

Etude en spectroscopie infrarouge de molybdates non-stoechiométriques

M. J. PELTRE, D. OLIVIER, ET H. PEZERAT

*Laboratoire de Chimie des Solides, E.R. 133 CNRS, Université Paris VI,
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05*

Received August 3, 1976; in revised form August 27, 1977

The hydrated molybdates of the magnesium and alkaline series depart appreciably from stoichiometry. Cation vacancies are found to be compensated by protons. Infrared study of several isomorphous hydrogenated or deuterated compounds leads to some structural models. For stoichiometric compounds, the limit formula is $K_2Mg_4Mo_4O_{16}(OH)_2(H_2O)_2$. The hydrogen atoms are bound to oxygen atoms forming microchains. One can distinguish three groups of nonstoichiometric compounds characterized by isolated magnesium vacancies compensated by protons giving OH groups; pairs of magnesium vacancies compensated by protons giving OH and H_2O groups; clusters of molybdenum, oxygen, and potassium vacancies compensated by protons giving OH groups and generated by an interstitial magnesium atom.

Le travail ci-dessous fait suite à une étude de nonstoechiométrie (1) dans certains molybdates hydratés mixtes des métaux de la série magnésienne et des alcalins. La formule globale de ces composés, correspondant au contenu limite de la maille élémentaire monoclinique est



où M est le cation divalent et A le cation alcalin. Nous avons symbolisé par φ_x (MA) la phase cristallographique qui les définit. Ces composés peuvent présenter des écarts à la stoechiométrie pour l'ensemble des atomes présents. Le déficit de charge positive résultant est compensé par un apport de protons supplémentaires.

En nous appuyant, dans cet article, sur les données de la spectroscopie infrarouge, nous allons proposer des modèles de localisation pour les différents atomes d'hydrogène. Ce

sont d'une part les six atomes d'hydrogène contenus dans la maille élémentaire d'un composé stoechiométrique ("hydrogènes stoechiométriques"), d'autre part les atomes d'hydrogène qui compensent le déficit de charge positive créé par les lacunes cationiques ("hydrogènes de compensation" ou "hydrogènes non stoechiométriques").

Dans un autre article, à paraître (2), les données fournies par les études thermogravimétrique et thermodifférentielle nous permettront de confirmer ces modèles.

Les données structurales ont été présentées dans le premier article (1) et en particulier dans les Figs. 1 et 2 de ce mémoire.

La structure peut être décrite comme un empilement de feuillets parallèles au plan $(x0y)$. Chaque feuillet est composé d'un sous-ensemble octaédrique MO_6 situé entre deux couches de tétraèdres MoO_4 (3).

La cohésion entre les feuillets est assurée par des cations alcalins et probablement par



FIG. 1. Coordination des atomes d'oxygène dans un φ_x . Exemple d'un φ_x (MgK).

des protons comme nous serons amenés à le discuter plus loin.

Dans le sous-ensemble octaédrique, on distingue trois types d'octaédres:

—les octaédres Ω_1 tous occupés par les cations divalents dans le cas d'un φ_x stoechiométrique.

—les octaédres Ω_2 inoccupés et partageant deux faces opposées avec deux tétraédres MoO_4 .

—les octaédres Ω_3 normalement vides.

Les atomes d'oxygène du squelette sont répartis dans quatre positions cristallographiques différentes (voir article (1) Tableau I). Chaque position correspond à un type de coordination schématisé dans la Fig. 1.

On définit ainsi les oxygènes O_I , O_{II} , O_{III} et O_{IV} . Dans une maille élémentaire il y a quatre oxygènes O_I , quatre oxygènes O_{II} , huit oxygènes O_{III} et quatre oxygènes O_{IV} .

I. Données expérimentales

Les spectres infrarouge sont obtenus à partir de poudres. Pour chacun des échantillons nous avons systématiquement vérifié que pour des modes de pastillage différents, nous obtenions le même spectre. Nous avons opéré soit par dispersion de 2 mg de produit dans des pastilles de bromure de potassium, soit par mise en suspension de 5 mg de produit dans la vaseline entre deux monocristaux d'iodure de césium ou bien, dans le fluorolube entre deux monocristaux de fluorure de calcium. Les pastilles de KBr ont été préalablement chauffées à 150°C.

L'étude de l'évolution des spectres infrarouge en fonction de l'écart à la stoechiométrie d'une part, et de la nature du cation alcalin ou divalent d'autre part, va nous permettre d'abord d'attribuer les bandes de

vibration propres au réseau puis celles dues aux groupements OH ou H_2O .

Les paramètres et le contenu en nombre d'atomes par maille de tous les composés φ_x (MgK) étudiés en spectroscopie infrarouge sont donnés dans le Tableau III de l'article (1).

Dans la Fig. 2, nous avons reproduit les spectres infrarouge de 10 échantillons φ_x (MgK) sur les 24 étudiés. Pour montrer l'influence des écarts à la stoechiométrie, nous avons classé les échantillons de haut en bas par valeurs croissantes du paramètre a .

Dans les Figs. 3 et 4 nous donnons les spectres infrarouge de certains composés isomorphes dans lesquels le cation divalent en site octaédrique est du cobalt ou du zinc et l'alcalin du sodium ou du potassium.

A. Groupes vibrationnels propres au réseau

Dans cette partie, nous attribuerons les bandes de vibration du tétraèdre MoO_4 et celle de l'octaèdre MO_6 . Pour cela nous avons rassemblé dans le Tableau I les bandes observées pour des fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} pour certains échantillons φ_x (MgK), φ_x (CoK), φ_x (ZnK), φ_x (MgNa), φ_x (ZnZa).

A_1 Vibrations du tétraèdre MoO_4

Pour attribuer les vibrations du tétraèdre MoO_4 , nous nous référons aux travaux de Busey et Keller (4), Schwing-Weill et Arnaud-Neu (5), Mitchell et Trifiro (6), Caillet et Saumagne (7) et Paques-Ledent (8).

a. *Vibrations ν_1 et ν_3* . Les références ci-dessus et l'évolution des spectres infrarouge des φ_x (MgK) en fonction de l'écart à la stoechiométrie (Fig. 2) nous permettent d'attribuer la vibration ν_1 à la bande de fréquence quasi invariable située à 925 cm^{-1} et la vibration ν_3 à une bande formée de deux composantes. Pour un φ_x (MgK) proche de la stoechiométrie comme par exemple l'échantillon n° 260, ces deux composantes sont d'intensité égale et elles sont situées à 870 et

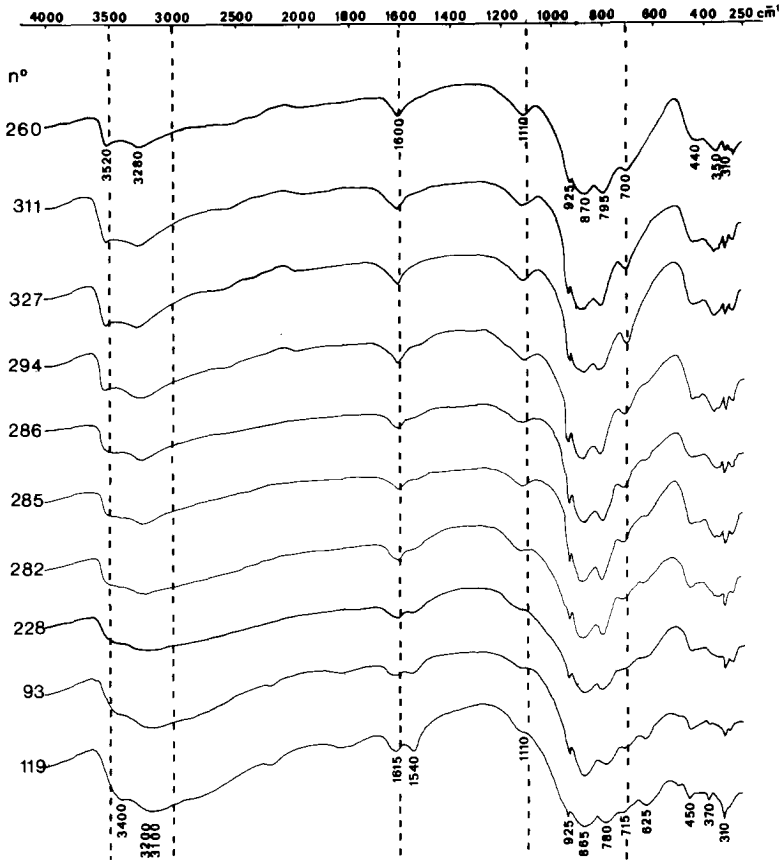


FIG. 2. Spectres infrarouge des dix échantillons φ_x (MgK) les plus significatifs. Pour les fréquences supérieures à 600 cm^{-1} , les spectres ont été obtenus dans le KBr, en deçà, nous avons utilisé la vaseline.

TABLEAU I

FRÉQUENCES ET ATTRIBUTION DES BANDES OBSERVÉES DANS LA PARTIE DU SPECTRE INFRAROUGE COMPRISE ENTRE $1000\text{ ET }250\text{ cm}^{-1a}$

| N° d'échantillon | ν_1 | ν_3 | | | W_α | W_β | ν_2 et ν_1' | ν_3' | ν_4 | ν_2' |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|------------|-----------|---------------------|------------|---------|----------|
| $\varphi_x(\text{Mg K})$ | 260 | 925 | 870 | 795 | 700 | | 440 à 420 | 355 à 345 | 310 | 285 |
| | 311 | 925 | 880 865 | 800 | 700 | | 440 415 | 355 et 335 | 310 | 285 |
| | 119 | 925 | 865 | 780 | 715 625 | | (490ep) 450 | 373 | 310 | 290 |
| $\varphi_x(\text{Co K}) A_4$ | 920 | 870 840 | 785 | 730 640 | | 420 | 360 | 325 | 300 | |
| $\varphi_x(\text{Zn K}) n^\circ 4$ | 925 | 885 845 | 775 | 715 | | 420 | 360 | 325 | 300 | |
| $\varphi_x(\text{Mg Na}) n^\circ 2$ | 935 | 875 840 | 790 | | 635 | | 425 | 375 345 | 310 | 292 282 |
| $\varphi_x(\text{Zn Na}) n^\circ 10$ | 935 | 875 835 | 795 | | | | 405 | 335 | 300 | |

^a $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ sont relatives aux tétraèdres MoO_4 ; ν_1', ν_2' et ν_3' aux octaèdres MO_6 ($M = \text{Mg, Zn ou Co}$), W_α et W_β sont des bandes provenant des liaisons OH.

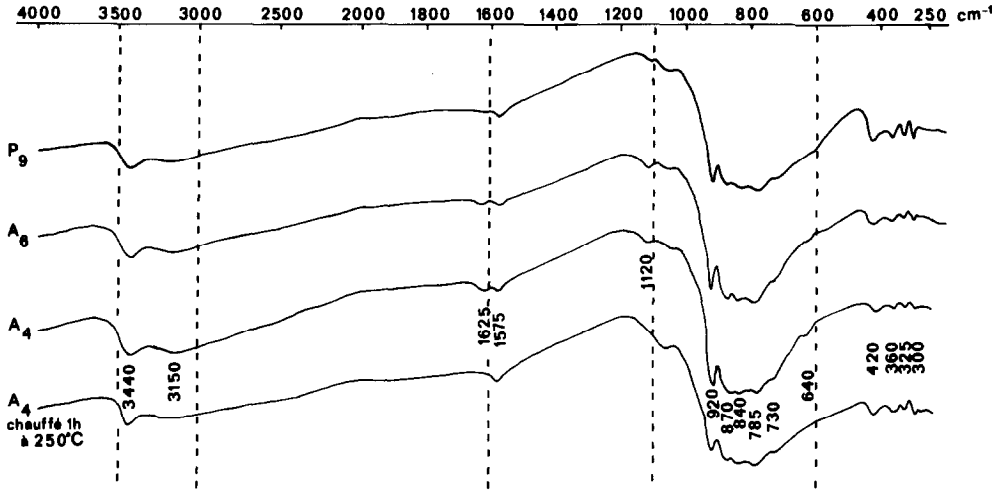


FIG. 3. Spectres infrarouge de trois échantillons $\phi_x(\text{CoK})$: P₉, A₆ et A₄ classés de haut en bas par valeur croissante du paramètre a. Le quatrième spectre est celui du résidu de chauffage du n° A₄ (30 min. à 250°C).

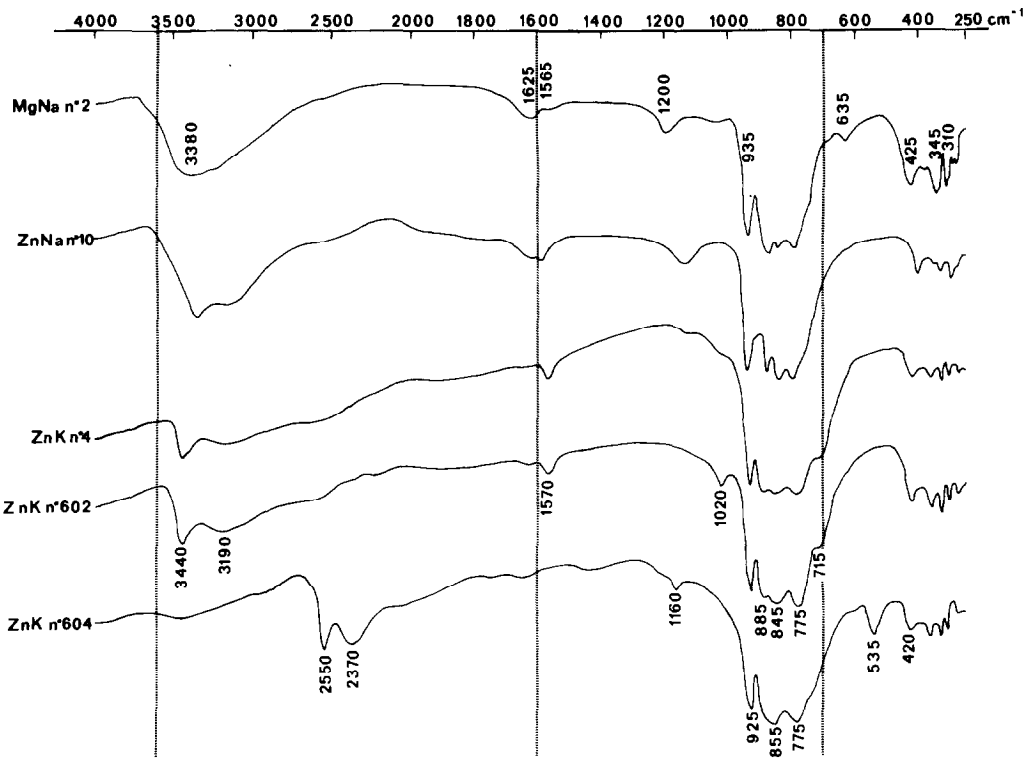


FIG. 4. Spectres infrarouge d'échantillons isomorphes: $\phi_x(\text{MgNa})$, $\phi_x(\text{ZnNa})$ et $\phi_x(\text{ZnK})$. Le $\phi_x(\text{ZnK})$, n° 604, a été préparé dans de l'eau lourde pure.

795 cm^{-1} . Par contre pour l'échantillon n° 119 ayant le plus grand nombre de lacunes en magnésium, (3,11 atomes de magnésium par maille, cf. Tableau III de l'article (1)) la deuxième composante de ν_3 s'élargit vers les basses fréquences et son intensité relative diminue.

La comparaison des spectres infrarouge des $\varphi_x(\text{MgK})$, des $\varphi_x(\text{CoK})$ et des $\varphi_x(\text{ZnK})$ (Figs. 2, 3, 4 et Tableau I) montre l'influence du cation divalent. Pour les $\varphi_x(\text{CoK})$ et (ZnK) la fréquence de la bande ν_1 reste au voisinage de 925 cm^{-1} . Par contre, pour la vibration ν_3 la levée de dégénérescence se manifeste cette fois-ci par l'apparition de trois composantes.

La variation de ν_3 en fonction de la nature du cation divalent et du taux de lacunes dans la couche octaédrique est à relier au fait que cette bande est très sensible à la symétrie du tétraèdre MoO_4 et donc à sa déformation. De plus, sa levée de dégénérescence est, selon certains auteurs (4, 5), à mettre en rapport avec l'hydratation du composé considéré. Ceci est à relier au fait que nos phases sont hydratées et de surcroît peuvent contenir des taux importants d'atomes d'hydrogène supplémentaires venus compenser les lacunes cationiques.

b. Vibrations ν_4 et ν_2 . D'après les travaux de Busey et Keller (4), Clark et Doyle (9), les vibrations ν_2 et ν_4 doivent être situées dans le domaine de vibrations compris entre 500 et 250 cm^{-1} . Leur attribution sera plus délicate car elles sont situées dans le même domaine que les vibrations des groupes MO_6 . Il est en particulier possible de confondre la vibration ν_4 du tétraèdre MoO_4 avec la vibration ν_2 des liaisons MO. Nous proposons pour les $\varphi_x(\text{MgK})$ d'attribuer respectivement à ν_2 et ν_4 du tétraèdre MoO_4 les bandes apparaissant aux fréquences de 440 et 310 cm^{-1} dont la position et l'intensité varient peu quand le taux de lacunes en magnésium augmente (Fig. 2).

A₂. Vibrations des groupes MO_6

Dans leurs travaux, Nakagawa et Shimanouchi (10), Kermarec (11), Lafont

(12) et Adams (13) situent à 370, 320 et 258 cm^{-1} les fréquences des bandes ν'_1 , ν'_3 et ν'_2 attribuées aux liaisons MgO dans le cas de magnésium hexacoordiné.

—Pour les $\varphi_x(\text{MgK})$ (Tableau I) les vibrations MgO dans les groupes octaédriques condensés MgO_6 peuvent correspondre, pour l'échantillon n° 260, aux vibrations situées à 440–420 cm^{-1} pour ν'_1 , 350 et 285 cm^{-1} pour ν'_3 et ν'_2 . Nous observons (Fig. 2) que l'intensité de ces bandes diminue lorsque le contenu en magnésium diminue ce qui est le cas, par exemple, pour les échantillons n° 285 et 119.

Dans le cas des composés à faible concentration en magnésium une épaulement difficile à attribuer apparaît vers les hautes fréquences au voisinage de 490 cm^{-1} .

—Pour les composés isomorphes $\varphi_x(\text{CoK})$ et $\varphi_x(\text{ZnK})$ nous attribuons la bande observée à 360 cm^{-1} à $\nu'_3(\text{MO})$.

B. Bandes d'absorption infrarouge des liaisons OH

La synthèse d'échantillons $\varphi_x(\text{ZnK})$ entièrement ou partiellement deutérés nous a permis d'attribuer les vibrations dues aux liaisons OH. Leurs fréquences sont données dans le Tableau II. Pour faciliter la discussion, nous appellerons $(\text{OH})_\alpha$ et $(\text{H}_2\text{O})_\alpha$ les groupes qui peuvent être formés à partir des atomes d'hydrogène normalement présents dans un composé stoechiométrique et $(\text{OH})_\beta$ et $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ ceux qui peuvent être formés à partir des atomes d'hydrogène de compensation.

L'étude de l'évolution des spectres des $\varphi_x(\text{MgK})$ en fonction de l'écart à la stoechiométrie et la comparaison des spectres de composés isomorphes va nous permettre d'attribuer les bandes d'absorption dues aux $(\text{OH})_\alpha$ et $(\text{H}_2\text{O})_\alpha$ d'une part et aux $(\text{OH})_\beta$ et $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ d'autre part.

B₁. Spectres infrarouge des $\varphi_x(\text{MgK})$ (Fig. 2)

Nous examinerons successivement les domaines des vibrations de valence, de déformation et de rotation plane et balancement.

—Dans le domaine de vibrations de valence, on observe pour tous les échantillons deux massifs principaux, l'un à 3400 cm^{-1} , l'autre vers $3280\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Nous les attribuons aux vibrations d'élongation de groupes $(\text{OH})_{\alpha}$ ou $(\text{H}_2\text{O})_{\alpha}$.

Dans le cas de φ_x peu lacunaires, une bande à 3520 cm^{-1} se superpose au premier massif.

Dans les échantillons très lacunaires, une nouvelle bande, mal définie et large, apparaît à 3100 cm^{-1} . Elle sera attribuée à des groupes $(\text{OH})_{\beta}$ ou $(\text{H}_2\text{O})_{\beta}$.

—Dans le domaine des vibrations de déformation $\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$ et δ'_{MOH} les $\varphi_x(\text{MgK})$ proches de la stoechiométrie présentent deux bandes principales δ et δ' à 1600 et 1110 cm^{-1} attribuables aux groupes formés à partir des hydrogènes stoechiométriques.

Lorsque le taux de lacunes en magnésium augmente, on observe une nouvelle bande de déformation vers 1540 cm^{-1} qui apparaît en même temps que la bande de valence à 3100 cm^{-1} . Ces deux bandes sont donc reliées à la présence de groupes $(\text{OH})_{\beta}$ ou $(\text{H}_2\text{O})_{\beta}$.

Dans le même temps, la bande δ est déplacée vers les hautes fréquences à 1615 cm^{-1} et la bande δ' devient plus faible et s'élargit vers les basses fréquences.

Dans la mesure où il existe vers 1600 cm^{-1} une bande de déformation de l'eau, nous amenant à retenir l'existence de groupe $(\text{H}_2\text{O})_{\alpha}$ dans la structure, il est possible d'associer à ces groupes la bande à $700\text{--}715\text{ cm}^{-1}$ comme une bande de rotation plane ou de balancement, bien qu'il s'agisse peut-être d'une bande de vibration angulaire d'un $(\text{OH})_{\alpha}$.

Dans les $\varphi_x(\text{MgK})$ les plus lacunaires, on note dans le même domaine de fréquence, l'apparition d'une bande à 625 cm^{-1} . Cette bande est, soit une bande de rotation plane-balancement de groupes $(\text{H}_2\text{O})_{\beta}$, soit une bande de déformation δ' due à des groupes $(\text{OH})_{\beta}$.

B₂. Spectres infrarouge de certains φ_x isomorphes

Nous allons voir maintenant l'influence du

cation alcalin et du cation divalent sur la valeur des fréquences attribuées aux groupes (OH) ou (H_2O) et sur l'intensité des bandes concernées.

a. Influence de l'alcalin. Nous comparons les spectres infrarouge des $\varphi_x(\text{MgK})$ à ceux des $\varphi_x(\text{MgNa})$ et ceux des $\varphi_x(\text{ZnK})$ à ceux des $\varphi_x(\text{ZnNa})$. Nous observons dans le Tableau II qu'en passant des composés potassiques aux composés sodiques la fréquence du premier massif des vibrations de valence est abaissée et celle de la bande de déformation $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ est augmentée. Pour les $\varphi_x(\text{ZnA})$, par exemple, le déplacement est de 80 cm^{-1} pour les vibrations de valence et de 25 cm^{-1} pour $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$.

Ce déplacement en sens inverse correspond à un renforcement des liaisons hydrogène dans les φ_x sodiques, ce qui est en accord avec le fait que le changement du potassium au profit du sodium entraîne une diminution importante de tous les paramètres cristallins et donc une diminution de certaines distances interatomiques et probablement des distances $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$.

b. Influence du cation divalent. Nous allons maintenant comparer les spectres infrarouge des $\varphi_x(\text{MgK})$ à ceux des $\varphi_x(\text{CoK})$ et (ZnK) .

—Le premier massif des bandes d'élongation des $\varphi_x(\text{ZnK})$ et (CoK) est à 3440 cm^{-1} au lieu de 3400 pour les $\varphi_x(\text{MgK})$. Cette bande est donc déplacée vers les hautes fréquences quand le rayon ionique du cation divalent augmente.

—La bande de déformation $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ est au contraire déplacée vers les basses fréquences quand on remplace le magnésium par du zinc ou du cobalt. Elle est à 1600 cm^{-1} pour les $\varphi_x(\text{MgK})$ stoechiométriques, à 1575 cm^{-1} pour les $\varphi_x(\text{CoK})$ et à 1570 cm^{-1} pour les $\varphi_x(\text{ZnK})$.

Des fréquences aussi basses pour des vibrations de déformation angulaire de l'eau peuvent surprendre mais elles se confirment en particulier par l'étude des spectres d'échantillons deutérés.

—La bande de déformation δ'_{MOH} est, elle aussi, située à des fréquences plus basses dans

TABLEAU II

FRÉQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION DES LIAISONS OH ET OD OBSERVÉES DANS DIVERS $\varphi_x(MA)^a$

| | | Vibrations de valence | | Vibrations de déformation | | Vibrations de rotation plane et balancement |
|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|-----------------------|---|
| | | Premier massif | Deuxième massif | $\delta_{(cm^{-1})}$ | $\delta'_{(cm^{-1})}$ | |
| $\varphi_x(MgK)$ | n° 260 | 3400 | 3280 | 1600 | 1110 | 700 |
| | n° 119 | 3400 | 3200 | 1615 | 1110 | 700 |
| | | | 3100 | 1540 | | 625 |
| $\varphi_x(CoK)$ | n° A ₄ | 3440 | 3150 | 1575 | 1060 | 730 |
| | | | | 1625 | 1120 | 640 |
| $\varphi_x(ZnK)$ | n° 602 | 3440 | 3190 | 1570 | 1010 | 715 |
| | n° 604 | 2550 | 2370 | 1160 | 745 | 530 |
| $\varphi_x(MgNa)$ | n° 2 | 3380 | | 1625 | 1200 | 635 |
| $\varphi_x(ZnNa)$ | n° 10 | 3360 | 3140 | 1595 | 1135 | |

^a L'échantillon $\varphi_x(MgK)$ n° 119 présente un taux de lacunes en cation divalent beaucoup plus élevé que le n° 260. L'échantillon $\varphi_x(ZnK)$ n° 604 est entièrement deutéré. Par comparaison à l'échantillon n° 602, le rapport des fréquences OH/OD est égal à 1.35.

$\varphi_x(CoK)$ et $\varphi_x(ZnK)$: de 1110 cm^{-1} dans les $\varphi_x(MgK)$ elle passe à 1060 cm^{-1} dans les $\varphi_x(CoK)$ et à 1010 cm^{-1} dans les $\varphi_x(ZnK)$.

Les bandes de déformation δ et δ' dues aux hydrogènes de compensation apparaissent dans les $\varphi_x(MgK)$ à des fréquences plus basses que celles dues aux hydrogènes stoechiométriques, par contre dans les $\varphi_x(CoK)$ elles apparaissent à des fréquences plus hautes. Nous confirmerons ultérieurement ces résultats par une étude infrarouge de ces échantillons en cours de déshydratation (2).

C. Spectre d'un $\varphi_x(ZnK)$ entièrement deutéré

Afin de lever quelques incertitudes quant aux attributions, deux composés $\varphi_x(ZnK)$ ont été préparés, l'un en milieu aqueux, le n° 602, l'autre en milieu entièrement deutéré, le n° 604.

Les deux spectres sont donnés dans la Fig. 4. L'échantillon 602, tant en diffraction des

rayons X qu'en spectroscopie infrarouge, est proche de la stoechiométrie.

Dans le Tableau II nous avons relevé la position des bandes (OH) et (OD) pour les deux composés étudiés. Nous avons calculé les rapports de leurs fréquences et obtenu des valeurs quasi constantes et avoisinant 1,35, ce qui correspond aux valeurs données par la plupart des auteurs (14).

Nous pouvons donc conclure qu'aucune ambiguïté ne subsiste quant à l'attribution à des liaisons (OH) des bandes à 1570 et 715 cm^{-1} . Tout au plus reste-t-il une incertitude quant à la nature de la bande à 715 cm^{-1} ("rocking-wagging" d'un $(H_2O)_a$ ou bande de vibration angulaire d'un $(OH)_a$). Toutefois, nous pouvons rejeter la possibilité de considérer cette bande comme une composante de la vibration ν_3 du tétraèdre MoO_4 , ainsi que le suggérait le travail de Plyasova *et al.* (15).

II. Interprétation des résultats. Discussion

L'ensemble des données expérimentales va nous permettre de proposer des schémas de localisation pour les atomes d'hydrogène stoechiométriques d'une part et pour ceux de compensation d'autre part.

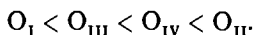
A. Hydrogènes stoechiométriques

Dans la structure d'un φ_x stoechiométrique il n'existe pas de cavité permettant l'insertion d'atomes d'oxygène en supplément de ceux normalement présents dans la maille. Nous devons donc considérer que les atomes d'hydrogène stoechiométriques seront fixés sur les oxygènes du squelette.

Dans la Fig. 1 nous avons classé par électronégativité croissante les quatre groupes d'oxygène rencontrés dans un φ_x stoechiométrique.

Les oxygènes O_I ont un état d'hybridation proche de sp^2 . Ce sont eux qui ont la plus faible probabilité de fixer les protons compensateurs. Dans l'échelle d'électronégativité croissante, viennent ensuite les oxygènes O_{III} . Ils sont liés à un atome de molybdène, un atome de magnésium et un atome de potassium. Leur possibilité de fixer un hydrogène doit également être considérée comme assez faible. La probabilité va en augmentant pour les oxygènes O_{IV} liés à un seul atome de molybdène et appartenant à la sphère de coordination de l'alcalin. Elle est encore plus grande pour les oxygènes O_{II} liés à deux atomes de magnésium.

Ainsi les données structurales permettent d'attribuer à chaque type d'oxygène, dans l'ordre ci-dessous, une probabilité croissante de fixer un ou deux atomes d'hydrogène



Ces atomes d'hydrogène vont appartenir à des groupes OH ou H_2O .

Trois hypothèses sont possibles quant à la répartition de ces groupes:

- (a) présence unique de groupes OH,
- (b) présence unique de groupes H_2O ,

(c) présence simultanée de groupes (OH) et (H_2O).

L'existence, dans les spectres infrarouge de l'ensemble des $\varphi_x(MA)$, d'une bande de déformation caractéristique des groupes H_2O nous permet tout de suite d'éliminer la première hypothèse (a).

L'étude infrarouge seule ne permet pas de trancher de façon certaine entre les hypothèses (b) et (c). Les fréquences observées pour les vibrations de valence sont trop faibles pour être attribuées à des groupes (OH) isolés et sans interaction, mais peuvent correspondre aussi bien à des groupes (OH) en interaction qu'à des groupes (H_2O).

Les résultats structuraux vont nous aider à choisir entre les hypothèses (b) et (c). En effet, la maille élémentaire contenant six atomes d'hydrogène, l'hypothèse (b) conduit à un total de 3 sites (H_2O) par maille. Ce nombre peut difficilement être harmonisé avec la symétrie de la maille. Par contre, l'hypothèse (c) permet un total de 4 sites par maille, soit 2 groupes (OH) et 2 groupes (H_2O) qui, structurellement, peuvent correspondre aux atomes d'oxygène O_I , O_{II} ou O_{IV} . Nous retiendrons donc l'hypothèse (c) comme la plus probable. Nous verrons (2) que l'étude thermique justifiera cette hypothèse.

En fonction du classement des différents atomes d'oxygène par électronégativité relative, les groupes $(OH)_\alpha$ et $(H_2O)_\alpha$ ont une probabilité maximum d'être formés à partir des oxygènes O_{II} ou O_{IV} .

Les fréquences des vibrations de valence étant relativement faibles, inférieures ou égales à 3520 cm^{-1} pour les $\varphi_x(\text{MgK})$ et 3440 cm^{-1} pour les $\varphi_x(\text{CoK})$ et $\varphi_x(\text{ZnK})$, il y a sans doute formation de liaisons hydrogène, aussi allons-nous chercher à localiser les atomes d'hydrogène au voisinage des segments oxygène-oxygène de longueur inférieure à 3 Å.

Pour cela nous examinons l'environnement en oxygène de chacun des oxygènes O_{II} et O_{IV} . Dans le Tableau III nous avons calculé les distances $O_{II}O$ et $O_{IV}O$, O étant un oxygène du squelette. Nous nous sommes

TABLEAU III

DISTANCES ENTRE UN OXYGÈNE O_{II} OU O_{IV} ET LES AUTRES ATOMES D'OXYGÈNE LES PLUS PROCHES [$\varphi_x(\text{CoK})A_2$]

| $O_{II}-O$ (Å) | |
|-------------------------|--|
| $O_{II}-O_{II} = 2.62$ | Diagonale de Ω_3 |
| $O_{II}-O_{IV} = 2.76$ | |
| $O_{II}-O_I = 2.81$ | Arête commune à deux octaèdres Ω_1 occupés par un cation divalent |
| $O_{II}-O_{III} = 2.91$ | Arêtes d'octaèdre Ω_1 |
| $O_{II}-O_{III} = 3.03$ | |
| $O_{IV}-O$ (Å) | |
| $O_{IV}-O_{II} = 2.76$ | Arêtes de tétraèdre MoO_4 |
| $O_{IV}-O_{III} = 2.86$ | |
| $O_{IV}-O_I = 2.92$ | |
| $O_{IV}-O_{IV} = 3.36$ | |

référés à l'analyse structurale d'un $\varphi_x(\text{CoK})$ (3) dont les paramètres cristallins sont

$$a = 9.58 \text{ \AA}, \quad b = 6.50 \text{ \AA}, \quad c = 7.58 \text{ \AA}, \\ \beta = 116^\circ 08.$$

Pour la formation de liaisons $O-H \cdots O$, nous pensons pouvoir exclure la direction $O_{II}-O_I$ arête commune à deux octaèdres Ω_1 occupés par un cation divalent. Il est également peu probable que puissent être retenues les directions $O_{II}-O_{III}$ arêtes d'octaèdres Ω_1 , et l'on peut exclure les directions $O_{IV}-O_{III}$ et $O_{IV}-O_I$, arêtes de tétraèdres MoO_4 . Restent donc les directions $O_{II}-O_{II}$, $O_{IV}-O_{II}$ et $O_{IV}-O_{IV}$ qui, d'ailleurs, mettent en jeu les atomes d'oxygène les plus électronégatifs.

Si l'on admet l'hypothèse d'une répartition des hydrogènes stoechiométriques en deux groupes $(OH)_\alpha$ et deux groupes $(H_2O)_\alpha$, par maille, on est conduit à deux modèles possibles, représentés sur la Fig. 5. Dans le modèle 5a, les hydrogènes sont portés par les oxygènes O_{IV} et l'angle $O_{II}O_{IV}O_{IV}$ est égal à $95^\circ 5'$; dans le modèle 5b, les oxygènes porteurs sont les O_{II} et l'angle $O_{IV}O_{II}O_{II}$ est égal à $116^\circ 3'$.

Chacun de ces modèles correspond à une chaînette de quatre atomes d'oxygène entre

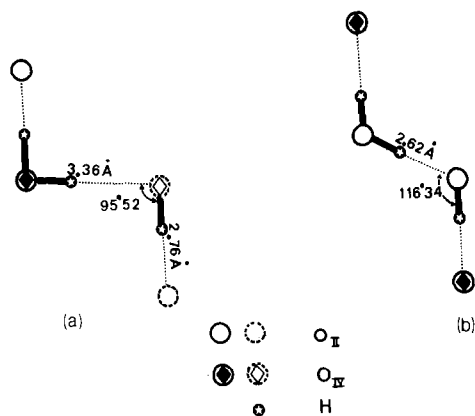


FIG. 5. Hypothèses, d'après les données structurales, de localisation des atomes d'hydrogène contenus dans un φ_x stoechiométrique.

lesquels trois atomes d'hydrogène sont en interaction. La maille élémentaire contiendrait deux motifs 5a ou deux motifs 5b.

En se reportant aux courbes de Nakamoto *et al.* (16) ou Novak (14) reliant les valeurs des fréquences observées aux distances oxygène-oxygène, nous allons voir comment les données de l'infrarouge vont nous permettre de préciser le modèle le plus probable.

Dans le Tableau IV nous comparons les distances oxygène-oxygène théoriquement attendues (14) pour les fréquences de vibrations de valence observées dans les $\varphi_x(\text{CoK})$, aux distances oxygène-oxygène de chacun des modèles proposés. Il apparaît que les distances oxygène-oxygène du modèle 5a sont nette-

TABLEAU IV

FRÉQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE POUR UN $\varphi_x(\text{CoK})$. COMPARAISON ENTRE LES DISTANCES OXYGÈNE-OXYGÈNE THÉORIQUES ET LES DISTANCES OBSERVÉES

| $\nu_{OH}(\text{cm}^{-1})$ | $d_{O \cdots O}$ (Å) | | |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------|-----------|
| | Valeurs théoriques (Novak, 1974) | Valeurs observées | |
| | | Modèle 5a | Modèle 5b |
| 3440 | 2.81 ± 0.03 | 3.36 | 2.76 |
| 3150 | 2.67 ± 0.03 | 2.76 | 2.62 |

ment différentes de celles attendues. Par contre, l'accord est bien meilleur avec le modèle 5b. Nous retiendrons donc ce second modèle comme schéma de localisation des atomes d'hydrogène. Il faut encore remarquer que les distances oxygène-oxygène observées sont un peu plus courtes que les distances attendues. Ceci s'explique sans doute par le fait que les directions de liaisons OH peuvent s'écarter des directions oxygène-oxygène.

Par ailleurs, toujours dans le même composé, on relève deux vibrations de déformation δ et δ' à 1575 et 1060 cm^{-1} (Tableau II). Ces deux bandes peuvent être reliées au modèle de microchaîne que nous avons avancé. En effet, la vibration δ' à 1060 cm^{-1} peut être rapprochée de celles à 1080 et 1160 cm^{-1} observées par Fripiat *et al.* (17) dans la boehmite, et attribuées à des configurations en chaîne formées par des groupes (OH), les oxygènes étant distants de 2.73 Å. Quant à la vibration δ on remarque que sa fréquence est particulièrement basse. Elle est probablement liée au caractère particulier des groupes (H_2O) et (OH) non vraiment différenciés dans la microchaîne.

B. Hydrogènes compensant les lacunes

Nous allons maintenant tenter de localiser dans la maille les atomes d'hydrogène compensant les lacunes cationiques en magnésium, molybdène et potassium.

Nous avons étudié précédemment (1) les origines des écarts à la stoechiométrie dans ces composés. Deux phénomènes principaux sont à distinguer. Le premier étant l'existence de lacunes de magnésium dans les octaèdres Ω_1 , le second est lié à la présence de magnésium interstitiel dans les octaèdres Ω_2 qui entraîne des doubles lacunes en molybdène, oxygène O_{IV} et potassium.

En règle générale nous placerons, dans la mesure du possible, les hydrogènes au plus près des déficits de charge créés. Il en résultera la formation des groupes $(\text{OH})_{\beta}$ ou $(\text{H}_2\text{O})_{\beta}$. Comme pour les hydrogènes stoechio-

métriques ces groupes ne peuvent être formés qu'à partir des oxygènes normalement présents dans la maille.

B₁. Lacunes en magnésium

Nous distinguerons deux catégories d'échantillons en fonction de leurs spectres infrarouge. Ces deux catégories recouvrent en fait une distinction entre échantillons à faible et à fort taux de lacunes en magnésium. Dans le premier cas ces lacunes pourront être considérées comme étant isolées, dans le second cas nous serons amenés à envisager la formation de paires de lacunes ("cluster") due à une plus forte probabilité de rencontre de ces défauts.

a. *Echantillons à faible taux de lacunes en magnésium.* Nous avons représenté sur la Fig. 6 une projection orthogonale déformée, sur le plan (xOy), d'un octaèdre Ω_1 normalement occupé par un atome de magnésium. Les arêtes sont égales deux à deux.

Lorsqu'il existe une lacune de magnésium dans un octaèdre Ω_1 , la coordination de chacun des six oxygènes sommets de l'oc-

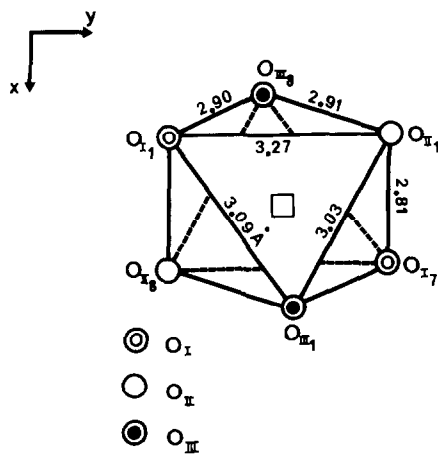
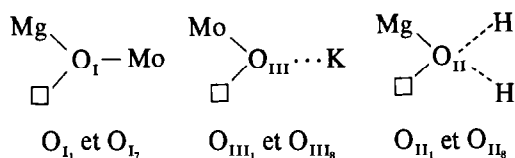


FIG. 6. Schéma d'un octaèdre Ω_1 (volontairement déformé pour rendre les arêtes plus visibles) en projection sur le plan (xOy). Les oxygènes sont désignés par deux chiffres, le chiffre romain définit la position cristallographique donc la coordination, le chiffre arabe définit l'atome individuel dans le groupe correspondant à une position générale.

taèdre concerné, peut être représentée par les schémas ci-dessous:



Les divers types d'oxygène sont classés de gauche à droite par électronégativité croissante.

Le déficit de charge de deux unités créé par la lacune de magnésium sera porté en priorité par les sommets de l'octaèdre devenu vacant. Il ne nous semble pas possible de fixer les deux protons compensateurs sur un même oxygène pour donner une molécule d'eau car il y aurait ainsi une dissymétrie dans la compensation des charges. De plus dans les spectres infrarouges nous n'observons pas de vibration correspondant à ce nouveau type d'eau. Nous proposons de placer les deux hydrogènes compensateurs en interaction entre les deux paires d'oxygène les plus électronégatifs, soit les paires $\text{O}_{II}\text{O}_{III}$ formant ainsi deux groupes $(\text{OH})_\beta$. Les oxygènes concernés sont ceux des arêtes $\text{O}_{IV}\text{O}_{III}$ et $\text{O}_{II}\text{O}_{III_6}$ de la Fig. 6, arêtes communes à des octaèdres vides.

Dans les spectres infrarouge des échantillons présentant un taux notable de lacunes de magnésium isolées, nous n'observons pas de bandes d'absorption spécifiques de ces $(\text{OH})_\beta$. Il est probable que ces groupes hydroxyles, pourtant visibles en analyse thermodynamique, vibrent en infrarouge à des fréquences voisines de celles des groupes $(\text{OH})_\alpha$. Dans un composé stoechiométrique les distances $\text{O}_{II}\text{O}_{III}$ sont égales à 2.91 Å, ce qui laisserait attendre une bande d'élongation vers 3500 cm^{-1} (14). En réalité, la présence d'une lacune dans un octaèdre Ω_1 entraîne des déformations locales d'où l'impossibilité de se référer à une valeur précise pour les distances oxygène-oxygène concernées. En conséquence le modèle structural proposé ci-dessus ne peut être considéré que comme l'hypothèse la plus probable.

b. Échantillons à taux élevé de lacunes de magnésium. Pour les $\varphi_x(\text{MgK})$ ayant un taux de lacunes en magnésium élevé, par exemple les échantillons n° 93 et 119 (Fig. 2), l'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un deuxième type d'eau. Nous avons vu que la fréquence de la vibration de déformation de ce groupe

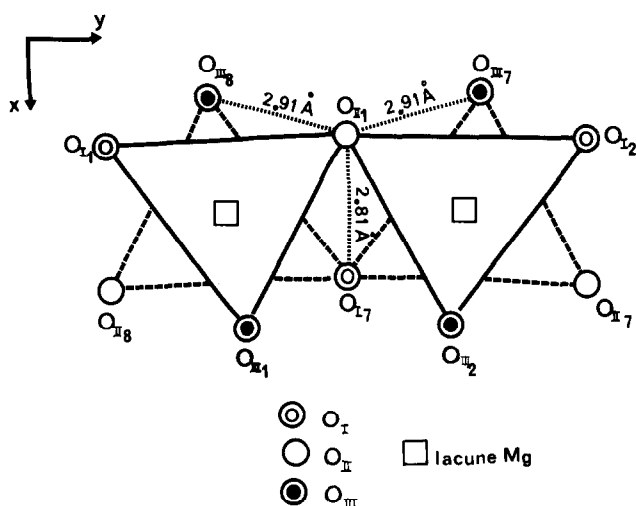


FIG. 7. Projection orthogonale de deux octaèdres Ω_1 voisins présentant des lacunes en magnésium (déformation analogue à celle de la Fig. 6). L'oxygène O_{II_1} n'est plus lié aux cations divalents. Il peut fixer deux hydrogènes pour donner un groupe $(\text{H}_2\text{O})_\beta$.

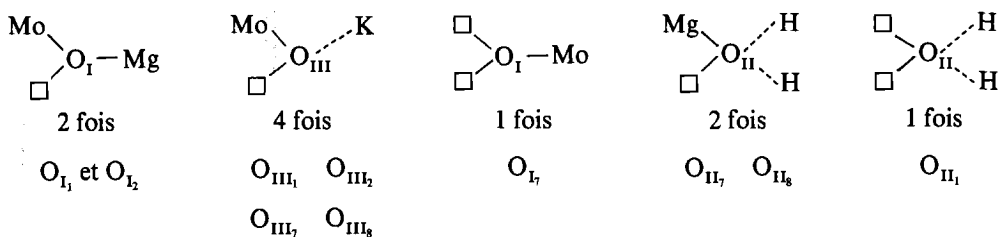
$(\text{H}_2\text{O})_\beta$ varie beaucoup en fonction de la nature du cation divalent, d'où sa localisation probable sur un oxygène de la couche octaédrique. Par ailleurs cette eau part très facilement lors du chauffage comme le montrera l'étude thermique (2) ce qui implique un oxygène porteur faiblement lié à la structure.

Pour rendre compte de ce phénomène, nous avons donc recouru à un modèle structural impliquant l'existence de lacunes de magnésium dans deux octaèdres Ω_1 voisins.

Nous avons représenté dans la Fig. 7 une projection orthogonale déformée, sur le plan (xOy) de deux octaèdres Ω_1 voisins appartenant à un $\varphi_x(\text{CoK})$. Ces deux octaèdres ont une arête commune $\text{O}_{\text{III}}\text{O}_{\text{IV}}$.

Dans ce cas, la coordination de chacun des dix atomes d'oxygène sommets de ces deux octaèdres se trouve modifiée et plus particulièrement celle des deux atomes de l'arête commune.

Nous donnons ci-dessous les différents types de nouvelle coordination. Nous notons leur fréquence de répétition. Nous classons les oxygènes concernés en fonction de leur charge résiduelle croissante.



L'oxygène O_{II_1} appartenant à l'arête commune, est celui qui porte la charge résiduelle la plus forte. S'il n'est relié à aucun cation métallique il peut fixer deux atomes d'hydrogène et donner un groupe $(\text{H}_2\text{O})_\beta$.

La rencontre de deux lacunes en cation divalent crée un déficit de charge de quatre unités. L'existence du groupe $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ rend compte seulement de la fixation de deux atomes d'hydrogène "non-stoechiométriques", d'où la nécessité de localiser deux

autres protons supplémentaires. Ces derniers peuvent être fixés sur les oxygènes O_{II} , et O_{II_6} donnant ainsi des $(\text{OH})_\beta$.

Dans les spectres infrarouges des φ_x lacunaires en magnésium, nous n'observons pas de vibration de valence supplémentaire vers les hautes fréquences. Nous devons donc conclure que les groupes $(\text{OH})_\beta$ et $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ partagent des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène avoisinants. Pour les $(\text{OH})_\beta$ il est vraisemblable qu'ils sont situés au voisinage des directions O_{II} , O_{III_2} et O_{II_6} , O_{III_1} , situation analogue au modèle des lacunes isolées.

Pour le groupe $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ il ne nous est pas possible d'envisager un modèle précis dans la mesure où l'oxygène O_{II_1} est relativement libre de se déplacer par rapport à sa position dans un composé stoechiométrique.

Toutefois, en se reportant au classement par électronégativité, on peut supposer que des liaisons hydrogène s'établissent avec deux des trois atomes O_{I} , O_{III} , et O_{III_6} . Il est probable également que la formation d'un $(\text{H}_2\text{O})_\beta$ va perturber la position des hydrogènes stoechiométriques dans la microchaîne $\text{O}_{\text{IV}}-\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{IV}}$ concernée, d'où peut être le glissement de

fréquence observé (Tableau II) pour la vibration $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ dans les composés les plus lacunaires en magnésium.

B₂. Lacunes en molybdène, oxygène et potassium

Nous avons établi dans un article précédent (1) que la présence d'un atome divalent interstitiel dans un octaèdre Ω_2 entraîne une paire de lacunes en molybdène dans les deux tétraèdres partageant une face commune avec

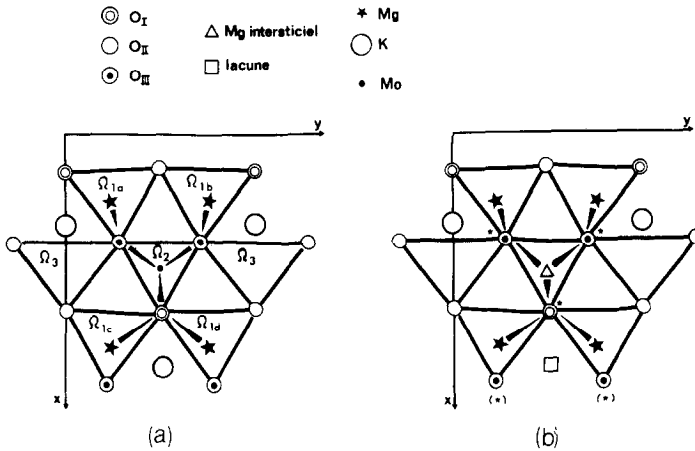


FIG. 8. (a) Coordination des oxygènes $O_I O_{II} O_{III}$ de la face supérieure d'un feuillet dans le cas d'un φ_x stoechiométrique. (b) Cas d'un interstitiel dans l'octaèdre Ω_2 . Les électronégativités créées sur les oxygènes sont représentées par des astérisques.

cet octaèdre Ω_2 occupé (troisième règle de Pauling). De plus nous avons observé que tout déficit de $2n$ atomes de molybdène par maille était—aux erreurs expérimentales près—accompagné d'un déficit de $2n$ atomes d'oxygène et de $2n$ atomes de potassium formant ainsi des groupes de lacunes ($MoOK$), où l'atome d'oxygène concerné est un O_{IV} .

Dans la Fig. 8, nous avons représenté des projections orthogonales très schématisées de la face supérieure d'un feuillet dans le cas d'un φ_x stoechiométrique (8a) et dans le cas où il y a un atome de magnésium interstitiel en Ω_2 (8b). Le déficit de charge positive est de huit unités, il sera porté essentiellement par les six oxygènes de l'octaèdre concerné et secondairement par les oxygènes de la sphère de

coordination des deux atomes de potassium absents (cf. Fig. 9).

Les spectres infrarouges (n° 311 par exemple) ne révèlent pas la présence de groupes $(H_2O)_\beta$. On doit donc envisager la formation de groupes $(OH)_\beta$. Le calcul des charges résiduelles montre que dans ce cas les atomes d'oxygène les plus électronégatifs sont les six sommets de l'octaèdre Ω_2 concerné (quatre oxygènes O_{III} et deux oxygènes O_I) qui vont probablement fixer six atomes d'hydrogène. Dans les molybdates étudiés ici, les fréquences des vibrations de valence sont inférieures à 3520 cm^{-1} , les atomes d'hydrogène de compensation doivent être situés au voisinage de segment oxygène—oxygène de longueur inférieure à 3 \AA . De plus sont exclus les segments oxygène—oxygène qui sont arêtes communes à deux octaèdres occupés. Restent seules possibles, bien, qu'arêtes d'un octaèdre occupé, les deux arêtes $O_{II} O_{III}$ (2.77 \AA) et les quatre arêtes $O_{III} O_I$ (2.87 \AA).

Nous considérerons comme le plus probable le modèle où les six atomes d'hydrogène seront à proximité immédiate de ces six segments, d'où des vibrations de valence qui se confondent avec celles des hydrogènes stoechiométriques.

Il faut noter que la répartition des atomes

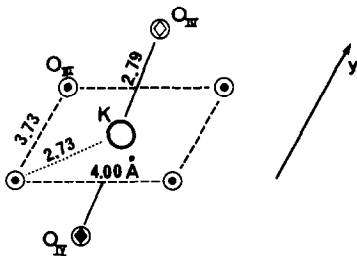


FIG. 9. Coordination d'un atome de potassium dans un $\varphi_x(MK)$. La direction $O_{IV}-K-O_{IV}$ n'est pas perpendiculaire au plan des quatre oxygènes O_{III} .

d'hydrogène non-stoechiométriques est obligatoirement modifiée lorsqu'il existe une ou plusieurs lacunes dans les octaèdres Ω_1 avoisinants.

Les deux autres atomes d'hydrogène de compensation restant à localiser peuvent être situés sur les deux oxygènes O_{IV} qui subsistent dans les sphères de coordination des deux atomes de potassium absents.

III. Conclusion

L'étude en spectroscopie infrarouge de cette catégorie de composés permet de tirer un certain nombre de conclusions.

(1°) L'hypothèse la plus probable pour les "hydrogènes stoechiométriques" se traduit par un modèle comportant, par maille, 2 groupes $(H_2O)_\alpha$ et 2 groupes $(OH)_\alpha$.

(2°) Deux des six atomes d'hydrogène stoechiométriques sont sur une diagonale d'un octaèdre Ω_3 , (type d'octaèdre ne contenant pas de cation divalent). Les quatre autres forment des ponts entre des oxygènes appartenant à des feuillets contigus. Ces liaisons renforcent ainsi la cohésion de la structure dans la direction normale au feuillet et jouent un rôle dans la déformation des mailles, consécutive, soit à l'un des phénomènes de non stoechiométrie, soit au remplacement du potassium par le sodium.

(3°) Le modèle proposé implique l'existence de microchaînes à trois branches (Fig. 5b). Cette configuration est probablement à mettre en relation avec la fréquence anormalement basse des vibrations de déformation observée dans les $\varphi_x(\text{CoK})$ $\varphi_x(\text{ZnK})$ $\varphi_x(\text{ZnZa})$ et $\varphi_x(\text{MgK})$ peu lacunaires.

(4°) Dans les composés non stoechiométriques, quand les lacunes en cations divalents sont peu importantes aucune nouvelle bande n'apparaît en infrarouge et les hydrogènes de compensation—suivant le modèle que nous proposons—se localiseraient sur des oxygènes de la couche octaédrique. Par ailleurs, la présence de cations divalents en interstitiels provoquent des doubles lacunes en (MoOK). La compensation (par apport d'hydrogènes) de ces lacunes ne provoque pas non

plus l'apparition de nouvelles bandes, ce qui nous conduit encore à proposer pour l'essentiel une localisation des hydrogènes en interaction entre des oxygènes de la couche octaédrique.

(5°) Quand les lacunes en divalent deviennent plus nombreuses, on note l'apparition de nouvelles bandes d'absorption correspondant à un nouveau type d'eau formé à l'occasion d'un regroupement des lacunes par paire.

Remerciements

Les auteurs remercient Mme M. Cruz, M. René Prost et M. J. J. Fripiat pour leurs lectures critiques de l'ensemble du texte. Mme Joëlle Guignard pour l'aide apportée lors des manipulations en milieu deutéré et enfin Mme Madeleine Bonnet pour sa participation à l'obtention de tous les spectres infrarouges.

Bibliographie

1. M. J. PELTRE ET H. PEZERAT, *J. Solid State Chem.* **22**, 4 (1977).
2. M. J. PELTRE ET H. PEZERAT, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
3. H. PEZERAT, Thèse Paris (1967).
4. R. H. BUSEY ET O. L. KELLER, JR., *J. Chem. Phys.* **41**, 1, 215 (1964).
5. M. J. SCHWING-WEILL ET F. ARNAUD-NEU, *Bull. Soc. Chim. Fr. 5e Sér.*, n° 3, 853 (1970).
6. P. C. H. MITCHELL AND F. TRIFIRO, *J. Chem. Soc. A*, 3183 (1970).
7. P. CAILLET ET P. SAUMAGNE, *J. Mol. Struct.* **4**, 351 (1969).
8. M. T. PAQUES-LEDENT, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **83**, 5, 185 (1974).
9. G. M. CLARK ET W. P. DOYLE, *Spectrochim. Acta* **22**, 1441 (1966).
10. I. NAKAGAWA ET T. SHIMANOCHI, *Spectrochim. Acta* **20**, 429 (1964).
11. Y. KERMAREC, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **258**, 24, 5836 (1964).
12. R. LAFONT, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **224**, 1481 (1947).
13. M. ADAMS, "Metal Ligand and Related Vibrations," Vol. V, Edward Arnold, London (1967).
14. A. NOVAK, in "Structure and Bonding" (J. D. Dunitz et P. Hemmerich, Eds.), Vol. 18, pp. 177-216. Springer-Verlag, Berlin, 1974.
15. L. M. PLYASOVA, B. I. JARKOV, G. N. KOUSTOVA, L. G. KARAKCHIEV, ET MM. ANDROUCHKEVIL, *Isz. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **9**, 3, 519 (1973).
16. K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES, ET R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480 (1955).
17. J. J. FRIPIAT, H. BOSMANS, ET P. G. ROUXHET, *J. Phys. Chem.* **71**, 1097 (1967).