

Une Nouvelle Structure à Tunnels: $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($x = 0.13$)

BERNARD DARRIET ET JEAN GALY

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33 405-Talence, France

Received February 6, 1973

The crystal structure of the hexagonal phase $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($x = 0.13$) has been determined by single crystal X-ray analysis. The space group is $P6_3$. The parameters are $a = 10.481 \text{ \AA}$ and $c = 3.701 \text{ \AA}$. The structure is formed by triple chains of octahedra sharing corners and parallel to the Oz axis. Each triple chain shares edges with three other chains.

Potassium is inserted in the large tunnels. The reliability factor is $R = 0.045$ on the base of 158 observed reflexions. The $Rb_xV_xMo_{1-x}O_3$ and $Cs_xV_xMo_{1-x}O_3$ phases ($0.12 \leq x \leq 0.14$) are isostructural with $K_xV_xMo_{1-x}O_3$.

La phase $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($x = 0.13$) cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres $a = 10.481 \text{ \AA}$, $c = 3.701 \text{ \AA}$. Le groupe spatial est $P6_3$. Sa structure inédite est caractérisée par des triples files d'octaédres, parallèles à l'axe Oz et comportant des sommets communs. Chaque chaîne triple est liée à trois autres chaînes par des arêtes communes. Le réseau tridimensionnel laisse apparaître des tunnels de large section dans lesquels s'insèrent les atomes de potassium. Le facteur de fiabilité est $R = 0.045$. Les phases $Rb_xV_xMo_{1-x}O_3$ et $Cs_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($0.12 \leq x \leq 0.14$) ont même structure que $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($0.11 \leq x \leq 0.14$).

Ce travail se place dans le cadre d'une étude effectuée au laboratoire sur les systèmes MTO_3-MoO_3 et MTO_3-WO_3 où M est un élément alcalin et T appartient à la colonne V A de la classification périodique (1 à 5).

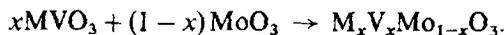
L'objectif était de remplacer, au sein des bronzes oxygénés de molybdène ou de tungstène, le molybdène ou le tungstène +V par un élément V A de manière à préparer des composés de structures voisines de celles des bronzes, mais exempts d'électrons d .

L'étude des systèmes MVO_3-MoO_3 où M est le potassium, le rubidium ou le césium, nous avait permis d'isoler une phase inédite de formule $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ (6).

Méthode de Préparation

Les phases $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($M = K, Rb, Cs$) ont été préparées à 450°C . Les réactions ont été effectuées sous courant d'oxygène, en nacelle d'or, après broyage jusqu'à obtention de mélanges finement pulvérisés de métavanadate MVO_3 et d'anyhydride molybdique MoO_3 .

Le schéma réactionnel s'écrit:



Les produits de réaction obtenus étaient soumis à une trempe à l'air après deux traitements thermiques de 12 hr séparés par un broyage. L'étude des spectres de diffraction X montre que la réaction est totale.

Les métavanadates de départ MVO_3 étaient préparés à 500°C par interactions de quantités équimolaires de carbonates M_2CO_3 et d'oxyde V_2O_5 .

Etude des Phases $M_xV_xMo_{1-x}O_3$

Ces phases présentent un domaine d'homogénéité de faible étendue (Tableau I). Leur existence semble conditionnée par la présence d'un cation de taille au moins égale à celle du potassium. Nous n'avons pu en effet mettre en évidence de phase de ce type dans le cas du lithium et du sodium alors qu'elle apparaît en revanche avec le rubidium et le césium.

Le spectre X ne présente aucune analogie

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($M = K, Rb, Cs$)

Phases	Domaines	Paramètres (Å)	d_{exp} (± 0.04)	d_x	Z
$K_xV_xMo_{1-x}O_3$	$0.11 \leq x \leq 0.14$	$a = 10.481 \pm 0.005$ $c = 3.701 \pm 0.003$	4.03	4.05	6
$Rb_xV_xMo_{1-x}O_3$	$0.12 \leq x \leq 0.14$	$a = 10.523 \pm 0.005$ $c = 3.698 \pm 0.003$	pour $x = 0.13$		6
$Cs_xV_xMo_{1-x}O_3$	$0.12 \leq x \leq 0.14$	$a = 10.617 \pm 0.005$ $c = 3.694 \pm 0.003$	4.23	4.28	6
			pour $x = 0.13$		

avec ceux des autres phases mises en évidence dans les divers systèmes que nous avons étudiés. Nous avons pu l'indexer dans le système hexagonal. Initialement une indexation dans le système cubique nous semblait également satisfaisante, mais elle conduisait à une maille six fois plus grande (4).

Les paramètres obtenus dans le système hexagonal pour $x = 0.13$ sont rassemblés au Tableau I. Celui-ci montre que les densités mesurées imposent six motifs $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ par maille et qu'elles sont en bon accord avec les densités calculées.

Les indexations des spectres X dans le système hexagonal sont groupées au Tableau II.

La fusion non congruente de ces phases ne nous a pas permis d'obtenir de monocristaux par fusion suivie d'un refroidissement lent.

Obtention D'un Monocristal et Etude Structurale de $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($x = 0.13$)

Nous avons pu obtenir un monocristal par synthèse hydrothermale. La réaction a été effectuée à 530°C pendant deux semaines sur une poudre de composition $K_{0.13}V_{0.13}Mo_{0.87}O_3$ en présence de traces d'eau (1% environ en poids) dans un tube scellé d'or. Des cristaux parallélépipédiques de très petites dimensions ($0.02 \times 0.01 \times 0.005$ mm³ environ) ont été isolés.

Les diagrammes de Laüé confirment la symétrie hexagonale de cette phase. Les clichés de Weissenberg effectués selon l'axe Oz ne révèlent aucune extinction systématique; ils confirment les paramètres proposés pour l'indexation du spectre de poudre.

Un cliché effectué à l'aide du goniomètre de précession de Buerger montre que suivant la rangée 00l les taches satisfont à la règle d'existence:

$$00l:l = 2n.$$

Cette condition impose les groupes spatiaux $P6_3$, $P6_3/m$ ou $P6_322$.

Les intensités des taches de diffraction ont été collectées en utilisant la technique des films multiples (radiation CuK_α). Trois films ont été utilisés pour chaque strate. Une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration a permis de recueillir les taches des strates $hk0$, $hk1$, $hk2$, $hk3$ et $h0l$.

Les intensités ont été mesurées visuellement par comparaison avec une échelle photographique préalablement étalonnée.

Les corrections d'absorption ont été négligées vu les dimensions du cristal. Les intensités ont uniquement été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion atomique du potassium, du vanadium, du molybdène et de l'oxygène sont ceux des Tables Internationales (7). Au total 158 réflexions hkl indépendantes ont été mesurées.

Détermination de la Structure

Nous avons noté sur les clichés de Weissenberg que les intensités I_{hkl} étaient différentes de I_{khl} . Cette remarque permet d'éliminer le groupe spatial $P6_322$ pour lequel $I_{hkl} = I_{khl}$.

La projection de Patterson $P(u, v, 0)$ obtenue à partir des intensités des réflexions relevées sur les diagrammes de Weissenberg, a permis de

TABLEAU II

INDEXATION DES SPECTRES X

<i>hkl</i>	$K_{0.13}V_{0.13}Mo_{0.87}O_3$			$Rb_{0.13}V_{0.13}Mo_{0.87}O_3$			$Cs_{0.13}V_{0.13}Mo_{0.87}O_3$					
	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0			
1 0 0	9.1	9.07	50	9.1	9.1	45	9.1	9.2	25			
1 1 0	5.24	5.24	10	5.26	5.26	05						
2 0 0	4.54	4.53	25	4.55	4.56	60	4.59	4.60	55			
{ 2 1 0	3.43	3.43	100	3.44	3.44	100	3.47	3.47	100			
{ 1 0 1		3.42			3.44		3.43	3.43				
{ 3 0 0	3.02	3.02	35	3.03	3.03	70	3.03	3.06	40			
{ 1 1 1					3.03			3.03		3.03		
2 0 1	2.86	2.86	05	2.87	2.87	10	2.88	2.87	05			
2 2 0	2.61	2.61	08	2.63	2.63	10	2.65	2.65	05			
{ 3 1 0	2.51	2.51	25	2.52	2.52	50	2.55	2.55	15			
{ 2 1 1					2.51		2.52	2.53	2.53	25		
2 2 1	2.139	2.138	05	2.144	2.144	05	2.157	2.155	05			
{ 3 2 0	2.083	2.082	10	2.091	2.090	20	2.110	2.109	10			
{ 3 1 1					2.081			2.090		2.100	2.100	
4 1 0	1.981	1.980	15	1.988	1.988	40	2.002	2.006	30			
4 0 1	1.934	1.934	10	1.939	1.939	20	1.952	1.951	10			
0 0 2	1.851	1.851	08	1.849	1.849	25	1.847	1.846	10			
{ 3 2 1	1.814	1.814	08	1.820	1.820	05						
{ 1 0 2												
{ 3 3 0	1.746	1.746	05	1.751	1.753	<05						
{ 4 1 1		1.746			1.751		1.751					
{ 1 1 2		1.745			1.751		1.751					
{ 4 2 0	1.713	1.715	05									
{ 2 0 2		1.713										
{ 5 1 0	1.629	1.630	15	1.634	1.636	15	1.645	1.646	05			
{ 5 0 1		1.630			1.634			1.634		1.631	1.631	10
{ 2 1 2		1.629			1.629			1.629		1.629	1.629	10
{ 3 3 1	1.580	1.579	10	1.584	1.584	20	1.595	1.595	10			
{ 3 0 2												
4 2 1	1.557	1.556	05	1.561	1.561	10	1.572	1.572	05			
{ 4 3 0	1.492	1.492	05	1.496	1.498	10	1.509	1.507	<05			
{ 5 1 1		1.492			1.497			1.497				
{ 3 1 2		1.491			1.493			1.493				
{ 6 1 0	1.383	1.384	05	1.388	1.389	10	1.399	1.402	05			
{ 4 3 1		1.383			1.388			1.388		1.389	1.399	<05
{ 3 2 2		1.383			1.385			1.385		1.389		
{ 5 2 1	1.352	1.352	05	1.357	1.357	15	1.359	1.359	<05			
{ 4 1 2					1.352			1.355		1.354	1.354	

proposer un modèle structural. Celui-ci pouvait être décrit avec les groupes spatiaux $P6_{3/m}$ ou $P6_3$.

Les calculs ont été effectués dans un premier temps pour le groupe $P6_{3/m}$ en envisageant les deux positions possibles pour le potassium: (2a) et (2b).

Compte tenu de la faible valeur du para-

mètre $c = 3.70$ Å il n'est pas possible pour le potassium d'occuper en fait l'un ou l'autre de ces sites à plus de 50%.

La vanadium et le molybdène se distribuent statistiquement dans une position à six équivalents (6h). Les oxygènes occupent trois positions (6h).

Les calculs permettent d'abaisser le facteur

TABLEAU III

COORDONNÉES RÉDUITES DES ATOMES DANS $K_xV_xMo_{1-x}O_3$
($x = 0.13$) (GROUPE SPATIAL $P6_3$)

Atomes	Positions	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
K	(2a)	0	0	0.0647	2.5
V-Mo	(6c)	0.3513	0.4556	0.75 ^a	0.92
O ₁	(6c)	0.2601	0.2700	0.7784	2.3
O ₂	(6c)	0.4198	0.4996	0.2397	1.5
O ₃	(6c)	0.2150	0.4982	0.7595	1.1

^a Origine de la maille suivant Oz.

de reliabilité R pour les 158 réflexions hkl observées jusqu'à la valeur 0.055 lorsque le potassium est en (2b) et à la valeur 0.069 lorsqu'il

est en (2a). Bien que ces valeurs de R soient faibles, nous avons noté une forte valeur du facteur d'agitation thermique isotrope du potassium: $B \approx 5 \text{ Å}^2$.

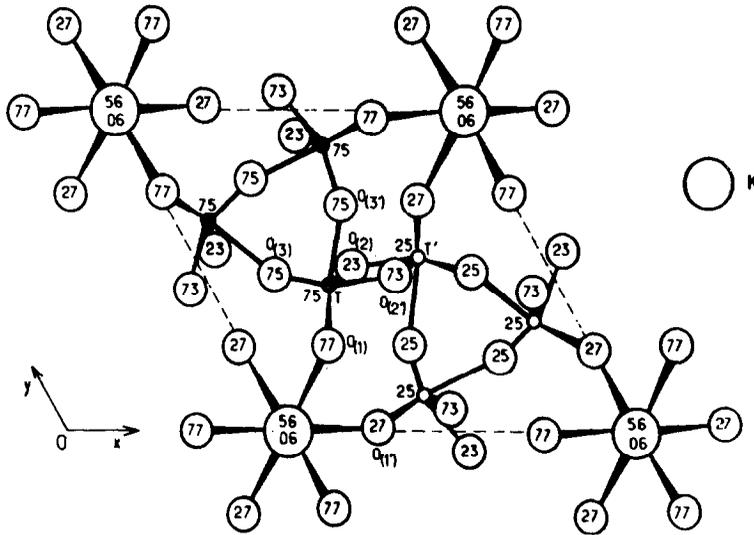
Les calculs ont alors été repris dans le cas du groupe spatial $P6_3$: le potassium est obligatoirement en (2a), le vanadium et le molybdène ainsi que les trois oxygènes en (6c).

Après plusieurs cycles d'affinement R diminue jusqu'à une valeur 0.045. La valeur du facteur d'agitation thermique du potassium est alors très raisonnable pour un tel site cristallographique: $B = 2.5 \text{ Å}^2$. Nous avons donc retenu le groupe $P6_3$. Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique des atomes sont rassemblés au Tableau III. Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés sont données au Tableau IV.

TABLEAU IV

VALEURS DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVÉS ET CALCULÉS DE $K_{0.13}V_{0.13}Mo_{0.87}O_3$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	0	563	593	6	0	1	415	397	2	2	2	471	559
2	0	0	674	672	7	0	1	543	563	3	2	2	690	697
5	0	0	623	608	8	0	1	335	313	4	2	2	504	533
7	0	0	246	234	10	0	1	162	152	5	2	2	268	307
8	0	0	216	217	1	1	1	902	999	6	2	2	451	471
9	0	0	586	611	2	1	1	864	805	8	2	2	349	374
1	1	0	385	369	4	1	1	285	296	1	3	2	344	392
2	1	0	827	784	7	1	1	722	712	2	3	2	390	456
3	1	0	634	607	9	1	1	278	231	3	3	2	450	480
4	1	0	277	258	10	1	1	257	223	4	3	2	618	610
6	1	0	1124	1132	1	2	1	188	207	6	3	2	380	371
7	1	0	316	308	2	2	1	423	388	7	3	2	392	366
9	1	0	185	212	3	2	1	355	344	1	4	2	1074	1057
10	1	0	288	235	4	2	1	865	831	4	4	2	416	418
1	2	0	1382	1346	5	2	1	212	231	5	4	2	456	454
2	2	0	643	639	6	2	1	695	667	2	5	2	280	326
3	2	0	1046	1029	7	2	1	261	281	3	5	2	402	428
4	2	0	614	594	8	2	1	474	449	5	5	2	273	296
5	2	0	424	405	2	3	1	320	308	2	6	2	751	737
6	2	0	516	523	3	3	1	1168	1169	4	6	2	427	423
8	2	0	395	395	4	3	1	216	198	3	7	2	286	303
9	2	0	430	439	5	3	1	416	433	4	7	2	271	290
1	3	0	351	310	8	3	1	450	455	1	8	2	251	227
2	3	0	546	534	2	4	1	186	169	2	8	2	214	230
3	3	0	496	472	3	4	1	315	325	1	9	2	427	410
4	3	0	892	849	5	4	1	908	902	1	0	3	466	456
6	3	0	470	479	6	4	1	423	405	2	0	3	220	197
7	3	0	489	472	1	5	1	494	475	4	0	3	616	624
9	3	0	274	265	2	5	1	858	855	5	0	3	593	631
1	4	0	1512	1518	3	5	1	391	390	6	0	3	276	269
3	4	0	229	207	4	5	1	394	384	7	0	3	401	413
4	4	0	619	592	6	5	1	298	290	8	0	3	276	232
5	4	0	512	508	1	6	1	387	397	1	1	3	576	567
2	5	0	322	308	2	6	1	204	223	2	1	3	621	668
3	5	0	440	454	5	6	1	359	372	7	1	3	530	519
5	5	0	383	378	6	6	1	297	311	2	2	3	306	337
7	5	0	690	674	1	7	1	305	319	4	2	3	569	579
2	6	0	933	918	3	7	1	579	564	6	2	3	460	440
4	6	0	551	536	4	7	1	714	703	3	3	3	743	769
6	6	0	365	334	1	8	1	610	623	5	3	3	316	308
3	7	0	308	315	1	9	1	599	612	3	4	3	223	236
4	7	0	281	284	0	0	2	1968	2070	5	4	3	635	650
5	7	0	276	275	1	0	2	442	507	1	5	3	327	349
1	8	0	224	206	2	0	2	355	359	2	5	3	587	572
2	8	0	302	259	5	0	2	541	547	3	5	3	290	295
3	8	0	454	465	7	0	2	268	260	4	5	3	292	281
1	9	0	451	449	9	0	2	527	498	1	6	3	316	313
2	9	0	268	238	1	1	2	285	358	1	7	3	226	225
3	9	0	274	296	2	1	2	585	682	0	0	4	1092	1022
1	0	1	728	820	3	1	2	351	341	1	0	4	293	246
2	0	1	338	337	6	1	2	879	881	2	0	4	232	227
4	0	1	959	938	7	1	2	317	322	4	0	4	192	216
5	0	1	930	912	1	2	2	832	892					


 FIG. 1. Projection de la structure $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($x = 0.13$) sur le plan xOy .

Description de la Structure

La projection de la structure sur le plan xOy est représentée à la Fig. 1. Le vanadium et le molybdène occupent statistiquement le centre d'octaèdres oxygénés distordus. Les distances V-O ou Mo-O varient de 1.68 à 2.37 Å avec une valeur moyenne de 1.97 Å. Les octaèdres $[VO_6]$ ou $[MoO_6]$ sont groupés par trois par l'intermédiaire des sommets. Les octaèdres liés par leurs sommets forment des triples files qui s'allongent selon la direction Oz. Celles-ci décalées les unes par rapport aux autres de $c/2$ sont liées les unes aux autres par des arêtes communes. Elles forment ainsi un réseau tridimensionnel, comportant des tunnels oxygénés parallèles à l'axe Oz. Les atomes de potassium sont insérés dans ces tunnels; ils sont liés à six oxygènes: trois distances K-O sont égales à 2.97 Å, les trois autres à 2.89 Å. Ces six oxygènes forment

autour du potassium un antiprisme trigonal très aplati. Les valeurs des distances interatomiques sont données au Tableau V.

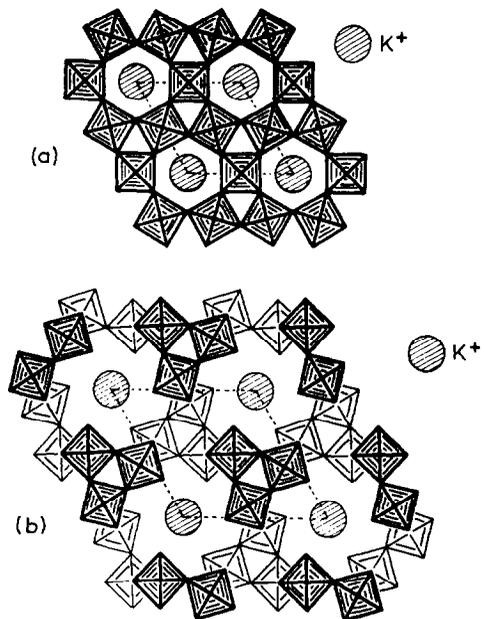
Discussion et Conclusions

Le détermination de la structure de la phase $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($x = 0.13$) montre le caractère original de celle-ci.

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES EN Å
(ERREUR MAXIMALE ± 0.03 Å)

K-O ₍₁₎	2.97	O ₍₁₎ -O ₍₃₎	2.66
K-O _(1')	2.89	O ₍₂₎ -O ₍₃₎	2.87
T-O ₍₁₎	1.68	O ₍₂₎ -O ₍₁₎	2.92
T-O ₍₃₎	1.69	O ₍₂₎ -O _(2')	2.50
T-O _(3')	2.37	O ₍₂₎ -O _(3')	2.76
T-O _(2')	2.20	O ₍₃₎ -O _(3')	2.72
T-O ₍₂₎	1.99	O _(2') -O ₍₁₎	2.99
T'-O _(2')	1.91	O _(3') -O _(2')	2.77


 FIG. 2a. Structure idéalisée de K_xWO_3 ; (b) structure idéalisée de $K_xV_xMo_{1-x}O_3$.

Le motif constitué par trois files d'octaèdres réunies par leurs sommets se retrouve cependant dans le réseau des bronzes hexagonaux de tungstène (8).

Cette dernière structure peut également être décrite comme un assemblage de motifs à trois files mettant en commun leurs sommets pour former des couronnes de section hexagonale parallèles à Oz. Le paramètre a , dans ce cas, est beaucoup plus faible: $a = 7.38 \text{ \AA}$.

La structure de $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($x = 0.13$) peut se déduire de celle des bronzes hexagonaux de tungstène par glissement suivant Oz d'un motif sur deux et mise en commun d'une arête. Les représentations idéalisées de ces deux structures sont données à la Fig. 2.

L'existence de tunnels de taille importante nécessite pour que soit stabilisée la structure la

présence d'ions alcalins de grandes dimensions, tels que le potassium, le rubidium ou le césium.

Les phases $Rb_xV_xMo_{1-x}O_3$ et $Cs_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($0.12 \leq x \leq 0.14$) ont même structure que $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ ($0.11 \leq x \leq 0.14$).

References

1. B. DARRIET, Thèse d'Etat, Bordeaux, 1972.
2. J. GALY, J. DARRIET ET B. DARRIET, *C.R. Acad. Sci.* **264**, 1477 (1967).
3. B. DARRIET ET J. GALY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **9**, 325 (1968).
5. B. DARRIET, M. RAT, J. GALY ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 1305 (1971).
6. B. DARRIET ET J. GALY, *C.R. Acad. Sci.* **273**, 1173 (1971).
7. "International Tables for X-Ray Crystallography." Vol. 3. Kynoch Press, Birmingham (1962).
8. A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.* **7**, 315 (1953).