

## Les Bronzes Oxygènes Mixtes $M_xV_{2-y}T_yO_5$ (T = Mo, W)

### II. Les Séries $Na_xV_{2-y}T_yO_5$ —Etude sur Monocristal des Phases $Na_xV_{2-x}Mo_xO_5\beta$

JACQUES DARRIET, JEAN GALY, 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, France*

Received March 15, 1971

Dans les séries  $Na_xV_{2-y}T_yO_5$  (T = Mo, W) trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\alpha'$  dérivant des bronzes oxygénés de vanadium correspondants ont été mises en évidence, leur domaine d'existence à 650°C a été précisé. La détermination sur monocristal de la structure cristalline de la phase  $Na_xV_{2-x}Mo_xO_5\beta$  pour diverses compositions ( $x = 0.22, 0.33$ , et 0.40) a permis de montrer que la substitution du molybdène au vanadium au sein du réseau  $(V_2O_5)_n$  s'effectue dans des sites préférentiels, dont la nature dépend de la valeur de  $x$ .

Nous avons vu dans la première partie de ce travail que les systèmes  $Li_xV_{2-y}T_yO_5$  (T = Mo, W) sont caractérisés par l'existence de phases dérivées des bronzes oxygénés de vanadium et de lithium et présentent des domaines d'existence bidimensionnels (1).

Une étude similaire dans le cas où le métal inséré est le vanadium a été entreprise. Cette étude a été approfondie sur le plan cristallographique afin de préciser l'influence des deux mécanismes responsables de l'existence des domaines observés:

- mécanisme d'insertion du sodium,
- mécanisme de substitution du molybdène ou du tungstène au vanadium au sein des réseaux  $(V_2O_5)_n$ .

Les modes de représentation, ainsi que les méthodes de préparation des diverses phases, sont analogues à ceux décrits précédemment (1).

#### I. Domaines d'Existence des Bronzes Mixtes

##### $Na_xV_{2-y}T_yO_5$ (T = Mo, W)

###### A. Le Système $Na_xV_2O_5$

Le système  $Na_xV_2O_5$  a été étudié au laboratoire par M. Pouchard, A. Casalot, J. Galy, et P. Hagenmuller (2, 3). Il se caractérise pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1 par l'existence de trois phases

dont les domaines d'homogénéité à 650°C sont les suivants:

- $0 < x \leq 0.02$  : une phase  $\alpha$  orthorhombique
- $0.22 \leq x \leq 0.40$ : une phase  $\beta$  monoclinique
- $0.70 \leq x \leq 1.00$ : une phase  $\alpha'$  orthorhombique

Les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont isotypes des phases correspondantes du système  $Li_xV_2O_5$ . Par contre la phase  $Na_xV_2O_5\alpha'$  s'en distingue; sa structure, déterminée sur monocristal, est voisine de celle de la phase  $\alpha$  (2, 4).

###### B. Les Systèmes $V_{2-y}T_yO_5$

La nature des phases obtenues a été précisée dans le mémoire précédent relatif aux séries  $Li_xV_{2-y}T_yO_5$  (1).

###### C. Domaines d'Existence des Phases $Na_xV_{2-y}T_yO_5$

L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\alpha'$  dérivées de celles du système  $Na_xV_2O_5$ , dont les domaines d'existence sont donnés aux Figs. 1 et 2.

1. Phase  $\alpha$ . Les séries  $Na_xV_{2-y}T_yO_5$  comportent une phase  $\alpha$  orthorhombique, dont le domaine d'homogénéité est comparable à celui de la phase  $\alpha$  des séries  $Li_xV_{2-y}T_yO_5$ , bien que plus étroit.

Les données cristallographiques relatives aux deux phases  $Na_xV_{2-y}Mo_yO_5\alpha$  et  $Na_xV_{2-y}W_yO_5\alpha$  ( $x = y = 0.01$ ) sont comparées au Tableau I.

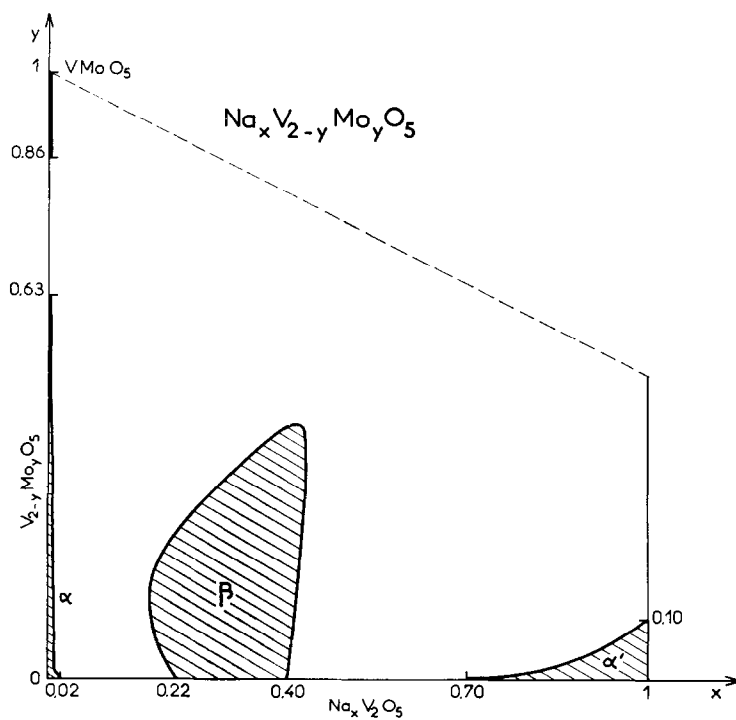


FIG. 1. Domaines d'existence dans le système  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$ .

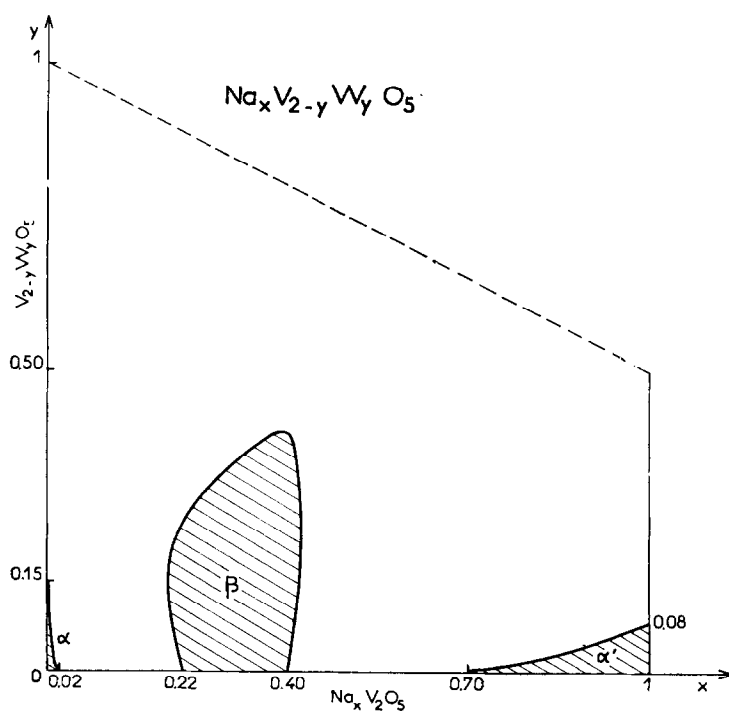


FIG. 2. Domaines d'existence dans le système  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_5$ .

TABLEAU I  
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES  $\alpha$  ET  $\beta$  DES SÉRIES  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$

	$\text{Na}_{0.01}\text{V}_{1.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_5\alpha$	$\text{Na}_{0.01}\text{V}_{1.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_5\alpha$	$\text{Na}_{0.40}\text{V}_{1.60}\text{Mo}_{0.40}\text{O}_5\beta$	$\text{Na}_{0.40}\text{V}_{1.60}\text{W}_{0.40}\text{O}_5\beta$
Système	Orthorh.	Orthorh.	Monocl.	Monocl.
Paramètres	$a = 11.531 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $b = 3.573 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 4.365 \pm 0.002 \text{ \AA}$	$a = 11.561 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $b = 3.579 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 4.372 \pm 0.002 \text{ \AA}$	$a = 15.500 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $b = 3.672 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 10.192 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $\beta = 109.18 \pm 0.05^\circ$	$a = 15.525 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $b = 3.682 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 10.248 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $\beta = 109.77 \pm 0.05^\circ$
Groupe spatial	<i>Pmmn</i>	<i>Pmmn</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
$d_{\text{obs}} (\pm 0.02)$	3.35	3.36	3.78	4.41
$d_x$	3.37	3.37	3.80	4.43
Z	2	2	6	6

2. Phase  $\beta$ . Le domaine d'existence de la phase  $\beta$  est important et bien distinct, il se distingue ainsi de celui des séries  $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$ .

L'étude d'un monocristal de composition  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$  ( $x = y = 0.40$ ) montre que la phase  $\beta$  cristallise effectivement dans le système monoclinique. Les paramètres déterminés sur les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis d'indexer son spectre de diffraction X.

Nous avons rassemblé au Tableau I les données cristallographiques relatives aux deux phases isotypes  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$  et  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_5\beta$  ( $x = y = 0.40$ ); elles sont également isotypes de la phase  $\text{Li}_{0.30}\text{V}_2\text{O}_5$  (5).

La Fig. 3 représente l'évolution des paramètres, ainsi que celle du volume de la maille élémentaire, pour  $x = y$  dans le cas du molybdène et du tungstène. Dans les deux cas les variations observées en fonction de  $x$  laissent apparaître une cassure pour  $x = 0.33$ , sauf pour le paramètre  $b$ .

L'étude sur monocristal pour diverses compositions, qui fait l'objet de la seconde partie de ce mémoire, permettra de proposer une explication à ce phénomène.

3. Phase  $\alpha'$ . La phase  $\alpha'$  présente un petit domaine d'existence. Comme pour la phase  $\gamma$  dans les séries  $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$ , nous constatons que le taux de substitution est maximal pour  $x = 1$  ( $y = 0.08$

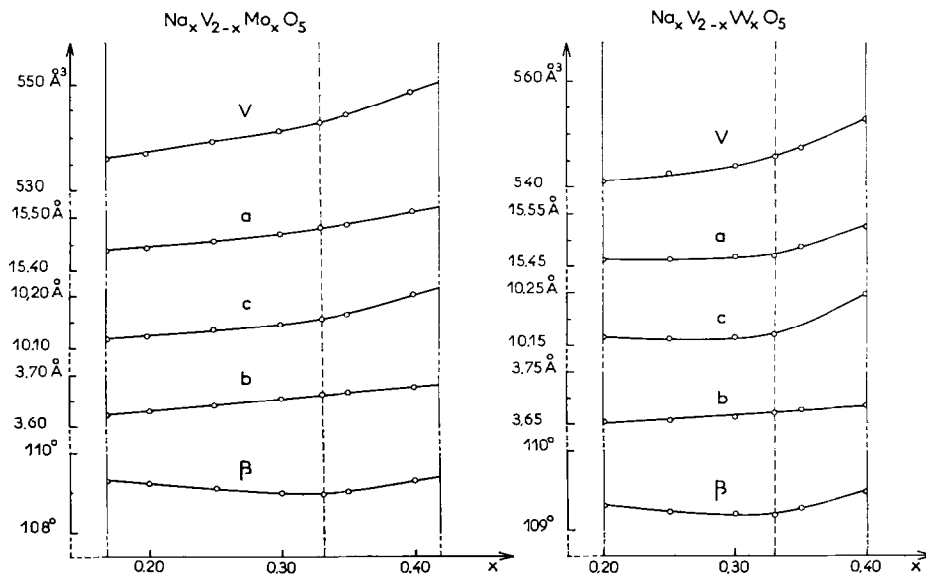


FIG. 3. Variation des paramètres des phases  $\text{Na}_x\text{V}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_5\beta$  ( $T = \text{Mo}, \text{W}$ ).

dans le cas du molybdène et  $y = 0.04$  dans celui du tungstène).

## II. Structures Cristallines des Phases

### $\text{Na}_x\text{V}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_5\beta$

Une étude sur monocristal a permis de préciser non seulement la position du sodium pour  $x > 0.33$  mais également la distribution du molybdène dans les sites relatifs au vanadium au sein de  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  au fur et à mesure qu'il remplace le vanadium.

La structure cristalline de la phase  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  ( $x = 0.33$ ) a été déterminée par A. D. Wadsley (6); la projection de la structure sur le plan  $xOz$  est représentée à la Fig. 4. L'édifice structural est formé d'un réseau  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$  au sein duquel se trouvent des tunnels oxygénés parallèles à l'axe  $Oy$ ; les atomes de sodium s'insèrent à l'intérieur de ces tunnels. Les sites occupés  $M_1'$  et  $M_1''$  sont groupés par deux à l'intérieur d'un dodécaèdre oxygéné de coordinence 10.

#### A. Techniques d'Études

Les intensités des réflexions  $hkl$  enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante (technique des films multiples) ont été mesurées au microdensitomètre; elles ont été corrigées uniquement du facteur de Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion du sodium, du molybdène et de l'oxygène sont ceux des Tables Internationales (7).

Pour le vanadium nous avons utilisé un facteur de diffusion moyen entre le vanadium pentavalent et le vanadium tétravalent:

$$fV_m = \frac{(fV^{5+} + fV^{4+})}{2}$$

Les calculs ont été réalisés sur IBM 1130 à l'aide d'un programme d'affinement mis au point au laboratoire par M. Saux et J. Galy. Ce programme fait intervenir comme paramètre le taux de substitution  $\tau$  en molybdène dans les divers sites en vanadium. Le facteur de diffusion  $f_{\text{métal}}$  pour un site donné est alors déterminé par la relation:  $f_{\text{métal}} = (1 - \tau)fV_m + \tau f_{\text{Mo}}$  ( $0 < \tau \leq 1$ ).

#### B. Résultats

Le groupe spatial utilisé est le groupe  $C2/m$ , c'est-à-dire celui de la phase  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  (6). Les coordonnées des différents atomes de celle-ci ont été choisies comme point de départ.

Les atomes lourds se répartissent dans trois positions (4i) désignées par  $V_1$ ,  $V_2$ , et  $V_3$  sur la Fig. 4. Sept oxygènes sont également en positions (4i), alors que le huitième est à l'origine, en (2a). Le sodium occupe de manière statistique une position (4i).

1. Cas où  $x \leq 0.33$ . Une première étude a porté sur la phase  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$  ( $x = y = 0.33$ ), dans laquelle le taux d'insertion en sodium est égal à celui de la phase  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.33$ ) qui nous sert de référence.

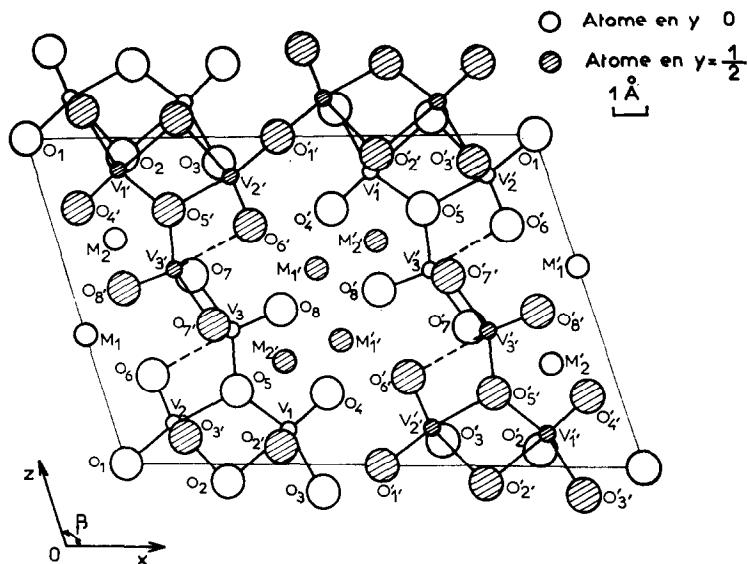


FIG. 4. Projection sur le plan  $xOz$  de la structure cristalline de la phase  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ .

TABLEAU II

VALEURS DE  $R$  POUR LES DIFFÉRENTES DISTRIBUTIONS DU MOLYBDÈNE DANS LA PHASE  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_{1.67}\text{Mo}_{0.33}\text{O}_5\beta$

Mo en $V_1 + V_2 + V_3$	$R = 0.084$	Mo en $V_1 + V_2$	$R = 0.087$
Mo en $V_1 + V_3$	$R = 0.102$	Mo en $V_2 + V_3$	$R = 0.072$
Mo en $V_1$	$R = 0.128$	Mo en $V_2$	$R = 0.057$
Mo en $V_3$	$R = 0.117$		

Plusieurs possibilités pouvaient être envisagées pour la distribution du molybdène dans les divers sites du vanadium,  $\tau$  étant au minimum égal à 0 et au maximum égal à  $1/2$  dans chacun d'eux.

Après introduction dans la maille de l'ensemble des atomes du réseau  $(\text{V}_2\text{O}_5)^{n-x-}$  le calcul pour les réflexions  $h0l$  conduit à un facteur de reliabilité

$$R = \frac{\sum |KF_0 - |F_c||}{\sum |F_c|}$$

assez faible lorsque tout le molybdène présent est placé en  $V_2$  ( $R = 0.11$ ). Quelques cycles d'affinement l'abaissent à la valeur 0.080.

Une projection de la structure sur le plan (010) laisse apparaître une densité électronique importante dans les régions  $M_1$  et  $M_1'$ , indiquant l'occupation de ces sites par le sodium. Le calcul confirme ce résultat,  $R$  s'abaisse en effet jusqu'à la valeur 0.057.

Comme le montre le Tableau II d'autres possibilités de distribution :

—Mo réparti statistiquement dans les trois sites ( $V_1$ ,  $V_2$ , et  $V_3$ ).

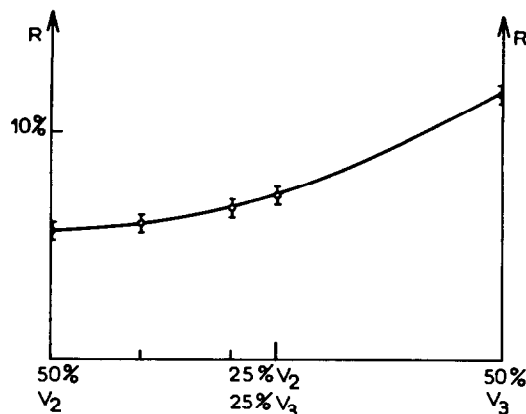
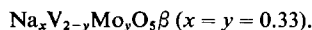


FIG. 5. Evolution de  $R$  en fonction de la répartition du molybdène entre les sites  $V_2$  et  $V_3$  dans la phase



—Mo réparti statistiquement dans deux sites ( $V_1 + V_2$  ou  $V_1 + V_3$  ou  $V_2 + V_3$ ).

—Mo occupant statistiquement un seul site ( $V_1$  ou  $V_3$ ) donnent un facteur  $R$  nettement plus élevé.

De même l'évolution du facteur de reliabilité  $R$  en fonction de la répartition du molybdène entre les sites  $V_2$  et  $V_3$  confirme que le molybdène présent se place en  $V_2$ .  $R$  est en effet minimal dans ce cas (Fig. 5).

Les facteurs d'agitation thermique  $B = 0.5 \text{ \AA}^2$  et  $B = 1 \text{ \AA}^2$  ont été respectivement attribués aux atomes lourds [V et (V + Mo)] et aux atomes d'oxygène et de sodium.

TABLEAU III

COORDONNÉES ATOMIQUES RELATIVES AUX PHASES  $\text{Na}_{0.22}\text{V}_{1.78}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_5\beta$  ET  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_{1.67}\text{Mo}_{0.33}\text{O}_5\beta$

$\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5\beta \quad (x = y = 0.22)$						$\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5\beta \quad (x = y = 0.40)$					
	$x$	$y$	$z$	$B (\text{Å})^2$	Positions		$x$	$y$	$z$	$B (\text{Å})^2$	Positions
$V_1$	0.3360	0	0.1101	0.5	(4i)	$V_1$	0.3350	0	0.1051	0.5	(4i)
$V_2$	0.1217	0	0.1230	0.5	(4i)	$V_2$	0.1195	0	0.1197	0.5	(4i)
$V_3$	0.2920	0	0.4197	0.5	(4i)	$V_3$	0.2874	0	0.4221	0.5	(4i)
$O_1$	0	0	0	1	(2a)	$O_1$	0	0	0	1	(2a)
$O_2$	0.192	0	-0.027	1	(4i)	$O_2$	0.191	0	-0.046	1	(4i)
$O_3$	0.622	0	0.053	1	(4i)	$O_3$	0.625	0	0.067	1	(4i)
$O_4$	0.431	0	0.208	1	(4i)	$O_4$	0.428	0	0.213	1	(4i)
$O_5$	0.260	0	0.255	1	(4i)	$O_5$	0.263	0	0.233	1	(4i)
$O_6$	0.112	0	0.281	1	(4i)	$O_6$	0.113	0	0.286	1	(4i)
$O_7$	0.241	0	0.570	1	(4i)	$O_7$	0.236	0	0.569	1	(4i)
$O_8$	0.396	0	0.465	1	(4i)	$O_8$	0.399	0	0.460	1	(4i)
Na	0.010	0	0.400	1	(4i)	Na	0.009	0	0.402	1	(4i)

La détermination de la structure sur un monocristal de composition  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$  ( $x = y = 0.22$ ) conduit à un résultat analogue: le facteur de reliabilité s'abaisse jusqu'à la valeur  $R = 0.055$  lorsque tout le molybdène présent se substitue au vanadium dans le site  $V_2$ . Pour les autres cas envisagés au Tableau II  $R$  est supérieur à 0.08.

Dans les Tableaux III et IV sont rassemblées les coordonnées réduites des atomes ainsi que les principales distances interatomiques relatives aux deux phases étudiées.

2. Cas ou  $x > 0.33$ . Structure cristalline de  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$  ( $x = y = 0.40$ ). D'après ce qui précède  $x = 0.33$  correspond à la demi-saturation du site  $V_2$  par le molybdène. Le problème qui se pose pour les valeurs supérieures de  $x$  est de savoir si le molybdène continue à remplacer le vanadium en  $V_2$  ou si l'excès de molybdène occupe un site différent.

Nous avons résolu ce problème en déterminant la structure cristalline de la phase  $\beta$  pour la composition  $x = 0.40$ . A cet effet nous avons collecté et mesuré les taches des réflexions relatives aux trois

plans  $h0l$ ,  $h1l$ , et  $h2l$ . A partir d'un premier calcul faisant intervenir une occupation du site  $V_2$  en molybdène à 50%, nous avons effectué une projection de la densité électronique sur le plan  $xOz$ . La photographie obtenue au photosomateur de Von Eller (Fig. 6), confirmée par un calcul de densité électronique, montre que la densité électronique en  $V_1$  est nettement moins importante qu'en  $V_3$ , le maximum de densité correspondant au site  $V_2$ . Ce résultat semblait impliquer que le molybdène excédentaire s'était placé en  $V_3$ .

Le calcul de l'évolution du facteur de reliabilité en fonction de la répartition du molybdène soit entre les sites  $V_1$  et  $V_2$  soit entre  $V_2$  et  $V_3$  vérifie cette conclusion, comme le montre la Fig. 7. Lorsque 50% du molybdène est en  $V_2$  et 10% en  $V_3$  le facteur de reliabilité  $R$  prend sa valeur minimale  $R = 0.075$ .

La limite d'insertion théorique du domaine d'homogénéité de la phase  $\beta$  est  $x = 0.667$  lorsque tous les sites  $M_1$  du sodium sont occupés. Cependant la distance  $M_1-M'_1$  est relativement courte ( $\approx 2.20$  Å) et il semble difficile d'insérer plus de 50% d'ions

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES RELATIVES AUX PHASES  
 $\text{Na}_{0.22}\text{V}_{1.78}\text{Mo}_{0.22}\text{O}_5\beta$  ET  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_{1.67}\text{Mo}_{0.33}\text{O}_5\beta$

$\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5\beta$		$\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5\beta$			
$x - y = 0.22$	$x - y = 0.33$	$x - y = 0.22$	$x - y = 0.33$		
$d$ (Å)	$d$ (Å)	$d$ (Å)	$d$ (Å)		
$V_1-V_2$	3.37	3.38	$O_1-O_2$	3.06	3.13
$V_2-V_3$	3.27	3.31	$O_1-O_6$	2.79	2.86
$V_1-V_3$	3.41	3.53	$O_1-O_3'$	2.54	2.59
$V_1-O_2$	2.21	2.27	$O_2-O_3'$	2.53	2.54
$V_1-O_3$	1.97	2.04	$O_5-O_6$	2.54	2.55
$V_1-O_4$	1.56	1.57	$O_5-O_3'$	3.01	2.90
$V_1-O_5$	2.13	1.96	$O_6-O_3'$	2.98	2.93
$(V_1-O_2') \times 2$	1.99	1.93	$V_3-O_5$	1.60	1.84
$O_2-O_3$	2.98	2.93	$V_3-O_7$	1.94	1.91
$O_2-O_5$	2.67	2.68	$V_3-O_8$	1.53	1.64
$O_2-O_2'$	2.49	2.55	$(V_3-O_7') \times 2$	1.90	1.87
$O_3-O_4$	2.49	2.70	$O_5-O_8$	2.57	2.57
$O_3-O_2'$	2.55	2.55	$O_5-O_7'$	2.56	2.72
$O_4-O_5$	2.83	2.62	$O_8-O_7'$	2.93	3.07
$O_5-O_2'$	3.20	2.89	$O_8-O_7$	2.72	2.72
$V_2-O_1$	1.89	1.85	$(\text{Na}'_1-O_4) \times 2$	2.69	2.62
$V_2-O_2$	2.15	2.29	$(\text{Na}'_1-O_8) \times 2$	2.88	2.60
$V_2-O_5$	2.10	2.14	$(\text{Na}'_1-O_8') \times 2$	2.43	2.51
$V_2-O_6$	1.64	1.72	$\text{Na}'_1-O_6'$	2.30	2.40
$(V_2-O_3') \times 2$	1.96	1.92			

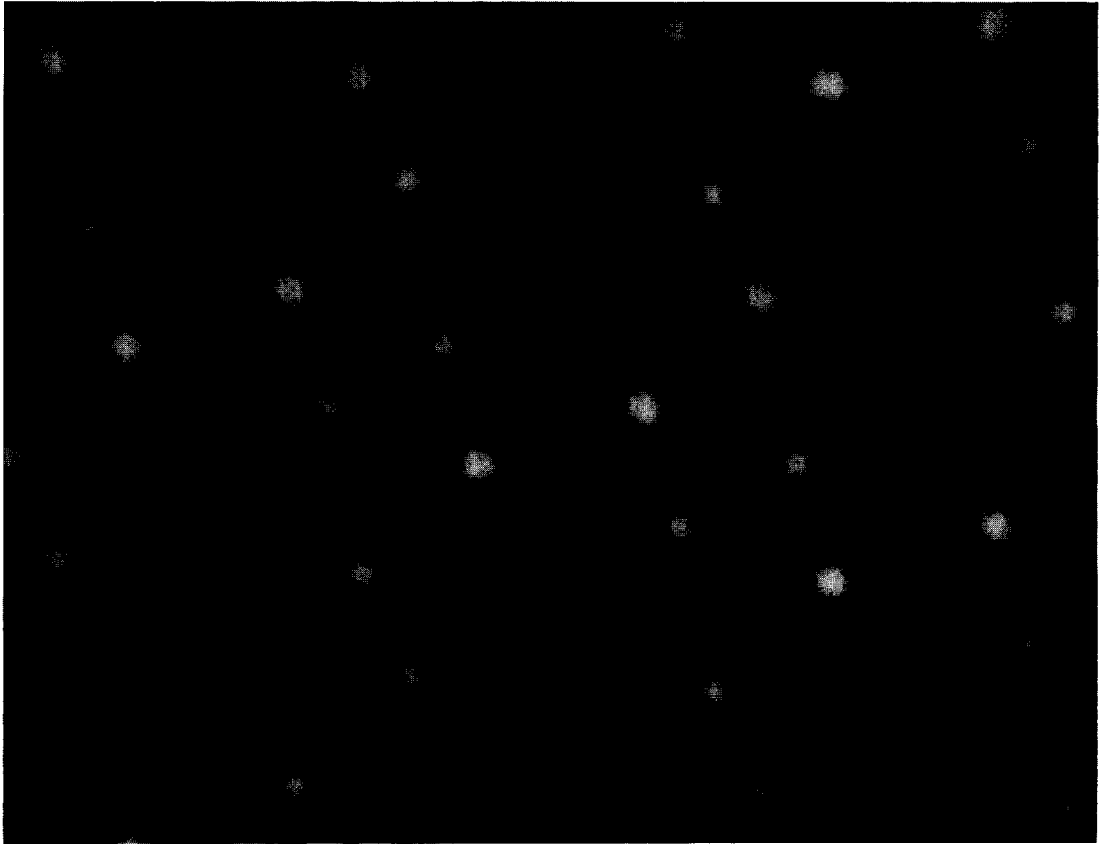


FIG. 6. Projection de la densité électronique sur le plan  $xOz$  de la phase  $Na_xV_{2-y}Mo_yO_5\beta$  ( $x = y = 0.40$ ).

sodium dans ces sites, ce qui implique une limite réelle  $x = 0.333$ .

Dans un mémoire précédent (8), trois autres positions d'insertion possibles ont été envisagées en  $M_2$ ,  $M_3$ , et  $M_4$ . La détermination de la structure

cristalline de la phase  $Li_xV_2O_5\beta'$  riche en lithium a permis de montrer que le lithium y occupe les sites  $M_3$  de coordination tétraédrique (5).

La projection de la densité électronique sur le plan  $xOz$  (Fig. 6) déterminée pour  $x = 0.40$  laisse

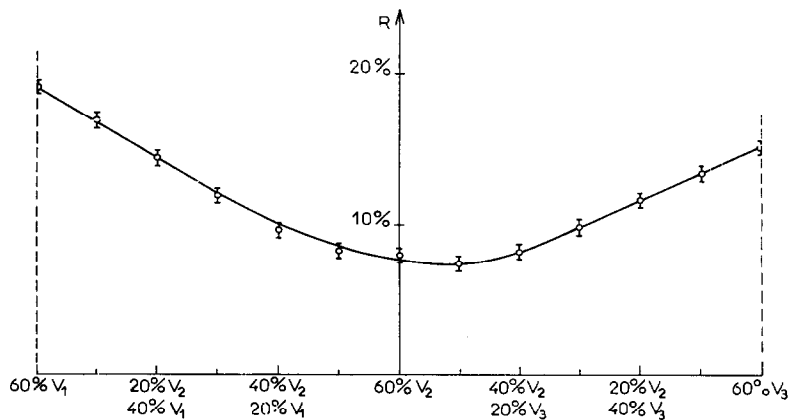


FIG. 7. Evolution de  $R$  en fonction de la répartition du molybdène entre les sites  $V_1V_2$  et  $V_2V_3$  dans la phase  $Na_xV_{2-y}Mo_yO_5\beta$  ( $x = y = 0.40$ ).

TABLEAU V

VALEURS DE  $R$  ET DE  $B_{\text{Na}}$  POUR LES DIFFÉRENTES POSITIONS DU SODIUM DANS LA PHASE  $\text{Na}_{0.40}\text{V}_{1.60}\text{Mo}_{0.40}\text{O}_5\beta$ .

	$B_{\text{Na}}$ (Å) <sup>2</sup>	$R$
60 % en $M_1$	3.9	7.57
50 % en $M_1$	2.4	7.53
10 % en $M_2$	1.8	
50 % en $M_1$	2.4	7.55
10 % en $M_3$	8.0	
50 % en $M_1$	2.3	7.53
10 % en $M_4$	8.0	

apparaître une densité électronique importante en  $M_1$ , ce qui implique qu'une partie du sodium reste présente dans ce site, qui d'après ce qui précède est vraisemblablement occupé à 50 %.

Le problème est alors de déterminer la position de l'excès de sodium, soit 20 %, pour  $x = 0.40$ .

Le Tableau V donne le facteur de reliabilité pour diverses possibilités, ainsi que le facteur d'agitation thermique correspondant du sodium  $B_{\text{Na}}$ . L'augmentation très nette de  $B_{\text{Na}}$  pour les positions  $M_3$  et  $M_4$  implique l'absence de sodium dans ces positions. Il semble donc que le sodium excédentaire se trouve dans le site  $M_2$ , de coordinence 8 pour lequel  $B_{\text{Na}}$  conserve une valeur raisonnable.

TABLEAU VI

COORDONNÉES ATOMIQUES RELATIVES À LA PHASE  $\text{Na}_{0.40}\text{V}_{1.60}\text{Mo}_{0.40}\text{O}_5\beta$

	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å) <sup>2</sup>	Positions
$V_1$	$0.3352 \pm 0.0005$	0	$0.1035 \pm 0.0005$	$0.23 \pm 0.09$	(4i)
$V_2$	$0.1171 \pm 0.0005$	0	$0.1179 \pm 0.0005$	$1.26 \pm 0.09$	(4i)
$V_3$	$0.2884 \pm 0.0005$	0	$0.4152 \pm 0.0005$	$1.19 \pm 0.09$	(4i)
$O_1$	0	0	0	$1.6 \pm 0.5$	(2a)
$O_2$	$0.184 \pm 0.002$	0	$-0.057 \pm 0.002$	$1.5 \pm 0.5$	(4i)
$O_3$	$0.634 \pm 0.002$	0	$0.081 \pm 0.002$	$1.6 \pm 0.5$	(4i)
$O_4$	$0.432 \pm 0.002$	0	$0.220 \pm 0.002$	$1.3 \pm 0.5$	(4i)
$O_5$	$0.265 \pm 0.002$	0	$0.229 \pm 0.002$	$0.8 \pm 0.5$	(4i)
$O_6$	$0.109 \pm 0.002$	0	$0.279 \pm 0.002$	$1.2 \pm 0.5$	(4i)
$O_7$	$0.243 \pm 0.002$	0	$0.574 \pm 0.002$	$1.1 \pm 0.5$	(4i)
$O_8$	$0.399 \pm 0.002$	0	$0.473 \pm 0.002$	$1.6 \pm 0.5$	(4i)
$\text{Na}_1$	$0.003 \pm 0.002$	0	$0.409 \pm 0.002$	$2.4 \pm 0.5$	(4i)
$\text{Na}_2$	$0.363 \pm 0.002$	0	$0.259 \pm 0.002$	$1.8 \pm 0.5$	(4i)

TABLEAU VII

DISTANCES INTERATOMIQUES RELATIVES À LA PHASE  $\text{Na}_{0.40}\text{V}_{1.60}\text{Mo}_{0.40}\text{O}_5\beta$

	$d$ (Å)		$d$ (Å)		$d$ (Å)
$V_1-V_2$	3.43	$V_2-O_1$	1.82	$O_5-O_8$	2.67
$V_2-V_3$	3.31	$V_2-O_2$	2.34	$O_5-O_7$	2.75
$V_1-V_3$	3.49	$V_2-O_5$	2.19	$O_8-O_7$	2.93
		$V_2-O_6$	1.69	$O_8-O_7$	2.78
$V_1-O_2$	2.38	$(V_2-O_3) \times 2$	1.90		
$V_1-O_3$	2.10	$O_1-O_2$	3.09	$(\text{Na}'_1-O_4) \times 2$	2.62
$V_1-O_4$	1.57	$O_1-O_6$	2.79	$(\text{Na}'_1-O_8) \times 2$	2.65
$V_1-O_5$	1.94	$O_1-O_3$	2.68	$(\text{Na}'_1-O'_8) \times 2$	2.44
$(V_1-O_2) \times 2$	1.89	$O_2-O_3$	2.59	$\text{Na}'_1-O'_6$	2.44
$O_2-O_3$	2.93	$O_5-O_6$	2.63		
$O_2-O_5$	2.77	$O_5-O_3$	2.78	$(\text{Na}_2-O_4) \times 2$	2.22
$O_2-O_2$	2.72	$O_6-O_3$	1.81	$(\text{Na}_2-O_5) \times 2$	2.33
$O_3-O_4$	2.90	$V_3-O_5$	2.84	$(\text{Na}_2-O_8) \times 2$	2.75
$O_3-O_2$	2.59	$V_3-O_7$	1.97	$\text{Na}_2-O_7$	2.74
$O_4-O_5$	2.63	$V_3-O_8$	1.63	$\text{Na}_2-O_2$	2.20
$O_5-O_2$	2.83	$(V_3-O_7) \times 2$	1.91		



TABLEAU VIII  
COMPARAISON DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVÉS ET CALCULÉS DE LA PHASE  
 $\text{Na}_{0.40}\text{V}_{1.60}\text{Mo}_{0.40}\text{O}_5\beta$

<i>h k l</i>	$F_0$	$F_c$	<i>h k l</i>	$F_0$	$F_c$	<i>h k l</i>	$F_0$	$F_c$
00 1	129.9	146.8	100 -2	399.7	356.8	80 2	244.2	299.5
00 2	157.8	177.3	120 -7	198.3	-197.5	80 5	132.1	-148.3
00 3	155.6	-180.4	120 -1	158.2	149.5	100 1	191.7	-188.5
00 4	216.5	-230.8	140 -11	141.4	-138.3	100 2	182.3	-197.0
00 5	94.3	-110.2	140 -7	137.5	141.9	100 4	125.6	-138.1
00 6	310.7	-233.6	140 -6	98.8	98.5	100 7	152.5	151.3
00 9	177.4	161.0	140 -5	217.5	202.9	100 8	82.6	92.4
00 10	172.7	146.7	140 -2	140.4	-146.3	140 5	85.8	91.0
20 -5	160.1	-172.7	140 -1	198.5	-209.8	140 2	131.8	146.8
20 -4	208.8	234.3	160 -10	83.6	-78.8	140 3	122.3	131.0
20 -1	103.6	105.5	180 -8	83.0	99.1	11 -6	111.9	-117.8
40 -12	159.7	160.5	180 -6	137.0	-138.9	11 -4	119.9	-144.0
40 -9	171.3	-179.2	180 -5	121.2	-107.5	11 -3	164.7	189.4
40 -7	109.0	-109.8	180 -4	113.1	-116.8	11 -2	82.5	77.7
40 -5	407.9	450.7	20 0	251.6	-233.5	11 -1	306.7	377.2
40 -4	211.3	211.5	40 0	205.2	-176.9	31 -11	126.7	112.5
40 -3	441.5	436.5	80 0	156.3	149.0	31 -10	112.4	113.5
40 -2	60.8	58.2	100 0	108.5	99.8	31 -6	254.7	-274.3
40 -1	182.5	-160.6	180 0	115.1	132.9	31 -2	291.3	279.8
60 -7	136.2	145.2	20 2	191.2	-211.9	31 -1	49.1	44.8
60 -5	141.9	-137.9	20 3	67.6	62.9	31 -12	144.4	125.9
60 -4	111.1	-108.4	20 6	242.0	256.4	51 -12	84.7	-90.0
60 -3	169.4	-148.1	40 1	446.5	-456.0	51 -10	138.8	-123.1
60 -1	113.0	-101.6	40 3	102.7	-117.4	51 -9	107.1	-107.3
80 -12	172.1	-135.5	40 4	100.5	115.7	51 -6	318.8	336.4
80 -8	193.8	197.6	40 5	285.5	299.0	51 -5	185.1	198.8
80 -7	169.0	170.6	40 7	145.5	149.8	51 -4	160.2	156.4
80 -6	120.9	111.4	40 8	139.7	-131.2	51 -3	72.1	-76.2
80 -4	314.1	-281.8	40 10	103.0	-99.1	51 -2	71.5	-59.0
80 -3	78.4	-62.6	60 1	449.5	438.6	51 -1	87.5	-69.7
80 -2	274.9	-240.5	60 2	188.1	184.8	71 -11	167.9	-146.0
100 -6	154.1	-146.0	60 3	244.0	250.1	71 -5	188.0	186.5
100 -4	160.9	146.7	60 7	132.9	-154.8	71 -2	103.1	-83.2
100 -3	161.4	135.7	60 10	126.2	142.4	71 -1	230.6	-212.5
91 -12	90.4	-75.0	31 1	169.3	-179.9	82 -7	119.3	134.5
91 -11	123.6	106.4	31 4	112.8	-113.3	82 -6	82.3	95.0
91 -9	206.9	212.3	51 2	166.3	172.9	82 -4	231.1	-209.3
91 -5	300.4	-283.0	51 3	202.0	208.7	82 -2	215.5	-192.9
91 -3	145.7	-125.6	51 4	227.5	253.4	102 -6	129.0	-121.0
91 -2	94.2	83.9	51 7	185.4	-188.2	102 -4	125.2	199.5
91 -1	236.4	217.0	51 8	111.8	-121.8	102 -3	114.4	105.6
111 -6	140.8	-144.7	71 5	115.5	111.4	102 -2	312.2	271.3
111 -3	197.3	183.8	71 9	70.7	75.7	122 -7	168.1	-161.6
131 -10	130.4	-124.4	91 1	236.8	220.4	122 -1	129.2	122.6
131 -8	199.1	-212.9	91 2	124.6	-125.4	142 -5	176.1	166.5
131 -5	117.2	112.3	91 4	178.5	-194.7	142 -2	130.6	-123.6
131 -4	233.7	212.9	91 5	116.6	-127.6	142 -1	163.6	-175.8
131 -2	150.6	152.1	91 8	128.8	132.2	22 0	147.1	-150.3
131 -1	143.4	-141.8	131 5	115.3	122.0	42 0	138.4	-123.3
151 -8	128.2	126.2	02 9	142.3	136.4	82 0	113.2	99.5
171 -7	153.2	166.2	02 6	229.1	-241.5	22 2	128.4	-143.7

TABLEAU VIII—suite

$h$	$k$	$l$	$F_0$	$F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_0$	$F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_0$	$F_c$
17	1	-4	88.8	-105.6	0	2	4	179.1	-201.0	2	2	6	184.1	192.6
17	1	-3	118.7	-135.7	0	2	3	111.8	-128.1	4	2	1	346.6	-332.9
17	1	0	101.8	102.5	9	2	2	89.8	116.0	4	2	5	225.6	226.1
13	1	0	151.5	-160.1	0	2	1	69.6	96.1	4	2	7	126.8	122.4
9	1	0	174.5	163.8	2	2	-5	106.6	-121.7	4	2	8	115.9	-104.6
7	1	0	161.7	171.2	2	2	-4	117.2	145.8	6	2	1	322.4	292.7
5	1	0	216.7	-195.8	2	2	-1	61.2	59.0	6	2	2	131.2	122.2
3	1	0	167.7	152.4	4	2	-9	141.5	-150.9	6	2	3	189.4	181.9
1	1	1	161.1	-193.8	4	2	-5	299.4	314.8	6	2	7	125.8	-127.4
1	1	2	104.5	-99.0	4	2	-4	146.1	148.3	8	2	2	186.2	179.4
1	1	3	90.3	-89.7	4	2	-3	310.9	312.2	8	2	5	116.6	-118.3
1	1	6	160.9	170.9	4	2	-1	115.4	-108.5	10	2	1	136.9	-148.7
1	1	7	280.7	286.4	6	2	-7	107.6	110.0	10	2	2	146.5	-162.3
1	1	8	126.4	100.1	6	2	-3	148.2	-133.3	14	2	2	105.9	125.9
1	1	10	133.2	-117.4	6	2	-1	86.1	-72.9	14	2	3	104.9	113.8
1	1	11	115.4	-111.7	8	2	-8	167.9	164.5					

Le site  $M_{2'}$  est au centre d'un prisme à base triangulaire  $O_4$ ,  $O_5$ ,  $O_8$ ; deux autres oxygènes  $O_{2'}$ ,  $O_{7'}$ , qui se trouvent dans le plan du sodium participent au polyèdre de coordinence; ce polyèdre est analogue à celui observé dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5\alpha'$  (2, 4).

Dans les Tableaux VI et VII sont rassemblées les coordonnées réduites des atomes, ainsi que les principales distances interatomiques relatives à la phase  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5\beta$  ( $x = y = 0.40$ ). Au Tableau VIII sont comparés les facteurs de structure observés et calculés.

### III. Conclusions

Les systèmes  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$  et  $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_5$  comportent donc trois domaines dérivés de ceux des bronzes de vanadium correspondants.

Une étude structurale relative à la phase  $\beta$  du molybdène a permis de préciser les mécanismes de substitution et d'insertion qui se produisent lorsque  $x = y$  ( $0.17 \leq x \leq 0.42$ ).

Pour  $x \leq 0.333$  le molybdène se substitue préférentiellement au vanadium dans l'un des trois sites qui lui sont propres ( $V_2$ ); le sodium s'insère alors dans les tunnels oxygénés en occupant les sites groupés  $M_{1'}$  et  $M_{1''}$ . Les positions correspondantes

sont occupées chacune jusqu'à concurrence de 50% par le molybdène et le sodium.

Pour  $x > 0.333$  l'excès de molybdène se substitue au vanadium dans le site bipyramidal  $V_3$ ; l'excès de sodium  $x - 0.333$  semble occuper un nouveau site  $M_{2'}$  différent de ceux précédemment mis en évidence dans les phases  $\beta$ .

L'évolution structurale observée permet d'expliquer la cassure observée dans les variations des paramètres au voisinage de  $x = 0.33$ .

### Bibliographie

1. J. DARRIET, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 596 (1971).
2. M. POUCHARD, A. CASALOT, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 4343 (1967).
3. M. POUCHARD, Thèse de Doctorat ès sciences physiques, Université de Bordeaux (1967).
4. J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 1055 (1966).
5. J. GALY, J. DARRIET, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Minér.*, en cours de parution.
6. A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **8**, 695 (1955).
7. Tables Internationales, Vol. I, II, III. Kynoch Press, Birmingham, 1962.
8. J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT, ET J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **1**, 339 (1970).