

Diagramme de phases du système Tl₂O-MoO₃

MARCEL TOUBOUL, PAUL TOLEDANO, CORNEILLE IDOURA,
ET MARIE-MADELEINE BOLZE

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie 4, Place Jussieu (Bât. F) 75230 Paris Cedex 05, France

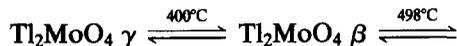
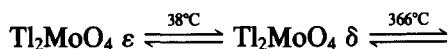
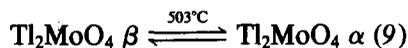
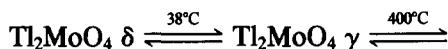
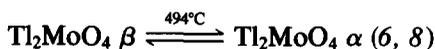
Received June 18, 1985

Six thallium(I) molybdates with numerous allotropic modifications have been found in the binary system Tl₂O-MoO₃; Tl₄MoO₅, Tl₂Mo₂O₇, Tl₈Mo₁₀O₃₄ (three forms), and Tl₂Mo₇O₂₂ (two forms) melt incongruently; Tl₂MoO₄ and Tl₂Mo₄O₁₃ which are trimorphic melt congruently. For the most part, the compounds were characterized by their powder diagram and by their IR spectrum which allowed comparisons with alkaline molybdates. © 1986 Academic Press, Inc.

Six molybdates de thallium(I) avec de multiples transformations allotropiques ont été mis en évidence dans le diagramme d'équilibre Tl₂O-MoO₃; Tl₄MoO₅, Tl₂Mo₂O₇, Tl₈Mo₁₀O₃₄ trimorphe, et Tl₂Mo₇O₂₂ dimorphe sont à fusion non congruente; Tl₂MoO₄ et Tl₂Mo₄O₁₃ sont trimorphes et présentent une fusion congruente. La plupart de ces composés ont été caractérisés par leur diagramme de poudre et par leur spectre infrarouge qui ont permis des comparaisons avec les polymolybdates alcalins. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Dans le cadre de l'étude des composés oxygénés du thallium(I), plusieurs polymolybdates (Tl₂Mo_nO_{3n+1}, n = 2, 3, 4, 7) ont été synthétisés au laboratoire sous forme de monocristaux (1, 2) et les structures de trois d'entre eux ont été résolues (3-5). Les composés suivants avaient déjà été signalés: Tl₄Mo₃O₁₁ (6), Tl₂Mo₂O₇ (6, 7), Tl₆Mo₇O₂₄ (7, 8), Tl₂Mo₃O₁₀ (6, 8), Tl₂Mo₄O₁₃, et Tl₄Mo₈O₂₆ (7), Tl₂Mo₅O₁₆, et Tl₂Mo₇O₂₂ (6); Tl₂MoO₄ se présente sous plusieurs variétés allotropiques mises en évidence par ATD selon les différents schémas suivants:



Gaultier et Pannetier (9) ont publié les diagrammes de poudre de deux variétés de Tl₂MoO₄; la maille est orthorhombique à 20°C et hexagonale à 50°C. Il faut noter que Rastogi et coll. (11) trouvent une seule forme, hexagonale, de Tl₂MoO₄.

Nos résultats (1-5) montrent des contradictions avec les données antérieures, notamment celles déduites du diagramme d'é-

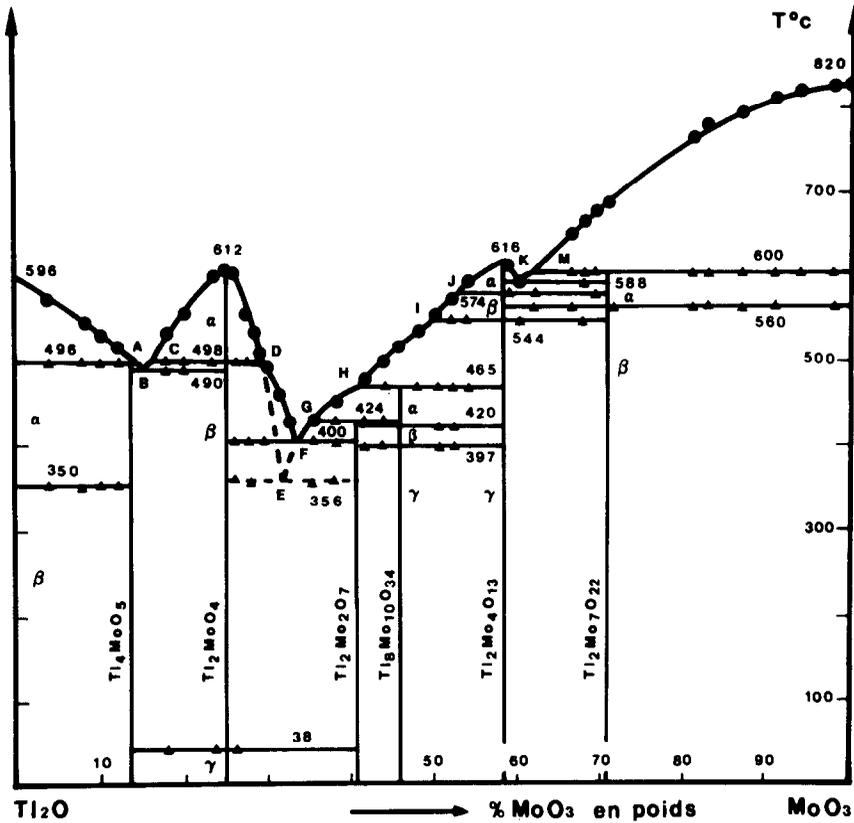


FIG. 1. Diagramme d'équilibre Tl_2O-MoO_3 .

équilibre $Tl_2MoO_4-MoO_3$ (6). Il était donc important de réexaminer ce binaire en l'étendant à la totalité du système Tl_2O-MoO_3 , afin de mieux cerner les conditions de formation et d'existence des molybdates de thallium(I).

Partie expérimentale

Le mode de préparation et l'analyse des produits sont décrits dans la thèse d'Idoura (12). L'analyse thermique directe et différentielle a été utilisée avec des dispositifs expérimentaux déjà décrits (13); les masses employées sont respectivement de l'ordre de 15 et 2 g et les creusets sont en platine.

Les spectres infrarouge de la plupart des composés rencontrés au cours de cette étude ont été établis entre 4000 et 200 cm^{-1}

(Fig. 2); les échantillons sont pastillés dans l'iodure de césium. Comme l'ont noté plusieurs auteurs (14, 15), en raison de la nature complexe des liaisons métal-oxygène et des distorsions existant dans les polyèdres métal-oxygène, il est difficile de faire une attribution complète des bandes observées, même quand la structure est connue; aussi, seul un examen qualitatif a pu être opéré, qui consiste essentiellement en une comparaison avec des spectres infrarouges, déjà publiés, de molybdates alcalins.

Résultats

50 mesures d'analyse thermique ont été effectuées (12). Elles ont permis de tracer le diagramme d'équilibre représenté sur la Fig. 1. Afin de ne pas encombrer le dessin,

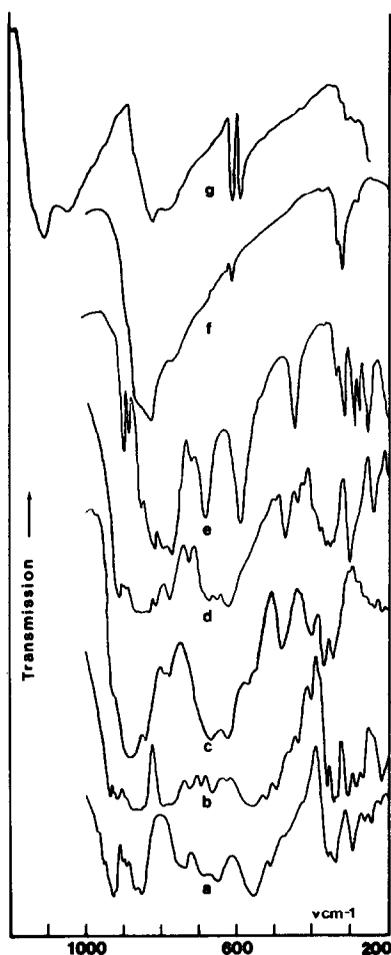


FIG. 2. Spectres infrarouge. (a) $Tl_2Mo_7O_{22}$ β ; (b) $Tl_2Mo_4O_{13}$ γ ; (c) $Tl_2Mo_3O_{10}$; (d) $Tl_8Mo_{10}O_{34}$ γ ; (e) $Tl_2Mo_2O_7$; (f) Tl_2MoO_4 α ; (g) Tl_4MoO_5 .

les graphiques de Tammann, déduits de l'étude calorimétrique des invariants, n'y sont pas reportés, ainsi qu'une partie des points expérimentaux.

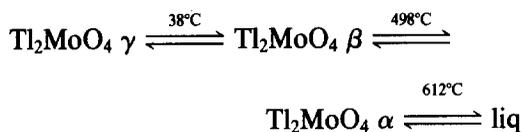
La multiplicité des transformations allotropiques, repérées sur les courbes d'ATD par des phénomènes réversibles, a compliqué l'interprétation des thermogrammes; de plus, des équilibres métastables se sont manifestés. Des recuits, variables en temps et en température suivant la composition des échantillons, ont donc été effectués, accompagnés d'un examen radiocristallo-

graphique systématique des poudres. Entre Tl_2O et Tl_2MoO_4 , les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation et la carbonatation des échantillons. Les formules chimiques de certains polymolybdates n'ont été attribuées qu'après la résolution de leur structure.

Hormis les deux oxydes MoO_3 et Tl_2O dimorphe (13, 16-18) six composés participent aux équilibres liquide-solide de ce système:

Tl_4MoO_5 . Ce composé n'a pu être obtenu sous forme monocristalline. Son diagramme de poudre (12) ne présente aucune analogie avec ceux des molybdates alcalins $A_6Mo_2O_9$ ($A = K, Rb$) (19) ou A_4MoO_5 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$) (19, 20). Cette dernière formule a été cependant retenue après l'examen du liquidus et des phénomènes invariants du diagramme d'équilibre.

Tl_2MoO_4 . L'ATD de ce composé montre sans ambiguïté la présence de trois variétés cristallines:



Le désaccord avec les précédentes mesures (6-10) peut être expliqué par l'utilisation au cours de ces travaux d'un échantillon non rigoureusement pur; en effet les phénomènes relevés à 366°C (6) et 400°C (9, 10) sont vraisemblablement dus aux invariants eutectiques, métastable (355°C) et stable (400°C), auxquels Tl_2MoO_4 α et β participent.

La variété α , hexagonale, a été également préparée par voie aqueuse (12); son spectre infrarouge présente une forte bande à 800 cm^{-1} caractéristique de l'ion MoO_4^{2-} isolé (10).

$Tl_2Mo_2O_7$. Des monocristaux blancs de mauvaise qualité ont été obtenus par refroidissement lent (2). Son spectre infrarouge indique l'absence de groupements isolés Mo_2O_7 comparables à Cr_2O_7 et la

présence plus probable de chaînes $(Mo_2O_7)_n$ identiques à celles existant dans les dimolybdates alcalins (14, 21, 22).

$Tl_8Mo_{10}O_{34}$. Ce composé est trimorphe. Sa formule n'a été attribuée qu'après la résolution de la structure de la variété γ (5).

$Tl_2Mo_4O_{13}$. Ce composé est également trimorphe. La résolution de la structure de la phase γ (4), ainsi que l'analyse à la microsonde électronique (12) ont confirmé sa formule. Son spectre IR ressemble plus à celui de $Cs_2Mo_4O_{13}$ (14) qu'à ceux de $Rb_2Mo_4O_{13}$ et $K_2Mo_4O_{13}$, qui présentent une structure différente (15).

$Tl_2Mo_7O_{22}$. Ce composé est dimorphe. La variété β est isostructurale de l'heptamolybdate de césium (3). Les spectres IR nous informent essentiellement sur l'arrangement des octaèdres MoO_6 , semblable dans ces deux composés (23); les quelques différences peuvent être dues aux polyèdres oxygénés entourant les ions Cs^+ et Tl^+ qui sont dissemblables.

Le composé $Tl_2Mo_3O_{10}$, qui n'a pas été décelé dans le diagramme d'équilibre, a pu être synthétisé (1, 12); l'allure générale de son spectre IR est voisine de celle des spectres des trimolybdates $A_2Mo_3O_{10}$ ($A = K, Rb, Cs$) (15).

Discussion

Malgré l'analogie apparente entre le diagramme d'équilibre présenté et celui décrit par Belyaev et coll. (6), l'interprétation des phénomènes thermiques est parfois totalement différente. Les points d'accord sont l'existence de deux variétés d'heptamolybdate $Tl_2Mo_7O_{22}$ et du dimolybdate $Tl_2Mo_2O_7$. En revanche, les composés $Tl_4Mo_3O_{11}$, $Tl_2Mo_3O_{10}$ (α, β, γ), et $Tl_2Mo_5O_{16}$ n'ont pas été retrouvés; à leur place, deux nouveaux molybdates, trimorphes, $Tl_8Mo_{10}O_{34}$, et $Tl_2Mo_4O_{13}$, participent aux équilibres stables de ce système. En comparant ce dernier avec les systèmes $A_2MoO_4-MoO_3$ connus ($A = Li, Na, K, Rb,$

Cs, Ag) (14, 24-27) on note des analogies et quelques différences. Ainsi est confirmée l'existence du tétramolybdate qui apparaît dans tous ces systèmes, et du dimolybdate qui est remplacé dans le système $Li_2MoO_4-MoO_3$, par $Li_4Mo_5O_{17}$ comparable à $Tl_8Mo_{10}O_{34}$ (24).

Références

1. M. TOUBOUL, P. TOLEDANO, ET G. PEREZ, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **278**, 417 (1974).
2. M. TOUBOUL ET P. TOLEDANO, *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 398 (1975).
3. P. TOLEDANO, M. TOUBOUL, ET P. HERPIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1859 (1976).
4. P. TOLEDANO ET M. TOUBOUL, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3547 (1978).
5. M. TOUBOUL, C. IDOURA, ET P. TOLEDANO, *Acta Crystallogr. Sect. C* **40**, 1652 (1984).
6. I. N. BELYAEV, A. K. DOROSHENKO, ET A. A. NESTOROV, *Russ. J. Inorg. Chem.* **16**, 1389 (1971).
7. M. RAGHUCHANDRA KINI, M. R. UDUPA, ET G. ARAVAMUDAN, *Curr. Sci.* **42**, 536 (1973).
8. R. S. SAXENA ET W. L. MITTAL, *Indian J. Chem.* **2**, 30 (1964).
9. M. GAULTIER ET G. PANNETIER, *Rev. Chim. Miner.* **9**, 271 (1972).
10. N. I. BASHILOVA ET N. I. NELYPINA, *Russ. J. Inorg.* **21**, 8 (1976).
11. R. P. RASTOGI, B. L. DUBEY, LAKSHMI, ET ISHWAR DAS, *Indian J. Chem. Sect. A* **15**, 849 (1977).
12. C. IDOURA, Thèse de 3^e cycle, Université P. et M. Curie, Paris (1984).
13. M. TOUBOUL, *Rev. Chim. Miner.* **8**, 347 (1971).
14. H. R. HOEKSTRA, *Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 1291 (1973).
15. B. M. GATEHOUSE ET P. LEVERETT, *J. Chem. Soc. A*, 2107 (1971).
16. M. TOUBOUL, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 570 (1972).
17. M. TOUBOUL, M. GANNE, C. CUCHE, ET M. TOURNOUX, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 1 (1974).
18. M. TOUBOUL ET Y. FEUTELAIS, *J. Solid State Chem.* **32**, 167 (1980).
19. G. WECK, H. KESSLER, ET A. HATTERER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 899 (1977); H. Kessler et A. Hatterer, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **274**, 623 (1972).
20. J. M. REAU ET C. FOUASSIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 398 (1971); J. M. Reau, C. Fouassier, et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3873 (1967).

21. A. W. ARMOUR, M. G. DREW, ET P. C. H. MITCHELL, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1493 (1975).
22. I. KNÖPNADEL, H. HARTL, W.-D. HUNNIUS, ET J. FUCHS, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1**, 823 (1974).
23. B. M. GATEHOUSE ET B. K. MISKIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 1293 (1975).
24. W. S. BROWER, H. S. PARKER, R. S. ROTH, ET J. L. WARING, *J. Cryst. Growth* **16**, 118 (1972).
25. P. CAILLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4750 (1967).
26. R. SALMON ET P. CAILLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1569 (1969).
27. R. KOHLMULLER ET J. P. FAURIE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4380 (1968).