

Sur Quelques Nouveaux Bronzes Oxygènes de Molybdène

JEAN-MAURICE RÉAU, CLAUDE FOUASSIER, ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S. 351, cours de la Libération, 33-Talence

Received October 9, 1969

Despite the previous checks the Mo-O-M (M = Li, Na, K) systems have been studied by reduction of molybdate MoO₃ mixtures by MoO₂. New Li_{0.9}Mo₆O₁₇ and K_{0.85}Mo₆O₁₇ phases were obtained, with the same structure as Na_{0.9}Mo₆O₁₇ previously prepared by electrolysis, whose existence range has been enlarged. The existence of K_{0.33}MoO₃ and K_{0.30}MoO₃ has been confirmed, a homogeneity range of the latter has been determined. A new Li_xMoO₃ monoclinic phase (0.31 < x < 0.39 at 560°C) has been isolated and characterized.

Revenant sur les échecs antérieurs, les auteurs ont étudié les systèmes Mo-O-M (M = Li, Na, K) par action de l'oxyde MoO₂ sur des mélanges de molybdate et de MoO₃. Ils ont isolé des phases Li_{0.9}Mo₆O₁₇ et K_{0.85}Mo₆O₁₇ homologues de Na_{0.9}Mo₆O₁₇ obtenue par voie électrolytique, dont le domaine d'existence a été élargi. Ils ont retrouvé les phases K_{0.33}MoO₃ et K_{0.30}MoO₃, cette dernière avec un petit domaine d'homogénéité. Une phase monoclinique inédite Li_xMoO₃ (0.31 < x < 0.39 à 560°C) a également été isolée et caractérisée.

Alors que les bronzes de tungstène sont connus depuis de nombreuses années ce n'est qu'en 1963 qu'ont été préparés par Wold et ses collaborateurs (1) les premiers bronzes de molybdène. L'intérêt qu'offraient les propriétés des bronzes de tungstène avait pourtant incité de nombreux auteurs à tenter la préparation de composés homologues du molybdène: Canneri (2) en 1930 par réduction de molybdates alcalins soit par l'hydrogène à 800°C soit par voie électrolytique avait obtenu des composés violets auxquels il attribuait les formules A_{0.30}MoO₃ (A = Li, Na) et A_{0.40}MoO₃ (A = Na, K). Mais Burgers et Van Liempt (3) d'une part, Hägg (4), et Magneli (5) d'autre part ont montré que les bronzes mentionnés par Canneri étaient en fait des mélanges d'oxydes de molybdène. Straumanis et Irani (6), estimant que les échecs antérieurs étaient dus à une température de préparation trop élevée, tentèrent de réduire par le molybdène un mélange de molybdate Na₂MoO₄ et d'oxyde MoO₃ sous vide entre 450 et 510°C; après lavage ils n'obtinrent qu'un résidu de MoO₂; de même leurs tentatives de substitution partielle du tungstène par le molybdène dans les phases Na_xWO₃ aboutirent à des échecs.

La première préparation des bronzes de molybdène a été effectuée par Wold *et al.* (1) par réduction électrolytique vers 560°C d'un mélange de molybdate

de sodium ou de potassium et de MoO₃; les formules et les structures sont différentes selon que l'élément alcalin est le sodium ou le potassium.

Dans le cas des bronzes de molybdène-sodium, ils obtenaient une phase Na_{0.9}Mo₆O₁₇, de symétrie pseudo-hexagonale (a = 5.51 Å, c = 12.95 Å). Une étude structurale effectuée par Stephenson (7) montrait que Na_{0.9}Mo₆O₁₇ cristallisait dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/m, C2 ou Cm et les paramètres: a = 9.57 Å, b = 5.50 Å, c = 12.95 Å, β ≈ 90°; la structure est celle d'une perovskite déformée dans laquelle 1/6 sensiblement des sites A est occupé par le sodium de manière ordonnée; la distorsion monoclinique semble résulter de lacunes ordonnées dans les sites oxygénés dont 17 seulement sur 18 sont occupés.

Dans le cas des bronzes de molybdène-potassium, Wold *et al.* obtenaient deux phases, l'une rouge de composition K_{0.26}MoO₃, l'autre bleue K_{0.28}MoO₃. Stephenson et Wadsley (8) ont montré que K_{0.26}MoO₃ cristallisait dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C2/m et les paramètres: a = 14.278 Å, b = 7.723 Å, c = 6.387 Å, β = 92° 34'; cette structure comportait des groupements de six octaèdres MoO₆ ayant des côtés communs; ces groupements qui réunissent leurs

sommets forment des couches entre lesquelles s'intercalent les atomes de potassium; une occupation totale des sites disponibles pour le potassium correspondrait à la formule idéale $K_{0.33}MoO_3$.

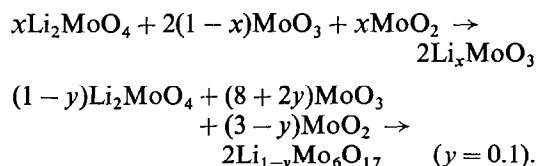
Graham et Wadsley (9) attribuaient à $K_{0.28}MoO_3$ la symétrie monoclinique avec le groupe d'espace C2/m et les paramètres: $a = 18.249 \text{ \AA}$, $b = 7.560 \text{ \AA}$, $c = 9.855 \text{ \AA}$, $\beta = 117^\circ 32'$. Dans le réseau de $K_{0.28}MoO_3$, les octaèdres MoO_6 se groupent par dix avec des côtés communs; ces ensembles, liés entre eux par les sommets, constituent également des couches entre lesquelles s'insère le potassium; la composition limite correspond à la formule $K_{0.30}MoO_3$.

Les autres bronzes de molybdène connus ont été préparés par synthèse sous haute pression. En 1966, Bither *et al.* (10) ont obtenu à 1200°C sous une pression de 65 Kilobars des phases homologues pour la plupart des bronzes de tungstène: $Na_{0.90-0.97}MoO_3$ et $K_{0.89-0.93}MoO_3$ cubiques, $K_{\sim 0.50}MoO_3$ quadratique, $Rb_{0.27}MoO_3$ hexagonal et $Rb_{0.44}MoO_3$ orthorhombique pseudo-hexagonal. Nous expliquons le passage de phases dans lesquelles les octaèdres MoO_6 ont des arêtes communes à des phases à sommets communs par l'action de la pression qui accroît sensiblement la répulsion $Mo^{6+}-Mo^{6+}$ au travers des arêtes communes.

L'obtention de bronzes de molybdène par voie électrolytique montre qu'il est possible de les préparer sans avoir recours à des pressions élevées. Nous avons donc entrepris l'étude systématique en fonction de la température de la réduction de mélanges de molybdate A_2MoO_4 ($A = Li, Na, K$) et d'oxyde MoO_3 par l'oxyde MoO_2 . Les expériences ont été effectuées en tubes scellés d'or, afin d'éviter la dismutation en MoO_2 et en molybdate volatil.

1. Système Molybdène-Oxygène-Lithium

Nous avons mis en évidence dans ce système deux bronzes inédits de formules Li_xMoO_3 ($0.31 \leq x \leq 0.39$ à 560°C) et $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$. Alors que Li_xMoO_3 se forme dès 450°C , l'obtention de $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ nécessite une température de 550°C ; les réactions sont les suivantes:



Les phases Li_xMoO_3 et $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$ présentent respectivement les colorations bleu foncé et violette.

TABLEAU I

| $Li_xMoO_3 \quad (0.31 < x < 0.39)$ | | | |
|-------------------------------------|------------|-----------|---------|
| hkl | d_{calc} | d_{obs} | I/I_0 |
| 002 | 7.262 | 7.24 | 14 |
| 20 $\bar{2}$ | 7.122 | 7.12 | 10 |
| 40 $\bar{1}$ | 6.079 | 6.09 | 18 |
| 400 | 5.897 | 5.89 | 5 |
| 402 | 5.357 | 5.37 | 3 |
| 003 | 4.841 | 4.838 | 27 |
| 113 | 3.855 | 3.851 | 3 |
| 020 | 3.725 | 3.731 | 7 |
| 004 | 3.631 | 3.634 | 100 |
| 220 | 3.552 | 3.541 | 40 |
| 403 | 3.320 | 3.328 | 5 |
| 602 | 3.091 | 3.094 | 73 |
| 2 $\bar{2}$ 3 | 2.984 | 2.978 | 8 |
| 005 | 2.905 | 2.914 | 10 |
| 404 | 2.770 | 2.769 | 5 |
| 6 $\bar{2}$ 1 | 2.754 | 2.753 | 28 |
| 205 | 2.656 | 2.657 | 8 |
| 024 | 2.600 | 2.596 | 5 |
| 20 $\bar{6}$ | 2.512 | 2.515 | 15 |
| 802 | 2.502 | 2.502 | 8 |
| 130 | 2.470 | 2.466 | 18 |
| 224 | 2.440 | 2.440 | 20 |
| 820 | (2.312) | 2.310 | 10 |
| 4 $\bar{2}$ 5 | (2.311) | | |

L'étude de leur stabilité thermique a été effectuée à l'aide d'une chambre de diffraction X haute température; ces bronzes se décomposent dès 590°C avec formation des oxydes Mo_4O_{11} et MoO_2 et de molybdate fondu.

Une étude sur monocristal de Li_xMoO_3 montre qu'il cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres (Tableau I): $a = 24.54 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $b = 7.450 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $c = 15.11 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $\beta = 106^\circ \pm 5'$.

L'examen des clichés de Weissenberg des plans $h0l$, $h1l$, $h2l$ révèle une seule règle d'existence (hkl : $h+k=2n$). Cette condition correspond aux groupes d'espace C2/m, C2 ou Cm. La densité expérimentale ($d_{mes} = 4.29 \pm 0.05$) implique 48 motifs par maille ($d_{calc} = 4.38$). Comme $K_{0.30}MoO_3$ et $K_{0.33}MoO_3$, Li_xMoO_3 appartient à un type structural différent de ceux des bronzes de tungstène. Bien qu'il n'ait pas même structure que les composés du potassium on peut noter que le paramètre b ($b = 7.450 \text{ \AA}$) de Li_xMoO_3 est voisin de ceux de $K_{0.30}MoO_3$ ($b = 7.560 \text{ \AA}$) et $K_{0.33}MoO_3$ ($b = 7.723$

TABLEAU II

| $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ | | | | $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$ | | | | $\text{K}_{0.85}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ | | | |
|---|-------------------|------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------|---|-------------------|------------------|-------------------------|
| <i>hkl</i> | d_{calc} | d_{obs} | <i>I/I</i> ₀ | <i>hkl</i> | d_{calc} | d_{obs} | <i>I/I</i> ₀ | <i>hkl</i> | d_{calc} | d_{obs} | <i>I/I</i> ₀ |
| | | | | | | | | 002 | 6.745 | 6.85 | 13 |
| 012 | 3.802 | 3.782 | 100 | 012 | 3.833 | 3.811 | 100 | 012 | 3.900 | 3.905 | 100 |
| 013 | 3.160 | 3.141 | 11 | 013 | 3.193 | 3.175 | 14 | 013 | 3.275 | 3.279 | 23 |
| 110 | 2.740 | 2.730 | 25 | 110 | 2.750 | 2.741 | 38 | {110} | {2.760} | 2.761 | 57 |
| 014 | 2.640 | 2.633 | 24 | 014 | 2.672 | 2.663 | 33 | {014} | {2.756} | | |
| 005 | 2.542 | 2.531 | 2 | 005 | 2.582 | 2.578 | 3 | | | | |
| 113 | 2.301 | 2.300 | 2 | | | | | {113} | {2.352} | 2.351 | 25 |
| {015} | {2.241} | 2.229 | 10 | 015 | 2.270 | 2.262 | 15 | {015} | {2.350} | | |
| {022} | {2.223} | | | 022 | 2.234 | 2.230 | 12 | 022 | 2.253 | 2.253 | 8 |
| 006 | 2.118 | 2.113 | 3 | | | | | | | | |
| 023 | 2.070 | 2.065 | 3 | 023 | 2.084 | 2.081 | 3 | 023 | 2.111 | 2.113 | 5 |
| | | | | 016 | 1.961 | 1.958 | 5 | | | | |
| 024 | 1.901 | 1.899 | 25 | 024 | 1.916 | 1.913 | 56 | 024 | 1.950 | 1.953 | 47 |
| 007 | 1.816 | 1.814 | 2 | 007 | 1.844 | 1.841 | 13 | | | | |
| | | | | 025 | 1.750 | 1.748 | 7 | 025 | 1.789 | 1.792 | 14 |
| 122 | 1.726 | 1.725 | 21 | 122 | 1.734 | 1.732 | 42 | 122 | 1.745 | 1.747 | 35 |
| | | | | 017 | 1.720 | 1.718 | 3 | | | | |
| 116 | 1.676 | 1.677 | 15 | 116 | 1.694 | 1.692 | 20 | | | | |
| 123 | 1.652 | 1.649 | 3 | 123 | 1.661 | 1.659 | 6 | 123 | 1.677 | 1.678 | 10 |
| 030 | 1.582 | 1.583 | 4 | 030 | 1.587 | 1.586 | 13 | {030} | {1.593} | 1.592 | 52 |
| 124 | 1.562 | 1.564 | 9 | 124 | 1.572 | 1.571 | 22 | {124} | {1.593} | | |
| 117 | 1.513 | 1.510 | 12 | 117 | 1.532 | 1.531 | 28 | | | | |
| 125 | 1.466 | 1.468 | 3 | 125 | 1.477 | 1.476 | 7 | 125 | 1.501 | 1.503 | 11 |
| | | | | | | | | 034 | 1.441 | 1.442 | 18 |
| 009 | 1.412 | 1.411 | 2 | | | | | | | | |
| 220 | 1.370 | 1.371 | 7 | 220 | 1.375 | 1.375 | 47 | {220} | {1.380} | 1.380 | 20 |
| 028 | 1.320 | 1.323 | 6 | 028 | 1.336 | 1.337 | 10 | {028} | {1.378} | | |
| 131 | 1.309 | 1.309 | 1 | | | | | | | | |
| 132 | 1.289 | 1.291 | 9 | 132 | 1.294 | 1.294 | 29 | {132} | {1.301} | 1.302 | 13 |
| 036 | 1.267 | 1.269 | 8 | 036 | 1.277 | 1.278 | 16 | {036} | {1.300} | | |
| 0110 | 1.228 | 1.229 | 1 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | 224 | 1.277 | 1.278 | 10 |
| 134 | 1.216 | 1.217 | 2 | 029 | 1.229 | 1.230 | 12 | | | | |
| 029 | 1.214 | 1.213 | 3 | 134 | 1.223 | 1.223 | 12 | 134 | 1.234 | 1.234 | 23 |

Å), qui représentent dans les deux réseaux la hauteur des groupements à arêtes jointives, autrement dit de deux octaédres à sommets communs.

$\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ est isotype de $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ avec lequel il forme une série continue de cristaux mixtes. Son spectre Debye-Scherrer s'indexe dans le système hexagonal (Tableau II). En fait, des diffractogrammes enregistrés à vitesse très lente montrent que toutes les raies d'indices différents de 00*l* sont dédoublées; comme $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ présente une distorsion monoclinique que Stephenson attribue à un ordre des lacunes d'oxygène. Les paramètres de la maille pseudo-hexagonale et de la maille monoclinique

sont rassemblés au Tableau III; la densité expérimentale ($d_{\text{mes}} = 4.26 \pm 0.05$) implique deux motifs $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ par maille, elle est en bon accord avec la densité théorique ($d_{\text{calc}} = 4.29$).

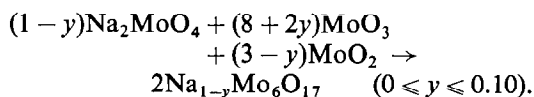
2. Système Molybdène-Oxygène-Sodium

A 550°C, nous avons isolé dans ce système la phase $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ que Wold avait obtenu par réduction électrolytique; elle présente un domaine d'existence qui s'étend jusqu'à la composition limite $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$, qui correspond à la formule idéale mise en évidence par l'étude structurale de Stephenson. Celle-ci se trouve donc confirmée. La réaction

TABLEAU III

| | | Li _{0,9} Mo ₆ O ₁₇ | NaMo ₆ O ₁₇ | K _{0,85} Mo ₆ O ₁₇ |
|------------------------|-------|---|-----------------------------------|---|
| Maille Monoclinique | a (Å) | 9.505 ± 0.008 | 9.543 ± 0.008 | 9.578 ± 0.008 |
| | b (Å) | 5.470 ± 0.006 | 5.500 ± 0.006 | 5.513 ± 0.006 |
| | c (Å) | 12.71 ± 0.02 | 12.91 ± 0.02 | 13.49 ± 0.02 |
| | β | ≈ 90° | ≈ 90° | ≈ 90° |
| Maille Hexagonale | a (Å) | 5.48 ± 0.01 | 5.50 ± 0.01 | 5.52 ± 0.01 |
| | c (Å) | 12.71 ± 0.02 | 12.91 ± 0.02 | 13.49 ± 0.02 |
| | c/a | 2.319 | 2.347 | 2.444 |

de formation s'écrit :

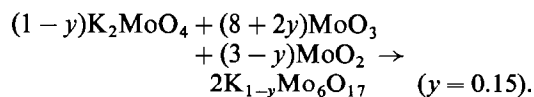
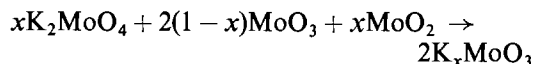


Aucune phase de formule Na_xMoO₃ n'a pu être mise en évidence. Sous atmosphère inerte Na_{1-y}Mo₆O₁₇ se décompose dès 580°C avec formation des oxydes Mo₄O₁₁ et MoO₂ et de molybdate fondu.

Les paramètres calculés à partir du spectre de poudre de NaMo₆O₁₇ sont en bon accord avec ceux proposés par Wold (Tableau III).

3. Système Molybdène-Oxygène-Potassium

Nous avons mis en évidence à 550°C les deux phases rouge et bleue préparées par Wold et étudiées par Stephenson, Graham, et Wadsley et une phase nouvelle K_{0,85}Mo₆O₁₇; les réactions sont les suivantes :



Etudiant à 550°C le système de composition

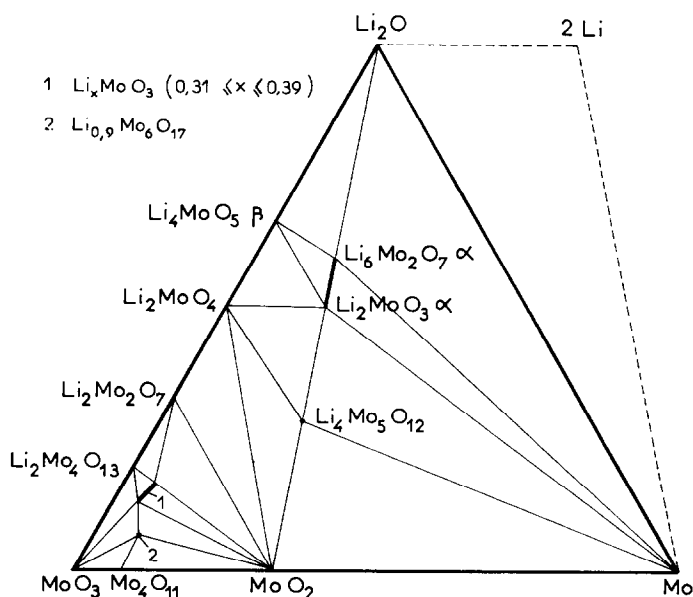


FIG. 1. Le système molybdène-oxygène-lithium à 560°C.

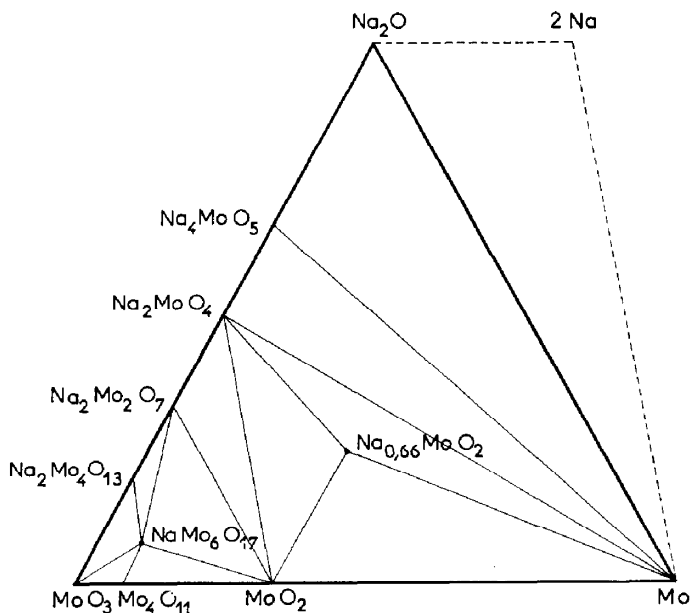


FIG. 2. Le système molybdène-oxygène-sodium à 560°C.

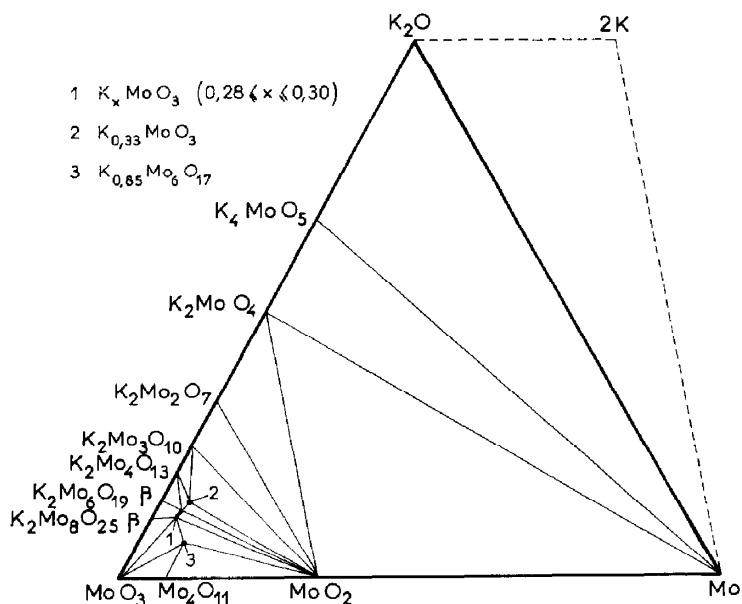


FIG. 3. Le système molybdène-oxygène-potassium à 560°C.

$K_x\text{MoO}_3$, nous obtenons tour à tour les phases suivantes:

- $x < 0.28: \text{MoO}_3 + K_{0.28}\text{MoO}_3,$
- $0.28 \leq x \leq 0.30: K_{0.28-0.30}\text{MoO}_3,$
- $0.30 < x < 0.33: K_{0.30}\text{MoO}_3 + K_{0.33}\text{MoO}_3,$
- $x = 0.33: K_{0.33}\text{MoO}_3,$
- $0.33 < x < 0.50: K_{0.33}\text{MoO}_3 + K_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{MoO}_2.$

Nous retrouvons donc pour les bronzes $K_x\text{MoO}_3$ les compositions limites $K_{0.30}\text{MoO}_3$ et $K_{0.33}\text{MoO}_3$ proposées par Wadsley pour les phases auxquelles Wold attribuait sur la base de déterminations analytiques les formules $K_{0.28}\text{MoO}_3$ et $K_{0.26}\text{MoO}_3$. L'existence d'un domaine d'existence pour la première de ces phases met en harmonie les résultats des deux auteurs.

Le bronze $K_{0.85}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ présente une coloration

violette; il se décompose dès 570°C avec formation des oxydes Mo_4O_{11} et MoO_2 et de molybdate fondu.

$\text{K}_{0.85}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ est isotype de $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Comme $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ et $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_{0.85}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ est caractérisé par une maille monoclinique pseudo-hexagonale (Tableaux II et III). La densité expérimentale ($d_{\text{mes}} = 4.10 \pm 0.05$) implique deux motifs $\text{K}_{0.85}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ par maille, elle est en bon accord avec la densité théorique ($d_{\text{calc}} = 4.11$).

Ce travail complète l'étude des systèmes molybdène-oxygène-métal alcalin entreprise au laboratoire au cours des dernières années, étude qui avait permis de mettre en évidence un grand nombre de nouveaux composés alcalins du molybdène +VI et +IV (11), (12), (13), et (14). Nous avons rassemblé sur les Figs. 1, 2, et 3 l'ensemble des phases observées à 560°C.

Cette étude nous a permis également d'obtenir à 690°C par réduction d'un mélange de Na_2MoO_4 et de MoO_2 par le molybdène un oxyde double de sodium et de molybdène $\text{Na}_{0.66}\text{MoO}_2$ dans lequel le degré d'oxydation moyen du molybdène est 3.33. Cette phase avait été signalée par Hubert (15) qui lui attribuait une composition comprise entre $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$ et $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6.50}$; dans nos conditions opératoires et quelle qu'ait été la température de réaction, nous n'avons jamais observé de variation du taux d'oxygène.

Nous avons montré qu'il était possible de préparer des bronzes de molybdène par action de l'oxyde MoO_2 sur des mélanges de molybdate A_2MoO_4 (A = Li, Na, K) et d'oxyde MoO_3 sans recourir ni

à l'électrolyse en milieu fondu ni à de très hautes pressions. Les échecs antérieurs doivent être attribués au très faible écart existant entre les températures de préparation et de décomposition des bronzes de molybdène, beaucoup moins stables que leurs homologues du tungstène.

Bibliographie

1. A. WOLD, W. KUNNMANN, R. J. ARNOTT, ET A. FERRETTI, *Inorg. Chem.* **3**, 545 (1964).
2. C. CANNERI, *Gazz. Chim. Ital.* **60**, 113 (1930).
3. W. G. BURGERS ET J. A. M. VAN LIEMPT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **202**, 325 (1931).
4. G. HAGG, *Z. Physik Chem.* **B29**, 192 (1935).
5. A. MAGNELI, *N. Acta Reg. Sci. Upsaliensis* **14**, 16 (1949).
6. M. E. STRAUMANIS ET K. K. IRANI, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2114 (1952).
7. N. C. STEPHENSON, *Acta Cryst.* **20**, 59 (1966).
8. N. C. STEPHENSON ET A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.* **18**, 241 (1965).
9. J. GRAHAM ET A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.* **20**, 93 (1966).
10. T. A. BITHER, J. L. GILLSON, ET H. S. YOUNG, *Inorg. Chem.* **5**, 1559 (1966).
11. J. M. RÉAU, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. France* **10**, 3876 (1967).
12. J. M. RÉAU, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, Communication privée.
13. C. FOUASSIER ET J. M. RÉAU *C.R. Acad. Sci.* **263**, 670 (1966).
14. J. M. RÉAU, C. FOUASSIER, ET CH. GLEITZER, *Bull. Soc. Chim. France* **11**, 4294 (1967).
15. P. H. HUBERT, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 1189 (1966).