

## Etude des processus de déshydratation de molybdates non-stoechiométriques

M. J. PELTRE ET H. PÉZERAT

*Laboratoire de Chimie des Solides, E.R. 133 CNRS, Université PARIS VI,  
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

Received November 15, 1977; in revised form March 28, 1978

The present study deals with the dehydration of hydrated molybdates (limit formula:  $K_2Mg_xMo_4O_{16}(OH)_2(H_2O)_2$ ) as a function of nonstoichiometry. In these compounds, the cation vacancies are mainly compensated by protons. For compounds rich in divalent cation vacancies, TGA and TDA techniques show the existence of another  $H_2O$  type resulting from the presence of pairs of adjacent vacancies. For compounds poor in divalent cation vacancies, the same techniques show the presence of new OH groups, which compensate either the isolated magnesium vacancies or the charge deficiency created by molybdenum, oxygen, and potassium vacancies. X-Ray and infrared studies of the heated compounds allow one to follow the formation of a stoichiometric phase from compounds rich in vacancies.

Dans une précédente étude (1) qui faisait suite au travail de Pézerat *et al.* (2, 3), nous avons présenté les résultats relatifs à la préparation de certains molybdates hydratés de cations divalent et d'alcalin. Nous en avons tiré un premier ensemble de conclusions sur les relations entre les préparations et l'écart à la stoechiométrie et nous avons donné les principaux traits définissant ce nouveau type de non-stoechiométrie.

Le contenu de la maille élémentaire de ces composés, à l'état stoechiométrique, est  $A_2H_6Mo_4M_4O_{20}$ ,  $M$  étant un cation divalent de la série magnésienne et  $A$  un alcalin. Nous avons symbolisé par  $\phi_x(M A)$ , la phase monoclinique qui les définit.

Les six atomes d'hydrogène contenus dans la maille élémentaire d'un composé stoechiométrique sont portés par les oxygènes du squelette et conduisent à la formation de groupes OH et  $H_2O$  que nous avons appelés (4)  $(OH)_\alpha$  et  $(H_2O)_\alpha$ .

Lorsque ces composés présentent des écarts à la stoechiométrie on peut rencontrer des lacunes en cation divalent  $M^{2+}$ , des lacunes

(MoOK) provoquées par la présence de cation  $M^{2+}$  en position interstitielle et des atomes d'hydrogène supplémentaires venant compenser les déficits de charge positive créés par les lacunes cationiques.

Les hydrogènes de compensation fixés sur les oxygènes du squelette conduisent à la formation de nouveaux groupes (OH) ou  $(H_2O)$  que nous appelons  $(OH)_\beta$  et  $(H_2O)_\beta$ .

Dans une étude infrarouge (4) nous avons identifié les diverses bandes d'absorption et nous avons proposé des schémas de localisation pour les atomes d'hydrogène.

Les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle ci-dessous mettent en évidence les différences de stabilité thermique existant entre les divers groupes (OH) et  $(H_2O)$  stoechiométriques et non-stoechiométriques.

### I. Données expérimentales

L'étude de la déshydratation en montée linéaire de température a été faite pour chacun des vingt quatre échantillons  $\phi_x(Mg K)$  étudiés

TABLEAU I  
CONTENU DE LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE DE 8 ÉCHANTILLONS  $\varphi_x(\text{Mg K})$  ET DE  
2 ÉCHANTILLONS  $\varphi_x(\text{Co K})$

Échantillon	Contenu en nombre d'atomes par maille				
	Mo	M	K	H	O
$\varphi_x(\text{Mg K})$					
N° 260	3.92	3.88	1.91	6.62	19.91
311	3.71	4.00	1.76	7.51	19.76
327	3.83	3.72	1.80	7.41	19.81
286	3.99	3.61	2.01	6.76	19.96
282	3.99	3.54	2.00	6.98	20.00
228	3.93	3.40	1.96	7.48	19.91
93	3.98	3.25	1.98	7.59	19.98
119	4.00	3.11	1.99	7.77	19.99
$\varphi_x(\text{Co K})$					
N° A <sub>6</sub>	3.82	3.73	1.76	7.52	19.83
A <sub>4</sub>	3.81	3.63	1.78	7.87	19.88

dans le premier article (1) et aussi pour quelques échantillons isomorphes préparés par l'un des auteurs (5). Les divers stades de la déshydratation ont été suivis par analyse des échantillons en diffraction des rayons X et en spectroscopie infrarouge.

Pour l'analyse thermogravimétrique nous avons à notre disposition une thermobalance Ugine-Eyraud et pour l'analyse thermodifférentielle un appareillage du type Mazière semi micro et Netzsch. Les diagrammes en diffraction des rayons X ont été obtenus avec une chambre à focalisation Guinier De Wolf avec rayonnement monochromatique, et les spectres infrarouges avec un spectromètre Perkin-Elmer 457.

Nous allons examiner l'évolution des thermogrammes et des courbes d'analyse thermodifférentielle en fonction de l'écart à la stoechiométrie et en fonction de la nature du cation divalent. Nous donnons dans le tableau I le contenu par maille des huit échantillons  $\varphi_x(\text{Mg K})$  ayant les courbes d'analyse thermodifférentielle les plus significatives et de deux  $\varphi_x(\text{Co K})$ .

#### A. Analyse thermogravimétrique

Nous donnons dans la figure 1 les thermogrammes de cinq échantillons  $\varphi_x(\text{Mg K})$ . Pendant la durée du chauffage, le produit est maintenu sous courant d'argon sec. La vitesse de montée en température est de 200°C/heure.

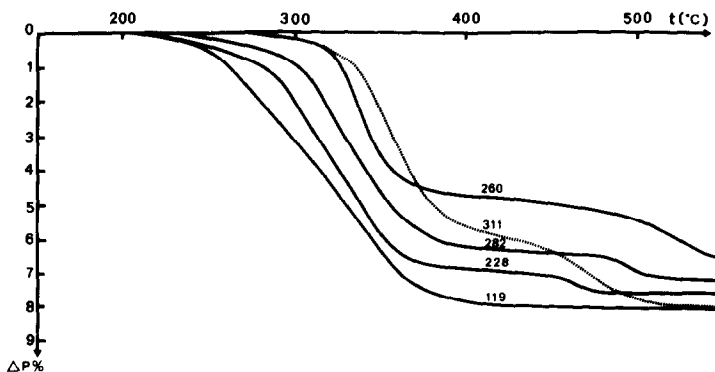


FIG. 1. Courbes d'analyse thermogravimétrique relatives à cinq composés  $\varphi_x(\text{Mg K})$  (pression atmosphérique, courant d'argon). Vitesse de montée en température 200°C/heure.

Pour la presque totalité des vingt quatre échantillons  $\varphi_x(\text{Mg K})$  étudiés, la déshydratation se fait en deux étapes principales. Ceci se traduit dans les thermogrammes par l'existence d'un palier intermédiaire comme on peut l'observer pour les échantillons n° 260, 282 et 228.

Soient  $\Delta p_1$  et  $\Delta p_2$  les pourcentages respectifs d'eau perdue à chacune des deux étapes. Pour les  $\varphi_x(\text{Mg K})$  on observe (fig. 1) que  $\Delta P_1$  augmente avec l'écart à la stoechiométrie. Le rapport  $\Delta P_1/\Delta P_2$  tend vers 2 quand la composition des échantillons  $\varphi_x(\text{Mg K})$  se rapproche de celle du composé stoechiométrique.

Nous remarquons que pour l'échantillon n° 119 ayant le taux de lacunes en magnésium le plus élevé, la déshydratation se fait en une seule étape.

Par ailleurs pour l'échantillon n° 311 stoechiométrique en magnésium, mais ayant 0,29 lacunes de molybdène par maille, on n'observe pas de palier net dans la courbe d'analyse thermogravimétrique.

Toujours dans la figure 1 nous observons aussi que la température du début de la déshydratation est indépendante du taux de lacunes en molybdène comme on peut le voir en comparant les thermogrammes des échantillons n° 311 et 260. Par contre, cette température est abaissée lorsque le taux de lacunes en magnésium augmente. Par exemple pour les échantillons n° 260 et 228 pour lesquels le nombre d'atomes de magnésium par maille va de 3,88 à 3,40, la température du début de déshydratation passe de 260 à 210°C.

## B. Analyse thermodifférentielle

### B<sub>1</sub>. Échantillons $\varphi_x(\text{Mg K})$

Sur la figure 2 nous avons représenté les courbes d'analyse thermodifférentielle des huit échantillons  $\varphi_x(\text{Mg K})$  du tableau I.

La vitesse de montée en température est de 600°C/heure. L'examen de ces courbes nous amène à classer ces échantillons en deux groupes principaux:

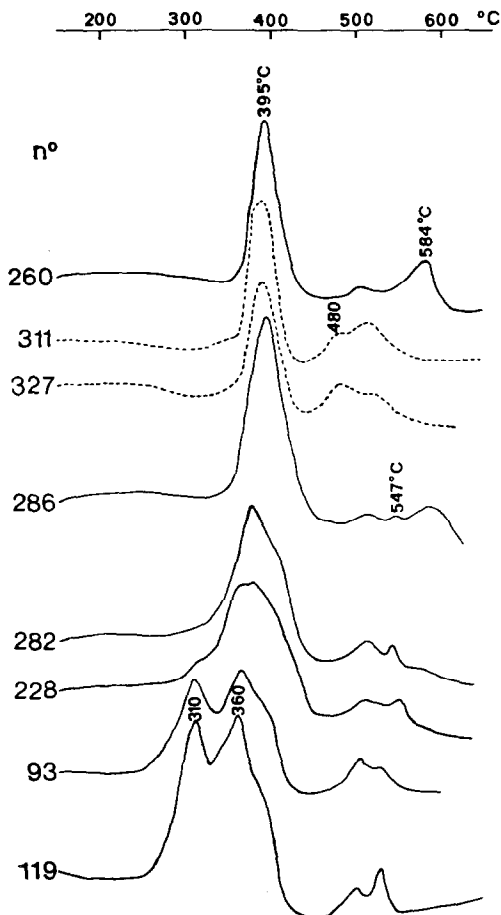


FIG. 2. Courbes d'analyse thermodifférentielle sous air de huit échantillons  $\varphi_x(\text{Mg K})$ . La vitesse de montée en température est de 600°C/heure. Les pics principaux correspondent à une réaction endothermique.

—ceux qui ne donnent pas de pics endothermiques avant 395°C: ce sont les composés n° 260, 311, 327, 286, ils contiennent plus de 3,6 atomes de magnésium par maille et présentent un taux de lacunes en molybdène et potassium variable.

—ceux qui donnent des pics endothermiques avant 395°C: ce sont les composés n° 282, 228, 93, 119, sans lacunes de molybdène et ayant moins de 3,6 atomes de magnésium par maille.

L'examen des courbes d'analyse thermodifférentielle des vingt quatre échantillons nous a montré que quelques échantillons contenant

plus de 3,6 atomes de magnésium par maille et ayant un taux notable de lacunes en molybdène, présentent cependant un faible pic endothermique avant 395°C.

*a. Échantillons ne donnant pas de pic endothermique avant 395°C.* Le pic à 395°C est très intense et il lui correspond en thermogravimétrie un important départ d'eau. Les diagrammes en diffraction des rayons X des produits chauffés à 400°C montrent que la phase  $\varphi_x$  est détruite au profit d'une phase intermédiaire  $\varphi_1$  stable et moins hydratée.

Au-delà de 395°C le nombre, la position et l'intensité des pics observés varient avec l'écart à la stoechiométrie. Par exemple dans le  $\varphi_x$  n° 260, assez proche de la stoechiométrie, le second pic principal est à 584°C. Il correspond à la fin de la déshydratation.

Si l'on excepte les deux échantillons n° 311 et 327, les plus déficients en molybdène, on constate qu'au fur et à mesure que le taux de lacunes en magnésium augmente l'intensité du pic à 584°C diminue alors qu'apparaissent de nouveaux pics, par exemple à 547°C dans l'échantillon n° 286.

*b. Échantillons donnant des pics endothermiques avant 395°C.* Dans la figure 2 on observe, de haut en bas, qu'à partir de l'échantillon n° 282 le pic à 395°C s'élargit vers les basses températures. Pour les échantillons n° 93 et 119, le pic à 395°C ne s'observe plus que sous la forme d'un épaulement. Dans le même temps, de nouveaux pics endothermiques très intenses apparaissent. Ils sont à 310 et 360°C pour l'échantillon n° 119.

Le pic à 584°C disparaît à partir de l'échantillon n° 228 (3,40 atomes de magnésium par maille).

Ces observations sont en accord avec l'analyse thermogravimétrique. En effet lorsque le taux de lacunes en magnésium augmente, les températures de début des deux étapes de la déshydratation sont abaissées et la quantité d'eau qui part lors de la première étape est de plus en plus importante.

*c. Échantillons lacunaires en molybdène.* Dans la figure 2 nous donnons entre autres les

courbes d'analyse thermodifférentielle de deux des  $\varphi_x$ (Mg K) les plus lacunaires en molybdène, soit le n° 311 (3,71 Mo par maille) et le n° 327 (3,83 Mo par maille). Il est à remarquer que pour ces échantillons le pic à 584°C disparaît alors qu'on observe d'autres pics pour des températures plus basses.

### *B<sub>2</sub>. Échantillons $\varphi_x$ (Co K)*

Dans la figure 3, nous donnons les courbes d'analyse thermodifférentielle de trois  $\varphi_x$ (Co K). Les contenus des échantillons  $A_4$  et  $A_6$  sont donnés dans le tableau I. Les études (1, 4) de l'évolution des paramètres cristallins et des spectres infrarouges en fonction de l'écart à la stoechiométrie nous permet de dire que l'échantillon  $P_9$  est probablement le plus proche de la stoechiométrie. Les trois échantillons donnent un pic principal endothermique intense situé à 387°C, pic manifestement de même origine que celui observé à 395°C dans les  $\varphi_x$ (Mg K). Comme pour les  $\varphi_x$ (Mg K), l'augmentation du taux de lacunes

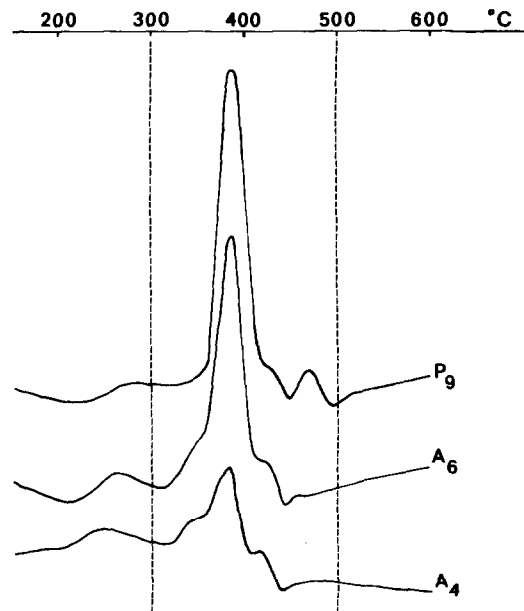


FIG. 3. Courbes d'analyse thermodifférentielle sous air de trois échantillons  $\varphi_x$ (Co K). Vitesse de montée en température 600°C/heure. Les pics principaux correspondent à réaction endothermique.

entraîne l'apparition de nouveaux pics endothermiques avant et après 387°C. Les pics apparaissant avant 387°C sont d'autant plus intenses que le taux de lacunes en cobalt est plus important.

### C. Evolution structurale au cours du chauffage

Nous avons suivi l'évolution structurale des deux échantillons n° 260 et 119 en cours de déshydratation. La vitesse de montée en température est linéaire et elle est égale à 120°C/heure. Les diagrammes de poudres des résidus, en diffraction des rayons X, sont obtenus après refroidissement des échantillons.

Pour le composé n° 260 la phase  $\varphi_x$  est conservée jusqu'à 380°C. A partir de 370°C apparaît la nouvelle phase appelée  $\varphi_1$ . Son apparition correspond à la première étape de la déshydratation observée dans les thermogrammes. Vers 500°C cette phase  $\varphi_1$  se détruit progressivement au profit d'une phase  $\varphi_2$ .

Pour le composé n° 119, pour la même vitesse de montée en température, les paramètres cristallins du produit  $\varphi_x$  de départ sont conservés jusqu'à 200°C. Au-delà de cette température de nouvelles phases apparaissent en même temps que les valeurs des paramètres de la phase  $\varphi_x$  restante évoluent progressivement vers ceux d'un  $\varphi_x$  proche de la stoechio-

métrie. Dans un article précédent (1) nous avons montré que cette évolution se fait avec une diminution des paramètres  $a$  et  $b$  et une augmentation de la distance  $d_{001}$ . A 320°C les paramètres de la phase  $\varphi_x$  atteignent les valeurs rencontrées dans un composé proche de la stoechiométrie. A 370°C la phase  $\varphi_x$  est détruite.

### D. Etude en spectroscopie infrarouge des résidus de chauffage de deux $\varphi_x(MA)$ très lacunaires en cation divalent

Nous comparons les résultats obtenus pour un  $\varphi_x(\text{Mg K})$  et un  $\varphi_x(\text{Co K})$ . Les spectres sont obtenus après refroidissement des échantillons. Les modes de pastillage sont ceux décrits dans notre précédent article (4).

a. *Echantillon  $\varphi_x(\text{Mg K})$  n° 119.* Dans notre étude en spectroscopie infrarouge (4) nous avons donné l'évolution des spectres infrarouges en fonction de l'écart à la stoechiométrie, nous avons attribué les diverses bandes d'absorption et nous avons montré que les atomes d'hydrogène présents dans nos composés participent à des liaisons O—H—O.

Nous donnons dans la figure 4 les spectres infrarouges les plus caractéristiques montrant l'évolution de cet échantillon au cours du chauffage.

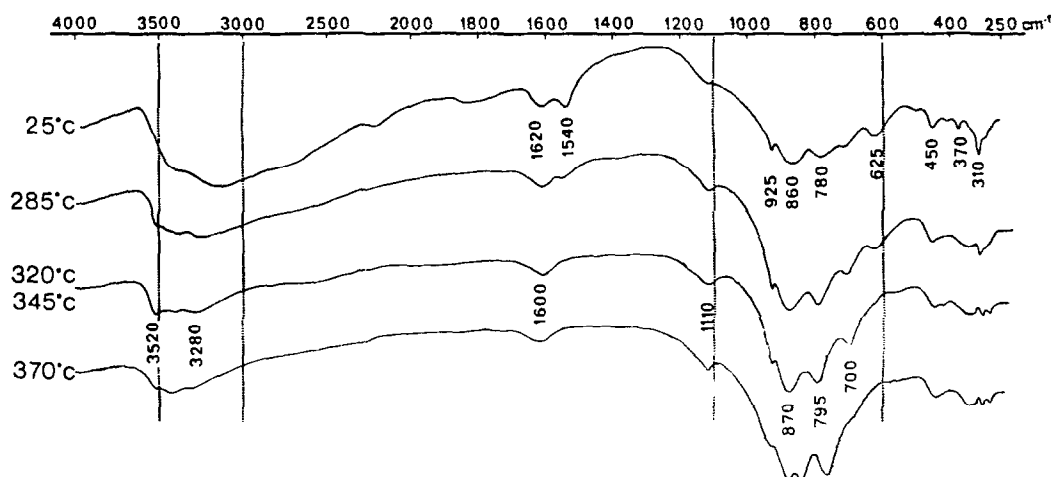


FIG. 4. Spectres infrarouges de l'échantillon  $\varphi_x(\text{Mg K})$  n° 119 après chauffage sous air à diverses températures. Vitesse de montée en température 120°C/heure.

Nous observons qu'après un chauffage à une température inférieure ou égale à 200°C le spectre infrarouge du résidu, comme le diagramme de rayons X, est identique à celui du produit de départ.

Lorsque cet échantillon est porté à des températures supérieures à 200°C, et inférieures à 320°C, on observe dans les spectres des résidus une diminution de l'intensité des bandes situées à 3100, 1540 et 625  $\text{cm}^{-1}$ , bandes dues aux hydrogènes non stoechiométriques formant des groupes  $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ . De plus, les bandes à 3520 et 1110  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de  $\varphi_x$  (Mg K) peu lacunaires en magnésium apparaissent ou deviennent plus visibles et leur intensité augmente progressivement.

Dans le domaine 320–345°C le spectre infrarouge est identique à celui des  $\varphi_x$  (Mg K) proche de la stoechiométrie. Il n'y a plus trace des bandes dues aux groupes  $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ .

Au-delà de 370°C, il y a diminution rapide de l'intensité de toutes les bandes attribuées à des groupes (OH) ou  $(\text{H}_2\text{O})$ .

Ainsi l'analyse par rayons X et par spectroscopie infrarouge des résidus de chauffage du  $\varphi_x$  (Mg K) n° 119 montre que le premier départ d'eau s'accompagne d'une évolution progressive de la phase  $\varphi_x$ . Les diagrammes de rayons X et les spectres infrarouges deviennent semblables à ceux des  $\varphi_x$  quasiment stoechiométriques.

*b. Échantillon  $\varphi_x$  (Co K) n° A<sub>4</sub>.* Dans notre précédente publication (4), nous donnons les spectres infrarouges du  $\varphi_x$  (Co K) n° A<sub>4</sub> et de son résidu après un chauffage d'une demi-heure à 250°C. Cette température correspond approximativement à celle du premier pic endothermique observé dans la figure 3. Ce chauffage entraîne la disparition des bandes à 1625, 1120 et 640  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux groupes  $(\text{H}_2\text{O})_\beta$  formés à partir de protons compensateurs de lacunes de cobalt.

Ainsi dans les  $\varphi_x$  très lacunaires en cobalt ou magnésium il existe un type d'eau peu liée absent dans les  $\varphi_x$  les plus proches de la stoechiométrie.

## II. Interpretation des résultats

Nous allons voir maintenant si les données relatives à la déshydratation sont en harmonie avec les divers modèles structuraux que nous avons précédemment proposés (4) pour la localisation des atomes d'hydrogène stoechiométriques et nonstoechiométriques. Nous verrons pour terminer à mieux préciser les mécanismes de déshydratation dans le cas particulier des composés très lacunaires en magnésium.

### A. Hydrogènes stoechiométriques

Trois hypothèses sont possibles quant à la localisation des hydrogènes stoechiométriques, en l'occurrence présence unique soit de groupes (OH), soit de groupes  $(\text{H}_2\text{O})$  ou présence simultanée de groupes (OH) et  $(\text{H}_2\text{O})$ .

L'obtention d'une bande de déformation de l'eau dans les spectres infrarouges (4) nous a permis d'écarter l'hypothèse de la présence unique de groupes (OH).

Les données structurales nous ont fait considérer comme la plus probable l'existence simultanée de groupes (OH) et  $(\text{H}_2\text{O})$  et nous allons voir ici que les données des analyses thermogravimétriques nous amènent également à retenir cette dernière hypothèse.

En effet, dans un composé stoechiométrique, le nombre des atomes d'hydrogène par maille est égal à six et le rapport pondéral entre les deux étapes de la déshydratation est égal à deux.

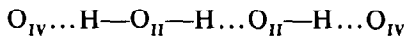
L'hypothèse d'une présence unique de groupes  $(\text{H}_2\text{O})$  conduit par maille à l'existence de deux groupes  $(\text{H}_2\text{O})$  d'un certain type et d'un groupe  $(\text{H}_2\text{O})$  d'un autre type. Par contre la présence simultanée de groupes  $(\text{H}_2\text{O})$  et (OH) conduit à deux groupes  $(\text{H}_2\text{O})$  et 2 groupes (OH).

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons, après chauffage, montre que le premier départ d'eau s'accompagne d'un remaniement important de la structure avec recristallisation d'une nouvelle phase  $\varphi_1$ , et ce

en présence d'une humidité quasiment nulle, l'expérience se déroulant sous courant d'argon. Dans ces conditions (au-delà de 400°C) il apparaît très improbable qu'il puisse subsister des groupes (H<sub>2</sub>O) dans la structure.

Par ailleurs, les analyses thermodifférentielles (figs. 2 et 3) des composés les plus proches de la stoechiométrie révèlent deux pics endothermiques très distincts (400 et 600°C environ pour les  $\varphi_x$  (Mg K)), ce qui renforce l'idée de deux types de groupes dont les énergies de liaison au réseau sont très différentes.

Nous considérons donc que les données thermiques contribuent à valider le modèle où nous avons par maille deux groupes (H<sub>2</sub>O) et deux groupes (OH). Cette hypothèse déjà retenue dans l'étude infrarouge (4) nous a conduits à proposer l'existence par maille de deux microchaînes de type suivant



où O<sub>II</sub> et O<sub>IV</sub> sont respectivement des oxygènes des couches octaédriques et tétraédriques, les distances O<sub>IV</sub>O<sub>II</sub> et O<sub>II</sub>O<sub>II</sub> permettant l'établissement de liaisons hydrogène.

## B. Hydrogènes non-stoechiométriques

Nous avons distingué précédemment (1, 2) plusieurs mécanismes conduisant aux écarts à la stoechiométrie, soit:

—des lacunes isolées en cation divalent dans la couche octaédrique.

—des lacunes en cation divalent, regroupées par paires.

—des interstitiels en cation divalent provoquant des paires de lacunes en molybdène, en potassium et en oxygène.

Nous examinerons successivement ces trois types de défauts:

### B<sub>1</sub>. Lacunes en magnésium

a. Composés à faible taux de lacunes en magnésium. Dans ces échantillons où les lacunes de magnésium sont isolées, les atomes d'hydrogène de compensation donnent lieu uniquement, selon le modèle que nous avons

proposé (4), à la formation de groupes (OH)<sub>β</sub>. Dans ce cas l'oxygène du groupe hydroxyle est un des sommets de l'octaèdre devenu vacant et l'atome d'hydrogène est situé au voisinage d'une arête O<sub>II</sub>O<sub>III</sub>.

Les études thermiques apportent les données suivantes à l'appui de ce modèle:

—Tout d'abord on note, en analyse thermodifférentielle, l'apparition de nouveaux pics endothermiques dans le domaine de température allant de 400 à 500°C, d'où la présence probable de nouveaux groupes (OH).

—Ensuite on constate qu'il n'y a pas de pics dans les courbes d'analyse thermodifférentielle avant 395°C, ce qui est en faveur de l'absence de groupes (H<sub>2</sub>O)<sub>β</sub>.

—Enfin, lorsqu'il y a augmentation du taux de lacunes en magnésium, on note en analyse thermogravimétrique une augmentation de la masse  $\Delta p_1$  d'eau perdue à la première étape de la déshydratation et en analyse thermodifférentielle un élargissement vers les hautes températures du pic à 395°C.

Pour rendre compte de cette observation, il faut envisager une interaction probable des (OH)<sub>β</sub> avec une des microchaînes décrites pour la localisation des atomes d'hydrogène stoechiométriques. Deux situations sont possibles. Nous les avons schématisées dans la figure 5. Dans l'une le groupe (OH)<sub>β</sub> est à proximité d'un (H<sub>2</sub>O)<sub>α</sub> (fig. 5a), dans l'autre il est au voisinage d'un (OH)<sub>α</sub> (fig. 5b).

Dans la situation 5b, il est probable qu'au moment du chauffage, le départ du (H<sub>2</sub>O)<sub>α</sub> sera suivi rapidement par le départ d'une deuxième molécule d'eau formée à partir de (OH)<sub>α</sub> et (OH)<sub>β</sub>. Par contre, dans la situation 5a, le départ des (OH)<sub>α</sub> et des (OH)<sub>β</sub> peut survenir à des températures plus élevées.

Il n'est pas possible de déterminer les probabilités relatives de chacune des deux situations 5a et b. En effet il n'existe pas dans nos échantillons de cas où nous n'aurions que des lacunes isolées de magnésium. Il y a toujours en supplément soit des lacunes (Mo OK) (cas du n° 260) soit quelques paires de lacunes en magnésium donnant des (H<sub>2</sub>O)<sub>β</sub> (cas du n°

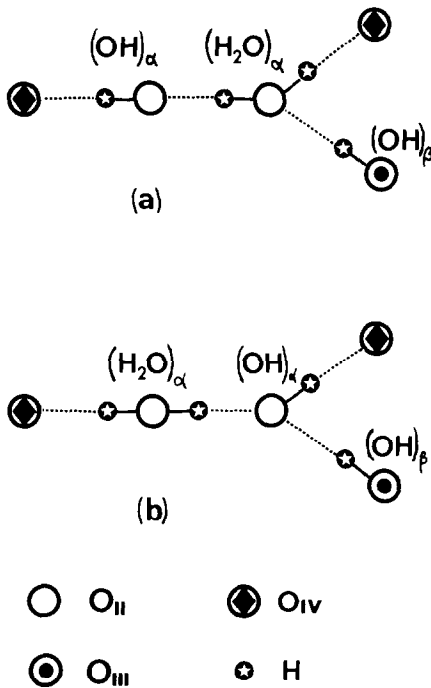


FIG. 5. (a, b) Schémas d'une chaîne localisant les atomes d'hydrogène stoechiométriques et les deux possibilités d'accrochage d'un maillon  $(OH)_\beta$  supplémentaire. Première étape de la déshydratation dans les deux cas.

286) où les  $(H_2O)_\beta$  en faible quantité sont visibles en infrarouge).

*b. Composés à taux élevé de lacunes en magnésium.* Les spectres infrarouges des échantillons les plus déficitaires en cation divalent montrent l'apparition d'un nouveau type d'eau que nous avons appelé  $(H_2O)_\beta$ . Pour les  $\varphi_x(\text{Mg K})$  ce nouveau type d'eau est observé pour les composés ayant moins de 3,6 atomes de magnésium par maille, c'est à dire pour ceux offrant une grande probabilité d'un regroupement des lacunes. L'étude en spectroscopie infrarouge (4) nous a conduits à proposer un modèle où  $(H_2O)_\beta$  est formée à partir d'un atome d'oxygène commun à deux octaèdres lacunaires.  $(H_2O)_\beta$  est donc peu liée au réseau.

L'observation en analyse thermique d'un abaissement de la température du début de déshydratation confirme l'existence de cette eau peu liée.

Ceci se traduit en analyse thermogravimétrique par une agumentation de la masse d'eau ( $\Delta P_1$ ) perdue à la première étape de la déshydratation. En analyse thermodifférentielle nous avons associé à  $(H_2O)_\beta$ , les pics endothermiques apparaissant avant  $400^\circ\text{C}$  c'est-à-dire avant le départ des  $(H_2O)_\alpha$ . Ces pics sont à  $310^\circ\text{C}$  pour le  $\varphi_x(\text{Mg K})$  n° 119 (fig. 2) et à  $250^\circ\text{C}$  pour le  $\varphi_x(\text{Co K})$  n°  $A_4$  (fig. 3). Leur position est donc sensible à la nature du cation divalent. Par ailleurs, ces pics sont déplacés vers les basses températures lorsque le taux de lacunes en cation divalent augmente (fig. 2). Ainsi l'influence de la structure de la couche octaédrique sur la température de départ des  $(H_2O)_\beta$  vient aussi à l'appui du modèle proposé.

#### *B<sub>2</sub>. Lacunes en (Mo O K)*

Dans le modèle que nous avons proposé (4) les atomes d'hydrogène non-stoechiométriques forment des groupes  $(OH)_\beta$  essentiellement à partir des oxygènes de l'octaèdre  $\Omega_2$  occupé par un atome de magnésium interstitiel.

Pour les échantillons riches en lacunes (Mo O K) tels que le n° 311 on observe qu'en analyse thermodifférentielle aucun pic n'apparaît avant  $400^\circ\text{C}$  ce qui confirme l'absence de groupes  $(H_2O)_\beta$  dans ces échantillons et valide donc la formation exclusive de groupes  $(OH)_\beta$  lors de la fixation des protons venent compenser les déficits de charge créés par les lacunes (Mo O K).

Si l'on compare maintenant les données thermiques de cet échantillon n° 311 avec celles des composés ayant beaucoup moins de lacunes (Mo O K), le n° 260 par exemple, on observe dans les thermogrammes (fig. 1) que le palier intermédiaire est beaucoup moins net. Cette déshydratation relativement plus continue se traduit dans les courbes d'analyse thermodifférentielle par l'apparition, après le départ des  $(H_2O)_\alpha$ , d'un nouveau pic endothermique vers  $480^\circ\text{C}$ . Il y a également abaissement de température de départ des  $(OH)_\alpha$ .



Ainsi l'étude thermique montre bien que les groupes  $(OH)_\beta$  résultant de la compensation des lacunes  $(Mo O K)$  diffèrent de par leur localisation de ceux évoqués lors des compensations de charge deus aux lacunes de magnésium, différence que nous n'avions pas observée en spectroscopie infrarouge.

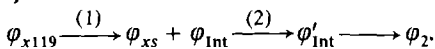
Toutefois l'étude thermique, tout comme l'étude infrarouge, ne nous apporte aucune certitude quant à la localisation de ces groupes  $(OH)_\beta$ . Le modèle que nous avons proposé (4) reste donc comme l'hypothèse la plus probable.

### C. Remarque sur un processus particulier de déshydratation

Nous avons vu ci-dessus que le processus de déshydratation des  $\varphi_x$  évolue avec le type de défauts rencontrés dans l'échantillon étudié. Dans cette dernière partie nous allons examiner le cas d'un échantillon  $\varphi_x(Mg K)$  particulier, le n° 119, le plus déficitaire en cation divalent de notre série.

Pour la majorité des  $\varphi_x(Mg K)$ , la déshydratation se fait en deux étapes principales et le départ des groupes  $(H_2O)_\alpha$  est suivi d'un remaniement total de la structure avec formation de la phase  $\varphi_1$ . Par contre dans les échantillons très riches en lacunes de magnésium (n° 93 et 119) des départs importants d'eau  $(H_2O)_\beta$  se font à des températures nettement plus basses et on observe une recristallisation au profit de deux nouvelles phases et non de la phase  $\varphi_1$ . L'une des deux phases formées est une nouvelle phase  $\varphi_x$ , différente du composé 119, dont les paramètres et les caractéristiques en infrarouge évoluent de 200 à 320°C jusqu'à atteindre ceux d'un  $\varphi_x$  quasiment stoechiométrique.

On peut décrire le processus de chauffage de la façon suivante:



$\varphi_{Int}$  et  $\varphi'_{Int}$  sont des phases intermédiaires.

La réaction (1) commence vers 200°C et la réaction (2) vers 360°C, ceci pour une montée linéaire en température de 120°C/heure.

On est donc en présence d'une évolution structurale continue impliquant des migrations d'ions et de molécules d'eau et des transformations à l'état solide de la phase non stoechiométrique vers la phase stoechiométrique.

Il est probable que les incompatibilités de paramètres des sous ensembles structuraux qui expliquent (1) la difficulté de formation à 100°C de  $\varphi_x(Mg K)$  stoechiométriques, sont partiellement levées à des températures nettement plus élevées.

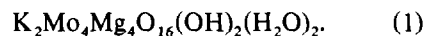
### Conclusion

Les données thermiques, en particulier, la distinction de deux étapes principales dans la déshydratation contribuent à valider le modèle préalablement proposé pour la répartition des atomes d'hydrogène stoechiométriques.

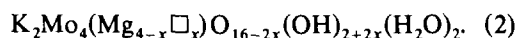
De même ces données contribuent à valider le modèle de formation de groupes  $(H_2O)_\beta$  lorsque le nombre de lacunes en cation divalent devient important. Enfin elles justifient la formation de deux types de groupes  $(OH)_\beta$ , les uns liés à la compensation de lacunes isolées de cation divalent, les autres à la formation de lacunes  $(Mo O K)$ .

Au terme de ce travail nous pouvons proposer un certain nombre de formules chimiques pour illustrer l'existence des divers types de défauts rencontrés ainsi que la compensation protonique du déficit de charge positive résultant.

Pour un composé stoechiométrique les atomes d'hydrogène sont répartis en deux groupes  $(OH)$  et deux groupes  $(H_2O)$  par maille, ce qui nous permet d'écrire la formule du composé limite sous la forme

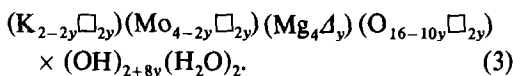


La présence d'une lacune de magnésium, quand elle est isolée, s'accompagne de la formation de deux nouveaux groupes  $(OH)$ . Pour un échantillon présentant uniquement ce type de défaut la formule pourrait s'écrire:

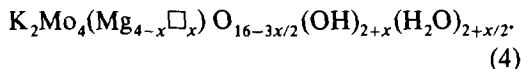


Les lacunes (Mo O K) sont induites par la présence d'atomes de magnésium en position interstitielle dans des octaédres normalement vides et dans ce cas il y a formation de huit nouveaux groupes (OH) par groupe de lacunes (Mo O K).

Pour les échantillons non stoechiométriques en molybdène, oxygène et potassium et n'ayant pas de lacunes en magnésium dans les octaédres normalement occupés, la composition du  $\varphi_x$  peut être symbolisée par la formule suivante:



Enfin lorsque les lacunes en cation divalent sont en nombre suffisamment important et se regroupent par paires, elles donnent lieu à la formation de deux groupes  $(OH)_\beta$  et d'un groupe  $(H_2O)_\beta$ . Pour un composé qui serait stoechiométrique en molybdène et où toutes les lacunes en cation divalent se regrouperaient par paires, la formule chimique serait alors:



En réalité, dans l'ensemble des 24 échantillons  $\varphi_x$  (Mg K) étudiés (1, 4) les composés riches en lacunes (Mo O K) ont aussi des lacunes isolées de magnésium, ce sont les composés ayant plus de 3,6 atomes de magnésium par maille. Leur formule chimique est alors une combinaison des formules (2) et (3).

Par ailleurs les composés stoechiométriques en molybdène, oxygène et potassium, sont alors très déficitaires en magnésium. Ils ont moins de 3,6 atomes de magnésium par maille, mais si les lacunes ont tendance à se

regrouper par paire, il existe aussi probablement des lacunes isolées. La formule chimique est alors une combinaison des formules (2) et (4).

Nous avons rencontré quelques échantillons dans lesquels il existe des lacunes de magnésium isolées, des interstitiels et des regroupements par paire de lacunes en divalent. Dans ce cas la formule structurale est une combinaison des formules (2), (3), et (4).

En conclusion, remarquons que si toutes ces formules ont l'avantage de rappeler les compositions globales et le type de défauts rencontrés, elles ne permettent cependant pas de faire la différence entre les divers groupes (OH) et  $(H_2O)$  présents dans ces composés. Elles ne donnent donc qu'un aperçu des modèles proposés au cours de ces études.

### Remerciements

Les auteurs remercient Mme Odile Cornu et Mme Marie-Louise Barbier pour leurs contributions aux analyses thermodynamiques, Mme Edith Copin pour son assistance technique en diffraction des rayons X, ainsi que Mmes Madeleine Bonnet et Hélène Suquet pour leurs participations aux études thermogravimétriques et enfin Mme Delafosse pour son apport à la discussion des résultats.

### Bibliographie

1. M. J. PELTRE ET H. PÉZERAT, *J. Solid State Chem.* **23**, 19 (1978).
2. H. PÉZERAT, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **90**, 549 (1967).
3. M. J. PELTRE ET H. PÉZERAT, *J. Less-Common Metals* **36**, 61 (1974); First Climax Mo Conference (1973), Reading, England.
4. M. J. PELTRE, D. OLIVIER, ET H. PÉZERAT, *J. Solid State Chem.* **24**, 57 (1978).
5. J. PÉZERAT, Thèse, Paris 1967.