

Nouveaux Echangeurs Cationiques avec une Structure a Tunnels Entrecroises: Les Oxydes $A_{12}M_{33}O_{90}$ et $A_{12}M_{33}O_{90} \cdot 12H_2O$

CLAUDE MICHEL, ANNICK GUYOMARC'H, ET BERNARD RAVEAU
*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, Laboratoire associé au C.N.R.S
 N° 251, Université de Caen, Esplanade de la Paix, 14032 Caen Cedex, France*

Received February 15, 1977; in revised form May 4, 1977

De nouveaux oxydes de formule $A_{12}M_{33}O_{90}$ ($A = \text{Rb, Cs, Tl}$) ont été synthétisés. Ils cristallisent dans le système trigonal et peuvent être décrits comme l'intercroissance d'une phase pyrochlore et d'une phase $A_2M_7O_{18}$. Les propriétés d'échange cationique en milieu aqueux et en phase solide sont mises en évidence. Elles conduisent à de nouveaux oxydes hydratés dont la décomposition thermique a été étudiée. Les relations entre ces propriétés et la structure cristalline de ces composés sont discutées.

New oxides with $A_{12}M_{33}O_{90}$ formula ($A = \text{Rb, Cs, Tl}$) have been synthesized. They crystallize in the trigonal system and can be described by pyrochlore and $A_2M_7O_{18}$ phases intergrowth. Cationic ion-exchange properties of these compounds are brought out in aqueous solutions and in solid state. So, new hydrated oxides are prepared and their thermal decomposition has been studied. Relations between ion-exchange properties and structure are discussed.

Introduction

Les recherches effectuées ces dernières années, dans le domaine des conducteurs ioniques, ont accru l'intérêt pour les oxydes caractérisés par une structure à tunnels. Les structures à tunnels entrecroisés, qui permettent un déplacement tridimensionnel des cations en insertion, devraient être les plus favorables. Les études effectuées par Singer *et al.* (1), montrent en effet qu'après la "beta-alumine," les seules structures qui semblent présenter des propriétés de conduction ionique intéressantes sont les structures à tunnels entrecroisés tel que les pyrochlores AB_2O_6 et les antimoniates $ASbO_3$.

Dans une récente publication (2) nous avons décrit une nouvelle famille structurale d'oxydes, de formulation $A_2M_7O_{18}$ ($A = \text{Rb, Cs; } M = \text{Nb, Ti; Ta, Ti}$) dont le réseau hôte M_7O_{18} forme des cavités de forme et de dimensions comparables à celles données dans les pyrochlores AM_2O_6 . L'analogie de cette

structure avec les pyrochlores, permet de penser à l'existence de structures intermédiaires à tunnels entrecroisés et résultant de l'intercroissance des deux structures limites. Le présent travail est relatif aux oxydes ternaires de formulation $A_{12}M_{33}O_{90}$ qui représentent l'un des termes de la série d'intercroissance envisagée. Les propriétés d'échange cationique de ces phases sont par ailleurs mises en évidence, permettant ainsi de synthétiser de nouveaux oxydes de même structure, instables à haute température.

1. Prévision d'intercroissances entre les phases $A_2M_7O_{18}$ et les pyrochlores AM_2O_6

L'analyse des structures des pyrochlores AM_2O_6 et des composés $A_2M_7O_{18}$, montre que les réseaux d'accueil de ces deux structures présentent de grandes similitudes. Les fig. 1a et b mettent en évidence ces analogies structurales. La structure pyrochlore peut être décrite par un empilement de couches de type

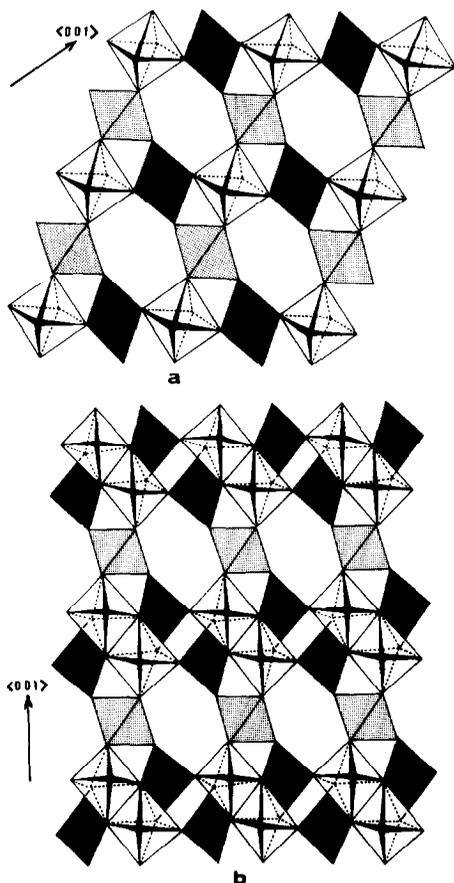


FIG. 1. Disposition relative des tunnels hexagonaux dans les phases de type pyrochlore et $A_2M_7O_{18}$. (a) Projection sur le plan (110) de la maille cubique pyrochlore. (b) Projection sur le plan (110) de la maille hexagonale des composés $A_2M_7O_{18}$.

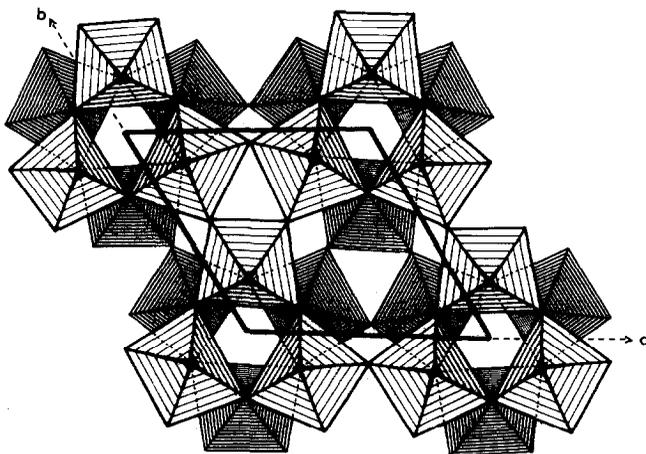


FIG. 2. Feuillet $(M_6O_{13})_n$ des composés $A_2M_7O_{18}$ vu en projection sur le plan (001).

bronze hexagonal de composition M_3O_9 , suivant la direction $\langle 111 \rangle$ de la maille cubique par l'intermédiaire d'octaédres d'axe ternaire parallèle à cette direction, formant des feuillets de composition M_4O_{12} . Dans la structure des composés hexagonaux $A_2M_7O_{18}$, la couche M_3O_9 fait place à une couche M_6O_{13} , dérivée du bronze hexagonal et constituée d'octaédres joints par les sommets et les côtés (fig. 2) formant ainsi avec les octaédres d'axe ternaire parallèle à c , des feuillets de composition M_7O_{18} . Ces observations conduisent à envisager l'existence de phases multiples résultant d'un empilement ordonné des feuillets M_4O_{12} et M_7O_{18} , telles que les composés $(A_2M_7O_{18})_n A_2M_4O_{12}$.

La fig. 3 représente de façon schématique la structure correspondante au terme $n = 1$ de cette série. La parenté de ces composés avec les bronzes hexagonaux de tungstène permet de prévoir pour tous les termes de la série une maille hexagonale de paramètre " a " voisin de 7.5 Å, relié aux paramètres a_H de $A_2M_7O_{18}$ et a_c de la maille cubique du pyrochlore de façon suivante: $a_n = a_H = a_c 2^{1/2}/2 \simeq 7.5$ Å.

Pour obtenir la valeur du paramètre c_n il faut tenir compte du fait que dans chaque feuillet M_4O_{12} les octaédres d'axe ternaire parallèle à " c " situés de part et d'autre de la couche M_3O_9 , sont décalés l'un par rapport à l'autre, évitant ainsi une distorsion importante des octaédres des couches M_3O_9 . Il en résulte

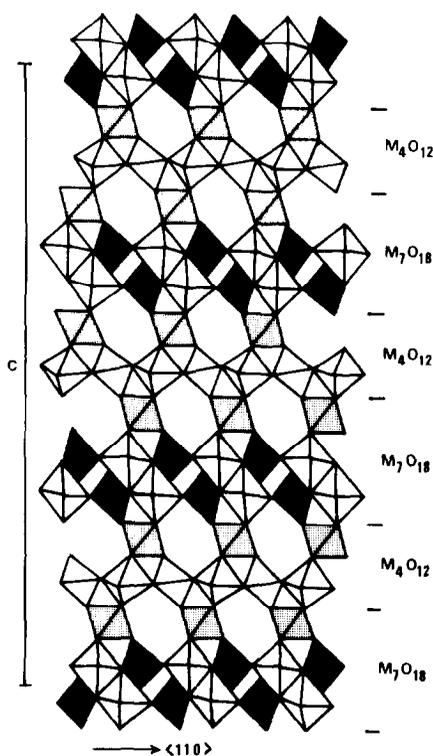


FIG. 3. Représentation de l'empilement suivant c de la maille hexagonale des composés $A_{12}M_{33}O_{90}$, des couches M_7O_{18} et M_4O_{12} .

que la maille hexagonale devra contenir trois feuilletts $A_2M_4O_{12}$. Dans ces conditions la valeur du paramètre c_n est donnée par les relations:

$$c_n = 3c_{A_2M_4O_{12}} + 3n c_{A_2M_7O_{18}}$$

soit

$$c_n = a_c 3^{1/2} + 3n c_{A_2M_7O_{18}}$$

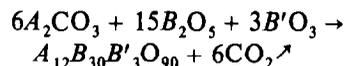
Les paramètres a_c de la maille cubique pyrochlore voisins de 10.5 Å et c des composés $A_2M_7O_{18}$, montrent que le premier terme de cette série sera caractérisé par un paramètre c voisin de 43 Å.

2. Les composés $A_{12}M_{33}O_{90}$ obtenus par synthèse directe

(a) *Synthèse chimique.* Par action à l'air, en creuset de platine des oxydes B_2O_5 ¹ ($B = Nb$ ou Ta), $B'O_3$ ($B' = Mo, W$) et des carbonates

¹Les essais ont été effectués sur trois oxydes de nature différente: B_2O_5 , Touzard, B_2O_5 , Metabap, métal oxydé.

A_2CO_3 ($A = Rb, Cs$) à des températures comprises entre 850° et 1200°C, sept nouveaux composés ont été isolés suivant l'équation de réaction:



Les homologues du thallium n'ont pu être synthétisés dans les mêmes conditions en raison de la volatilité de Tl_2O . Ils ont été obtenus par action des pyrochlores $TlBO_3$ ($B = Nb, Ta$) et des oxydes B_2O_5 et $B'O_3$, en tubes de silice protégés par une gaine de platine et scellés sous vide, à des températures comprises entre 800 et 1000°C.

(b) *Caractéristiques cristallographiques.* Les diffractogrammes de ces composés ont été enregistrés sur goniomètre de poudre avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Leur indexation conduit à une maille hexagonale, dont les paramètres a et c respectivement voisins de 7,5 et 43 Å, sont en accord avec ceux prévus par notre modèle.

Le tableau I rassemble les caractéristiques cristallographiques de ces phases. Les paramètres a et c varient peu, quelle que soit la taille de l'élément d'insertion. Les densités observées sont en bon accord avec les densités calculées sur la base d'un motif $A_{12}M_{33}O_{90}$ par maille hexagonale.

Les diffractogrammes de ces phases, qui sont caractérisés par la condition de réflexion hkl , telle que $-h + k + l = 3n$, font en fait apparaître une symétrie rhomboédrique. Les groupes d'espace possibles sont alors les suivants: $R3m, R\bar{3}m, R3, R\bar{3}, R32$.

Nous avons cherché à vérifier ce modèle cristallochimique sur l'oxyde $Rb_{12}Nb_{30}W_3O_{90}$ ². Au cours de cette étude, nous avons eu connaissance des travaux de Gasperin (3) relatifs au niobate $Tl_8Nb_{22}O_{59}$. Ce composé présente un réseau hôte que nous pouvons en fait décrire comme le terme $n = 1$ de la série des phases $(A_2M_7O_{18})_n \cdot A_2M_4O_{12}$. Des calculs d'intensité, ont donc été effectués dans le groupe $R\bar{3}m$, sur les 48 premières

²Voir note additionnelle.

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET TEMPÉRATURE DE PRÉPARATION DES COMPOSÉS $A_{12}M_{33}O_{90}$

Composition	Température d'obtention (°C)	a^a (Å)	c^a (Å)	d_{obs} (g/cm ³)	d_{calc} (g/cm ³)
Rb ₁₂ Nb ₃₀ W ₃ O ₉₀	1000	7.486 (2)	43.10 (1)	4.57	4.61
Rb ₁₂ Nb ₃₀ Mo ₃ O ₉₀	900	7.509 (2)	43.06 (1)	4.35	4.37
Rb ₁₂ Ta ₃₀ W ₃ O ₉₀	1100	7.482 (3)	43.17 (3)	6.78	6.70
Rb ₁₂ Ta ₃₀ Mo ₃ O ₉₀	850	7.487 (3)	43.05 (3)	6.50	6.50
Cs ₁₂ Nb ₃₀ W ₃ O ₉₀	1200	7.491 (2)	43.10 (1)	5.03	5.05
Cs ₁₂ Nb ₃₀ Mo ₃ O ₉₀	1000	7.515 (3)	43.05 (1)	4.89	4.82
Cs ₁₂ Ta ₃₀ W ₃ O ₉₀	non obtenue				
Cs ₁₂ Ta ₃₀ Mo ₃ O ₉₀	1000	7.488 (3)	43.10 (2)	7.10	6.95
Tl ₁₂ Nb ₃₀ W ₃ O ₉₀	900	7.493 (2)	43.14 (1)	5.79	5.73
Tl ₁₂ Nb ₃₀ Mo ₃ O ₉₀	900	7.520 (3)	43.19 (1)	5.50	5.47
Tl ₁₂ Ta ₃₀ W ₃ O ₉₀	1000	7.476 (2)	43.14 (2)	7.79	7.85
Tl ₁₂ Ta ₃₀ Mo ₃ O ₉₀	825	7.495 (3)	43.10 (2)	7.64	7.61

^a Paramètres en notation hexagonale.

TABLEAU II

Rb₁₂Nb₃₀W₃O₉₀: COORDONNÉES ATOMIQUES DES IONS MÉTALLIQUES (GROUPE $R\bar{3}m$, AXES HEXAGONAUX)^a

Nature	Positions	x	y	z
Rb (1)	6(c)	0.0	0.0	0.2659 (10)
Rb (2)	6(c)	0.0	0.0	0.4538 (9)
Nb (1)	9(d)	0.5000	0.0	0.5000
Nb (2)	6(c)	0.0	0.0	0.0998 (8)
Nb (3)	18(h)	0.4994 (9)–0.4994 (9)		0.3033 (13)

^a Les coordonnées des oxygènes ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont ceux publiés par Gasperin (3).

réflexions visibles du spectre de poudre, soit 74 hkl , en utilisant les données cristallographiques de cet auteur. Compte tenu du nombre limité d'informations, seules ont été affinées les coordonnées atomiques des atomes de rubidium et des éléments des sites octaédriques (Nb, W) (tableau II). Le facteur de confiance qui se fixe à la valeur 0,09 montre le bon accord entre les intensités calculées et observées (tableau III) et confirme la validité de ce modèle.

3. Propriétés d'échange cationique: Les oxydes $A_{12}B_{30}W_3O_{90} \cdot 12H_2O$ ($A = K, Ag$; $B = Ta, Nb$) et $(H_3O)_{12}B_{30}W_3O_{90}$ ($B = Ta, Nb$)

(a) Echange cationique en phase solide: Les oxydes $K_{12}B_{30}W_3O_{90} \cdot 12H_2O$ ($B = Ta, Nb$).

Les essais de synthèse directe des dérivés du potassium à partir du carbonate K_2CO_3 et des oxydes B_2O_5 et $B'O_3$ ont échoué. Ce fait distingue ces composés des pyrochlores, pour lesquels les composés $KBWO_6$, H_2O ont été aisément obtenus par action directe des oxydes et de K_2CO_3 (4, 5). L'existence dans la structure de vastes cavités, au niveau desquelles s'entrecroisent des tunnels laissait espérer des propriétés d'échanges cationiques. C'est pourquoi nous avons étudié l'action du chlorure de potassium solide sur les composés du thallium $Tl_{12}B_{30}W_3O_{90}$. Cette technique expérimentale permet, grâce à la volatilité du chlorure de thallium, lorsqu'il y a échange cationique, un remplacement total du thallium par le potassium assez rapide comme l'ont montré

TABLEAU III

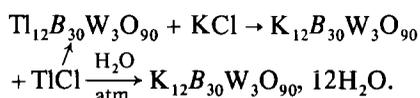
LE COMPOSÉ $Rb_{12}Nb_{30}W_3O_{90}$ - DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

$h k l$ (hex)	$h k l$ (rhomb)	I_M	I_C	d (obs)	d (calc)	$h k l$ (hex)	$h k l$ (rhomb)	I_M	I_C	d (obs)	d (calc)
00.6	22 2	27.3	26.0	7.194	7.183	22.0	20 -2	41.0	42.9	1.8711	1.8715
10.1	10 0	28.3	27.0	6.411	6.411	21.16	74 5	8.8	5.5	1.8126	1.8126
01.2	10 1	2.8	5.5	6.216	6.208	22.6	40 2		2.9		1.8110
10.4	21 1	12.1	13.0	5.556	5.555	13.1	21 -2		1.9		1.7965
00.9	33 3	5.5	5.2	4.791	4.788	00.24	88 8	29.9	0.0	1.7950	1.7958
01.8	32 3	2.6	4.3	4.146	4.143	20.20	86 6		22.2		1.7946
11.0	10 -1	1.5	2.7	3.745	3.743	31.2	30 -1		0.7		1.7918
11.3	20 1	8.0	10.2	3.623	3.622	12.17	74 6		3.2		1.7619
00.12	44 4		0.8		3.593	31.5	40 1	1.0	0.0	1.7617	1.7602
10.10	43 3	9.6	10.5	3.592	3.591	30.15	74 4		1.1	1.7273	1.7271
01.11	43 4	51.3	49.8	3.3531	3.3533	03.15	63 6	1.0	1.1		1.7271
11.6	31 2	52.7	54.5	3.3186	3.3194	13.7	40 3		0.2		1.7260
02.1	11 -1	25.8	23.6	3.2319	3.2314	10.25	98 8		0.0		1.6661
02.4	20 2	23.9	19.1	3.1039	3.1041	21.19	85 6	6.0	2.0	1.6654	1.6646
20.5	31 1	100.0	100.4	3.0339	3.0341	22.12	62 4		0.3		1.6597
10.13	54 4		2.1		2.9518	13.10	51 4		3.7	1.6598	1.6595
11.9	42 3	15.0	11.8	2.9500	2.9490	31.11	62 3	8.5	10.5	1.6338	1.6342
00.15	55 5		17.7	2.8736	2.8733	40.1	11 -3		3.1		1.6196
02.7	31 3	23.7	5.9	2.8691	2.8683	11.24	97 8	3.9	0.8	1.6188	1.6191
01.14	54 5		6.7	2.7814	2.7809	12.20	85 7		0.2		1.6182
20.8	42 2	9.8	1.0	2.7760	2.7775	04.2	22 -2		0.6		1.6162
11.12	53 4		0.0		2.5915	30.18	74 7		0.9		1.6043
02.10	42 4	16.7	12.9	2.5901	2.5906	03.18	85 5	2.8	0.8	1.6033	1.6043
10.16	65 5	1.8	2.6	2.4884	2.4875	40.4	40 0		1.9		1.6027
11.15	64 5		5.8	2.2794	2.2792	04.5	33 -1	14.2	14.6	1.5932	1.5928
21.7	41 2		0.2		2.2767	22.15	73 5		16.5		1.5681
10.19	76 6	2.6	1.8	2.1391	2.1411	40.7	51 1	17.0	0.5	1.5678	1.5674
12.11	52 4	9.7	9.0	2.0774	2.0775	31.14	73 4		3.1		1.5526
02.16	64 6		2.2		2.0717	04.8	40 4	4.4	0.4	1.5522	1.5520
30.6	41 1	19.0	12.3	2.0701	2.0694	02.25	97 9	17.5	11.7	1.5218	1.5221
03.6	30 3		3.6		2.0694	40.10	62 2		7.3	1.5170	1.5170
00.21	77 7	12.4	11.5	2.0526	2.0524	13.16	73 6	2.0	3.2	1.4952	1.4955
11.18	75 6	1.8	3.5	2.0174	2.0170	12.23	96 8		0.3		1.4885
20.17	75 5	1.8	1.3	1.9975	1.9970	30.21	96 6	3.9	0.6	1.4884	1.4881
21.13	63 4		0.8		1.9706	03.21	85 8		1.2		1.4881
30.9	52 2	4.1	4.2	1.9700	1.9697	32.1	30 -2		1.6	1.4867	1.4864
03.9	41 4		0.7		1.9697	20.26	108 8	6.7	6.0	1.4760	1.4759

nos précédentes études des pyrochlores lacunaires $K_{1+\alpha}(Ta_{1+\alpha}W_{1-\alpha})O_6 \cdot H_2O$ riches en potassium (6).

Le mode opératoire utilisé est le suivant: les oxydes $Tl_{12}B_{30}W_3O_{90}$ intimement mélangés avec la quantité de KCl nécessaire à un échange total, sont chauffés en nacelle de platine entre 500 et 560° C pendant 24 heures, sous argon. La détermination des pertes de masse après réaction, les études ATD-TG, le dosage du potassium et du thallium par spectroscopie d'absorption atomique dans les produits finaux permettent de déterminer avec précision la composition des phases obtenues.

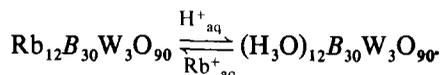
Dans ces conditions un échange total est observé et les homologues du potassium ainsi obtenus fixent très rapidement l'eau atmosphérique. Les équations de réaction sont les suivantes:



(b) *Echange en milieu aqueux: Les oxydes $(H_3O)_{12}B_{30}W_3O_{90}$ et $Ag_{12}B_{30}W_3O_{90} \cdot 12H_2O$.* Les méthodes expérimentales précédentes ne peuvent être utilisées pour la synthèse des composés de l'hydroxonium et leur utilisation dans le cas de l'argent devient difficile et fastidieuse en raison de la faible stabilité du chlorure d'argent. Nous avons donc testé dans un deuxième temps les propriétés d'échanges cationiques des composés $A_{12}M_{33}O_{90}$ vis-à-vis de solutions aqueuses. L'action d'une solution acide sur les composés $Rb_{12}B_{30}W_3O_{90}$ puis d'une solution de nitrate d'argent sur les

produits obtenus a été étudiée. La technique opératoire est la suivante: les oxydes $Rb_{12}B_{30}W_3O_{90}$ placés sur creuset filtrant n° 4 sont traités par une solution 6 N d'acide nitrique. Pour un gramme d'oxyde, environ un litre d'acide est nécessaire afin d'avoir un échange total. Les produits obtenus sont alors lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve. L'action d'une solution 2 N de $AgNO_3$ sur les poudres obtenues précédemment est effectuée de la même façon. Une étude TG-ATD, le dosage du rubidium ainsi que de l'argent par spectroscopie d'absorption atomique permettent d'établir avec précision la composition des produits finaux.

L'action d'une solution nitrique sur les composés du rubidium conduit à un remplacement total du rubidium par l'ion H_3O^+ . Ce type de réaction est d'ailleurs observé quelle que soit la nature de l'acide. De plus nous constatons que cet échange est réversible: l'action d'une solution de chlorure de rubidium sur les oxydes d'hydroxonium conduit aux composés du rubidium:



L'action d'une solution de nitrate d'argent sur les composés d'hydroxonium met également en évidence leur capacité d'échange cationique, l'échange est très rapide et réversible

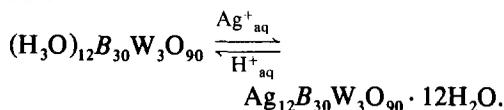


TABLEAU IV

LES COMPOSÉS $(H_3O)_{12}M_{33}O_{90}$ ET $A_{12}M_{33}O_{90} \cdot 12H_2O$ ($A = K, Ag$): PARAMÈTRES CRISTALLINS ET DENSITÉS

Composition	a^a (Å)	c^a (Å)	d_{obs} (g/cm ³)	d_{calc} (g/cm ³)
$(H_3O)_{12}Nb_{30}W_3O_{90}$	7.481 (2)	42.97 (1)	4.02	3.99
$(H_3O)_{12}Ta_{30}W_3O_{90}$	7.470 (2)	43.03 (1)	6.13	6.11
$Ag_{12}Nb_{30}W_3O_{90} \cdot 12H_2O$	7.483 (3)	43.32 (2)	4.99	4.97
$Ag_{12}Ta_{30}W_3O_{90} \cdot 12H_2O$	7.469 (2)	43.30 (1)	7.09	7.09
$K_{12}Nb_{30}W_3O_{90} \cdot 12H_2O$	7.540 (2)	43.35 (1)	4.29	4.25
$K_{12}Ta_{30}W_3O_{90} \cdot 12H_2O$	7.516 (3)	43.25 (2)	6.39	6.36

^a Paramètres en notation hexagonale.

TABLEAU V

DONNÉES SUR LA THERMOLYSE DES COMPOSÉS OBTENUS PAR ÉCHANGES D'IONS

Composition	Température de deshydratation ($\pm 10^\circ\text{C}$)	$\Delta m\%$ (obs)	$\Delta m\%$ (calc)	a^a (Å)	c^a (Å)
$(\text{H}_3\text{O})_{12}\text{Nb}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90}$	280	4.40	4.3	7.53	43.08
	425	6.6	6.5		
$(\text{H}_3\text{O})_{12}\text{Ta}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90}$	300	3.0	2.8	7.54	43.25
	550	4.5	4.2		
$\text{Ag}_{12}\text{Nb}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	420	3.5	3.4	7.47	43.30
$\text{Ag}_{12}\text{Ta}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	420	2.6	2.4	7.44	43.17
$\text{K}_{12}\text{Nb}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	230	4.30	3.95	7.48	43.21
$\text{K}_{12}\text{Ta}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	220	2.40	2.66	7.46	43.10

^a Paramètres des phases anhydres déterminés à partir des clichés de diffraction \times obtenus à la chambre haute température.

(c) *Caractéristiques cristallographiques.* Le tableau IV rassemble les données cristallographiques relatives aux composés $(\text{H}_3\text{O})_{12}M_{33}O_{90}$ et $A_{12}M_{33}O_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Les paramètres des composés $(\text{H}_3\text{O})_{12}M_{33}O_{90}$ sont très voisins de ceux observés pour les autres oxydes $A_{12}M_{33}O_{90}$. Les oxydes hydratés de l'argent et du potassium se distinguent des autres phases par une valeur du paramètre c nettement supérieure. Les densités observées pour ces composés sont en bon accord avec les densités calculées sur la base d'un motif par maille hexagonale, confirmant ainsi les résultats analytiques obtenus pour ces composés.

4. Evolution thermique des oxydes d'hydroxonium et des oxydes hydratés: Les composés $A_{12}B_{30}W_3O_{90}$ ($A = \text{H}, \text{Ag}, \text{K}$; $B = \text{Nb}, \text{Ta}$)

L'étude thermogravimétrique de ces composés fait apparaître lors de l'élévation de température, le départ de 12 molécules d'eau (tableau V) par formule $(\text{H}_3\text{O})_{12}M_{33}O_{90}$ et $A_{12}M_{33}O_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Cette perte d'eau se traduit en ATD (fig. 4) pour chaque composé par un pic endothermique, culminant à des températures comprises entre 220 et 420°C . La stabilité des composés hydratés dépend de la nature de l'ion d'insertion: les composés de l'argent sont les plus stables, alors que ceux du potassium se déshydratent le plus facilement. En revanche la température de déshydratation

de ces phases ne dépend pratiquement pas de la nature des éléments des sites octaédriques, niobium ou tantale (tableau V). Une étude à la chambre haute température Guinier-Lenné montre que cette déshydratation s'effectue sans destruction de la structure. Il y a passage continu du composé hydraté au composé anhydre, avec évolution continue des paramètres de la maille hexagonale et une variation notable des intensités relatives des raies de diffraction est observée dans le cas de l'argent. Les caractéristiques cristallographiques des oxydes anhydres mesurées à haute température (tableau V) montrent que les oxydes $\text{Ag}_{12}B_{30}W_3O_{90}$ et $\text{K}_{12}B_{30}W_3O_{90}$ se distinguent des composés $\text{H}_{12}B_{30}W_3O_{90}$: les premiers sont caractérisés par des paramètres inférieurs à ceux des oxydes hydratés, alors que les seconds présentent une maille de dimensions supérieures à celle des oxydes $(\text{H}_3\text{O})_{12}B_{30}W_3O_{90}$. Une étude par thermogravimétrie et diffraction X des oxydes anhydres, à l'air et à température ordinaire met en évidence leur caractère zéolithique: ces composés absorbent très rapidement l'eau atmosphérique pour redonner les composés de départ.

L'allure des courbes ATD, à plus haute température, relative aux oxydes anhydres $A_{12}B_{30}W_3O_{90}$, montre que la stabilité thermique de ces derniers dépend de la nature de A et

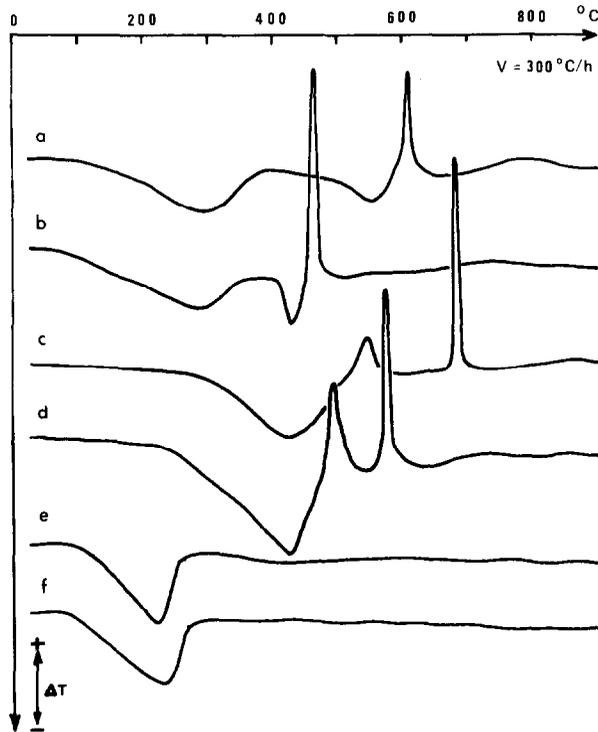


FIG. 4. Courbes ATD des composés: (a) $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Ta}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90}$; (b) $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Nb}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90}$; (c) $\text{Ag}_{12}\text{Ta}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; (d) $\text{Ag}_{12}\text{Nb}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; (e) $\text{K}_{12}\text{Ta}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; (f) $\text{K}_{12}\text{Nb}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

B. Dans le cas des composés $\text{H}_{12}\text{B}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90}$, les pics endothermiques culminant respectivement à 425°C pour le niobium et 550°C pour le tantale, correspondent au départ des six molécules d'eau. Les pics exothermiques dont les maxima sont pointés à 460°C pour $B = \text{Nb}$ et 610°C pour $B = \text{Ta}$ traduisent la formation des phases de type $\delta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ et $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Les composés du potassium $\text{K}_{12}\text{B}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90}$ sont les plus stables. Dans le cas du niobium, le cliché haute température révèle, à 820°C et pour une vitesse de chauffe de l'ordre de 15°C/hr, la formation d'une phase de type bronze oxygéné de tungstène quadratique. Cette transformation se fait sans effet thermique apparent sur la courbe ATD alors que le tantalate trigonal reste stable dans tout le domaine de température étudié (jusqu'à 900°C). Les composés de l'argent $\text{Ag}_{12}\text{B}_{30}\text{W}_3\text{O}_{90}$ sont décomposés respectivement dès 490°C dans le cas du niobium et dès 540°C dans le cas du tantale. Les deux

pics exothermiques observés pour chacune de ces phases correspondent à l'apparition de plusieurs phases que nous n'avons pas cherché à identifier.

Discussion

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que les éléments constituant la charpente $M_{33}\text{O}_{90}$ occupent des positions très voisines de celles rencontrées dans le niobate $\text{Ti}_8\text{Nb}_{22}\text{O}_{59}$. Dans ce dernier cas, se pose cependant le problème de la composition chimique de cette phase dont la formulation $\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{33}\text{O}_{88.5}$ traduit un défaut d'oxygène. Trois hypothèses sont alors à envisager pour ce composé:

- existence de lacunes sur le réseau oxygène
- présence de fluor, dans l'oxyde Nb_2O_5 , qui pourrait compenser ces lacunes,
- possibilité de niobium en sites interstitiels.

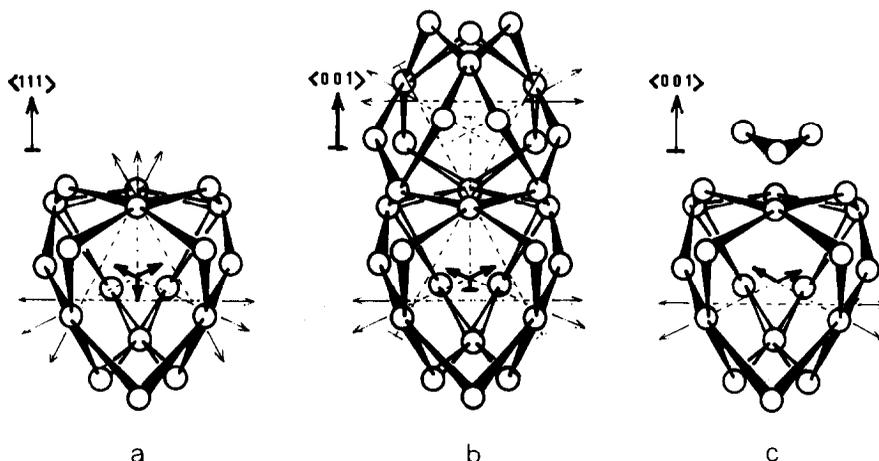


FIG. 5. Représentation schématique des cages O_{18} et O_{21} montrant les directions des tunnels hexagonaux. (a) Cage O_{18} des composés $A_2M_7O_{18}$ de type pyrochlore. (b) Association de deux cages O_{18} dans les composés $A_{12}M_{33}O_{90}$. (c) Cage O_{21} des phases $A_2M_7O_{18}$ et $A_{12}M_{33}O_{90}$.

L'existence de lacunes sur le réseau des oxygènes, peut être envisagée. Elle pourrait entraîner des contraintes moins importantes sur le réseau des couches M_6O_{15} (figs. 2, 3) qui contiennent des octaédres assez distordus (2). L'aptitude du niobium à prendre une coordination pyramidale (7) serait en accord avec cette hypothèse.

La présence éventuelle de fluor, couramment observée dans les oxydes de niobium (8), conduisant ainsi à la formulation $Tl_{12}Nb_{33}O_{88.5}F_{1.5}$, ne peut, elle non plus, être rejetée. Nous avons en effet essayé de synthétiser le composé $Rb_{12}Nb_{33}O_{88.5}$ également décrit par Gasperin (3) en utilisant soit du Nb_2O_5 commercial, soit du Nb_2O_5 résultant de l'oxydation de niobium métallique. Dans le premier cas nous obtenons une phase pure, isotype de nos composés, et de paramètres ($a = 7.51 \text{ \AA}$, $c = 43.15 \text{ \AA}$) légèrement différents de ceux de $Rb_{12}Nb_{30}B'_3O_{90}$ ($B' = W, Mo$). Dans le second cas, la phase apparaît, mais toujours mélangée à une autre phase de composition $RbNb_3O_8$. Cette même synthèse, réalisée avec du Nb_2O_5 commercial préalablement calciné à 1200°C pendant 24 heures, conduit au même mélange avec cependant une proportion plus importante de la phase de Gasperin.

L'existence des composés $KTa_{3.4}O_9$ et $K_6Ta_{10.8}O_{30}$ dont la structure décrite par Gatehouse (9) est caractérisée par la présence de tantale interstitiel, situé dans les tunnels de section triangulaire, conduit également à envisager pour ces phases la présence de niobium en site interstitiel de coordination 9. Toutefois le niobate $Tl_{12}Nb_{33}O_{88.5}$ ne présente pas de tunnels de ce type et seule la cavité octaédrique située dans le bloc M_6O_{24} pourrait être occupée. Une telle hypothèse qui conduit à des distances Nb-Nb très courtes est moins probable.

Une étude structurale d'un composé de l'hydroxonium, dans lequel le niobium est le seul atome lourd devrait apporter des renseignements intéressants sur ce phénomène.

Le réseau hôte $M_{33}O_{90}$ définit deux types de cavités occupées par les ions d'insertion: rubidium, césium et thallium:

des cavités en " O_{18} " identiques à celles rencontrées dans les pyrochlores (fig. 5a), des cavités en " O_{21} " comme dans les oxydes $A_2M_7O_{18}$ (2) (fig. 5c).

Ces deux types de cages communiquent entre elles, parallèlement au plan de base de la maille hexagonale, en mettant en commun les hexagones gauches d'oxygène qui les délimitent. De plus, les cavités en " O_{18} " communi-

quent entre-elles, deux à deux, parallèlement à la direction $\langle 001 \rangle$ (fig. 5b). Il faut remarquer que la différence entre ces deux types de cages pourrait expliquer les résultats obtenus par Gasperin qui mettent en évidence deux sortes d'ions thallium: un premier type d'ions thallium occupe en effet des positions bien déterminées dans les cages " O_{21} " les plus limitées, alors que les ions thallium du second type sont distribués sur plusieurs types de sites, traduisant une délocalisation de ces ions dans les cages " O_{18} ", analogue à celle rencontrée dans les pyrochlores $TiMWO_6$ (10) et $TiNb_2O_5F$ (11). Une distribution semblable des ions thallium dans nos composés est également probable. D'autre part, les résultats obtenus pour $Rb_{12}Nb_{30}W_3O_{90}$, bien que moins précis, laissent penser que le rubidium est également situé comme dans les pyrochlores RbB_2O_6 (10) très près du centre des cages. Cette analogie avec les pyrochlores pose par ailleurs le problème de la non-stoechiométrie sur les cations en insertion. La possibilité d'existence de composés plus riches en thallium, correspondant aux pyrochlores $Tl_{1+\alpha}(M_{1+\alpha}W_{1-\alpha})O_6$ ($M = Ta, Nb$) (12), doit donc être envisagée. D'après les études effectuées dans le cas des pyrochlores $KMWO_6 \cdot H_2O$ (13) et $AgMWO_6 \cdot H_2O$ (14) ($M = Ta, Nb$), il est permis de penser que dans les composés hydratés du potassium et de l'argent, les ions K^+ et Ag^+ quittent le centre des cavités pour venir occuper le centre des hexagones gauches d'oxygène qui les délimitent. Le changement important des intensités du cliché de poudre, observé lors de la déshydratation des composés de l'argent, serait en accord avec ce point de vue. Le nombre de paramètres variables, trop grand compte tenu du nombre limité d'informations dont nous disposons sur poudre, ne permet pas d'effectuer une étude précise et significative de cette structure.

Les propriétés d'échange cationique de ces composés les rapprochent également des pyrochlores AB_2O_6 pour lesquels nous avons mis en évidence des propriétés analogues (13–15). Elles résultent vraisemblablement de

l'existence de tunnels entrecroisés. Dans la structure pyrochlore, au niveau des cages en " O_{18} " s'entrecroisent, en effet, six tunnels d'axes dirigés suivant les directions $\langle 110 \rangle$ de la maille cubique (Fig. 5a) permettant ainsi un déplacement tridimensionnel des cations en insertion. Dans le cas des oxydes $A_{12}M_{33}O_{90}$, nous trouvons au niveau des cavités, trois tunnels entrecroisés d'axes dirigés suivant les directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ de la maille hexagonale. Suivant c , les tunnels de longueur infinie dans les pyrochlores font place à des tunnels de longueur finie (fig. 5b), correspondant à une distance de l'ordre de 4.3 Å entre deux centres de cages " O_{18} " voisines. Cet enchevêtrement des tunnels permet là encore un déplacement tridimensionnel des cations en insertion, le déplacement suivant c étant cependant limité par les feuillets M_6O_{15} des couches M_7O_{18} .

Les résultats obtenus au cours de cette étude permettent d'envisager pour ces composés des propriétés de conduction ionique intéressantes.

L'étude des autres termes de la série est actuellement en cours.

Note additionnelle: A l'issue de ce travail, nous avons eu connaissance des travaux effectués simultanément par Gatehouse (16) dans le cas d'un monocristal du niobate $Rb_{15}Nb_{33}O_{90}$. Nous remercions vivement cet auteur qui nous a communiqué ses résultats et nous a suggéré une étude à partir des diagrammes de poudre en utilisant les coordonnées obtenues sur monocristal, permettant ainsi de valider notre modèle cristalochimique. Les résultats obtenus ici sont en très bon accord avec ceux obtenus pour $Tl_6Nb_{22}O_{59}$ (3) et $Rb_{15}Nb_{33}O_{90}$ (16) qui présentent pour le squelette " $Nb_{33}O_{90}$ " des coordonnées pratiquement identiques.

References

1. J. SINGER, W. L. FIELDER, H. E. KAUTZ, ET J. S. FORDYCE, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 614 (1976).
2. G. DESGARDIN, C. ROBERT, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.*, sous presse.
3. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 319 (1977).
4. D. BABEL, G. PAUSEWANG, ET W. VIEBAHN, *Z. Naturforsch. B* **22**, 1219 (1967).

5. B. RAVEAU ET J. C. THOMAZEAU, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **226**, 540 (1968).
6. C. MICHEL, C. ROBERT, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **10**, 949 (1975).
7. B. M. GATEHOUSE, D. J. LLOYD, ET B. K. MISKIN, N.B.S. Spec. Pub. 364, Solid State Chem., Proc. of the 5th Mater. Res. Symp., p. 15, (1972).
8. S. ANDERSON ET A. ASTROM, *Acta Chem. Scand.* **18**, 2233 (1964).
9. B. M. GATEHOUSE, *J. Less-Common Metals* **50**, 139 (1976).
10. C. MICHEL, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **8**, 201 (1973).
11. G. ORY, J. L. FOURQUET, C. JACOBINI, J.P. MIRANDAY, ET R. DE PAPE, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **273**, 747 (1971)
12. G. ALLAIS, C. MICHEL, ET B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **274**, 1625 (1972).
13. C. MICHEL, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 247 (1975).
14. D. GROULT, C. MICHEL, ET B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **274**, 374 (1972).
15. M. HERVIEU, C. MICHEL, ET B. RAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 3939 (1971).
16. B. M. GATEHOUSE, *J. Solid State Chem.*, à paraître.