

Synthese en Milieu Hydrothermal et Caractérisation de l'Oxyhydroxyde de Vanadium $V^{3+}OOH$ et d'une Nouvelle Variété Allotropique du Dioxyde VO_2

J. MULLER ET J. C. JOUBERT

Laboratoire de Rayons X—C.N.R.S., B.P. 166 Centre de Tri—38042—Grenoble—Cedex, France

Received November 7, 1973

Vanadium oxyhydroxide containing mostly trivalent vanadium was synthesized under hydrothermal conditions at 200°C and 2 kbar by hydrolysis of $NaVO_3$ previously reduced under hydrogen. The structure of $VOOH$ is of diaspore type, isotypic with $AlOOH$. Oxidation of $VOOH$ at 80°C in air gives in a few days a new metastable phase of vanadium dioxide VO_2 ; the structure of this new phase is also of the diaspore type, the transformation $VOOH \rightarrow VO_2$ being topo-tactic. Characterization of these phases was done by X-ray diffraction, thermogravimetry, and magnetic, and electrical measurements. Both phases show semiconductor behavior and no electronic transition is observed in VO_2 (diaspore) up to 200°C.

I. Introduction

Dans le cadre des travaux effectués dans notre laboratoire sur la synthèse et la caractérisation des oxyhydroxydes des métaux de la première série de transition (1), nous avons entrepris la préparation du composé $VOOH$. L'oxyhydroxyde de vanadium existe à l'état naturel sous la forme du minéral montroseite (V, Fe) OOH (2). Ce minéral est isotype du diaspore $AlOOH$. Evans et al. ont montré que la paramontroseite, qui cohabite avec la montroseite, est un minéral de formule $(V, Fe)O_2$ dont la structure est également du type diaspore (3, 4). L'existence d'un hydroxyde $MOOH$ et d'un oxyde MO_2 appartenant au même type structural se rencontre également dans le cas du manganèse; en effet, la groutite $MnOOH$ (5) et la ramsdellite MnO_2 (6) se rattachent toutes deux à une structure du type diaspore. Toutefois, contrairement au cas de l'oxyhydroxyde de manganèse, peu de tentatives de synthèse de l'oxyhydroxyde de vanadium ont été effectuées. Les phases obtenues possèdent généralement un diagramme analogue à celui du diaspore, mais les paramètres de

maille semblent varier avec la composition. Ceci peut s'expliquer par les difficultés qu'il y a à maintenir les ions vanadium à l'état trivalent. Nous avons donc abordé cette étude dans le but de préparer un composé de formule $V^{3+}OOH$, c'est-à-dire ne contenant que du vanadium à l'état trivalent.

II. Synthese de $VOOH$ par Voie Hydrothermale

1. Mode Opératoire

Les composés de vanadium de départ sont placés à l'intérieur d'un petit tube en or, soudé aux deux extrémités. Ce tube est placé dans un autoclave pouvant travailler à des températures de 800°C et supportant des pressions de 3000 bar. Un intensificateur de pression permet d'appliquer à l'extérieur du tube en or une pression d'eau pouvant atteindre 2000 bar à froid. Par chauffage à 200°C, il est ainsi possible de travailler à des pressions de 2 à 3,5 kbars. Les températures sont mesurées sur le corps de l'autoclave avec un thermocouple Chromel-Alumel.

Tous les produits de réaction ont été

contrôlés aux rayons X à l'aide d'une chambre de Guinier, travaillant sous vide à la longueur d'onde $K\alpha$ du chrome.

2. Essai de Synthèse de VOOH par Hydrolyse de V_2O_3

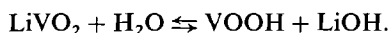
Au cours d'une première série d'essais, nous avons tenté de synthétiser VOOH en hydrolysant le sesquioxyde V_2O_3 par une solution de soude. Les expériences, effectuées à des températures de 200 à 300°C et des pressions de 1 à 2,5 kbars, n'ont donné aucun résultat positif. En fin de manipulation il reste soit V_2O_3 , soit un composé brun clair ne donnant aucune raie de diffraction. C'est pourquoi nous avons cherché à réaliser l'hydrolyse d'autres composés contenant du vanadium trivalent.

3. Essai de Synthèse à Partir de $LiVO_2$

Le composé $LiVO_2$ est préparé par chauffage, durant 24 hr à 750°C sous hydrogène, du mélange Li_2CO_3 , V_2O_3 avec un excès de 1 à 2% de carbonate de lithium. V_2O_3 est lui-même préparé par réduction de V_2O_5 à 1000°C dans un courant d'hydrogène, V_2O_5 ayant été préalablement porté à 600°C durant 2 hr (7).

Les expériences de synthèse hydrothermale ont été effectuées à des températures comprises entre 200°C et 350°C et à des pressions comprises entre 1 et 3,2 kbars. (Tableau I). Dans

ces conditions, il ressort que $LiVO_2$ est difficilement dissocié par l'eau; il apparaît l'équilibre suivant:



Pour obtenir le composé VOOH à l'état pur, nous avons donc été amenés à déplacer l'équilibre en ajoutant une petite quantité d'acide oxalique $H_2C_2O_4$, $2H_2O$. L'addition de cet acide permet, de plus, d'obtenir un milieu légèrement réducteur. Tous ces résultats sont consignés dans le Tableau I qui permet de voir que les meilleures conditions ont été obtenues en partant de petites quantités de $VLiO_2$ (30–60 mg) avec un pH final de 8 environ. Les paramètres de maille varient sensiblement d'une manipulation à l'autre comme on peut le voir dans le Tableau II. Il semble difficile d'établir une relation entre les conditions de pH de la réaction et l'état d'oxydation du vanadium dans les phases obtenues. D'autre part les préparations de V_2O_3 stoechiométrique et de $LiVO_2$ sont assez délicates. Il est possible que dans le composé $LiVO_2$ de départ, la valence du vanadium ne soit pas entièrement à l'état 3+; Kobayashi et al. (8) ont étudié la solution solide $Li_xV_{2-x}O_2$, x variant de 0,8 à 1,2, et n'ont pas noté de variations des dimensions de la maille avec x . Enfin la nécessité d'ajouter de l'acide oxalique pour rendre totale la réaction d'hydrolyse peut avoir pour effet la formation

TABLEAU I
CONDITIONS DE PRÉPARATION DE VOOH À PARTIR DE $LiVO_2$

No. essai	$LiVO_2$ (mg)	$H_2C_2O_4$, $2H_2O$ (mg)	H_2O (cm ³)	Temperature (°C)	Pression (kbar)	Durée (hr)	pH	Composé obtenu
3	20–40	0	0.2	235	2.9	72	—	$LiVO_2 + VOOH$
36	20–40	25–50	0.2	250	2	96	9	$V_2O_3 + VOOH$
40	35	113	0.2	230	1.8	96	7	VOOH
41	32	35	0.2	230	1.8	96	8.5	VOOH
42	40	18	0.2	230	1.8	96	10	VOOH
47	40	9	0.2	245	2	84	>10	$LiVO_2 + V_2O_3$
63	64	300	0.2	230	2	108	4	VOOH très mal cristallisé
68	128	140	0.4	230	2	180	8.5	VOOH bien cristallisé

TABLEAU II

COMPARAISON DES PARAMÈTRES DE MAILLE ET DES VOLUMES DE VOOH, VO₂ ET DES MINÉRAUX MONTROSEITE ET PARAMONTROSEITE

No. Essai	Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
104	VOOH à partir de	4.621	9.929	3.033	139.1
69	NaVO ₃ réduit sous H ₂	4.606	9.900	3.030	138.2
40	VOOH à partir de	4.607	9.903	3.027	138.1
54	LiVO ₂	4.596	9.910	3.017	137.3
42		4.592	9.887	3.007	136.5
87	Phase A	4.743	9.593	2.930	133.3
105	VO ₂ à partir de No. 104	4.899	9.446	2.916	134.9
—	Montroseite (V, Fe)OOH	4.54	9.97	3.03	136.9
—	Paramontroseite (V, Fe)O ₂	4.89	9.39	2.93	134.4

d'oxalates complexes de lithium et de vanadium. En fait, il s'est avéré que les manipulations à partir de LiVO₂ n'étaient pas très reproductibles; c'est pourquoi nous avons envisagé la synthèse de l'oxyhydroxyde VOOH à partir d'un composé de vanadium facilement hydrolysable, obtenu par réduction de NaVO₃ par l'hydrogène vers 800°C.

4. Synthèse de VOOH à Partir de NaVO₃ Réduit sous Hydrogène

Nous avons réduit NaVO₃ par l'hydrogène à une température de 750°C à 870°C pendant

tant que nous avons pu préparer l'oxyhydroxyde à des températures aussi basses que 200°C pour des pressions comprises entre 1 et 2 kbars; d'autre part, il n'est pas nécessaire d'ajouter un acide pour que l'hydrolyse soit totale. Le pH est par suite extrêmement élevé en fin de réaction, étant donné la très forte concentration en soude provenant de l'hydrolyse du composé de départ. Par cette méthode, il nous a été possible de préparer VOOH en plus grande quantité dans un autoclave chemisé en or. Les conditions sont alors les suivantes:

Composé de départ	Eau	Pression	Température	pH final	Durée
(VNaO ₃ réduit) 2,3 g	54 cm ³	1 kbar	200°C	>10	120 hr

48 hr. Le composé noir ainsi obtenu ne correspond pas à NaVO₂ et contient probablement de l'hydrogène. Les conditions de préparation de VOOH à partir de ce composé sont semblables à celles employées dans les expériences à partir de LiVO₂ (pression, température, quantité d'eau utilisée). Notons cepen-

L'oxyhydroxyde ainsi obtenu est mieux cristallisé que lors des manipulations précédentes et, surtout, les résultats sont reproductibles, à conditions de ne pas laisser le composé de départ s'oxyder à l'air après sa préparation. Dans le Tableau III est donnée l'indexation d'un diagramme de poudre de

TABLEAU III
DIAGRAMME DE DIFFRACTION
($\lambda\text{CrK}\alpha$) DE VOOH ISOTYPE DU
DIASPORE

hkl	d_{obs}	d_{calcd}	I_{obs}^a
0 2 0	4.983	4.965	f
1 1 0	4.204	4.190	FF
1 2 0	3.390	3.383	f
1 3 0	2.694	2.691	M
0 2 1	2.590	2.588	f
1 0 1	2.537	2.536	f
0 4 0	2.484	2.482	f
1 1 1	2.457	2.457	FF
1 2 1	2.258	2.258	M
1 4 0	2.188	2.187	M
1 3 1	2.012	2.013	ff
0 4 1	1.921	1.921	f
1 5 0	1.824	1.824	ff
2 1 1	1.807	1.807	M
1 4 1	1.773	1.774	ff
2 2 1	1.723	1.723	F
2 4 0	1.691	1.691	M
0 6 0	1.655	1.655	ff

^a FF: très forte; F: forte; M: moyenne; f: faible; ff: très faible.

VOOH obtenu dans ces conditions; les paramètres de la maille sont: $a = 4.621 \pm 0.002$ Å; $b = 9.929 \pm 0.003$ Å; $c = 3.033 \pm 0.002$ Å.

Afin de vérifier la formule du composé, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique entre 20°C et 560°C. Pour réaliser cette analyse, les précautions suivantes doivent être prises afin d'éviter une oxydation de VOOH par l'oxygène de l'air:

L'oxyhydroxyde est séché sous vide pendant plusieurs heures à la température ambiante.

L'analyse est faite dans les jours qui suivent la préparation (le produit se décompose en partie au bout de 2 à 3 semaines, même conservé sous vide).

On opère dans un très faible courant d'azote sec après avoir effectué un vide pour purger le four.

Dans ces conditions, nous avons vérifié par diffraction des rayons X que le composé

obtenu en fin d'expérience est le sesquioxyde V_2O_3 . La perte de poids entre 100°C et 380°C correspond intégralement au départ de l'eau au cours de la réaction:



L'écart entre la valeur mesurée et la valeur théorique est de l'ordre de 3% (Fig. 1).

III. Obtention de l'Oxyde VO_2 à Partir de l'Oxyhydroxyde VOOH

La forme diaspore de VOOH constitue la forme stable de cet oxyhydroxyde (1); par contre, le minéral paramontroseite, dont la formule est proche de VO_2 et dont la structure se rattache à celle de VOOH du type diaspore, est une phase métastable; la phase stable de l'oxyde VO_2 possède en effet, à la température ambiante, une structure du type rutile déformé. Nous avons donc pensé obtenir la forme diaspore de VO_2 en partant de l'oxyhydroxyde VOOH et en opérant à une température assez basse, car l'oxyhydroxyde que nous avons synthétisé se décompose très facilement à l'air dès qu'on le chauffe légèrement. C'est ainsi qu'après avoir porté VOOH à 80°C dans l'air pendant cinq jours, on obtient une nouvelle phase dont le diagramme de diffraction X présente cinq raies assez larges, alors que les raies de l'oxyhydroxyde de départ ne sont plus présentes. Ces cinq raies s'indexent dans une maille du type diaspore et ont pour indices 120, 130, 021, 121,

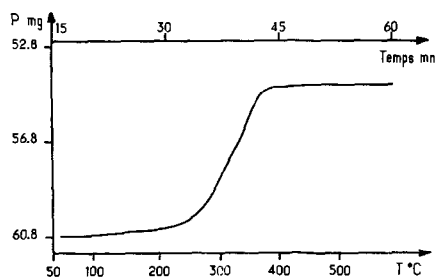


FIG. 1. Analyse thermogravimétrique en atmosphère d'azote, sur VOOH: Transformation $\text{VOOH} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$; vitesse de chauffage: 560°C/hr; variation relative de poids mesurée: 10.4%; perte relative d'eau calculée: 10.7%.

TABLEAU IV

DIAGRAMME DE DIFFRACTION
($\lambda\text{CrK}\alpha$) DE VO₂ ISOTYPE DU
DIASPORE ($Pbnm$; $Z = 4$)

hkl	d_{obs}	$d_{\text{calculé}}$	I_{obs}^a
1 1 0	4.365	4.350	M
1 2 0	3.406	3.400	FF
1 3 0	2.651	2.649	F
1 0 1	2.506	2.506	ff
0 2 1	2.482	2.482	F
1 2 1	2.214	2.214	F
2 2 0	2.174	2.174	M
1 3 1	1.961	1.961	M
2 3 0	1.934	1.933	M
2 2 1	1.743	1.743	ff
1 4 1	1.719	1.719	f
2 4 0	1.700	1.700	f

^a FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible; ff = très faible.

et 131. Nous avons alors prolongé l'expérience pendant 6 semaines à 80°C :

Après 3 semaines, le diagramme de rayons X est inchangé, mais les raies sont nettement plus fines.

Après 4 semaines, le diagramme est constitué de douze raies (Tableau IV). On observe aucune amélioration notable de l'état de cristallisation par la suite.

Après affinement, les paramètres de maille mesurés sont: $a = 4.899 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $b = 9.446 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $c = 2.916 \pm 0.002 \text{ \AA}$.

Afin d'être certain que le composé obtenu a bien pour formule VO₂, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique sur l'oxyhydroxyde fraîchement préparé et séché sous vide. Nous avons utilisé, pour cette analyse, une microbalance SETARAM MTB 10-8 pouvant détecter avec une bonne précision des variations de poids de 50 μg .

Dans un premier temps, nous avons chauffé l'oxyhydroxyde de 20 à 100°C dans l'air, c'est à dire en milieu oxydant. La variation de poids détectée entre 50 et 100°C correspond à 10% près à la perte d'hydrogène de VOOH (Fig. 2). La mesure est faite entre l'instant à

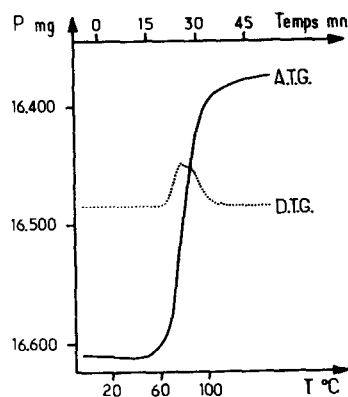


FIG. 2. Analyse thermogravimétrique dans l'air sur VOOH: Transformation VOOH \rightarrow VO₂; vitesse de chauffage: 160°C/hr; variation relative de poids mesurée: 1.30% perte relative d'hydrogène calculée: 1.19%.

partir duquel la dérivée de la variation de poids n'est plus constante et l'instant où la dérivée revient à sa valeur initiale. Cette expérience a été réalisée plusieurs fois en partant de divers échantillons de VOOH. On note chaque fois un écart de 5 à 10% entre la perte de poids mesurée et la perte d'hydrogène calculée. A la suite de l'une de ces expériences, nous avons fait un cliché de rayons X sur le produit final. Le diagramme est celui d'un composé de type diaspore et est identique à celui obtenu après avoir chauffé VOOH durant cinq jours à 80°C dans l'air.

Dans un deuxième temps, nous avons porté à 520°C le composé obtenu à la fin de l'analyse précédente, après avoir préalablement effectué un vide de 2.10^{-2} Torr. Cette expérience a été faite dans les mêmes conditions de sensibilité et de montée en température que la précédente. Aucune variation de poids n'est détectée. Un cliché de rayons X effectué après refroidissement montre que le produit final est alors constitué par la forme rutile déformé de VO₂ (9).

IV. Discussion

Les paramètres de maille déterminés pour VOOH, ainsi que le volume sont peu différents des valeurs correspondant à la montroseite (Tableau II). Les différences proviennent très probablement du fait que la montroseite

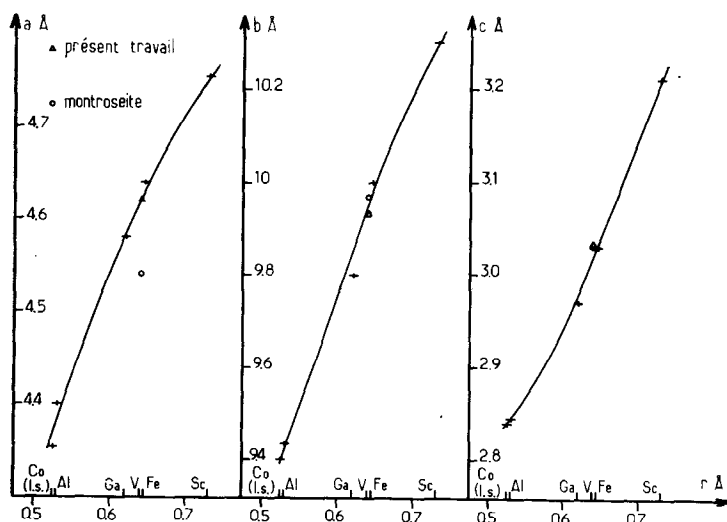


FIG. 3(a-c). Courbes représentatives de la variation des paramètres de maille a , b , c , des phases MOOH isotypes du diasporite en fonction du rayon ionique du cation M^{3+} .

est un minéral de formule $(V, Fe)OOH$ contenant 8% de fer environ (2). Afin de comparer les paramètres de VOOH avec ceux des oxyhydroxydes connus du type diasporite, nous avons porté sur un graphique (Figs. 3a-c) les variations des paramètres a , b , et c

en fonction du rayon ionique (10) du cation M^{3+} pour les composés $CoOOH$ (1), $AlOOH$ (11), $GaOOH$ (12), $FeOOH$ (1), $ScOOH$ (13). Sur ces graphiques ont été reportées les valeurs des paramètres de la montroseite $(V, Fe)OOH$, et de VOOH synthétisé au cours du présent travail. Ces courbes montrent que les valeurs que nous avons déterminées s'accordent avec celles caractérisant les autres oxyhydroxydes isotypes du diasporite. Les mêmes remarques peuvent être effectuées sur la Fig. 4, représentant la variation du volume en fonction du cube du rayon ionique des cations M^{3+} .

Les diagrammes de diffraction X, l'analyse thermogravimétrique ainsi que la position des points représentatifs du composé obtenu sur les courbes 3a, b, c, et 4 nous permettent d'affirmer que nous avons pu synthétiser un oxyhydroxyde dans lequel pratiquement tous les atomes de vanadium possèdent la valence 3. Il n'est cependant pas exclu qu'une faible quantité de sodium ait pu s'insérer dans la structure, laquelle comprend des canaux parallèles à c pouvant accommoder des cations de la taille du sodium. Le potassium, ayant un rayon ionique plus élevé que celui du sodium ne pourrait trouver de place dans la structure; malheureusement, quelques tentatives faites pour synthétiser VOOH à partir de vanadates de potassium ont échoué.

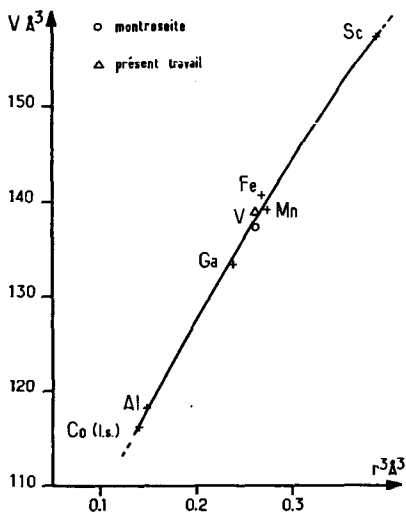
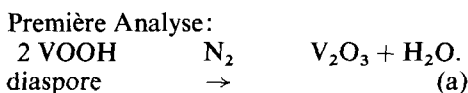


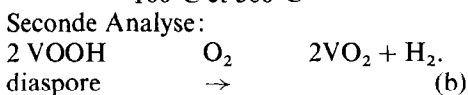
FIG. 4. Courbe représentative de la variation du volume élémentaire des composés $M^{3+}OOH$ isotypes du diasporite en fonction du cube du rayon ionique du cation M^{3+} .

L'oxyhydroxyde VOOH a été préparé par synthèse hydrothermale à 300°C et 6 kbar par Schwarzmann et Birkenberg à partir d'un mélange de pentoxyde de vanadium V₂O₅ et d'un hydrure de vanadium de formule approximative VH_{1,3} (14). Les paramètres donnés par les auteurs sont très différents de ceux obtenus au cours de ce travail; il semble que cette différence soit due à une erreur d'interprétation des diagrammes de rayons X, car les clichés qui nous ont été fournis par ces auteurs peuvent être indexés dans une maille très voisine de la nôtre.

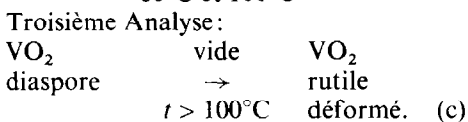
Les trois analyses thermogravimétriques dont nous avons parlé précédemment montrent que, entre 60 et 80°C, VOOH se transforme en un oxyde dans lequel la valence du vanadium est 4, et que cette réaction n'est possible qu'en présence d'oxygène. En effet, les schémas de réactions sont les suivants :



entre
100°C et 380°C

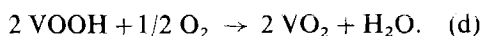


entre
60°C et 100°C



Les valeurs des paramètres de maille données dans le Tableau II montrent que la forme diaspore de VO₂ que nous avons obtenue est très proche de la paramontroseite (V, Fe)O₂.

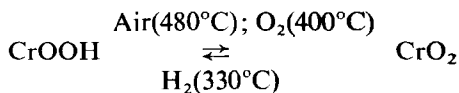
Evans et Mrose (4) ont expliqué la transformation de la montroseite en paramontroseite par la réaction :



avec un processus de migration des atomes d'hydrogène, à travers la structure du cristal, vers la surface du cristal. Nos analyses confirment ce schéma et la réaction (b) doit en réalité s'écrire comme la réaction (d). Nous avons vu qu'après la seconde analyse thermogravimétrique un cliché de rayons X faisait

apparaître cinq raies intenses de l'oxyde VO₂ isotype du diaspore. Ce résultat implique qu'à la température à laquelle nous opérons (<100°C), la réaction s'effectue sans grande destruction du squelette d'oxygène et semble donc confirmer l'hypothèse d'une migration des atomes d'hydrogène. Notons toutefois que ceci n'a pu être mis en évidence qu'en partant d'un oxyhydroxyde très bien cristallisé. Une remarque semblable a été faite par Giovanoli et al. lors de leurs travaux sur la transformation des oxyhydroxydes de manganèse en oxydes et inversement (15, 16) ces auteurs avaient étudié, notamment, la réaction faisant passer de la groutite MnOOH; à la ramsdellite MnO₂, toutes deux isotypes du diaspore. Une telle transformation topotactique existe sur une autre forme de MnOOH; en effet, la manganite se transforme en pyrolusite (βMnO₂) (17) dont la structure est apparentée au rutile.

Récemment une transformation du même type, entre CrOOH de forme InOOH (rutile déformé) et CrO₂ de forme rutile a été étudiée par Shibasaki et al. (18, 19) ainsi que par Alario Franco et Sing (20). Ces derniers auteurs ont montré en particulier que l'interconversion de CrOOH et de CrO₂ s'effectue, à la pression atmosphérique, suivant l'équation :



Nous avons porté dans le Tableau II les valeurs des paramètres de maille d'une phase A obtenue dans les mêmes conditions que VO₂, c'est à dire en chauffant VOOH pendant plusieurs semaines à 80°C dans l'air. Le diagramme de rayons X de cette phase a pu être indexé dans une maille de type diaspore (Tableau V). Le départ d'hydrogène lors de la transformation de VOOH en VO₂ a pour effet d'augmenter la valeur du paramètre a et de diminuer la valeur de b. Les paramètres a et b de la phase A ont des valeurs intermédiaires entre celles de VOOH et de VO₂. Il semblerait donc que nous ayons une phase identique à celle signalée par Evans et Mrose (4) et qui aurait pour formule V₂O₃(OH). Malheureusement, la préparation de cette phase intermédiaire s'est avérée peu

TABLEAU V
DIAGRAMME DE DIFFRACTION
(λ CtK α) DE LA PHASE A

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}^a
1 1 0	4.266	4.251	FF
1 2 0	3.377	3.372	f
1 3 0	2.653	2.651	F
0 2 1	2.500	2.500	M
1 1 1	2.414	2.412	M
1 2 1	2.211	2.211	F
1 4 0	2.140	2.140	ff
2 2 0	2.126	2.126	ff
1 3 1	1.966	1.966	M
2 3 0	1.905	1.905	M
0 4 1	1.856	1.856	ff
2 2 1	1.720	1.720	M
2 4 0	1.686	1.686	M

^a FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible; ff = très faible.

reproductible et nous avons provisoirement renoncé à l'étudier.

Remarque

Il est à noter qu'au cours de notre étude, nous n'avons jamais mis en évidence de composé—en dehors de la phase A signalée précédemment—dont les paramètres cristallins s'écartaient sensiblement des valeurs attribuées aux paramètres des deux phases extrêmes. Il semble que lorsque la structure est exempte de cations étrangers (Na^+ , Fe^{3+} , etc.,...) la solution solide du type $\text{V}_{1-x}^{3+}\text{V}_x^{4+}\text{O}_{1+x}(\text{OH})_{1-x}$ n'existe pas d'une manière continue et soit limitée à des domaines très étroits au voisinage des phases extrêmes VOOH et VO_2 et peut-être d'une phase intermédiaire A.

V. Propriétés Physiques

Afin de caractériser le composé VO_2 obtenu, nous avons étudié la variation de sa résistivité entre 45 et 300°K , ainsi que son comportement magnétique entre 4,2 et 600°K . La variation de résistivité, mesurée sur un échantillon maintenu compacté pendant l'expérience, montre que le composé possède

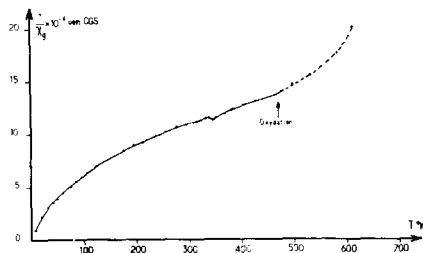


FIG. 5. Courbe représentative de la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de VO_2 type diaspore en fonction de la température.

un caractère semiconducteur. L'énergie d'activation déterminée entre 180 et 280°K vaut $0,12$ eV.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées au moyen d'une balance à translation. Nous avons représenté sur la Fig. 5 la variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. Le composé ne suit pas une loi de Curie et il n'est pas possible de confirmer le degré d'oxydation du vanadium par ces mesures. La légère augmentation de susceptibilité à 340°K correspond à la transition semiconducteur—métal de l'oxyde VO_2 de type rutile déformé. L'amplitude de cette brusque variation de susceptibilité (21) permet d'affirmer que l'échantillon VO_2 type diaspore ne contient que 1–2% de VO_2 type rutile déformé. La diminution rapide de susceptibilité à partir de 170°C est due à une oxydation du composé étudié. Aucun accident de susceptibilité n'est donc détecté et l'on peut ainsi supposer que le composé possède un caractère semiconducteur jusqu'à sa température de décomposition. Ceci est probablement dû au fait que dans la forme diaspore de VO_2 , les distances V–V sont trop grandes en comparaison des distances V–V déterminées dans la forme rutile.

VI. Conclusion

Les expériences que nous avons réalisées nous ont permis de synthétiser par voie hydrothermale l'oxyhydroxyde VOOH pratiquement exempt de V^{4+} . Nous avons pu mettre en évidence le départ d'hydrogène lors de la transformation de VOOH en une

nouvelle variété de VO₂ et montrer que cette réaction s'effectue de manière topotactique.

Remerciements

Nous remercions la D.R.M.E. pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à la réalisation de ce travail.

Références

1. J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT, J. J. CAPPONI, ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **6**, 1 (1973).
2. A. D. WEEKS, E. CISNEY, AND A. M. SHERWOOD, *Amer. Mineral.* **38**, 1235 (1953).
3. H. T. EVANS, JR. AND S. BLOCK, *Amer. Mineral.* **38**, 1242 (1953).
4. H. T. EVANS, JR. AND M. E. MROSE, *Amer. Mineral.* **40**, 861 (1955).
5. L. S. D. GLASSER AND L. INGRAM, *Acta Cryst. Sect. B* **24**, 1233 (1968).
6. A. M. BYSTROM, *Acta Chem. Scand.* **3**, 163 (1949).
7. G. BRAUER, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry," Vol II, 2nd ed., Academic Press, New York (1965).
8. K. KOBAYASHI, K. KOSUGE, AND S. KACHI, *Mater. Res. Bull.* **4**, 95 (1969).
9. G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1599-1606 (1954).
10. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Acta Cryst. Sect. B* **25**, 925 (1969); *Sect. B* **26**, 1046 (1970).
11. W. R. BUSING AND H. A. LEVY, *Acta Cryst.* **11**, 798 (1958).
12. Fiche ASTM No. 6.0180.
13. A. N. CHRISTENSEN AND S. J. JENSEN, *Acta Chem. Scand.* **21**, 121 (1967).
14. E. SCHWARZMANN UND R. BIRKENBERG, *Z. Naturforsch* **27b**, 76 (1972).
15. R. GIOVANOLI, K. BERNHARD, UND W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* **51**, 355-366 (1968).
16. R. GIOVANOLI UND U. LEUENBERGER, *Helv. Chim. Acta* **52**, 2333-2347 (1969).
17. P. E. CHAMPNESS *Mineral. Mag.* **38**, 245 (1971).
18. Y. SHIBASAKI, *Mater. Res. Bull.* **7**, 1125 (1972).
19. Y. SHIBASAKI, F. KANAMARU, AND M. KOIZUMI, *Mater. Res. Bull.* **8**, 559 (1973).
20. M. A. ALARIO FRANCO AND K. S. W. SING, *J. Therm. Anal.* **4**, 47 (1972).
21. G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 119 (1971).