



HAL
open science

Les phases $K_xV_xW_{1-x}O_2$ et $K_xNb_xW_{1-x}O_3$.

Bernard Darriet, Mauricette Rat, Jean Galy

► **To cite this version:**

Bernard Darriet, Mauricette Rat, Jean Galy. Les phases $K_xV_xW_{1-x}O_2$ et $K_xNb_xW_{1-x}O_3$.. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série C, 1970, 271, pp.1324-1327. hal-00120363

HAL Id: hal-00120363

<https://hal.science/hal-00120363>

Submitted on 14 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les phases $K_xV_xW_{1-x}O_3$ et $K_xNb_xW_{1-x}O_3$. Note (*)*
de M. BERNARD DARRIET, M^{lle} MAURICETTE RAT et M. JEAN GALY, présentée
par M. Henri Moureu.

A 500°C le système KVO_3-WO_3 comporte deux phases inédites de formule $K_xV_xW_{1-x}O_3$: une phase α pour $0,56 \leq x \leq 0,60$ et une phase β monoclinique ($a = 16,50 \text{ \AA}$, $b = 3,673 \text{ \AA}$, $c = 9,47 \text{ \AA}$, $\beta = 108^\circ 44'$) pour $0,70 \leq x \leq 0,75$. L'étude du système $KNbO_3-WO_3$ à 900°C a permis de préciser la nature et les domaines d'existence des diverses phases obtenues.

Lors d'études précédentes relatives aux systèmes MVO_3-MoO_3 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag$), nous avons caractérisé et précisé les domaines d'existence de phases de formule $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ obtenues par action de MoO_3 sur les vanadates MVO_3 [(¹), (²), (³)]. Parallèlement à ce travail nous avons entrepris l'étude des systèmes MVO_3-WO_3 et $MNbO_3-WO_3$. C'est ainsi que dans le cas du rubidium et du césium neuf phases nouvelles ont été caractérisées (⁴).

Dans cette Note nous nous limiterons à donner quelques résultats relatifs aux systèmes KVO_3-WO_3 et $KNbO_3-WO_3$, dans lesquels Deschavres, Desgardin, Frey, Raveau et Thomazeau [(⁵), (⁶)] ont obtenu entre temps des phases de formule $K_xV_xW_{1-x}O_3$ ou $K_xNb_xW_{1-x}O_3$.

Les systèmes KVO_3-WO_3 et $KNbO_3-WO_3$ ont été étudiés respectivement à 500 et 900°C par synthèse directe sous courant d'oxygène. Les phases se présentent sous forme de poudres finement cristallisées de couleur jaune dans le cas du vanadium et blanche dans celui du niobium.

LE SYSTÈME KVO_3-WO_3 . — Le domaine de composition $0,56 \leq x \leq 0,60$ correspond à une phase α , qui fond de manière non congruente vers 650°C. Nous avons rassemblé au tableau les distances réticulaires, que nous n'avons pu indexer.

Pour $0,70 \leq x \leq 0,75$ apparaît une phase β de symétrie monoclinique et de paramètres :

$$a = 16,50 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 3,673 \pm 0,008 \text{ \AA}, \quad c = 9,47 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ \beta = 108^\circ 44' \pm 10'.$$

L'indexation permet de relever pour les plans hkl la règle d'existence : $h + k = 2n$. Cette condition correspond au groupe spatial $C2, Cm$ ou $C2/m$. La densité mesurée ($d_{exp} = 3,83 \pm 0,02$ pour $x = 0,75$) implique huit motifs élémentaires par maille ($d_x = 3,93$). Cette phase est isotype de la phase $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ isolée pour $0,67 \leq x \leq 0,73$ lors de l'étude du système KVO_3-MoO_3 (³).

La phase hexagonale $K_xV_xW_{1-x}O_3$ ($0,25 \leq x \leq 0,50$) annoncée par les auteurs précédents à 650°C n'a pu être mise en évidence à 500°C.

Pour $x = 0,31$ se forme un mélange de tungstate $K_2W_6O_{19}$ ⁽⁹⁾, de symétrie hexagonale et de spectre X analogue au leur, et de vanadate $K_2V_8O_{21}$. Au-delà de 500°C $K_2V_8O_{21}$ perd de l'oxygène avec formation de bronze $K_2V_8O_{21-y}\Psi$ ⁽⁷⁾.

LE SYSTÈME $\text{KNbO}_3\text{-WO}_3$. — L'étude du système $\text{KNbO}_3\text{-WO}_3$ permet de mettre en évidence une phase hexagonale H et une phase de type pyrochlore P de formules $K_x\text{Nb}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$.

Pour $0,20 \leq x \leq 0,33$ nous retrouvons le domaine de la phase H mise en évidence par Deschanvres, Frey, Raveau et Thomazeau ⁽⁶⁾.

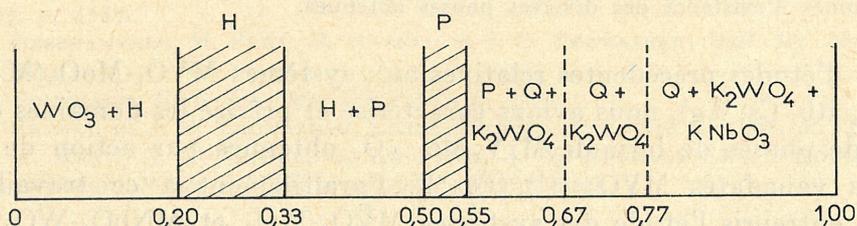


Fig. 1. — La série $K_x\text{Nb}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) à 900°C .

Pour $0,50 \leq x \leq 0,55$ nous obtenons une phase de type pyrochlore P. Cette phase cristallise dans le système cubique (groupe spatial $Fd\bar{3}m$) avec le paramètre $a = 10,340 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Sa manipulation devait s'effec-

TABEAU.

$K_{0,56}V_{0,56}W_{0,44}O_3$.

| d_{hkl} | $\frac{I}{I_0}$ | d_{hkl} | $\frac{I}{I_0}$ |
|------------|-----------------|-------------|-----------------|
| 11,95..... | 10 | 2,792..... | 10 |
| 9,44..... | 80 | 2,732..... | 5 |
| 6,44..... | 100 | 2,638..... | 5 |
| 5,58..... | 40 | 2,538..... | 20 |
| 4,71..... | 15 | 2,512..... | 5 |
| 3,99..... | 15 | 2,478..... | 5 |
| 3,86..... | 10 | 2,439..... | 5 |
| 3,82..... | 15 | 2,383..... | 5 |
| 3,64..... | 35 | 2,359..... | 5 |
| 3,53..... | 20 | 2,253..... | 5 |
| 3,14..... | 80 | 2,139..... | 30 |
| 3,06..... | 30 | 1,9386..... | 5 |
| 2,965..... | 40 | 1,9255..... | 5 |
| 2,937..... | 20 | 1,8771..... | 10 |
| 2,872..... | 5 | 1,8468..... | 15 |

tuer en boîte à gants : en présence d'humidité et à température ambiante se forme en effet un hydrate $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Celui-ci comporte également un diffractogramme caractéristique d'une phase de type pyrochlore. Il s'indexe dans le système cubique avec un paramètre nettement plus

important : $a = 10,507 \pm 0,007 \text{ \AA}$, qu'explique naturellement l'introduction d'une molécule d'eau dans le réseau de KNbWO_6 .

Une étude thermogravimétrique effectuée sous oxygène montre la faible stabilité thermique de cette phase; elle se déshydrate en effet dès 60°C .

La phase pyrochlore KNbWO_6 avait été signalée par Raveau et Thomazeau ⁽⁸⁾, mais avec un paramètre $a = 10,48 \text{ \AA}$ qui correspond en fait à celui de la phase hydratée $\text{HNbWO}_6, \text{H}_2\text{O}$.

Pour le domaine de composition $0,67 \leq x \leq 0,77$ Deschanvres, Frey, Raveau et Thomazeau ⁽⁶⁾ annonçaient une phase $\text{K}_x\text{Nb}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3 \Phi$ de

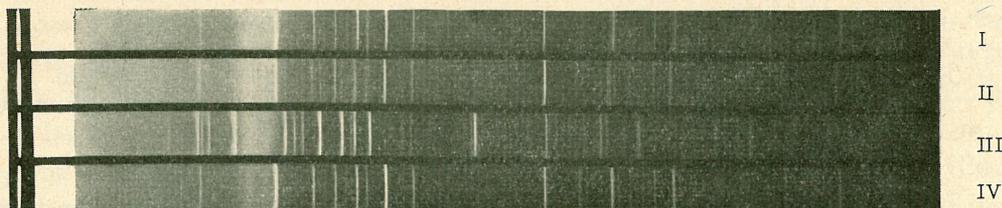


Fig. 2.

- I : Phase Q obtenue après lavage à l'eau.
- II : « Phase Φ » de composition $\text{K}_{0,7}\text{Nb}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_3$.
- III : K_2WO_4 .
- IV : Phase Q obtenue par synthèse directe.

symétrie quadratique et de spectre voisin de celui des bronzes de tungstène quadratiques K_xWO_3 . Ils en donnent les paramètres, mais non les densités. On sait que des considérations structurales imposent $x = 0,60$ comme limite d'insertion supérieure à une structure de ce type. La présence d'une telle phase s'explique donc difficilement pour un excès de potassium aussi important. Une étude approfondie du domaine de composition concerné met en évidence une phase Q, dont le spectre X est effectivement analogue à celui de la phase Φ , en équilibre avec le tungstate de potassium K_2WO_4 . La phase Q comporte un large domaine d'existence au voisinage de KNb_3O_8 au sein du système ternaire $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$.

Les domaines d'homogénéité sont donnés à la figure 1. Pour isoler la phase Q nous avons effectué un lavage à l'eau du mélange $\text{Q} + \text{K}_2\text{WO}_4$, celui-ci permet en effet de dissoudre le tungstate K_2WO_4 . La figure 2 groupe les spectres X des produits obtenus : phase Φ (en fait le mélange $\text{Q} + \text{K}_2\text{WO}_4$), phase Q et tungstate K_2WO_4 .

L'étude du système KVO_3-WO_3 a donc révélé l'existence de deux phases $\text{K}_x\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ dont les domaines d'homogénéité à 500°C ont été déterminés. Nous avons précisé la nature et les limites de divers domaines mono-, di- ou triphasés mis en évidence à 900°C au sein du système $\text{KNbO}_3-\text{WO}_3$.

Une étude chimique et radiocristallographique complète des systèmes ternaires $K_2O-V_2O_5-WO_3$ et $K_2O-Nb_2O_5-WO_3$, qui est le prolongement naturel de ce travail, a été effectuée au laboratoire, elle fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) J. GALY, J. DARRIET et B. DARRIET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1477.

(2) B. DARRIET et J. GALY, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 91, 1968, p. 325.

(3) B. DARRIET et J. GALY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1698.

(4) B. DARRIET et M. RAT (à paraître).

(5) A. DESCHANVRES, G. DESGARDIN, B. RAVEAU et J. C. THOMAZEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4537.

(6) A. DESCHANVRES, M. FREY, B. RAVEAU et J. C. THOMAZEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3519.

(7) M. POUCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4271.

(8) B. RAVEAU et J. C. THOMAZEAU, *Comptes rendus*, 268, série C, 1968, p. 540.

(9) J. M. REAU, C. FOUASSIER, G. LE FLEM, J. Y. BARRAUD, J. P. DOUMERC et P. HAGENMULLER, *Revue de Chimie minérale* (sous presse).

(Service
de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)