exceptionnel car il n'apparaît pas avec d'autres métaux alcalins tels que le sodium ou le potassium pour lesquels on observe la formation d'hypovanadates.

CHAPITRE II

ACTION DU MAGNESIUM ET DU ZINC SUR L'ANHYDRIDE VANADIQUE V_2O_5

Parallèlement à l'étude du système $Li_xV_2O_5$ un certain nombre de systèmes $M_xV_2O_5$ à élément d'insertion monovalent ont fait l'objet au laboratoire de recherches systématiques. C'est ainsi qu'ont été étudiées les séries du sodium, du potassium, du cuivre et de l'argent (29) (39). Tous ces systèmes sont caractérisés par l'existence de phases β isotypes, par contre les phases riches en élément d'insertion sont toutes différentes : la phase $Li_xV_2O_5$ γ ne se retrouve dans aucun des systèmes cités. Alors que pour une raison de commodité les phases contenant des ions alcalins sont obtenues par synthèse des oxydes ou par action de VO_2 sur des vanadates, les bronzes $Cu_xV_2O_5$ et $Ag_xV_2O_5$ sont préparés au contraire, dans un souci de simplicité, par action du métal sur V_2O_5.

Il était tentant d'essayer de généraliser cette étude à des éléments de degré d'oxydation supérieur à 1. Bien qu'aucun bronze de ce type n'ait été antérieurement mis en évidence, il n'y avait aucune raison de supposer à priori que de tels composés n'étaient pas susceptibles de

se former. Pour pouvoir comparer plus utilement les résultats obtenus à ceux du lithium, élément léger, nous avons porté notre attention sur des éléments dont le rayon ionique n'est pas très élevé.

C'est ainsi que nous avons été amenés à étudier l'action du magnésium puis du zinc sur l'anhydride V_2O_5 ($r_{Mg^{2+}} = 0,66$ Å; $r_{Zn^{2+}} = 0,74$ Å) (40).

Nous avons groupé les résultats obtenus pour ces deux éléments, résultats qui présentent de nombreuses similitudes. L'action du magnésium sur V_2O_5 a été étudiée en collaboration avec M. POUCHARD et M. LAMAZOU.

I - REPRESENTATION GRAPHIQUE

Nous avons adopté le mode de représentation précédemment utilisé pour les composés du lithium.

Si nous nous reportons à la figure 1, les sommets A, B, C représentent respectivement les oxydes V_2O_5, $(VO_2)_2$ et MO (M = Mg, Zn). Le métal M correspond au point D symétrique de A par rapport à BC.

Toute famille de bronzes de magnésium ou de zinc $M_xV_2O_5$ peut s'exprimer à l'aide de la formule : $(1-x)V_2O_5$, $x(VO_2)_2$, xMO. Chaque insertion d'un ion M^{2+} est compensée par la substitution à deux ions V^{5+} de deux ions V^{4+}. Le rapport moléculaire $\frac{MO}{(VO_2)_2}$ est donc égal à 1. Une famille $M_xV_2O_5$ est ainsi représentée par un segment de droite AD.

II - APPAREILLAGE

Nous avons eu recours à l'appareillage décrit précédemment.

Les réactions ont également été effectuées en tubes vycor scellés sous vide. Cette méthode permet d'effectuer simultanément dans un

four de grandes dimensions un grand nombre de réactions différentes ; elle présente l'avantage de permettre des traitements thermiques identiques lors de l'étude de réactions parallèles.

La forte résistance du vycor aux chocs thermiques autorise également des trempes énergiques de la température de réaction à la température ordinaire, trempes qui par conséquent figent à 20°C les structures obtenues à la température de préparation.

III - LES DIVERS SYSTEMES BINAIRES

Il nous a paru opportun de faire précéder l'étude de l'action du magnésium et du zinc sur V_2O_5 de rappels bibliographiques sur les vanadates et hypovanadates et même de préciser à nouveau certaines données sur les vanadates de magnésium et de zinc.

A - LES SYSTEMES MO - V_2O_5

1) Travaux antérieurs

a) Le système MgO - V_2O_5

J. JANDER et W. LORENZ ont mis en évidence un métavanadate de magnésium $Mg(VO_3)_2$, qu'ils obtenaient par action à 650°C de l'oxyde MgO sur l'anhydride V_2O_5 (41).

R. KOLHMULLER et J. PERRAUD ont effectué une étude complète des équilibres liquides-solides MgO - V_2O_5 par analyse thermique (42).

Ces auteurs signalaient l'existence de trois phases : le métavanadate $Mg(VO_3)_2$, le pyrovanadate $Mg_2V_2O_7$ et l'orthovanadate $Mg_3(VO_4)_2$.

A. DURIF a déterminé la structure de l'orthovanadate $Mg_3(VO_4)_2$ qui est orthorhombique, avec les paramètres : a = 8,32 Å, b = 11,43 Å, c = 6,05 Å. Le groupe spatial est D_{2h}^{18}, Abam (43).

D'autres vanadates de magnésium ont été obtenus par voie aqueuse avec des rapports $\frac{V_2O_5}{MgO}$ égaux à 2, 3/2 ou $\frac{5}{3}$: MgV_4O_{11}, $8H_2O$ (44), $Mg_2V_6O_{17}$, 9,5 H_2O (45), $Mg_3V_{10}O_{28}$, 28 H_2O (46).

b) Le système ZnO - V_2O_5

L'existence d'un métavanadate et d'un pyrovanadate a été antérieurement signalée (47). En 1925, TAMMAN préparait par voie sèche le métavanadate $Zn(VO_3)_2$ sans en décrire aucune caractéristique cristallographique (48).

L'orthovanadate $Zn_3(VO_4)_2$, de loin le plus étudié, est décrit par C. BRISI comme un composé cristallisant dans le système orthorhombique avec les paramètres : a = 8,29 Å, b = 11,52 Å, c = 6,09 Å. Le groupe spatial est D_{2h}^{18}, Abam (49). $Zn_3(VO_4)_2$ est isotype de $Mg_3(VO_4)_2$.

2) Etude des vanadates de magnésium et de zinc

Nous avons repris l'étude de ces vanadates en vue d'en déterminer les spectres de diffraction X toutes les fois que besoin était, de manière à permettre l'identification ultérieure.

a) Les vanadates de magnésium

α) Mode de préparation

Nous avons fait réagir le carbonate de magnésium $MgCO_3$ sous courant d'oxygène dans l'appareillage précédemment décrit (figure 2).

$MgCO_3$ est un produit Prolabo R.P. qui, séché 15 heures à 300°C sous vide, titre alors 99,7 %.

β) Analyse chimique et radiocristallographique

Le magnésium est dosé au spectrophotomètre de flamme EPPENDORF ; les solutions étalons ont été préparées à partir de MgO anhydre et dopées par des solutions sulfuriques de V_2O_5 de manière à utiliser un rapport Mg/V voisin de celui de la solution à doser.

Nous avons suivi l'évolution du système MgO - V_2O_5 par analyse radiocristallographique en faisant varier systématiquement le rapport des constituants initiaux $\frac{MgCO_3}{V_2O_5}$.

γ) Résultats obtenus

Nous avons confirmé l'existence de trois vanadates de magnésium : $Mg(VO_3)_2$, $Mg_2V_2O_7$ et $Mg_3(VO_4)_2$.

Ceux-ci s'obtiennent à partir de mélanges en quantités stoechiométriques de carbonate de magnésium et de V_2O_5 avec les traitements thermiques suivants :

$Mg(VO_3)_2$	: 6 heures à 600°C + 8 heures à 700°C
$Mg_2V_2O_7$	: 6 heures à 700°C + 8 heures à 800°C
$Mg_3(VO_4)_2$	:

Les dosages chimiques confirment les formules :

	V		Mg		O	
	% Exp.	% Théo	% Exp.	% Théo.	% Exp.	% Théo.
$Mg(VO_3)_2$	45,6	45,85	10,4	10,94	44,0	43,21
$Mg_2V_2O_7$	38,7	38,81	17,2	18,53	44,1	42,66
$Mg_3(VO_4)_2$	33,4	33,64	22,4	24,09	44,2	42,27

Nous retrouvons ainsi les trois phases mises en évidence par les auteurs antérieurs, mais les spectres de diffraction X obtenus par analyse radiocristallographique, s'ils sont en parfait accord avec les résultats de A. DURIF concernant $Mg_3(VO_4)_2$, ne concordent ni avec ceux de JANDER et LORENZ ni avec ceux de R. KOLHMULLER et J. PERRAUD pour $Mg(VO_3)_2$ et $Mg_2V_2O_7$.

Nous avons rassemblé dans le tableau 7, les distances réticulaires mesurées avec leurs intensités relatives pour le métavanadate et le pyrovanadate.

Pas plus que les auteurs antérieurs nous n'avons pu mettre en évidence de vanadates plus riches en V_2O_5 rappelant ceux obtenus par voie aqueuse.

b) Les vanadates de zinc

Trois vanadates ont été mis en évidence : le métavanadate $Zn(VO_3)_2$, le pyrovanadate $Zn_2V_2O_7$ et l'orthovanadate $Zn_3(VO_4)_2$.

TABLEAU 7

$Mg(VO_3)_2$		$Mg_2V_2O_7$	
d_{hkl} Å	I/I₀	d_{hkl} Å	I/I₀
6,19	30	4,78	45
4,29	85	4,63	10
3,367	12	4,23	8
3,223	11	4,15	12
3,124	45	4,06	13
3,045	100	3,814	8
2,905	4	3,712	42
2,712	17	3,510	60
2,313	5	3,229	45
2,302	8	3,108	100
2,189	15	3,015	82
2,169	12	2,947	16
2,149	6	2,900	90
2,079	8	2,752	28
1,916	4	2,676	34
1,883	8	2,561	50
1,872	5	2,490	8
1,833	5	2,450	28
1,741	5	2,427	18
1,603	4	2,378	36
1,538	5	2,354	12
1,529	13	2,319	14
1,524	13	2,244	26
		2,116	12
		1,920	12
		1,874	16
		1,863	14
		1,791	6
		1,617	16

α) Mode de préparation

Nous avons préparé ces composés par action de V_2O_5 sur l'oxyde ZnO (pureté 99,2°/₀) sous courant d'oxygène.

Les oxydes mélangés intimement en proportions voulues sont chauffés ensuite en nacelle d'or sous courant d'oxygène.

β) Analyse chimique et radiocristallographique

Les phases subissent préalablement une fusion alcaline au carbonate de sodium au cours de laquelle se forme un vanadate de sodium. Après reprise par l'eau dans laquelle le vanadate alcalin se dissout, le zinc est facilement séparé par filtration sous forme d'oxyde.

Le vanadium est dosé par oxydo réduction sur le filtrat ; l'oxyde de zinc dissous dans H_2SO_4 4N est dosé par complexométrie.

γ) Résultats obtenus

Après 24 heures de chauffe à 630°C d'un mélange, finement broyé et pastillé d'oxyde de zinc et d'anhydride vanadique en proportions stoechiométriques, nous obtenons le métavanadate $Zn(VO_3)_2$ qui se présente sous forme de poudre de couleur jaune-vert

$$ZnO + V_2O_5 \rightarrow Zn(VO_3)_2$$

Le pyrovanadate se forme trés aisément par interaction prolongée (20 heures environ) à 650°C d'un mélange de ZnO et de V_2O_5 dans le rapport $\frac{ZnO}{V_2O_5} = 2$

$$2\ ZnO + V_2O_5 \rightarrow Zn_2V_2O_7$$

$Zn_2V_2O_7$ se présente sous forme d'une poudre de couleur blanc jaunâtre.

Après un traitement thermique de 12 heures à 700°C, puis de 12 heures à 800°C nous obtenons l'orthovanadate $Zn_3(VO_4)_2$ pur, qui est une poudre de couleur blanche.

$$3\ ZnO + V_2O_5 \rightarrow Zn_3(VO_4)_2$$

Les points de fusion sont plus élevés quand on passe du métavanadate (650°C) aux pyrovanadate et orthovanadate (880°C).

L'analyse chimique confirme ces trois formules :

	V		Zn		O	
	°/₀ Exp.	°/₀ Théo.	°/₀ Exp.	°/₀ Théo.	°/₀ Exp.	°/₀ Théo.
$Zn(VO_3)_2$	38,6	38,70	24,2	24,83	37,2	36,47
$Zn_2V_2O_7$	29,4	29,57	37,0	37,94	33,6	32,49
$Zn_3(VO_4)_2$	24,1	23,92	44,8	46,04	31,1	30,04

Si les données radiocristallographiques concernant $Zn_3(VO_4)_2$ étaient parfaitement connues, nous ne possédions aucun renseignement cristallographique concernant le métavanadate et le pyrovanadate.

Les distances réticulaires et les intensités relatives sont reproduites dans le tableau 8.

TABLEAU 8

$Zn(VO_3)_2$		$Zn_2V_2O_7$	
d_{hkl} Å	I/I₀	d_{hkl} Å	I/I₀
4,32	16	5,28	31
3,254	43	4,14	5
3,074	51	3,437	100
3,029	100	3,108	41
2,722	36	2,761	13
2,402	4	2,657	16
2,307	34	2,571	12
2,220	5	2,384	8
2,169	6	2,346	9
2,149	5	2,211	10
2,101	4	2,135	6
2,038	13	2,067	13
1,923	7	2,009	2
1,852	5	1,948	4
1,849	8	1,897	11
1,761	9	1,835	2
1,641	5	1,776	8
1,630	9	1,691	8
1,597	5	1,668	12
1,545	8	1,629	20
1,529	11	1,591	5
1,523	14	1,569	5
1,520	7	1,523	5
1,487	16	1,491	4
1,468	5		

B - LES SYSTEMES MO - VO_2

1) Travaux antérieurs

a) Le système MgO - VO_2

W. RUDORFF et B. REUTER ont montré l'existence de deux phases : Mg_2VO_4, qui est un spinelle inverse, et $MgVO_3$ (50).

b) Le système ZnO - VO_2

J. C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL ont préparé et étudié une phase de formule Zn_2VO_4 et de structure spinelle en partant des proportions stœchiométriques (51) :

$$2\ ZnO + VO_2 \rightarrow Zn_2VO_4$$

Ces auteurs en ont déterminé précisément la distribution cationique : Zn_2VO_4 est un spinelle de taux d'inversion élevé. Le paramètre en est a = 8,395 Å.

IV - ACTION DU MAGNESIUM OU DU ZINC SUR V_2O_5

A - MODES DE PREPARATION

Toutes les manipulations ont été réalisées à la température de 630°C. Nous effectuons deux chauffes de 24 heures séparées par un broyage fin destiné à homogénéiser le produit obtenu après le premier traitement.

Des trempes énergiques réalisées à cette température ne modifient pratiquement pas les résultats acquis après refroidissement normal du four (environ trois heures). Dans le cas du magnésium, les résultats ont été vérifiés par synthèse des oxydes ; l'équation de réaction s'écrit :

$$x\,MgO + 2x\,VO_2 + (1-x)V_2O_5 \rightarrow Mg_xV_2O_5$$

B - NATURE ET CARACTERES DES PHASES OBTENUES

L'analyse radiocristallographique s'est avérée ici encore extrêmement précieuse, mais nous y avons adjoint l'analyse thermique différentielle pour la détection de l'oxyde VO_2 difficile à mettre en évidence par diffraction X vu la complexité des diagrammes obtenus. Cet oxyde présente par A. T. D. un "pic endothermique" trés accusé à 68°C correspondant à un changement de variété allotropique, qui révèle sans ambiguïté sa présence dans les produits de réaction.

1) Le système Mg - V_2O_5

Pour des valeurs croissantes de x, nous obtenons les résultats suivants, illustrés par la figure 20 :

$0 < x \leq 0,11$

Nous obtenons une phase $Mg_xV_2O_5$ α isotype de la phase $Li_xV_2O_5$ α précédemment mise en évidence (29).

$0,11 < x < 0,42$

Trois phases coexistent : $Mg_xV_2O_5$ α, l'oxyde V_6O_{13} et une troisième phase de type nouveau présentant tous les caractères d'un bronze, que nous appellerons A pour le moment.

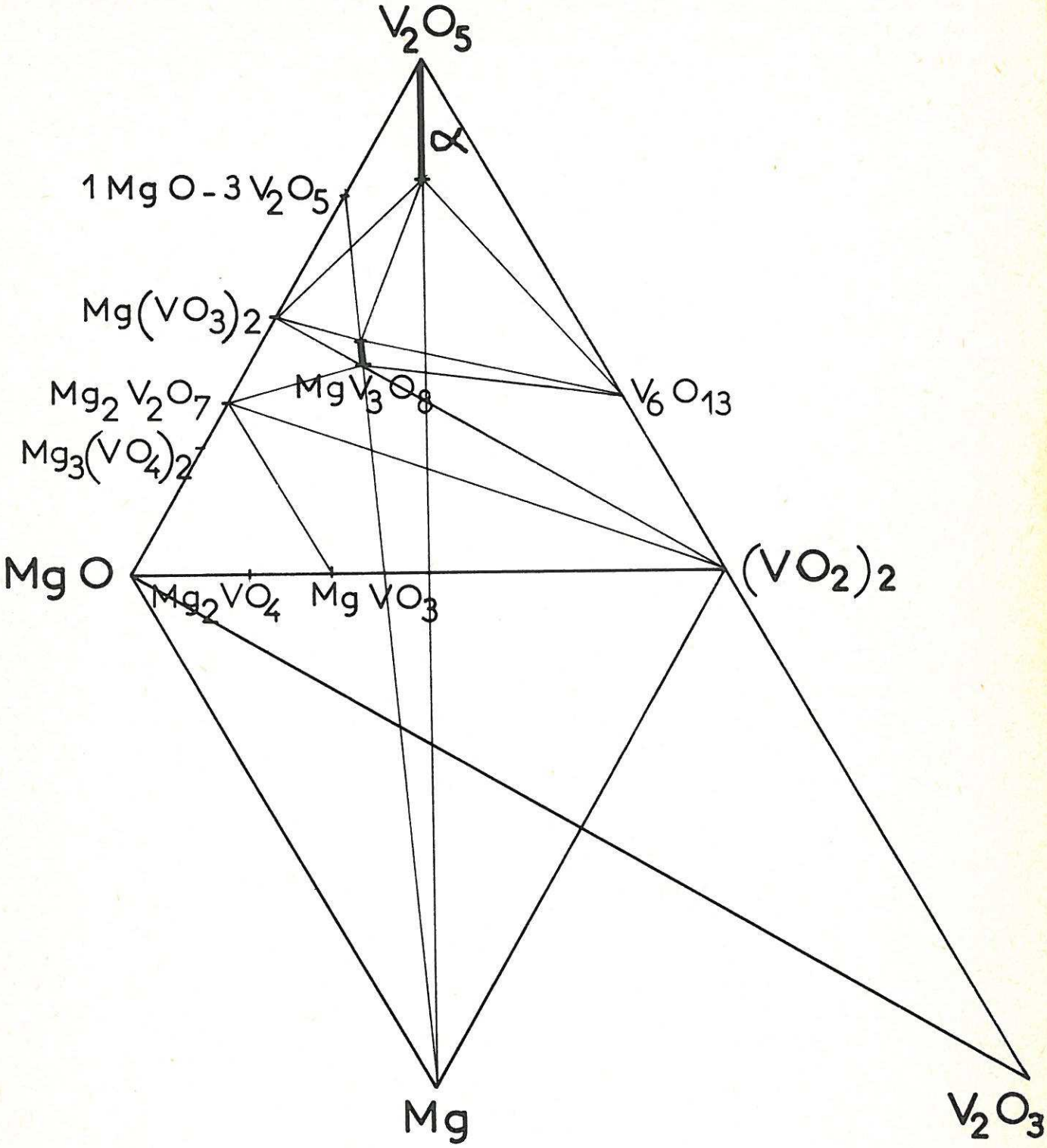

V_2O_5
α
1 Mg O - 3 V_2O_5
$Mg(VO_3)_2$
$Mg_2V_2O_7$
MgV_3O_8
V_6O_{13}
$Mg_3(VO_4)_2$
Mg O
$(VO_2)_2$
Mg_2VO_4
$MgVO_3$
Mg
V_2O_3

Fig. 20

$0,42 \leqslant x \leqslant 0,44$

Nous obtenons un domaine biphasé : V_6O_{13} + A. Ce résultat implique l'existence d'un domaine d'homogénéité pour la phase A.

$0,44 < x < 0,50$

La phase A coexiste avec V_6O_{13} et VO_2 mis en évidence par A. T. D.

$x = 0,50$

A et VO_2 sont seuls en présence. Le diagramme de la figure 20 montre que la phase A pourra donc être mise en évidence par action de VO_2 sur le vanadate $Mg(VO_3)_2$.

$0,50 < x < 0,66$

Les phases A et VO_2 coexistent avec le pyrovanadate $Mg_2V_2O_7$.

$x = 0,66$

La phase A a disparu. Seuls subsistent VO_2 et $Mg_2V_2O_7$.

$x > 0,66$

A côté de l'oxyde VO_2 et du pyrovanadate $Mg_2V_2O_7$ apparaît l'hypovanadate $MgVO_3$.

2) Le système Zn - V_2O_5

Dans le cas du zinc les résultats diffèrent légèrement des précédents par l'apparition d'une phase supplémentaire de formule $Zn_xV_2O_5$ (fig. 21).

$0 < x \leqslant 0,03$

Une phase $Zn_xV_2O_5$ α apparaît, isotype des précédentes.

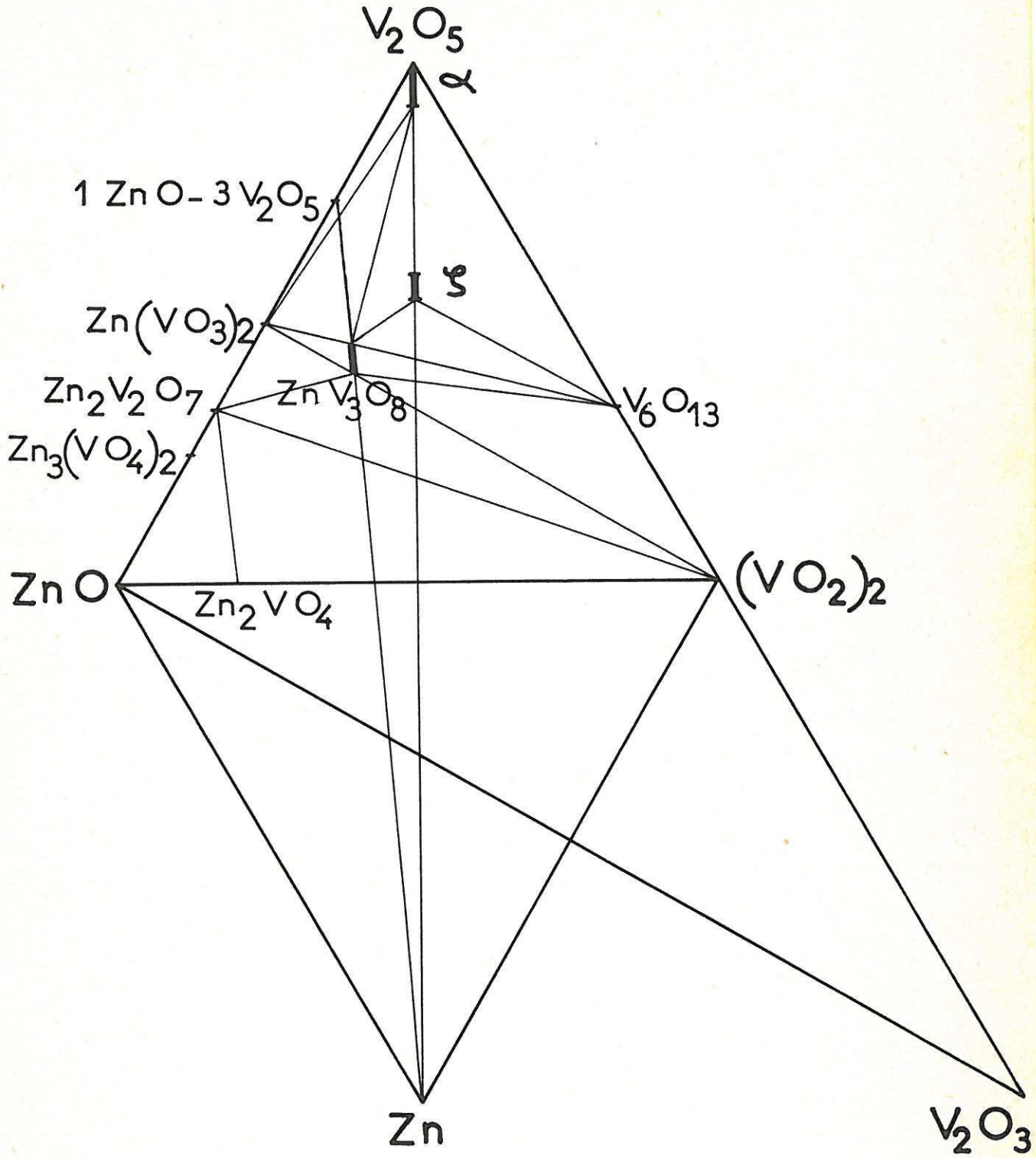

V_2O_5
α
1 ZnO - 3 V_2O_5
ξ
$Zn(VO_3)_2$
$Zn_2V_2O_7$
ZnV_3O_8
V_6O_{13}
$Zn_3(VO_4)_2$
ZnO
Zn_2VO_4
$(VO_2)_2$
Zn
V_2O_3

Fig. 21

$0,03 < x < 0,26$

Nous obtenons un domaine biphasé : une nouvelle phase de type bronze coexiste avec $Zn_xV_2O_5$ α.

Nous la désignons par $Zn_xV_2O_5$ ξ.

$0,26 \leqslant x \leqslant 0,29$

La phase $Zn_xV_2O_5$ ξ apparaît seule.

$0,29 < x < 0,41$

Trois phases coexistent : $Zn_xV_2O_5$ ξ, l'oxyde V_6O_{13} et une phase dont le spectre X est trés voisin de celui obtenu pour la phase A dans le cas du magnésium ; l'étude ultérieure nous montrant que les deux phases sont isotypes, nous l'appellerons A également.

$0,41 \leqslant x \leqslant 0,44$

Ne sont plus présentes que les phases V_6O_{13} et A.

Ce domaine biphasé V_6O_{13} + A, légèrement plus important que dans le cas du magnésium, implique un domaine d'existence plus ample pour la phase A relative au zinc.

$0,44 < x < 0,50$

L'oxyde VO_2 cœxiste avec les phases V_6O_{13} et A.

$x = 0,50$

Nous obtenons un domaine biphasé, relatif aux phases A et VO_2.

$0,50 < x < 0,66$

Nous observons à nouveau l'existence d'un domaine triphasé avec les phases A et VO_2 et le pyrovanadate $Zn_2V_2O_7$.

$x > 0,66$

La phase A a disparu et à côté de $Zn_2V_2O_7$ et VO_2 se forme une phase de type spinelle Zn_2VO_4.

3) La phase $Zn_xV_2O_5$ ε

Dans les diagrammes précédents, une seule phase de formule $M_xV_2O_5$ et de type cristallographique nouveau apparaît : c'est le bronze $Zn_xV_2O_5$ ε qui se présente sous forme d'une poudre de couleur bleu noir.

Nous avons essayé d'en obtenir des monocristaux. Cette phase possède malheureusement un point de fusion non congruent à 665°C. Le diagramme DEBYE-SCHERRER réalisé après fusion révèle que $Zn_xV_2O_5$ ε se décompose au point de fusion en donnant naissance aux phases $Zn_xV_2O_5\alpha$, V_6O_{13} et A.

Le tableau 9 donne le dépouillement du spectre DEBYE-SCHERRER de la phase nouvelle pour la composition x = 0,29.

TABLEAU 9

$Zn_{0,29}V_2O_5$ ε

d_{hkl} Å	I/I₀	d_{hkl} Å	I/I₀	d_{hkl} Å	I/I₀
6,89	34	2,928	8	1,928	6
5,47	100	2,715	12	1,856	4
3,621	44	2,623	6	1,751	4
3,572	66	2,533	4	1,702	4
3,440	18	2,479	2	1,654	2
3,321	8	2,169	56	1,604	5
3,066	22	2,143	26	1,579	4
2,984	18	1,992	6		

V - DETERMINATION DE LA NATURE DES PHASES A

A - MODES DE PREPARATION

La phase A de type bronze signalée au cours de l'étude des systèmes Mg - V_2O_5 et Zn - V_2O_5 s'obtient, en l'absence de toute autre phase par action de VO_2 sur le métavanadate de magnésium ou de zinc dans un rapport stœchiométrique égal à 1. Il en résulte donc une formule MgV_3O_8 ou ZnV_3O_8 :

$$M(VO_3)_2 + VO_2 \rightarrow MV_3O_8 \quad (M : Mg, Zn)$$

Nous avons noté ci-dessus que cette phase devait posséder en fait un domaine d'homogénéité ; l'expérience a permis de situer ce domaine sur la droite représentative des bronzes de type $M_{1+y}(V_3O_8)_2$, c'est-à-dire la droite HD de la figure 1 (H point de composition MO + 3 V_2O_5 et D correspondant au métal (Mg, Zn)).

La phase A s'obtient en effet par action en tube vycor à 630°C du métal, magnésium ou zinc, sur un mélange de composition MO + 3 V_2O_5 en quantités appropriées.

On peut donc attribuer à la phase A une formule $Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ ou $Zn_{1+y}(V_3O_8)_2$, la limite théorique inférieure de composition des phases $M_{1+y}(V_3O_8)_2$ en magnésium ou en zinc correspondant au mélange MO + 3 V_2O_5 c'est-à-dire à la formule $M(V_3O_8)_2$. L'action de VO_2 sur $M(VO_3)_2$ donne naissance dans ces conditions à une phase de composition $M_2(V_3O_8)_2$ ou MV_3O_8.

Nous nous sommes efforcés de préciser le domaine d'existence des deux phases $Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ et $Zn_{1+y}(V_3O_8)_2$ et d'en déterminer quelques caractères cristallographiques.

B - DOMAINES D'EXISTENCE DES PHASES $M_{1+y}(V_3O_8)_2$

L'étude de l'action du magnésium ou du zinc à 630°C sur des mélanges $MgO + 3\ V_2O_5$ ou $ZnO + 3\ V_2O_5$ suivie d'une trempe, permet de délimiter les domaines d'homogénéité des deux phases.

Celui de $Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ correspond à $0,88 \leqslant y \leqslant 1$, celui de $Zn_{1+y}(V_3O_8)_2$ à $0,84 \leqslant y \leqslant 1$.

Lorsque y est inférieur respectivement à 0,88 et 0,84, la phase limite inférieure coexiste avec $M_xV_2O_5$ α et le métavanadate ; pour $y > 1$, la phase limite supérieure est en équilibre avec VO_2 et le pyrovanadate.

C - ANALYSES CHIMIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES $M_{1+y}(V_3O_8)_2$

L'analyse chimique permet de vérifier les formules obtenues qui peuvent s'écrire sous la forme : $M^{2+}_{1+y}\ (V^{5+}_{3-y}\ V^{4+}_{y}\ O_8)_2$. Lorsque y est égal à 1 par exemple (MgV_3O_8 ou ZnV_3O_8), les résultats analytiques sont les suivants :

MgV_3O_8	% Exp.	% Théor.
Mg	7,7	7,97
V^{5+}	33,6	33,39
V^{4+}	16,5	16,70
O	42,2	41,94

et

ZnV_3O_8	% Exp.	% Théor.
Zn	18,0	18,88
V^{5+}	29,6	29,43
V^{4+}	14,5	14,72
O	37,9	36,97

Le tableau 10 donne le dépouillement des spectres DEBYE-SCHERRER des deux phases pour les compositions MgV_3O_8 et ZnV_3O_8 ; ces deux spectres sont d'ailleurs similaires. Les distances réticulaires ne varient pas lorsque la composition évolue.

D - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS PRECEDENTS

Nous avons comparé les limites des domaines d'existence des phases $Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ et $Zn_{1+y}(V_3O_8)_2$ avec celles obtenues lors de l'étude de l'action du métal sur V_2O_5 :

- La limite supérieure de composition MV_3O_8 (M = Mg, Zn) est en parfait accord expérimental avec la valeur maximale de x pour laquelle cette phase coexiste avec V_6O_{13} (x = 0,44). Le calcul donne en effet :

$$4\ MV_3O_8 + V_6O_{13} = 9\ M_{0,444}V_2O_5$$

- Pour les limites inférieures, le résultat est tout aussi cohérent :

TABLEAU 10

MgV_3O_8 α			ZnV_3O_8 α		
h k l	d_{hkl} Å	I/I_o	h k l	d hkl Å	I/I_o
1 0 1	8,04	26	1 0 1	8,04	6
2 0 0	7,07	25	2 0 0	7,07	38
0 0 2	4,92	20	0 0 2	4,92	30
2 1 1	4,74	25	2 1 1	4,74	40
3 0 1	4,27	10	3 0 1	4,27	25
0 2 0	4,20	12	1 1 2 } 2 0 2 }	4,05	23
1 1 2 } 2 0 2 }	4,05	40	1 2 1	3,72	100
1 2 1	3,72	100	2 2 0	3,616	15
2 2 0	3,615	10	4 0 0	3,552	5
0 2 2	3,197	15	0 2 2	3,195	25
3 1 2	3,169	35	3 1 2	3,167	37
4 1 1	3,108	45	4 1 1	3,108	72
3 2 1	2,993	15	3 2 1	2,995	24
2 2 2	2,915	45	2 2 2	2,914	50
2 1 3	2,816	8	4 0 2	2,891	10
5 0 1	2,732	10	2 1 3	2,812	10
4 2 0	2,710	50	5 0 1	2,736	18
3 0 3	2,704	75	4 2 0	2,712	60
1 2 3	2,550	6	3 0 3	2,704	100
1 3 2	2,400	4	1 2 3	2,551	8
1 1 4	2,334	20	2 3 1	2,520	10
2 0 4	2,327	18	0 0 4	2,465	3
5 2 1	2,291	3	1 3 2	2,402	18
3 3 2	2,170	4	1 1 4	2,336	30
4 3 1	2,149	6	2 0 4	2,330	15
0 2 4	2,120	5	5 2 1	2,293	5
0 4 0	2,103	8	3 3 2	2,169	8

./...

TABLEAU 10 (suite)

MgV_3O_8 α			ZnV_3O_8 α		
h k l	d_{hkl} Å	I/I_o	h k l	d_{hkl} Å	I/I_o
2 2 4 } 1 4 1 }	2,034	6	4 3 1	2,149	15
			0 2 4	2,123	8
7 0 1	1,994	8	0 4 0	2,103	10
0 4 2	1,931	4	6 2 0	2,070	3
6 1 3	1,879	5	2 2 4	2,038	10
2 4 2	1,869	5	1 4 1	2,033	10
5 3 2	1,851	20	7 0 1	1,995	12
1 3 4 } 4 3 3 } 4 2 4 }	1,831	15	0 4 2	1,932	5
			6 1 3	1,879	5
			2 4 2	1,868	5
1 2 5	1,775	3	5 3 2	1,852	30
6 0 4	1,713	5	1 3 4	1,833	10
1 1 6 } 7 2 3 } 2 0 6 }	1,599	18	4 3 3 } 4 2 4 }	1,828	10
			7 2 1	1,803	3
2 3 5 } 6 4 0 }	1,575	18	3 3 4	1,729	3
			6 0 4	1,713	8
			2 5 1	1,615	8
6 4 2	1,500	14	1 1 6 } 7 2 3 } 2 0 6 }	1,601	25
2 2 6	1,496	15			
9 1 2	1,486	12			
			2 3 5 } 6 4 0 }	1,575	25
			5 3 4	1,555	8

Dans le cas du magnésium :

$$2\ Mg_{1,885}V_3O_8)_2 + V_6O_{13} = 9\ Mg_{0,418}V_2O_5,$$

alors que l'expérience donne x = 0,42

Dans le cas du zinc :

$$2\ Zn_{1,84}(V_3O_8)_2 + V_6O_{13} = 9\ Zn_{0,409}V_2O_5,$$

pour une valeur expérimentale x = 0,41.

E - POLYMORPHIE DES PHASES $M_{1+y}(V_3O_8)_2$

L'analyse thermique différentielle montre qu'aux environs de 660°C, se produit une transformation allotropique tant de la phase $Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ que de la phase $Zn_{1+y}(V_3O_8)_2$. Les points de transformation varient peu avec la composition.

Une trempe brutale à l'eau réalisée en tube vycor après chauffage de 6 heures à 700°C permet d'obtenir la phase haute température à l'état pur.

Nous la dénommerons β, par opposition à la variété basse température que nous appellerons α.

La transformation est réversible. Mais si la transformation α → β est trés rapide, un recuit de 72 heures à 600°C est nécessaire par contre pour retransformer β en α.

Nous avons rassemblé dans le tableau 11 les dépouillements des spectres X relatifs aux variétés $Mg_{1,90}(V_3O_8)_2$ β et ZnV_3O_8 β. Ceux-ci ne présentent entre eux que de trés légers écarts ; on sera tenté d'en déduire que les variétés haute température sont isotypes comme l'étaient les pha-

TABLEAU 11

$Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ β (y = 0,90)			$Zn_{1+y}(V_3O_8)_2$ β (y = 1)		
h k l	d_{hkl} Å	I/I₀	h k l	d_{hkl} Å	I/I₀
0 0 1	6,73	17	0 0 1	6,80	20
0 2 0	4,27	16	1 1 0	6,19	3
1 1 1	3,93	3	1 1 1	3,97	8
1 1 $\bar{2}$	3,490	3	2 0 $\bar{2}$	3,75	2
0 0 2	3,367	100	0 2 1	3,608	2
2 2 $\bar{1}$	3,264	70	1 1 $\bar{2}$	3,524	3
3 1 $\bar{1}$	3,192	50	0 0 2	3,405	100
2 2 0 } 2 0 1 }	3,092	29	2 2 $\bar{1}$	3,258	26
			3 1 $\bar{1}$	3,189	25
1 3 0	2,708	7	2 0 1	3,108	15
0 2 2	2,642	16	2 2 0	3,061	4
1 1 2	2,608	6	1 3 0	2,708	3
2 2 1	2,509	13	1 3 $\bar{1}$ } 0 2 2 }	2,659	7
3 1 $\bar{3}$	2,378	12			
0 0 3 } 4 0 0 }	2,247	22	2 2 1	2,520	13
			3 1 $\bar{3}$	2,384	8
2 2 3	2,210	6	0 0 3	2,272	50
3 3 $\bar{1}$	2,194	6	2 2 $\bar{3}$	2,215	7
0 4 0	2,130	4	0 4 0	2,135	3
3 3 0	2,063	6	3 3 0	2,065	6
5 1 $\bar{2}$	2,008	5	0 2 3	2,004	2
2 2 2	1,967	8	2 0 $\bar{4}$	1,934	15
2 0 $\bar{4}$ } 1 1 3 }	1,914	17	3 1 2	1,806	4
			2 2 $\bar{4}$	1,760	5
1 3 $\bar{3}$	1,872	8	0 0 4	1,704	10
3 1 2	1,793	3	1 5 0	1,669	5
1 1 $\bar{4}$	1,784	3			
2 2 $\bar{4}$	1,751	4			
6 0 $\bar{3}$ } 5 1 4 }	1,691	4			
0 0 4	1,685	6			
1 5 0	1,672	13			
2 2 3	1,581	16			

ses basse température.

Les températures de fusion des phases $Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ et $Zn_{1+y}(V_3O_8)_2$ sont faibles ainsi qu'il était à prévoir pour des phases de type bronze : 750°C et 730°C respectivement.

Les deux phases $Mg_{1+y}(V_3O_8)_2$ et $Zn_{1+y}(V_3O_8)_2$ sont bien entendu conductrices.

F - PREPARATION ET ETUDE DE MONOCRISTAUX DES VARIETES α ET β

1) Variété α

Les phases relatives au magnésium et au zinc présentant des spectres DEBYE-SCHERRER analogues, il suffisait d'obtenir un monocristal de l'une d'entre elles pour pouvoir indexer simultanément l'une et l'autre.

Lorsqu'on fait varier le rapport $y = \frac{Zn}{ZnO + 3\ V_2O_5}$, on observe pour y = 0,20 l'existence à 620°C d'un eutectique ternaire correspondant à la fusion des trois phases $Zn_{0,03}V_2O_5$ α , $Zn(VO_3)_2$ et $Zn_{1,84}(V_3O_8)_2$. Après refroidissement lent (10°C/h), il a été possible d'isoler du produit cristallisé obtenu un trés beau monocristal de la phase basse température de composition $Zn_{1,84}(V_3O_8)_2$.

Le monocristal se présente sous forme d'une aiguille de 2,5mm de long dont la section rectangulaire est de 0,05mm2 environ, de couleur bleu noir et douée de reflets métalliques.

Les diagrammes de LAUE effectués par transmission montrent que le monocristal étudié cristallise dans le système orthorhombique.

Le diagramme de cristal tournant effectué suivant l'axe de crois-

sance du cristal (axe Oy) puis la série de rétigrammes établis selon ce même axe ont permis de déterminer la valeur des paramètres et le groupe spatial.

Les distances réticulaires données par le spectre DEBYE-SCHERRER ne varient pas en fonction de la composition ; nous avons donc affiné les paramètres a, b, c par indexation du spectre X donné par le tableau 9 pour ZnV_3O_8 α.

Les paramètres de ZnV_3O_8 α sont les suivants :

$$a = 14,28 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$b = 8,400 \pm 0,006 \text{ Å}$$
$$c = 9,860 \pm 0,006 \text{ Å}$$

La phase MgV_3O_8 α s'indexe avec des paramètres identiques.

Les règles d'existence des plans diffractants, déterminées à partir des rétigrammes, sont au nombre de trois :

hkl	h + k + l = 2n	
hk0	h = 2n	(k = 2n)
0kl	l = 2n	(k = 2n)

Ces règles correspondent aux groupes orthorhombiques centrés C_{2v}^{21}, Ic2a ou D_{2h}^{26}, Icma.

A partir de ces données les spectres DEBYE-SCHERRER des deux phases s'indexent parfaitement (tableau 10).

La densité des phases α de composition MgV_3O_8 et ZnV_3O_8, mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique, prend respectivement les valeurs $d_{Mg} = 3,39$ et $d_{Zn} = 3,83$; ces valeurs impliquent 4 motifs $Mg_2(V_3O_8)_2$ ou $Zn_2(V_3O_8)_2$ par maille ; la densité calculée d_x pour les deux phases est en bon accord avec la valeur expérimentale ($d_{x_{Mg}} = 3,42$ et $d_{x_{Zn}} = 3,89$).

Nous avons groupé les résultats obtenus dans le tableau 12.

2) Variété β

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est très lente. Cette propriété nous a permis d'obtenir un monocristal de la variété β de composition $Mg_{1,90}(V_3O_8)_2$ par fusion à 760°C suivie d'un refroidissement lent de 10°C/heure jusqu'à 700°C puis de 100°C/heure.

Le spectre DEBYE-SCHERRER réalisé sur des cristaux broyés montre la présence de la phase β à l'exclusion de toute autre.

Le monocristal obtenu offre un aspect voisin de celui de la variété basse température. Il se présente sous forme d'une petite aiguille prismatique de couleur bleu foncé à reflets métalliques. Sa longueur est de 2mm environ et sa section de $0,04 mm^2$.

Nous avons déduit des diagrammes de LAUE que la phase β appartient au système monoclinique.

L'analyse radiocristallographique effectuée à l'aide du rayonnement K α du cuivre permet de déterminer les paramètres et le groupe d'espace. Les paramètres sont les suivants :

$$a = 10,293 \pm 0,009 \text{ Å}$$
$$b = 8,530 \pm 0,008 \text{ Å}$$
$$c = 7,744 \pm 0,008 \text{ Å}$$
$$\beta = 119°30' \pm 15'$$

Une seule règle d'existence a été mise en évidence à l'aide des taches de diffraction relevées sur les rétigrammes

$$hkl \qquad h + k = 2n$$

Cette règle correspond aux groupes spatiaux : C_2^3, C_2 ou C_s^3, Cm ou C_{2h}^3, C2/m.

TABLEAU 12

	MgV_3O_8 α	ZnV_3O_8 α
Paramètres	a = 14,28 Å b = 8,40 Å c = 9,86 Å	a = 14,28 Å b = 8,40 Å c = 9,86 Å
Groupes spatiaux	C_{2v}^{21} ou D_{2h}^{26}	C_{2v}^{21} ou D_{2h}^{26}
Volume de la maille	1183 Å ^{3}	1183 Å ^{3}
d	3,39	3,83
d_x	3,42	3,89
Z	4 $Mg_2(V_3O_8)_2$	4 $Zn_2(V_3O_8)_2$

Le spectre DEBYE-SCHERRER est totalement indexé à l'aide de ces données (tableau 11).

La densité mesurée par la méthode de poussée hydrostatique sur la phase β de composition $Mg_{1,90}(V_3O_8)_2$ est d = 3,37 ; elle implique deux motifs $Mg_{1,90}(V_3O_8)_2$ par maille. La densité calculée d_x est en bon accord avec la valeur expérimentale (d_x = 3,41).

La variété β du zinc possède des paramètres extrêmement voisins. Ceux-ci, déterminés à l'aide du spectre de poudre d'une phase de composition ZnV_3O_8, sont les suivants :

$$a = 10,292 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$b = 8,53 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$c = 7,78_7 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$\beta = 118°50' \pm 30'$$

La densité mesurée (d = 3,83) correspond bien à la densité calculée pour deux motifs $Zn_2(V_3O_8)_2$ par maille (d_x = 3,84).

Nous avons groupé dans le tableau 13 les données cristallographiques relatives aux phases $Mg_{1,90}(V_3O_8)_2$ β et ZnV_3O_8 β.

L'existence d'une variété haute température β monoclinique peut surprendre alors que la variété basse température α possède la symétrie orthorhombique. Les phases haute température possèdent en effet en règle générale une symétrie plus élevée que les phases basse température.

En fait l'appartenance à un système déterminé ne traduit pas forcément le degré de symétrie de l'arrangement cristallin ; nous connaissons d'autres exemples de cette apparente anomalie : les diverses variétés allotropiques de l'alumine ou le dizirconate de potassium (52).

Cette remarque peut sans doute être mise en parallèle avec le fait que la maille de la variété β occupe un volume égal à la moitié environ de celui de α, propriété qui correspond vraisemblablement à une structure

TABLEAU 13

	$Mg_{1,90}(V_3O_8)_2$ β	ZnV_3O_8 β
	a = 10,293 Å b = 8,53 Å c = 7,744 Å β = 119°30'	a = $10,29_2$ Å b = 8,53 Å c = $7,78_7$ Å β = 118°50'
Groupes spatiaux	C_2^3 ou C_1^3 ou C_{2h}^3	C_2^3 ou C_1^3 ou C_{2h}^3
Volume de la maille	592 $Å^3$	599 $Å^3$
d	3,37	3,83
d_x	3,41	3,84
Z	2	2 $Zn_2(V_3O_8)_2$

plus simple.

La similitude des paramètres des phases relatives au magnésium et au zinc et l'identité du point de transformation s'expliquent par leur caractère de composés d'insertion, caractère qui les relie aux autres phases de type bronze et que laissaient d'ailleurs prévoir leurs propriétés (éclat métallique, conductivité, faible point de fusion, etc...). Cette similitude implique d'ailleurs que dans les deux variétés allotropiques, les sites destinés aux ions Mg^{2+} et Zn^{2+} sont de taille relativement importante.

VI - CONCLUSIONS

L'étude systématique de l'action du magnésium et du zinc sur V_2O_5 dans un rapport $\frac{\text{métal}}{V_2O_5} = x$ tel que $0 < x \leqslant 1$ a permis de mettre en évidence les réactions suivantes :

Cas du magnésium

$0 < x \leqslant 0,11$

$$xMg + V_2O_5 \rightarrow Mg_xV_2O_5\ \alpha$$

$0,11 < x < 0,42$

$$xMg + V_2O_5 \rightarrow \frac{2(x-0,11)}{2,77} Mg_{1,88}(V_3O_8)_2 + \frac{3,76 - 9x}{2,77} Mg_{0,11}V_2O_5 + \frac{x - 0,11}{2,77} V_6O_{13}$$

$0,42 \leqslant x \leqslant 0,44$

$$xMg + V_2O_5 \rightarrow \frac{2}{9} Mg_{1+y}(V_3O_8)_2 + \frac{1}{9} V_6O_{13}$$

avec $y = \frac{9}{2} x - 1$,

d'où

$$xMg + V_2O_5 \rightarrow \frac{2}{9} Mg_{\frac{9x}{2}}(V_3O_8)_2 + \frac{1}{9} V_6O_{13}$$

$0,44 < x \leqslant 0,50$

$$xMg + V_2O_5 \rightarrow xMgV_3O_8 + (9x - 4)VO_2 + (1 - 2x)V_6O_{13}$$

$0,50 < x \leqslant 0,66$

$$xMg + V_2O_5 \rightarrow (2 - 3x)MgV_3O_8 + (5x - 2)VO_2 + (2x - 1)Mg_2V_2O_7$$

$x > 0,66$

$$xMg + V_2O_5 \rightarrow (3x-2)MgVO_3 + (2-x)VO_2 + (1-x)Mg_2V_2O_7$$

Cas du zinc

$0 < x \leqslant 0,03$

$$xZn + V_2O_5 \rightarrow Zn_xV_2O_5\ \alpha$$

$0,03 < x < 0,26$

$$xZn + V_2O_5 \rightarrow \frac{0,26-x}{0,23} Zn_{0,03}V_2O_5 + \frac{x-0,03}{0,23} Zn_{0,26}V_2O_5$$

$0,26 \leqslant x \leqslant 0,29$

$$xZn + V_2O_5 \rightarrow Zn_xV_2O_5\ \beta$$

$0,29 < x < 0,41$

$$xZn + V_2O_5 \rightarrow \frac{3,68-9x}{1,07} Zn_{0,29}V_2O_5 + \frac{x-0,29}{1,07} V_6O_{13} + \frac{2(x-0,29)}{1,07} Zn_{1,84}(V_3O_8)_2$$

$0,41 \leqslant x \leqslant 0,44$

$$xZn + V_2O_5 \rightarrow \frac{2}{9} Zn_{\frac{9x}{2}}(V_3O_8)_2 + \frac{1}{9} V_6O_{13}$$

$0,44 < x \leqslant 0,50$

$$xZn + V_2O_5 \rightarrow xZnV_3O_8 + (9x-4)VO_2 + (1-2x)V_6O_{13}$$

$0,50 < x \leqslant 0,66$

$$xZn + V_2O_5 \rightarrow (2-3x)ZnV_3O_8 + (5x-2)VO_2 + (2x-1)Zn_2V_2O_7$$

<u>x > 0,66</u>

$$xZn + V_2O_5 \rightarrow (1-x)Zn_2V_2O_7 + \frac{2+x}{2} VO_2 + \frac{3x-2}{2} Zn_2VO_4$$

On peut tirer de cette étude les conclusions suivantes, qui montrent d'ailleurs la similitude de l'action du magnésium et du zinc :

1°) Comme pour les éléments d'insertion de degré d'oxydation 1 une phase orthorhombique $M_xV_2O_5$ α, solution solide d'ions d'insertion dans le réseau de V_2O_5, apparaît. Le domaine d'homogénéité de cette phase est moins étendu toutefois que celui de $Li_xV_2O_5$. Il diminue avec le rayon ionique de l'élément inséré ($r_{Mg^{2+}} = 0,66$ Å et $r_{Zn^{2+}} = 0,74$ Å (40)).

2°) Il n'apparaît aucune phase monoclinique de type $Li_xV_2O_5$ β telles celles qui se forment dans tous les systèmes relatifs à des ions monovalents.

Une étude menée séparément avec deux de nos collaborateurs, J. DARRIET et J.P. BOULOUX, nous a cependant permis de trouver des phases β lors de l'étude des systèmes $Cd_xV_2O_5$ et $Pb_xV_2O_5$. Ce résultat pourrait être lié au caractère moins polarisant des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} dans la série des ions divalents, caractère qui les rapprocherait des ions monovalents.

3°) Ce n'est que dans le cas du zinc qu'une phase nouvelle ($Zn_xV_2O_5$ φ) a pu être mise en évidence. Encore son domaine est-il très limité ($0,26 \leqslant x \leqslant 0,29$) et sa fusion entraîne-t-elle une décomposition.

4°) Pour des valeurs de x relativement faibles, l'action du métal sur V_2O_5 entraîne la formation simultanée de l'oxyde V_6O_{13} et d'un bronze de formule $M_{1+y}(V_3O_8)_2$. Celui-ci présente les mêmes particularités cristallographiques dans les deux systèmes considérés. Il peut exister sous deux formes allotropiques, l'une orthorhombique, l'autre monoclinique, leur point de transformation réversible est à 660°C.

Un phénomène analogue a également été mis en évidence au laboratoire par A. CASALOT lors de l'étude de l'action du cobalt et du nickel sur V_2O_5 (53).

5°) Le bronze $M_{1+y}(V_3O_8)_2$ n'est susceptible d'exister que pour $y \leqslant 1$. Lorsque x dépasse la valeur 0,44 correspondant à la formation de la phase de composition limite MV_3O_8, le métal réduit donc progressivement V_6O_{13} en VO_2.

6°) Pour une valeur de x égale à 0,50 et correspondant par conséquent à un rapport $\frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 1$, la phase MV_3O_8 ne coexiste plus qu'avec VO_2.

7°) Un excès de magnésium ou de zinc entraîne une dismutation progressive de cette phase limite MgV_3O_8 ou ZnV_3O_8 en pyrovanadate et en VO_2.

8°) Pour x = 1 alors que dans le diagramme relatif au magnésium, VO_2 est en équilibre avec un hypovanadate de composition $MgVO_3$, il coexiste dans le système relatif au zinc avec le spinelle Zn_2VO_4.

Cette différence de comportement s'explique par l'absence d'une phase de composition $ZnVO_3$ dans le système ZnO - VO_2.

L'établissement de ces conclusions exigeait que soient préalablement précisés les systèmes V_2O_5 - MgO et V_2O_5 - ZnO.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ALUMINIUM ET DU CHROME SUR L'ANHYDRIDE VANADIQUE V_2O_5.

L'étude du système $Li_xV_2O_5$ a permis de mettre en évidence plusieurs phases contenant des quantités croissantes de lithium. La phase la plus riche en lithium, $Li_xV_2O_5$ γ, possédait une composition limite correspondant à un rapport $\frac{V^{4+}}{V^{5+}}$ égal à 1. Dans le cas du magnésium et du zinc la tendance à la formation de bronzes $M_xV_2O_5$ était beaucoup moins marquée et nous aboutissions pour des rapports $x = \frac{M}{V_2O_5}$, relativement faibles, à des équilibres entre l'oxyde V_6O_{13} et des phases $M_{1+y}(V_3O_8)_2$.

On pouvait donc craindre que des tentatives d'insertion d'ions trivalents dans des réseaux de composition $(V_2O_5)_n$ s'avèrent peu fructueuses, en raison de l'effet polarisant encore plus élevé de ces ions.

Effectivement aucun bronze contenant des éléments d'insertion trivalents, pas plus d'ailleurs que divalents, n'avait été signalé jusqu'ici.

La méthode utilisée est l'étude de l'action du métal sur l'anhydride V_2O_5, procédé particulièrement commode qui permet d'obtenir des équilibres complets dans des temps relativement brefs. Notre choix s'est porté, par analogie avec le lithium et le magnésium sur l'aluminium qui

est l'élément susceptible de former des cations trivalents dont le rayon ionique est le plus faible. Par extension nous avons étudié le cas du chrome.

A l'encontre de ce que nous avions pu craindre, ce travail devait nous permettre de mettre en évidence pour l'aluminium une phase dont la composition limite supérieure correspond à un rapport $\frac{V^{4+}}{V^{5+}}$ notablement supérieur à 1. La suite du travail nous a également permis de caractériser une phase inédite dérivée de VO_2 par substitution cationique.

I - REPRESENTATION GRAPHIQUE

Nous avons conservé par souci d'homogénéité un mode de représentation graphique analogue à celui des systèmes précédents.

Reprenant la figure 1, nous attribuons respectivement aux sommets A, B et C les compositions $(V_2O_5)_3$, $(VO_2)_6$ et M_2O_3 (M = Al ou Cr). Le point D correspond à la composition M_2 puisque tout vecteur équipollent à AB implique la fixation de 6 électrons par réduction :

$$\vec{AB} = 3\ V_2O_5 \xrightarrow{+\ 6\ e^-} 6\ VO_2$$

$$\vec{CD} = M_2O_3 \xrightarrow{+\ 6\ e^-} M_2$$

L'action du métal sur V_2O_5 correspond à des ensembles caractérisés par la bissectrice AD de l'angle BAC. Toute phase de composition $M_xV_2O_5$ répond à un rapport $\frac{M_2O_3}{(VO_2)_6}$ égal à 1, elle est donc représentée par un point de cette droite.

II - APPAREILLAGE UTILISE

L'appareillage précédent a été de nouveau utilisé. Nous avons également eu recours à l'emploi simultané de tubes de vycor scellés

sous vide.

III - TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AUX SYSTEMES Al_2O_3 - V_2O_5 - VO_2 et Cr_2O_3 - V_2O_5 - VO_2

Les systèmes aluminium-vanadium-oxygène et chrome-vanadium-oxygène ont fait l'objet de quelques travaux antérieurs, qui ont permis à nos prédécesseurs de mettre en évidence plusieurs composés ternaires, tous à caractère stœchiométrique.

A - LE SYSTEME TERNAIRE Al_2O_3 - V_2O_5 - VO_2

1) Le système Al_2O_3 - V_2O_5

K. BRANDT a obtenu par chauffage à l'air d'un mélange de V_2O_5 et de nitrate d'aluminium un orthovanadate d'aluminium $AlVO_4$ (54). Un peu plus tard W. O. MILLIGAN, L. M. WATTS et H. H. RACHFORD signalaient que $AlVO_4$ se décomposait à 1 000°C en Al_2O_3 α et V_2O_5 (55)

$$2\ AlVO_4 \rightarrow Al_2O_3\ \alpha + V_2O_5$$

En 1956 E. C. SCHÄFER, M. W. SCHÄFER et R. ROY ont obtenu à nouveau $AlVO_4$, cette fois par synthèse hydrothermale ; ils le caractérisent par un spectre de diffraction X (56).

A. BURDESE, reprenant en 1957 l'étude du système Al_2O_3- V_2O_5, mais par voie sèche, montrait l'existence d'une seule phase $AlVO_4$ et donnait un spectre X différent de celui des auteurs précédents (57). Il indiquait que $AlVO_4$ fondait à 695°C en se décomposant.

Récemment G. FINK étudiant l'action de V_2O_5 sur Al_2O_3 γ par analyse radiocristallographique a confirmé et précisé les résultats de BURDESE (58).

Nous avons nous-mêmes préparé $AlVO_4$ par traitement de 10 heures à 650°C sous courant d'oxygène d'un coprécipité de Al_2O_3, nH_2O et VO_2, nH_2O correspondant au même taux d'aluminium et de vanadium.

Le spectre de diffraction X et la stabilité thermique de la phase obtenue sont en accord avec les indications de FINK.

2) Le système Al_2O_3 - VO_2

A notre connaissance aucun composé oxygéné ternaire n'a été signalé dans ce système.

3) Le système ternaire Al_2O_3 - V_2O_5 - VO_2

A. BURDESE, qui a étudié le système Al_2O_3 - V_2O_5 - VO_2, ne signale aucune phase nouvelle en dehors des oxydes V_2O_5, VO_2, V_6O_{13}, Al_2O_3 et de l'orthovanadate $AlVO_4$.

B - LE SYSTEME TERNAIRE Cr_2O_3 - V_2O_5 - VO_2

1) Le système Cr_2O_3 - V_2O_5

K. BRANDT et A. BURDESE, qui ont étudié ce système ne signalent qu'une seule phase ternaire, l'orthovanadate de chrome $CrVO_4$ (54) (57). Selon BRANDT celui-ci cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres a = 5,568 Å, b = 8,208 Å, c = 5,977 Å. Son groupe

spatial est D_{2h}^{17}. $CrVO_4$ présente un point de fusion non congruent à 810°C.

2) Le système Cr_2O_3 - VO_2

Aucune phase ternaire n'a été signalée dans ce système.

3) Le système ternaire Cr_2O_3 - V_2O_5 - VO_2

A. BURDESE, qui a étudié le système ternaire, ne met en évidence que les oxydes V_2O_5, VO_2, V_6O_{13} et Cr_2O_3 et l'orthovanadate $CrVO_4$, à l'exception de toute phase nouvelle.

IV - ACTION DE L'ALUMINIUM OU DU CHROME SUR V_2O_5

A - PROCESSUS REACTIONNELS

Nous avons étudié l'action de l'aluminium ou du chrome métallique sur V_2O_5.

Les deux constituants de la réaction finement pulvérisés sont portés à 700°C. On opère soit après pastillage en nacelle d'alumine sous courant d'azote R dans l'appareillage décrit à la figure 2, soit en tube vycor.

Après 18 heures de chauffe, le produit obtenu est broyé et soumis au même traitement thermique. Les produits obtenus ont été trempés.

Aucune perte d'oxygène n'a été décelée par pesée.

Dans le cas du chrome nous avons vérifié les résultats obtenus par synthèse des trois oxydes simples Cr_2O_3, V_2O_5 et VO_2 à la même température de 700°C dans des proportions correspondant à l'action du métal

sur V_2O_5.

$$xCr_2O_3 + 6xVO_2 + (2-3x)V_2O_5 \rightarrow 2Cr_xV_2O_5$$

Les deux modes de réaction donnent des résultats identiques.

L'expérience montre que, lorsque la température de réaction varie, la nature des phases obtenues et leur domaine d'existence ne sont pas sensiblement modifiés.

B - ANALYSES CHIMIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Nous dosons comme précédemment le vanadium total et celui qui se trouve au degré d'oxydation 5. Les résultats sont confirmés par dosage direct de l'aluminium et du chrome.

Le taux en aluminium est déterminé par gravimétrie. Après oxydation sous courant d'oxygène et décomposition de $AlVO_4$ à 700°C nous obtenons un mélange Al_2O_3 α + V_2O_5. L'anhydride vanadique est séparé par dissolution dans une solution d'ammoniaque normale. Le précipité résiduel d'alumine est calciné après séparation.

Le chrome est dosé par oxydo-réduction (59).

C - NATURE ET CARACTERES DES PHASES OBTENUES

1) Le système Al - V_2O_5

L'analyse radiocristallographique montre que la nature des phases obtenues dépend du rapport $x = Al/V_2O_5$ des constituants initiaux (60). Les résultats sont illustrés par la figure 22.

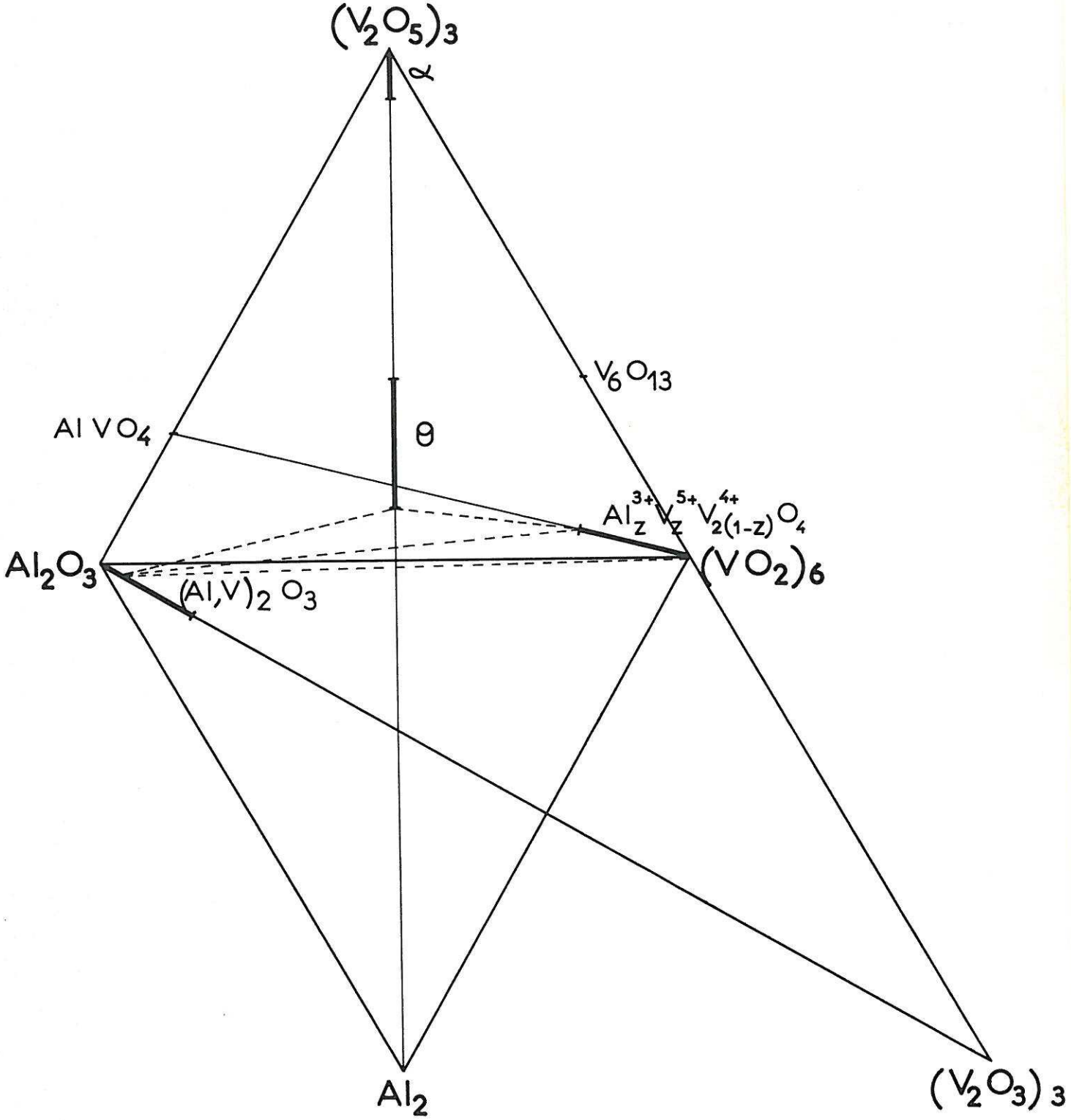

$(V_2O_5)_3$
α
V_6O_{13}
$AlVO_4$
θ
$Al_z^{3+}V_z^{5+}V_{2(1-z)}^{4+}O_4$
Al_2O_3
$(VO_2)_6$
$(Al,V)_2O_3$
Al_2
$(V_2O_3)_3$

Fig. 22

$0 < x \leqslant 0,03$

Nous obtenons une phase orthorhombique $Al_xV_2O_5\alpha$, isotype de celles mises en évidence dans les séries précédentes pour de faibles valeurs de x ; c'est une solution solide d'insertion d'ions aluminium dans la maille de V_2O_5.

$0,03 < x < 0,33$

Une nouvelle phase de type bronze apparaît à côté de la phase α, constituant ainsi un domaine biphasé pour ces valeurs de x.

$0,33 \leqslant x \leqslant 0,57$

Nous mettons en évidence une phase inédite $Al_xV_2O_5\ \theta$ de symétrie monoclinique. Nous reproduisons au tableau 14 le dépouillement du spectre DEBYE-SCHERRER correspondant.

$0,57 < x < 0,64$

En présence d'un excès d'aluminium la phase θ se dismute partiellement. Nous obtenons une phase $Al^{3+}_{2-y}\ V^{3+}_{y}\ O_3\ \alpha$ de structure corindon, étudiée antérieurement par W. RUDORFF et H. BECKER (61), dans laquelle le vanadium trivalent se substitue en partie à l'aluminium, et une phase nouvelle Z.

Celles-ci coexistent avec la phase θ limite de composition $Al_{0,57}V_2O_5$.

$0,64 \leqslant x \leqslant 0,67$

La phase $Al_{0,57}V_2O_5$ disparaît. Seules subsistent les phases $Al^{3+}_{2-y}\ V^{3+}_{y}\ O_3\ \alpha$ et Z.

$x > 0,67$

A la phase Z se substitue VO_2, puis des oxydes de vanadium de degré d'oxydation inférieur à 4. Chacun d'entre eux coexiste avec une

TABLEAU 14

$Al_{0,33}V_2O_5$ θ					
h k l	d_{hkl} Å	I/I₀	h k l	d_{hkl} Å	I/I₀
0 0 1	9,9	30	0 0 5	1,991	40
2 0 0	5,86	30	6 0 $\bar{2}$		
2 0 $\bar{1}$	5,71	8	4 0 3		
0 0 2	4,98	60	5 1 0		
2 0 1	4,64	6	3 1 $\bar{4}$		
1 1 0	3,491	50	5 1 $\bar{2}$	1,983	25
0 0 3	3,320	100	1 1 4	1,959	2
1 1 1	3,260	3	0 2 0	1,833	15
2 0 $\bar{3}$	3,161	4	1 1 $\bar{5}$	1,781	5
4 0 0	2,964	35	2 2 0	1,748	2
1 1 $\bar{2}$			2 2 $\bar{1}$		
3 1 0	2,673	22	6 0 $\bar{4}$	1,705	10
4 0 1			6 0 2		
0 0 4	2,491	20	2 2 1		
1 1 $\bar{3}$			2 0 $\bar{6}$		
3 1 1			0 0 6	1,662	4
2 0 $\bar{4}$			0 2 3	1,605	4
4 0 2	2,336	7	6 0 $\bar{5}$		
1 1 3			5 1 3	1,578	5
			4 2 0	1,559	4
			6 0 3	1,546	5

solution solide $Al^{3+}_{2-y}\ V^{3+}_{y}\ O_3\ \alpha$, de plus en plus riche en vanadium au fur et à mesure que x augmente.

2) Le système Cr - V_2O_5

Ce système présente de grandes analogies avec le précédent (fig. 23). Il est cependant moins riche en phases nouvelles puisque nous ne mettons pas en évidence de phase θ . L'absence de celle-ci pourrait être attribuée à la taille plus grande des ions Cr^{3+} qui rend leur insertion dans un réseau oxygéné plus difficile.

$0 < x \leqslant 0,01$

Une phase $Cr_xV_2O_5\ \alpha$ apparaît, isotype des précédentes. Son domaine d'existence est plus petit que celui d'$Al_xV_2O_5\ \alpha$, vraisemblablement par suite d'un rayon ionique plus élevé ($r_{Al^{3+}} = 0,51$ Å et $r_{Cr^{3+}} = 0,63$ Å (40)).

$0,01 < x < 0,50$

Nous obtenons un domaine biphasé, les phases α et Z se formant simultanément.

$x = 0,50$

Cette valeur de x correspond à la présence d'une phase Z pure.

$x > 0,50$

La phase Z coexiste avec une solution solide de substitution, de type corindon $Cr^{3+}_{2-y}\ V^{3+}_{y}\ O_3\ \alpha$.

L'oxyde VO_2 se substitue à la phase Z pour une valeur de x voisine de 0,80.

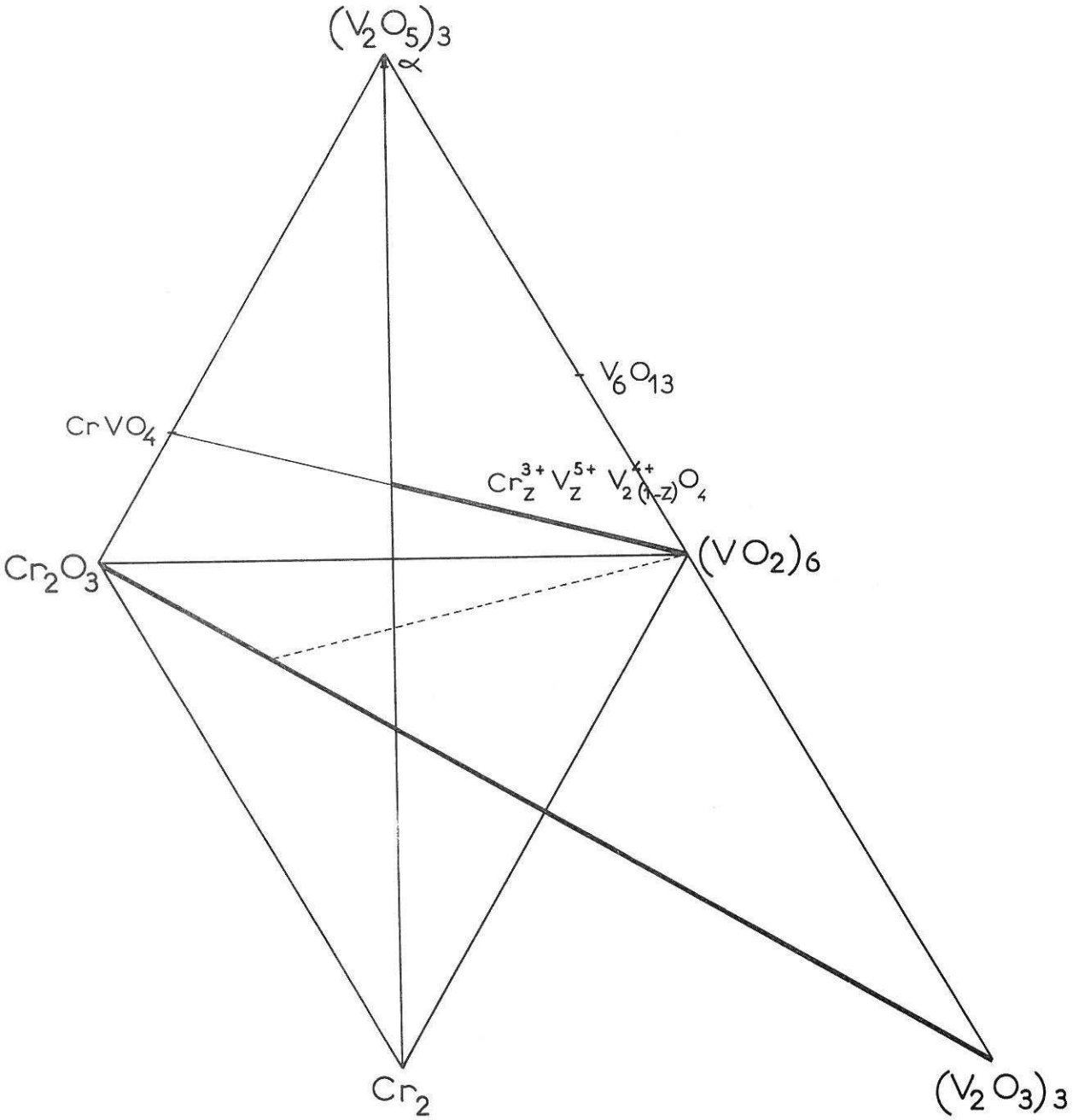

$(V_2O_5)_3$
α
V_6O_{13}
$CrVO_4$
$Cr_z^{3+}V_z^{5+}V_{2(1-z)}^{4+}O_4$
Cr_2O_3
$(VO_2)_6$
Cr_2
$(V_2O_3)_3$

Fig. 23

V - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE $Al_xV_2O_5$ θ

L'analyse chimique relative à une phase θ de composition $Al_{0,33}V_2O_5$ donne les résultats suivants :

	% Exp.	% Théor.
Al	5,0	4,70
V^{5+}	26,8	26,70
V^{4+}	26,6	26,70
O	41,6	41,90

La phase $Al_{0,33}V_2O_5$ fond vers 725°C.

A - PREPARATION D'UN MONOCRISTAL DE LA PHASE θ

Nous avons vainement essayé de préparer des monocristaux par fusion de poudres contenant la phase θ pure, suivie d'un refroidissement lent.

Par contre en refroidissant à une vitesse de 30°/heure un mélange de phases α et θ obtenu en faisant réagir l'aluminium sur V_2O_5 à 700°C dans le rapport $\frac{Al}{V_2O_5} = \frac{1}{10}$, nous obtenons une masse cristallisée dont a pu être extrait un monocristal. Celui-ci se présente comme une aiguille prismatique de couleur bleu noir aux reflets métalliques d'environ 2mm de long, avec deux facettes parallèles largement développées ($2 \times 0,4mm^2$), les deux autres étant plus fines ($2 \times 0,2mm^2$).

Les phases α et θ obtenues correspondent au domaine biphasé, soit respectivement aux compositions limites $Al_{0,03}V_2O_5$ α et $Al_{0,33}V_2O_5$ θ, le monocristal qui appartient à la phase θ répond donc à cette dernière formule. Celle-ci implique un rapport $\frac{V^{4+}}{V^{5+}}$ égal à 1.

B - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE PRELIMINAIRE

Les diagrammes de LAUE montrent que le monocristal est de symétrie monoclinique.

L'analyse radiocristallographique plus complète effectuée à l'aide du rayonnement K α du cuivre par diagrammes de BRAGG et rétigrammes permet de déterminer les paramètres suivants :

$$a = 12,18_6 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$b = 3,66_6 \pm 0,01 \text{ Å}$$
$$c = 10,23_0 \pm 0,02 \text{ Å}$$
$$\beta = 103°30' \pm 15'$$

Les paramètres obtenus ne varient pratiquement pas avec la composition.

La seule règle d'extinction relevée sur les rétigrammes est la suivante :

hkl $\quad h + k = 2n$

Elle est compatible avec les groupes spatiaux : C_2^3, C2 ou C_s^3, Cm ou C_{2h}^3, C2/m. Le spectre DEBYE-SCHERRER est alors indexé (tableau 14).

La densité mesurée pycnométriquement (d = 4, 20) entraîne six motifs $Al_{0,33}V_2O_5$ par maille (d_x = 4, 28).

C - DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE LA PHASE θ

Les intensités des taches de diffraction relevées sur les rétigrammes ont été mesurées au microdensitomètre VASSY MD3.

Les intensités sont corrigées du facteur de LORENTZ polarisation.

Les divers facteurs de diffusion ont été relevés ou déterminés par interpolation à partir des valeurs données par les Tables Internationales.

1) Hypothèses liminaires

Nous avons remarqué que les paramètres de la phase $Al_{0,33}V_2O_5\theta$ ne différaient que légèrement de ceux de l'oxyde V_6O_{13} déterminés par AEBI (23) (tableau 1) ; ils sont un peu plus élevés.

La distribution des intensités donnée par les rétigrammes de $Al_{0,33}V_2O_5$ est très voisine pour les plans h0l et h2l. Cette remarque implique que les atomes se situent, dans la maille élémentaire, dans des plans perpendiculaires à l'axe Oy et distants de b/2. Une telle répartition nous amène à considérer le groupe spatial C^3_{2h}, C2/m comme le plus probable, c'est aussi celui de V_6O_{13}.

La projection de la fonction de PATTERSON sur le plan (010) est reproduite par la figure 24,

$$P_{(u,0,w)} = \frac{1}{s} \sum_h \sum_l |F_{o(h0l)}|^2 \cos 2\pi (hu + lw)$$

elle accuse des maxima importants pour des coordonnées réduites très voisines de celles trouvées pour V_6O_{13}.

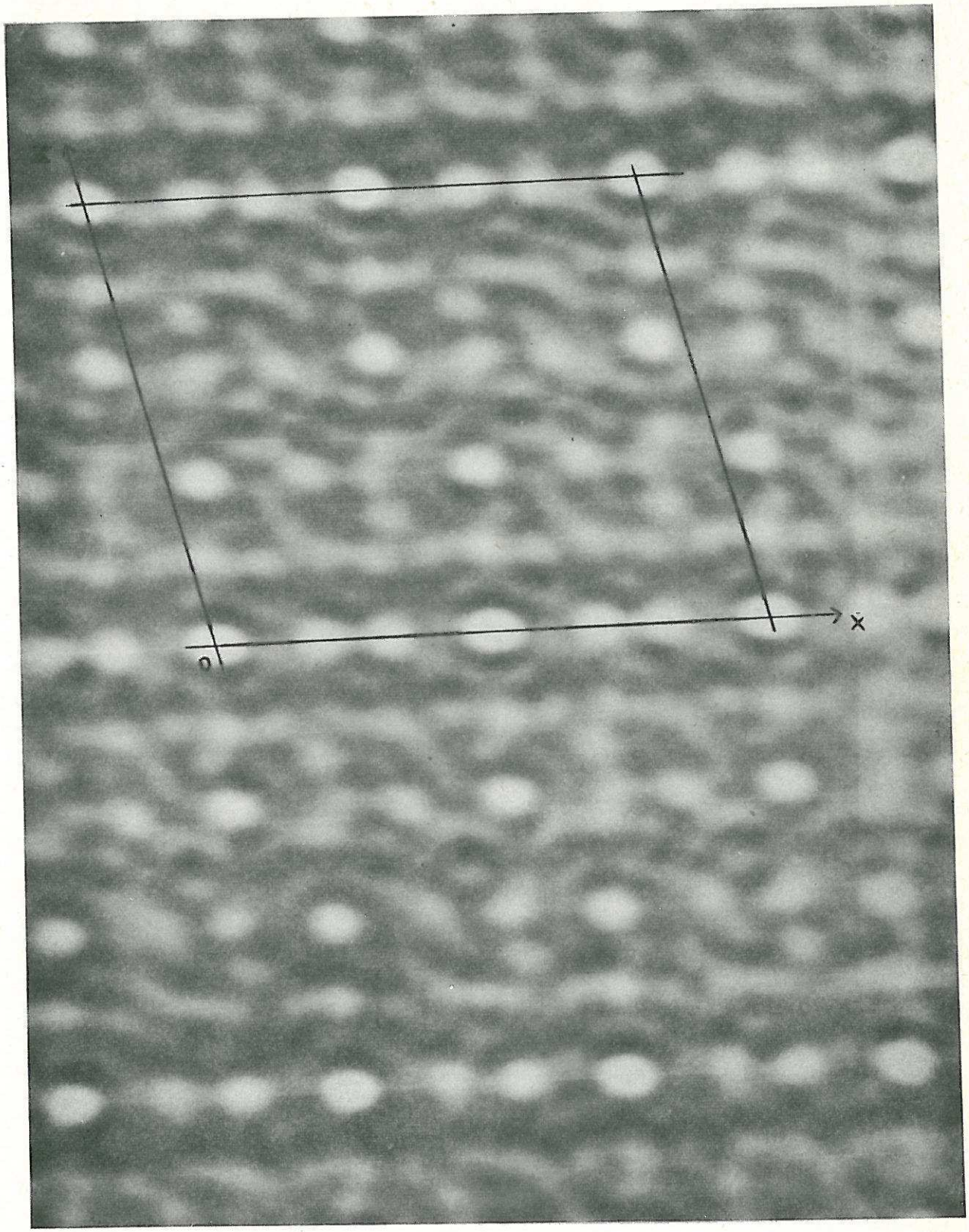


Fig. 24

Ces remarques nous incitent à penser que la structure cristalline de la phase $Al_{0,33}V_2O_5$ θ peut se déduire de celle de l'oxyde V_6O_{13}.

La maille élémentaire de l'oxyde décrit par F. AEBI contient deux motifs V_6O_{13} soit un groupement $V_{12}O_{26}$; celle du bronze θ étudié comporte six motifs $Al_{0,33}V_2O_5$ soit un ensemble $Al_2V_{12}O_{30}$.

Si nous schématisons la structure de V_6O_{13} selon une projection perpendiculaire à l'axe Oy en idéalisant les groupements VO_6 (fig. 25), nous constatons l'existence dans la maille de 4 tunnels prismatiques oxygénés parallèles à Oy.

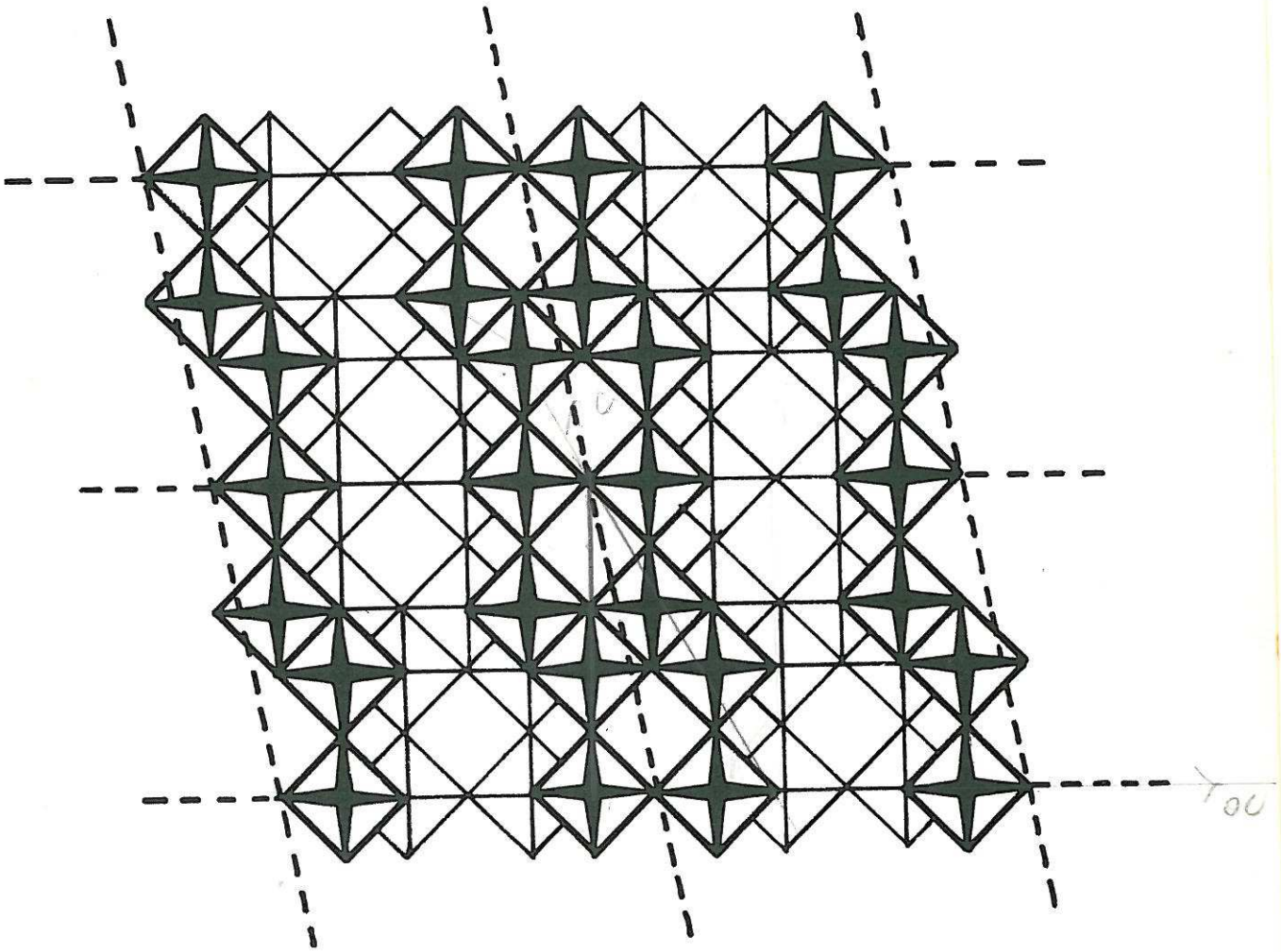
Perpendiculairement à l'axe de ces tunnels se placent, avec une périodicité égale au paramètre, des quadrilatères dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et que nous idéalisons selon des carrés sur la figure 25.

Dans le réseau de V_6O_{13} ces tunnels sont inoccupés. Nous pouvons introduire au centre de chaque prisme délimité par deux plans oxygénés successifs un atome d'oxygène, puis au centre du quadrilatère oxygéné un atome d'aluminium.

La figure 26 illustre ces hypothèses. Elle représente tour à tour un tunnel oxygéné vacant correspondant à V_6O_{13} ou $V_{12}O_{26}$, un tunnel occupé par les seuls atomes d'oxygène ($V_{12}O_{30}$) et un tunnel simultanément occupé par l'oxygène et l'aluminium ; celui-ci correspond alors à la formule $Al_4V_{12}O_{30}$ soit à six motifs $Al_{0,66}V_2O_5$.

Dans cette hypothèse les sites cristallographiques destinés à l'aluminium sont tous occupés, propriété qui implique pour la phase θ la composition limite supérieure $Al_{0,66}V_2O_5$.

La composition du monocristal étudié correspond à la limite inférieure du domaine d'existence de la phase θ mise en évidence expérimentalement (x = 0,33). Cette composition implique l'occupation d'un site aluminique sur deux.



$V_6\ O_{13}$

Fig. 25

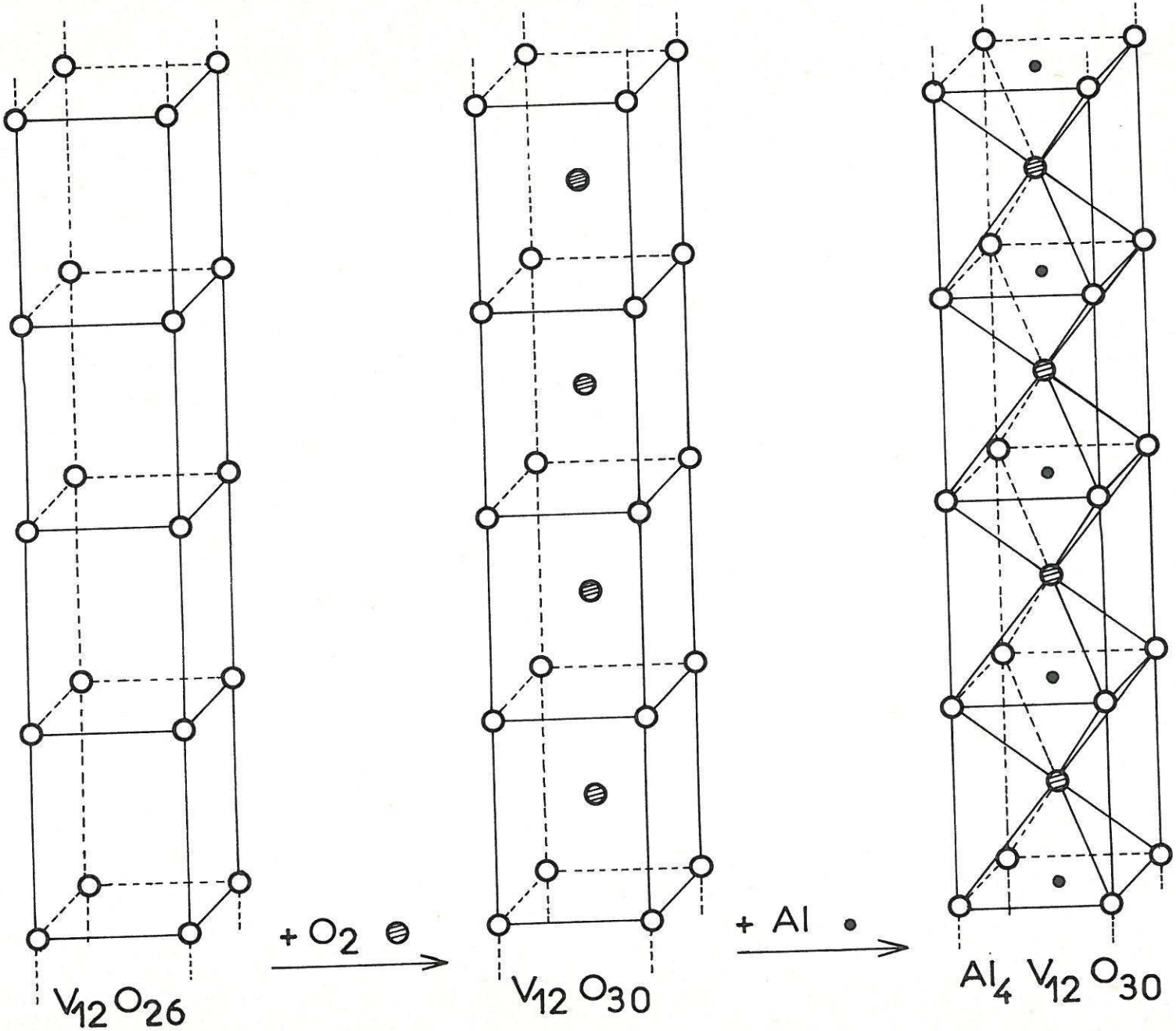


Fig. 26

La figure 27 montre que lorsque toutes les lacunes destinées à l'oxygène sont occupées, la formule $Al_{0,33}V_2O_5$ comporte, au moins en première approximation, le minimum d'atomes d'aluminium indispensables à la cohésion de la maille.

Alors que dans tous les bronzes antérieurement étudiés la structure cristalline impliquait simplement une limite supérieure de composition par suite de la saturation des sites d'insertion, si notre hypothèse était vérifiée, elle supposerait également une composition limite inférieure. Nous n'avons effectivement pu mettre en évidence, à quelque température que ce soit, aucune phase comportant un taux en aluminium inférieur à celui correspondant à x = 0,33.

Les facteurs de structure ont été calculés à partir des hypothèses précédentes en admettant une répartition diffuse de l'aluminium.

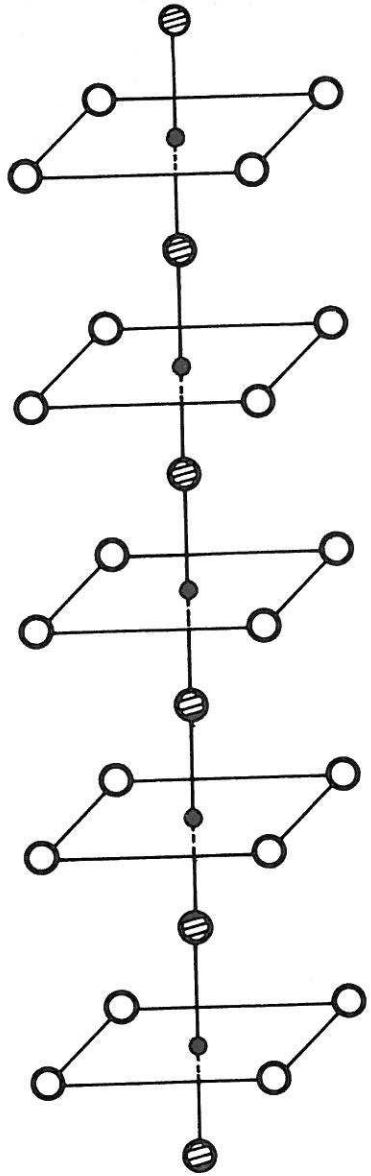
L'hypothèse de structure donnant un facteur de reliabilité R = 0,29 pour 121 réflexions possibles dans le plan h01, nous avons entrepris pour les plans h01 des cycles d'affinement par approximation diagonale sur IBM 1620.

2) Affinement de la structure

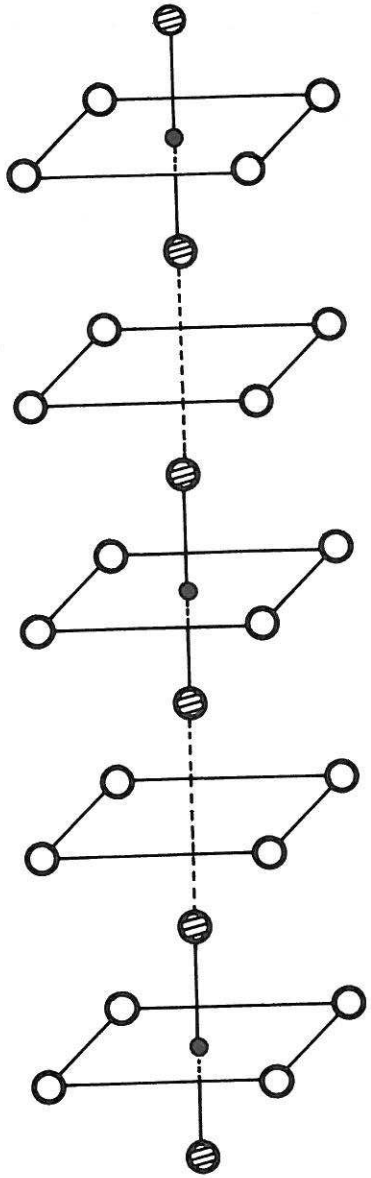
Après plusieurs cycles d'affinement le facteur de reliabilité prend finalement la valeur R = 0,17. La coordonnée y = 0 se justifie par la valeur de R trouvée pour les 281 taches observées dans les plans h01, h11 et h21 : R = 0,19.

Un facteur d'agitation thermique moyen déterminé après affinement est affecté à tous les atomes : B = 0,67 $Å^2$.

La projection de la densité électronique sur le plan xOz, effectuée au photosommateur de von ELLER, laisse apparaître la structure du réseau (fig. 28).



$Al_4 V_{12} O_{30}$



$Al_2 V_{12} O_{30}$

Fig. 27

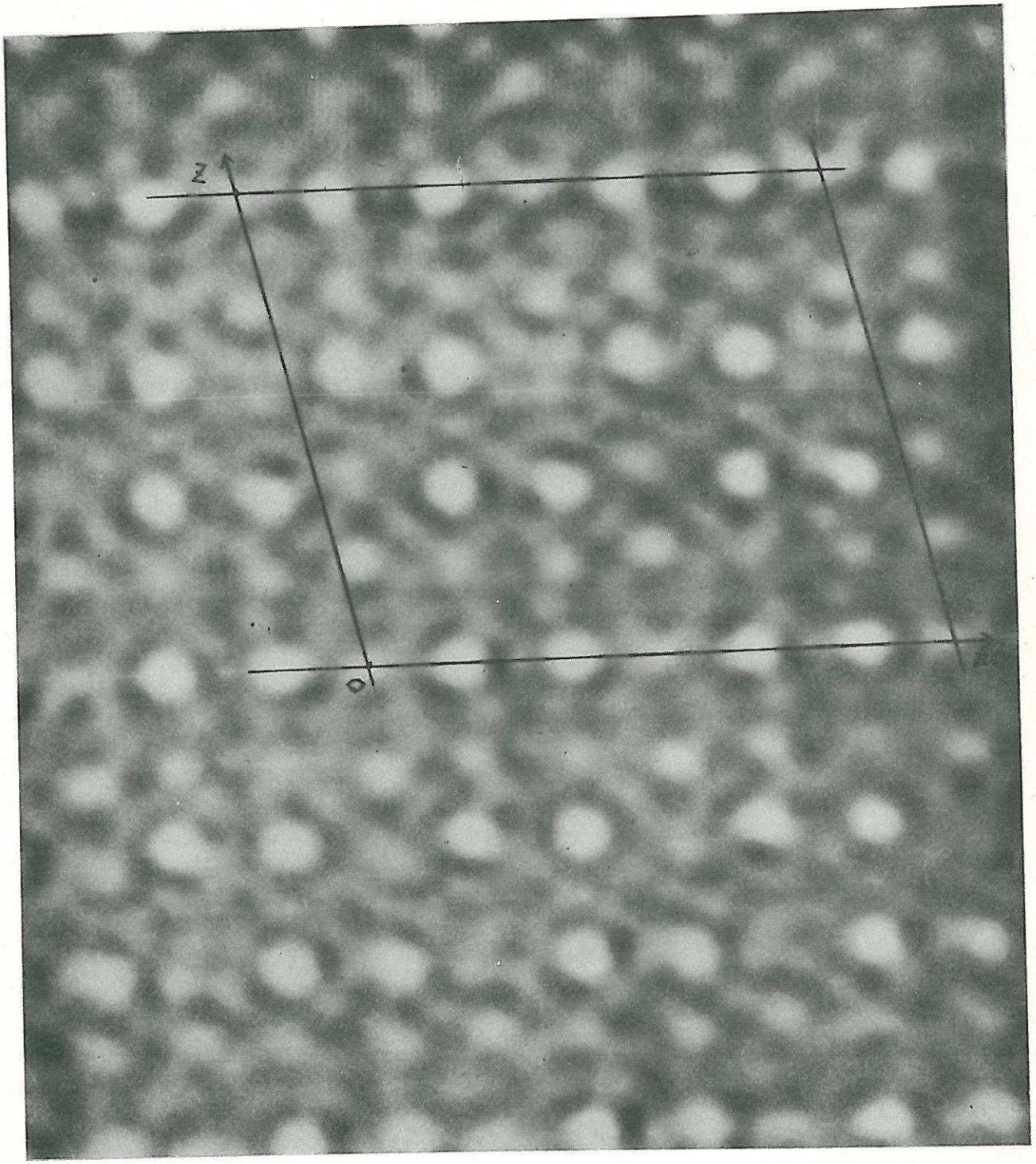


Fig. 28

La projection de la structure sur le plan (010) est représentée par la figure 29.

Les coordonnées réduites des atomes sont rassemblées dans le tableau 15 et les distances interatomiques dans le tableau 16.

3) Description de la structure

Les atomes de vanadium occupent le centre d'octaèdres fortement déformés constitués par des atomes d'oxygène.

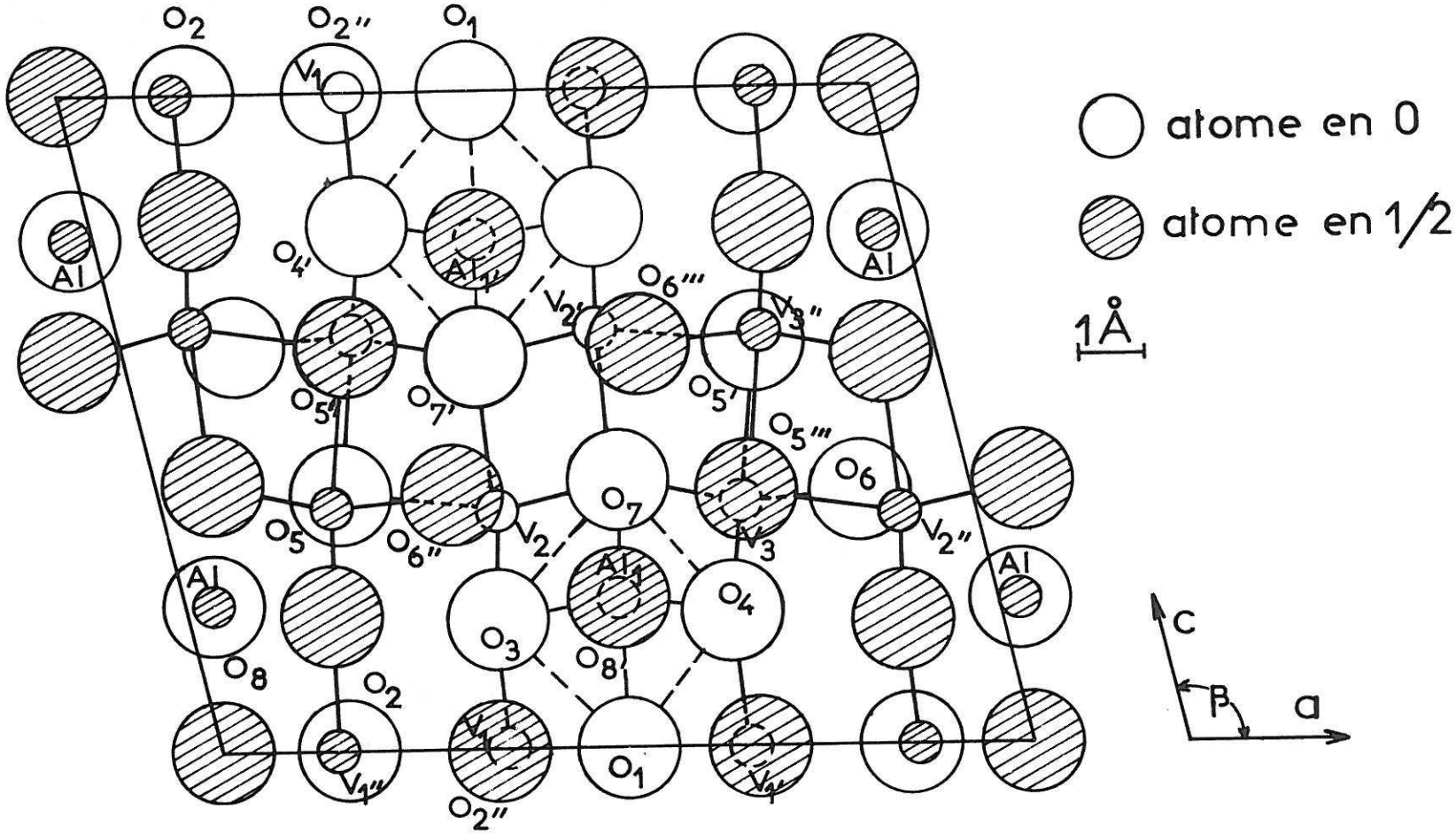
Cette déformation est à rapprocher de la tendance déjà signalée des atomes de vanadium à occuper des sites dont la configuration correspond à une bipyramide triangulaire.

Ainsi dans l'octaèdre environnant V_1 l'une des distances ($V_1 - O_2 = 2,40$ Å) est nettement supérieure à la distance moyenne $V_1 - O = 1,90$ Å des atomes de vanadium aux autres atomes d'oxygène ; pour l'atome de vanadium V_3 également la distance $V_3 - O_{5'} = 2,64$ Å contraste avec la distance moyenne $V_3 - O = 1,81$ Å.

Dans l'octaèdre centré sur V_2 nous retrouvons une distance interatomique très longue ($V_2 - O_5 = 2,42$ Å) par rapport à la moyenne ($V_2 - O = 1,93$ Å) ; la liaison $V_2 - O_{7'} = 2,25$ Å assez longue également s'explique par l'attraction qu'exerce sur l'atome d'oxygène l'atome d'aluminium $Al_{1'}$.

Les octaèdres relatifs à V_2, $V_{3'}$, $V_{2'}$, V_3 sont groupés par quatre par l'intermédiaire des arêtes communes $O_5O_{7'}$, $O_7O_{7'}$, $O_{5'}O_7$ situées dans le plan xOz. Les sommets O_7 et $O_{7'}$ sont communs à 3 octaèdres.

Ces groupements se développent parallèlement à l'axe Oy par l'intermédiaire des sommets $O_{6''}$, $O_{5''}$, $O_{6'''}$ et $O_{5'''}$.



Projection de la structure de $Al_{0,33}V_2O_5$ sur le plan (010)

Fig. 29

TABLEAU 15

Coordonnées réduites pour

$Al_{0,33}V_2O_5$

Atomes	x	y	z	Position
V_1	0,3522	0	- 0,0014	4 (i)
V_2	0,4125	0	0,3632	4 (i)
V_3	0,7213	0	0,3685	4 (i)
O_1	$\frac{1}{2}$	0	0	2 (a)
O_2	0,157	0	- 0,009	4 (i)
O_3	0,374	0	0,199	4 (i)
O_4	0,673	0	0,206	4 (i)
O_5	0,219	0	0,387	4 (i)
O_6	0,863	0	0,389	4 (i)
O_7	0,568	0	0,413	4 (i)
O_8	0,031	0	0,220	4 (i)
Al	0,530	0	0,229	4 (i)

TABLEAU 16

Distances interatomiques dans

$Al_{0,33}V_2O_5$ θ en Å

(à ± 0,05 Å)

$V_1 - V_{1'}$	3,60	$V_3 - O_4$	1,63	$O_{7'} - O_7$	2,70
$V_1 - V_{1''}$	3,10	$V_3 - O_6$	1,69	$O_7 - O_3$	2,81
$V_1 - V_2$	3,63	$V_3 - O_7$	2,03	$O_{6''} - O_3$	2,69
$V_2 - V_{2'}$	3,10	$V_3 - O_{5'}$	2,64	$O_{6''} - O_5$	2,53
$V_2 - V_3$	3,75	$Al_1 - O_{8''}$	1,84	$O_{6''} - O_{7'}$	2,72
$V_3 - V_{2''}$	2,97	$Al_1 - O_7$	1,83	$O_{6''} - O_7$	3,05
$V_3 - V_{3''}$	3,20	$Al_1 - O_3$	1,85	$O_7 - O_4$	2,73
$V_3 - V_1$	5,16	$Al_1 - O_4$	1,82	$O_4 - O_6$	2,61
$V_3 - V_{1'}$	3,65	$Al_1 - O_1$	2,28	$O_6 - O_5$	2,68
$V_1 - O_{2''}$	1,84	$O_1 - O_{4'}$	2,61	$O_{5'} - O_7$	3,27
$V_1 - O_1$	1,80	$O_{4'} - O_2$	3,35	$O_{5''} - O_4$	2,57
$V_1 - O_{4'}$	2,04	$O_2 - O_3$	2,89	$O_{5''} - O_7$	2,66
$V_1 - O_2$	2,40	$O_3 - O_1$	2,82	$O_{5''} - O_{5'}$	3,08
$V_1 - O_3$	2,00	$O_{2''} - O_1$	2,64	$O_{5''} - O_6$	2,53
$V_2 - O_3$	1,64	$O_{2''} - O_3$	2,76	$O_4 - O_1$	2,61
$V_2 - O_{6''}$	1,97	$O_{2''} - O_2$	2,95	$O_{8''} - O_1$	2,86
$V_2 - O_7$	1,83	$O_{2''} - O_{4'}$	2,70	$O_{8''} - O_3$	2,62
$V_2 - O_5$	2,42	$O_3 - O_5$	2,99	$O_{8''} - O_7$	2,65
$V_2 - O_{7'}$	2,25				
$V_3 - O_{5''}$	1,84	$O_5 - O_{7'}$	2,91	$O_{8''} - O_4$	2,55

Ils constituent un double feuillet parallèle au plan xOy de cote voisine de z = 1/2.

Les octaèdres relatifs a V_1 et $V_{1''}$ sont groupés deux par deux avec une arête commune $O_2O_{2''}$; ils constituent une chaîne parallèle à l'axe Oy. Ces chaînes sont reliées entre elles par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène tels que O_1 et $O_{1''}$.

Ces chaînes constituent un nouveau feuillet parallèle au plan xOy dont la cote moyenne est proche de z = 0.

Ces deux feuillets sont reliés entre eux par l'intermédiaire des atomes d'oxygène O_3 et O_4.

L'aluminium est inséré dans un site octaédrique formé par quatre atomes d'oxygène O_1 , O_3 , O_4 , O_7 en z = 0 et deux atomes $O_{8''}$ en z = + 1/2 et z = - $\frac{1}{2}$.

La distance moyenne Al_1 - O est égale à 1,89 Å. Elle n'est que légèrement supérieure à la somme des rayons ioniques ($r_{Al^{3+}}$ = 0,51 $r_{O^{2-}}$ = 1,32 (40)). Cette remarque implique que l'insertion n'est possible que pour des ions trivalents dont le rayon ionique est suffisamment petit pour ne pas entraîner une déformation importante de la maille ; nous avons vu qu'il n'existait pas de phase $Cr_xV_2O_5$ θ ($r_{Cr^{3+}}$ = 0,63).

Dans nos conditions de préparation la limite supérieure théorique x = 0,66 correspondant à la saturation des sites n'est pas atteinte, puisque la phase limite correspond à x = 0,57. L'occupation d'un trop grand nombre de sites disponibles par l'aluminium entraîne un éclatement de la maille.

Nous remarquerons toutefois que la valeur limite x = 0,57 correspond à un rapport $\frac{V^{4+}}{V^{5+}}$ très supérieur à tous ceux atteints jusqu'ici dans des phases de type bronze de vanadium.

VI - DETERMINATION DE LA NATURE DE LA PHASE Z

La nature de la phase Z a fait l'objet d'une étude approfondie. Provenant d'un mélange réactionnel dans lequel le degré d'oxydation moyen du vanadium est supérieur à 4 et coexistant dans le système Al - V_2O_5 avec une phase $Al^{3+}_{2-y}\ V^{3+}_{y}\ O_3\ \alpha$, la phase Z contient nécessairement des atomes de vanadium de degré d'oxydation 5.

L'existence d'une phase Z pure dans le système Cr - V_2O_5 correspondant à la formule $Cr_{0,50}V_2O_5$ autorise la même remarque.

Nous avons apporté une certaine confirmation à ce résultat en traitant la phase Z à 420°C dans un courant d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 60°C ($pH_2/pH_2O \# 4$), dans des conditions dans lesquelles V_2O_5 est réduit en VO_2 ; la phase Z disparaît avec formation de VO_2 - Nous remercions M. l'Abbé V. HERAULT de nous avoir fait bénéficier de son expérience sur la stabilité des oxydes de vanadium -

A - MODES DE PREPARATION

L'expérience montre que la phase Z s'obtient pure par action de VO_2 sur l'orthovanadate MVO_4 (M = Al, Cr) dans lequel à chaque ion M^{3+} correspond un atome de vanadium de degré d'oxydation 5 (fig. 22 et 23).

La réaction mène donc à une phase de composition $M^{3+}_z\ V^{5+}_z\ V^{4+}_{2(1-z)}\ O_4$ dans laquelle 2z ions V^{4+} sont remplacés par z V^{5+} et z M^{3+} :

$$z\ MVO_4 + 2(1-z)VO_2 \rightarrow M^{3+}_z\ V^{5+}_z\ V^{4+}_{2(1-z)}\ O_4$$

Les deux constituants de départ MVO_4 et VO_2 sont finement broyés puis pastillés et portés ensuite à 1 000°C pendant 24 heures. Le

même traitement est répété une seconde fois. Puis le système porté pendant 10 heures à 700°C, température à laquelle nous avons étudié l'action de l'aluminium ou du chrome sur V_2O_5, est soumis à une trempe.

B - DOMAINES D'EXISTENCE DES PHASES $M_zV_{2-z}O_4$

Les phases Z de composition $M_z^{3+} V_z^{5+} V_{2(1-z)}^{4+} O_4$ correspondent à une substitution partielle dans une maille de formule $(VO_2)_n$ du vanadium tétravalent par des quantités identiques de vanadium pentavalent et d'aluminium ou de chrome.

Le domaine d'existence des deux phases à 700°C correspond respectivement

pour $Al_z^{3+} V_z^{5+} V_{2(1-z)}^{4+} O_4$ à $0 < z \leqslant 0,09$

pour $Cr_z^{3+} V_z^{5+} V_{2(1-z)}^{4+} O_4$ à $0 < z \leqslant 0,40$

C - ANALYSES CHIMIQUES ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES $M_zV_{2-z}O_4$

Les résultats analytiques relatifs à deux phases de composition $Al_{0,07}^{3+} V_{0,07}^{5+} V_{1,86}^{4+} O_4$ et $Cr_{0,07}^{3+} V_{0,07}^{5+} V_{1,86}^{4+} O_4$ sont les suivants :

	% Exp.	% Théor.
Al	1,3	1,15
V^{5+}	2,0	2,17
V^{4+}	57,4	57,71
O	39,3	38,97

	% Exp.	% Théor.
Cr	2,0	2,19
V^{5+}	2,2	2,15
V^{4+}	56,7	57,10
O	39,1	38,56

Les spectres DEBYE-SCHERRER dont les dépouillements figurent au tableau 17 pour les formules équivalentes $Al_{0,07}V_{1,93}O_4$ et $Cr_{0,07}V_{1,93}O_4$ pouvaient être indexés dans le système orthorhombique :

pour la phase $Al_{0,07}V_{1,93}O_4$

$$a = 6,47_3 \pm 0,008 \text{ Å}$$
$$b = 6,26_2 \pm 0,008 \text{ Å}$$
$$c = 2,88_1 \pm 0,006 \text{ Å}$$

pour la phase $Cr_{0,07}V_{1,93}O_4$

$$a = 6,49_5 \pm 0,008 \text{ Å}$$
$$b = 6,30_5 \pm 0,008 \text{ Å}$$
$$c = 2,89_7 \pm 0,006 \text{ Å}$$

La densité mesurée pycnométriquement dans les deux cas implique deux motifs $M^{3+}V^{5+}M_zV_{2-z}O_4$ par maille : elles sont voisines des densités calculées d_x :

$Al_{0,07}V_{1,93}O_4$	$d = 4,58$	$d_x = 4,67$
$Cr_{0,07}V_{1,93}O_4$	$d = 4,60$	$d_x = 4,65$

Le paramètre c est identique à celui de la variété rutile de VO_2 ; les paramètres a et b ont des valeurs voisines de celles que nous obtenons nous-même à partir de la raie d_{110} pour la diagonale du carré de base de VO_2 : ($a\sqrt{2} = 2\,d_{110} \# 6,39$ Å)

La maille élémentaire semble donc pouvoir être construite à partir du réseau rutile (fig. 30), la différence de valeur de a et b impliquant une distorsion orthorhombique.

Nous avons suivi l'évolution des paramètres a et b en fonction de la composition. Lorsque z se rapproche de zéro, a et b tendent par extrapolation vers la valeur $a\sqrt{2}$ de la diagonale de la variété rutile de VO_2.

Lorsque z est suffisamment faible, la phase obtenue peut être considérée comme une nouvelle variété allotropique de VO_2 stabilisée par des traces d'ions M^{3+}.

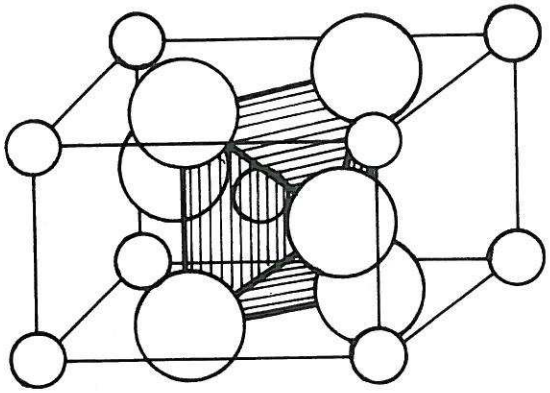
Les figures 31 et 32 montrent qu'à taux de substitution égal la phase $Al_zV_{2-z}O_4$ comporte des paramètres plus petits que la phase $Cr_zV_{2-z}O_4$. La distorsion entraînée par l'introduction de l'aluminium est cependant plus importante que celle qu'occasionne la même quantité d'ions chrome ; ce phénomène explique selon toute vraisemblance que le domaine d'existence de $Al_zV_{2-z}O_4$ soit beaucoup plus étroit que celui de $Cr_zV_{2-z}O_4$; il pourrait être lié au caractère plus polarisant de l'aluminium.

Les courbes donnant les variations de a et b en fonction de z dont la pente varie très fortement lorsque les quantités d'ions étrangers

TABLEAU 17

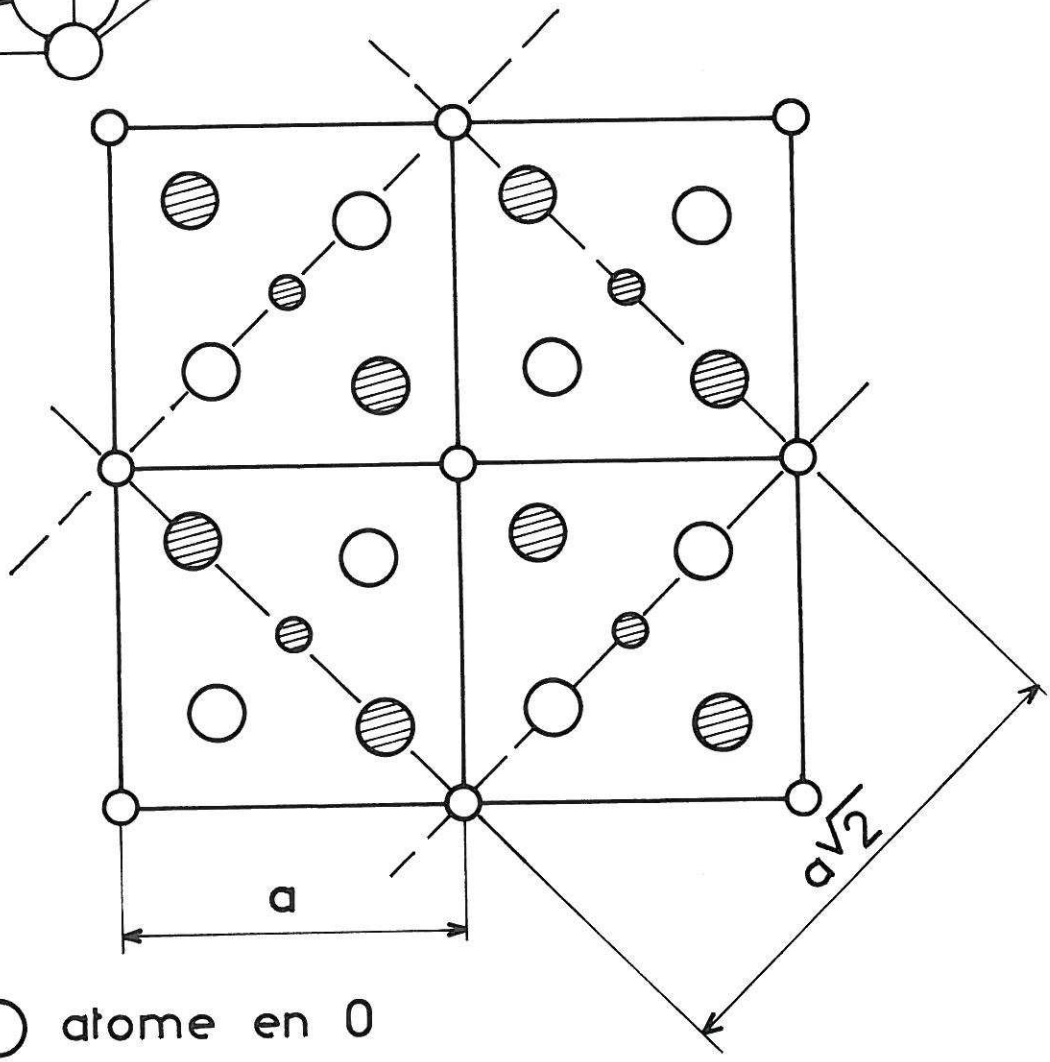
$Al^{3+}_{0,07}V^{5+}_{0,07}V^{4+}_{1,86}O_4$			$Cr^{3+}_{0,07}V^{5+}_{0,07}V^{4+}_{1,86}O_4$		
h k l	d_{hkl} Å	I/I_o	hkl	d_{hkl} Å	I/I_o
2 0 0	3,228	80	2 0 0	3,245	53
0 2 0	3,134	100	0 2 0	3,150	100
1 2 0	2,790	5	-	-	-
1 0 1	2,657	4	1 0 1	2,660	5
1 1 1	2,424	80	1 1 1	2,443	38
2 2 0	2,248	8	2 2 0	2,264	5
2 0 1	2,150	10	2 0 1	2,168	10
0 2 1	2,122	10	0 2 1	2,135	5
3 1 1	1,665	30	3 1 1	1,674	26
1 3 1	1,635	35	1 3 1	1,646	15
4 0 0	1,619	20	4 0 0	1,625	10
0 4 0	1,565	15	0 4 0	1,574	32
0 0 2	1,442	10	0 0 2	1,345	5
2 4 0	1,413	10	2 4 0	1,418	3
3 3 1	1,333	30	3 3 1	1,339	10

VO_2 (rutile)



$a = b = 4{,}54$ Å

$c = 2{,}88$ Å



○ atome en 0

◍ atome en 1/2

Projection sur xOy

Fig. 30

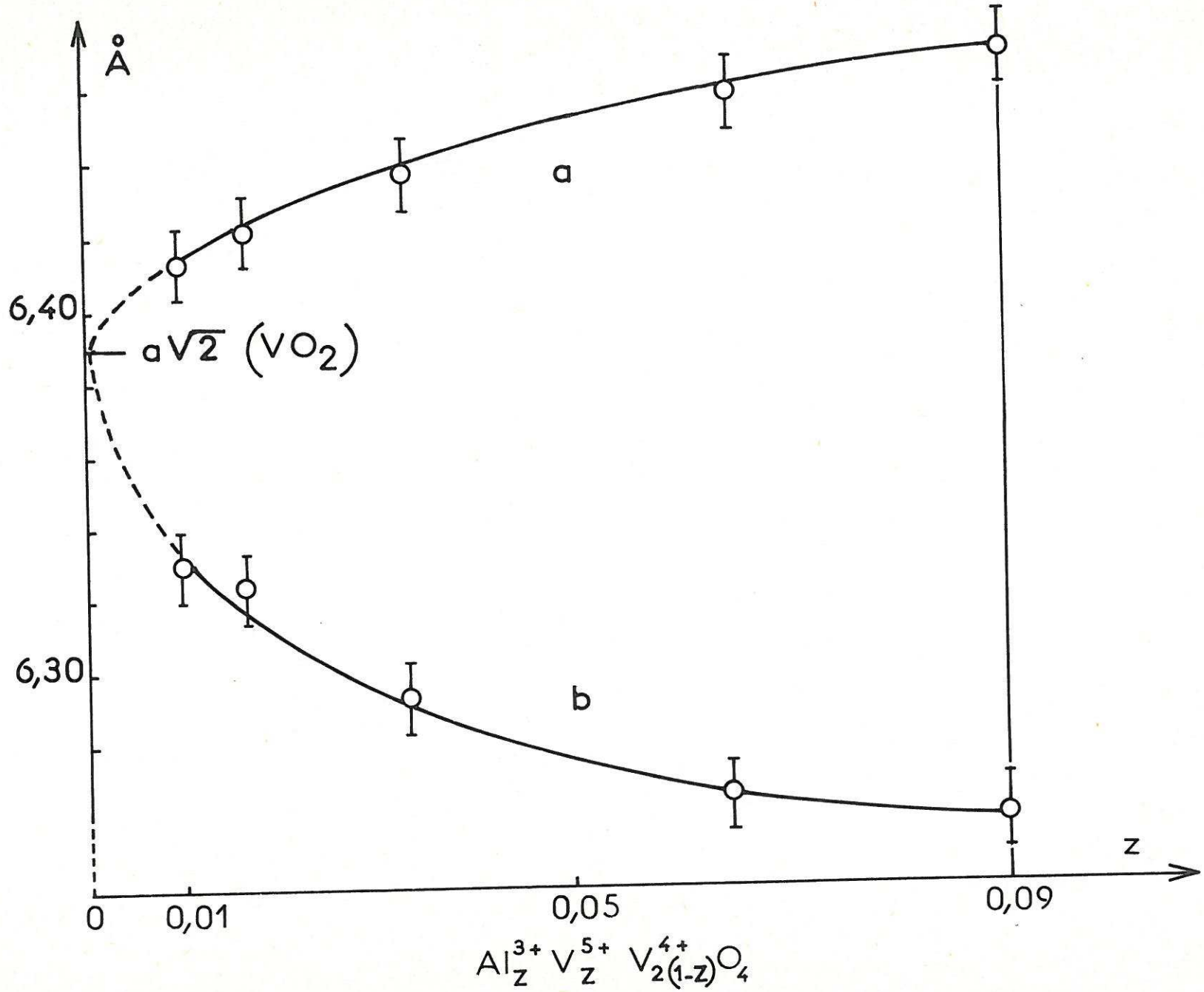
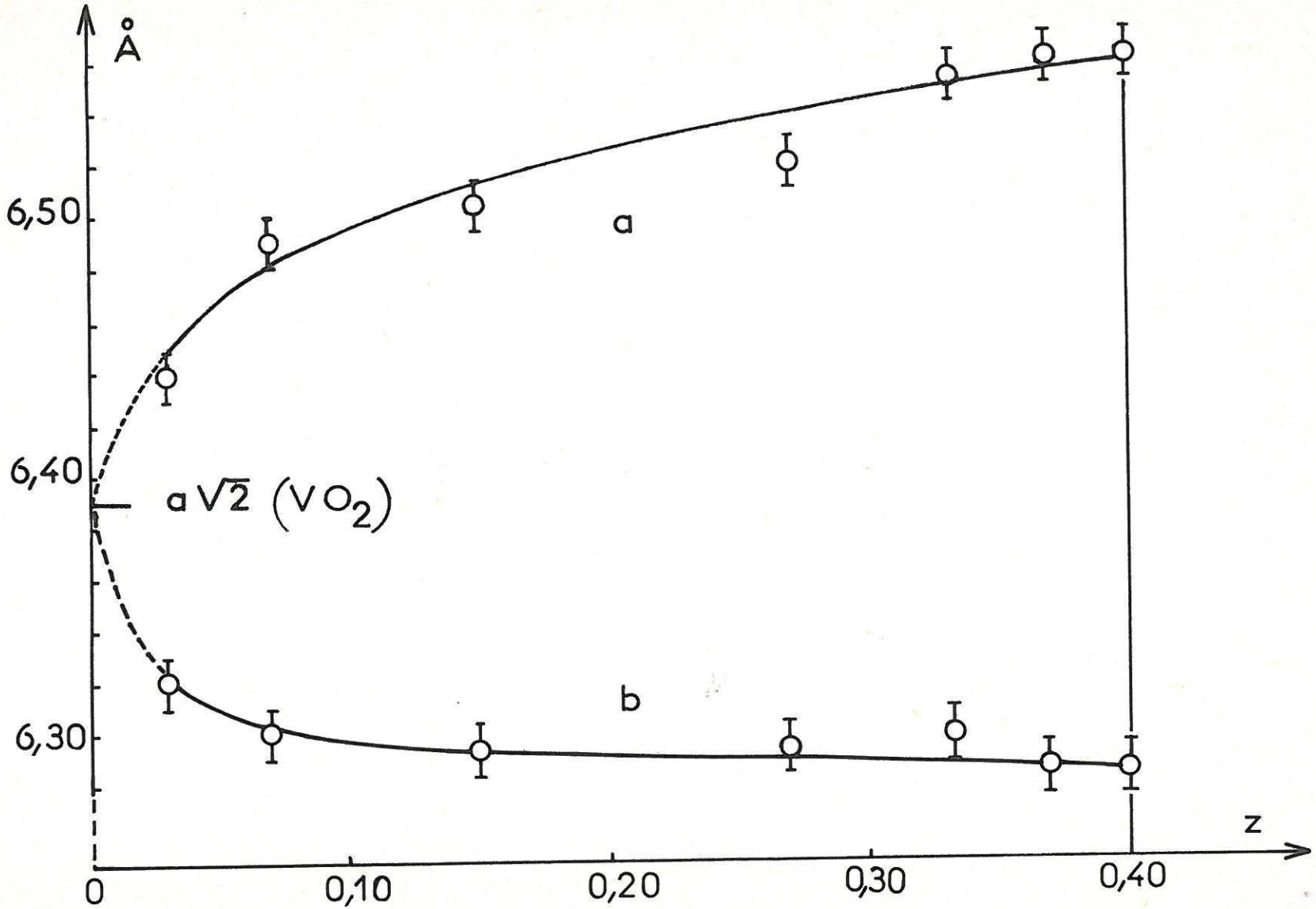


Fig. 31



$Cr_z^{3+} V_z^{5+} V_{2(1-z)}^{4+} O_4$

Fig. 32

introduits sont faibles semblent impliquer que les substitutions dans la maille rutile de VO_2 présentent un caractère coopératif (fig. 31 et 32).

La nature de ces substitutions fera d'ailleurs l'objet d'une étude structurale ultérieure.

VII - CONCLUSIONS

L'étude systématique de l'action de l'aluminium et du chrome sur l'anhydride V_2O_5 dans un rapport $\frac{\text{métal}}{V_2O_5} = x$ a permis de mettre en évidence de nouvelles phases dont la nature et les domaines d'existence ont été précisés :

Cas de l'aluminium

$0 < x \leqslant 0,03$

$$x\,Al + V_2O_5 \longrightarrow Al_xV_2O_5\ \alpha$$

$0,03 < x < 0,33$

$$x\,Al + V_2O_5 \longrightarrow \frac{0,33-x}{0,30}\,Al_{0,03}V_2O_5\ \alpha + \frac{x-0,03}{0,30}\,Al_{0,33}V_2O_5\ \theta$$

$0,33 \leqslant x \leqslant 0,57$

$$x\,Al + V_2O_5 \longrightarrow Al_xV_2O_5\ \theta$$

$0,57 < x < 0,64$

$$x\,Al + V_2O_5 \longrightarrow \frac{5z-2}{4y+3z-6}\,Al^{3+}_{2-y}V^{3+}_{y}O_3 + \frac{5y-6}{4y+3z-6}\,Al^{3+}_{z}V^{5+}_{z}V^{4+}_{2(1-z)}O_4$$

$0,64 \leqslant x \leqslant 0,67$

$$x\,Al + V_2O_5 \longrightarrow \frac{5y+6}{3(4y+6-3z)}\,Al^{3+}_{2-y}V^{3+}_{y}O_3 + \frac{6}{4y+6-3z}\,Al^{3+}_{z}V^{5+}_{z}V^{4+}_{2(1-z)}O_4$$

Cas du chrome

$0 < x \leqslant 0,01$

$$x\,Cr + V_2O_5 \longrightarrow Cr_xV_2O_5\ \alpha$$

$0,01 < x < 0,50$

$$x\,Cr + V_2O_5 \longrightarrow \frac{0,50-x}{0,49}\,Cr_{0,01}V_2O_5\ \alpha + \frac{x-0,01}{0,49}\,Cr_{0,50}V_2O_5\ Z$$

$x = 0,50$

$$x\,Cr + V_2O_5 \longrightarrow Cr_{0,50}V_2O_5\ Z$$

$x > 0,50$

$$x\,Cr + V_2O_5 \longrightarrow \frac{5y+6}{3(4y+6-3z)}\,Cr^{3+}_{2-y}V^{3+}_{y}O_3 + \frac{6}{4y+6-3z}\,Cr^{3+}_{z}V^{5+}_{z}V^{4+}_{2(1-z)}O_4$$

On peut tirer un certain nombre de conclusions de ces résultats :

1°) La phase α possède un domaine d'existence plus grand dans le cas de l'aluminium que dans celui du chrome, dont le rayon ionique est plus élevé.

2°) Seule l'action de l'aluminium sur V_2O_5 a permis de mettre en évidence une phase nouvelle de type bronze $Al_xV_2O_5\ \theta$; cette phase n'apparaît pas lors de l'étude relative au chrome, dont le rayon ionique est sans doute trop élevé.

L'étude de la structure cristalline de la phase θ montre qu'au contraire des composés d'insertion $M_xV_2O_5$ précédemment étudiés, qui possédaient uniquement une limite supérieure de composition correspondant à la saturation cristallographique des sites, elle comportait également une limite inférieure de composition.

La phase θ est stable pour un taux en vanadium tétravalent particulièrement élevé. Si la phase $Al_{0,66}V_2O_5$ avait pu être préparée elle constituerait un véritable "hypovanadate".

3°) En présence d'une quantité suffisante d'aluminium ou de chrome, V_2O_5 donne naissance par réduction à deux phases : l'une de type corindon, solution solide de substitution d'ions V^{3+} dans Al_2O_3 ou Cr_2O_3, l'autre de type inédit, résultant d'une substitution partielle dans le réseau rutile de VO_2 d'ions V^{4+} par des ions V^{5+} et Al^{3+} ou Cr^{3+} en quantités identiques.

4°) Au fur et à mesure que la quantité d'aluminium ou de chrome augmente, la phase de type corindon s'enrichit en ions vanadium trivalents alors que la phase $Al_zV_{2-z}O_4$ ou $Cr_zV_{2-z}O_4$ s'appauvrit progressivement en vanadium pentavalent et en élément étranger.

Lorsque le rapport $\frac{\text{métal}}{V_2O_5}$ est suffisamment élevé, la phase $Al_{2-y}V_yO_3$ ou $Cr_{2-y}V_yO_3$ coexiste avec l'oxyde VO_2 lui-même.

5°) L'apparition de VO_2 se produit pour un rapport $\frac{\text{métal}}{V_2O_5}$ nettement plus élevé dans le cas du chrome que dans celui de l'aluminium. Cette propriété pourrait être liée soit au caractère plus réducteur de l'aluminium vis à vis des ions V^{5+} soit au fait qu'à même température la phase $Cr_zV_{2-z}O_4$ est susceptible de contenir des quantités de chrome plus élevées que la phase $Al_zV_{2-z}O_4$ ne contient d'aluminium.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS GENERALES

Conçu en vue de mettre en évidence des solutions solides d'insertion de type bronze et de formule $M_xV_2O_5$ et de préciser leurs conditions de formation et de stabilité, ce travail a porté sur l'étude des systèmes Li - V_2O_5, Mg - V_2O_5, Zn - V_2O_5, Al - V_2O_5 et Cr - V_2O_5.

Cinq phases nouvelles de type $M_xV_2O_5$, pour la plupart originales, ont été isolées : $M_xV_2O_5$ α (M = Li, Mg, Zn, Al, Cr) ; $Li_xV_2O_5$ β ; $Li_xV_2O_5$ γ ; $Zn_xV_2O_5$ ζ ; $Al_xV_2O_5$ θ .

Nous avons précisé la structure de quatre d'entre elles dont trois de type nouveau. Les réseaux des phases α et γ sont formés de feuillets parallèles dont les ions insérés assurent la cohésion : ceux-ci occupent dans β des tunnels dans lesquels ils constituent des files ; dans θ ils emplissent de véritables lacunes à environnement oxygéné. L'étude ultérieure des propriétés magnétiques et électriques montrera si ces différences de structure ont une influence notable sur les mécanismes de conductivité.

Le domaine d'existence de la phase α est en principe d'autant

plus étendu que l'ion inséré possède une charge plus faible et que son rayon ionique est plus petit.

Dans plusieurs des cas envisagés le passage d'une phase à une autre est lié à un phénomène de saturation cristallographique.

Lorsque la quantité de métal étranger mis en œuvre devient importante, les équilibres observés varient beaucoup selon la nature de ce métal. Ils diffèrent en particulier lorsque change le degré d'oxydation de l'élément inséré. Alors que dans le cas du lithium les phases de type bronze font progressivement place à un mélange d'oxyde V_2O_3 et de métavanadate, dans les systèmes relatifs au magnésium et au zinc nous observons la coexistence de l'oxyde V_6O_{13} avec un bronze inédit de formule $M_{1+y}(V_3O_8)_2$ susceptible d'exister sous deux formes allotropiques. Dans le cas de l'aluminium et du chrome pour un rapport $\frac{\text{métal}}{V_2O_5}$ suffisamment élevé, une phase de type corindon, solution solide de substitution d'ions V^{3+} dans Al_2O_3 ou Cr_2O_3, coexiste avec une phase nouvelle $Al_zV_{2-z}O_4$ ou $Cr_zV_{2-z}O_4$, dans laquelle des quantités identiques de V^{5+} et d'ions étrangers remplacent au sein du réseau rutile de VO_2 une partie du vanadium tétravalent.

La complexité des résultats obtenus et de ceux mis en évidence au laboratoire dans l'étude de systèmes homologues exclut toute interprétation simple. Elle montre que dans l'état actuel de nos connaissances, s'il est possible de systématiser largement un ensemble de résultats expérimentaux, grâce en particulier à des études structurales, il est difficile de pousser cette systématisation au delà d'une certaine limite.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. WOHLER - Pogg. Ann. 2 , 350 - 1824

(2) J. MALAGUTI - Ann. Chim. Phys. 60 , 284 - 1835

(3) J. PHILLIP et P. SCHWEBEL - Ber. 12 , 2234 - 1879

(4) M.E. STRAUMANIS - J. Ann. Chem. Soc. 71 , 679 - 1949

(5) G. HAGG - Nature 135 , 874 - 1935

(6) R. de PAPE - C.R. Acad. Sci. 260 , 4527 - 1965

(7) P. HAUTEFEUILLE - C.R. Acad. Sci. 90 , 744 - 1880

(8) W. PRANDTL - Ber. 38 , 657 - 1905

(9) W. PRANDTL et H. MURSCHHAUSER - Z. Anorg. Chem. 60 , 441 - 1908

(10) H. FLOOD et H. SØRUM - Tidss. Kjemi. Ber. Met. 5 , 55 - 1943

(11) H. FLOOD, Th. KROG et H. SØRUM - Tidss. Kjemi. Ber. Met. 3 , 36 - 1946

(12) H. FLOOD, Th. KROG et H. SØRUM - Tidss. Kjemi. Ber. Met. 6 , 59 - 1946

(13) A.D. WADSLEY - Acta Cryst. 8 , 695 - 1955

(14) A.D. WADSLEY - Acta Cryst. 10 , 261 - 1957

(15) R.P. OZEROV - Jour. Inorg. Chem. USSR 4 , 476 - 1959

(16) R.P. OZEROV - Soviet. Phys. Cryst. 4 , 181 - 1959

(17) J. GENDELL, R. COTTS et M.J. SIENKO J. Chem. Phys. 37 , 220 - 1962

(18) J.B. SOHN - Thèse de Doctorat - Université de CORNELL - 1965

(19) P. HAGENMULLER et A. LESAICHERRE - C.R. Acad. Sci. 256 , 170 - 1963

(20) R.P. OZEROV - Zhur. Neorg. Khim. 4 , 1047 - 1959

(21) A. BYSTROM, K.A. WILHELMI et O. BROTZEN Acta. Chem. Scand. 4 , 1119 - 1950

(22) H.G. BACHMANN, F.R. AHMED et W.H. BARNES Z. Kristallogr. 115 , 110 - 1961

(23) F. AEBI - Helv. Chem. Acta 31 , 8 - 1948

(24) G. ANDERSON - Acta. Chem. Scand. 8 , 1599 - 1954

Vu et Approuvé :

BORDEAUX, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et Permis d'imprimer :

BORDEAUX, le

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN