

**Etude Comparative des Structures  $M_x\text{WO}_3$  de Type Bronze Hexagonal.**  
**I. Analyse Structurale des Bronzes de Composition  $M_{0,30}\text{WO}_3$ . Stéréochimie des**  
**Éléments  $M = \text{Rb}^I, \text{Tl}^I$  et  $\text{In}^I$**

PAR PH. LABBÉ, M. GOREAUD, B. RAVEAU ET J. C. MONIER

*Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, UER des Sciences, Université de Caen, esplanade de la Paix, 14032 Caen CEDEX, France*

(Reçu le 10 novembre 1977, accepté le 25 novembre 1977)

$\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$ ,  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$  and  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  crystallize in the hexagonal system with tungsten bronze-type structures. The three compounds have been studied by single-crystal diffractometry and refined in the space group  $P6_3/mcm$ , leading to average structures [ $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$ :  $a = 7.3875$  (11),  $c = 7.5589$  (12) Å;  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$ :  $a = 7.3810$  (18),  $c = 7.5091$  (11) Å;  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ :  $a = 7.3750$  (13),  $c = 7.5009$  (6) Å]. The final agreement indices are respectively  $R = 0.047, 0.043, 0.044$  and  $R_w = 0.050, 0.050, 0.043$ . A comparative study of models, derived from atomic positions, is made.  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  and  $\text{In}^+$  are randomly distributed in the hexagonal tunnels.  $\text{Rb}^+$  is located at the centre of a regular prismatic site, limited by 12 O atoms.  $\text{Tl}^+$  is displaced (0.23 Å) in the direction of the tunnel axis, and  $\text{In}^+$  is associated with two off-centre displacements (0.45 and 0.49 Å) along the tunnel axis and along a direction normal to it. This particular behaviour of  $\text{Tl}^+$  and  $\text{In}^+$  is related to an effect of the lone pair.

### Introduction

La première étude sur monocristal de la structure type bronze de tungstène hexagonal  $M_x\text{WO}_3$  est due à Magnéli (1953) qui analysa la composition  $\text{Rb}_{0,27}\text{WO}_3$ , et de façon plus générale, les composés alcalins dont les ions d'insertion sont de grande taille ( $M = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ). La présence de ces ions semble stabiliser la charpente d'octaèdres  $\text{WO}_6$  à laquelle elle confère un arrangement hautement symétrique. La structure est constituée d'une charpente tridimensionnelle d'octaèdres  $\text{WO}_6$  joints par les sommets. Dans les plans perpendiculaires à l'axe  $c$ , ces octaèdres forment des anneaux de trois ou six éléments qui délimitent les sections triangulaire ou hexagonale de tunnels susceptibles d'être occupés par les ions  $M^+$ . Le paramètre  $c$ , voisin de 7,50 Å, correspond à la hauteur de deux octaèdres. L'édifice atomique est compatible avec la symétrie du groupe spatial  $P6_3/mcm$ .

Jusqu'à présent, le comportement d'ions insérés  $M^+$ , possédant un doublet électronique non engagé, tels que  $\text{Tl}^+$  ou  $\text{In}^+$ , n'est pas connu. Toutefois, Sienko (1959), Bierstedt, Bither & Darnell (1966), puis Bouchard & Gillson (1968), ont synthétisé des oxydes  $\text{Tl}_x\text{WO}_3$  et  $\text{In}_x\text{WO}_3$  de ce type structural et ont développé leurs propriétés physiques, conduction métallique, supraconductivité et diamagnétisme. Nous avons entrepris l'étude comparative des structures bronze hexagonal de tungstène de composition  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$ ,  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$  et  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ . La redétermination de la phase du rubidium par les méthodes diffractométriques actuelles constitue la base indispensable de cette comparaison. La valeur

$x = 0,33$ , préalablement envisagée, qui correspond au taux maximum pour l'ion d'insertion, n'a pas été possible pour les composés du thallium. Les échantillons  $\text{Tl}_{0,33}\text{WO}_3$  obtenus, très friables, n'ont pu être exploités et le choix s'est porté sur la valeur  $x = 0,30$  pour laquelle les cristaux des trois types ont été valablement préparés.

### Préparation des cristaux

La préparation des composés  $M_{0,30}\text{WO}_3$  ( $M = \text{In}, \text{Tl}$ ) est réalisée par réaction en phase solide des produits commerciaux W,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  d'une part,  $\text{WO}_3$  et Tl d'autre part, dont le degré de pureté est supérieur à 99%.  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$  a été préparé à partir de ' $\text{Rb}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ ', W et  $\text{WO}_3$ . Les produits de départ, dont la masse est calculée d'après la réaction mise en jeu, sont intimement mélangés, broyés et introduits dans un tube de silice qui est scellé sous vide. Les mélanges contenant l'oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$  subissent un préchauffage à 600°C, puis sont portés progressivement à 1100°C, température où se forment les cristaux. Les mélanges à base de thallium métallique, après un séjour à 200°C, sont maintenus durant 12 h entre 300 et 400°C, la croissance des cristaux ayant lieu ensuite entre 800 et 1000°C. Dans le cas du bronze de rubidium, la température est portée par étapes de 300 à 900°C; les cristaux sont obtenus à 1000°C. La pureté et l'état de cristallisation sont contrôlés par clichés de poudre à l'aide d'une chambre de Guinier.

## Partie expérimentale

La collecte des intensités est faite sur un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures sont réalisées jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 45^\circ$ , avec un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $\Delta(\circ) = 1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta$  et une ouverture de compteur  $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta) \text{ mm}$ . La vitesse de balayage est automatiquement ajustée de façon à obtenir  $\sigma(I)/I = 0,020$  pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu est déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% de part et d'autre de la réflexion. La mesure de trois réflexions de référence, toutes les 2000 s, permet de contrôler la stabilité de l'échantillon cristallin utilisé.

L'enregistrement des spectres diffractés par  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$ ,  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$  et  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  a permis d'isoler respectivement 444, 293 et 426 réflexions indépendantes qui satisfont au critère  $I \geq 3\sigma(I)$  et qui ont servi à résoudre et à affiner les trois structures. Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. Les corrections d'absorption ont été faites; les cristaux sont limités par un prisme à section hexagonale allongé parallèlement à  $c$ . Pendant les enregistrements réalisés avec l'option 'needle' au minimum d'absorption, la direction d'allongement est orientée suivant l'axe  $\phi$  de la tête goniométrique, de sorte que les conditions de l'équi-inclinaison sont vérifiées à chaque mesure. Les corrections d'absorption correspondantes sont établies en assimilant chaque échantillon à un cylindre ( $\mu r = 0,86$  pour les composés de rubidium et du thallium, 1,38 pour le composé de l'indium). Toutefois, cette dernière correction n'apporte pas d'améliorations significatives dans les résultats

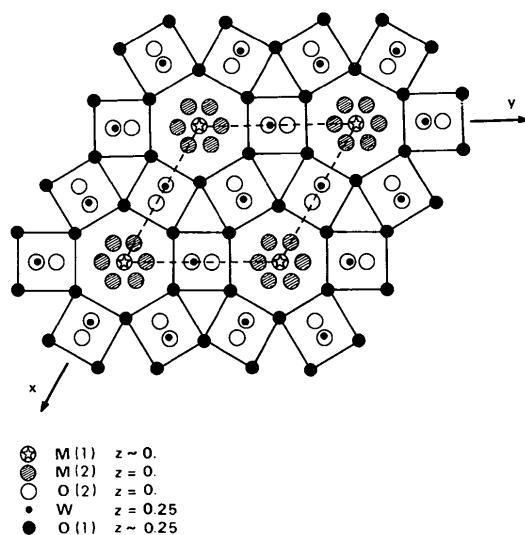


Fig. 1. Structures  $M_{0,30}\text{WO}_3$ . Projection sur un plan (001) des atomes de cote  $0 \leq z \leq 0,25$ .

finals, sans doute en raison de la faible valeur des coefficients  $\mu r$ .

La symétrie constatée sur films, et la comparaison des intensités mesurées conduisent au groupe de Laue  $6/mmm$ . Les extinctions systématiques observées ( $h0l$ :  $l = 2n + 1$ ) sont compatibles avec les trois groupes d'espace  $P6_3/mcm$ ,  $P6_3cm$  et  $P6c2$ . Cependant, deux catégories de réflexions de faible intensité ont été détectées: pour  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$ , des réflexions de surstructure qui impliquent le doublement du paramètre  $c$ ; pour les trois enregistrements, quelques réflexions  $h0l$  avec  $l$  impair (6 au maximum) dont l'existence est incompatible avec la présence d'un miroir  $c$  et qui impliquerait pour l'édifice atomique la symétrie du groupe  $P6_322$ , l'extinction  $00l$  ( $l = 2n + 1$ ) subsistant. Néanmoins, ces réflexions dont l'intensité vaut dans tous les cas moins de  $\frac{1}{100}$  de l'intensité maximale observée n'ont pas été prises en considération lors des affinements.

## Détermination des structures et affinements

Les structures sont résolues par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de diffusion atomique de  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^+$  et  $\text{W}^{6+}$  sont calculés à partir des tables publiées par Cromer & Waber (1965) et par Suzuki (1960) pour  $\text{O}^{2-}$ . Les corrections de dispersion anormale sont effectuées avec les valeurs  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  publiées par Cromer (1965) pour Rb, Tl, In et W. Un schéma de pondération linéaire est ajusté par l'étude de la quantité  $\langle w|F_o - F_c| \rangle$  en fonction de zones de  $\sin \theta/\lambda$ .

Comme pour  $\text{Rb}_{0,27}\text{WO}_3$  (Magnéli, 1953), les atomes de tungstène sont localisés dans la position  $0, y, \frac{1}{4}$  et ses équivalentes qui sont affinées dans les trois cas avec une valeur  $y$  voisine de 0,48. La répartition des six atomes W de la maille s'accorde avec la symétrie de nombreux groupes hexagonaux, en particulier celle du groupe centrosymétrique  $P6_3/mcm$  (Fig. 1). Cet arrangement des atomes W, dont la participation à l'amplitude des facteurs de structure calculés est prépondérante pour l'ensemble des réflexions, confère aux trois structures un caractère pseudosymétrique. En effet, la symétrie  $P6_3/mcm$  implique que les atomes d'oxygène O(1) soient situés aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  dans les miroirs  $m$  (001) qui contiennent tous les atomes de tungstène et que les atomes O(2) aux cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  occupent une position particulière avec l'ordonnée  $y = \frac{1}{2}$ . Or, l'analyse des cartes de séries différences, établies en utilisant la position affinée des atomes de tungstène, conduit pour les atomes d'oxygène à une localisation différente.

Au voisinage de l'atome O(2), dans les trois cas, la densité électronique est représentée par une carte très allongée le long de l'axe  $y$ , incompatible avec la position particulière  $y = \frac{1}{2}$ . Les affinements de l'ordonnée  $y_{\text{O}(2)}$  qui convergent pour les trois structures vers des valeurs voisines de 0,47 permettent donc d'envisager deux

positions possibles pour cet atome d'oxygène de part et d'autre de la valeur  $y = 0,50$ , conduisant ainsi dans le traitement centrosymétrique à l'élaboration d'une structure moyenne.

Au voisinage de l'atome O(1), les sections de Fourier différence révèlent une densité électronique pratiquement sphérique pour  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$  et  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$ . Les affinements des atomes O(1) fixés à la cote  $\frac{1}{4}$  conduisent à des valeurs raisonnables des facteurs d'agitation thermique isotropes, respectivement  $B = 1,02$  (10)  $\text{Å}^2$  et  $B = 2,00$  (26)  $\text{Å}^2$ . Par contre, sur les cartes de séries différences, relatives à  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ , des courbes correspondant à O(1) sont allongées parallèlement à  $\mathbf{c}$ , ce qui se traduit également par une valeur anormalement élevée du coefficient  $\beta_{33}$  d'agitation thermique anisotrope ( $\beta_{33} = 0,0364$ ) comparée à celle des coefficients relatifs aux autres directions ( $\beta_{11} = 0,0008$ ,  $\beta_{22} = 0,0031$ ,  $\beta_{12} = 0,0012$ ). La carte de densité électronique est alors représentée au mieux par la répartition d'un atome d'oxygène sur deux sites séparés le long de  $\mathbf{c}$  par 0,47  $\text{Å}$ . L'affinement conduit à la valeur  $z_{\text{O}(1)} = 0,2186$  (9).

La localisation des ions  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  et  $\text{In}^+$  dans les tunnels de section hexagonale est déduite des cartes de Fourier données par la Fig. 2. Celles-ci conduisent à placer l'atome Rb sur le centre de symétrie et à éclater l'atome Tl en deux positions situées sur l'axe du tunnel de part et d'autre du centre. Pour rendre compte de la courbe relative au composé de l'indium, il est nécessaire d'envisager deux positions différentes pour l'ion  $\text{In}^+$ : In(1) est comme le thallium réparti sur deux sites le long de l'axe du tunnel, In(2) correspond à un éclatement en six positions autour du centre de symétrie.

Dans une hypothèse de structure moyenne, toutes ces coordonnées ont été affinées par moindres carrés dans le groupe  $P6_3/mcm$ . Les paramètres atomiques, les coefficients d'occupation des sites, ainsi que les facteurs  $R$  et  $R_w$  sont rassemblés dans le Tableau 1.

Pour les trois structures, des affinements ont également été menés avec la symétrie du groupe  $P6_3cm$ . Ils conduisent pour les atomes lourds et pour les oxygènes O(2) à des coordonnées égales, dans la limite des erreurs, à celles qui figurent dans le Tableau 1. A

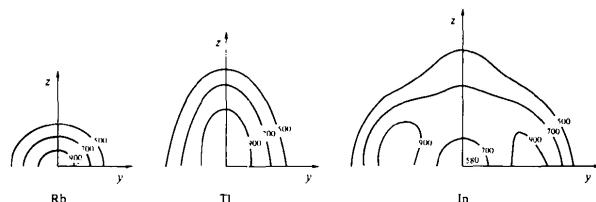


Fig. 2. Densité électronique au voisinage des ions d'insertion. Les sections ( $yOz$ ) des séries différences sont établies en utilisant la position affinée des atomes W, O(1) et O(2). Les courbes de niveaux sont tracées à une échelle arbitraire.

Tableau 1. Structures  $M_{0,30}\text{WO}_3$

Résultats des affinements dans le groupe  $P6_3/mcm$ . C (%) représente le taux d'occupation du site.

		$\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$	$\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$	$\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$
Nombre $hkl$		444	293	426
$a$		7,3875 (11) $\text{Å}$	7,3810 (18) $\text{Å}$	7,3750 (13) $\text{Å}$
$c$		7,5589 (12)	7,5091 (11)	7,5009 (6)
W	C (%)	100	100	100
	$x$	0	0	0
	$y$	0,48053 (7)	0,47744 (11)	0,48154 (6)
	$z$	0,25	0,25	0,25
O(1)	C (%)	100	100	50
	$x$	0,2149 (20)	0,2118 (27)	0,2139 (16)
	$y$	0,4224 (17)	0,4200 (22)	0,4214 (14)
	$z$	0,25	0,25	0,2186 (9)
	$B$ ( $\text{Å}^2$ )	1,02 (9)	2,00 (26)	0,41 (9)
O(2)	C (%)	50	50	50
	$x$	0	0	0
	$y$	0,4769 (22)	0,4635 (29)	0,4673 (29)
	$z$	0,0009 (25)	-0,0020 (34)	-0,0012 (35)
	$B$ ( $\text{Å}^2$ )	0,58 (15)	0,68 (27)	1,47 (28)
M(1)	C (%)	85 (4)	45 (1)	18 (4)
	$x$	0	0	0
	$y$	0	0	0
	$z$	0	0,0307 (20)	0,0606 (96)
M(2)	C (%)			9 (1)
	$x$			0
	$y$			0,0664 (41)
	$z$			0
$R$		0,047	0,043	0,044
$R_w$		0,050	0,050	0,043

chaque site correspond alors une seule position atomique. La cote des atomes O(1) dans  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$  et  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$  a été fixée à 0,25, comme le suggèrent les résultats centrosymétriques, confirmés par des tests de série différence pour lesquels la hauteur des pics résiduels est inférieure à 1,5 électrons. Cette même cote est par contre inadmissible pour  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  pour lequel on enregistre alors des pics dont la hauteur vaut six électrons à une cote  $z$  voisine de 0,22. Des affinements de tous les paramètres de  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  ont été réalisés avec les quatre combinaisons distinctes de disposition atomique possible, dans les deux cas différents de dispersion anormale ( $\pm z$ ). Les facteurs  $R_w$  à la fin des huit calculs sont tous égaux à 0,043 et ne permettent pas une discrimination à l'aide du test statistique de Hamilton (1965). La comparaison des facteurs de structure observés et calculés montre que les désaccords ne concernent qu'un très faible nombre de réflexions mais l'analyse ne permet pas de privilégier l'une ou l'autre des combinaisons.\* Avec une origine

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33279: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

fixée par la cote  $z = 0,25$  des atomes W, les valeurs affinées  $z_{\text{O}(1)}$  sont 0,2234 (8) ou 0,2851 (9) alors qu'elles valent 0,2186 (9) et 0,2814 (9) dans le traitement centrosymétrique.

### Description des structures et discussion

#### Charpente $\text{WO}_3$

Les résultats précédents permettent d'envisager divers modèles de charpente  $\text{WO}_3$ . Pour  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$ , les atomes O(1) sont à la même cote  $z$  que les atomes W et dans une chaîne d'octaèdres parallèle à  $c$ , les atomes O(2) présentent un décalage en quinconce (Fig. 3a). Les douze distances O—O d'une même octaèdre sont comprises entre 2,59 et 2,75 Å. Ce modèle ne diffère de celui proposé par Magnéli (1953) pour  $\text{Rb}_{0,27}\text{WO}_3$  que par l'emplacement des atomes O(2). Il est compatible avec la symétrie  $P6_3cm$ . L'ossature de  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$  se conçoit de façon analogue avec des distances O—O qui s'échelonnent de 2,55 à 2,73 Å. Pour  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ , la même symétrie impose le déplacement de tous les oxygènes O(1) dans le même sens (Fig. 3b). Dans ce dernier cas, chaque octaèdre renferme deux distances O—O voisines de 2,40 Å et deux autres supérieures à 2,90 Å.

Nous avons comparé ces distances O—O à celles calculées pour quelques oxydes dont les structures comportent un squelette d'octaèdres  $\text{WO}_6$  joints par les sommets. Dans la variété monoclinique de  $\text{WO}_3$  dont la structure déterminée aux neutrons est de type pérovskite (Loopstra & Rietveld, 1969) les distances O—O sont comprises entre 2,592 (15) et 2,798 (15) Å avec une valeur moyenne 2,705 Å. Dans la phase haute température de  $\text{WO}_3$  de symétrie orthorhombique

(Salje, 1977), la plupart des distances O—O sont comprises entre 2,49 et 2,82 Å avec toutefois deux distances en dehors de cet intervalle: 2,42 et 3,09 Å, mais les écarts types ( $\approx 0,12$  Å) ne permettent pas de conclure. Pour le bronze quadratique  $\text{K}_{0,37}\text{WO}_3$  (Kihlberg & Klug, 1973), l'éventail des distances se situe entre 2,618 (10) et 2,826 (15) Å. On constate que, dans l'ensemble, les octaèdres sont peu déformés, ce qui n'est pas en faveur d'un modèle de  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  comportant des distances O—O courtes (2,38 et 2,41 Å).

L'existence d'octaèdres réguliers est néanmoins possible si les chaînes d'octaèdres parallèles à  $c$  sont plissées comme l'indique la Fig. 3(c). Un tel enchaînement est fréquemment proposé par exemple dans la structure bronze quadratique  $\text{Na}_{0,33}\text{WO}_3$  (Takusagawa & Jacobson, 1976) ou dans la structure apparentée au bronze hexagonal  $\text{TlNb}_{3+x}\text{O}_{9-y}$ , dont la symétrie est orthorhombique (Gasperin, 1977). Cependant, la structure bronze hexagonal résulte de la combinaison de trois enchaînements de ce type formant un tunnel de section triangulaire, répété périodiquement par les translations  $a$  et  $b$  du réseau hexagonal. Mais, compte tenu d'une part de l'existence d'un axe 3 au centre de ces tunnels, d'autre part de la situation des O(2), il est impossible de raccorder ces enchaînements quel que soit le groupe associé au réseau hexagonal. On peut envisager des modèles de symétrie pseudo-hexagonale en affectant aux atomes O(1) non plus deux cotes  $z$  comme sur la Fig. 3(c), mais par exemple trois cotes:  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4} + \Delta z$ ,  $\frac{1}{4} - \Delta z$ . Divers modèles ordonnés construits avec cette hypothèse présentent soit une symétrie monoclinique compatible avec la maille  $abc$ , soit une symétrie hexagonale compatible avec une maille multiple qui n'a pas été observée aux rayons X. L'arrangement pseudo-hexagonal des octaèdres  $\text{WO}_6$  dans  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  différerait alors de celui proposé pour  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$  et  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$  par une déformation de l'ossature qui serait provoquée par la répartition des ions  $\text{In}^+$  dans les tunnels.

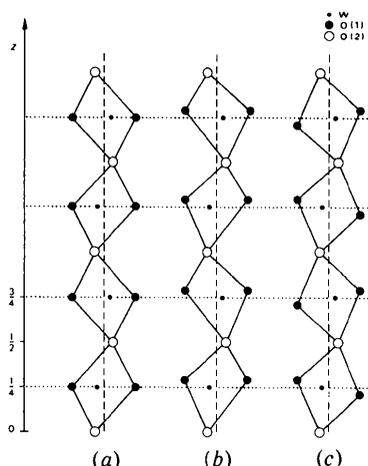


Fig. 3. Exemples d'enchaînements d'octaèdres  $\text{WO}_6$  selon  $Oz$ . (a) Schéma compatible avec le groupe  $P6_3cm$ . Cas de  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$  et  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$ . (b) Schéma compatible avec le groupe  $P6_3cm$ . Cas de  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  dans l'hypothèse de distances O—O  $\sim 2,40$  Å. (c) Enchaînement plissé d'octaèdres réguliers.

#### Ions en insertion

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 toutes les distances métal  $M$ —oxygène inférieures à 4 Å. Compte tenu de ces résultats, il est raisonnable d'envisager pour les ions métalliques de grande taille  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  et  $\text{In}^+$ , les environnements représentés par la Fig. 4. L'interprétation des différents schémas doit être faite, d'une part en tenant compte des tailles respectives des ions, d'autre part en faisant appel à la notion d'activité stéréochimique de la paire électronique non liée dans le cas du thallium et de l'indium.

La considération des résultats trouvés dans la littérature relatifs aux structures contenant  $\text{Rb}^+$  et  $\text{Tl}^+$ , et celle des quelques informations concernant  $\text{In}^+$  suggèrent, compte tenu des coordinences, les valeurs moyennes suivantes pour les rayons ioniques:  $r_{\text{Rb}^+} \approx r_{\text{Tl}^+}$

Tableau 2. Structures  $M_{0,30}WO_3$ ; distances interatomiques (Å) avec leurs écarts types

	$Rb_{0,30}WO_3$	$Tl_{0,30}WO_3$	$In_{0,30}WO_3$
W—O(1)	$2 \times 1,840$ (16) $2 \times 1,991$ (16)	$2 \times 1,813$ (22) $2 \times 2,024$ (22)	$2 \times 1,855$ (14) $2 \times 2,001$ (14)
W—O(2)	$2 \times 1,890$ (1) $*2 \times 1,916$ (3)	$2 \times 1,880$ (1) $*2 \times 1,927$ (5)	$2 \times 1,878$ (1) $*2 \times 1,913$ (4)
O(1)—O(1)	$1 \times 2,65$ (2)	$1 \times 2,66$ (3)	$1 \times 2,65$ (2) $*1 \times 2,69$ (2) $2 \times 2,71$ (2) $*2 \times 2,75$ (2) $1 \times 2,73$ (1) $*1 \times 2,77$ (1)
O(1)—O(2)	$2 \times 2,59$ (1) $*2 \times 2,76$ (1) $2 \times 2,63$ (1) $*2 \times 2,80$ (1)	$2 \times 2,55$ (2) $*2 \times 2,82$ (2) $2 \times 2,56$ (2) $*2 \times 2,84$ (2)	$1 \times 2,38$ (2) $1 \times 2,73$ (2) $*1 \times 2,64$ (2) $*1 \times 2,95$ (2) $1 \times 2,41$ (1) $1 \times 2,76$ (1) $*1 \times 2,67$ (2) $*1 \times 2,98$ (2)
M(1)—O(1)	$12 \times 3,30$ (1)	$6 \times 3,15$ (1) $6 \times 3,41$ (1)	$6 \times 2,94$ (3) $*6 \times 3,16$ (4) $6 \times 3,41$ (4) $*6 \times 3,72$ (5)
M(1)—O(2)	$6 \times 3,52$ (2) $*6 \times 3,86$ (2)	$6 \times 3,43$ (2) $*6 \times 3,97$ (2)	$6 \times 3,48$ (2) $*6 \times 3,95$ (2)
M(2)—O(1)			$2 \times 2 \times 2,81$ (2) $*2 \times 2 \times 3,11$ (2) $2 \times 2 \times 3,19$ (1) $*2 \times 2 \times 3,45$ (1) $2 \times 2 \times 3,53$ (3) $*2 \times 2 \times 3,77$ (3)
M(2)—O(2)			$1 \times 2,96$ (4) $*1 \times 3,44$ (4) $2 \times 3,23$ (2) $*2 \times 3,71$ (2) $2 \times 3,72$ (3) $*2 \times >4$ $1 \times 3,94$ (4) $*1 \times >4$

\* Ces distances correspondent à la deuxième position possible de l'atome d'oxygène.

$\simeq 1,75$  Å;  $r_{In^+} \simeq 1,35$  Å;  $r_{O^{2-}} \simeq 1,40$  Å. Les distances portées sur les schémas de la Fig. 4, bien que légèrement élevées dans certains cas, sont compatibles avec la somme des rayons ioniques ainsi retenus.

L'ion rubidium a la taille requise pour réaliser une coordinence douze régulière dans les tunnels à section hexagonale (Fig. 4a). Il occupe le centre d'un prisme à base hexagonale de hauteur  $c/2$  et possède 12 voisins O(1) situés à 3,30 (1) Å, les oxygènes de types O(2) étant respectivement à 3,52 et 3,86 Å. La valeur des coefficients d'agitation thermique anisotropes montre que l'ion  $Rb^+$  est légèrement aplati dans la direction [001].

Dans le cas de  $Tl_{0,30}WO_3$  (Fig. 4b), les dimensions du prisme hexagonal constituant le site de l'ion  $Tl^+$  sont

pratiquement identiques à celles trouvées pour  $Rb_{0,30}WO_3$  et les atomes d'oxygène ont la même disposition. La distance d'un atome O(1) au centre du prisme est en effet de 3,28 Å. Pourtant, bien que le rayon ionique de  $Tl^+$  soit équivalent à celui de  $Rb^+$ , le thallium réalise des liaisons de 3,15 (1) Å avec six des atomes d'oxygène du site et de 3,41 (1) Å avec les six autres O(1). Ceci entraîne un déplacement de 0,23 (2) Å de l'ion métallique dans la direction [001]. Ce déplacement du thallium dans un site parfaitement symétrique distingue le comportement du thallium de celui du rubidium. La valeur 3,15 Å pour les distances  $Tl-O$ , exclut totalement l'existence d'un caractère covalent des liaisons et amènerait à conclure à l'inactivité de la paire électronique du thallium comme dans  $TlVO_3$ , au sens de Ganne, Piffard & Tournoux (1974). Cependant, si l'on compare l'environnement de  $Rb^+$  et  $Tl^+$  dans les deux structures 'identiques' que nous venons de décrire, on constate une évolution vers une coordinence dissymétrique, les plus proches voisins étant situés d'un même côté dans le cas de l'ion  $Tl^+$ . Nous attribuons le déplacement de l'ion  $Tl^+$  dans le site à une influence stéréochimique même faible du doublet libre. Il est logique de penser que ce doublet est alors orienté dans la direction [001] et du côté opposé à l'ion  $Tl^+$  par rapport au centre du site.

Le cas de l'indium est plus complexe. Il peut réaliser deux types de coordinence qui sont décrits par la Fig. 4(c) et (d) dans laquelle nous n'avons représenté que les distances les plus courtes parmi celles qui seraient observables dans la structure moyenne. Sur la Fig. 4(c), la situation est semblable à celle du thallium, l'importance du déplacement de l'ion métallique par rapport au

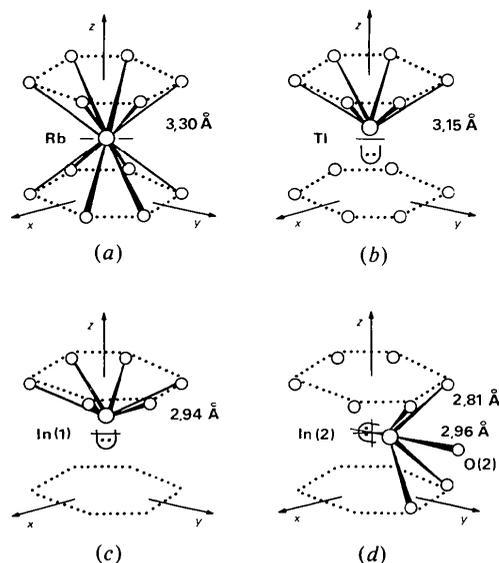


Fig. 4. Environnement des ions d'insertion dans les structures  $M_{0,30}WO_3$ . Les deux points symbolisent le doublet électronique non engagé.

centre du site (0,45 Å) étant en rapport avec la taille beaucoup plus faible de l'ion  $In^+$  et probablement avec une activité relativement plus forte du doublet libre. Par contre, dans le cas de la Fig. 4(d), l'ion  $In^+$  se maintient à la cote  $z = 0$ , mais se trouve excentré dans le tunnel à une distance 0,49 (3) Å du centre du prisme hexagonal formé par les atomes O(1). Il possède alors comme plus proches voisins, d'un même côté, cinq atomes d'oxygène qui se partagent en quatre atomes de type O(1) à 2,81 Å formant un rectangle de 2,73 sur 3,28 Å et un atome de type O(2) situé au plus près à 2,96 Å. La paire électronique serait alors orientée dans la direction opposée à ce dernier voisin et sur l'axe [010] dans le cas de la figure. Ce schéma n'est pas sans rappeler la coordinence octaédrique déformée décrite par Galy, Meunier, Andersson & Åström (1975) où la paire libre forme le sixième sommet de l'octaèdre. Notons que la figure géométrique observée dans le cas de  $In_{0,30}WO_3$  est encore très éloignée de ce modèle puisque l'ion métallique est ici distant de 1,84 Å du centre du rectangle formé par les quatre atomes O(1). Il semble pourtant possible d'envisager dans le cas particulier de cette coordinence très anisotrope, une activité stéréochimique assez marquée de la paire électronique de l'indium, qui tendrait à faire évoluer la nature de l'environnement vers une coordinence octaédrique.

### Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent sans ambiguïté que la position des ions en insertion dans les sites de coordinence douze est étroitement liée à leur structure électronique et plus particulièrement à la présence d'un doublet électronique non engagé. L'ion thallium, bien que sa taille soit très voisine de celle du rubidium, occupe en effet non pas le centre du prisme à base hexagonale, mais est déplacé suivant l'axe du tunnel, laissant prévoir que son doublet  $6s^2$  est dirigé suivant  $c$ . Cette dissymétrie est accrue dans le cas de l'indium monovalent qui occupe alors deux types de positions excentrées dans le tunnel de section hexagonale, ce qui suggère deux orientations possibles pour le doublet  $5s^2$  de  $In^+$ , l'un suivant l'axe  $c$ , et l'autre normalement à cet axe. Les comportements différents

de l'indium et du thallium sont tout à fait en accord avec les tailles relatives de ces éléments. Ceci permet d'envisager pour l'indium une activité stéréochimique supérieure à celle du thallium, se rapprochant plutôt de celle du plomb. Dans ces conditions, les perturbations notables du squelette oxygéné du bronze  $In_{0,30}WO_3$ , marquées par le 'dédoublément' de certains atomes d'oxygène, pourraient être dues à l'activité stéréochimique de l'indium. Dans ce dernier type de composés, il est permis de penser que les distances trop courtes entre certains atomes d'oxygène reflètent vraisemblablement une structure moyenne, qui pourrait résulter d'une mise en ordre modulée des ions indium et des atomes d'oxygène.

L'étude systématique de différentes compositions du bronze  $In_xWO_3$  sera nécessaire pour préciser l'activité stéréochimique de l'indium dans ce type structural. Une comparaison avec les bronzes  $K_xWO_3$  doit également être envisagée compte tenu des tailles très voisines du potassium et de l'indium monovalent.

### Références

- BIERSTEDT, P. E., BITHER, T. A. & DARNELL, F. J. (1966). *Solid State Commun.* **4**, 25–26.
- BOUCHARD, R. J. & GILLSON, J. L. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 969–972.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- GANNE, M., PIFFARD, Y. & TOURNOUX, M. (1974). *Can. J. Chem.* **52** (2), 3539–3543.
- GASPERIN, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2306–2308.
- HAMILTON, W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- KIHLBORG, L. & KLUG, A. (1973). *Chem. Scr.* **3**, 207–211.
- LOOPSTRA, B. O. & RIETVELD, H. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1420–1421.
- MAGNÉLI, A. (1953). *Acta Chem. Scand.* **7**, 315–324.
- SALJE, E. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 574–577.
- SIENKO, M. J. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5556–5559.
- SUZUKI, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 279.
- TAKUSAGAWA, F. & JACOBSON, R. A. (1976). *J. Solid State Chem.* **18**, 163–174.