

Structure Cristalline de l'Oxyde Mixte de Molybdène–Tellure: $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$

PAR Y. ARNAUD

Laboratoire d'Etude des Matériaux (ERA 602, CNRS), 303, INSA, 69621 Villeurbanne et Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique, UER de Chimie, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

ET J. GUIDOT

Laboratoire de Catalyse Organique (LA 231, Catalyse Appliquée et Cinétique Hétérogène, CNRS), ESCIL, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 14 décembre 1976, accepté le 5 janvier 1977)

Molybdenum tellurium oxide, $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$, is monoclinic with $a = 10.038$ (2), $b = 14.431$ (2), $c = 8.1617$ (6) Å, $\beta = 90.85$ (1)°, $Z = 4$. Space group $P2_1/c$. The structure has been solved from 2003 reflexions. The final R value is 0.032. In a parallel direction to the planes (100) double layers of distorted molybdenum octahedra joined together by one apex are separated by a mixed layer constituted by tetrahedral oxotellurium units alternating with molybdenum octahedra along [001]. O(1)–O(2) and O(2)–O(4) edges of Te tetrahedra are common to two Mo octahedra. Mo–O(8) is the only double bond. The structure is a three-dimensional one.

Introduction

L'étude structurale des composés du système Te–Mo–O a été entreprise en relation avec celle des propriétés catalytiques de ces oxydes mixtes en oxydation du propène et en amoxydation. Nous avons déjà décrit la structure du composé MoTe_2O_7 (Arnaud, Averbuch-Pouchot, Durif & Guidot, 1976) que nous avons considéré comme la phase active des catalyseurs d'oxydation (Arnaud, Guidot, Robin, Romand & Germain, 1976). Le composé $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$ étudié ici correspond à un état d'oxydation inférieur de l'ensemble Te–5Mo. Nous avons présenté les caractéristiques de la maille de ce composé et l'indexation de son diagramme de poudre dans une note préliminaire (Arnaud & Guidot, 1976). $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$ est monoclinique avec une maille: $a = 10,038$ (2), $b = 14,431$ (2), $c = 8,1617$ (6) Å, $\beta = 90,85$ (1)° renfermant quatre unités formulaires. Le groupe d'espace est $P2_1/c$.

Sous l'appellation 'TeMo₄O₁₃', ce même composé a également été préparé (Bart, Petrini & Giordano, 1975). Ces auteurs mettent en évidence un point de transformation vers 450°C et indexent les deux formes α et α' à l'aide de mailles orthorhombiques approchées. Le composé que nous étudions a été obtenu entre 600 et 700°C et peut être identifié d'après la position des raies observées, à l'ambiante, à la forme α décrite par Bart *et al.* (1975). Cependant les intensités relatives sont notablement différentes. L'étude structurale nous a permis de vérifier les caractéristiques de la maille déjà décrites et de déterminer la composition réelle que nous avons présentée sous réserves comme étant 'TeMo₄O₁₃'. Elle nous montrera aussi quelles sont les modifications structurales entraînées par l'abaissement de l'état d'oxydation global du molybdène et du tellure.

Données expérimentales

Le composé $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$, dont le point de fusion est 748°C (Bart *et al.*, 1975), obtenu tout d'abord vers 700°C à partir d'un mélange de composition MoTe_2O_7 traité en ampoule de silice scellée, a été synthétisé et obtenu pur à partir d'un mélange $5\text{MoO}_3 + \frac{1}{2}\text{TeO}_2 + \frac{1}{2}\text{Te}$ également traité en ampoule scellée. Il se présente sous forme de cristaux prismatiques généralement maclés de couleur pourpre-violet.

Le cristal étudié de forme lenticulaire mesurait 0,12 mm de diamètre et 0,06 mm d'épaisseur. Les conditions de mesure des intensités diffractées étaient: diffractomètre Nonius Kappa CAD-4; longueur d'onde Mo $K\alpha$ avec monochromateur graphite 50 kV, 20 mA; θ maximum 35°, θ minimum 2,7°; programme 'FLAT' de minimisation de l'absorption; balayage ω –1,66 θ ; largeur de balayage $(1 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$; écart-type requis pour chaque mesure $\sigma = 0,013$; temps maximum de mesure 50 s; réflexions de référence: orientation $\bar{1}6,0,0, 0, \bar{2}0,0, 0,0,12$, intensité $\bar{2}40$; 80% environ des réflexions étaient très faibles aussi nous avons retenu pour l'affinement les 2003 réflexions les plus intenses ($I_{hkl} > 200$); une correction d'absorption a été effectuée en assimilant le cristal à une sphère de 0,10 mm de diamètre.

Détermination de la structure

L'enregistrement diffractométrique confirme les règles d'extinction observées en chambre de Weissenberg et de précession. Le groupe d'espace est $P2_1/c$. Une synthèse de Patterson tridimensionnelle révèle des atomes lourds situés sensiblement dans les plans $x = 0$, $x = \frac{1}{2}$ et

Tableau 1. Paramètres de position ($\times 10^4$) et B_{eq}

Les valeurs des σ sont données entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq}
Te	169,1 (1,1)	3361,1 (0,7)	2116,3 (1,1)	0,633
Mo(1)	-4,6 (1,4)	1083,9 (0,9)	2463,9 (1,6)	0,452
Mo(2)	6706,3 (1,4)	2512,2 (0,9)	2797,1 (1,6)	0,421
Mo(3)	3141,8 (1,3)	2518,2 (0,9)	1929,7 (1,4)	0,438
Mo(4)	3267,0 (1,2)	9,0 (0,9)	2993,9 (1,4)	0,451
Mo(5)	6808,0 (1,5)	-13,3 (0,8)	1989,1 (1,5)	0,446
O(1)	1162 (7)	2318 (4)	2330 (8)	0,72
O(2)	8694 (5)	2263 (5)	2295 (8)	0,63
O(3)	-98 (8)	3409 (6)	-101 (8)	1,17
O(4)	7455 (7)	3737 (5)	2298 (8)	0,86
O(5)	8595 (6)	334 (5)	2856 (8)	0,75
O(6)	6744 (7)	2474 (5)	-128 (7)	0,93
O(7)	1326 (7)	328 (5)	3048 (8)	0,78
O(8)	92 (10)	1031 (6)	398 (8)	1,52
O(9)	4951 (7)	2792 (4)	2355 (8)	0,81
O(10)	5007 (7)	4738 (4)	2850 (8)	0,69
O(11)	6440 (7)	1254 (5)	2369 (8)	0,86
O(12)	3477 (7)	1269 (4)	2437 (8)	0,79
O(13)	2890 (8)	-3 (5)	68 (8)	1,04
O(14)	2620 (7)	3772 (4)	2401 (8)	0,82
O(15)	3539 (8)	4989 (5)	40 (8)	0,93
O(16)	3129 (8)	2519 (5)	4845 (7)	0,92

$x = \frac{2}{3}$. Des synthèses de Fourier successives permettent de localiser six atomes lourds et deux oxygènes. Une synthèse de Fourier différence effectuée à ce stade ($R = 0,169$) permet de localiser quelques oxygènes et d'identifier l'atome de tellure et les cinq atomes de molybdène. Après plusieurs cycles d'affinement deux nouvelles synthèses de Fourier différence, séparées par deux cycles d'affinement, révèlent au total 16 atomes d'oxygène. L'affinement avec facteurs d'agitation thermique isotropes amène la valeur de R à 0,077 sans rejet pour 2003 réflexions utilisées. L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotropes abaisse cette valeur à 0,047 pour 2003 réflexions. Pour définir tous les ellipsoïdes d'agitation des atomes d'oxygène on effectue deux derniers cycles d'affinement qui amènent la valeur de R à 0,041; après rejet de 16 réflexions intenses il prend la valeur 0,032.

Tous les atomes se trouvent en position générale $4(e)$ du groupe spatial $P2_1/c$: $\pm(x,y,z; x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z)$. La déformation monoclinique faible ($\beta = 90,85^\circ$) et la situation de plusieurs atomes en positions pseudo-symétriques dans la maille expliquent que l'on enregistre un grand nombre de réflexions d'intensités très faibles.

Tableau 2. Axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique

Valeurs de $U(\times 10^3)$ le long des axes et angles $\theta_a, \theta_b, \theta_c$ des axes avec les axes du réseau sont donnés.

	$U(\text{Å})$	$\theta_a(^\circ)$	$\theta_b(^\circ)$	$\theta_c(^\circ)$		$U(\text{Å})$	$\theta_a(^\circ)$	$\theta_b(^\circ)$	$\theta_c(^\circ)$
Te	122	6,45	95,4	93,4	O(6)	124	17,7	104,0	100,6
	70	86,1	84,8	6,6		120	74,6	16,9	83,2
	64	84,9	7,6	95,6		75	81,5	99,3	12,6
Mo(1)	88	30,3	86,9	120,2	O(7)	135	90,7	76,3	13,7
	76	59,7	92,3	30,4		83	33,2	57,7	96,9
	61	91,5	3,8	86,5		65	123,1	35,7	101,8
Mo(2)	82	19,7	90,7	109,6	O(8)	188	5,5	84,5	90,2
	74	70,4	86,5	20,0		126	95,2	15,7	75,3
	61	90,5	3,5	93,5		81	88,3	104,6	14,7
Mo(3)	89	14,2	92,7	104,0	O(9)	115	19,6	97,6	72,0
	72	76,1	91,7	14,0		105	108,4	92,3	18,6
	59	87,0	3,2	89,0		79	83,5	7,9	85,4
Mo(4)	90	35,7	91,2	125,7	O(10)	112	130,2	76,6	43,3
	76	54,3	86,7	35,9		92	46,1	102,7	46,7
	57	90,9	3,5	93,4		73	71,4	18,6	91,1
Mo(5)	86	33,4	90,4	123,4	O(11)	131	93,8	98,4	9,2
	78	56,8	95,3	33,7		110	16,9	106,9	88,8
	60	86,8	5,3	85,8		60	73,5	19,0	80,8
O(1)	117	111,6	63,1	35,7	O(12)	129	90,9	86,5	3,6
	96	22,8	86,2	67,6		104	2,6	92,4	88,9
	66	83,2	27,2	116,2		42	87,5	4,3	93,5
O(2)	121	77,9	81,9	14,7	O(13)	130	114,8	28,5	103,2
	78	68,6	24,9	102,2		124	25,3	67,5	100,9
	56	24,9	113,4	98,0		85	85,5	73,4	17,2
O(3)	156	0,2	89,9	89,7	O(14)	121	109,4	92,9	19,6
	131	90,1	8,2	81,8		115	20,8	83,2	70,4
	52	90,2	98,2	8,2		59	97,4	7,4	89,6
O(4)	126	28,3	101,5	115,5	O(15)	128	20,0	82,2	108,3
	105	64,3	92,1	25,7		107	95,8	9,3	82,8
	76	78,7	11,7	93,1		87	70,9	95,0	19,8
O(5)	122	111,4	94,6	21,9	O(16)	134	22,9	112,3	94,8
	92	69,8	24,0	77,6		117	68,1	22,5	94,9
	71	30,1	113,5	72,2		60	83,7	87,3	6,8

Le Tableau 1 fournit les valeurs des paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique isotropes B_{eq} . On voit que le tellure et les cinq molybdènes sont sensiblement situés dans les plans $x = 0$, $x = \frac{1}{3}$ et $x = \frac{2}{3}$. Les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotropes,*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32426: 16 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

pour les atomes de molybdène, sont légèrement inférieurs à ceux observés dans MoTe_2O_7 (Arnaud, Averbuch-Pouchot, Durif & Guidot, 1976). Le Tableau 2 indique les amplitudes des vibrations thermiques selon les axes principaux des ellipsoïdes thermiques. Le Tableau 3 présente les valeurs des distances interatomiques principales, à l'exclusion des distances Mo—O, et des angles des liaisons. Le Tableau 4 permet de comparer les distances Mo—O dans MoO_3 , MoTe_2O_7 et dans les octaédres $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$, $[\text{Mo}(2)\text{O}_6]$ et $[\text{Mo}(3)\text{O}_6]$ de $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$.

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$

Te—Te'	4,778 (2)	O(1)—O(16)'	2,861 (9)	O(2)—Mo(1)—O(3)	75,6 (3)
Te—Mo(1)	3,302 (2)	O(2)—O(3)	2,846 (10)	O(2)—Mo(1)—O(5)	90,7 (3)
Te—Mo(2)	3,421 (2)	O(2)—O(3)'	2,618 (9)	O(2)—Mo(1)—O(8)	90,9 (3)
Te—Mo(3)	3,545 (2)	O(2)—O(4)	2,464 (10)	O(3)—Mo(1)—O(5)	89,7 (3)
Te—Mo(4)	3,915 (2)	O(2)—O(5)	2,823 (9)	O(3)—Mo(1)—O(7)	90,2 (3)
Te—Mo(5)	4,165 (2)	O(2)—O(6)	2,778 (10)	O(5)—Mo(1)—O(7)	99,7 (3)
		O(2)—O(8)	2,756 (11)	O(5)—Mo(1)—O(8)	101,9 (4)
Te—O(1)	2,019 (7)	O(2)—O(11)	2,692 (10)	O(7)—Mo(1)—O(8)	100,6 (4)
Te—O(2)	1,960 (7)	O(3)—O(4)	3,199 (10)	O(2)—Mo(2)—O(4)	75,1 (3)
Te—O(3)	1,813 (6)	O(3)—O(5)	2,780 (10)	O(2)—Mo(2)—O(6)	76,6 (2)
Te—O(4)	2,453 (7)	O(3)—O(7)	2,777 (10)	O(2)—Mo(2)—O(6)'	101,1 (3)
		O(4)—O(6)	2,778 (9)	O(2)—Mo(2)—O(11)	86,0 (3)
		O(4)—O(7)	2,619 (9)	O(4)—Mo(2)—O(6)	78,6 (3)
Mo(1)—Mo(2)	3,905 (2)	O(4)—O(8)	3,650 (11)	O(4)—Mo(2)—O(6)'	101,1 (3)
Mo(1)—Mo(3)	3,807 (2)	O(4)—O(9)	2,861 (10)	O(4)—Mo(2)—O(9)	97,5 (3)
Mo(1)—Mo(4)	3,652 (2)	O(4)—O(10)	2,892 (10)	O(6)—Mo(2)—O(9)	80,7 (3)
Mo(1)—Mo(5)	3,586 (2)	O(4)—O(13)	2,840 (10)	O(6)—Mo(2)—O(11)	78,1 (3)
Mo(2)—Mo(3)	3,637 (2)	O(4)—O(15)	2,822 (9)	O(6)—Mo(2)—O(9)'	101,5 (3)
Mo(2)—Mo(4)	3,661 (2)	O(6)—O(9)	2,738 (9)	O(6)—Mo(2)—O(11)'	101,5 (3)
Mo(2)—Mo(5)	3,705 (2)	O(6)—O(11)	2,714 (9)	O(9)—Mo(2)—O(11)	92,4 (3)
Mo(3)—Mo(4)	3,725 (2)			O(1)—Mo(3)—O(12)	90,0 (3)
Mo(3)—Mo(5)	3,670 (2)	O(1)—Te—O(2)	77,1 (3)	O(1)—Mo(3)—O(14)	80,3 (3)
Mo(4)—Mo(5)	3,660 (2)	O(1)—Te—O(3)	94,5 (3)	O(1)—Mo(3)—O(16)	79,6 (3)
		O(1)—Te—O(4)	143,4 (2)	O(1)—Mo(3)—O(16)'	99,4 (3)
O(1)—O(2)	2,479 (9)	O(2)—Te—O(3)	97,8 (3)	O(9)—Mo(3)—O(12)	89,5 (3)
O(1)—O(3)	2,818 (10)	O(2)—Te—O(4)	66,8 (2)	O(9)—Mo(3)—O(14)	91,7 (3)
O(1)—O(3)'	2,679 (10)	O(3)—Te—O(4)	96,0 (2)	O(9)—Mo(3)—O(16)	80,5 (3)
O(1)—O(7)	2,934 (9)	O(1)—Mo(1)—O(2)	70,7 (2)	O(9)—Mo(3)—O(16)'	100,6 (3)
O(1)—O(8)	2,654 (10)	O(1)—Mo(1)—O(3)	78,0 (3)	O(12)—Mo(3)—O(16)	77,5 (3)
O(1)—O(12)	2,774 (10)	O(1)—Mo(1)—O(7)	96,5 (3)	O(14)—Mo(3)—O(16)	78,1 (3)
O(1)—O(14)	2,558 (9)	O(1)—Mo(1)—O(8)	97,0 (3)	O(14)—Mo(3)—O(16)'	103,4 (3)
O(1)—O(16)	2,842 (9)				

Tableau 4. Comparaison des états de coordination du molybdène dans MoO_3 , $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$ [$\text{Mo}(1)$, $\text{Mo}(2)$ et $\text{Mo}(3)$] et MoTe_2O_7

On distingue une direction parallèle à celle des chaînes d'octaédres, Mo—O \parallel (axe [100] dans MoO_3 et MoTe_2O_7 , axe [001] dans $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$). Les quatre autres directions de liaison sont notées Mo—O \perp . Les valeurs correspondant aux doubles liaisons sont soulignées. Les notations atomiques adoptées pour MoO_3 correspondent à la même configuration que dans MoTe_2O_7 , (Arnaud, Averbuch-Pouchot, Durif & Guidot, 1976).

	MoO_3		$\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$				MoTe_2O_7			
			Mo(1)		Mo(2)	Mo(3)				
Mo—O \parallel	1,67	O(6)	<u>1,691 (7)</u>	<u>O(8)</u>	1,693 (6)	O(6)	1,702 (6)	O(16)	1,699	O(6)
	2,33	O(6)	2,121 (7)	O(3)	2,389 (6)	O(6)	2,380 (6)	O(16)	2,589	O(6)
Mo—O \perp	2,25	O(7)	2,136 (7)	O(1)	2,074 (6)	O(2)	2,039 (7)	O(1)	2,138	O(7)
	1,95	O(7)	2,149 (7)	O(2)	1,966 (7)	O(4)	1,923 (7)	O(14)	1,947	O(7)
	1,95	O(2)	1,806 (7)	O(5)	1,838 (8)	O(9)	1,886 (8)	O(9)	1,935	O(2)
	1,73	O(1)	1,783 (7)	O(7)	1,868 (7)	O(11)	1,879 (6)	O(12)	<u>1,745</u>	<u>O(1)</u>

Description de la structure

La Fig. 1 présente la projection du contenu d'une maille sur le plan ab . La Fig. 2 correspond à la projection sur

le plan bc d'une partie de la maille qui comporte l'environnement des atomes de Te et Mo situés au voisinage des plans $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ ($-\frac{1}{4} \leq x \leq \frac{1}{2}$).

On peut distinguer dans la maille deux régions bien

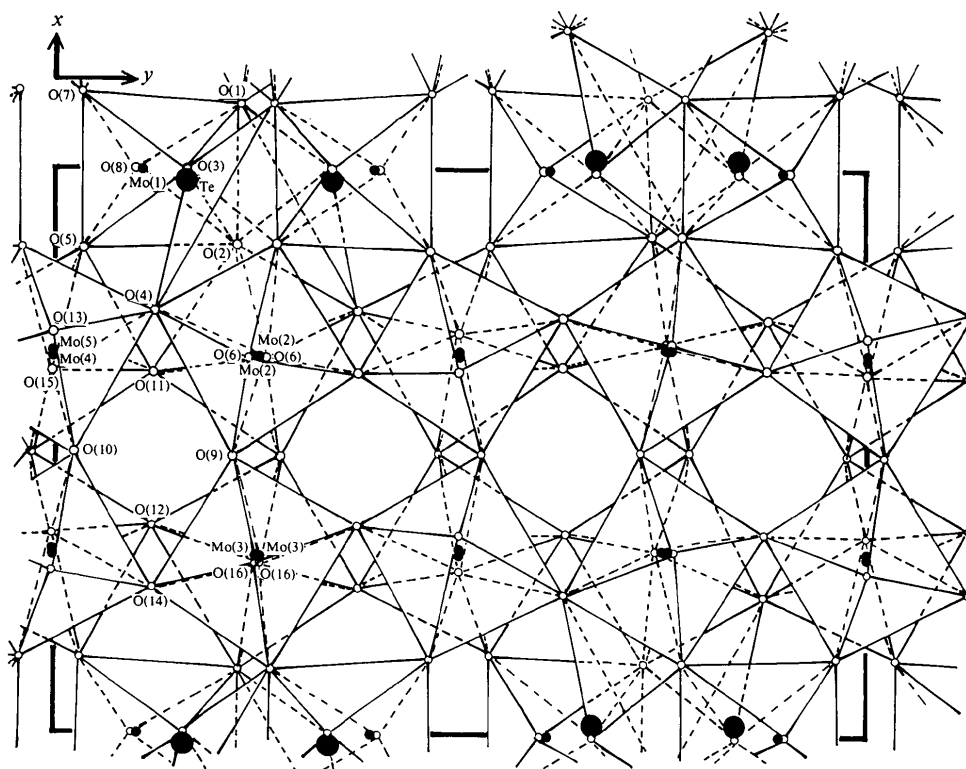


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

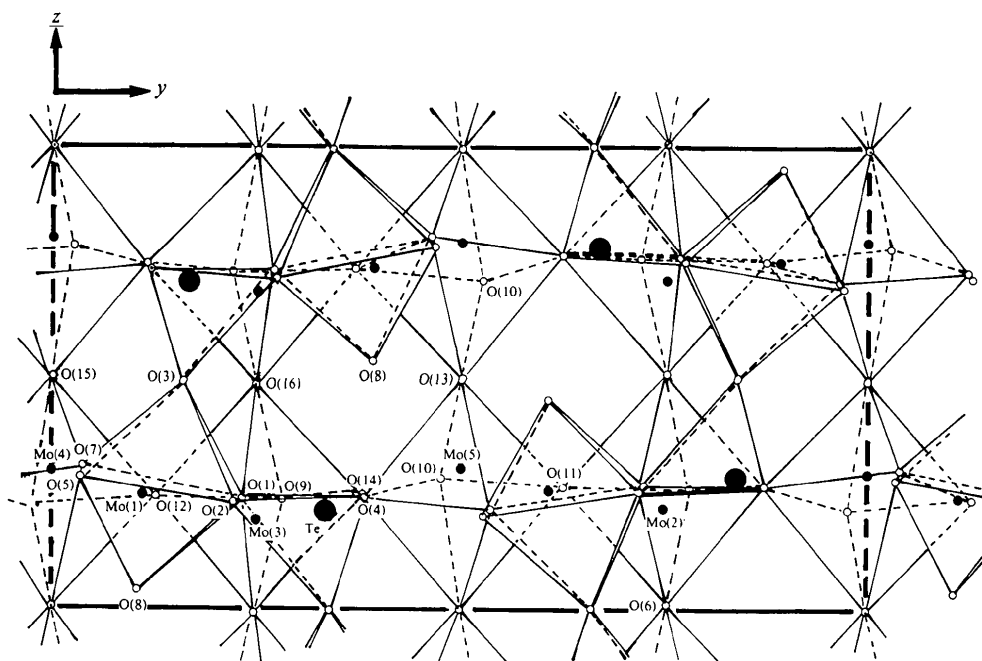


Fig. 2. Projection d'une partie de la structure sur le plan (100) ($0.50 \geq x \geq -0.25$).

visibles sur la Fig. 1. Dans la partie centrale selon x , des octaèdres $[\text{MoO}_6]$ constituent une double couche où chaque oxygène est commun à deux octaèdres; les quatre atomes Mo(2), Mo(3), Mo(4), Mo(5) sont situés à la fois sensiblement dans les plans $x = \frac{1}{2}$ et $x = \frac{3}{2}$ et au voisinage des plans $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ (Fig. 2). De part et d'autre de cette double couche on trouve une couche constituée par un enchaînement de tétraèdres $[\text{TeO}_4]$ et d'octaèdres $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ très déformés par rapport à MoO_3 (Tableaux 3, 4). Leur mode d'alternance (Fig. 2) détermine la périodicité $c = 8,1617$; $c/2 = 4,0808$ Å est voisin de $a = 4,286$ Å dans MoTe_2O_7 , et de $a = 3,962$ Å dans MoO_3 . Les arêtes O(1)–O(2) et O(2)–O(4) des tétraèdres $[\text{TeO}_4]$ sont communes avec les octaèdres $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ et $[\text{Mo}(2)\text{O}_6]$. Comme dans TeO_2 et MoTe_2O_7 , le tellure se situe vers la base O(1) O(3) O(4) des tétraèdres. On peut observer (Fig. 2) que le sommet O(8) des octaèdres $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ n'est pas partagé, indiquant une double liaison Mo(1)=O(8).

Le Tableau 4 comme la Fig. 2 montre que seuls les octaèdres $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ sont notablement différents de ceux que l'on observe dans les structures de MoO_3 (molybdite) et de MoTe_2O_7 . Cependant leur mode d'enchaînement, où seuls les octaèdres $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ et $[\text{Mo}(2)\text{O}_6]$ partagent une arête avec $[\text{TeO}_4]$ est remarquable. Dans MoO_3 , chaque octaèdre partage deux arêtes et deux sommets; dans WO_3 , par contre, les octaèdres partagent leurs six sommets. Ici nous avons affaire à une forme intermédiaire. Notons que l'atome d'oxygène O(2) apparaît triplement lié à Te, Mo(1) et Mo(2) (Fig. 1) comme l'atome O(7) dans MoTe_2O_7 (Arnaud, Averbuch-Pouchot, Durif & Guidot, 1976). Ainsi la structure de $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$ est tridimensionnelle. Elle diffère à la fois de celle en feuillets de MoO_3 et de celle de MoTe_2O_7 , où apparaissent des soubles chaînes d'octaèdres reliés par une arête et quatre sommets, chaînes séparées par des couches bidimensionnelles de tétraèdres $[\text{TeO}_4]$. L'état de réduction du molybdène dans $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$, par rapport à MoO_3 ou MoTe_2O_7 , apparaît dans le fait qu'un atome d'oxygène O(2) est partagé par deux octaèdres, $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ et $[\text{Mo}(2)\text{O}_6]$, et le tétraèdre $[\text{TeO}_4]$ ce qui entraîne des distances O(1)–O(2), O(2)–O(4) et O(2)–O(11) relativement courtes (2,479; 2,464 et 2,692 Å) et surtout par l'existence d'une seule double liaison dans la structure sur l'atome de molybdène Mo(1) [Mo(1)=O(8); 1,691 Å]. On observe en outre une contraction de l'octaèdre $[\text{Mo}(1)\text{O}_6]$ selon la direction de l'axe [001]: la distance Mo(1)–O(3) vaut 2,121 Å contre 2,33 et 2,589 Å dans MoO_3 et MoTe_2O_7 , respectivement (Tableau 4). Pour les autres atomes de molybdène, Mo(2), Mo(3), Mo(4)

et Mo(5), on retrouve selon la direction de cet axe [001], l'alternance de liaisons Mo–O courtes ($\sim 1,69$ Å) et longues ($\sim 2,38$ Å) observée dans MoO_3 et MoTe_2O_7 . Les valeurs observées ici sont comprises entre celles de MoO_3 et MoTe_2O_7 . Nous avons vu que la valeur de $c/2$ est comprise entre les valeurs de a observées dans ces deux composés. Cette évolution marque l'influence de la teneur en tellure sur le relâchement de certaines liaisons Mo–O, relâchement qui doit correspondre à une variation du degré d'oxydation effectif du molybdène bien que cet élément reste hexacoordiné. Un tel phénomène peut être en rapport avec l'activité catalytique des oxydes mixtes de Te et Mo qui met vraisemblablement en jeu des réactions d'oxydo-réduction du type $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightleftharpoons \text{Mo}^{\text{V}}$ (Germain, 1972) dont l'énergie d'activation peut être modifiée par l'environnement du molybdène. Un tel processus réactionnel a été mis en évidence lors de la réduction partielle de MoO_3 sous hydrogène, par spectroscopie électronique (ESCA) et par RPE, avec la caractérisation d'un état énergétique 'Mo^V' intermédiaire par rapport à $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{MoO}_3)$ et $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{MoO}_2)$ (Tenret-Noel, Verbist & Gobillon, 1976). Jusqu'ici cet état n'a pas été caractérisé sur le plan structural dans les oxydes mixtes de Mo et Te. L'étude ESCA déjà entreprise sur des catalyseurs neufs et usés (Arnaud, Guidot, Robin, Romand & Germain, 1976) sera précisée afin d'établir une éventuelle corrélation entre l'état d'oxydation du molybdène et son mode d'environnement dans les diverses structures précisées à ce jour MoO_3 , MoTe_2O_7 , $\text{Mo}_5\text{TeO}_{16}$ et MoO_2 .

Nous devons remercier M Durif du Laboratoire des Rayons X de Grenoble pour l'attention qu'il a portée à ce travail et pour les conseils dont il nous a fait bénéficier.

Références

- ARNAUD, Y., AVERBUCH-POUCHOT, M. T., DURIF, A. & GUIDOT, J. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1417–1420.
 ARNAUD, Y. & GUIDOT, J. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 282, 631–634.
 ARNAUD, Y., GUIDOT, J., ROBIN, J. Y., ROMAND, M. & GERMAIN, J. E. (1976). *J. Chim. Phys.* 73, 651–657.
 BART, J. C. J., PETRINI, G. & GIORDANO, N. (1975). *Z. anorg. allgem. Chem.* 413, 180–192.
 GERMAIN, J. E. (1972). *Intra-Sci. Chem. Rep.* 6, n° 3, 101.
 TENRET-NOEL, C., VERBIST, J. & GOBILLON, Y. (1976). *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 1, 255–262.