



**HAL**  
open science

## Les systèmes ternaires : MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba)

Jean-Claude Bouloux, Jean Galy, Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

Jean-Claude Bouloux, Jean Galy, Paul Hagenmuller. Les systèmes ternaires : MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba). Revue de Chimie Minerale, 1974, 11, pp.48-70. hal-00128582

**HAL Id: hal-00128582**

**<https://hal.science/hal-00128582>**

Submitted on 3 May 2007

**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.

# Les systèmes ternaires

## MO - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - VO<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba)

par

Jean-Claude BOULOUX, Jean GALY et Paul HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I,  
associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence, France.

RÉSUMÉ. — 13 phases cristallines nouvelles sont décrites dans les systèmes MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) :

- bronzes oxygénés : M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> α et β pour chacun des trois alcalino-terreux;
- phases non stœchiométriques : Sr<sub>0,50</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>δ-Ba<sub>1+y</sub>(V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>-Ba<sub>0,40</sub>V<sub>7</sub>O<sub>16</sub>-Ba<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> de type cryptomélane;
- composés définis : Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub>-Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-SrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>-Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

### The ternary systems MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba).

SUMMARY. — 13 new crystalline phases are described in the studied systems:

- the vanadium bronzes M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> α and β, M = Ca, Sr, Ba;
- the non stoichiometric phases Sr<sub>0,50</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>δ-Ba<sub>1+y</sub>(V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>-Ba<sub>0,40</sub>V<sub>7</sub>O<sub>16</sub>-Ba<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> of cryptomelane type;
- the definite compounds: Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub>-Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-SrV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>-Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

---

Le but initial de ce travail était de mettre en évidence des phases de type « bronzes oxygénés de vanadium » de formules M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'élément M étant le calcium, le strontium ou le baryum.

La nécessité d'identifier les diverses phases apparaissant pour des valeurs croissantes du rapport atomique M/V nous a conduit à effectuer une étude approfondie des systèmes ternaires MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba). Les vanadates et hypovanadates des éléments alcalino-terreux avaient fait l'objet de travaux le plus souvent fragmentaires. Nous avons donc repris en partie l'étude des systèmes binaires MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MO-VO<sub>2</sub>.

## LES SYSTÈMES BINAIRES MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M = Ca, Sr, Ba)

### 1. Le système CaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A. H. Morozov a étudié le diagramme d'équilibre liquide-solide du système CaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1]. Il signale trois phases : métavanadate CaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, pyrovanadate Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et orthovanadate Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

— Le métavanadate CaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a fait l'objet d'une étude structurale détaillée sur monocristal [2] [3] (La symétrie est monoclinique; les paramètres sont :  $a = 10,060 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,673 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,038 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,80^\circ$  et le groupe spatial C2/m).

— La structure du pyrovanadate Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, préparé à 900° C par action de CaCO<sub>3</sub> sur l'oxyde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous courant d'oxygène, n'est pas connue. Les distances réticulaires relevées sur diffractogramme sont données au tableau I.

TABLEAU I  
*Spectres X de Ca<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et de Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub>.*

Ca <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Ca <sub>7</sub> V <sub>4</sub> O <sub>17</sub>		Ca <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Ca <sub>7</sub> V <sub>4</sub> O <sub>17</sub>	
$d_{\text{obs}}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{obs}}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{obs}}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{obs}}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>
6,89	5	8,49	8	2,272	7	1,941	5
6,31	6	5,40	6	2,238	12	1,884	28
4,66	5	4,89	6	2,161	12	1,869	12
4,61	11	4,230	5	2,104	3	1,845	8
4,31	4	4,008	20	2,075	3	1,809	8
3,480	19	3,617	5	1,983	13	1,750	14
3,309	8	3,501	40	1,954	4	1,697	12
3,202	27	3,429	10	1,938	5	1,654	5
3,148	44	3,236	4	1,927	9	1,597	4
3,103	63	3,196	12	1,893	5	1,584	4
3,037	10	2,909	100	1,879	6	1,557	6
2,977	100	2,845	45	1,805	10	1,535	3
2,941	5	2,820	60	1,794	6	1,522	11
2,882	35	2,697	24	1,766	9	1,491	5
2,866	32	2,614	6	1,762	23	1,487	10
2,827	22	2,360	3	1,743	5	1,483	10
2,539	3	2,346	14	1,685	7		
2,434	7	2,307	6	1,675	4		
2,364	10	2,225	10	1,665	4		
2,323	4	2,002	30	1,661	4		
2,293	4	1,948	5	1,655	11		

— L'orthovanadate Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a été obtenu pour la première fois par G. Tamman [4]. L. Brixner *et al.* en ont précisé les caractères cristallographiques [5] (Les paramètres de la maille de symétrie monoclinique sont :  $a = 8,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,00 \text{ \AA}$  et  $\beta = 95^\circ$ . Le groupe spatial est C2/c).

— Par interaction entre 900° C et 1 100° C des oxydes CaO et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans un rapport molaire CaO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 7/2, nous avons mis en évidence une phase inédite, de formule Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub>. Son spectre de diffraction X est donné au tableau I. Au-dessus de 1 100° C, Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub> se décompose :



avec une légère perte d'oxygène.

A 1 000° C pour des rapports molaires CaO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 7/2 Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub> est en équilibre avec CaO. Pour 3 < CaO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 7/2 Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub> coexiste avec l'orthovanadate Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Contrairement à ce qu'on aurait pu prévoir l'action du carbonate de calcium sur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 900° et 1 100° C dans le rapport CaCO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 7/2 conduit toujours au mélange CaO + Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

— H. Bauer et W. Balz ont préparé un vanadate de formule Ca<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub> par action à l'air de CaCO<sub>3</sub> sur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au-dessus de 1 250° C [6]; au-dessous, ces auteurs obtenaient, comme nous-mêmes, un mélange de CaO et de Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Ca<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, isotype des phosphate et arséniate correspondants Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et Ca<sub>4</sub>As<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres : *a* = 7,12 Å, *b* = 9,86 Å et *c* = 12,30 Å. Le groupe spatial est P 2 2 2<sub>1</sub>.

## 2. Le système SrO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A. A. Fotiev et V. A. Makarov ont étudié le diagramme d'équilibre liquide-solide du système SrO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [7] et mis en évidence quatre vanadates de strontium, SrV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, et Sr<sub>16</sub>V<sub>18</sub>O<sub>61</sub>. Les spectres de diffraction X de ces composés sont donnés, mais les caractères cristallographiques n'ont pas été précisés.

— Nous avons préparé SrV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> à 620° C par action de SrCO<sub>3</sub> sur l'oxyde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pendant 24 h. Son spectre de diffraction X a pu être indexé par isotypie avec BaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> de symétrie orthorhombique [8]. Les paramètres affinés par une méthode de moindres carrés sont :

$$\begin{aligned} a &= 8,245 \pm 0,004 \text{ \AA}, \\ b &= 12,293 \pm 0,006 \text{ \AA}, \\ c &= 7,657 \pm 0,004 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

La seule condition d'existence : *h k l h + k = 2n* qui correspond aux groupes spatiaux C222, Cmm2 ou Cmmm est respectée.

La densité, mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle (*d*<sub>obs.</sub> = 3,63 ± 0,04), est en bon accord avec la densité théorique (*d*<sub>x</sub> = 3,66) pour 6 motifs SrV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> par maille.

Le spectre de diffraction X figure au tableau II avec son indexation; nous avons complété ainsi celui de A. A. Fotiev et V. A. Marakov.

TABLEAU II  
Spectre X de SrV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
1 1 0	6,86	6,85	10	2 0 3	2,170	2,170	6
1 1 1	5,12	5,10	4	1 3 3	2,095	2,095	18
0 2 1	4,80	4,79	3	} 2 4 2	2,065	2,072	5
2 0 0	4,12	4,12	2				
1 3 0	3,671	3,669	5	} 4 0 0	2,046	2,061	5
2 0 1	3,633	3,629	18				
1 1 2	3,342	3,342	65	} 0 6 0	1,981	1,979	4
1 3 1	3,310	3,309	100				
0 2 2	3,250	3,250	24	0 4 3	1,964	1,963	7
2 2 1	3,128	3,125	65	0 0 4	1,912	1,914	8
0 4 1	2,853	2,852	15	4 2 1	1,896	1,894	8
2 0 2	2,806	2,805	15	2 6 0	1,836	1,835	10
3 1 0	2,685	2,682	18	4 0 2	1,817	1,815	12
1 3 2	2,649	2,649	8	0 6 2	1,808	1,806	10
} 0 0 3	2,553	2,552	10	2 4 3	1,773	1,773	4
				1 5 3	1,732	1,731	10
2 2 2	2,552	2,552	10	3 3 3	1,703	1,701	5
3 1 1	2,535	2,531	3	1 3 4	1,698	1,697	6
0 4 2	2,394	2,397	6	} 1 7 1	1,673	1,676	8
0 2 3	2,356	2,357	22				
} 1 5 0	2,356	2,356	22	2 2 4	1,671	1,671	8
				4 4 1	1,671	1,671	8
2 4 1	2,347	2,345	6	2 6 2	1,654	1,655	10
3 3 0	2,284	2,282	7	3 5 2	1,650	1,653	2
3 3 1	2,190	2,187	24	3 1 4	1,559	1,558	5

— Le pyrovanadate Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> semble dimorphe. J. A. Baglio et J. N. Dann ont déterminé en effet la structure cristalline d'une phase Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7β</sub> [9] isotype du phosphate de calcium Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7β</sub>, variété basse température du pyrovanadate. Selon ces auteurs la phase signalée par A. A. Fotiev et V. A. Makarov serait une variété haute température de la précédente, de structure inconnue. Le spectre que nous obtenons pour Sr<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, préparé à 900° C par action de SrCO<sub>3</sub> sur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, est en accord avec celui de A. A. Fotiev et V. A. Makarov.

— L'orthovanadate Sr<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, préparé et étudié par A. Durif, est isotype de l'orthophosphate de strontium Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [10]. Symétrie rhomboédrique avec *a* = 7,458 Å et *α* = 44°17' (groupe spatial R $\bar{3}m$ ).

### 3. Le système BaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

R. Kohlmuller et J. Perraud avaient obtenu par voie sèche le métavanadate BaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, le pyrovanadate Ba<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, avec deux variétés allotropiques, et l'orthovanadate Ba<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [11].

Étudiant par la suite le diagramme d'équilibre liquide-solide du système BaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, A. A. Fotiev *et al.* ont mis en évidence deux autres vanadates : Ba<sub>3</sub>V<sub>4</sub>O<sub>13</sub> et un vanadate déficitaire en oxygène de composition BaV<sub>8</sub>O<sub>21-x</sub> [12]. Les spectres de diffraction X de

toutes ces phases sont donnés. Les auteurs ne confirment pas cependant le dimorphisme du pyrovanadate  $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

L'étude d'un monocristal de  $\text{BaV}_2\text{O}_6$  a permis à W. Freundlich *et al.* de déterminer la symétrie et les paramètres de la maille élémentaire [8].  $\text{BaV}_2\text{O}_6$  cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :  $a = 8,484 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,605 \text{ \AA}$  et  $c = 7,908 \text{ \AA}$ .

A. Durif a montré que l'orthovanadate  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  est isotype de son homologue du strontium [10]; les paramètres sont :  $a = 7,859 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 43^\circ 10'$ . P. Susse et M. J. Buerger ont récemment confirmé l'isotypie de  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  avec  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  en déterminant la structure cristalline de l'orthovanadate de baryum [13].

## LES SYSTÈMES BINAIRES MO-VO<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba)

### 1. Le système CaO-VO<sub>2</sub>.

Après plusieurs études dont les conclusions divergent [14] [15] [16], B. L. Chamberland et P. S. Danielson ont montré que la phase  $\text{CaVO}_3$  était de type perovskite déformée et ne pouvait s'obtenir à partir des oxydes CaO et VO<sub>2</sub> que sous pression de 60-65 kb [17]. Les paramètres de la maille orthorhombique :  $a = 5,321 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,335 \text{ \AA}$  et  $c = 7,540 \text{ \AA}$  sont comparables à ceux donnés par R. S. Roth [15].

J. Dedit avait préparé une phase  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  de symétrie quadratique [16]. Par interaction des oxydes CaO et VO<sub>2</sub> à 900° C, nous avons confirmé l'existence de cette phase  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ , mais le spectre X est différent de celui de J. Dedit. Il s'indexe par isotypie avec la phase  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ' ( $0,70 \leq x \leq 1$ ) [18] dans le système orthorhombique avec les paramètres :  $a = 11,347 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,605 \text{ \AA}$  et  $c = 4,892 \text{ \AA}$ . Mais le groupe spatial est Pmmn et non P2<sub>1</sub>mn [19].

La structure cristalline de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  a été déterminée sur monocristal par J. C. Bouloux et J. Galy [20]. La symétrie est orthorhombique (groupe spatial Pnam) avec les paramètres :  $a = 10,459 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,295 \text{ \AA}$  et  $c = 10,382 \text{ \AA}$ .

Nous n'avons pas retrouvé le domaine d'homogénéité que J. Dedit attribuait à cette phase [16].

$\text{CaV}_4\text{O}_9$  cristallise dans le système quadratique. Les paramètres sont :  $a = 8,333 \text{ \AA}$  et  $c = 5,008 \text{ \AA}$  ; le groupe spatial est P4/n. La structure a été précisée sur monocristal [21].

### 2. Le système SrO-VO<sub>2</sub>.

Trois hypovanadates de strontium ont été mis en évidence pour des rapports SrO/VO<sub>2</sub> égaux respectivement à 1, 1/3 et 1/5.

—  $\text{SrVO}_3$  de type perovskite cubique avec  $a = 3,8424 \text{ \AA}$  a été préparé sous pression de 60 à 65 kb par B. L. Chamberland et P. S. Danielson [17].

—  $\text{SrV}_3\text{O}_7$  est isotype de  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  avec les paramètres :  $a = 10,606 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,300 \text{ \AA}$  et  $c = 10,523 \text{ \AA}$  [20].

—  $\text{SrV}_5\text{O}_{11}$  qui ne se forme qu'à  $900^\circ \text{ C}$  cristallise dans le système orthorhombique avec :  $a = 15,772 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,927 \text{ \AA}$  et  $c = 2,881 \text{ \AA}$  ; les groupes spatiaux possibles sont  $I222$ ,  $I2_12_12_1$ ,  $\text{Imm}2$  ou  $\text{Immm}$  [19].

### 3. Le système $\text{BaO-VO}_2$ .

B. L. Chamberland et P. S. Danielson signalent l'existence d'une phase hexagonale de formule  $\text{BaVO}_3$  et de paramètres  $a = 5,696 \text{ \AA}$  et  $c = 32,122 \text{ \AA}$ . Cette phase se forme partiellement par interaction à  $1\ 200^\circ \text{ C}$  sous une pression de 60 à 65 kb des oxydes  $\text{BaO}$  et  $\text{VO}_2$  [17].

A. Feltz et S. Schmalfluss confirment l'existence de cette phase  $\text{BaVO}_3$  [22]. Ils l'obtiennent cependant de manière différente, par interaction de  $\text{Ba}_4\text{V}_2\text{O}_9$  sur l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_3$  à  $1\ 250^\circ \text{ C}$ . La symétrie est encore hexagonale, mais les paramètres  $a = 10,02 \text{ \AA}$  et  $c = 21,30 \text{ \AA}$  diffèrent de ceux annoncés par les auteurs précédents.

Aucun autre hypovanadate de baryum n'a été isolé, le vanadium  $4 +$  se dismutant, au moins partiellement, en vanadium  $5 +$  et  $3 +$ .

## LES SYSTÈMES $\text{MO-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Dans le cadre de l'étude des systèmes  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) nous avons été amenés à étendre notre travail aux systèmes ternaires  $\text{MO-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) afin de préciser la nature et les caractéristiques des phases apparaissant pour des valeurs croissantes de  $x$ .

### 1. Travaux antérieurs.

Aucune étude globale n'avait été entreprise à notre connaissance sur les systèmes ternaires. Seuls quelques résultats partiels avaient été publiés.

A. A. Fotiev et V. L. Volkov signalaient l'existence des phases  $\text{M}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) préparées à partir de vanadates par perte d'oxygène [23]. Les spectres de diffraction X étaient donnés, mais les auteurs ne précisaient ni les caractères cristallographiques ni l'existence éventuelle de domaines d'homogénéité.

A. Feltz et S. Schmalfluss avaient mis en évidence les phases  $\text{Sr}_6\text{V}_6\text{O}_{19}$  et  $\text{Ba}_6\text{V}_6\text{O}_{19}$  toutes deux de symétrie hexagonale, dans lesquelles le degré d'oxydation moyen du vanadium était compris entre 4 et 5 [22].

### 2. Représentation graphique.

Les systèmes ternaires  $\text{MO-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$  sont représentés par un triangle équilatéral ABC, dont les sommets représentent respectivement les points de composition  $\text{V}_2\text{O}_5$ , MO et  $(\text{VO}_2)_2$  (fig. 1). Les phases de type « bronzes

oxygénés de vanadium » de formule  $M_xV_2O_5$ , soit formellement  $M_x^{2+}V_{2-2x}^{5+}V_{2x}^{4+}O_5$  qui correspondent à un rapport  $MO/(VO_2)_2 = 1$  se placent donc sur la médiatrice du segment BC. Le point D symétrique de A par rapport à BC représente le corps simple M.

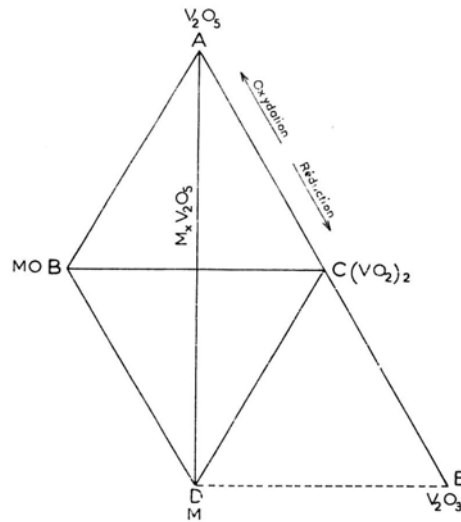
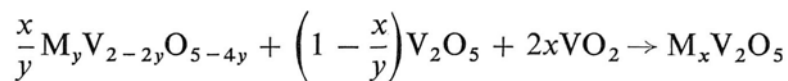


Fig. 1. — Représentation d'un diagramme ternaire.

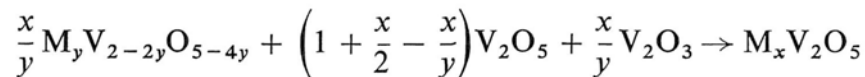
### 3. Méthodes de préparation.

Une méthode commode pour préparer les phases  $M_xV_2O_5$  pouvait consister à faire réagir soit le métal M sur l'oxyde  $V_2O_5$  soit l'oxyde MO sur un mélange des oxydes appropriés  $V_2O_5$  et  $VO_2$ .

En raison de la difficulté de manipuler à l'air le calcium, le strontium, le baryum et leurs oxydes, nous avons préféré utiliser l'action du métavanadate  $MV_2O_6$  ou du pyrovanadate  $M_2V_2O_7$  sur un mélange des oxydes  $V_2O_5$  et  $VO_2$  ou  $V_2O_3$ . Les réactions s'écrivent alors :



et



avec  $y = \frac{1}{2}$  pour les métavanadates  $MV_2O_6$  et  $y = \frac{2}{3}$  pour les pyrovanadates  $M_2V_2O_7$ .



Toutes les réactions ont été effectuées à 650° C en tube de vycor scellé sous vide; une protection par une feuille d'or permet d'éviter toute attaque de l'enceinte réactionnelle. Les échantillons ont subi une trempe brutale dans l'eau après réaction.

Les vanadates  $MV_2O_6$  et  $M_2V_2O_7$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) ont été préparés par action de  $V_2O_5$  sur le carbonate correspondant aux températures suivantes :

$CaV_2O_6$ à 730° C;	$Ca_2V_2O_7$ à 900° C;
$SrV_2O_6$ à 620° C;	$Sr_2V_2O_7$ à 900° C;
$BaV_2O_6$ à 680° C;	$Ba_2V_2O_7$ à 900° C.

#### 4. Les systèmes $M_xV_2O_5$ ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) : résultats expérimentaux.

##### a) Le système $Ca_xV_2O_5$ à 650° C.

Pour des valeurs croissantes du rapport  $x = Ca/V_2O_5$  l'analyse radio-cristallographique conduit aux résultats suivants (fig. 2) :

$0 < x \leq 0,02$ :	$Ca_xV_2O_5\alpha$
$0,02 < x < 0,17$ :	$Ca_{0,02}V_2O_5\alpha + Ca_{0,17}V_2O_5\beta$
$0,17 \leq x \leq 0,33$ :	$Ca_xV_2O_5\beta$
$0,33 < x < 0,50$ :	$Ca_{0,33}V_2O_5\beta + CaV_2O_6 + VO_2$
$0,50 < x < 0,67$ :	$CaV_2O_6 + VO_2 + Ca_2V_2O_7$
$0,67 < x < 0,80$ :	$VO_2 + Ca_2V_2O_7 + CaV_4O_9$
$0,80 < x < 0,86$ :	$Ca_2V_2O_7 + CaV_4O_9 + CaV_3O_7$
$0,86 < x < 0,91$ :	$Ca_2V_2O_7 + CaV_3O_7 + Ca_7V_4O_{17}$
$0,91 < x < 1$ :	$CaV_3O_7 + Ca_7V_4O_{17} + CaV_2O_5$

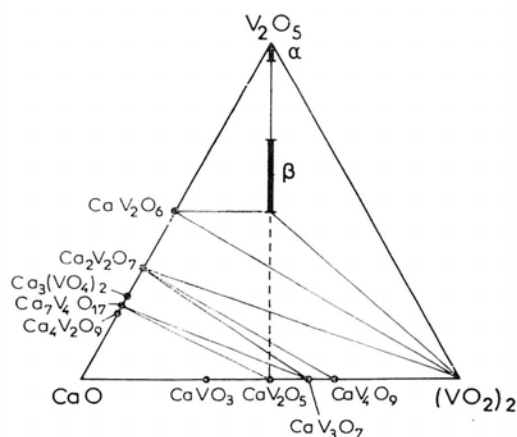


Fig. 2. — Diagramme ternaire CaO- $V_2O_5$ - $VO_2$  à 650° C.

b) Le système  $Sr_xV_2O_5$  à  $650^\circ C$ .

La figure 3 illustre les résultats mis en évidence par analyse radiocristallographique :

- $0 < x \leq 0,01$  :  $Sr_xV_2O_5\alpha$
- $0,01 < x < 0,16$  :  $Sr_{0,01}V_2O_5\alpha + Sr_{0,16}V_2O_5\beta$
- $0,16 \leq x \leq 0,28$  :  $Sr_xV_2O_5\beta$
- $0,28 < x < 0,50$  :  $Sr_{0,28}V_2O_5\beta + Sr_{0,50}V_2O_5\delta$
- $x = 0,50$  :  $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$
- $0,50 < x < 0,67$  :  $Sr_{0,50}V_2O_5\delta + VO_2 + Sr_2V_3O_9$
- $0,67 < x < 0,83$  :  $VO_2 + Sr_2V_3O_9 + SrV_3O_7$

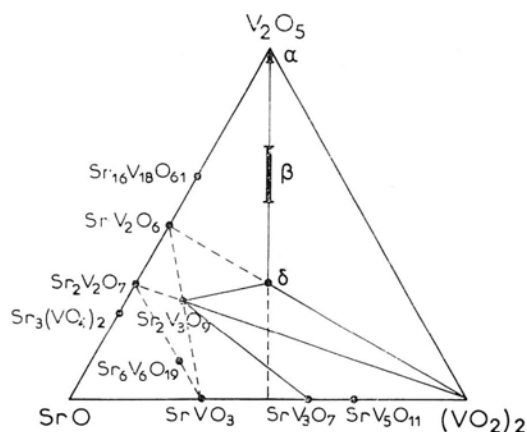


Fig. 3. — Diagramme ternaire SrO- $V_2O_5$ - $VO_2$  à  $650^\circ C$ .

c) Le système  $Ba_xV_2O_5$  à  $650^\circ C$ .

L'analyse radiocristallographique conduit aux résultats suivants (fig. 4) :

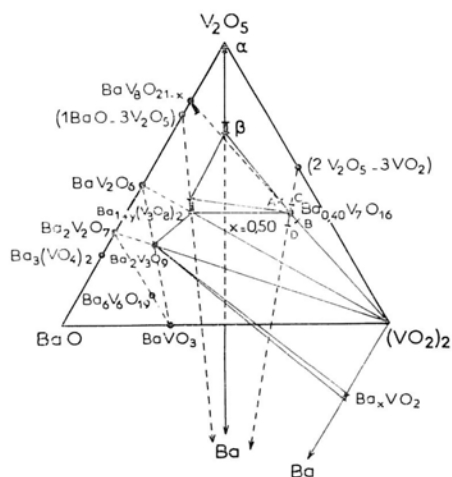
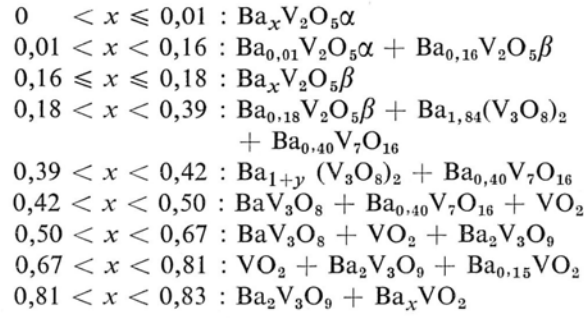


Fig. 4. — Diagramme ternaire BaO- $V_2O_5$ - $VO_2$  à  $650^\circ C$ .



## 5. Nature et données cristallographiques des phases mises en évidence dans les systèmes MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba).

### a) Les phases M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α.

Les phases M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α (M = Ca, Sr, Ba) sont isotypes des phases M<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α orthorhombiques déjà mises en évidence pour des éléments d'insertion monovalents (Li, Na, K, Cu, Ag), divalents (Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Pb) ou trivalents (Al, Cr, Fe) [24] [25] [26].

Le domaine d'homogénéité de la phase relative au calcium est petit (0 < x ≤ 0,02), mais il est plus restreint encore dans le cas du strontium et du baryum pour lesquels la limite supérieure ne dépasse pas x = 0,01. Ce phénomène est très certainement lié à la taille plus importante des cations Sr<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup> : r<sub>Ca<sup>2+</sup></sub> = 0,99 Å, r<sub>Sr<sup>2+</sup></sub> = 1,12 Å et r<sub>Ba<sup>2+</sup></sub> = 1,34 Å dans la classification de L. H. Ahrens [27].

Les paramètres de la phase Ca<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>α affinés par indexation du spectre de poudre pour x = 0,02 sont : a = 11,520 ± 0,008 Å, b = 3,564 ± 0,005 Å, c = 4,374 ± 0,005 Å.

TABLEAU III

### Comparaison des données cristallographiques

de Na<sub>0,33</sub>V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>β, Ca<sub>0,17</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>β, Sr<sub>0,17</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>β et Ba<sub>0,17</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>β.

		Na <sub>0,33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ca <sub>0,17</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sr <sub>0,17</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ba <sub>0,17</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Paramètres (Å)	a	15,435	15,367 ± 0,008	15,528 ± 0,008	15,720 ± 0,008
	b	3,612	3,614 ± 0,003	3,617 ± 0,003	3,619 ± 0,003
	c	10,078	10,071 ± 0,005	10,088 ± 0,005	10,053 ± 0,005
V(Å <sup>3</sup> )	β	109,60°	109,23 ± 0,05°	109,33 ± 0,05°	109,43 ± 1,05°
		529,3	528,1	534,6	539,1
d <sub>obs.</sub>		3,55	3,53 ± 0,04	3,66 ± 0,04	3,77 ± 0,04
d <sub>x</sub>		3,57	3,56	3,67	3,79
Z		6	6	6	6
Groupe spatial		C2/m	C2/m	C2m	C2m

Le groupe spatial est Pmmn. La densité expérimentale mesurée dans l'orthophtalate de diéthyle ( $d_{\text{obs.}} = 3,37 \pm 0,04$ ) est en bon accord avec la densité théorique ( $d_x = 3,38$ ) pour deux motifs  $\text{Ca}_{0,02}\text{V}_2\text{O}_5$  par maille.

Les phases  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\alpha$  dont la structure a été déterminée par A. Hardy *et al.* pour la composition  $\text{Li}_{0,04}\text{V}_2\text{O}_5$  [28] peuvent être considérées comme des solutions solides d'insertion d'ions  $\text{M}^{n+}$  dans le réseau de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Les atomes de vanadium sont au centre de bipyramides à base triangulaire. Ces bipyramides sont liées entre elles soit par des arêtes communes soit par des sommets communs et constituent des feuillets de composition  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ . Les atomes M s'insèrent entre ces feuillets et assurent la cohésion du réseau.

#### b) Les phases $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ .

Les phases  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) sont isotypes des phases homologues monocliniques dont l'élément M peut être Li, Na, K, Cu, Ag, Cd ou Pb [24] [25] [26].

Ces phases présentent un domaine d'homogénéité assez étendu sauf dans le cas du baryum pour lequel il est très restreint ( $0,16 \leq x \leq 0,18$ ) comparé à celui relatif au calcium ( $0,17 \leq x \leq 0,33$ ) ou même au strontium ( $0,16 \leq x \leq 0,28$ ).

Les paramètres cristallins pour la composition  $x = 0,17$  ont été précisés par isotypie. Les données cristallographiques relatives à ces trois phases sont comparées au tableau III à celles de  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5\beta$ . Le groupe spatial est C2/m. Le spectre X de  $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5$  est donné au tableau IV avec son indexation.

A. D. Wadsley a déterminé la structure de la phase  $\beta$  pour la composition  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$  [29]. J. Darriet *et al.* ont précisé la structure d'une phase  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  à élément d'insertion divalent de formule  $\text{Pb}_{0,193}\text{V}_2\text{O}_5$  [26].

Dans les phases  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ , les atomes de vanadium, situés au centre d'octaèdres ou de bipyramides à base triangulaire déformés liés par des arêtes ou des sommets communs, constituent un réseau tridimensionnel. Parallèlement à l'axe Oy apparaissent de véritables tunnels dans lesquels s'insèrent les atomes M.

Une discussion sur les possibilités d'insertion des cations dans les tunnels a été développée par J. Galy *et al.* [30]. La limite supérieure des phases  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) ne dépasse pas  $x = 0,33$ . Les atomes insérés occupent donc à 50 % au maximum les sites groupés deux par deux autour des centres de symétrie.

Compte tenu des positions occupées dans les tunnels, il est logique de penser que la taille de l'ion inséré joue un rôle important, elle explique en

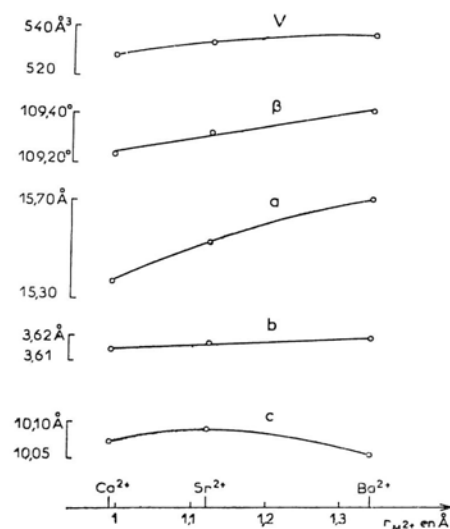
particulier la valeur relativement faible de la limite supérieure de la phase  $\text{Ba}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  ( $x = 0,18$ ).

TABLEAU IV  
Spectre X de  $\text{Ca}_{0,17}\text{V}_2\text{O}_5\beta$ .

$h k l$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$I/I_0$	$h k l$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$I/I_0$
0 0 1	9,50	9,51	38	6 0 1	2,177	2,178	16
2 0 0	7,26	7,25	100	4 0 $\bar{5}$	1,973	1,973	10
2 0 1	5,03	5,02	3	8 0 $\bar{2}$	1,919	1,918	4
{ 2 0 $\bar{2}$	4,75	4,76	30	{ 6 0 2	1,915	1,915	4
4 0 $\bar{1}$	3,84	3,83	8	7 1 $\bar{1}$	1,868	1,867	7
4 0 0	3,63	3,63	8	8 0 0	1,815	1,814	2
4 0 $\bar{2}$	3,48	3,49	14	0 2 0	1,807	1,807	5
2 0 2	3,46	3,48	8	2 2 $\bar{1}$	1,748	1,749	4
1 1 $\bar{1}$	3,38	3,38	14	6 0 3	1,674	1,675	2
1 1 1	3,209	3,208	7	5 1 3	1,651	1,652	2
0 0 3	3,168	3,169	7	0 0 6	1,585	1,585	2
4 0 1	3,075	3,069	100	10 0 $\bar{2}$	1,537	1,536	4
4 0 $\bar{3}$	2,910	2,908	34	{ 4 2 $\bar{3}$	1,535	1,535	4
3 1 $\bar{2}$	2,722	2,722	8				
3 1 1	2,629	2,629	2	9 1 $\bar{1}$	1,527	1,526	2
2 0 $\bar{4}$	2,519	2,518	7	10 0 $\bar{3}$	1,523	1,523	5
1 1 $\bar{3}$	2,450	2,450	2	5 1 $\bar{6}$	1,491	1,490	4
{ 4 0 $\bar{4}$	2,377	2,380	10	5 1 4	1,462	1,462	2
				10 0 0	1,451	1,451	2
0 0 4	2,377	2,377	10				
1 1 3	2,265	2,263	2				

La figure 5 donne l'évolution des paramètres des phases  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) pour la composition  $x = 0,17$  en fonction du rayon

Fig. 5. — Évolution des paramètres des phases  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) en fonction du rayon ionique du cation  $\text{M}^{2+}$  inséré.



ionique du cation  $M^{2+}$  inséré. Les paramètres  $b$ ,  $c$  et l'angle  $\beta$  varient faiblement, alors que le paramètre  $a$  croît sensiblement quand la taille du cation  $M^{2+}$  augmente.

c) La phase  $Sr_xV_2O_5\delta$  ( $x = 0,50$ ).

Lors de l'étude du système  $Sr_xV_2O_5$  à  $650^\circ C$  apparaît pour  $x > 0,28$  une nouvelle phase que nous appelons  $\delta$ . Cette phase peut être pratiquement isolée pour  $x = 0,50$ . Mais malgré des recuits de plusieurs jours entre  $600^\circ C$  et des températures proches du point de fusion nous n'avons pu éviter la formation de très faibles quantités de  $Sr_2V_3O_9$  et de  $VO_2$ . Dans nos conditions expérimentales aucun domaine d'homogénéité n'a pu être mis en évidence.

Toutefois par fusion à  $740^\circ C$  d'une poudre de composition  $Sr_{0,50}V_2O_5$  un monocristal a été isolé. C'est une aiguille de couleur bleu foncé. L'étude des diagrammes de Bragg et de Weissenberg montre que cette phase cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres donnés au tableau V.

TABLEAU V  
*Comparaison des données cristallographiques*  
*de  $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ ,  $Cu_{0,85}V_2O_5\epsilon$  et  $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$ .*

		$Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ (31)	$Cu_{0,85}V_2O_5\epsilon$ (32)	$Sr_{0,50}V_2O_5\delta$
Paramètres (Å)	$a$	11,742	11,780	$11,759 \pm 0,008$
	$b$	3,667	3,691	$3,695 \pm 0,003$
	$c$	8,738	8,876	$8,789 \pm 0,005$
	$\beta$	$90,48^\circ$	$111,80^\circ$	$91,83^\circ \pm 0,10$
$V(\text{Å}^3)$	376,2	358,3	381,7	
$d_{\text{obs.}}$	—	4,41	$3,9 \pm 0,1$	
$d_x$	4,53	4,44	3,93	
$Z$	4	4	4	
Groupe spatial	C2/m	Cm	C2, Cm ou C2/m	

La seule condition d'existence relevée sur les clichés de Weissenberg :  $hklh + k = 2n$  correspond aux groupes spatiaux C2, Cm ou C2/m.

L'indexation du spectre de diffraction X est donnée au tableau VI.

Une densité approchée mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ( $d_{\text{obs.}} = 3,9 \pm 0,1$ ) implique 4 motifs  $Sr_{0,50}V_2O_5$  par maille ( $d_x = 3,93$ ).

Ces résultats sont comparés au tableau V à ceux de S. Andersson qui a déterminé la structure cristalline de  $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$  [31] ainsi qu'à ceux de A. Casalot [32] et de J. Galy *et al.* [33] qui ont précisé la nature et la structure

de la phase  $\text{Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5\varepsilon$ . On peut remarquer que les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  de ces trois phases sont voisins, mais l'angle  $\beta$  est plus important cependant dans  $\text{Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5\varepsilon$ .

TABLEAU VI  
Spectre X de  $\text{Sr}_{0,50}\text{V}_2\text{O}_5\delta$ .

$h k l$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$I/I_0$	$h k l$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$I/I_0$		
0 0 1	8,80	8,78	60	1 1 $\bar{4}$	1,873	1,872	2		
2 0 $\bar{1}$	4,96	4,96	8	1 1 4	1,858	1,856	< 2		
0 0 2	4,39	4,39	3	0 2 0	1,850	1,847	4		
1 1 0	3,53	3,52	< 2	0 0 5	1,756	1,757	4		
2 0 2	3,47	3,46	2	5 1 3	1,619	1,622	< 2		
1 1 $\bar{1}$	3,278	3,282	12	6 0 3	1,608	1,605	< 2		
0 0 3	2,929	2,928	100	1 1 5	1,568	1,566	< 2		
{	1 1 $\bar{2}$	2,764	2,762	5	{	4 2 0	1,564	1,564	2
	4 0 1	2,760	2,760			0 2 3	1,563	1,563	
1 1 2	2,740	2,736	5	{	4 0 $\bar{5}$	1,528	1,530	< 2	
{	2 0 3	2,588	2,588		3	7 1 0	1,529		1,529
	{	3 1 $\bar{1}$	2,589	2,586	3	{	4 2 2	1,464	1,465
3 1 1		2,556	2,555	4	0 0 6		1,464	1,464	
4 0 $\bar{2}$	2,478	2,479	3	{	2 0 $\bar{6}$	1,432	1,431	< 2	
0 0 4	2,198	2,196	25		7 1 2	1,432	1,431		
{	3 1 3	1,960	1,959	2					
	6 0 0	1,959	1,959						

La figure 6 montre la structure idéalisée de  $\text{Ag}_{0,68}\text{V}_2\text{O}_5\delta$  [31] projetée sur le plan  $xOz$ . Les atomes de vanadium occupent des octaèdres oxygénés déformés. Ces octaèdres, liés par des arêtes communes, constituent des feuillets de composition  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$ . Les atomes d'argent s'insèrent entre les feuillets.

Dans la phase  $\text{Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5\varepsilon$  les feuillets glissent les uns par rapport aux autres entraînant une augmentation de l'angle  $\beta$  et le passage au groupe

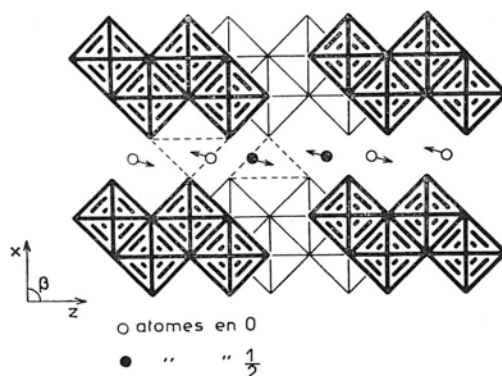


Fig. 6. — Structures idéalisées des phases  $\text{Ag}_{0,68}\text{V}_2\text{O}_5\delta$  et  $\text{Sr}_{0,50}\text{V}_2\text{O}_5\delta$ .

spatial Cm. Les ions  $\text{Cu}^+$  occupent alors deux positions atomiques en  $y = 0$  et  $y = 0,211$  [33].

L'angle  $\beta$  dans la phase  $\text{Sr}_{0,50}\text{V}_2\text{O}_5\delta$  est voisin de celui observé dans  $\text{Ag}_{0,68}\text{V}_2\text{O}_5\delta$ . Il est donc probable que la structure de  $\text{Sr}_{0,50}\text{V}_2\text{O}_5\delta$  est plus proche de celle de  $\text{Ag}_{0,68}\text{V}_2\text{O}_5\delta$  que de celle de  $\text{Cu}_{0,85}\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$ .

Dans le réseau de  $\text{Ag}_{0,68}\text{V}_2\text{O}_5\delta$  les ions  $\text{Ag}^+$  occupent 68 % des sites disponibles. Dans celui de  $\text{Sr}_{0,50}\text{V}_2\text{O}_5\delta$  on peut penser que les atomes de strontium occupent des sites prismatiques à base triangulaire (en pointillés sur la figure 6); ces sites se déduiraient de ceux de l'argent par de faibles déplacements (désignés par des flèches sur la figure 6). Il s'ensuivrait un raccourcissement de la distance Sr – Sr. Les atomes de strontium n'occuperaient ainsi que 50 % au maximum des sites disponibles. Les distances Sr – O seraient alors de l'ordre de 2,65 Å. Cette hypothèse permet d'expliquer raisonnablement pourquoi le taux d'insertion  $x$  dans la phase  $\text{Sr}_x\text{V}_2\text{O}_5\delta$  ne dépasse pas  $x = 0,50$ .

#### d) La phase $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .

Elle appartient au système binaire  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-VO}_2$ . Dans le système ternaire  $\text{SrO-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$  (fig. 3) son point représentatif se situe à l'intersection des droites représentant les systèmes binaires  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{-VO}_2$  et  $\text{SrV}_2\text{O}_6\text{-SrVO}_3$ . Le rapport atomique  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  est égal à 2.

La phase  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  a été préparée par action du pyrovanadate  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  sur l'oxyde  $\text{VO}_2$  après deux traitements thermiques de 24 h à 900° C.

$\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  présente un point de fusion congruente vers 1 000° C. Nous avons isolé un monocristal de couleur brun rouge qui se présente sous la forme d'un petit bâtonnet.

Les diagrammes de Buerger ont permis de déterminer la symétrie de la maille.  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$$a = 7,556 \pm 0,006 \text{ \AA}, \quad b = 16,27 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 6,945 \pm 0,006 \text{ \AA}, \\ \beta = 119,76 \pm 0,10^\circ.$$

Les conditions d'existence relevées sur les clichés de Buerger :

$$\begin{array}{ll} h k l & h + k = 2n \\ h 0 l & l = 2n \quad (h = 2n) \end{array}$$

correspondent aux groupes spatiaux Cc ou C2/c.

La densité expérimentale mesurée dans l'orthophtalate de diéthyle ( $d_{\text{obs.}} = 4,20 \pm 0,04$ ) impose 4 motifs  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  par maille ( $d_x = 4,23$ ).

Le spectre de diffraction X est donné avec son indexation au tableau VII.



TABLEAU VII

*Spectre X de Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.*

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
0 2 0	8,12	8,13	3	1 7 0	2,190	2,191	8
1 1 $\bar{1}$	5,81	5,83	3	} 2 6 0	2,088	2,090	6
0 2 1	4,84	4,84	2				
1 3 0	4,183	4,180	2	1 3 $\bar{3}$	2,080	2,080	6
0 4 0	4,066	4,068	14	2 4 1	2,027	2,028	10
1 1 1	3,537	3,544	18	3 3 0	1,977	1,977	15
0 4 1	3,371	3,372	4	3 5 $\bar{1}$	1,957	1,958	6
2 0 0	3,276	3,280	38	} 0 2 3	1,952	1,951	8
2 0 $\bar{2}$	3,118	3,122	100				
2 2 0	3,037	3,042	16	3 5 $\bar{2}$	1,897	1,950	8
0 0 2	3,012	3,015	50	1 5 2	1,887	1,897	8
} 1 5 0	2,913	2,915	30	4 0 $\bar{2}$	1,887	1,886	12
		2,915		1 5 $\bar{3}$	1,858	1,857	12
1 5 $\bar{1}$	2,886	2,886	88	4 2 $\bar{2}$	1,837	1,837	6
0 2 2	2,823	2,827	15	} 2 0 2	1,814	1,815	18
2 4 $\bar{1}$	2,763	2,766	2				
0 6 0	2,710	2,712	8	3 5 0	1,753	1,753	25
2 4 0	2,552	2,553	12	} 2 6 $\bar{3}$	1,753	1,752	5
} 2 4 $\bar{2}$	2,477	2,477	6				
		2,473		2 0 $\bar{4}$	1,734	1,735	5
3 1 $\bar{1}$	2,461	2,461	2	4 4 $\bar{2}$	1,711	1,711	6
} 1 5 1	2,421	2,423	32	2 2 $\bar{4}$	1,695	1,696	5
		2,422		} 0 10 0	1,627	1,627	12
1 5 $\bar{2}$	2,371	2,373	10				
2 2 1	2,318	2 320	8	} 1 9 1	1,618	1,618	12
1 1 $\bar{3}$	2,240	2,240	12				
3 3 $\bar{2}$	2,222	2,222	6	3 3 $\bar{4}$	1,603	1,603	5
2 2 $\bar{3}$	2,208	2,208	8	1 9 $\bar{2}$	1,603	1,603	5
2 6 $\bar{1}$	2,203	2,202	12	2 4 $\bar{4}$	1,596	1,596	2
				0 10 1	1,571	1,571	4

e) *La phase Ba<sub>1+y</sub>(V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>.*

Cette phase s'obtient avec une formulation BaV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> par action à 650° C du métavanadate BaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sur l'oxyde VO<sub>2</sub> dans un rapport stœchiométrique égal à 1. L'expérience montre qu'elle possède en fait un domaine d'homogénéité sur la droite représentant le système (1BaO-3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-Ba. Par analogie avec les phases M<sub>1+y</sub>(V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub> mises en évidence dans les systèmes ternaires MO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-VO<sub>2</sub> avec M = Mg, Zn, Co et Ni [25], nous l'écrivons Ba<sub>1+y</sub>(V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>. A 650° C le domaine d'homogénéité correspond à 0,84 ≤ *y* ≤ 1.

On peut considérer la phase obtenue comme un bronze puisque le vanadium s'y trouve présent simultanément aux degrés d'oxydation 5 + et 4 +. Pour la composition limite  $y = 1$  soit  $BaV_3O_8$  le rapport atomique  $V^{5+}/V^{4+}$  est égal à 2.

$Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$  fond avec congruence vers  $860^\circ C$ . La fusion suivie d'un refroidissement lent d'une poudre de composition  $BaV_3O_8$  a permis d'obtenir des cristaux qui ont la forme de fines plaquettes noires.

L'étude des diagrammes de Laüie et de Buerger établis sur monocristal montre que la phase  $Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$  cristallise dans le système monoclinique. Pour la composition  $BaV_3O_8$  les paramètres sont les suivants :

$$a = 8,191 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad b = 5,554 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad c = 14,877 \pm 0,008 \text{ \AA}, \\ \beta = 107,24 \pm 0,10^\circ.$$

Les conditions d'existence relevées sur les diagrammes de Buerger :

$$h \ 0 \ l \quad l = 2n \\ 0 \ k \ 0 \quad k = 2n$$

correspondent au groupe spatial  $P2_1/c$ .

La densité expérimentale mesurée par pycnométrie ( $d_{\text{obs.}} = 4,22 \pm 0,05$ ) implique quatre motifs  $BaV_3O_8$  par maille ( $d_x = 4,29$ ).

L'indexation du spectre de poudre est donnée au tableau VIII.

f) *La phase  $Ba_xV_7O_{16}$  ( $x = 0,40$ ).*

Cette nouvelle phase coexiste lors de l'étude du système  $Ba_xV_2O_5$  à  $650^\circ C$  avec  $Ba_{0,18}V_2O_5\beta$  et  $Ba_{1,84}(V_3O_8)_2$  pour  $0,18 < x < 0,39$ . Elle se situe donc dans la partie du diagramme limitée par le triangle de composition  $V_2O_5$ ,  $VO_2$  et  $Ba_{0,50}V_2O_5$  (fig. 4).

Les échantillons sont préparés à  $650^\circ C$  par action du métavanadate  $BaV_2O_6$  sur un mélange stœchiométrique des oxydes  $V_2O_5$  et  $VO_2$ . La réaction est suivie d'une trempe.

Dans un premier temps nous avons délimité expérimentalement un petit domaine à l'intérieur duquel se situait cette phase; celui-ci est limité sur les droites représentatives des systèmes binaires  $(BaV_8O_{21})-VO_2$  et  $(2 V_2O_5-3 VO_2)-Ba$  par les points A, B, C et D de compositions respectives  $BaV_{16}O_{37}$ ,  $Ba_{0,8}V_{15}O_{34}$ ,  $Ba_{0,3}V_7O_{16}$  et  $Ba_{0,5}V_7O_{16}$ .

Après recuit à  $650^\circ C$  des monocristaux ont été isolés au sein de la masse cristalline pour une composition  $BaV_{16}O_{37}$ . L'étude radiocristallographique d'une aiguille, d'axe de croissance  $Oy$ , montre que la symétrie est orthorhombique. Les paramètres sont :  $a \simeq 23,4 \text{ \AA}$ ,  $b \simeq 3,6 \text{ \AA}$  et  $c \simeq 6,4 \text{ \AA}$ .

TABLEAU VIII  
Spectre X de BaV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	
1 0 0	7,83	7,82	80	} 3 1 $\bar{4}$		2,266		
1 0 $\bar{2}$	6,25	6,26	2		2 2 0	2,264	2,264	10
1 1 $\bar{1}$	4,56	4,55	3		1 1 $\bar{6}$		2,264	
1 1 0	4,53	4,53	6	3 0 2	2,244	2,242	25	
0 1 2	4,38	4,38	8	1 2 $\bar{4}$	2,214	2,214	14	
1 1 2	4,156	4,156	18	0 2 4	2,186	2,188	8	
2 0 $\bar{2}$	3,962	3,958	6	2 1 $\bar{6}$	2,170	2,171	6	
2 0 0	3,912	3,911	70	1 0 6	2,102	2,100	2	
1 0 $\bar{4}$	3,667	3,669	12	3 0 $\bar{6}$	2,087	2,088	5	
1 1 $\bar{3}$	3,587	3,595	5	} 3 1 2		2,079		
} 1 1 2	3,554	3,552	20		2 2 $\bar{4}$	2,081	2,078	5
		3,552			2 2 2	2,058	2,058	3
2 1 $\bar{2}$	3,221	3,223	35	4 0 $\bar{2}$	2,049	2,047	12	
2 1 0	3,199	3,198	100	1 2 4	2,014	2,014	8	
2 0 $\bar{4}$	3,132	3,132	20	4 0 $\bar{4}$	1,977	1,979	2	
} 2 0 2	3,062	3,064	54	} 4 0 0	1,956	1,956	8	
		3,062				3 1 $\bar{6}$		1,954
0 1 4	2,992	2,992	28	3 2 $\bar{2}$	1,944	1,944	4	
1 0 4	2,926	2,924	18	} 4 1 $\bar{2}$		1,921		
0 2 0	2,776	2,777	36		2 2 3	1,922	1,919	10
} 2 1 $\bar{4}$	2,725	2,728	24	4 1 $\bar{4}$	1,865	1,864	6	
		2,723		3 0 4	1,855	1,856	14	
3 0 $\bar{2}$				1 0 $\bar{8}$		1,855		
2 1 2	2,687	2,683	6	} 3 2 $\bar{4}$		1,851		
} 1 1 4	2,586	2,588	14		1 2 $\bar{6}$	1,851	1,850	12
		2,586		2 0 6		1,803		
} 3 1 $\bar{3}$	2,379	2,383	8	} 1 3 $\bar{1}$	1,804	1,803	2	
		2,380				0 2 6		1,802
3 1 0		2,360		1 3 0		1,802		
} 2 0 $\bar{6}$	2,362	2,359	15					
		2,311		3				

La seule condition d'existence relevée sur les diagrammes de Weissenberg :

$$h k 0 \quad h + k = 2n$$

correspond à deux groupes spatiaux possibles Pmmn et P2<sub>1</sub>mn. Ceux-ci sont compatibles avec le spectre de poudre obtenu.

L'examen des diffractogrammes pour divers échantillons du domaine considéré limite finalement le domaine d'existence à la composition Ba<sub>0,40</sub>V<sub>7</sub>O<sub>16</sub>. Aucun domaine d'homogénéité n'a pu être mis en évidence.

Les paramètres, affinés par indexation du spectre de poudre (tableau IX), sont les suivants :  $a = 23,41 \pm 0,01$  Å,  $b = 3,638 \pm 0,003$  Å,  $c = 6,456 \pm 0,005$  Å.

TABLEAU IX  
Spectre X de Ba<sub>0,40</sub>V<sub>7</sub>O<sub>16</sub>.

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
2 0 0	11,7	11,7	5	}	5 1 2	2,144	2,146
0 0 1	6,47	6,46	100		1 0 3	2,143	3
1 0 1	6,24	6,22	50	}	2 0 3	2,116	2,116
4 0 0	5,87	5,85	22		9 1 0	2,116	10
4 0 1	4,341	4,336	4	}	3 0 3	2,074	2,075
5 0 1	3,790	3,790	10		6 1 2	2,053	2,053
1 1 0	3,594	3,594	4	}	11 0 1	2,021	2,021
6 0 1	3,342	3,340	28		4 0 3	2,020	18
3 1 0	3,299	3,297	12	}	12 0 0	1,951	1,951
0 0 2	3,229	3,228	3		6 0 3	1,884	1,884
1 0 2	3,200	3,198	35	}	10 1 1	1,883	1,883
0 1 1	3,170	3,169	5		0 1 3	1,852	1,852
1 1 1	3,142	3,141	6	}	2 1 3	1,829	1,829
2 0 2	3,113	3,112	58		0 2 0	1,819	1,819
7 0 1	2,972	2,970	40	}	13 0 1	1,735	1,735
8 0 0	2,928	2,927	4		8 0 3	1,734	1,734
4 1 1	2,788	2,787	9	}	2 2 1	1,732	1,732
}	7 1 0	2,462	2,462		}	6 1 3	1,673
		6 1 1	2,460	6		14 0 0	1,672
}	0 1 2	2,415	2,415	}	12 1 1	1,661	1,661
		9 0 1	2,413		5	9 0 3	1,658
10 0 0	2,343	2,341	2	}	1 2 2	1,581	1,581
4 1 2	2,232	2,232	2		3 0 4	1,581	1,581
10 0 1	2,201	2,201	2	}	13 1 1	1,566	1,566
					8 1 3	1,565	1,565

La densité expérimentale ( $d_{\text{obs.}} = 3,99 \pm 0,04$ ) est en très bon accord avec la densité théorique ( $d_x = 4,03$ ) pour deux motifs Ba<sub>0,40</sub>V<sub>7</sub>O<sub>16</sub> par maille.

Ba<sub>0,40</sub>V<sub>7</sub>O<sub>16</sub> se décompose vers 690° C.

Cette phase, dont la formule développée s'écrit Ba<sub>0,40</sub>V<sub>3,20</sub><sup>5+</sup>V<sub>3,80</sub><sup>4+</sup>O<sub>16</sub>, peut être considérée comme un nouveau bronze oxygéné de vanadium.

g) La phase Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

Cette phase préparée par action du pyrovanadate Ba<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sur l'oxyde VO<sub>2</sub> après deux traitements thermiques de 24 h à 900° C n'est pas isotype de son homologue du strontium Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> fond vers 980° C. Un monocristal prismatique, rouge, a pu être isolé après fusion et refroidissement lent.

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de préciser la symétrie de la maille. Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :  $a = 8,108 \pm 0,006$  Å,  $b = 5,970 \pm 0,004$  Å,  $c = 17,02 \pm 0,01$  Å,  $\beta = 91,96 \pm 0,10^\circ$ .

La condition d'existence relevée sur les strates des diagrammes de Weissenberg relatives aux plans  $(h 0 l)$ ,  $(h 1 l)$  et  $(h 2 l)$  est :

$$h k l \quad h + 1 = 2n.$$

Elle correspond aux groupes spatiaux B2, Bm ou B2/m.

La densité expérimentale mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ( $d_{\text{obs.}} = 4,51 \pm 0,05$ ) implique quatre motifs  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  par maille ( $d_x = 4,61$ ).

Le tableau X donne l'indexation du spectre X de poudre de  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .

TABLEAU X

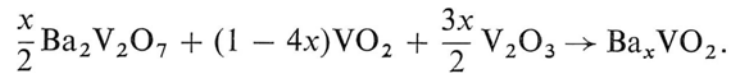
*Spectre X de  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .*

$h k l$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$I/I_0$	$h k l$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$I/I_0$
0 0 2	8,53	8,50	5	1 0 $\bar{7}$	2,347	2,350	5
1 0 1	7,20	7,22	4	2 2 $\bar{2}$	2,325	2,325	18
0 1 2	4,88	4,89	12	} 2 0 6	2,285	2,286	< 2
1 0 $\bar{3}$	4,72	4,72	7				
1 1 $\bar{1}$	4,65	4,65	4	3 1 3	2,231	2,232	< 2
1 1 1	4,60	4,60	8	} 3 0 $\bar{5}$	2,149	2,151	30
0 0 4	4,25	4,25	8				
2 0 0	4,059	4,052	8	} 1 2 5	2,074	2,150	6
} 2 0 $\bar{2}$	3,705	3,707	25				
				1 1 $\bar{3}$	3,704	3,704	6
1 1 3	3,627	3,630	6	3 1 $\bar{5}$	2,025	2,024	
0 1 4	3,463	3,464	5	3 1 5	1,966	1,965	14
2 1 0	3,356	3,352	100	} 1 3 $\bar{1}$	1,920	1,922	3
1 0 $\bar{5}$	3,173	3,176	9				
1 0 5	3,097	3,099	70	} 4 1 0	1,904	1,918	2
} 0 2 0	2,985	2,985	50				
				2 0 $\bar{4}$	2,985	2,985	4 1 $\bar{2}$
1 1 $\bar{5}$	2,803	2,804	38	3 2 3	1,875	1,874	4
1 2 1	2,761	2,758	6	} 4 0 4	1,802	1,805	< 2
1 1 5	2,752	2,751	6				
3 0 $\bar{1}$	2,676	2,682	< 2	0 3 4	1,802	1,802	
2 1 $\bar{4}$	2,668	2,670	10	2 3 0	1,786	1,786	8
2 1 4	2,597	2,597	8	2 1 8	1,772	1,773	4
1 2 3	2,497	2,499	6	} 1 1 $\bar{9}$	1,770	1,771	6
3 0 $\bar{3}$	2,473	2,471	6				
} 3 1 $\bar{1}$	2,445	2,446	< 2	} 4 1 $\bar{4}$	1,745	1,745	10
3 0 3	2,408	2,407	8	} 3 2 $\bar{5}$	1,701	1,743	4
2 0 $\bar{6}$	2,362	2,361	3				
				} 2 3 2	1,701	1,701	4
				} 3 1 7	1,686	1,686	10
				0 0 10	1,701	1,701	
				1 3 5	1,686	1,686	

h) La phase  $Ba_xVO_2$ .

Une nouvelle phase apparaît lors de l'étude du système  $Ba_xV_2O_5$  à  $650^\circ C$  pour  $x \geq 0,81$ . L'expérience montre qu'elle se situe sur la droite de composition  $Ba_xVO_2$  c'est-à-dire sur la droite joignant les points représentatifs de  $VO_2$  et du baryum (fig. 4).

Nous l'avons isolé par action à  $900^\circ C$  du pyrovanadate  $Ba_2V_2O_7$  sur un mélange des oxydes  $VO_2$  et  $V_2O_3$ .



Elle présente un domaine d'homogénéité très restreint pour  $0,15 \leq x \leq 0,17$ .  $Ba_xVO_2$  fait donc partie du diagramme ternaire  $BaO-VO_2-V_2O_3$ , le vanadium s'y trouvant aux degrés d'oxydation 4 + et 3 +. Sa formule développée s'écrit ainsi :  $Ba_xV_{1-2x}^{4+}V_{2x}^{3+}O_2$ .

L'étude des diagrammes de Weissenberg obtenus pour un monocristal préparé par fusion à  $1150^\circ C$  d'un mélange de composition  $BaO-4VO_2$  montre que la symétrie est quadratique. Les paramètres, affinés par indexation du spectre de poudre pour  $x = 0,17$ , correspondant donc à la formule  $BaV_6O_{12}$  sont les suivants :  $a = 9,973 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,887 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

La densité expérimentale pour  $x = 0,17$  ( $d_{obs.} = 4,85 \pm 0,05$ ) est en accord avec la densité théorique ( $d_x = 4,89$ ) pour huit motifs  $Ba_{0,17}VO_2$  par maille.

Ces données cristallographiques sont à rapprocher de celles qu'ont obtenues A. Byström et A. M. Byström pour les phases non stœchiométriques de type cryptomélane ou hollandite de formule générale  $A_{2-y}B_{8-z}X_{16}$  ( $A = Ba^{2+}, Pb^{2+}, K^+$ ;  $B = Mn^{4+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}$  et  $X = O^{2-}$  ou  $OH^-$ ) [34], A. D. Wadsley et S. Andersson pour  $K_xTiO_2$  ( $x \simeq 0,13$ ) [35] puis récemment J. P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier et P. Hagemuller pour les phases  $Na_{0,20}MnO_2$  et  $K_{0,25}MnO_2$  [36].

## CONCLUSIONS

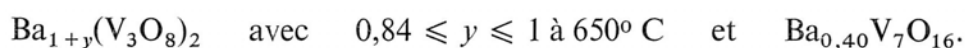
L'identification des phases apparaissant dans les systèmes ternaires  $MO-V_2O_5-VO_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) nécessitait la connaissance préalable des systèmes binaires  $MO-V_2O_5$  et  $MO-VO_2$ . Nous avons donc précisé les vanadates et hypovanadates alcalino-terreux antérieurement connus et y avons ajouté deux phases inédites :  $Ca_7V_4O_{17}$  et  $SrV_5O_{11}$ . De nouvelles

phases ternaires ont été préparées pour lesquelles nous avons précisé le domaine d'existence et les caractères cristallographiques :

— Les phases de type bronze  $M_xV_2O_5\alpha$  et  $M_xV_2O_5\beta$  se retrouvent dans les trois systèmes étudiés; elles sont isotypes des phases homologues mises en évidence dans d'autres systèmes.

— La structure de la phase  $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$  semble proche de celle de  $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ .

— Pour le baryum, deux nouveaux bronzes oxygénés sont mis en évidence :



— Les phases  $Sr_2V_3O_9$  et  $Ba_2V_3O_9$  peuvent être considérées comme des composés définis : elles ne sont pas isotypes.

La phase  $Ba_xVO_2(0,15 \leq x \leq 0,17 \text{ à } 900^\circ \text{ C})$  de structure cryptomélane est à notre connaissance la première de ce type contenant du vanadium.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. H. MOROZOV, *Metallurg.*, t. 13, 1938, p. 12.
- [2] G. PEREZ, B. FRIT, J. C. BOULOUX et J. GALY, *C. R. Acad. Sci.*, t. 270, 1970, p. 952.
- [3] J. C. BOULOUX, G. PEREZ et J. GALY, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, t. 95, 1972, p. 130.
- [4] G. TAMMAN, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 149, 1925, p. 68.
- [5] L. BRIXNER, P. FLOURNOY et K. BABCOCK, *J. Electrochem. Soc.*, t. 111, 1964, p. 873.
- [6] H. BAUER et W. BALZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 340 (5, 6), 1965, p. 225.
- [7] A. A. FOTIEV et V. A. MAKAROV, *Sov. Phys. Crystallogr.*, t. 14, 1970, p. 621.
- [8] W. FREUNDLICH, A. ERB, M. QUARTON et J. PERRAUD, *C. R. Acad. Sci.*, t. 274, 1972, p. 627.
- [9] J. A. BAGLIO et J. N. DANN, *J. Solid State Chem.*, t. 4, 1972, p. 87.
- [10] A. DURIF, *Acta Cryst.*, t. 12, 1959, p. 420.
- [11] R. KOHLMULLER et J. PERRAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 642.
- [12] A. A. FOTIEV, V. V. MAKAROV, V. L. VOLKOV et L. L. SURAT, *Russian J. of Inorg. Chem.*, t. 14 (1), 1969, p. 144.
- [13] P. SUSSE et M. J. BUERGER, *Zeitschrift für Kristall.*, t. 131, 1970, p. 161.
- [14] W. RUDORFF, G. WALTER et H. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.*, t. 285, 1956, p. 287.
- [15] R. S. ROTH, *J. Research Nat. Bur. St.*, t. 58 (2), 1957, p. 75.
- [16] J. DEDUIT, *Ann. Chem.*, t. 6, 1961, p. 163.
- [17] B. L. CHAMBERLAND et P. S. DANIELSON, *J. Solid State Chem.*, t. 3, 1971, p. 243.
- [18] J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 262, 1966, p. 1055.
- [19] J. C. BOULOUX et J. GALY, comm. privée.
- [20] J. C. BOULOUX et J. GALY, *Acta Cryst.*, t. B 29, 1973, p. 269.
- [21] J. C. BOULOUX et J. GALY, *Acta Cryst.*, t. B 29, 1973, p. 1335.
- [22] A. FELTZ et S. SCHMALFUSS, *Kristall und Technik*, t. 6 (3), 1971, p. 367.

- [23] A. A. FOTIEV et V. L. VOLKOV, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Nerg. Mat.*, t. 3 (7), 1967, p. 1287.
- [24] P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD et A. CASALOT, *Mat. Res. Bull.*, t. 1, 1966, p. 45.
- [25] P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD et A. CASALOT, *Mat. Res. Bull.*, t. 1, 1966, p. 95.
- [26] J. DARRIET, R. VON DER MÜHLL et J. GALY, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, t. 92, 1969, p. 17.
- [27] L. H. AHRENS, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, t. 2, 1952, p. 155.
- [28] A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 4, 1965, p. 1056.
- [29] A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, t. 8, 1955, p. 695.
- [30] J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT et J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.*, t. 1, 1970, p. 339.
- [31] S. ANDERSSON, *Acta Chemica Scandinavica*, t. 19, 1965, p. 1371.
- [32] A. CASALOT, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Université de Bordeaux, 1968.
- [33] J. GALY, D. LAVAUD, A. CASALOT et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, t. 2, 1970, p. 531.
- [34] A. BYSTRÖM et A. M. BYSTRÖM, *Acta Cryst.*, t. 3, 1950, p. 146.
- [35] A. D. WADSLEY et S. ANDERSSON, *Nature*, t. 192, 1961, p. 552.
- [36] J. P. PARANT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, t. 3, 1971, p. 1.