اکسیدهای سه تائی - برنز Les Oxydes Ternaires-BRONZE

از

ع - هورفر

استادیار دانشکده فنی

اکسیدهای سه تائی دارای فرمول کلی ABO_3 هستند که درآن A و B دو کاتیون میباشند - تهیه آنها برحسب درجه اکسیداسیون دو کاتیون به سه طریق انجام میگیرد :

۱- ترکیب دو اکسید فلزی با درجه اکسیداسیون ۲ و ٤ برای A و B :

$$A^{+2}O + B^{+4}O_2 \longrightarrow A^{+2}B^{+4}O_3$$

۲- ترکیب دو اکسید فلزی با درجه اکسیداسیون ۳ و ۳ برای A و B :

$$A_2^{+3}O_3 + B_2^{+3}O_3 \longrightarrow 2A^{+3}B^{+3}O_3$$

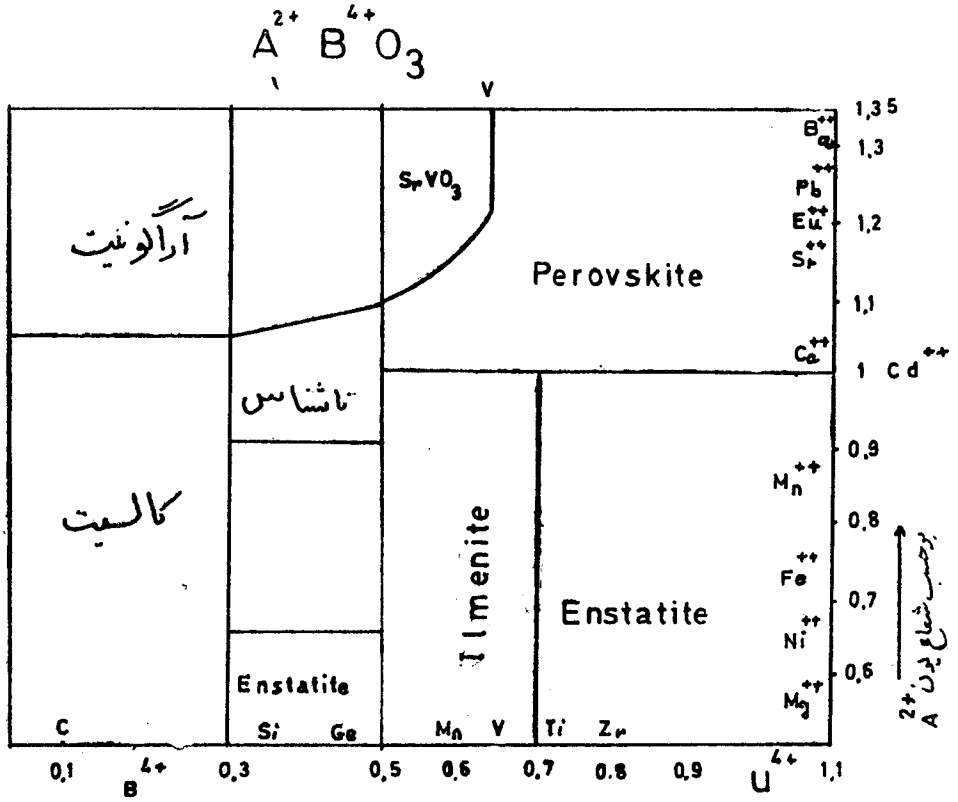
۳- ترکیب دو اکسید فلزی با درجه اکسیداسیون ۱ و ٥ برای A و B :

$$A_2^{+1}O + B_2^{+5}O_5 \longrightarrow 2A^{+1}B^{+5}O_3$$

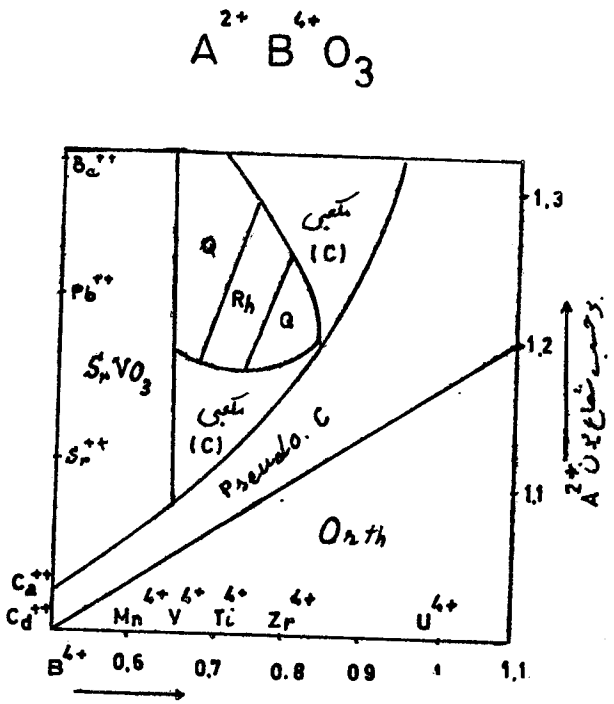
اکسیدهای سه تائی عموماً جامد هستند. برای تهیه آنها مخلوط دو اکسید را تحت فشار به صورت قرص هائی درمیآورند و سپس آنرا به مدت ٤ ساعت در ۱۰۰۰ درجه حرارت میدهند بعد قرص ها را سرد نموده وپس از نرم کردن خوب مخلوط نموده و مجدداً به مدت ٥-۳ ساعت در کوره ۱۲۰۰-۱٦۰۰ درجه حرارت میدهند. اگر عناصر موجود در اکسیدها دارای درجه اکسیداسیون حداکثر باشند تهیه آنها در اتمسفر هوا و درغیر اینصورت در اتمسفر گاز بی‌اثر انجام میگیرد.

ساختمان بلوری اکسیدهای سه تائی تابع عوامل مختلفی از قبیل شعاع یونی کاتیون‌های موجود در اکسید میباشد. برای مثال اگر عنصر چهارظرفیتی کربن را درنظر بگیریم. اکسید سه تائی آن کربنات است و برحسب شعاع یونی عنصر A دارای دونوع سیستم تبلور میباشد. درصورتیکه شعاع یونی عنصر A

کوچک باشد دارای ساختمان کالسیت می‌باشد و اگر شعاع یونی عنصر دوظرفیتی A بزرگ باشد کربنات به‌دست آمده دارای ساختمان آراگونیت خواهد بود .



شکل ۱ - شعاع یونی B^{4+} و A^{2+} در $A^{2+}B^{4+}O_3$



شکل ۲ - برحسب شعاع یونی B^{4+} و A^{2+}

درمورد سیلیکات و ژرمنات نیز همین مطلب صادق است و برحسب شعاع یونی عنصر دو ظرفیتی A ، ترکیبات آنها دارای ساختمان بلوری متفاوتی خواهد بود . با توجه به شعاع یونی کادمیوم (شکل ۱ و ۲) اکسیدهای سه تائی مربوط به‌آن حدفاصل بین دو سیستم تبلور تعداد زیادی از اکسیدهای سه تائی بوده و دو ساختمان بلوری متفاوت را از یکدیگر جدا می کند . درصورتیکه A دارای شعاع یونی کوچکتر از cd کادمیوم باشدجسم‌حاصل‌دارای ساختمان بلوری Enstatite است درحالیکه برای یونهای A باشعاع بزرگتر ازکادمیوم ، اکسید حاصل دارای ساختمان Perovskite میباشد . با استفاده از رابطه زیر میتوان ساختمان پرووسکیت اکسیدهای سه‌تائی را مشخص نمود :

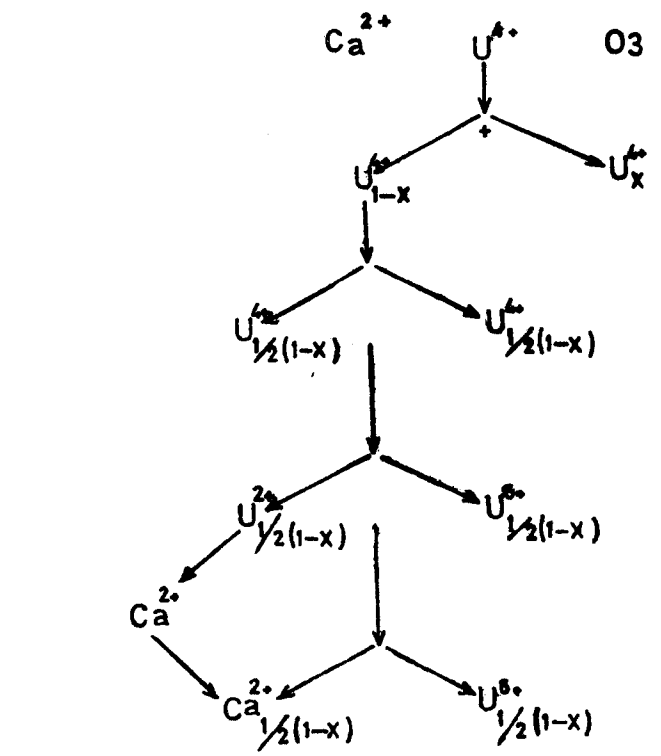
$$t \cong \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \simeq 0.77$$

دراین فرمول R_A و R_B و R_O شعاع یونی عنصر A و B و O است . برای t کمتر از 0.71 ساختمان بلوری پرووسکیت وجود نخواهد داشت. پرووسکیت ایده‌ال یک مکعب کامل است .

محاسبه درمورد بعضی اکسیدها نظیر $Ca^{2+}U^{4+}O_3$ نشان میدهد که این اجسام بایستی‌دارای ساختمان پرووسکیت باشند ولی درعمل مشاهده میشود برای اینکه چنین ساختمانی داشته باشند باید مقدار بیشتری CaO درتهیه آن مصرف نمود :

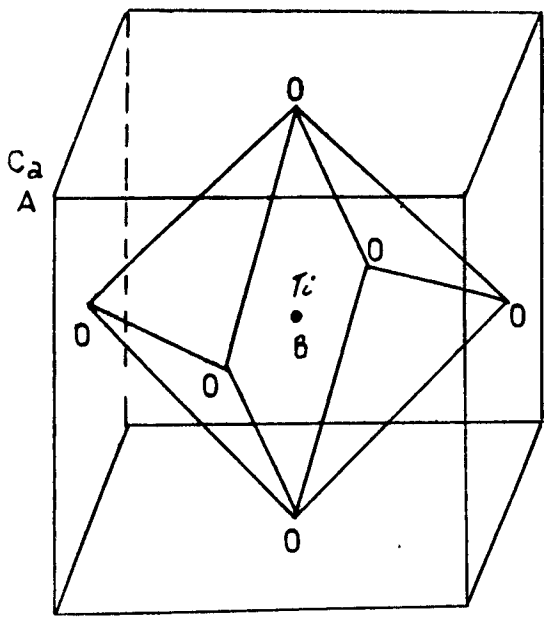
$$Ca^{2+}O + U^{4+}O_2 \longrightarrow Ca^{2+}U^{4+}O_3$$

برای این جسم $t=0.71$ است. زیادشدن Ca^{2+} بدین‌معنی‌است که مقداری‌از U^{4+} بوسیله Ca^{2+} جانشین شده است‌وچون‌تعادل بار باید درفرمول‌جسم رعایت شود لذا مقداری از U^{4+} به U^{6+} تبدیل‌میشودبطوریکه فرمول منبسط آن‌چنین خواهدشد:



Ca^{2+} $Ca^{2+}_{1/2(1-x)}$ $U^{6+}_{1/2(1-x)}$ U^{4+}_{x} O_3 و بالاخره خواهیم داشت

۱ـ برنز ABO_3 : ترکیب ABO_3 با ساختمان پرووسکیت ایده‌ال مکعبی است ساده که روئوس آن به وسیله کاتیون A^{2+} مرکز به وسیله کاتیون B^{4+} و سطوح جانبی به وسیله اکسیژن اشغال شده است (شکل ۳) . سیستم پرووسکیت ایده‌ال برای اکسیدهای سه‌تائی وجود ندارد . زیرا برحسب شعاع یونی



شکل ۳ - پرووسکیت ایده‌ال ABO_3

عناصر تشکیل دهنده کم و بیش تغییر شکل داده و به پسودوکوبیک (مانند $SrTiO_3$ با $t=0.86$) کوادراتیک I و II (مانند $ZrPbO_3$ با $t=0.84$) ، اورترومبیک (مانند $CaTiO_3$ با $t=0.76$ شکل ۳) و غیره درمیآید .

ابعاد مهمترین آنها یعنی TiO_3Ca عبارتست‌از $a=5.38\,A°$ ؛ $b=7.64\,A°$ ؛ $c=5.44\,A°$

برای بعضی ازاین ترکیبات از قبیل $TiPbO_3$ نسبت $\frac{c}{a} > 1$ است دراینحال جسم فروالکتریک میباشد وبرای عده دیگر نسبت $\frac{c}{a} < 1$ میباشد که آنتی‌فروالکتریک‌هستند مانند TiO_3Ba .

همانطوریکه دیدیم A میتواند درفرمول‌جسم جانشین B گردد . این جانشینی یونی‌است‌ومیتواند بطور نسبی Partiel ویا کامل totale باشد . موادیکه دراثر این جانشینی بدست میآیند بسیارجالب هستند . زیرا دارای خاصیت الکتریکی و مغناطیسی میباشند .

کمبود (DEFAUT) هریک ازعناصر تشکیل دهنده این ترکیبات اهمیت خاصی دارد . اگر کمبود روی A یا O انجام گیرد به ترتیب A_XBO_3 و ABO_{3-x} را خواهیم داشت که ترکیبات غیر استوکیومتریک بوده و دارای ساختمان پرووسکیت هستند فرمول کلی آنها را به‌صورت ABO_3 نیزمینویسند

که به برنز مشهور است معروفترین آنها برنز تنگستن است که درآن A و B دارای ظرفیت ۱ و ۵ میباشند.

نام برنز بواسطه تشابه ظاهری ـ سختی و هدایت الکتریکی آن با برنز آلیاژ فلزی بکار رفته است.

ترکیبات غیراستوکیومتریک اکسیدهای سه تائی درسال ۱۸۲٤ توسط Wohler کشف شد ولی مطالعه اساسی روی آن درسالهای اخیر انجام گرفته است. احیاء پلی‌تنگستات سدیم بوسیله ئیدروژن، تولید جسمی میکند بی‌اثر، رنگین که شبیه فلزات است. برای پیدا کردن فرمول آن شیمی‌دانها از ۱۸۲٤ تا ۱۹۳۰ کارکردند و بالاخره متوجه شدند که این جسم ترکیبی است از سه اکسید که درآن یکی از فلزات دارای دوظرفیت متفاوت است و فلز دیگر عنصری‌است از خانواده فلزات قلیائی. اولین فرمول پیشنهاد شده درمورد برنز تنگستن عبارت بود از A_2O , WO_2 , WO_3 که درآن W دارای دو درجه اکسیداسیون مختلف میباشد. بعداً این فرمول به‌صورت کامل‌تر $(A_2O)_z$, $(WO_2)_y$, $(WO_3)_x$ درآمد.

احیاء پلی‌تنگستات سدیم در °C ۵۵۰ درجه‌حرارت‌بوسیله ئیدروژن تولیدجسمی به‌رنگ آبی‌میکند:

$$Na_2O\,,5WO_3 \longrightarrow Na_2W_5O_{16}+H_2 \longrightarrow Na_2W_5O_{15}+H_2O$$

ادامه عمل احیاء منجر به تشکیل برنز دیگر به رنگ بنفش میگردد:

$$Na_2W_5O_{15}+H_2 \longrightarrow Na_2W_4O_{12}+3H_2O+W$$

و اگر عمل احیاء را ادامه دهند واکنش خود به‌خود پیش رفته و رنگهای مختلف ظاهر میشود:

$$Na_2W_4O_{12}+H_2 \longrightarrow H_2O+W+\underset{\text{قرمز}}{Na_2W_3O_9} \longrightarrow \underset{\text{زرد}}{Na_2W_2O_6}(NaWO_3 \text{ یا})$$

واکنشهای بالا به‌طور مجزا انجام نمیگیرد بلکه با شروع آن عمل احیاء ادامه یافته و برنزهائی که دارای رنگهای آبی تا زرد میباشند بدست میآید. با مطالعاتیکه درسال ۱۹۳٦ روی $NaWO_3$ انجام گرفت مشاهده شد برنزهای تنگستن دارای فرمول متغیر هستند و به عبارت دیگر تنگستات سدیم ترکیبی است غیر استوکیومتریک که باید فرمول آنرا Na_xWO_3 نوشت و درآن $0<x<0.93$ میباشد. برای $0.35<x<0.93$ ساختمان بلوری برنز مکعبی‌است. کم‌شدن x باکوچک شدن ابعاد واحد شبکه Maille و تغییر وزن مخصوص و رنگ همراه میباشد. بطوریکه برای $x=0.93$ مقدار $a=3.86\,A°$ زرد رنگ و برای $x=0.32$ مقدار $a=3.813\,A°$ بنفش ـ آبی است. در برنز تنگستات سدیم مقدار x هیچوقت به یک نمیرسد و دلیل آن هنوز شناخته نشده است.

اگر برنز تنگستن ایده‌ال $NaWO_3$ درنظر گرفته شود با از دست دادن حدود ۷ درصد سدیم. برنزی به فرمول $Na_{0.28}WO_3$ به‌دست‌میآید که شبکه بلوری‌آن آخرین حد سیستم مکعبی است با کم‌شدن بیشتر Na برای مقادیر $0.2<x<0.28$ شبکه بلوری بتدریج به WO_3 شبیه میشود و به‌تری کلینیک یا

منوکلینیک تبدیل میگردد . در $x=0$ ساختمان واحد شبکه منوکلینیک است . تهیه برنزهای مکعبی مشکل بوده درحالیکه برنز با ساختمان کوادراتیک بسیار ساده است .

دربرنزتنگستن Na_xWO_3 اگر نسبت سدیم بتدریج زیاد گردد مقداری از اتمهای سدیم به‌صورت تداخل در شبکه بلورین قرار میگیرد که به سهولت به‌صورت یون سدیم درمیآید و الکترون آزاد میکند . قسمتی از الکترونهای آزاد شده مقداری از اتمهای تنگستن را از ظرفیت ۶ به ۵ میرساند و الکترولهای دیگر درشبکه بلورین جسم بطور آزاد باقی‌میماند . درنتیجه به‌اکسید خاصیت فلزی شبیه مس را میدهد . ازطرف دیگر یون سدیم نیز درشبکه بلورین دارای فعالیت یا تحرک شدیدی است . وجود دوظرفیت از یک فلز در برنزها ، امکان بوجود آمدن نیمه رساناها را خواهد داد بنحویکه پودر فشرده آنها دارای هدایت الکتریکی زیاد و اثر هال EFFET DE HALLE قابل ملاحظه‌ایست مانند $Na_{0.6}WO_3$ که هدایت الکتریکی آن 1.9×10^{-4} اهم سانتیمتر و اثرهال آن 0.53×10^{-6} میباشد .

تهیه Na_xWO_3 برحسب مقدار x به دوطریق انجام میگیرد : برای برنزهائیکه مقدار سدیم آن ناچیز یا متوسط است مطابق فرمول ازمخلوط کردن عناصر و مواد اولیه و حرارت دادن آن به مدت ۲۰۰ تا ۵۰۰ ساعت در ۵۰۰°C — ۷۰۰ درجه حرارت بدست میآید :

$$3xNa_2WO_4+(6-4x)WO_3+2W \longrightarrow 6Na_xWO_3$$

درمورد برنزهائیکه مقدار سدیم آن زیاد میباشد فعل و انفعال را درمحیط گازی انجام میدهند .

$$xNa_{(g)}+WO_{3(g)} \longrightarrow Na_xWO_3$$

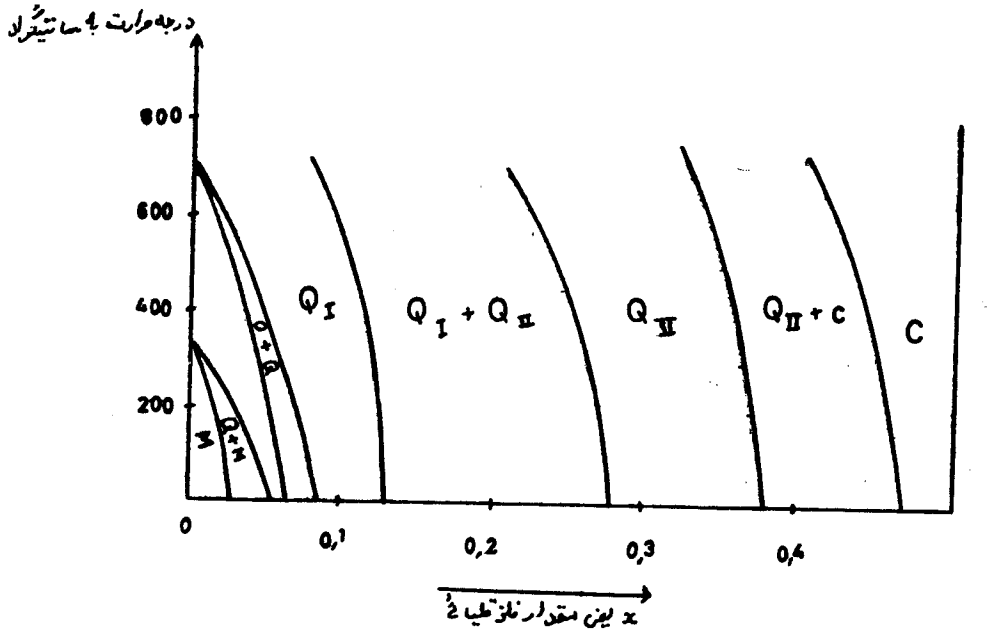
خواص عمومی برنزهای ABO_3 : برنزها اکسیدهای سه‌تائی جامد هستند که دارای رنگ زرد تا سیاه میباشند . هدایت الکتریکی آنها شبیه فلزات یا نیمه رساناها است با آنکه دامنه تغییرات x درآنها قابل توجه میباشد ولی ثبات واحد شبکه maille زیاداست و در برابر معرفین شیمیائی و اسیدهای معدنی غیراکسیدان‌مقاومت‌زیادی دارند . تمام برنزهائیکه مقدارسدیم آنها ناچیزاست دراثر حرارت تصعیدمیشوند بدون آنکه تجزیه شوند .

برروی برنزهای K , Rb , Cs , Na درسالهای ۶۴ - ۱۹۶۳ مطالعاتی از لحاظ کریستالوگرافی- اسپکتر جذبی اشعه X درحرارتهای ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ انجام گرفته و روشن شده است که دامنه یکنواختی بلور تابع درجه حرارت است (شکل ۴) .

درخانواده برنز $AxBO_3$ علاوه بر Na_xWO_3 برنزهای دیگری مانند La_xTiO_3 و $SrNbO_3$ وجود دارد که هردو درسیستم مکعبی متبلور میشوند . طرز تهیه آنها شبیه Na_xWO_3 میباشد :

$$(0.5+x)SrO+2xNb^{4+}O+(0.5-x)N_2^{5+}O_5 \longrightarrow Sr_{(0.5+x)}Nb_{2x}^{4+}Nb_{1-2x}^{+5}O_3$$

دو برنز ذکر شده دارای هدایت الکتریکی قابل توجه بوده ومقدار آن برای پودر فشرده آنها برابر $0.5\Omega^{-1}\text{-Cm}^{-1}$ است .



شکل ۴ـ منوکلینیک M: کوادراتیک I و II = Q_I و Q_{II} و مکعب = C و اورتورمبیک = O

* احیاء WO_3 بوسیله H_2 ملکولی تولید ترکیباتی میکند که جزو برنزها است و ئیدروژن درآنها مثل یک کاتیون عمل می کند مانند $WO_3H_{0.5}$ بنفش با ساختمان شبیه برنز مکعبی سدیم و $WO_3H_{0.33}$ آبی کوادراتیک و $WO_3H_{0.1}$ آبی رمبوئدریک . این ترکیبات در مقابل آب یا محلولهای قلیائی مقاومت نداشته و بسهولت تجزیه میشوند .

II— برنز $A_xB_3O_4$: مشهورترین آنها $Na_xPt_3O_4$ است . ساختمان آن مکعب ساده‌ایست که درمرکز مکعب Na در رئوس آن اکسیژن و در سطوح جانبی Pt قرار دارد . ساختمان مکعبی آن همیشه پایدار است حتی اگر Na درآن وجود نداشته باشد . برای پالادیوم نیز همین برنز با سیستم مکعبی وجود دارد این برنزها درمقابل اسیدهای قوی مقاوم هستند و هدایت الکتریکی آنها بسیار زیاد است .

III— برنز $A_xB_yO_z$: که درآن A معمولاً فلزیست یکظرفیتی و B ازدسته فلزات واسطه میباشد که با دو درجه اکسیداسیون مختلف درجسم وجود دارد . بطوریکه میتوان فرمول گسترده این ترکیبات را به‌صورت $A_x^{n+}B_{y-nx}^{m+}B_{nx}^{(m-1)+}O_z^{2-}$ نوشت . مشهورترین برنز این خانواده مربوط به‌وانادیوم به فرمول کلی $A_xV_2O_5$ وفرمول گسترده $A_x^{1+}V_{2-x}^{5+}V_x^{4+}O_5^{2-}$ است که درآن A میتواند Li و K و Na باشدبررسی و تحقیقات دامنه داری برروی این ترکیبات انجام شده و درنتیجه آنها را اکسید سه‌تائی به‌فرمول

$A_2O-V_2O_5-VO_2$ دانسته‌اند. بدین‌ترتیب برنز از سه اکسید به نسبت‌های xA_2O و $2xVO_2$ و $(2-x)V_2O_5$ درست شده است بنحویکه مکانیسم عمل را میتوان چنین نوشت :

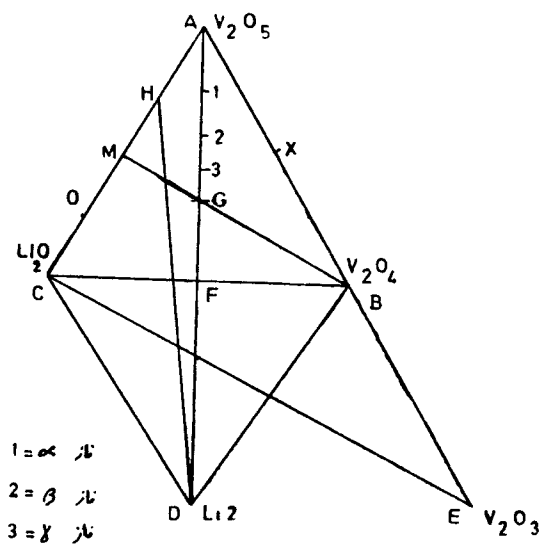
$$x(A_2O)-(2-x)(V_2O_5)-2x(VO_2) \longrightarrow xA_2O\ ,\ (2-x)V_2O_5\ ,\ xV_2O_4$$

همیشه دراین برنز نسبت $\frac{A_{2x}}{V_2O_4}=1$ است .

نمایش هندسی این اکسید سه تائی ساده است. اگر سه اکسید ، رئوس مثلث متساوی‌الاضلاع ABC را تشکیل دهند در روی ضلع AC ، سه نقطه H و M و O وسط MA و AC و MC قرار دارند. ترکیب‌نقطه M عبارت خواهد بود از :

$$M=\frac{AC}{2}=\frac{V_2O_5+Li_2O}{2}=LiVO_3$$

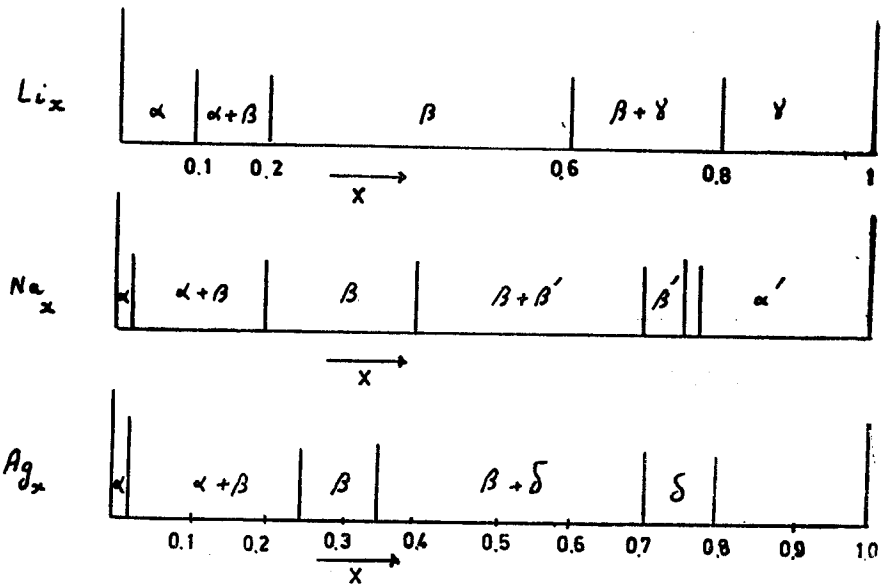
به‌همین ترتیب نقطه H به فرمول LiV_3O_8 و نقطه O به فرمول $Li_2V_2O_5$ است . همچنین نقطه‌ای مانند F وسط خط CB دارای‌فرمول $Li_2V_2O_5$ و نقطه G وسط خط AF به فرمول LiV_2O_5 خواهد بود.



شکل ٥

با درنظرگرفتن فرمول کلی برنز $A_xV_2O_5$ ، خط GA منطقه وجود برنز فوق خواهد بود و نقاط G و A با $x=1$ و $x=0$ دوحدترکیبات برنز مذکور خواهندبود نقطه E قرینه نقطه A نسبت به B دارای‌فرمول V_2O_3 است بدین‌ترتیب خط AB جهت احیاء برنز را نشان میدهد به عبارت دیگر از نقطه A به E جذب الکترون صورت میگیرد به‌همین‌طریق نقطه D قرینه A نسبت به F دارای فرمول Li_2 خواهد شد . در روی خط فرضی مانند DH سری دیگری از برنز خواهیم داشت به فرمول کلی $Li_{(1+x)}V_3O_8$ ، عیناً همین جریان تشکیل برنز برای خط CX با فرمول دیگر بدست میآید.

برای تهیه این برنز بایدترکیب رئوس‌مثلث را مخلوط وخمیر کنند و بعد در 500°C درجه‌حرارت به مدت ٤ ٢ ساعت دراتمسفر ازت درکروزه طلا حرارت دهند و بعد از اتمام کار باید آنرا تجزیه نمود تا از درستی فرمول $A^{1+}_{x}V^{5+}_{2-x}V^{4+}_{x}O^{2-}_{5}$ اطمینان کامل حاصل کرد وبررسی نمود که آیا V^{5+}_{2-x} و V^{4+}_{x} به‌مقدار لازم موجود است یا نه پس از اطمینان از تجزیه باید آزمایشهای دیگری نظیر رادیـوکریستالوگرافی انجام داد تا دامنه فازهای مختلف را برحسب مقادیر x بدست‌آورد .



شکل ٦

برای سه نوع برنز Li و Ag و Na دامنه فازها یکسان نیستند شکل ٦ ولی هرکـدام دارای سه فازکاملاً مشخص میباشد فازهای α و α′ و γ اورترومبیک و فـازهای δ و β′ و β منوکلینیک هستند درمورد برنز Li مقادیر x و رنگ و فرم تبلور به‌شرح زیر است :

برای فاز α ؛ $0 < x \leqslant 0.3$ بلور ارتوگونال و به‌رنگ گل‌اخری است

برای فاز β : $0.22 < x \leqslant 0.62$ بلور منوکلینیک و به‌رنگ سنگ لوح است

برای فاز γ : $0.88 < x < 1$ بلور ارتوکومال و به رنگ سبز است

دامنه سه فاز فوق بوسیله اشعه X کاملاً مشخص میشوند .

مطالعه کریستالوگرافی برروی بلور جسم انجام میشود با میکرسکپ و دیاگرام دبی شرر اشعه X اطلاعات لازم راجع به شبکـه بلوری مانند تقارن ، پـارامترهای بلور ، نوع سیستم تبلور ، دانسیته و تعداد ملکولها در واحد شبکه را به ما خواهد داد . برای پیداکردن تعداد ملکولها در واحد شبکه از فرمول زیـر استفاده می کنند :

$$n = \frac{V \times d \times N}{M}$$

که درآن N عدد آووگادرو . d دانسیته بلور و V حجم یک maille و M وزن ملکولی ترکیب است .

درسنوات اخیر برنز فلزات قلیائی خاکی و فلزات واسطه با دو درجه اکسیداسیون مختلف نیزتهیه شده است به همین ترتیب برنز فلزات سه ظرفیتی مانند $Al_xV_2O_5$ ویا برنز با دوظرفیت مختلف $V_{(2,4)}$ و $W_{(4,6)}$ به فرمول کلی V_2WO_{8-x} و سری برنز به فرمول کلی $V_2WO_{7,4} - V_2WO_{7,6}$ کوادراتیک و یا $V_2WO_{7,2} - V_2WO_{6,9}$ منوکلینیک را تهیه کرده و مورد مطالعه قرار داده‌اند و بالاخره موفق شده‌اند برنزهای پیچیده‌ای نظیر $LiWV_2O_{7,5}$ ارتورومبیک و V_2MoO_{8-x} منوکلینیک تهیه نمایند .

باید توجه داشت ترکیباتی به فرمول ABO_{3-x} با ساختمان پرووسکیت نیز تهیه شده‌اند ولی تعداد آنها محدود بوده و جزوگروه برنزها محسوب نمیشوند . اغلب آنها املاح استرنسیوم هستند مانند $SrTiO_{3-x}$ و $SrVO_{3-x}$. درساختمان پرووسکیت آنها یکی‌از ۶ اکسیژن وجود ندارد . مکان اکسیژن خالی در بلور کاملاً اتفاقی است . دامنه یکنواختی آن بین $x=0-0.5$ میباشد یعنی مقدار اکسیژن بین $O_{2,5}-O_3$ است درفواصل ایندوحدساختمان جسم پرووسکیت‌است وتغییری نمیکند . دراین‌خانواده ترکیباتی وجود دارد که‌درآن A میتواند عناصر باریم، کلسیم واسترنسیوم باشددرحالیکه به‌جای B عناصری مانند آهن ـ نیکل ـ کبالت و منگنز میتواند قرارگیرد . فرم بلور آنها هگزاگونال یا کوادراتیک میباشد مانند $BaNiO_{3-x}$ هگزاگونال که درآن $0<x<1$ است .

منابع مورداستفاده

۱ — ازسری کنفرانسهای M.FREUNDLICH محقق شیمی جامدات دانشکده علوم پاریس

۲ — POLYANIONS ET POLYCATIONS. P. SOUCHAY — p. 118

۳ — Materials. Research Bulletin Septembre 66 p. 45

۴ — Rosenhein Et SCHWER. Z. ANORG. CHEM. t — 89 — 1914 — p. 226

۵ — OZEROW. C. R. Acad. SC. U. R. S. S. t. 99 — 1954. p. 93.

Composés non stoechiometrique des oxydes ternaires
Groupe des Bronzes

A. Hourfar

Faculte - Téchnique

Composés ternaires ayant la formule générale ABO_3 , sont seulement étudié actuellement bien que ayant été decouvert depuis 1824 par Wöhler.

Pour préparation de ces composés il ya 3 synthèses suivant le degré d'oyda - tion des cations.

$$1 - A^2 + O + B^4O_2 \longrightarrow A^2 + B^4 + O_3$$

$$2 - A_2^3 + OB_2^3 + O_3 \longrightarrow 2A^3 + B^3 + O^3$$

$$3 - A_2^1 + O + B_2^5O \longrightarrow A^1 + B^5 + O_3$$

Ponr cela , le mélange stoechiométrique de deux oxydes comprimés et chau - ffée pendant quelques heurs en 1200-1900° C. Composé ABO_3 contient au moins un élément de transition. Suivant les rayons ionique de A et B la structure de la maille cristalline change. Dans ces composés , généralement il y a substitution de A en B. La substitution est toujours ionique, peut-être partielle ou totale.

Dans des oxydes ternaires, il peut exister aussi des défauts soit en A ou en B, On aura alors A_xBO_3 et ABO_{3-x} Les composés A_xBO_3 ou simplement ABO_3 s'appelle le Bronze. Les bronzes ontl'apparence métallique, propriétés physiques et chimiques intéressant, inerte à l'attaque des réactifs chimique et les acides non oxydant, forte- ment colorés comme le bronze de tungstène à formule générale:

$(Wo_3)_x$, $(Wo_2)_y$, $(A_2O)_z$. A est un élément monovalent alcalin. La reduction de polytungstate à 550°C par H_2 donne des couleurs bleu , violet , rouge, jaune ; C'est à dire :

$$Na_2O\ ,\ 5WO_8 \longrightarrow NaW_5O_{16} \longrightarrow Na_2W_5O_{12} \longrightarrow Na_2W_3O_9 \longrightarrow Na_2W_2O_6 \text{ (ou } NaWO_3)$$

Ces réactions ne sont pas isolées, la couleur change de bleu jusqu'à jaune. Ces oxydes sont des composés non stoechiométrique à formule générale Na_xWO_3, dans lequel $O<X<o,93$. Suivent le valaur de x il ya variation de la dimension de la maille cristalline et la densité.

Pour le bronze riche en Na, la valence d'une partie de W passe de 6 à 5 de manière à conserver la neutralité ensemble. Suivant la variation de degré d'oxydation de W, il ya, changement de couleur, et une mobilité exceptionnelle pour Na, stabilité de composé est remarquable, l'Effet de Hâlle et la conductivité éléctrique sont comme pour les semi - conducteurs.

Les bronzes sont cubiques jusqu'à une certaine température. Cette domaine de cubique en fonction de x et de la température varie en quadratique, monoclinique.....

On a aussi des bronzes de type $A_xB_3O^4$ comme Nax Pt_3O_4 et de bronze de type $A_xB_xO_z$ avec la formule developpé $A_x^{n+}\ B_{y-nx}^{m+}\ B_{nx}^{(m-1)}\ O_z^{2-}$ Une grande famille de bronze de ce type est $A_xV_2O_5$ ou $A_x^{1+}\ V_{2-x}^{5+}\ V_x^{+4}\ O_5^{2-}$ ou oxyde ternaire :

$$A_2O-V_2O-VO_2$$

On a préparé les brozes des métaux alcalino-terreus, des éléments transitions avec 2 degré d'oxydation différent, comme V (2,4) et W (4,6) avec la formule générale V_2WO_{8-x} ou.

$$V_2WO_{7,4} \longrightarrow V_2WO_{2,6} \text{ quadratique}$$

et

$$V_2WO^{7,2} \longrightarrow V_2WO_{6,9} \text{ monoclinique}$$

On a préparé ausi des bronzes encore plus complexes comme Li $WV_2O_{7,5}$ orthorhombique

et

$V_2M_oO_{8-x}$ monnclinique