

Les Bronzes de Tungstène-Germanium

M. PARMENTIER ET C. GLEITZER

Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au C.N.R.S. N° 158, Service de Chimie Minérale A, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

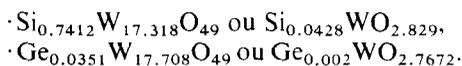
Received July 15, 1975; in revised form October 15, 1975

Evidence is obtained for a series of tungsten-germanium bronzes, through reaction of germanium with tungsten trioxide at 620°C. The four phases characterized derive from WO₃ with the classical increase of symmetry: monoclinic, orthorhombic, tetragonal, and cubic-type perovskite.

Introduction

Dans la série des bronzes de tungstène avec les éléments IV B, Gier et ses collaborateurs ont préparé des composés Sn_xWO₃ (1), et des phases analogues au plomb ont fait l'objet d'une publication de Bernoff et Conroy (2).

Avec le silicium et le germanium, Horyn (3) signale récemment ce qu'il appelle des solutions solides dans l'oxyde de tungstène γ(W₁₈O₄₉). Entre 700 et 1000°C, il aurait obtenu par transport des cristaux très allongés (trichites ou "whiskers") auxquels il attribue les compositions:



Ce travail appelle quelques remarques:

—La composition est déterminée par des réactions d'oxydo-réduction en thermobalance. Aucune preuve directe n'est donnée de la présence de Si ou Ge dans le réseau.

—Malgré l'excellente précision de ses mesures, l'auteur ne détecte aucune modification de la maille de W₁₈O₄₉, même avec le silicium. Seule la densité serait affectée.

—Sans détermination structurale complète (cristaux maclés), il affirme que Si et Ge occupent "presque certainement" les tunnels de W₁₈O₄₉.

—De plus, si Ge et Si sont bien dans le réseau, on peut s'étonner du fait que la concentration soit beaucoup plus élevée avec

Si qu'avec Ge (que ce soit par insertion ou par substitution).

On verra ci-dessous que nos résultats ne confirment pas ceux de Horyn: en effet, par réaction directe du germanium sur WO₃, tout comme dans les cas de l'antimoine (4) et de l'arsenic et du bismuth (5), nous avons pu mettre en évidence une série de bronzes de tungstène-germanium.

Mode opératoire

Les produits de départ sont le trioxyde WO₃, préparé par décomposition du tungstate d'ammonium R.P. pour analyses et le germanium métallique (99.9% Johnson Matthey) pulvérisé.

Les réactions s'effectuent en ampoule de silice sous un vide de 10⁻⁵ Torr pendant 12 h. Les produits obtenus après trempe, dont la coloration varie du vert au bleu, sont homogènes et finement cristallisés.

Deux types de réactions sont possibles entre le trioxyde WO₃ et le germanium:

—d'une part l'oxydoréduction qui conduit à un mélange GeO₂ + sous-oxyde de tungstène: WO₃ + xGe → xGeO₂ + WO_{3-2x}.

—d'autre part l'introduction dans le réseau avec formation d'un bronze.

Une élévation de température favorise la réaction de réduction qui l'emporte nettement au-dessus de 700°C; l'oxyde GeO₂ formé se

dissout dans la silice et passe inaperçu dans les diagrammes de diffraction X. Côté froid, se dépose une grande quantité de trichites violets, dont le diagramme de poudre est identique à celui fourni par Horyn pour la phase $\text{Ge}_{0,002}\text{WO}_{2,7672}$ (3). L'étude de ces cristaux à la microsonde électronique (Microsonde CAMECA, type MF 46) montre qu'ils ne contiennent pas de germanium: il s'agit du sous-oxyde $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$.

A plus basse température (620°C) le germanium entre dans le réseau du trioxyde qui subit les modifications habituelles dans les bronzes.

Au cours d'essais avec le silicium, il n'a pas été possible de déterminer un domaine de température où des phases de type bronze soient stables:

—à température supérieure à 800°C , se produit la réduction avec formation de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ sous forme de trichites violets dans lesquels la microsonde montre l'absence de Si, contrairement aux résultats de Horyn:

—à température inférieure, aucune, réaction ne se produit.

Phases observées

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus en faisant varier le rapport Ge/W indique la succession habituelle de phases Ge_xWO_3 correspondant au redressement du réseau de WO_3 (6) et (7).

- phase monoclinique *M*: $x < 0.005$
- phase orthorhombique *O*: $0.005 < x < 0.02$
- phase quadratique *Q*: $0.02 < x < 0.04$
- phase cubique *P*: $x = 0.07$

Malgré la température basse de préparation, ces produits sont bien cristallisés. Toutefois, il n'a pas été possible de préparer des cristaux par transport. La Fig. 1 résume l'ensemble de ces résultats.

La phase monoclinique *M*: $x < 0.005$

Il s'agit d'une poudre verdâtre dans laquelle l'angle β de la maille monoclinique se

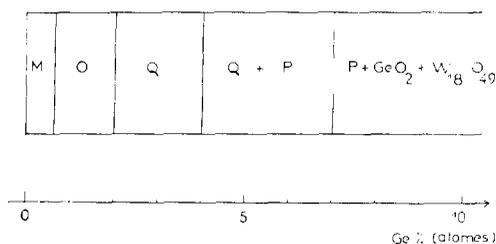


FIG. 1. Phases Ge_xWO_3 à 620°C .

redresse progressivement pour atteindre 90° pour $x = 0.005$.

La phase orthorhombique *O*: $0.005 < x < 0.02$

Cette poudre, dont la couleur passe du verdâtre au gris bleu, est isotype de la variété orthorhombique de WO_3 ($320\text{--}720^\circ\text{C}$). Elle évolue avec une faible variation des paramètres vers une phase quadratique *Q* avec laquelle elle ne donne aucun domaine biphasé net.

Le diagramme de poudre est donné au Tableau I pour la composition limite $\text{Ge}_{0,02}\text{WO}_3$ avec les paramètres: $a = 7.335 \text{ \AA}$; $b = 7.484 \text{ \AA}$; $c = 3.868 \text{ \AA}$.

- Rayonnement $\text{CoK}\alpha$ (chambre de Guinier $\phi 240 \text{ mm}$)
- Etalon interne NaCl ($a = 5.6402 \text{ \AA}$).

La phase quadratique *Q*: $0.02 < x < 0.04$

Elle est isotype de la variété quadratique de WO_3 ($\theta > 720^\circ\text{C}$), et se présente sous forme d'une poudre bleu sombre.

On observe entre les compositions limites une légère variation du paramètre notée dans le tableau ci-dessous:

	$\text{Ge}_{0,03}\text{WO}_3$	$\text{Ge}_{0,04}\text{WO}_3$
<i>a</i>	5.285 Å	5.298 Å
<i>c</i>	3.863 Å	3.882 Å

Pour x compris entre 0.04 et 0.07, cette phase donne un large domaine biphasé avec la perovskite.

L'indexation du diagramme de poudre pour la composition limite $\text{Ge}_{0,04}\text{WO}_3$ est donnée dans le Tableau II.

La phase cubique *P*: $x = 0.07$

Cette phase de type perovskite dont le domaine d'existence est vraisemblablement étroit, se présente sous la forme d'une poudre

TABLEAU I

<i>h k l</i>	D_{obs}	D_{calc}	I/I_{obs}
0 0 1	3.869	3.8680	80
0 2 0	3.738	3.7420	100
2 0 0	3.665	3.6675	10
1 2 0	3.338	3.3333	5
1 1 1	3.116	3.1117	20
0 2 1	2.690	2.6894	50
2 0 1	2.642	2.6614	10
2 2 0	2.623	2.6193	5
2 2 1	2.177	2.1688	10
3 2 0	2.058	2.0468	2
1 3 1	2.014	2.0157	5
0 0 2	1.935	1.9340	5
0 4 0	1.866	1.8710	10
1 1 2	1.816	1.8143	15
0 2 2	1.719	1.7181	5
2 0 2	1.704	1.7107	5
0 4 1	1.682	1.6843	8
2 1 2	1.670	1.6677	15
4 2 0	1.646	1.6467	10

TABLEAU II

<i>h k l</i>	$D_{\text{obs}} (\text{Å})$	$D_{\text{calc}} (\text{Å})$	I/I_{obs}
0 0 1	3.885	3.8820	30
1 1 0	3.741	3.7463	100
1 0 1	2.133	2.1314	15
1 1 1	2.696	2.6957	40
2 0 0	2.652	2.6490	20
2 0 1	2.188	2.1881	15
2 1 1	2.021	2.0224	10
0 0 2	1.938	1.9410	8
2 2 0	1.873	1.8731	15
1 0 2	1.823	1.8225	15
1 1 2	1.723	1.7234	10
2 2 1	1.686	1.6870	15
3 1 0	1.676	1.6754	15
2 0 2	1.565	1.5657	10

TABLEAU III

<i>h k l</i>	$D_{\text{obs}} (\text{Å})$	$D_{\text{calc}} (\text{Å})$	I/I_{obs}
1 0 0	3.831	3.8290	100
1 1 0	2.709	2.7075	60
1 1 1	2.210	2.2107	10
2 0 0	1.912	1.9145	20
2 1 0	1.713	1.7124	40
2 1 1	1.564	1.5632	30
2 2 0	1.352	1.3538	15
3 0 0	1.281	1.2763	20

métallique (mesurée à 300°K sur barreau fritté par la méthode du pont de Wheatstone après avoir déposé sur deux faces une laque d'argent). Sa susceptibilité magnétique est mesurée de 77 à 300°K avec une balance magnétique très sensible (9) par la méthode de Faraday: $\chi_g = 2.1 \pm 0.1 \cdot 10^{-8} \mu\text{em cgs}$ par gramme; il s'agit donc d'un paramagnétisme indépendant de la température, en accord avec la conductivité métallique.

Discussion

Bien que la succession des différentes phases corresponde bien à une série de bronzes de tungstène, il est nécessaire de montrer que le germanium s'est introduit dans le réseau, et qu'en particulier la phase perovskite n'est pas le sous-oxyde $\text{WO}_{2.82}$ préparé par Glemser (8) mélangé à GeO_2 .

Cette dernière précaution est rarement prise; cependant il faut s'y arrêter ici car la quantité de germanium mise en oeuvre correspond à peu près à celle qui conduirait par oxydoréduction à $\text{WO}_{2.82}$ (0.07 mole au lieu de 0.09).

Tout d'abord, la phase cubique, portée à température supérieure à 800°C, se détruit avec formation de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, GeO_2 disparaissant dans la silice, en lui donnant un aspect caractéristique.

Les essais au silicium montrent qu'avec cet élément, il n'a pas été possible de trouver un domaine de température convenable: ou bien il ne se passe rien ($\theta < 800^\circ\text{C}$) ou bien Si réduit WO_3 en sous-oxyde. Ceci n'est pas étonnant puisque le silicium est plus réducteur que le germanium.

bleu indigo, très finement cristallisée, insoluble dans l'eau et les acides.

Pour des valeurs de $x > 0.07$, elle coexiste avec GeO_2 et $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$.

Le diagramme de poudre (Tableau III) indique une symétrie cubique de type perovskite avec le paramètre: $a = 3.829 \text{ Å}$. Ce composé présente une conductivité de type

Il est vraisemblable que ce processus est celui rencontré par Horyn.

Du point de vue cristallographique, le germanium possédant un facteur de diffusion des neutrons particulièrement intéressant nous avons tenté un calcul d'intensités sur le diagramme de diffraction des neutrons, dans chacune des hypothèses suivantes :

Sous oxyde $\text{WO}_{2.82}$	$R = 0.07$
Bronze $\text{Ge}_{0.07}\text{WO}_3$	$R = 0.07$
Phase de substitution $\text{Ge}_{0.065}\text{W}_{0.934}\text{O}_{2.802}$	$R = 0.11$

Ceci permet de considérer comme peu vraisemblable l'existence d'une phase de substitution, mais ne permet pas de trancher entre le bronze et le sous-oxyde.

Le calcul du nombre de formules par maille, à partir d'une densité mesurée de 7.014, (par picnométrie dans la décaline) conduit dans les 3 hypothèses aux résultats suivants :

Sous-oxyde	$z = 0.950$
Bronze d'insertion	$z = 0.995$
Phase de substitution	$z = 0.929$

Ce calcul donne donc un résultat probant en faveur du composé $\text{Ge}_{0.07}\text{WO}_3$. Une réserve cependant: il n'est pas possible d'éliminer complètement avec les méthodes employées, la possibilité d'une coïncidence dans le cas d'une substitution avec lacunes d'oxygène éliminées par défauts de Wadsley.

La densité permet en tous cas d'éliminer l'hypothèse sous-oxyde. On notera également que Glemser ne donne aucune indication sur la stabilité thermique de $\text{WO}_{2.82}$ obtenu par thermolyse d'hydrates; on peut se demander si ce sous-oxyde est encore stable à plus de 600°C.

Du point de vue physique enfin, les propriétés électriques et magnétiques sont en accord avec la nature de bronze de tungstène.

Des ambiguïtés du même ordre ($M_x\text{WO}_3$ ou WO_{3-x}) pourraient être envisagées aussi pour les phases M et O ; cependant, ceci remettrait également en cause de nombreux travaux antérieurs ayant abouti à la même succession de phases.

Il se pose par ailleurs la question du degré d'oxydation du germanium dans Ge_xWO_3 . On sait que généralement l'élément inséré

l'est à son degré minimum (cas de In, Sb, U, par exemple). On peut donc penser qu'il s'agit ici de Ge^{II} , ce qui appelle quelques remarques :

—Ostertag (10) observe que dans une série de phases $M_x\text{WO}_3$, la transition quadratique—cubique a lieu pour $x = 0.25-0.30$ si M est monovalent, 0.085 pour un trivalent, 0.075 à 0.078 pour un tétravalent (soit une valeur grossièrement constante en électrons quasi-libres).

Or dans le cas de l'antimoine, où le degré 3 est prouvé (4), la transition a lieu pour $x = 0.06$. Ce critère, qui conduirait à Ge^{IV} , est donc douteux, comme l'a déjà remarqué Hagenmuller (11).

—Le paramètre de la maille cubique $M_x\text{WO}_3$ est considéré par E. Polackzowa et coll. (12) comme une fonction pratiquement linéaire de la concentration électronique; ceci conduirait pour l'antimoine et le germanium à des concentrations beaucoup trop élevées.

—On peut remarquer que Sb^{III} et Ge^{II} ont des rayons ioniques pratiquement identiques (0.76 et 0.73 Å) (tout au moins en coordinence VI, la seule pour laquelle on ait des données précises), ce qui expliquerait la similitude des mailles perovskite.

La détermination expérimentale du degré d'oxydation du germanium par l'Esca est en cours. Ces mesures risquent cependant de donner les caractéristiques de la surface étant donné le danger de modification qui résulterait d'un bombardement ionique.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement Monsieur G. Furdin (Chimie Minérale Appliquée, Nancy) pour avoir réalisé les mesures magnétiques et Monsieur P. Meriel (Ingénieur au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay) pour avoir exécuté le diagramme de diffraction des neutrons.

Bibliographie

1. T. E. GIER, D. C. PEASE, A. W. SLEIGHT, ET T. A. BITHER, *Inorg. Chem.* **7**, 1646 (1968).
2. R. A. BERNOFF ET L. E. CONROY, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6261 (1960).
3. R. HORYN, *Kristall und Technik* **8**, 279 (1973).

4. M. PARMENTIER, A. COURTOIS, ET C. GLEITZER, *Mat. Res. Bull.* **10**, 341 (1975).
5. M. PARMENTIER ET C. GLEITZER, travaux en cours.
6. B. W. BROWN ET A. BANKS, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 963 (1954).
7. J. P. DOUMERC, Thèse d'état, Bordeaux (1974).
8. O. GLEMSER, J. WEIDELT, ET F. FREUND, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **332**, 295 (1964).
9. G. FURDIN ET C. ZELLER, *C.R. Acad. Sci.* **275B**, 717 (1972).
10. W. OSTERTAG, *Inorg. Chem.* **5**, 758 (1966).
11. P. HAGENMULLER, "Comprehensive Inorganic Chemistry," Vol. 4, p. 550, Pergamon Press, New York (1973).
12. E. POLACZKOWA, A. POLACZEK, ET A. GESICKI, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **22**, 993 (1974).