

Chalcogénures à clusters de molybdène: Stabilité et réactivité des phases à l'argent

C. BOULANGER ET J. M. LECUIRE

*Université de Nancy I, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral,
Unité Associée CNRS No. 158, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre Les Nancy
Cedex, France*

Received September 21, 1987; in revised form February 17, 1988

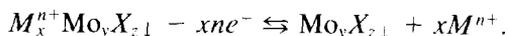
The standard potential of Ag^+ , $Z_t\text{Mo}_yX_z/\text{Ag}_zZ_t\text{Mo}_yX_z$ redox systems has been obtained using potentiometric measurements in an aqueous medium. Thermodynamic data for intercalation reaction of silver into host materials are given. Iodine oxidizing properties allow the topotactic deinsertion reaction of silver to take place leading to the synthesis of new compounds: o- and h- $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$, Mo_6Te_6 , $\text{Cs}_x\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$, $\text{Cl}_x\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

En 1971, Chevrel *et al.* (1) ont confirmé l'aptitude du molybdène à former dans ses composés de bas degré d'oxydation des liaisons métal–métal. Celles-ci provoquent la formation de clusters. Dans les phases dites de Chevrel et de formule générale $M_x\text{Mo}_6X_8$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), le cluster est un octaèdre Mo_6 inscrit dans un cube de chalcogènes. L'arrangement des clusters développe des canaux tridirectionnels dans lesquels se situent le métal M . L'examen de la structure fait apparaître trois sous-réseaux. Le premier métallique correspond à celui du molybdène. Le second est anionique par les chalcogènes. Le dernier relatif au métal M est de nature cationique. Le couplage plus ou moins intense entre ces trois sous-réseaux confère à ces matériaux des propriétés physiques remarquables et évolutives qui ont provoqué un grand nombre d'études théoriques (2).

Des ternaires à clusters condensés, engageant des cations à fort rayon ionique (In, Tl, Ag, Alcalins lourds) ont été découverts plus récemment (3–5). Ils résultent de la condensation unidirectionnelle d'unités Mo_6 . Ce phénomène introduit une dimensionnalité plus réduite et une anisotropie progressive du matériau. Les binaires correspondants ne peuvent être synthétisés directement par voie céramique.

La sensibilité électronique des clusters, particulièrement démontrée dans les phases de Chevrel, s'accompagne d'un transfert ionique identifiable à un système redox pouvant conduire à des réactions topotactiques d'insertion–désinsertion selon:



Le système est caractérisé par un potentiel obéissant à la loi de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nxF} \ln \frac{|\text{Mo}_yX_{z\downarrow}| |M^{n+}|^x}{|M_x\text{Mo}_yX_{z\downarrow}|}.$$

Les réactions réversibles d'insertion-désinsertion sont aisément réalisables par les voies de l'oxydoréduction chimique ou électrochimique.

Le recueil de données thermodynamiques des systèmes redox doit permettre de préciser la stabilité respective des différentes phases mais aussi de guider le choix de réactif chimique, notamment d'oxydant pour l'obtention de nouveaux binaires.

Lorsque les conditions cinétiques le permettent, les courbes $i = f(E)$ sont exploitables pour la détermination des potentiels normaux des systèmes redox M^{n+} , $Mo_yX_z / M_xMo_yX_z$ (6). C'est le cas de l'insertion réversible, dans les phases de Chevrel, des cations de rayon ionique faible approximativement inférieur à 1 Å (éléments 3d essentiellement et premiers alcalins). Pour les cations plus volumineux (notamment l'ion Ag^+) (7), les réactions réversibles d'insertion-désinsertion par voie électrochimique ne se développent pas, et aucune donnée thermodynamique ne peut être recueillie à partir des tracés $i = f(E)$.

En principe, un autre moyen d'accéder à la thermodynamique des systèmes est la potentiométrie directe à courant nul. Cette technique a été appliquée ici à l'étude des phases ternaires ($Ag_xMo_yX_z$) et quaternaires ($Ag_xZ_tMo_yX_z$) engageant l'ion Ag^+ . Ce cation est remarquable dans la mesure où il forme des composés non seulement dans la série des phases de Chevrel ($AgMo_6S_8$ (8), $AgMo_6Se_8$ (8)) mais aussi dans les phases à clusters condensés ($Ag_{2,5}In_2Mo_{15}Se_{19}$ (3), $Ag_{3,6}Mo_9Se_{11}$ (9), $Ag_{4,4}ClMo_9Se_{11}$ (5, 10), $Ag_{2,3}CsMo_9Se_{11}$ (5), $AgMo_6Te_6$ (11)).

Principe des mesures

Le potentiel des systèmes redox étudiés Ag^+ , $Z_tMo_yX_z / Ag_xZ_tMo_yX_z$ (avec $t = 0$ pour les phases ternaires) s'exprime à l'équilibre par la relation:

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} p|Ag^+| + \frac{2,3RT}{F_x} \log \frac{|Z_tMo_yX_z|}{|Ag_xZ_tMo_yX_z|}$$

Le principe de la potentiométrie consiste à porter en électrode un mélange des solides $Ag_xZ_tMo_yX_z$ et $Z_tMo_yX_z$ et de relever la variation du potentiel que prend cette électrode en fonction de $p|Ag^+|$. L'activité des solides étant prise égale à 1, l'extrapolation à $p|Ag^+| = 0$ conduit à la détermination du potentiel normal E_0 .

Données expérimentales

Les mesures sont effectuées au moyen d'un millivoltmètre (Solea Minisis 6000) dans une cellule thermostatée à 25°C et sous atmosphère d'argon. La valeur expérimentale n'est relevée qu'après stabilisation (environ 20 mn) sous le contrôle d'un enregistrement en fonction du temps.

Electrodes et électrolytes

Les échantillons pulvérulents à étudier sont portés en électrode au moyen d'une suspension de graphite colloïdal (Société Siceron KF) sur la section d'un batonnet de carbone vitreux (Société Le Carbone Lorraine) selon un mode opératoire précédemment donné (12). L'électrode obtenue est immobile dans une solution agitée régulièrement. Tous les potentiels sont contrôlés par rapport à l'électrode de référence au calomel à KCl saturé (ECS) séparée de la solution par une jonction électrolytique à KNO_3 1 M. Les électrolytes sont préparés à partir de $AgNO_3$ de pureté analytique.

Echantillons

Ils ont été préparés au laboratoire de Mr. Sergent, à Rennes. Les phases sont obtenues par synthèse en tube scellé sous vide, à partir des éléments en quantité stœchiométrique pour Mo_6Se_8 et les phases ter-

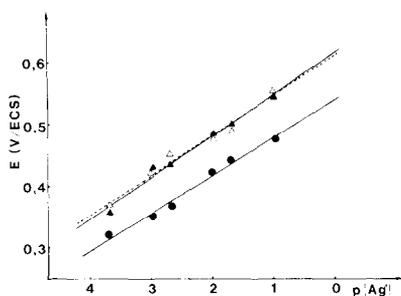


FIG. 1. Relation potentiel/ $p|Ag^+|$ à 25°C. Electrodes: $AgMo_6Se_8 + Mo_6Se_8$ (Δ); $AgMo_6Se_8$ seul (\blacktriangle); Ag^0 (\bullet).

naires. Les conditions de synthèse sont pour:

- Mo_6Se_8 , $T = 1150^\circ C$
- $AgMo_6Se_8$, $AgMo_6Se_8$, $T = 1250^\circ C$
- $Ag_{3,6}Mo_9Se_{11}$, $T = 900^\circ C$ suivi d'un recuit à $1100^\circ C$
- $AgMo_6Te_6$, $T = 900^\circ C$ suivi d'un recuit à $1200^\circ C$.

Les quaternaires résultent de modes de préparation différents qui sont les suivants:

- $Ag_{4,4}ClMo_9Se_{11}$ à partir de Ag^0 , Mo^0 , $AgCl$, $MoSe_2$ à $T = 850^\circ C$
- $Ag_{2,3}CsMo_9Se_{11}$ à partir de Ag^0 , Mo^0 , $MoSe_2$, $Cs_2Mo_6Se_6$ à $T = 1200^\circ C$
- $Ag_{2,5}In_2Mo_{15}Se_{19}$ par action de Ag^0 sur $In_2Mo_{15}Se_{19}$.

Résultats et discussions

Etudes initiales

La mesure nécessite la présence simultanée des deux éléments du couple redox à l'électrode. Une première expérimentation a été effectuée sur le système $AgMo_6Se_8$ dont la phase désinsérée en argent est disponible. Dans ces conditions de travail, l'électrode démontre un comportement nernstien (figure 1). La variation de potentiel est linéaire et la pente de la droite (63 mV) est proche de la valeur théorique de 59 mV. L'exploitation de la droite donne une va-

leur de potentiel normal égal à 0,610 V/ECS.

Des expérimentations ont été également menées sur des électrodes ne comportant qu'une seule des deux phases solides du système. Il en ressort les résultats suivants:

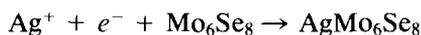
— *AgMo₆Se₈ seul à l'électrode.* Les valeurs de potentiel obtenues dans ce cas sont sensiblement identiques aux valeurs correspondant à l'électrode mixte (figure 1). La valeur de potentiel normal ($E^0 = 0,615$ V/ECS) est très proche de celle trouvée précédemment. Ce résultat peut être du à la mise en électrode du système biphasé $AgMo_6Se_8 + \epsilon Mo_6Se_8$, résultat d'une opération de synthèse mal conduite. Cependant le contrôle radiocristallographique de l'échantillon ne confirme pas cette hypothèse, aucune trace du binaire n'a pu être mise en évidence. Une remarque générale doit être faite: sur l'aspect thermodynamique, la présence de $AgMo_6Se_8$ seul à l'électrode induit un caractère très réducteur. La présence de traces d'oxydants (O_2 par exemple) entraîne une désinsertion partielle au niveau de l'interface selon:



Ainsi à l'interface se retrouvent les deux éléments solides du couple redox.

— *Mo₆Se₈ seul à l'électrode.* Les valeurs de potentiel dans ce cas ne sont pas reproductibles. Elles sont donc inexploitable et doivent correspondre à celles d'un potentiel mixte relatif au système redox engageant le réseau hôte (7).

Les résultats expérimentaux d'une électrode préalablement soumise à l'action d'un réducteur (mise en court-circuit avec une électrode d'argent par exemple) deviennent très proches des valeurs de l'électrode mixte. Ce traitement préalable semble provoquer une insertion des premiers sites superficiels selon:



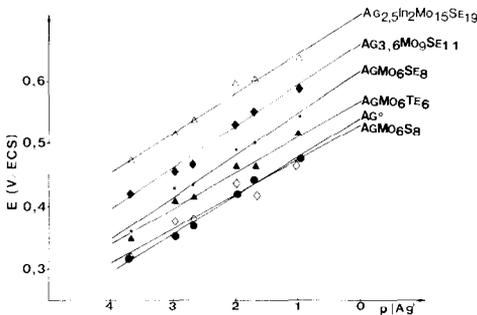


FIG. 2. Relation potentiel/ $p|Ag^+|$ à 25°C. Electrodes: (Δ) $Ag_{2,5}In_2Mo_{15}Se_{19}$; (\blacklozenge) $Ag_{3,6}Mo_9Se_{11}$; ($*$) $AgMo_6Se_8$; (\blacktriangle) $AgMo_6Te_6$; (\diamond) $AgMo_6S_8$; (\bullet) Ag^0 .

et entraîne là encore, la mise en place des phases solides du système redox.

Le point important de cette étude est le fait qu'il est possible d'accéder à la valeur de E^0 par la seule utilisation de la phase insérée à l'argent. Une telle méthode peut être appliquée à l'étude des systèmes pour lesquels la phase exempte d'argent n'est pas disponible.

Etudes des différents systèmes redox

Les figures 2 et 3 rassemblent les valeurs expérimentales pour les composés ternaires ($AgMo_6S_8$, $AgMo_6Se_8$, $Ag_{3,6}Mo_9Se_{11}$, $AgMo_6Te_6$) et les quaternaires ($Ag_{4,4}ClMo_9Se_{11}$, $Ag_{2,3}CsMo_9Se_{11}$, $Ag_{2,5}In_2Mo_{15}Se_{19}$). Le couple Ag^+/Ag^0 est également représenté. Il ressort de cette étude que:

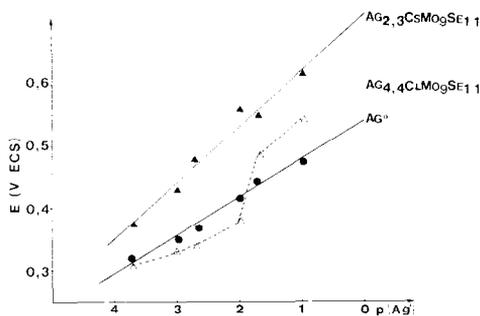


FIG. 3. Relation potentiel/ $p|Ag^+|$ à 25°C. Electrodes: (\blacktriangle) $Ag_{2,3}CsMo_9Se_{11}$; (Δ) $Ag_{4,4}ClMo_9Se_{11}$; (\bullet) Ag^0 .

—Les réseaux ternaires et le quaternaire $Ag_{2,5}In_2Mo_{15}Se_{19}$ montrent une évolution de potentiel de type nernstien. Une pente expérimentale (variant de 54 à 67 mV) proche de 59 mV, conformément à la théorie est obtenue. Il est possible d'attribuer un potentiel normal à chaque système (tableau I).

—Le comportement de $AgMo_6S_8$ apparaît identique à celui du couple Ag^+/Ag^0 . La présence de Ag^0 à l'électrode expliquerait le résultat expérimental. Ce fait peut être envisagé pour deux raisons:

- Présence d'argent métal résiduel au cours de l'opération de synthèse. Sur ce point le contrôle de pureté du ternaire effectué par radiocristallographie et complété par les tests électrochimiques (recherche d'un signal d'oxydation de Ag^0 sur l'électrode (7)) ne confirme pas cette possibilité.
- Formation d'argent métal due à l'instabilité thermodynamique du ternaire selon la réaction:



Cette réaction certainement infiniment lente à l'état solide pourrait se développer dans nos conditions de mesure à la surface des cristallites par une réaction d'oxydoréduction:

$AgMo_6S_8 + Ag^+ \rightarrow Mo_6S_8 + Ag^0 + Ag^+$
avec $E^0 Ag^+/Ag^0$ supérieur à $E^0 Ag^+$,

TABLEAU I
PENDE DE LA RELATION $E = f(p|Ag^+|)$ ET
POTENTIAL NORMAL DES SYSTÈMES:
 $Ag^+, Z_iMo_jX_k/Ag, Z_iMo_jX_k$

Phases	Pente (mV)	Potential (V/ECS)
$AgMo_6S_8$	54	0.527
$AgMo_6Se_8$	66	0.615
$Ag_{3,6}Mo_9Se_{11}$	65	0.660
$Ag_{2,3}CsMo_9Se_{11}$	91	0.716
$Ag_{2,5}In_2Mo_{15}Se_{19}$	62	0.705
$AgMo_6Te_6$	57	0.568

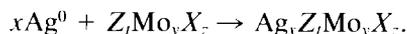
Mo₆S₈/AgMo₆S₈. Dans le sens de cette hypothèse, le séjour prolongé de cristallites d'AgMo₆S₈ dans des solutions d'Ag⁺ permet d'observer la formation d'argent métallique cristallisé en whiskers.

—Le composé Ag_{2,3}CsMo₉Se₁₁ présente une variation linéaire mais de pente plus élevée (91 mV par p(|Ag⁺)). Aucune interprétation ne peut être donnée actuellement à ce phénomène.

—Ag_{4,4}ClMo₉Se₁₁ a un comportement particulier puisque les relevés potentiométriques présentent un décrochement vers des valeurs de potentiels faibles pour p(|Ag⁺) > 2, comportement se révélant reproductible. Dans ces conditions de concentration, les valeurs expérimentales sont inférieures à celles du couple Ag⁺/Ag⁰. En accord avec ces études de potentiel, le traitement de Ag_{4,4}ClMo₉Se₁₁ par des solutions diluées de Ag⁻ conduit à la formation lente de cristaux d'argent métal à la surface des cristallites. Le système redox responsable de cette réduction de Ag⁺ n'a pu être identifié.

Calcul d'enthalpies libres de réaction

Les potentiels normaux E₁⁰ du système Ag⁻, Z_lMo_yX_z/Ag_zZ_lMo_yX_z et E₂⁰ du système Ag⁺/Ag⁰ permettent de calculer les enthalpies libres ΔG des réactions suivantes:



Les valeurs calculées pour les systèmes étudiés ici, sont rassemblées dans le tableau II.

Compte-tenu du comportement des composés AgMo₆S₈ et Ag_{4,4}ClMo₉Se₁₁, aucun calcul d'enthalpie libre n'a été effectué pour ces phases.

Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles présentées par Dolscheid (13) et Gocke (14) pour des réactions de même type sur les composés M_xMo₆X₈ (M = Cd, Zn, Cu).

TABLEAU II
ENTHALPIES LIBRES DE FORMATION DE PHASES À L'ARGENT Ag_zZ_lMo_yX_z À T = 298°K

Reactions	G kJ · mole ⁻¹
Ag ⁰ + Mo ₆ Se ₈	-7.23
3,6 Ag ⁰ + Mo ₉ Se ₁₁	-41.68
2,3 Ag ⁰ + CsMo ₉ Se ₁₁	-39.06
2,5 Ag ⁰ + In ₂ Mo ₁₅ Se ₁₉	-39.80
Ag ⁰ + Mo ₆ Te ₆	-2.70

Réactivité des phases a l'argent

L'étude potentiométrique prouve la réalité thermodynamique des systèmes redox. La réaction topotactique de désinsertion de l'ion argent est alors envisageable pour la synthèse de nouvelles structures d'accueil exemptes d'argent. Un travail précédent (7) a démontré que cette réaction doit être pratiquée à l'aide d'un oxydant doux afin d'éviter l'altération du réseau hôte. L'iode convient pour le traitement du composé Ag_{3,6}Mo₉Se₁₁ (15).

Ce procédé a été appliqué aux différentes phases ternaires et quaternaires. Trois modes opératoires ont été pratiqués en vue d'optimiser la cinétique des réactions. Ce sont:

- action de l'iode éthanolique à température ambiante
- traitement à 150°C par une solution d'iode dans la diméthylsulfone fondue
- traitement direct à 150°C par l'iode vapeur en tube fermé.

L'efficacité des traitements est suivie par des clichés de diffraction X pris en chambre de Guinier IV Nonius (λCuKα) et par le contrôle de la stoechiométrie par analyse à la microsonde de Castaing (Cameca type Camebax). Par ailleurs, une analyse de traces, menée par redissolution anodique permet de vérifier l'obtention de phases to-

TABLEAU III
STOICHIOMÉTRIE DES COMPOSÉS OBTENUS APRÈS
DÉSINSERTION DES PHASES À L'ARGENT

Phases	$I_2/ETOH$ à 25°C	I_2/DMS à 150°C	I_2 vapeur à 150°C
AgMo ₆ S ₈	AgMo ₆ S ₈	AgMo ₆ S ₈	Ag ₆ Mo ₆ S ₈
AgMo ₆ Se ₈	Mo ₆ Se ₈	Mo ₆ Se ₈	Mo ₆ Se ₈
Ag _{3,6} Mo ₉ Se ₁₁	o-Mo ₉ Se ₁₁	o-Mo ₉ Se ₁₁	o-Mo ₉ Se ₁₁
Ag _{4,4} ClMo ₉ Se ₁₁	Cl _x Mo ₉ Se ₁₁	Cl _x Mo ₉ Se ₁₁	Cl _x Mo ₉ Se ₁₁
Ag _{2,3} CsMo ₉ Se ₁₁	Cs _x Mo ₉ Se ₁₁	Cs _x Mo ₉ Se ₁₁	Cs _x Mo ₉ Se ₁₁
Ag _{2,5} In ₂ Mo ₁₅ Se ₁₉	In _{0,9} Mo ₁₅ Se ₁₉	β-Mo ₁₅ Se ₁₉	β-Mo ₁₅ Se ₁₉
AgMo ₆ Te ₆	Mo ₆ Te ₆	Mo ₆ Te ₆	Mo ₆ Te ₆

talement exempte d'argent. Le tableau III rassemble, pour les trois procédés, la stoechiométrie des phases résultantes.

Discussion

Les résultats prouvent que la désinsertion de l'argent (dont le rayon ionique est relativement élevé) peut être aisément réalisée même avec les modes opératoires les plus doux. Ainsi de nouveaux binaires métastables (o- et h-Mo₉Se₁₁ et Mo₆Te₆) sont obtenus. Le composé sulfuré se distingue par sa faible réactivité car seule une désinsertion partielle est observée pour une action prolongée de l'iode à 150°C.

Pour les quaternaires, la désinsertion totale du co-élément n'est ni systématique ni simultanée.

—*Cas de Ag_{2,5}In₂Mo₁₅Se₁₉*. Des cations indium à l'état monovalent ($r_{In^+} = 1,32 \text{ \AA}$) plus volumineux que les ions argent ($r_{Ag^+} = 1,26 \text{ \AA}$) sont présents dans cette structure de type β (3). Le traitement doux à l'iode éthanol entraîne une désinsertion totale de l'argent et partielle de l'indium. Dès 150°C, la désinsertion deux cations est totale et aboutit à la formation du binaire β-Mo₁₅Se₁₉. Ce phénomène démontre une mobilité plus faible des cations In⁺ par rapport à celle des ions Ag⁺ en accord avec la différence de taille de ces ions monovalents.

—*Cas de Ag_{2,3}CsMo₉Se₁₁*. Dans ce composé l'argent manifeste la même aptitude à

la désinsertion. Par contre le cation Cs⁺ particulièrement volumineux ($r_{Cs^+} = 1,70 \text{ \AA}$) témoigne d'une mobilité beaucoup plus faible. Seuls des traitements prolongés à 150°C provoquent une évolution sensible de la teneur en césium. La stoechiométrie Cs_{0,35}Mo₉Se₁₁ n'a été atteinte qu'après un temps de réaction de 10 jours.

—*Cas de Ag_{4,4}ClMo₉Se₁₁*. La structure de ce composé de type hexagonal est voisine de celle de Ag_{2,3}CsMo₉Se₁₁. Les travaux de Gougeon (5) ont démontré que l'élément chlore ne participe pas à la formation de clusters sélénochlorés mais reste vraisemblablement à l'état de chlorure dans les canaux. La présence d'un anion inséré constitue un aspect nouveau dans le principe de la désinsertion. Les différents traitements à l'iode provoquent la sortie totale de l'argent. Les analyses de stoechiométrie montrent une teneur résiduelle en chlore variable suivant le mode opératoire appliqué. Le solide résultant prend la formule Cl_xMo₉Se₁₁. Pour les traitements à 150°C, la valeur minimale de x s'établit rapidement à 0,6 pour ne plus évoluer. C'est le traitement par l'iode éthanol à température ambiante qui permet d'atteindre les teneurs résiduelles en chlore les plus faibles. Par ce procédé nous avons pu aboutir à un nouveau binaire métastable Mo₉Se₁₁ de symétrie hexagonale. La fiabilité de ce mode de synthèse reste néanmoins très précaire. Il repose en toute vraisemblance sur l'en-

TABLEAU IV
GROUPE D'ESPACE ET PARAMÈTRES CRISTALLINS DE
CHALCOGÉNURES DE MOLYBDÈNE À CLUSTERS
UNIQUES Mo₉

Phases	G.R.	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
Ag _{4,4} ClMo ₉ Se ₁₁ ^a	P6 ₃ /m	10.037 (2)	11.860 (7)	1.18	1034.69
Cl _{0,6} Mo ₉ Se ₁₁	P6 ₃ /m	9.50 (4)	12.06 (5)	1.26	942.56
Ag _{2,3} CsMo ₉ Se ₁₁ ^b	P6 ₃ /m	10.007 (2)	11.953 (2)	1.19	1036.57
Cs _{0,35} Mo ₉ Se ₁₁	P6 ₃ /m	9.61 (1)	12.00 (1)	1.25	959.72
h-Mo ₉ Se ₁₁	P6 ₃ /m	9.406 (7)	12.107 (2)	1.28	927.60

^a Selon Ref. (5).

^b Selon Ref. (5).

TABLEAU V
 GROUPE D'ESPACE ET PARAMÈTRES CRISTALLINS HEXAGONALS ET RHOMBOÏDIQUES DE
 CHALCOGÉNURES DE MOLYBDÈNE À CLUSTERS Mo_6 ET Mo_9

Phases	G.R.	a_H (Å)	c_H (Å)	V_H (Å ³)	α_R (Å)	α_R (°)	V_R (Å ³)
$\text{Ag}_{2.5}\text{InMo}_{15}\text{Se}_{19}^a$	<i>R-3c</i>	9.912	57.363	4880.59	19.959 (3)	28.754 (2)	1626.8 (3)
$\text{In}_{0.9}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$	<i>R-3c</i>	9.548 (8)	58.68 (8)	4628.80	20.32	27.15	1543.06
$\beta\text{-Mo}_{15}\text{Se}_{19}^b$	<i>R-3c</i>	9.494 (2)	58.786 (6)	4588.70	20.348 (3)	26.983 (2)	1529.7 (3)

^a Selon Ref. (3).

^b Selon Ref. (3).

traiement de l'ion Cl^- par l'ion Ag^+ au cours de la désinsertion lente de celui-ci.

L'ensemble des clichés des produits obtenus montre des raies de diffraction bien résolues indiquant une bonne conservation de la cristallinité durant la réaction de désinsertion. Les phases résultantes sont isotopes des composés de départ. Les paramètres affinés par une méthode des moindres carrés à partir des distances réticulaires mesurées sur les clichés sont rassemblés dans les tableaux IV, V et VI. Dans ces derniers figurent également les caractéristiques des produits initiaux. De manière logique, nous constatons que la désinsertion se traduit par une diminution des volumes de maille.

Le procédé de chimie douce d'oxydation par l'iode est actuellement étendu au traitement de monocristaux dont l'étude devrait permettre une détermination plus précise des structures. L'avancement des travaux nous a permis de présenter les résultats pour le binaire $\text{o-Mo}_9\text{Se}_{11}$ (15).

Conclusion

En vue de la synthèse de nouveaux matériaux, la présente étude démontre que la technique potentiométrique à courant nul donne accès aux caractéristiques thermodynamiques des systèmes redox Ag^+ , $Z_l\text{Mo}_yX_z/\text{Ag}_xZ_l\text{Mo}_yX_z$. Leur fonctionnement permet d'envisager la réaction topotactique de désinsertion de l'ion Ag^+ . Des traitements oxydants par l'iode confirment que l'ion argent relativement volumineux est désinsérable. Par cette voie sont obtenus des nouveaux binaires $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ à clusters uniques Mo_9 de symétrie orthorhombique et hexagonal ainsi que le nouveau réseau monodimensionnel Mo_6Te_6 . L'efficacité du procédé se retrouve dans le cas des phases quaternaires. Toutes les phases résultantes constituent des matériaux de départ d'une chimie de réinsertion pour la synthèse de nouvelles familles de ternaires et quaternaires.

Le principe de ce travail, permettant d'accéder aux enthalpies libres de forma-

TABLEAU VI
 GROUPE D'ESPACE ET PARAMÈTRES CRISTALLINS DE CHALCOGÉNURES DE
 MOLYBDÈNE À CHAINES INFINIES $[\text{Mo}_{6/2}]$

Phases	G.R.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{AgMo}_6\text{Te}_6^a$	<i>C2/m</i>	17.450 (9)	4.585 (2)	9.129 (5)	118.75 (2)	640.4 (6)
Mo_6Te_6	<i>C2/m</i>	17.362 (10)	4.538 (2)	9.006 (8)	120.06	614.35

^a Selon Ref. (11).

tion des composés, devrait pouvoir être étendu à l'étude de nombreuses autres phases.

Bibliographie

1. R. CHEVREL, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *J. Solid State Chem.* **3**, 515 (1971).
2. O. FISCHER ET M. B. MAPLE, Eds., "Superconductivity in Ternary Compounds," Vols. I et II, Springer-Verlag, Berlin/Boston (1982).
3. M. POTEL, P. GOUGEON, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 509 (1984).
4. M. POTEL, Thèse de Doctorat d'Etat, Rennes (1981).
5. P. GOUGEON, Thèse de Troisième Cycle, Rennes (1984).
6. C. BOULANGER, Thèse d'Université, Nancy (1987).
7. C. BOULANGER ET J. M. LECUIRE, *Solid State Ionics* **25**, 45 (1987).
8. R. CHEVREL ET M. SERGENT, "Superconductivity in Ternary Compounds" (M. B. Maple et O. Fischer, Eds.), Vol. 1, p. 25, Springer-Verlag, Berlin/Boston (1982).
9. P. GOUGEON, J. PADIOU, Y. LE MAROUILLE, M. POTEL, ET M. SERGENT, *J. Solid State Chem.* **51**, 218 (1984).
10. P. GOUGEON, M. POTEL, J. PADIOU, ET M. SERGENT, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **296**, 351 (1983).
11. P. GOUGEON, M. POTEL, J. PADIOU, ET M. SERGENT, *J. Solid State Chem.* **68**, 137 (1987).
12. C. BOULANGER ET J. M. LECUIRE, *Electrochim. Acta* **32**, 345 (1987).
13. P. DOLSCHEID, Thèse d'Université, Münster (1983).
14. E. GOCKE, W. SCHRAMM, P. DOLSCHEID, ET R. SCHÖLLHORN, *J. Solid State Chem.* **70**, 71 (1987).
15. P. GOUGEON, M. POTEL, J. PADIOU, M. SERGENT, C. BOULANGER, ET J. M. LECUIRE, *J. Solid State Chem.* **71**, 543 (1987).