

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

MICHEL NOLF

Ingénieur E. N. S. C. L.

Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude du système Molybdène
Vanadium - Oxygène

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 16 Avril 1966, devant la Commission d'examen.

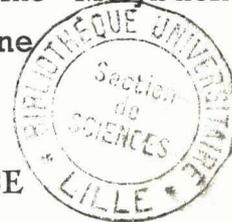
MM. G. TRIDOT

Président

F. MARION

J. TUDO

} Examineurs



UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAVANSKY, KAMPE DE FERIEU.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESEURS :

MM. DURCHON Professeur de Zoologie
HEUBEL Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Astronomie Calcul Numérique
DECART	Physique
BERKER	Mécanique des Fluides
BLOCH	Psychophysiologie
BONNEMAN-BEMIA	Chimie et Physico-Chimie Industrielles
PONTE	Géologie appliquée
BOUGHON	Mathématiques
BOUISSET	Physiologie animale
BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie
CORSIN	Paléobotanique
DECUYPER	Mathématiques
DEDEKER	Professeur associé de Mathématiques
DEFRETIN	Biologie marine
DEHORS	Physique Industrielle
DELATTRE	Géologie

MM.	DELEAU	Géologie
	DELHAYE	Chimie Minérale
	DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
	GABILLARD	Radioélectricité et Electronique
	GERMAIN	Chimie Générale et Chimie Organique
	GIACET	Chimie
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALZAC	Zoologie
	HOCQUETTE	Botanique générale et Appliquée
	LEBEGUE	Botanique
Mme	LEBEGUE	Physique
	LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBART	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Minérale
	MARION	Chimie
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
	MAUREL	Chimie
	MENESSIER	Géologie
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique Expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure
	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	BEAUFILS	Chimie Appliquée
	BLANCHARD	Chimie Générale
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie Générale
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme	DRAN	Chimie Appliquée
	FOATA	Mathématiques
	FOURET	Physique

MM. GAVORET	Physique
HERZ	Mathématiques
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
LACOMBE	Mathématiques
MAES	Physique
MONTARIOL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie Biologique
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle

SECRETARE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION :

Messieurs COLLIGNON

FACON

JANS

LEROY

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

A MA FEMME,

A MES PARENTS,

Témoignage d'affection.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son laboratoire et de nous avoir aidé par ses conseils et ses encouragements. Sa patiente et bienveillante direction ont permis la réalisation de ce travail. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur F. MARION nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury. Nous lui présentons toute notre respectueuse gratitude.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur J. TUDO pour toute la bienveillance qu'il nous a témoignée et pour les conseils précieux qu'il nous a prodigués. Qu'il veuille trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions le C.N.R.S. de nous avoir attribué une allocation d'Attaché de Recherches pendant la durée de notre thèse et sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur HEUBEL d'avoir parrainé nos recherches auprès de cet organisme en témoignant de l'intérêt à notre travail.

Madame G. LEMAN n'a pas cessé de nous prodiguer aide et conseils. Nous lui exprimons ici notre immense reconnaissance et la prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde gratitude.

Tous mes camarades de laboratoire trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux et particulièrement Mademoiselle OLIVIER qui s'est occupée de la préparation matérielle du mémoire.

La connaissance du système ternaire molybdène vanadium oxygène a pris de plus en plus d'importance et devient un problème d'actualité en raison des applications catalytiques des oxydes de vanadium et de molybdène ou de leur mélange. Bon nombre de mémoires font état, en effet, de catalyseurs mixtes oxydes de vanadium - oxydes de molybdène.

Afin de mieux permettre une explication ultérieure des effets constatés en catalyse, il nous a paru bon d'examiner plus profondément les phénomènes du point de vue de la chimie minérale pure, en faisant appel aux techniques propres à cette discipline. Il est clair, en effet, que le comportement des diverses phases dans des atmosphères soit oxydantes soit réductrices conditionne les effets catalytiques.

C'est ainsi que nous avons orienté notre travail vers un examen du système Mo - V - O en nous limitant toutefois aux degrés d'oxydation 4 et 5 du vanadium et 4 et 6 de molybdène. L'étude a été effectuée sous diverses atmosphères : vide, oxygène, hydrogène, anhydride sulfureux.

A priori, il fallait s'attendre à des résultats assez complexes, si on se réfère au nombre important d'oxydes déjà signalés pour ces deux métaux de transition.

Les premières publications concernant l'examen radiocristallographique du système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ sont dues à Magneli [(1) (2)] qui mentionne une nouvelle phase de formule probable MoO_8V_2 . Ces résultats sont confirmés par Struppler et Morette (3), Tridot et coll. (4) et Freundlich et Pailleret (5).

Dans le système $\text{MoO}_2 - \text{VO}_2$, Magneli (6) signale l'existence d'une solution solide $\text{Mo}_x\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2$.

Ce travail a nécessité la mise en oeuvre des techniques classiques d'étude des réactions à l'état solide : Analyse thermogravimétrique, analyse thermique différentielle, diffraction par les rayons X.

Les résultats de nos recherches sont rassemblés dans les chapitres suivants :

Chapitre I : Techniques expérimentales et méthodes analytiques.

Chapitre II : Système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

- préparation
- étude radiocristallographique
- réduction par SO_2

Chapitre III : Système $\text{MoO}_3 - \text{VO}_2$.

- préparation
- étude radiocristallographique
- oxydation
- réduction par SO_2

Chapitre IV : Système $\text{MoO}_2 - \text{VO}_2$.

- préparation
- étude radiocristallographique
- oxydation.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les méthodes classiques d'étude des réactions à l'état solide ont été utilisées : l'analyse radiocristallographique indique les phases en présence ; l'analyse thermogravimétrique permet d'étudier leur comportement, en atmosphère contrôlée, en fonction de la température ; l'analyse thermique différentielle précise les conditions de formation des phases nouvelles ; l'analyse chimique renseigne sur la composition des produits isolés.

EXAMEN RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Le générateur de rayons X Siemens est monté avec une anticathode de cuivre. Les diagrammes de poudre ont été obtenus à l'aide d'une chambre du type Guinier, (chambre Nonius) de 114,6 mm de diamètre, équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la raie $K\alpha_1$ du cuivre (λ : 1,5405 Å). Le domaine angulaire exploré est compris entre 0 et 40°.

L'échantillon, finement broyé au mortier d'agate, est placé sur son support entre deux bandes de ruban adhésif. La fluorescence X due au vanadium peut être diminuée en recouvrant le film photographique d'une feuille d'aluminium.

La recherche des phases présentes se fait par comparaison avec des clichés de produits connus, obtenus au laboratoire, ou reconstitués à partir des données fournies par le fichier A.S.T.M.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) a pour but de suivre l'évolution d'une substance en fonction de la température, soit sous vide, soit en atmosphère contrôlée.

Différents facteurs peuvent intervenir dans l'allure des courbes :

- la forme des creusets : les creusets cylindriques sont préférables aux creusets tronconiques employés habituellement. L'épaisseur varie ainsi proportionnellement avec la quantité de substance introduite.

- la nature de la substance, en particulier son état de division et son épaisseur dans le creuset.

- la vitesse de chauffage : plus la vitesse est lente, plus on se rapproche des conditions d'équilibre. Les courbes traduisent ainsi plus fidèlement les différents stades de l'évolution.

L'étude thermogravimétrique a été réalisée avec une thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique. Un couple Chromel Alumel (fils A.T.E. B.T.E. 5/10 des Aciéries d'Imphy) indique la température au voisinage de l'échantillon avec une précision de 4° vers 500° .

La sensibilité est réglée à l'aide de masselottes fixées sur le dispositif de suspension. Nous l'avons choisie égale à 0,5 mg par mm.

Les creusets utilisés sont des creusets cylindriques en silice transparente d'un diamètre intérieur de 19 mm.

La tige supportant le creuset est à l'intérieur d'une cloche en silice traversée par le gaz imposé par l'expérience (Dans notre étude, il s'agit d'oxygène séché sur P_2O_5). Un débit de l'ordre de 5 litres/heure est suffisant pour éviter les rentrées d'air par l'orifice de sortie.

Le produit étudié a toujours été finement broyé au mortier d'agate.

Les vitesses de chauffage utilisées sont 33° - 60° et 100° /heure.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) consiste à mesurer la différence de température ΔT , entre deux échantillons chauffés dans des conditions identiques, l'un étant inerte, l'autre la substance à étudier. Le sens de ΔT permet de repérer si la transformation est endothermique ou exothermique.

La technique, quoique très simple, se heurte à certaines difficultés.

- Pour que l'équilibre soit réalisé à chaque instant, il est nécessaire que la variation de température soit très lente. Mais dans ces conditions le phénomène est étalé sur un temps très long et on ne peut pas faire de mesures précises.

- Si la température varie rapidement, la variation de ΔT se traduit par un pic, qui ne correspond pas forcément à l'équilibre.

Un programme de chauffage moyen est donc à adopter. Nous avons travaillé à 150°/heure.

- Il faut s'assurer que le corps de référence et l'échantillon ont le même comportement thermique.

- Les masses de substances doivent être prises en raison inverse de leur chaleur spécifique.

- L'apparition d'irrégularités provoquées, sur la courbe d'enregistrement, par la recristallisation du thermocouple après l'écroutissage au moment de sa fabrication, est en grande partie évitée par un recuit prolongé.

L'appareil entièrement construit au laboratoire, présente l'avantage de pouvoir être utilisé sous vide et en atmosphère contrôlée. Il se compose essentiellement d'un four A.D.A.M.E.L. à régulation de température et d'une tête de mesure représentée sur la figure 1. L'étanchéité est assurée par le tube de silice T et la couche de piscine qui maintient, en même temps, les 2 supports en pythagoras renfermant les thermocouples. Ces couples sont en fils A.T.E. - B.T.E. 5/10 des aciéries d'Imphy.

La courbe donnant les variations de ΔT en fonction du temps est enregistrée au moyen d'un galvanomètre S E F R A M.

L'échantillon de référence est l'alumine calcinée à 1300°C.

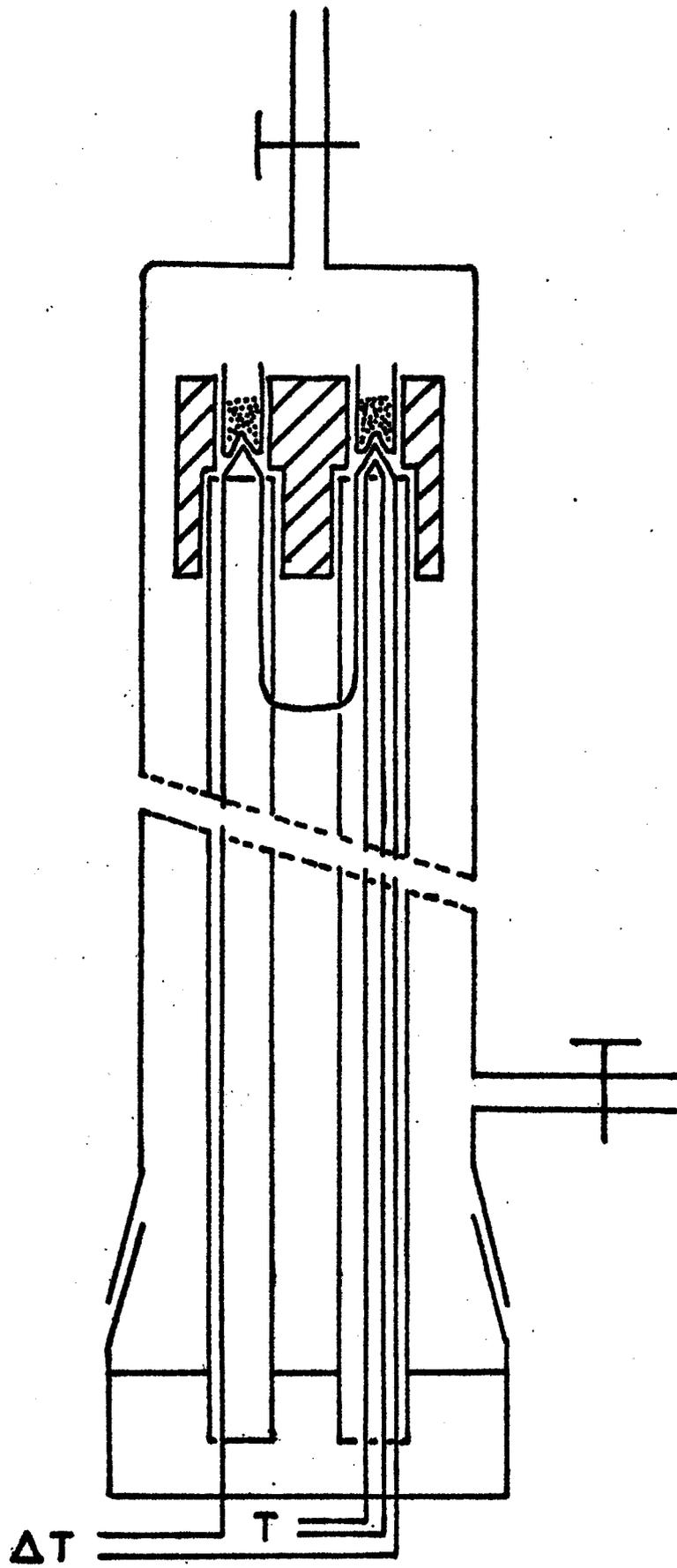


Figure 1

ETUDE STATIQUE.

Le caractère corrosif du gaz sulfureux nous interdisait l'emploi de la thermobalance A.D.A.M.E.L.

D'autre part des essais faits sur une thermobalance du type Mac BAIN à ressort de silice ont montré l'existence de courants de convection, provoquant des oscillations du creuset qui rendent impossibles toutes mesures, même approchées.

L'étude sous SO_2 a donc été menée de façon discontinue.

Le dispositif expérimental représenté par la figure 2 nous a donné entière satisfaction (a : position du tube laboratoire pendant la purge. b : schéma du montage en cours d'expérience).

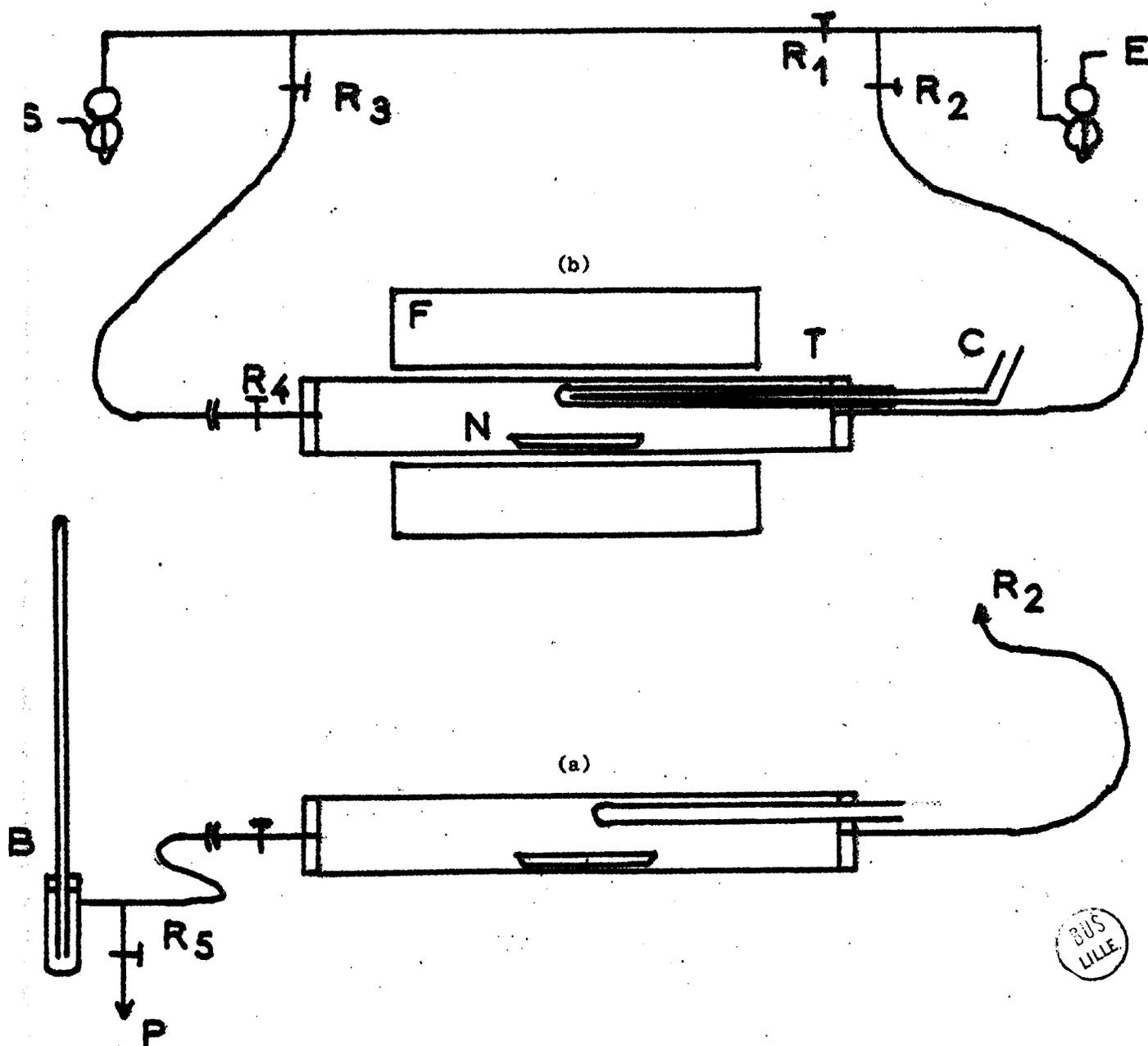
Ce dispositif, très simple, permet :

- de purger aisément l'appareil, le tube étant hors du four. Après introduction de la nacelle, les robinets R_2 et R_3 fermés, le gaz est évacué directement vers la hotte. Le vide, contrôlé par le baromètre B, est obtenu à l'aide d'une trompe à eau. Puis R_5 et R_1 étant fermés l'ouverture lente de R_2 permet l'introduction du gaz. Lorsque la pression atteint la pression atmosphérique, R_1 est à nouveau ouvert. On répète l'opération 4 fois.

- d'introduire le tube dans le four F à régulation de température chauffé au préalable à la température de l'expérience, après fermeture de R_4 et retrait du dispositif de pompage.

- de rétablir le courant gazeux par fermeture de R_1 et ouverture de R_3 et R_4 .

- de retirer le tube du four sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le chauffage, en fermant R_4 et R_3 et en ouvrant R_1



B Baromètre
 C Thermocouple
 E Arrivée du gaz
 F Four
 N Nacelle

P Trompe à eau
 R₁ à R₅ Robinets
 S Sortie du gaz
 T Tube en silice

Figure 2

METHODES ANALYTIQUES

Au cours de ce travail le molybdène et le vanadium apparaissent à des degrés d'oxydation différents : Mo^{6+} et Mo^{4+} , V^{5+} et V^{4+} . Les méthodes analytiques doivent donc permettre de déterminer les valences des deux éléments dans le mélange.

DOSAGE DU VANADIUM SEUL

- Dosage du vanadium tétravalent

Le vanadium tétravalent est oxydé à l'état de V^{5+} par une solution de permanganate de potassium titrée, à pH 1,5 à 2, à température légèrement inférieure à 50°C.

- Dosage du vanadium pentavalent

Le V^{5+} est réduit en V^{4+} par le sel de Mohr, en milieu sulfurique et phosphorique, en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

- Dosage du vanadium total.

Tout le vanadium est réduit par le zinc, en milieu sulfurique, en V^{3+} et partiellement en V^{2+} , réoxydé en V^{3+} par barbottage d'air. L'oxydation par le permanganate conduit à V^{5+} .

DOSAGE DU MOLYBDENE SEUL.

- Dosage du molybdène hexavalent

Le Mo^{6+} est réduit en Mo^{5+} par le mercure, en milieu chlorhydrique 3 N, à température ordinaire. Le Mo^{5+} est à nouveau oxydé en Mo^{6+} , par du chlorure

ferrique en excès, les ions ferreux libérés sont dosés par le bichromate en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

- Dosage du molybdène tétravalent

Le Mo^{4+} est oxydé par un sel ferrique en excès, le Fe^{++} formé est titré par le bichromate.

- Dosage du molybdène total.

Le Mo^{4+} est d'abord oxydé en Mo^{6+} .

La réduction par le mercure puis la réoxydation par le FeCl_3 donne le molybdène total.

DOSAGE D'UN MELANGE MOLYBDENE VANADIUM

- Mélange Mo^{6+} - V^{5+}

La méthode semble simple.

Le vanadium est facilement déterminé, puisqu'une réduction par le sel ferreux ne porte que sur V^{5+} sans toucher Mo^{6+} , comme le prouvent les résultats suivants :

Solution initiale		Equivalents V^{5+} trouvés
$\text{Mo}^{6+} : 1,00 \cdot 10^{-3}$	$\text{V}^{5+} : 1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$
$\text{Mo}^{6+} : 2,00 \cdot 10^{-3}$	$\text{V}^{5+} : 1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$
$\text{Mo}^{6+} : 0,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{V}^{5+} : 1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$

Une réduction par le mercure devrait provoquer le passage de Mo^{6+} à Mo^{5+} et de V^{5+} à V^{4+} , l'oxydation par le chlorure ferrique permettant l'oxydation sélective de Mo^{5+} en Mo^{6+} . Le dosage par le bichromate permettrait ainsi de connaître le Mo.

Les résultats trouvés ne concordent toutefois pas avec la théorie : il y a toujours un excès de molybdène.

Solution initiale		Equivalents Mo ⁶⁺ trouvés
Mo ⁶⁺ : 1,00 10 ⁻³	V ⁵⁺ : 1,46 10 ⁻³	1,26 ; 1,40 ; 1,40 ; 1,35.

Il faut chercher l'explication, soit dans la formation possible de complexes entre le molybdène et le vanadium, complexes qui, par réduction, conduiraient à du molybdène de degré d'oxydation inférieur à 5, soit dans le fait que le vanadium catalyserait la réduction du Mo⁵⁺.

Des essais de dosage par potentiométrie avec SnCl₂, en milieu HCl 2N donnent des résultats aussi aberrants (figure 3) : en partant du molybdène ou du vanadium seuls le dosage est satisfaisant (courbe a et b).

Par contre, pour un mélange de Mo⁶⁺ et de V⁵⁺ une seule vague correspondant au passage V⁵⁺ V⁴⁺ est observée (courbe c).

- Mélange Mo⁴⁺ - V⁴⁺

Le mélange n'étant attaqué qu'en solution acide oxydante, le molybdène et le vanadium passent à l'état Mo⁶⁺ et V⁵⁺. Le dosage Mo⁴⁺ et V⁴⁺ n'est donc pas envisageable.

- Molybdène total et vanadium total

S'il semble impossible de déterminer d'une façon précise les quantités de molybdène et de vanadium dans leurs différents états d'oxydation, il est par contre possible de connaître le molybdène et le vanadium total. La méthode employée est la spectrophotométrie à 5200 Å, du complexe phosphovanadomolybdique.

Auparavant le molybdène et le vanadium ont été ramenés respectivement à leur degré d'oxydation 6 et 5, par dissolution oxydante dans des solutions de (SO₄)₃ Fe₂. Il est possible également de procéder à une fusion en présence de carbonate de sodium à condition de se placer en atmosphère oxydante.

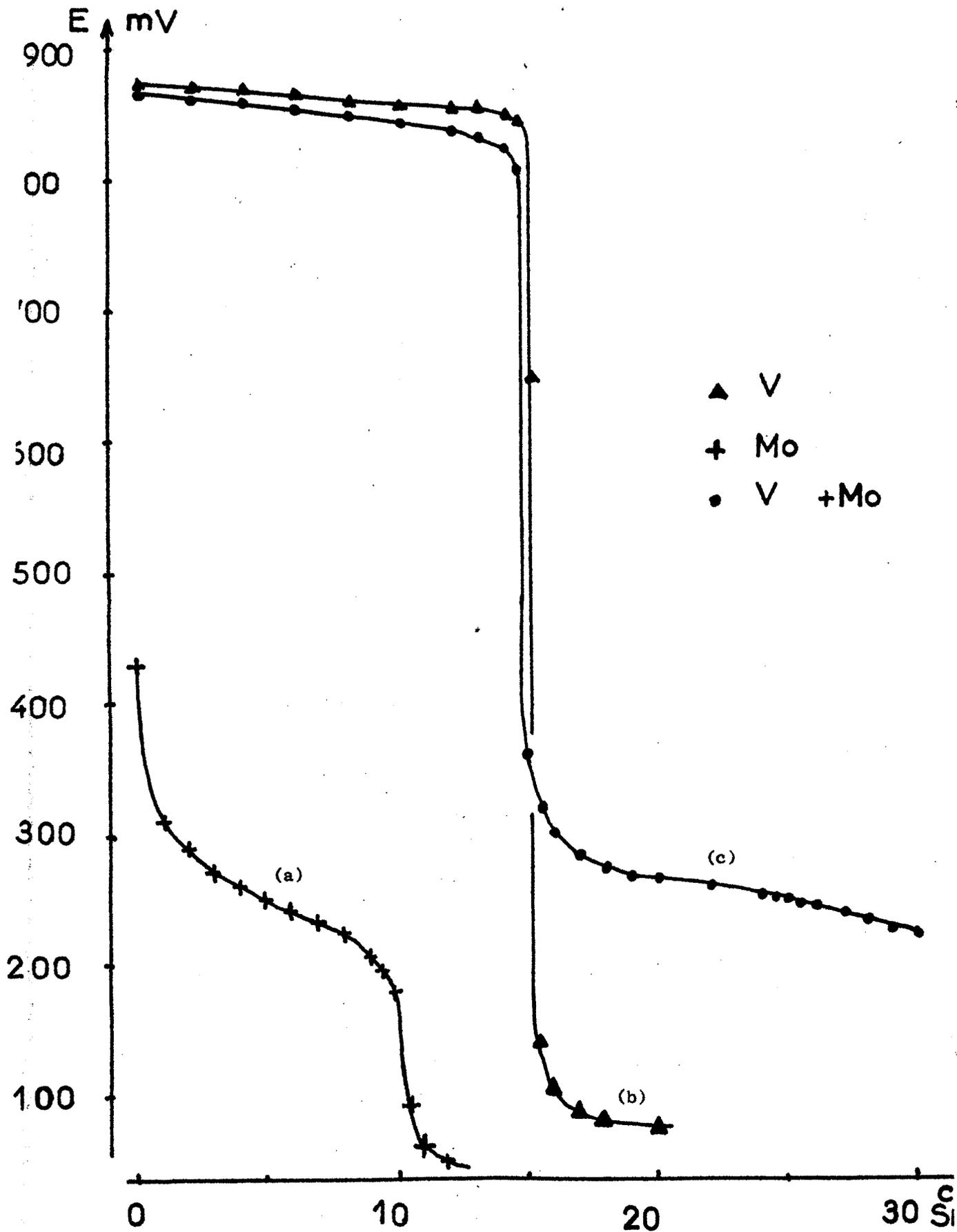


Figure 3

Dans le premier cas ,le fer est complexé par le fluorure d'ammonium en milieu acide borique qui élimine l'excès de ce réactif.

Dosage du molybdène.

A 15 cc de phosphate 0,2 M, sont ajoutés 25 cc de vanadate 0,16 M, puis la solution à doser. La solution est acidifiée par 5 cc de ClO_4H concentré, mise au repos pendant 2 heures, et amenée à 100 cc.

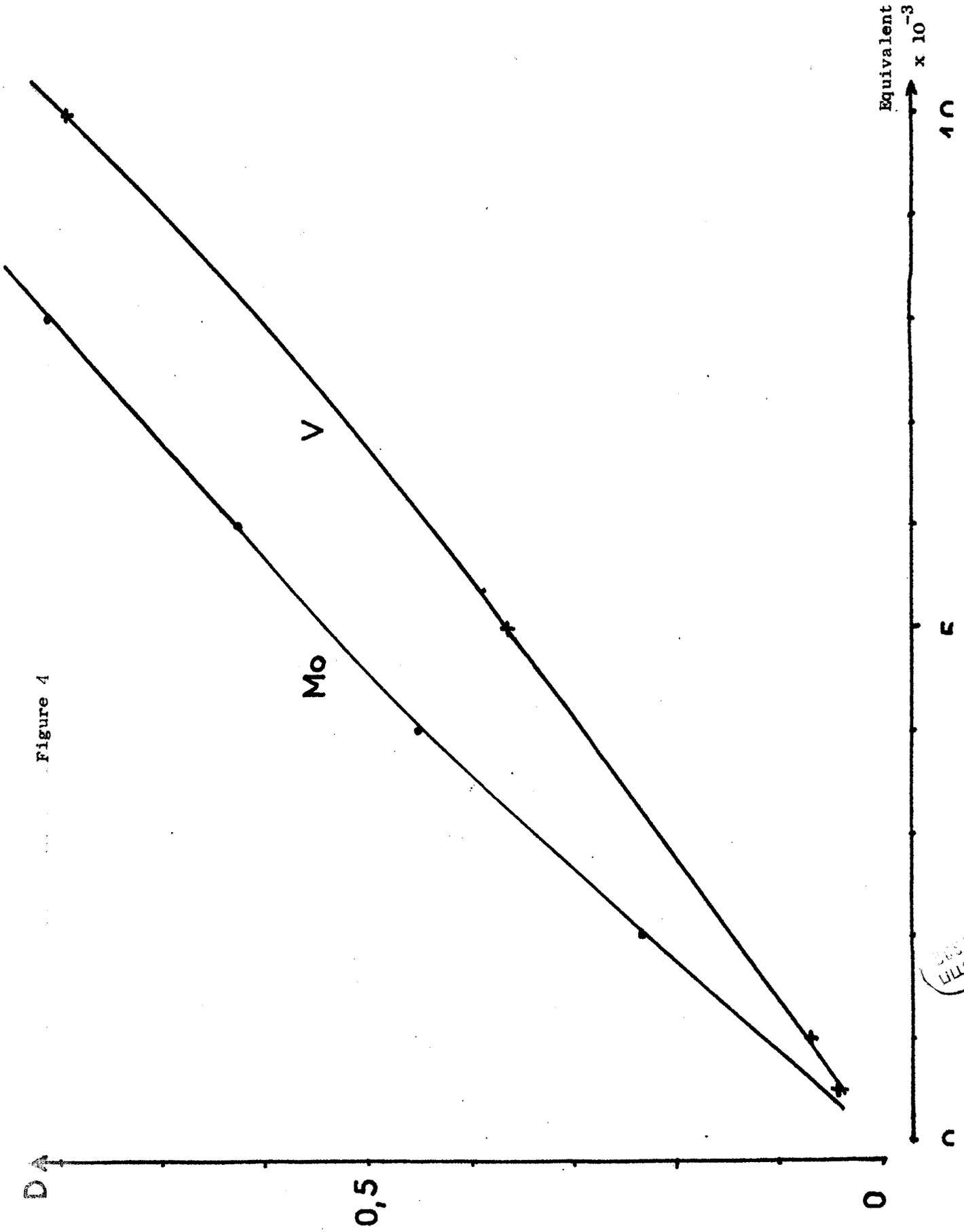
Si le rapport V/Mo est supérieur à 1/2, il faut prendre au départ $25 \times \frac{0,04 - c}{0,04}$ cc de vanadate, c étant la concentration préalablement trouvée.

Dosage du vanadium

A 5 cc de phosphate 0,2 M, sont ajoutés 20 cc de molybdate 1 M, la solution à doser puis 3,3 cc de ClO_4H . Le volume est amené à 100 cc.

La figure 4 reproduit les deux courbes d'étalonnage.

Figure 4



CHAPITRE II

SUR LE SYSTEME $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

Les premiers travaux effectués en 1951 par Magneli et ses collaborateurs [(1) (2)] font état d'une forte solubilité de MoO_3 dans V_2O_5 , solubilité qui peut atteindre 17 %. Ils révèlent l'existence d'une phase nouvelle obtenue par chauffage d'un mélange équimoléculaire de MoO_3 et V_2O_5 , soit à l'air à 650°C pendant plusieurs jours, soit en tubes de silice scellés sous vide pendant 48 heures à 700°C . Les auteurs attribuent à cette phase la formule MoO_8V_2 .

Par analyse thermique des mélanges $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ en proportions différentes Struppler (3) confirme la formation du composé MoO_8V_2 , en indiquant toutefois qu'on ne peut l'obtenir fondu sans un déficit d'oxygène. L'existence de cette phase est également reconnue par Tarama (7) qui étudie le système du point de vue effet catalytique.

Nous avons repris l'étude complète du système en vue de préciser les conditions de préparation et le domaine d'existence de cette nouvelle phase.

PREPARATION ET ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE MoO_8V_2

PREPARATION

L'hémpentoxyde de vanadium utilisé est obtenu à partir du métavanadate d'ammonium purifié, par calcination à l'air vers 600°C . Il est recommandé de ne pas dépasser 680°C , température de fusion de V_2O_5 , car fondu celui-ci perd de l'oxygène par rochage.

Pour sa purification, le métavanadate du commerce est dissous dans l'eau chaude, puis précipité par une solution saturée de chlorure d'ammonium, après addition d'ammoniaque. Cette opération, répétée 3 fois, conduit à un sel très pur.

Le trioxyde de molybdène est l'anhydride molybdique R.P. de Prolabo.

Avant l'emploi, ces 2 oxydes sont chauffés en atmosphère oxydante pour éliminer toute trace d'humidité (l'atmosphère oxydante est nécessaire étant donnée la facilité avec laquelle V_2O_5 perd de l'oxygène).

Des mélanges équimoléculaires des deux oxydes sont chauffés à 700°C , pendant 48 heures, en tubes de silice scellés sous vide.

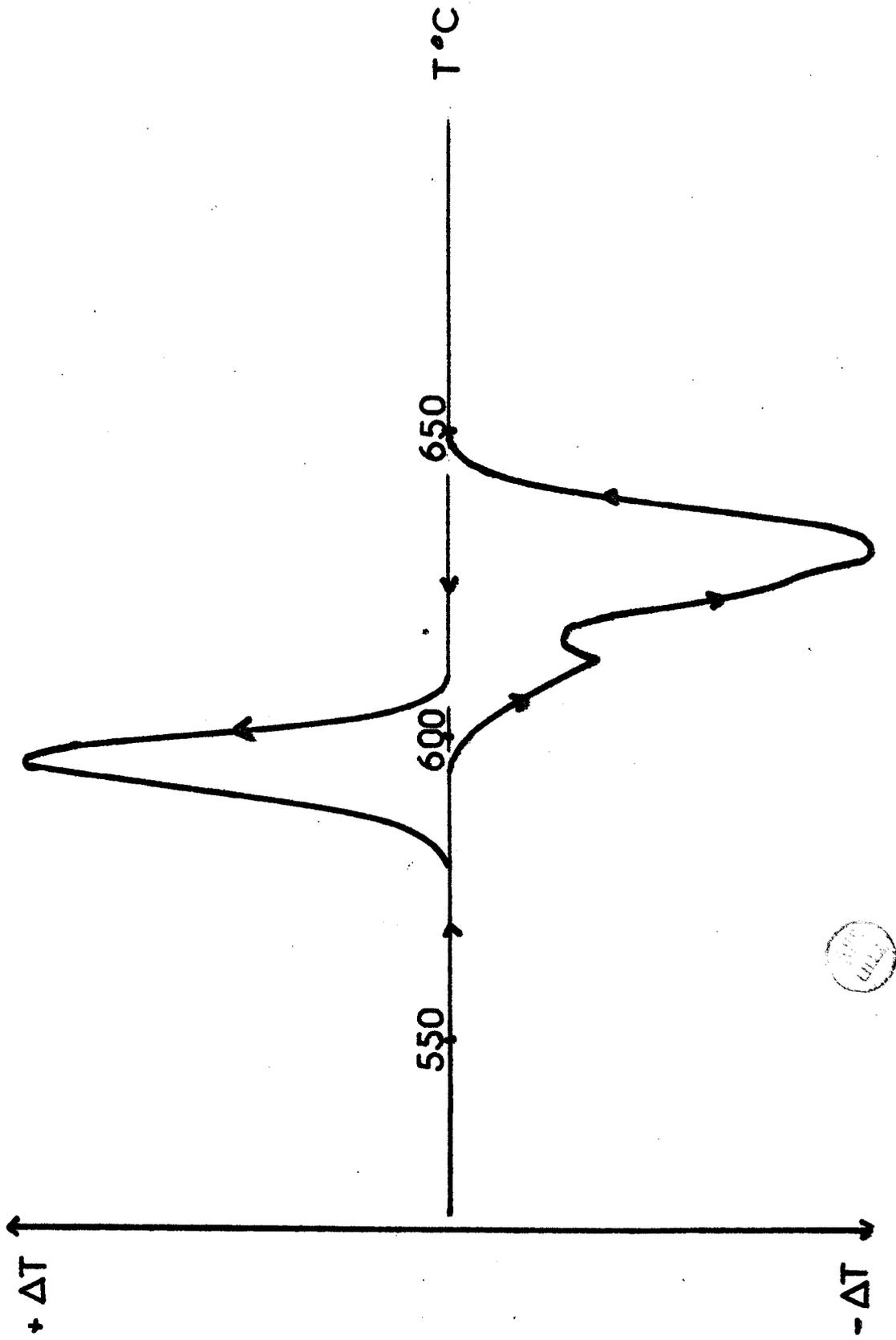
Un examen radiocristallographique montre bien l'apparition d'une phase nouvelle où on ne retrouve ni les raies de V_2O_5 , ni celles de MoO_3 .

Par contre, des essais de chauffage à l'air à 650°C , de ce même mélange ne permettent pas d'obtenir la phase MoO_8V_2 pure. L'anhydride molybdique commence, en effet, à se sublimer à cette température, si bien qu'il reste toujours un excès d'oxyde de vanadium.

L'analyse thermique différentielle a permis de préciser la température de formation, en suivant l'évolution du mélange $1 \text{ MoO}_3 - 1 \text{ V}_2\text{O}_5$ placé dans un tube scellé sous vide s'adaptant à notre dispositif expérimental.

La courbe (fig. 5) révèle la présence de deux phénomènes endothermiques. Le premier, à 615°C , doit être attribué à la formation de la phase MoO_8V_2 .

Figure 5



comme le confirme l'examen radiocristallographique du produit trempé après le pic. Le deuxième, vers 630°C, réversible, caractérise la fusion du composé.

Cette possibilité d'obtenir MoO_8V_2 avant fusion, a été confirmée expérimentalement par chauffage à 620°C, pendant 48 heures, du mélange équimoléculaire en tubes scellés sous vide.

EXAMEN RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Le dépouillement du cliché de poudre obtenu avec la radiation $\text{K}\alpha_1$ du cuivre est indiqué dans le tableau n° 1. Les raies sont repérées par leur angle, et leur intensité relative calculée après étude du film au microdensitomètre.

Tableau n° 1

Diagramme de diffraction X de MoO_8V_2 .

θ	$d(\text{Å})$	I/I_0	θ	$d(\text{Å})$	I/I_0
9,17	4,834	25	21,36	1,942	5
10,84	4,100	60	23,49	1,932	5
12,59	3,552	100	23,62	1,922	5
13,00	3,424	10	25,24	1,806	50
13,32	3,230	35	25,47	1,791	5
13,88	3,211	35	25,73	1,741	5
14,17	3,146	15	27,11	1,690	5
16,68	2,684	30	27,77	1,653	25
16,98	2,637	40	29,07	1,585	5
22,12	2,045	5	29,29	1,574	15

Ces résultats sont confirmés par Freundlich (3) qui indexe le composé dans le système monoclinique avec comme paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 19,40 \text{ \AA} \\ b &= 3,62 \text{ \AA} & \beta \neq 90^\circ \\ c &= 4,13 \text{ \AA} \end{aligned}$$

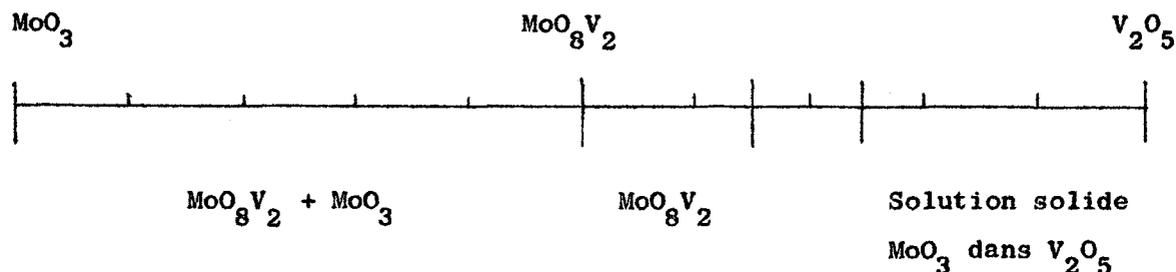
Cette étude nous permet de mettre en doute les résultats de certains auteurs qui signalent deux composés plus riches en molybdène et déficitaires en oxygène : $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ et $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$. Dans leurs diagrammes apparaissent, en effet, les raies attribuées à MoO_8V_2 à côté de celles de MoO_3 .

EXAMEN RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU SYSTEME $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

L'étude radiocristallographique du système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ a été entreprise d'une part, pour préciser le domaine d'existence de la phase MoO_8V_2 et d'autre ... part, pour essayer de comprendre pourquoi l'activité catalytique passe par un maximum pour une composition voisine de $1 \text{ MoO}_3 - 3 \text{ V}_2\text{O}_5$.

Des mélanges contenant des proportions différentes de MoO_3 et V_2O_5 : $0,95 \text{ MoO}_3$ et $0,05 \text{ V}_2\text{O}_5$ (en moles) - $0,90 \text{ MoO}_3$ et $0,10 \text{ V}_2\text{O}_5$, ... $0,05 \text{ MoO}_3$ et $0,95 \text{ V}_2\text{O}_5$ sont chauffés à $700 - 750$ et 800°C , pendant 48 heures, en tubes de silice scellés sous vide. Ces tubes sont ensuite trempés et leur contenu examiné aux rayons X.

La figure 6 reproduit les résultats.



Dans la partie du diagramme comprise entre MoO_3 et MoO_8V_2 , les raies de MoO_8V_2 se superposent à celles de MoO_3 dont l'intensité diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de la composition 1 - 1.

La partie du diagramme comprise entre V_2O_5 et MoO_8V_2 semble beaucoup plus complexe. Pour une composition moléculaire en V_2O_5 allant de 1 à 0,75, l'hémipentoxyde de vanadium apparaît seul, mais avec un déplacement progressif des raies. Comme le signale d'ailleurs Struppler (3), il semble bien y avoir solution solide de MoO_3 dans V_2O_5 . Pour une composition allant approximativement

de 0,75 à 0,65, les raies de V_2O_5 s'observent encore, mais certaines continuent à se déplacer légèrement, d'autres, au contraire, sont fortement décalées. A partir de 0,65, le cliché montre uniquement les raies de MoO_8V_2 .

Dans un premier point, nous étudierons quelques raies que nous pouvons suivre de façon continue de V_2O_5 jusqu'à MoO_8V_2 , afin d'en déduire les variations de paramètres. Ensuite, nous essaierons d'expliquer les sauts brusques subis par d'autres raies. La figure 7 montre la variation d'aspect des clichés de diffraction X.

MoO_8V_2 étant monoclinique, mais avec un angle β très voisin de 90° , il est possible, pour simplifier, de le considérer comme orthorhombique, système dans lequel cristallise l'hémi-pentoxyde de vanadium. Notre choix s'est fixé sur les raies 020, 001, 110 qui semblent varier régulièrement et qui permettent de calculer facilement les 3 paramètres.

En effet, pour une composition donnée, le calcul des distances inter-réticulaires donne :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{b^2} \quad \text{pour la raie 020 soit } b = \sqrt{\frac{2}{\frac{1}{d^2}}}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{c^2} \quad \text{pour la raie 001 soit } c = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{d^2}}}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \quad \text{pour la raie 110 soit } a = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - \frac{1}{b^2}}}$$

Les valeurs trouvées, pour les différentes compositions, sont rassemblées dans les tableaux 2 - 3 - 4.

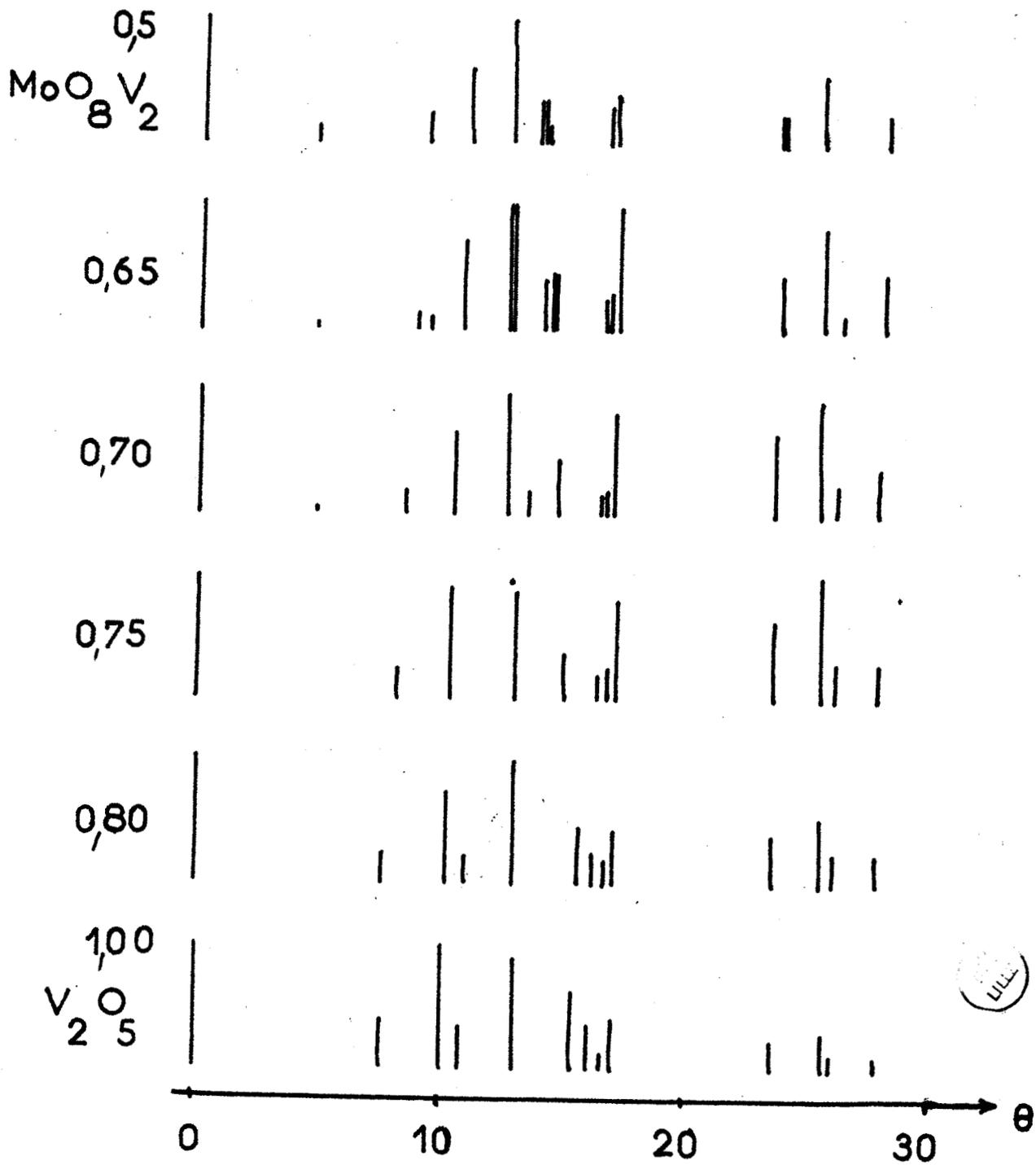


Figure 7

Tableau n° 2

Système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ - Variation du paramètre b. (Raie 020)

V_2O_5	λ mm	$1/d^2 \cdot 10^5$	b
0,95	102,6	31 583	3,559
0,90	102,6	31 583	3,559
0,85	102,2	31 354	3,572
0,80	102,0	31 240	3,578
0,75	101,9	31 182	3,582
0,70	101,6	31 011	3,591
0,65	101,8	31 125	3,585
0,60	101,6	31 011	3,591
0,55	101,2	30 784	3,605
0,50	101,0	30 670	3,611

Tableau n° 3

Système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ - Variation du paramètre c (raie 001)

V_2O_5	φ mm	$1/d^2 \cdot 10^5$	c
0,95	40,8	5 286	4,349
0,90	40,9	5 311	4,339
0,85	41,0	5 337	4,329
0,80	41,4	5 441	4,287
0,75	41,8	5 545	4,247
0,70	42,2	5 650	4,206
0,65	42,6	5 757	4,168
0,60	43,0	5 864	4,130
0,55	43,3	5 945	4,101
0,50	43,5	6 000	4,082

Tableau n° 4

Système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ - Variation du paramètre a (Raie 110)

V_2O_5	l mm	$1/d^2 \cdot 10^5$	a
0,95	52,5	8 691	11,21
0,90	52,5	8 691	11,21
0,85	52,2	8 594	11,50
0,80	52,0	8 529	11,79
0,75	51,5	8 369	13,20
0,70	51	8 210	14,79
0,65	50,9	8 178	15,87
0,60	50,6	8 048	18,41
0,55	50,4	8 021	17,54
0,50	50,2	7 958	18,54

Ces données numériques permettent de tracer les courbes : variation des paramètres en fonction de la composition (figure 8).

Le paramètre b varie très faiblement et à peu près linéairement.

La variation du paramètre c est plus importante. En première approximation elle semble linéaire bien que la courbe présente un léger changement de pente aux environs de 0,80 molécule de V_2O_5 .

La variation du paramètre a est totalement différente (figure 9) : une cassure brutale est observée vers 0,80 V_2O_5 et un deuxième changement de pente vers 0,65.

Le calcul du paramètre a à partir des raies 200 et 400 (Tableaux 5 et 6) permet de retrouver des résultats analogues jusqu'à la teneur 0,75 en V_2O_5 . Ces raies n'appartenant pas à MoO_8V_2 , il n'est pas possible de les suivre plus loin.

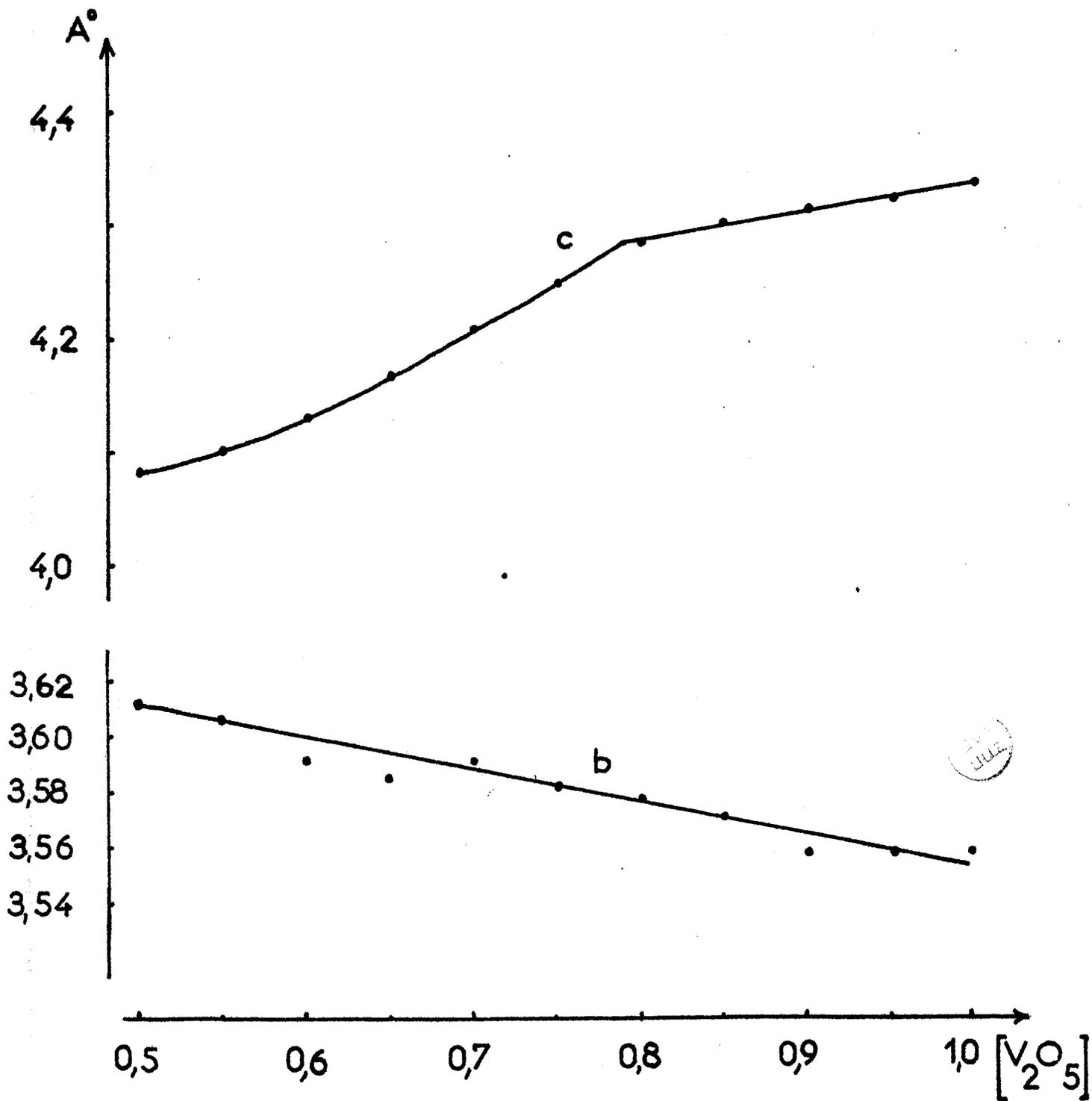


Figure 8

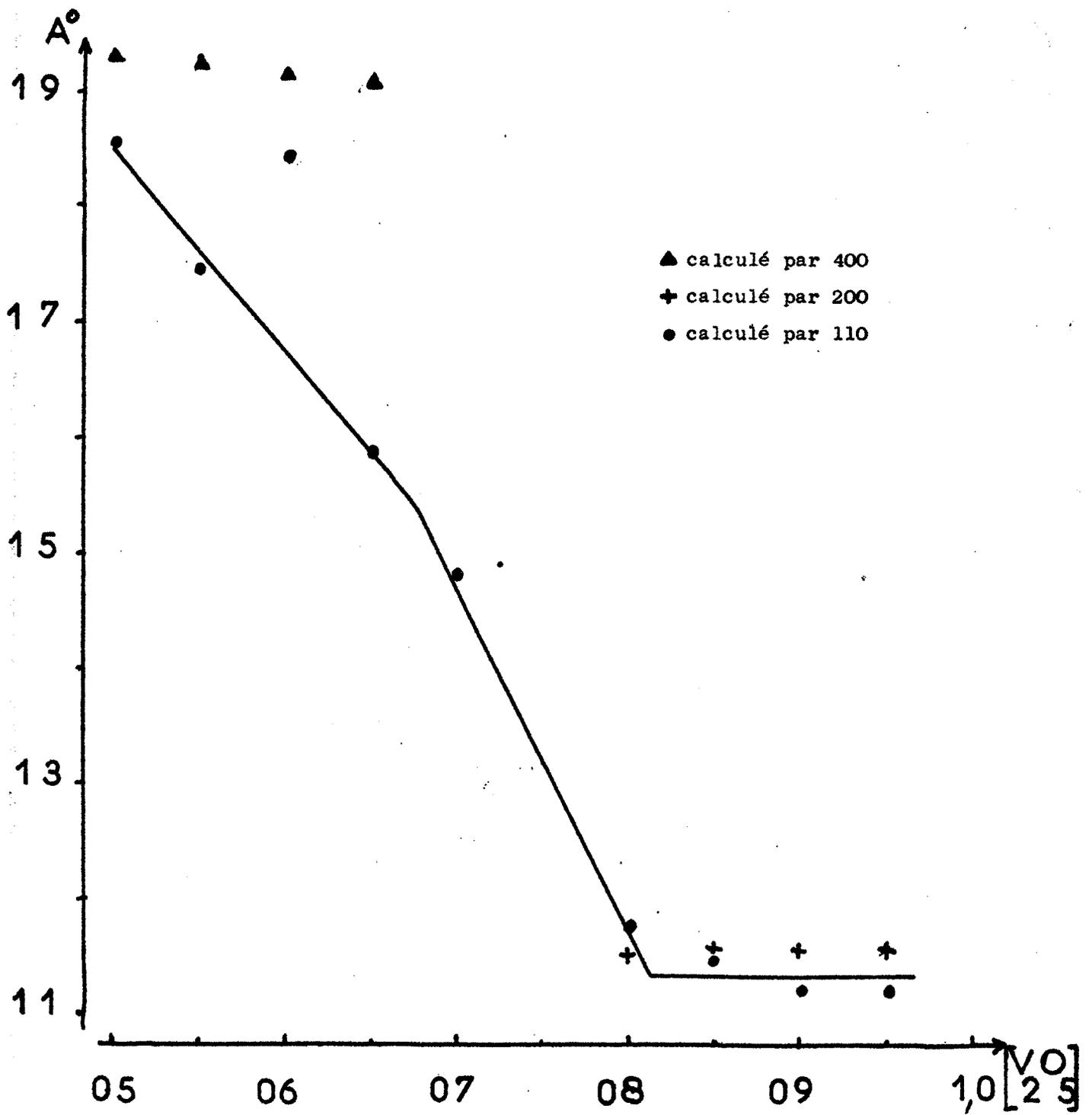


Figure 9

Tableau n° 5 (Raie 200)

V_2O_5	\varnothing mm	$1/d^2 \cdot 10^5$	a
0,95	30,6	2 987	11,57
0,90	30,6	2 987	11,57
0,85	30,6	2 987	11,57
0,80	30,8	3 026	11,50
0,75	32,8	3 429	10,80

Tableau n° 2 (Raie 400)

V_2O_5	\varnothing mm	$1/d^2 \cdot 10^5$	a
0,95	620	12 037	11,53
0,90	620	12 037	11,53
0,85	619	11 992	11,55
0,80	619	11 992	11,55
0,75	600	11 291	11,90

L'examen des tableaux 5 et 6 montre que le paramètre a conserve bien une valeur pratiquement constante jusqu'à 0,80 mole de V_2O_5 . Entre 0,80 et 0,75, un saut brusque s'observe, ce saut ne se produisant pas dans le même sens pour les deux raies.

On pourrait envisager que l'indexation de l'une de ces raies n'est plus exacte. Or, dans le système orthorhombique, la raie pour laquelle $1/d^2 = 3,429$ ne peut être indexée que 200, par contre la raie 400 peut être indexée 210.

Mais V_2O_5 ayant pour groupe spatial $P_{m m n}$, les raies du type $h k 0$, sont telles que $h + k = 2n$. Avec une telle symétrie, la raie 210 ne peut exister.

Il faudrait supposer que l'on a, à ce moment, un changement de groupe spatial, donc une nouvelle phase cristallographique. Les quantités croissantes de MoO_3 dans V_2O_5 provoquent peut-être un réarrangement de la solution solide. C'est à partir de cette nouvelle phase que l'on arriverait à MoO_8V_2 qui, lui, est monoclinique.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble prouvé qu'il existe une solution solide de MoO_3 dans V_2O_5 jusqu'à $V_2O_5 = 0,80$ et une solution solide de V_2O_5 dans MoO_8V_2 jusqu'à $V_2O_5 = 0,65$. Toutefois, étant donné l'échec de nos tentatives pour obtenir des monocristaux de composition comprise entre 0,65 et 0,75 mole de V_2O_5 , il nous est impossible de préciser, à l'intérieur de ce domaine, les phases en présence. D'autres méthodes, telles que l'étude magnétique du système $MoO_3 - V_2O_5$, actuellement en cours de réalisation au laboratoire, permettront sans doute de préciser la physico-chimie de ce système.

R E D U C T I O N P A R S O₂

Des études de réduction par l'hydrogène, (4) ayant montré que le stade final était, à 700°C, les phases V_2O_3 et Mo, il semblait bon d'examiner la réduction par l'anhydride sulfureux, réducteur beaucoup plus doux que l'hydrogène. Le dispositif expérimental décrit dans le premier chapitre (figure 2) a été utilisé. Le gaz, provenant d'une bouteille d'anhydride sulfureux liquide, est soigneusement séché sur anhydride phosphorique avant son passage dans le tube laboratoire.

REDUCTION DE $V_{2-5}O$

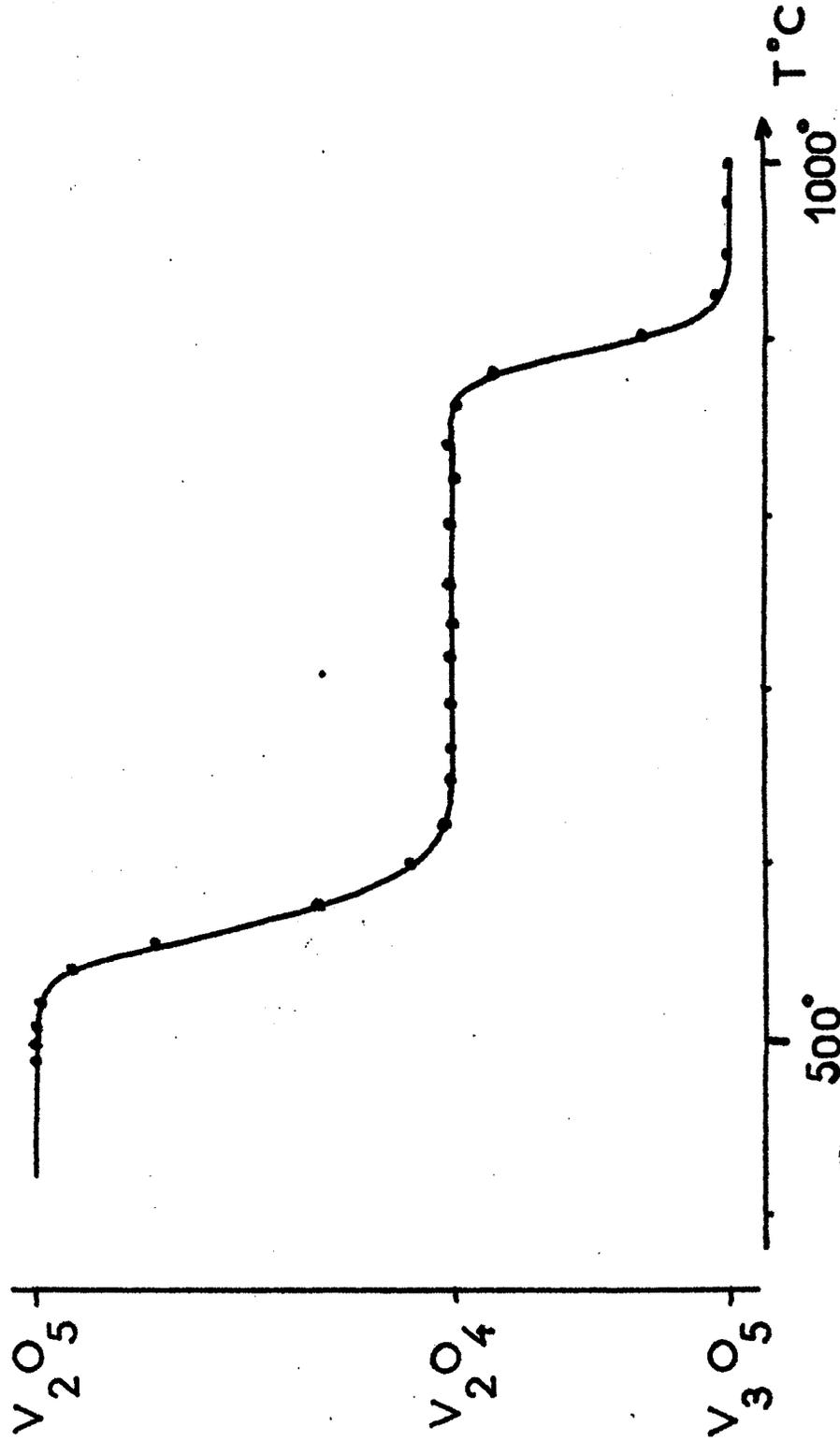
La réduction de l'hémipentoxyde de vanadium débute à 510°C et aboutit vers 650°C au dioxyde VO_2 (figure 10).

En effet, cette réduction correspond à une perte de poids de 8,80 % (Perte théorique = 8,795 %). Le produit final a été dosé par réoxydation en atmosphère oxydante, à 550°C : le gain de poids est de 9,02 % (gain théorique = 9,048 %). Ce résultat est confirmé par le cliché de diffraction X identique à celui donné, pour V_2O_4 , dans le fichier A S T M.

D'après Flood et Kleppa (8) V_2O_5 serait d'abord réduit, par l'anhydride sulfureux, en V_6O_{13} puis en VO_2 à partir de 630°C. La courbe de réduction de V_2O_5 ne manifeste pourtant pas de palier correspondant à V_6O_{13} . De plus, au cours de nos expériences, des examens radiocristallographiques ont toujours montré que les raies de V_6O_{13} étaient accompagnées de VO_2 ou V_2O_5 .

Si la température est élevée jusqu'à 900°C, la réduction aboutit à l'oxyde V_3O_5 . La perte de poids observée est de 14,70 % (Perte théorique 14,667 %). La réoxydation en atmosphère oxydante, à 550°C, correspond à un gain de poids de 17,17 % (gain théorique 17,178 %). D'autre part ce produit a été identifié par diffraction X.

Figure 10



BUS
LILLE

REDUCTION DE MoO₃.

L'anhydride molybdique est réduit par SO₂ mais assez lentement.

Si, après une montée lente en température, l'anhydride molybdique est maintenu pendant 20 heures à 530°C, il y a changement de couleur (passage au noir) mais pas de variation de poids. Un examen radiocristallographique ne montre que les raies de MoO₃.

Si le chauffage est prolongé à cette température (40 heures) l'analyse aux rayons X permet d'identifier des oxydes immédiatement inférieurs à MoO₃ et notamment Mo₉O₂₆. Après 70 heures de réduction, les raies les plus intenses de MoO₂ apparaissent, mais à cette température l'oxyde n'est jamais pur, même après 300 heures.

Par contre, à 650°C, un examen radiocristallographique ne montre que la présence de MoO₂.

REDUCTION DU MELANGE MoO₃ - V₂O₅.

Cette réduction a été étudiée à différentes températures.

- A 500°C l'hémipentoxyde de vanadium est seul réduit ; le trioxyde de molybdène ne semble pas évoluer, même après plusieurs jours, comme le confirme un examen radiocristallographique.

La perte de poids correspond bien, d'ailleurs, au passage de MoO₃ - V₂O₅ à MoO₃ - 2 VO₂.

- Si la température est légèrement supérieure (540°C), il y a assez rapidement (après 40 heures) réduction des deux oxydes, respectivement en VO₂ et en MoO₂ qui ne se combinent pas, même après 300 heures de contact.

Il faut remarquer qu'à cette température, si V₂O₅ seul évolue bien en VO₂, MoO₃ seul, au contraire, ne donne MoO₂ qu'après des temps beaucoup plus longs : la présence d'oxyde de vanadium semble donc catalyser sa transformation en oxyde inférieur.

- Dans une nouvelle opération, le mélange, laissé 15 heures à 500°C sous anhydride sulfureux, (variation de masse correspondant au passage à $\text{MoO}_3 + 2 \text{VO}_2$, cliché de rayons X montrant la présence des phases MoO_3 et VO_2) est ensuite porté jusqu'à 650°C suivant un programme de chauffage de 60°/heure. Le poids reste alors constant et un examen radiocristallographique montre, en plus des raies du dioxyde de vanadium, un système de raies nouvelles qui ne peuvent être imputables ni à un oxyde de vanadium ni à un oxyde de molybdène.

Pour essayer d'éliminer le VO_2 , la réduction d'un mélange $\text{MoO}_3 + 1/2 \text{V}_2\text{O}_5$ est étudiée dans les mêmes conditions. A la fin de l'expérience, après une variation de poids de 3,42 %, seules les raies nouvelles apparaissent.

Le dosage du vanadium et du molybdène prouve que 90 % au moins du vanadium est au degré d'oxydation + 4. Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous montrent qu'il s'agit bien du composé MoO_5V non encore signalé.

	Mo	V
% trouvés	42,6 %	21,9 %
% théoriques	42,29 %	22,45 %

La variation de poids précédemment observée (3,42 %) correspond bien au passage de $\text{MoO}_3 + 1/2 \text{V}_2\text{O}_5$ à $\text{MoO}_3 - \text{VO}_2$ ou MoO_5V (perte théorique = 3,406 %).

Par analyse il est difficile de montrer que tout le vanadium est bien à l'état d'oxydation + 4. En effet, l'attaque du composé nécessite l'emploi de SO_4H_2 à chaud, si bien qu'une oxydation de V^{4+} est certaine. Si l'attaque est prolongée volontairement, la quantité de V^{4+} trouvée diminue fortement.

REDUCTION DE MoO_8V_2 .

La réduction de MoO_8V_2 par l'anhydride sulfureux a été étudiée à différentes températures.

A 650°C , l'examen radiocristallographique montre que la réduction conduit à $\text{MoO}_5\text{V} + \text{VO}_2$, comme pouvait le laisser prévoir l'action de SO_2 sur le mélange $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

Mais si on prolonge le temps de contact, à une température légèrement supérieure (670°C) un nouveau système de raies apparaît, ces raies devenant de plus en plus intenses par rapport à celles de MoO_5V , au fur et à mesure que la température augmente.

A 800°C , il n'y a pratiquement plus de MoO_5V . MoO_8V_2 est réduit avec formation d'une solution solide entre MoO_2 et VO_2 qui sera étudiée au chapitre IV.

CHAPITRE III

SUR LE SYSTEME $\text{MoO}_3 - \text{VO}_2$

Dans la réduction par le gaz sulfureux du mélange $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ ou de MoO_8V_2 , nous avons vu apparaître une nouvelle phase, à laquelle nous avons attribué la formule MoO_5V .

L'étude de cette nouvelle phase fait l'objet de ce chapitre. Dans un premier point, nous en donnons une méthode de préparation simple et reproductible. Une étude cristallographique a permis de déterminer les dimensions de la maille. Nous terminerons par l'étude de son oxydation et sa réduction par l'anhydride sulfureux.

P R E P A R A T I O N

PREPARATION PAR ACTION DE SO_2 .

Il est difficile d'obtenir cette phase pure, par réduction par l'anhydride sulfureux du mélange $2 \text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$: suivant le temps de contact et la température, elle est plus ou moins souillée de VO_2 , de MoO_3 ou même de MoO_2 .

Nous avons essayé de la préparer dans les mêmes conditions de temps et de température, par combinaison directe de trioxyde de molybdène et de dioxyde de vanadium, en atmosphère de gaz sulfureux. Les résultats ne sont pas plus satisfaisants, au contraire : le VO_2 utilisé, préparé par chauffage, pendant 48 heures, à 600°C du mélange équimoléculaire $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$, est moins réactif que celui obtenu directement, au sein du mélange, par réduction de V_2O_5 .

PREPARATION SOUS VIDE.

Pour éliminer ces inconvénients la combinaison sous vide de l'anhydride molybdique et du dioxyde de vanadium est envisagée. La nacelle contenant le mélange est placée dans un tube en silice à l'intérieur duquel le vide est fait.

Le chauffage est assuré par un four A.D.A.M.E.L. à régulation de température.

Là aussi nous nous sommes heurtés à des difficultés : l'anhydride molybdique chauffé sous vide à 650°C, commence à se sublimer. Si les clichés de rayons X montrent bien la présence de la phase MoO_5V , elle est accompagnée de VO_2 , en excès du fait de la sublimation de MoO_3 .

Une modification de l'allure de chauffage du four (100°/h, 300°/h, montée rapide jusque 400°C puis montée à 60°/h) n'apporte pas d'amélioration.

Il n'est donc pas possible d'obtenir à coup sûr MoO_5V pur par cette méthode.

PREPARATION EN TUBES SCÉLÉS.

Tous ces inconvénients s'éliminent par chauffage du mélange équimoléculaire de MoO_3 et VO_2 placé en tubes de silice scellés sous vide.

Il faut déterminer, à la fois, la température et le temps de chauffage.

Une courbe d'analyse thermique différentielle devrait donner une indication sur la température de formation du produit. Or, des courbes effectuées en atmosphère inerte d'argon, ou en tubes scellés sous vide, ne permettent pas de définir avec précision, les températures de formation et de fusion. Il semble cependant que dès 700°C, le produit est formé et que sa température de fusion se situe autour de 900°C.

Ces résultats peuvent être précisés à partir de mélanges équimoléculaires chauffés à 650°C, pendant des temps plus ou moins longs, en tubes de silice scellés sous vide. Un examen radiocristallographique effectué au bout de 24 heures montre le mélange des oxydes : VO_2 , V_6O_{13} , MoO_3 et Mo_9O_{26} . Les raies de MoO_5V n'apparaissent qu'après un temps plus long (72 heures). Le mécanisme de formation semble donc assez complexe et fait intervenir vraisemblablement de multiples réactions d'oxydo-réduction. Mais pour obtenir cette phase pure, il est nécessaire de monter la température jusque 700°C.

Un essai effectué à une température supérieure à 1000°C ne conduit plus à MoO_5V qui est décomposé avec formation de la solution solide $\text{MoO}_2 - \text{VO}_2$, de MoO_3 et de Mo_9O_{26} .

La méthode de préparation adoptée pour la suite de notre étude sera donc : chauffage à 700°C, pendant 3 jours, d'un mélange équimoléculaire de MoO₃ et VO₂ en tubes de silice scellés sous vide.

L'existence de cette phase a été confirmée par Freundlich (5) qui l'obtient par réduction du mélange MoO₃ - V₂O₅ par le molybdène métallique, en tubes de silice scellés sous vide suivant la réaction :



Cette méthode a l'avantage d'éviter la préparation du dioxyde de vanadium.

Pour déterminer le domaine d'existence de cette nouvelle phase une série de mélanges d'anhydride molybdique et de dioxyde de vanadium est préparée en proportions différentes.

Après 3 jours de chauffage à 700°C, la phase MoO₅V apparaît pure pour la composition 1 MoO₃ 1 VO₂. De part et d'autre de cette composition, les raies de VO₂ ou de MoO₃ sont visibles, selon l'oxyde en excès au départ. La figure n° 11 reproduit les spectres X obtenus.

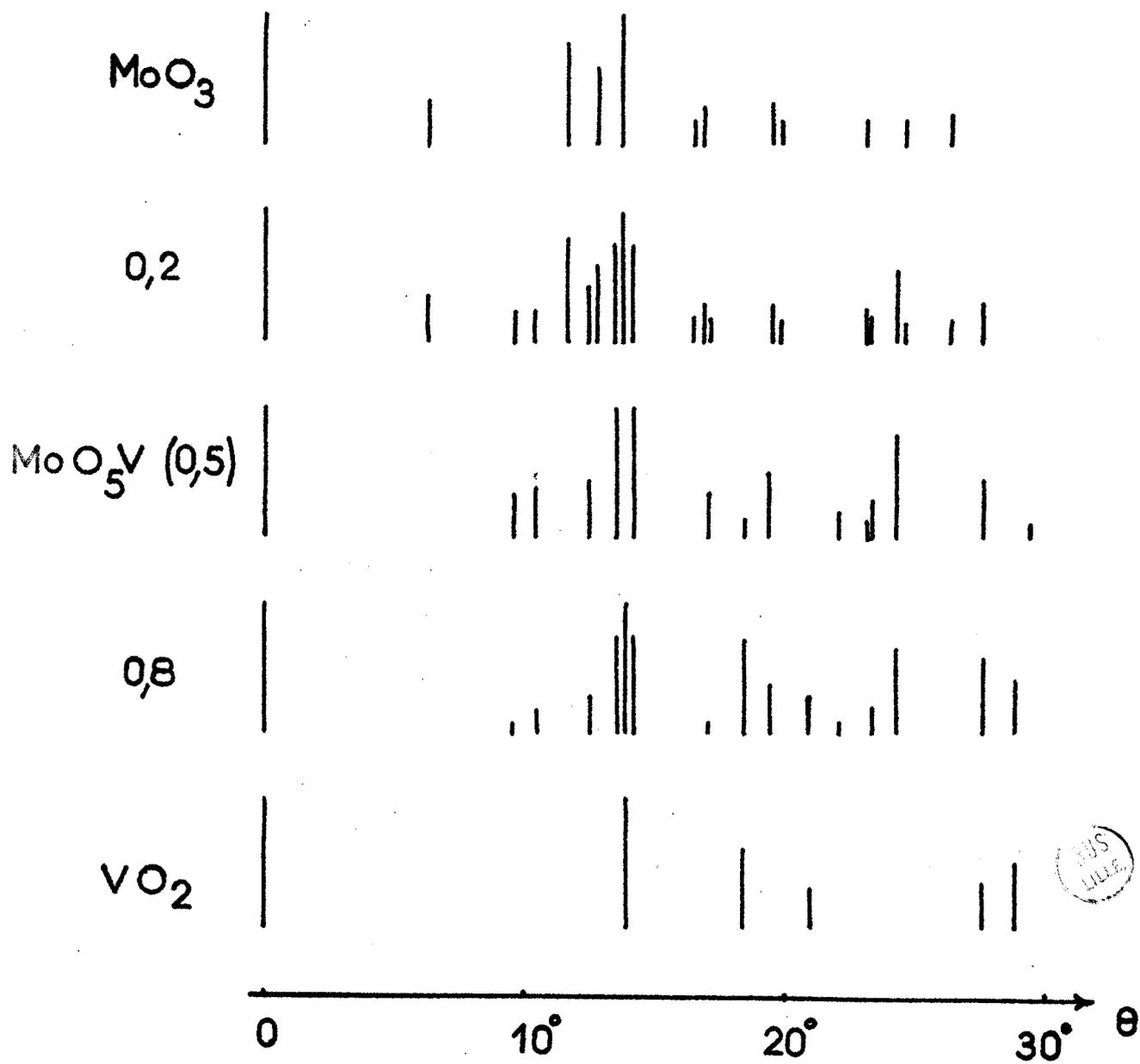


fig 11

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude cristallographique a été entreprise en utilisant les Abaques de Hull.

Le cliché de poudre a été obtenu à l'aide d'une chambre Nonius équipée d'un monochromateur à lame de quartz courbe isolant la radiation $K\alpha_1$ du cuivre. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau n° 7.

Les raies sont repérées d'après les angles de diffraction. Les intensités relatives sont mesurées après passage du film au microdensitomètre. Les indices h, k, l , des plans réticulaires ont été déterminés sur les abaques, la lecture étant possible jusqu'à $33^\circ 35'$.

La coïncidence entre les raies et les courbes h, k, l , est réalisée pour le système quadratique à l'ordonnée $\frac{c}{a} = 0,65$.

L'indexation ainsi effectuée permet de calculer une valeur de a ou de c , à partir des d mesurés en appliquant la relation :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

valable pour le système quadratique.

Le calcul inverse de d , à partir de ces valeurs moyennes permet de vérifier si la concordance est bonne.

Les valeurs trouvées par cette méthode sont :

$$a = 6,60_1 \text{ \AA}$$

$$c = 4,25_6 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 0,645.$$

Tableau n° 7

Diagramme de diffraction X de MoO₅V

θ	d Å mes.	d Å cal.	h k l	I/I ₀
9,50	4,666	4,667	110	35
10,40	4,267	4,256	001	40
12,43	3,577	3,577	101	45
13,49	3,302	3,300	200	100
14,16	3,148	3,145	111	100
17,15	2,612	2,608	201	35
18,47	2,431	2,426	211	15
19,23	2,338	2,334	220	50
21,62	2,090	2,087	310	5
22,08	2,049	2,086	221	20
22,34	2,026	2,026	102	5
23,17	1,957	1,954	301	15
23,40	1,939	1,936	112	30
24,25	1,875	1,874	311	80
25,47	1,791	1,789	202	5
26,72	1,713	1,726	212	5
27,23	1,683	1,682	321	5
27,55	1,665	1,650	400	45
29,29	1,574	1,573	222	10
30,00	1,540	1,539	401	5
30,91	1,499	1,498	411	5
31,42	1,477	1,476	420	35
31,81	1,461	1,461	331	35

La densité de MoO_5V , déterminée à $20^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ$, par la méthode classique du picnomètre avec comme liquide le benzène ou le bromoforme est : $4,03_3$

Connaissant les dimensions de la maille, le nombre n de molécules s'obtient par la formule :

$$n = \frac{V \cdot d \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{M}$$

avec

V = Volume de la maille unité exprimée en cm^3

d = densité

M = Masse moléculaire.

Le calcul donne alors $n = 1,98_6$

Il faut admettre 2 molécules par maille ; la densité théorique est alors 4,06.

En résumé, nous proposons pour MoO_5V , une symétrie quadratique de paramètres

$$a = 6,60_1 \text{ \AA}$$

$$c = 4,25_6 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 0,645.$$

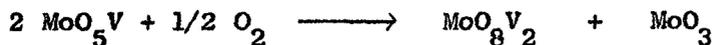
avec 2 molécules par maille.

OXYDATION ET REDUCTION

OXYDATION DE MoO₅V.

La figure 12 représente la courbe d'oxydation de MoO₅V obtenue à la thermobalance, par passage d'un courant d'oxygène pur et sec, avec une vitesse de chauffage de 100°/heure. L'oxydation débute vers 420°C et le terme final est, à 570°C, le mélange des phases MoO₈V₂ et MoO₃.

Si la réaction est arrêtée à 520°C, donc avant la fin de l'oxydation, un examen radiocristallographique effectué après trempe, montre la présence de MoO₅V - MoO₈V₂ et MoO₃. Il semble donc que le passage de MoO₅V à MoO₈V₂ se fasse sans intermédiaire suivant la réaction :



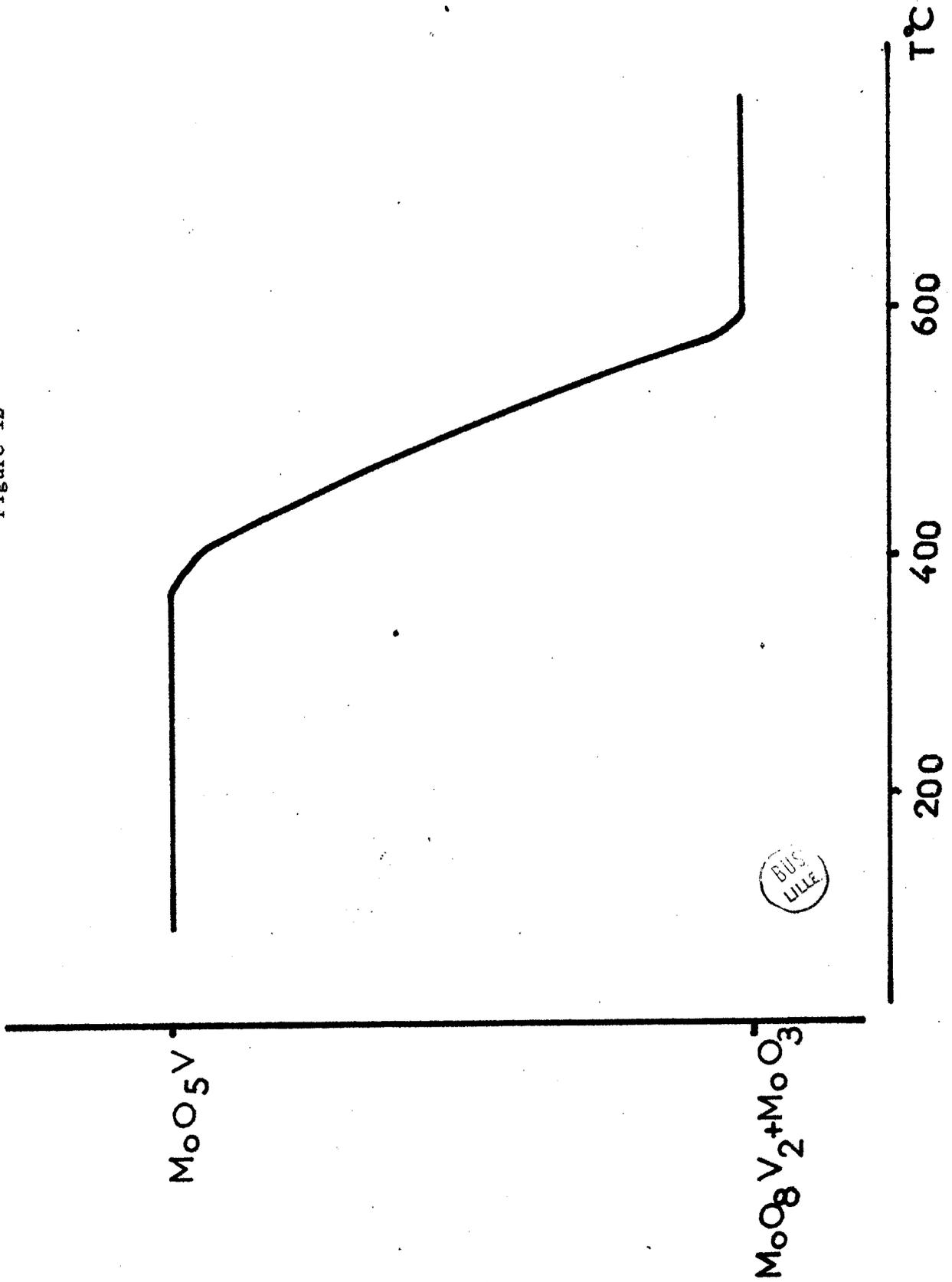
REDUCTION DE MoO₅V PAR L'ANHYDRIDE SULFUREUX.

Dans le chapitre II nous avons indiqué que la réduction de MoO₈V₂ par l'anhydride sulfureux conduisait, vers 650°C, à la formation du mélange MoO₅V + VO₂ et, pour des températures, plus élevées, à une solution solide entre MoO₂ et VO₂.

Lors de la réduction de MoO₅V par SO₂, l'expérience montre que la solution solide MoO₂ - VO₂ se forme bien à 800°C, la réduction ne commençant qu'au-delà de 700°C. A cette température MoO₅V n'est pas réduit, même après 60 heures de chauffage sous SO₂.

Il faut expliquer cette différence de température par le fait que le produit obtenu en tubes scellés est moins réactif que celui formé "in situ" par réduction de MoO₈V₂, réduction qui donnerait en quelque sorte un MoO₅V "naissant".

Figure 12



BUS
LILLE

CHAPITRE IV

SUR LE SYSTEME $\text{MoO}_2 - \text{VO}_2$

SOLUTION SOLIDE $\text{Mo}_x \text{V}_{(1-x)} \text{O}_2$

Pour compléter l'étude du système Mo - V - O, une série de mélanges $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ en proportions différentes, est chauffée pendant plusieurs jours à 1000°C en tubes de silice scellés sous vide.

Pour la composition 1 - 1, nous obtenons un nouveau système de raies que nous retrouvons par chauffage, dans les mêmes conditions, du mélange $\text{MoO}_2 - \text{VO}_2$ dans la proportion 2 $\text{VO}_2 - 1 \text{MoO}_2$.

Cette phase est celle observée dans la réduction par l'anhydride sulfureux, à 800°C , soit de MoO_5V , soit de MoO_8V_2 . Elle correspond à la formule globale MoO_6V_2 .

Elle est également signalée par Freundlich (5) dans l'étude du système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Mo}$ pour cette même composition.

En fait il s'agit de la solution solide $\text{Mo}_x\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2$ dont la formation a été mentionnée par Marinder et Magneli (6) en 1957.

EXAMEN DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Mo}_x \text{V}_{(1-x)} \text{O}_2$

Des mélanges de dioxyde de molybdène et de dioxyde de vanadium, en proportions différentes, x variant de 0 à 1, ont été chauffés pendant 8 jours, à 1000°C , en tubes de silice scellés sous vide. Le bioxyde de molybdène a été obtenu à 650°C par réaction en tube scellé entre MoO_3 et Mo, le bioxyde de vanadium préparé dans les mêmes conditions à partir de V_2O_5 et de V_2O_3 .

Un examen sommaire des clichés obtenus par analyse aux rayons X montre bien qu'au fur et à mesure que la quantité d'oxyde de molybdène augmente, les raies de VO_2 se déplacent pour se rapprocher des raies de MoO_2 . La figure n° 13 schématise ce déplacement.

Une étude plus approfondie doit permettre de tracer la courbe représentant les variations des paramètres en fonction de x .

ETUDE EN SYSTEME QUADRATIQUE

L'aspect du cliché obtenu pour MoO_6V_2 , très proche de celui de VO_2 , a fait supposer que la solution solide pouvait être quadratique, et que son étude radiocristallographique pouvait être entreprise au moyen des abaques de Hull.

Les résultats consignés dans le tableau n° 8 sont ceux obtenus dans le cas particulier où $x = 0,33$, c'est-à-dire pour la composition MoO_6V_2 .

Les raies sont repérées d'après les angles de diffraction θ . La coïncidence entre les raies et les courbes h , k , l des abaques est réalisée pour le système quadratique à l'ordonnée $\frac{c}{a} = 0,62$.

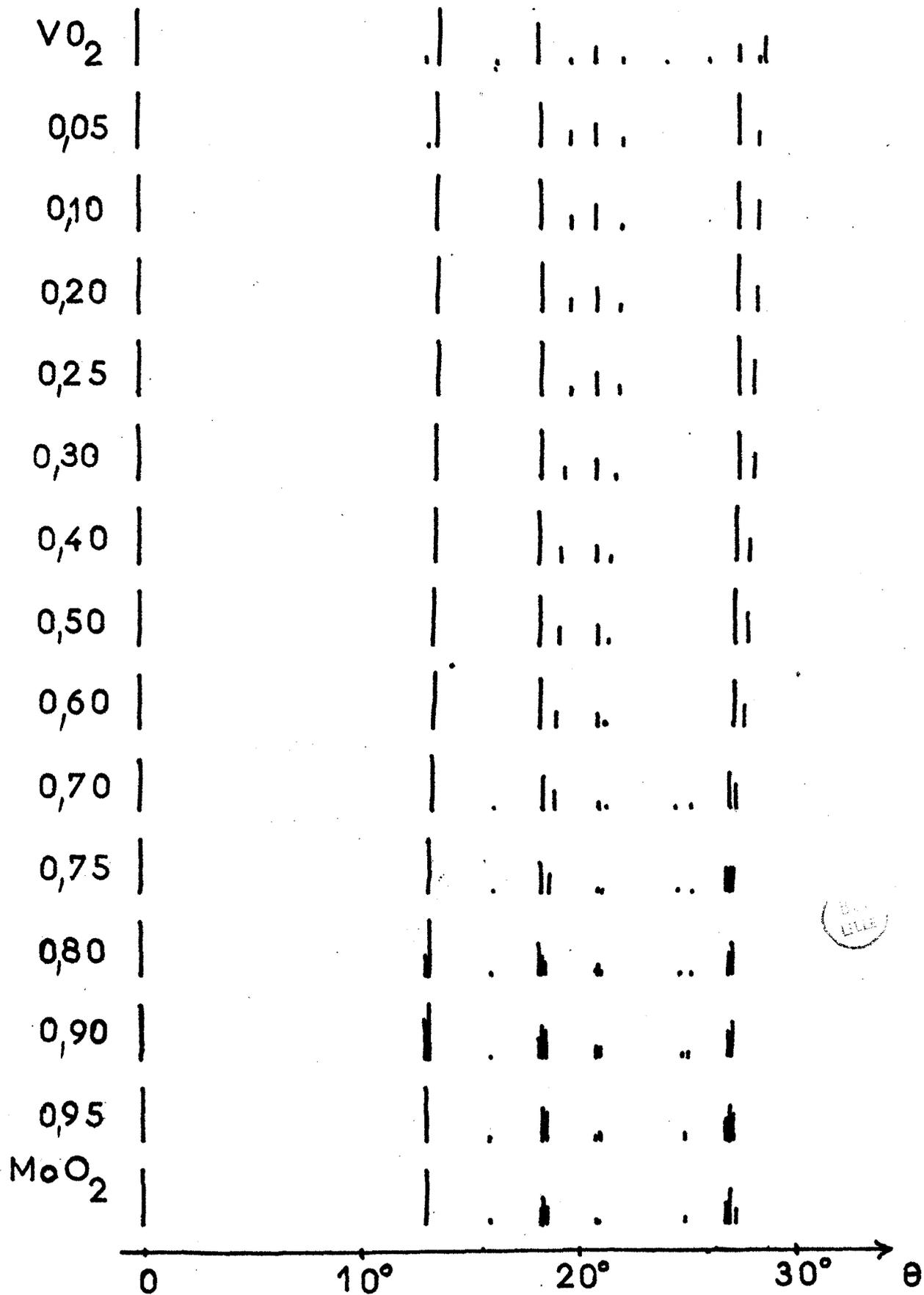


Figure 15.

Tableau n° 8

θ	$1/d^2 \cdot 10^5$ mes.	$1/d^2 \cdot 10^5$ cal.	h k l
13,58	9 276	9 289	110
18,42	16 796	16 870	101
19,42	18 594	18 579	200
20,92	21 453	21 515	111
21,82	23 236	23 223	210
27,36	35 547	35 448	211
28,05	37 221	37 158	220
31,78	46 673	46 449	310
32,59	48 825	48 902	002
34,57	54 189	54 027	301
36,02	58 177	58 191	112

Les paramètres pour la composition MoO_6V_2 de la solution solide ont alors pour valeur :

$$\begin{aligned} a &= 4,64 \text{ \AA} \\ c &= 2,86 \text{ \AA} \\ \frac{c}{a} &= 0,616. \end{aligned}$$

valeurs comprises entre celles des paramètres de VO_2 et MoO_2 .

Le calcul des paramètres pour les différentes valeurs de x permet de tracer les courbes : variation de a et de c en fonction de x (figure n° 14).

Ces courbes montrent bien une variation linéaire des paramètres pour les valeurs de x comprises entre 0,2 et 0,7. Ces résultats sont en accord avec ceux de Magnéli qui n'a tracé les courbes qu'entre ces deux valeurs.

Mais des anomalies se remarquent pour x inférieur à 0,25 et supérieur à 0,75.

En réalité, le dioxyde de vanadium possède une symétrie monoclinique (9) avec comme paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 5,743 \text{ \AA} \\ b &= 4,517 \text{ \AA} \\ c &= 5,371 \text{ \AA} \\ \beta &= 122^\circ 6 \end{aligned}$$

Le dioxyde de molybdène cristallise lui aussi dans le système monoclinique. Les paramètres sont assez voisins de ceux de VO_2 .

$$\begin{aligned} a &= 5,60 \text{ \AA} \\ b &= 4,842 \text{ \AA} \\ c &= 5,517 \text{ \AA} \\ \beta &= 119^\circ 75 \end{aligned}$$

Il faut, à ce moment-là, supposer que la solution solide est, elle aussi, monoclinique, et non pas quadratique. Peut-être est-ce là, la cause des anomalies remarquées dans les courbes.

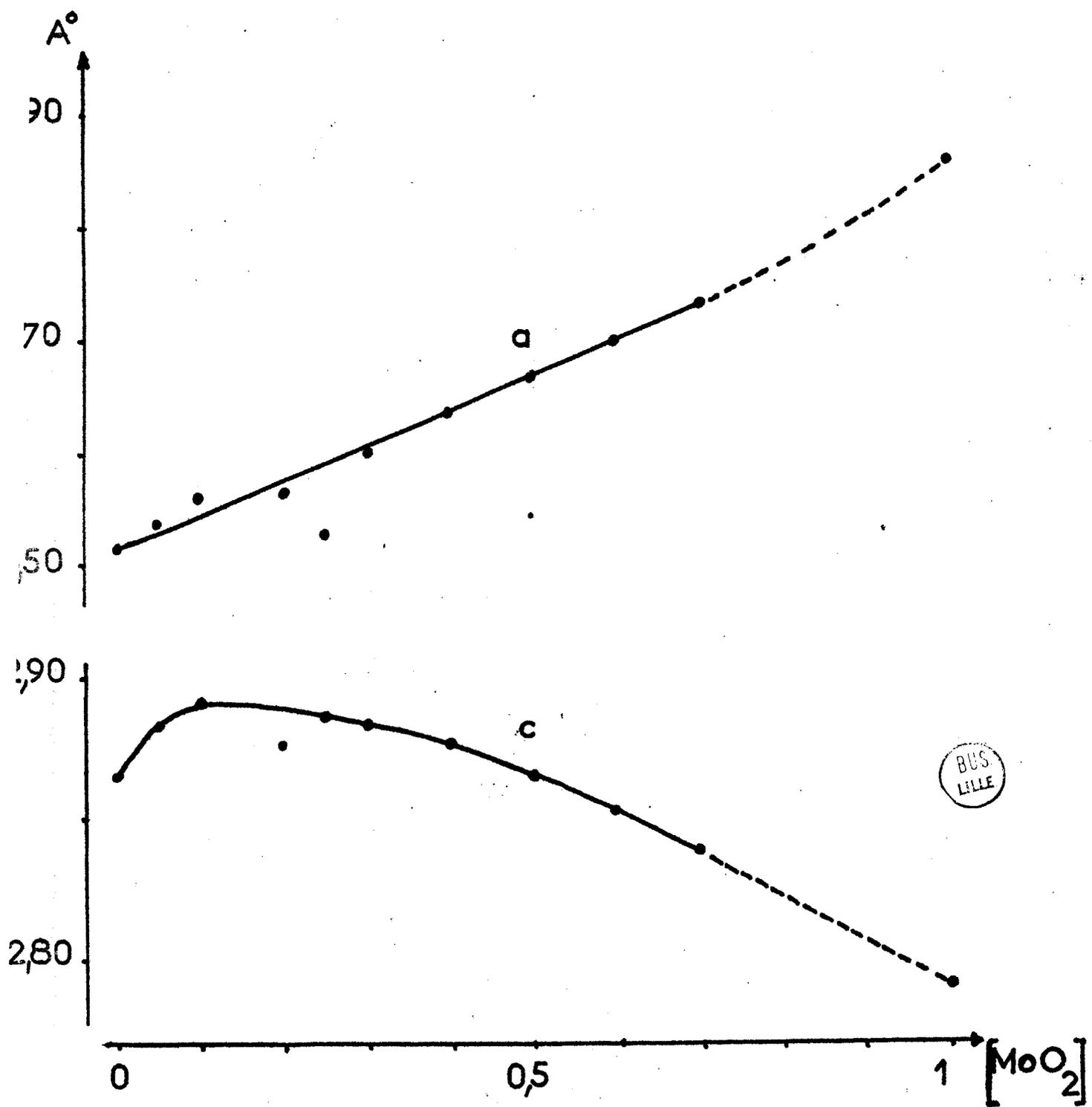
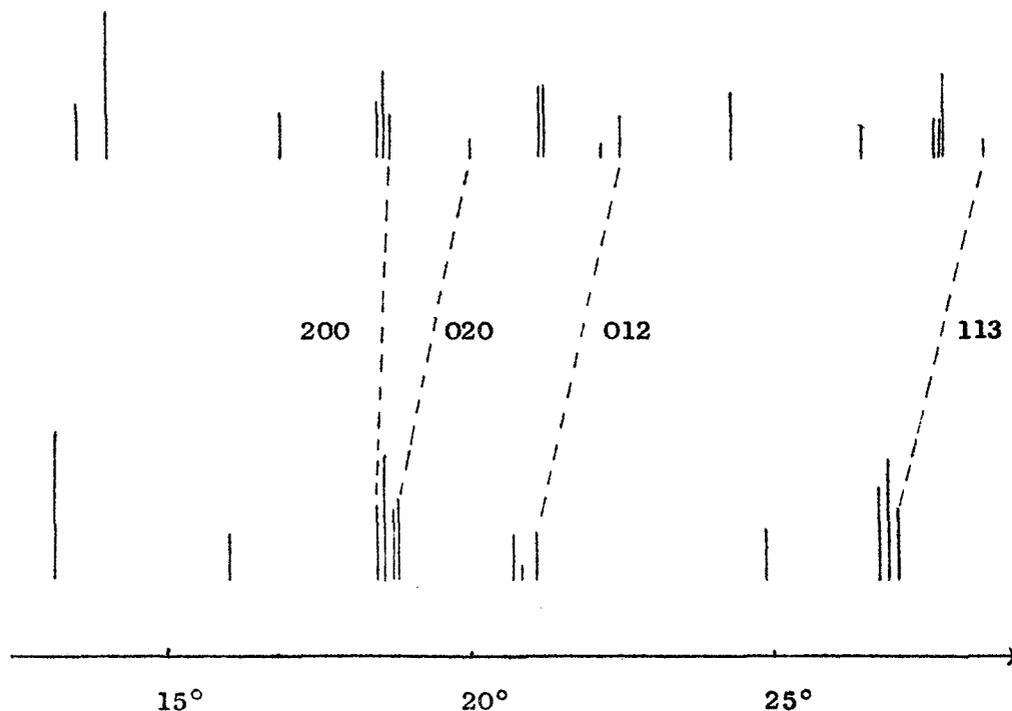


Figure 14

ETUDE EN SYSTEME MONOCLINIQUE

Dans la série de clichés obtenus à partir des mélanges dans lesquels x varie de 0 à 1, certaines raies se déplacent progressivement et viennent se confondre avec des raies de MoO_2 , indexées de la même façon : l'indexation est donc valable pour toute la solution solide.

Ce déplacement des raies est schématisé sur la figure 15.



Dans le système monoclinique la distance interréticulaire d et les paramètres a , b , c , sont liés par la relation :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2 h l \cos \beta}{a c \sin^2 \beta} \quad (1)$$

A partir de quatre raies il est donc possible de calculer les paramètres et de tracer les courbes de leurs variations en fonction de x .

- pour la raie 020, la relation (1) s'écrit

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{b^2} \quad \text{d'où } b \quad (2)$$

- pour la raie 200

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{a^2 \sin^2 \beta} \quad (3)$$

permet de déduire $a \sin \beta$

- $\frac{1}{b^2}$ étant obtenu à partir de (2) la relation (4) écrite pour la raie 012

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{b^2} + \frac{4}{c^2 \sin^2 \beta} \quad (4)$$

permet de calculer $c \sin \beta$

- enfin β pourra être connu à partir de la raie 11 $\bar{3}$ pour laquelle la relation (1) s'écrit

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{1}{b^2} + \frac{9}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{6 \cos \beta}{a c \sin^2 \beta} \quad (5)$$

avec
$$\frac{1}{a c \sin^2 \beta} = \frac{1}{a \sin^3 \beta} \times \frac{1}{c \sin \beta}$$

Tous les termes de l'équation (5) sauf $\cos \beta$ sont connus à partir des relations (2), (3) et (4), $\cos \beta$ peut donc en être déduit et par suite, β . Il est facile maintenant de calculer a b c et β .

Les résultats obtenus pour toutes les valeurs de x sont consignés dans les tableaux n° 9 - 10 - 11 - 12 - 13.

Les courbes obtenues en traçant les variations des paramètres en fonction de x sont représentées sur la figure n° 16. Elles sont loin d'être linéaires et il est difficile d'en tirer une conclusion.

S'il est possible d'établir une certaine analogie avec la solution solide $V_{(1-x)} Nb_x O_2$ (11) on pourrait peut-être suggérer que, si une partie de molybdène et du vanadium se trouve bien sous forme Mo^{4+} et V^{4+} une autre partie existe à des degrés d'oxydation différents.

Des études magnétiques et électriques qui seront faites ultérieurement au laboratoire, permettront peut-être de résoudre le problème.

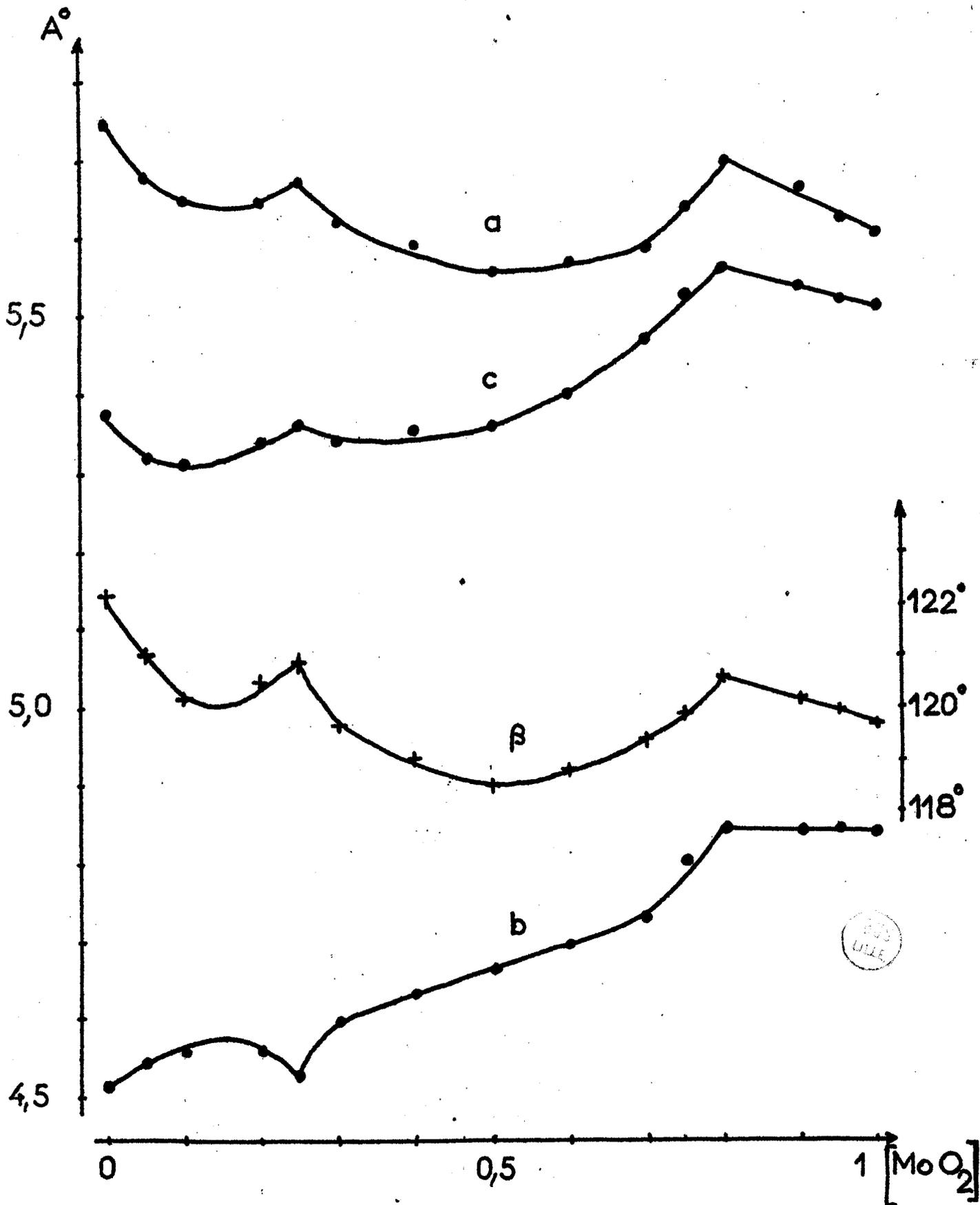


Figure 16

Tableau n° 9

Rate O2O

x	e	$1/d^2 \cdot 10^5$	$1/b^2$	b
0	19,947	19 620	0,04905	4,51
0,05	19,85	19 432	0,04858	4,537
0,1	19,74	19 236	0,04809	4,560
0,2	19,72	19 184	0,04796	4,566
0,25	19,90	19 528	0,04882	4,526
0,3	19,56	18 896	0,04724	4,601
0,4	19,417	18 628	0,04657	4,634
0,5	19,277	18 372	0,04593	4,666
0,6	19,14	18 119	0,04529	4,699
0,7	19,00	17 864	0,04466	4,732
0,75	18,705	17 332	0,04333	4,804
0,8	18,545	17 048	0,04262	4,844
0,9	18,55	17 060	0,04265	4,842
0,95	18,547	17 056	0,04264	4,843
1	18,55	17 060	0,04265	4,842

Tableau n° 10

Raie 200

x	θ	$1/d^2 \cdot 10^5$	$\frac{1}{a^2 \sin^2 \beta}$	$a \sin \beta$
0	18,51	17 086	0,04272	4,837
0,05	18,45	16 882	0,04221	4,856
0,1	18,38	16 763	0,04191	4,885
0,2	18,452	16 887	0,04222	4,867
0,25	18,455	16 891	0,04223	4,866
0,3	18,38	16 758	0,04189	4,886
0,4	18,367	16 736	0,04184	4,889
0,5	18,387	16 772	0,04193	4,883
0,6	18,41	16 811	0,04203	4,878
0,7	18,447	16 877	0,04219	4,868
0,75	18,44	16 864	0,04216	4,870
0,8	18,31	16 639	0,04159	4,904
0,9	18,22	16 478	0,04119	4,927
0,95	18,387	16 772	0,04198	4,881
1	18,45	16 882	0,04223	4,867

Tableau n° 11

Raie 012

x	θ	$1/d^2 \cdot 10^5$	$1/c^2 \sin^2 \beta$	$c \sin \beta$
0	22,37	24 420	0,04879	4,527
0,05	22,22	24 104	0,04811	4,559
0,1	22,067	23 791	0,04746	4,590
0,2	22,025	23 704	0,04727	4,599
0,25	22,06	23 776	0,04724	4,601
0,3	21,82	23 286	0,04640	4,642
0,4	21,627	22 897	0,04560	4,683
0,5	21,485	22 610	0,04505	4,711
0,6	21,37	22 385	0,04464	4,733
0,7	20,905	21 460	0,04348	4,852
0,75	21,06	21 770	0,04359	4,790
0,8	21,05	21 745	0,04369	4,784
0,9	21,027	21 701	0,04359	4,790
0,95	21,02	21 686	0,04361	4,789
1	21,022	21 691	0,04362	4,789

Tableau n° 12

Rate 113

x	θ	$1/d^2 \cdot 10^5$	$-\frac{6 \cos \beta}{a c \sin^2 \beta}$	β
0	28,50	38 383	0,14795	122°6
0,05	28,527	38 444	0,13933	121°0
0,1	28,437	38 222	0,13492	120°2
0,2	28,33	37 956	0,13605	120°5
0,25	28,29	37 859	0,13762	120°9
0,3	28,187	37 607	0,13066	119°6
0,4	28,01	37 176	0,12705	119°0
0,5	27,89	36 888	0,12443	118°5
0,6	27,685	36 387	0,12521	118°8
0,7	27,295	35 446	0,12470	119°4
0,75	27,09	34 958	0,12822	119°9
0,8	26,99	34 722	0,13020	120°6
0,9	27,035	34 825	0,12790	120°2
0,95	27,07	34 914	0,12797	119°9
1	27,087	34 949	0,12797	119°8

Tableau n° 13

a, b, c, β en fonction de x

x	a	b	c	β
0	5,742	4,515	5,374	122°6
0,05	5,678	4,537	5,319	121°0
0,1	5,652	4,560	5,311	120°2
0,2	5,648	4,566	5,338	120°5
0,25	5,671	4,526	5,362	120°9
0,3	5,619	4,601	5,339	119°6
0,4	5,590	4,634	5,354	119°0
0,5	5,557	4,666	5,361	118°5
0,6	5,566	4,699	5,401	118°8
0,7	5,588	4,732	5,569	119°4
0,75	5,618	4,804	5,525	119°9
0,8	5,697	4,844	5,558	120°6
0,9	5,662	4,842	5,541	120°2
0,95	5,630	4,843	5,524	119°9
1	5,608	4,842	5,518	119°8

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

La solution solide a été étudiée à 3 températures différentes.

- à 1000°C : à cette température elle s'étend de VO_2 à MoO_2

- à 800°C : le domaine de la solution solide s'est déjà considérablement rétréci. Pour $x = 0,4$, les raies de MoO_2 apparaissent à côté de celles de la solution solide limite, comme le montre le diagramme de diffraction X.

Les valeurs de a , b , c et β calculées à partir de ce cliché permettent de déduire x et par suite la composition de la solution solide limite en se reportant à la courbe variation des paramètres en fonction de x (On ne tient pas compte de l'effet négligeable de la température sur les paramètres).

On trouve ainsi :

$$a = 5,59 \text{ \AA}$$

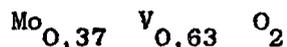
$$b = 4,63 \text{ \AA}$$

$$c = 5,38 \text{ \AA}$$

$$\beta = 119^\circ$$

ce qui correspond à une valeur de x voisine de 0,37.

A 800°C la composition de la solution solide limite est donc



- à 600°C : A cette température, la solution solide est extrêmement limitée. En opérant de la même façon que précédemment la composition de la solution solide limite est $\text{Mo}_{0,08} \text{V}_{0,92} \text{O}_2$.

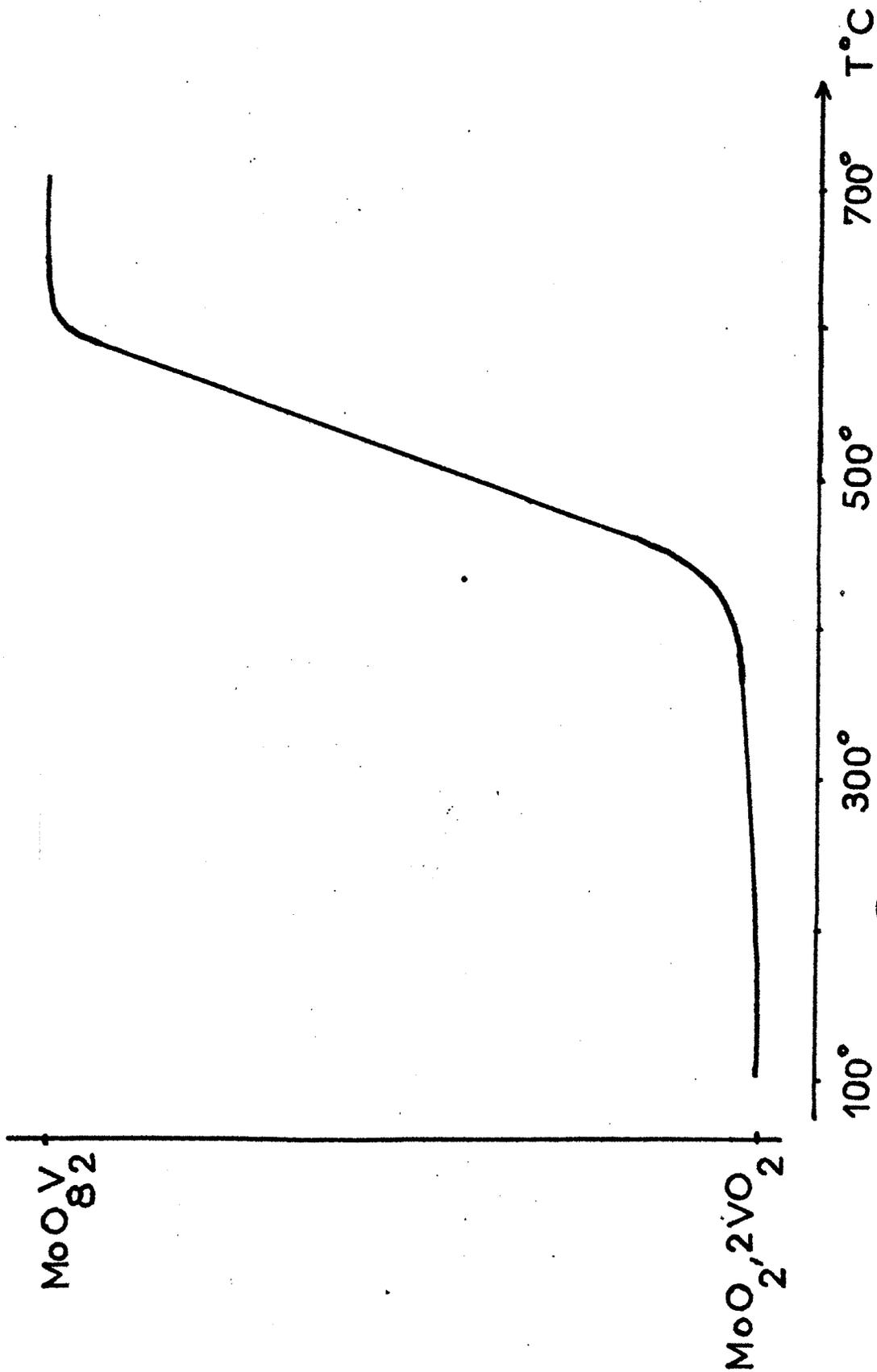
O X Y D A T I O N

L'étude porte sur la solution solide de composition $\text{MoO}_{0,33} \text{V}_{0,66} \text{O}_2$ (ou MoO_6V_2).

L'oxydation, sous courant d'oxygène sec, a été suivie à la thermobalance A.D.A.M.E.L. pour une vitesse de chauffage de $100^\circ/\text{h}$.

La réaction débute lentement entre 150° et 200°C mais elle ne devient appréciable que vers 400°C (figure 17). Si l'expérience est arrêtée à 500°C , l'examen radiocristallographique du produit montre les raies de MoO_8V_2 à côté d'un système de raies qu'il faut attribuer à la phase $\text{MoO}_{7,5}\text{V}_2$ signalée par Freundlich (5). Cependant, une courbe d'oxydation tracée avec un programme de chauffage beaucoup plus lent ($33^\circ/\text{h}$) ne permet pas de distinguer de palier ni même de changement de pente indiquant le passage à ce composé.

Figure 17



BUS
LILLE

RESUME ET CONCLUSION



Le présent travail sur le système Mo - V - O a permis :

- de confirmer, dans le système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$, l'existence de la phase MoO_8V_2 et de la solution solide de MoO_3 dans V_2O_5 .

- de mettre en évidence une phase nouvelle, à laquelle nous attribuons la formule MoO_5V , dans le système $\text{MoO}_3 - \text{VO}_2$.

- d'apporter une contribution à l'étude de la solution solide $\text{Mo}_x\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2$, dans le système $\text{MoO}_2 - \text{VO}_2$.

Système $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

La phase MoO_8V_2 peut être obtenue pure à partir d'un mélange équimoléculaire de MoO_3 et V_2O_5 , dès 615°C , sa fusion n'intervenant que vers 630°C . Son domaine s'étend de la composition stoechiométrique jusqu'à la composition limite, déterminée par diffraction X : 0,35 MoO_3 et 0,65 V_2O_5 .

Pour une composition moléculaire en V_2O_5 , allant de 1 à 0,75, nous trouvons la solution solide de MoO_3 dans V_2O_5 .

De 0,75 à 0,65, il semble y avoir un réarrangement de la maille, sans que l'on puisse affirmer si c'est à ce moment-là que l'on passe du système orthorhombique, dans lequel cristallise l'hémipentoxyde de vanadium, au système monoclinique, dans lequel MoO_8V_2 a pu être indexé.

La réduction par l'anhydride sulfureux aboutit, soit à MoO_5V , soit à la solution solide $\text{Mo}_x\text{V}_{(1-x)}\text{O}_2$, selon la température.

Système MoO₃-VO₂.

La phase MoO₅V se forme par chauffage à 700°C d'un mélange équimoléculaire de MoO₃ et VO₂, en tube de silice scellé sous vide. C'est la seule phase qui a pu être caractérisée dans ce système, contrairement à ce qui se passe avec l'uranium où l'on a UO₅V et UO_{5,5}V (10).

Nous avons attribué à cette nouvelle phase, une symétrie quadratique de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 6,60_1 \text{ \AA} \\ b &= 4,25_6 \text{ \AA} \\ \frac{c}{a} &= 0,64_5 \end{aligned}$$

avec 2 molécules par maille.

L'oxydation conduit directement à MoO₈V₂. La réduction par l'anhydride sulfureux aboutit, à 800°C, à la solution solide Mo_xV_(1-x)O₂.

Système MoO₂ - VO₂.

A 1000°C il existe, entre VO₂ et MoO₂, une solution solide totale de formule Mo_xV_(1-x)O₂.

Son étude, au moyen des abaques de Hull, avait permis de lui attribuer une symétrie quadratique de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 4,64 \text{ \AA} \\ c &= 2,86 \text{ \AA} \\ \frac{c}{a} &= 0,61_6 \end{aligned}$$

pour la composition Mo_{0,33}V_{0,66}O₂.

Mais les courbes de variation des paramètres en fonction de x présentant des anomalies, nous avons repris l'étude cristallographique dans le système monoclinique, système dans lequel cristallisent à la fois VO₂ et MoO₂. Nous

retrouvons les mêmes anomalies. Peut-être est-ce dû au fait que le molybdène et le vanadium, que nous avons supposé être uniquement à l'état de Mo^{4+} et V^{4+} , se trouvent à des états d'oxydation différents, du fait de réactions d'oxydo-réduction.

La formation de la solution solide est très sensible à l'influence de la température : totale à 1000°C , elle est plus réduite à 600°C .

En conclusion, notre travail apporte quelques données nouvelles dans le système Mo - V - O pour les valences les plus élevées. Il doit cependant être complété par des études de magnétisme et de conductibilité électrique qui permettront, sans doute, de déterminer avec précision les différents états d'oxydation du molybdène et du vanadium dans les différentes phases.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - MAGNELI, OUGHTON : Acta Chem. Scand., 5, 1951, p. 581.
- 2 - MAGNELI, BLOMBERG : Acta Chem. Scand., 5, 1951, p. 585.
- 3 - STRUPPLER : Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris, 1965.
- 4 - TRIDOT, TUDO, LEMAN, NOLF : Comptes Rendus, 260, 1965, p. 3410
- 5 - FREUNDLICH, PAILLERET : Comptes Rendus, 261, 1965, p. 153.
- 6 - MARINDER, MAGNELI : Acta Chem. Scand. 11, 1957, p. 1635.
- 7 - TARAMA, TERANISHI, YOSCHIDA, TAMURA : Proc. Intern. Cong. Catal. Amsterdam, 1, 1964, p. 282.
- 8 - FLOOD, KLEPPA : J. Am. Chem. Soc., 69, 1947, p. 998.
- 9 - ANDERSSON : Acta Chem. Scand., 8, 1954, p. 1599.
- 10 - BOBO : Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris, 1964.
- 11 - RUDORFF, MARKLIN : Zeits. An. All. Chem., 334, 1964, p. 142.



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

PREPARATION DE MONOCRISTAUX D'OXYDES ET DE SULFURES METALLIQUES.

Vu et approuvé

Lille, le 16 mars 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lille.

J. TILLIEU

Pour le Doyen empêché, l'Assesseur

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer

Lille, le 18 mars 1966

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. DEBEYRE