

les demi-axes ainsi que leurs cosinus directeurs. Dans les trois cas les ellipsoïdes relatifs au chrome(II) sont légèrement aplatis selon *c*. Ceux relatifs à *X* ont sensiblement tous la même orientation. La forte agitation thermique anisotrope selon une direction proche de *c* semble être une caractéristique importante de ces composés du chrome(II); en effet l'halogène ne manifeste pas un tel comportement dans CsMgCl<sub>3</sub> (McPherson, Kistenmacher & Stucky, 1970) et CsNiCl<sub>3</sub> (Tishchenko, 1955).

Le comportement particulier de l'halogène dans les composés du chrome(II) peut être dû soit à un effet Jahn-Teller dynamique, soit à un effet Jahn-Teller statique désordonné. Seule la mise en œuvre de techniques spectroscopiques permettra de trancher entre ces deux hypothèses déjà émises lors de la détermination des structures de CsCrCl<sub>3</sub> et CsCrBr<sub>3</sub>.

#### Références

- ACHIWA, N. (1969). *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 561-574.  
 BESREST, F. & JAULMES, S. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1560-1563.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.  
 DJERMOUNI, B. (1976). Thèse 3ème cycle. Univ. de Strasbourg.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.  
 GUEN, L. & NGUYEN-HUY-DUNG (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 311-312.  
 GUEN, L., NGUYEN-HUY-DUNG, EHOIE, R. & FLAHAUT, J. (1975). *Ann. Chim. (Paris)*, **10**, 11-16.  
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.  
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737-1752.  
 LI, T. I. & STUCKY, G. D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1529-1532.  
 MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J., FORKERS, J. B. & STUCKY, G. D. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 3771-3779.  
 MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J. & STUCKY, G. D. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 815-824.  
 MCPHERSON, G. L., STUCKY, G. D. & LI, T. I. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1330-1335.  
 MELAMUD, M., PINTO, H., MAKOVSKY, J. & SHAKED, H. (1974). *Phys. Status Solidi B*, **63**, 699-707.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.  
 PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 SCHLUETER, A. W., JACOBSON, R. A. & RUNDLE, R. E. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 277-280.  
 TISHCHENKO, G. N. (1955). *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR*, **11**, 93.  
 TRACY, J. W., GREGORY, N. W., STEWART, J. M. & LINGAFELTER, E. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 460-463.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.  
 WELLS, A. F. (1947). *J. Chem. Soc.* p. 1662.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1557-1564

## Etude Comparative des Structures $M_x\text{WO}_3$ de Type Bronze Hexagonal. II. Evolution Structurale dans la Série des Bronzes $\text{In}_x\text{WO}_3$ ( $0,12 < x < 0,33$ )

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 7 novembre 1978, accepté le 12 mars 1979)

#### Abstract

The behaviour of W and In atoms has been studied in a series of phases  $\text{In}_x\text{WO}_3$  ( $0.12 < x < 0.33$ ) with a hexagonal tungsten bronze structure. Structural analyses have been made with ten single crystals of different compositions by diffractometric techniques. Least-squares refinement (space group  $P6_3/mcm$ ) led to *R* and *R<sub>w</sub>* factors ranging from 0.021 to 0.054. The coordination of the off-centre W atoms tends towards a regular octahedron as the amount of In increases; this trend is in agreement with the decrease of the mean

oxidation number of W. The distribution of the In<sup>+</sup> ions in the hexagonal tunnels behaves as a function of composition which can be interpreted as an ordering effect in agreement with the observation of satellite reflections.

#### Introduction

La récente étude comparative des oxydes de type bronze hexagonal  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$ ,  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  (Labbé, Goreaud, Raveau & Monier, 1978) a permis

de souligner le comportement particulier de l'atome d'indium dans les tunnels de section hexagonale. Le doublet non engagé  $5s^2$  confère à l'ion  $\text{In}^+$  une activité stéréochimique supérieure à celle rencontrée pour le thallium, ce qui semble être en rapport avec les tailles relatives de ces deux éléments. Cette activité affecte le squelette oxygéné du bronze dont les déformations ont été mises en évidence par la résolution de la structure moyenne de  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ .

Les données concernant d'autres teneurs en indium sont peu nombreuses; on connaît cependant la valeur des paramètres de la maille pour  $\text{In}_{0,11}\text{WO}_3$  (Bierstedt, Bither & Darnell, 1966),  $\text{In}_{0,26}\text{WO}_3$  et  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$  (Swanson & Anderson, 1968),  $\text{In}_{0,2}\text{WO}_3$  et  $\text{In}_{0,3}\text{WO}_3$  (Bouchard & Gillson, 1968). Ces derniers auteurs signalent en outre l'existence exclusive d'une phase quadratique pour  $0,01 < x < 0,05$  et d'un domaine biphasé (quadratique + hexagonal) pour  $0,05 < x < 0,20$ , au-delà duquel ( $x > 0,20$ ) existe seule la phase hexagonale. Celle-ci développe une conductivité de type métallique pratiquement isotrope et un faible comportement diamagnétique.

Pour préciser le rôle joué par l'indium dans ces composés, nous avons entrepris l'étude structurale systématique des bronzes hexagonaux  $\text{In}_x\text{WO}_3$  pour des valeurs de  $x$  variant de 0,03 en 0,03 depuis  $x = 0,12$  jusqu'à  $x = 0,33$ . Aux caractéristiques de ces sept nouvelles structures, nous avons joint celles relatives à la composition  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  déjà citée, afin de rendre l'ensemble homogène. Outre l'intérêt que peut présenter la mise en évidence d'une évolution structurale, l'étude de cette série apporte une contribution notable à la cristallographie de l'indium monovalent sur laquelle nous ne possédons que de rares informations.

### Partie expérimentale

Tous les composés ont été synthétisés à partir de  $\text{W}$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ , mélangés en proportions convenables, scellés sous vide dans des tubes de silice et portés à 1373 K après un préchauffage à 873 K. Les échantillons noirs et opaques se présentent le plus souvent sous forme d'aiguilles de section hexagonale ou triangulaire

Tableau 1. Série  $\text{In}_x\text{WO}_3$ ; résultats des affinements

C représente le taux d'occupation partielle de la position atomique par les atomes d'indium. Les positions oxygène sont occupées à 50%.

$x$ (prép.)	0,12	0,15	0,18	0,21	0,24	0,27	0,30	0,33
$x$ (affin.)	0,170 (20)	0,146 (17)	0,199 (25)	0,216 (14)	0,248 (39)	0,281 (46)	0,304 (44)	0,312 (24)
Nombre de réflexions	321	354	446	321	303	341	426	332
$R$	0,030	0,030	0,041	0,021	0,035	0,049	0,044	0,054
$R_w$	0,035	0,027	0,044	0,022	0,041	0,047	0,043	0,043
$a$ (Å)	7,3762 (10)	7,3824 (11)	7,3888 (11)	7,3883 (12)	7,3837 (11)	7,3673 (30)	7,3750 (13)	7,3716 (11)
$c$ (Å)	7,4983 (17)	7,5082 (10)	7,5007 (06)	7,5065 (11)	7,5012 (07)	7,5020 (12)	7,5009 (06)	7,5038 (07)
$W[6(g)]$								
0								
$y$	0,47681 (6)	0,47705 (4)	0,47682 (6)	0,47791 (5)	0,47850 (9)	0,48098 (8)	0,48154 (6)	0,48451 (8)
0,25								
$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )	0,33	0,40	0,32	0,34	0,25	0,19	0,27	0,24
O(1)[24(l)]								
$x$	0,2154 (17)	0,2139 (11)	0,2150 (15)	0,2134 (12)	0,2112 (24)	0,2109 (21)	0,2139 (16)	0,2101 (23)
$y$	0,4230 (13)	0,4215 (9)	0,4229 (12)	0,4230 (9)	0,4170 (19)	0,4213 (16)	0,4214 (14)	0,4192 (15)
$z$	0,2241 (8)	0,2251 (7)	0,2207 (9)	0,2261 (7)	0,2261 (15)	0,2224 (10)	0,2186 (9)	0,2192 (11)
$B$ (Å <sup>2</sup> )	0,49 (11)	0,53 (7)	0,39 (8)	0,70 (8)	0,76 (17)	0,30 (12)	0,41 (9)	0,49 (12)
O(2)[12(k)]								
0								
$y$	0,4726 (26)	0,4709 (16)	0,4709 (21)	0,4702 (18)	0,4629 (28)	0,4646 (39)	0,4673 (29)	0,4547 (40)
$z$	0,0012 (33)	-0,0023 (21)	-0,0009 (26)	-0,0003 (22)	-0,0031 (32)	-0,0016 (45)	-0,0012 (35)	-0,0061 (40)
$B$ (Å <sup>2</sup> )	1,37 (22)	1,35 (15)	1,00 (16)	1,50 (16)	1,05 (26)	1,56 (38)	1,47 (28)	1,34 (35)
In(1)[4(e)]								
C	0,136 (16)	0,103 (9)	0,155 (18)	0,177 (10)	0,180 (23)	0,188 (43)	0,178 (38)	
0								
0								
$z$	0,0701 (65)	0,0722 (26)	0,0553 (80)	0,0743 (36)	0,0656 (56)	0,0779 (147)	0,0606 (96)	
$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )	3,8	3,3	4,1	5,4	4,9	8,4	6,7	
In(2)[12(k)]								
C	0,040 (5)	0,039 (4)	0,048 (6)	0,049 (4)	0,064 (12)	0,078 (9)	0,093 (9)	0,156 (12)
0								
$y$	0,0596 (49)	0,0508 (26)	0,0605 (34)	0,0547 (29)	0,0621 (73)	0,0667 (37)	0,0664 (41)	0,0743 (24)
0								
$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )	2,8	2,9	3,5	5,1	6,7	3,1	5,1	3,9

allongées suivant  $c$ , parfois en plaquettes hexagonales. Leurs dimensions transversales valent au maximum 0,1 mm.

Les cristaux ont été analysés avec un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius et le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les valeurs des paramètres réticulaires  $a$  et  $c$ , affinés par moindres carrés à partir des angles  $\theta$  de 25 réflexions choisies dans l'espace réciproque, figurent dans le Tableau 1; elles sont en bon accord avec les données précédemment publiées pour  $\text{In}_{0,11}\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_{0,2}\text{WO}_3$  et  $\text{In}_{0,3}\text{WO}_3$ . Par contre, les valeurs 7,46 et 7,50  $\text{Å}$  des paramètres  $a$ , proposées par Swanson & Anderson (1968) pour  $\text{In}_{0,26}\text{WO}_3$  et  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$ , s'en écartent notablement.

Les conditions diffractométriques imposées pour tous les enregistrements, ainsi que les méthodes d'études structurales, sont décrites dans l'article précédent (Labbé *et al.*, 1978). La collecte des intensités a été effectuée avec un balayage  $\omega-2\theta$  et un angle de Bragg maximum  $\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ . Les mesures des spectres diffractés ont été réalisées avec l'option du minimum d'absorption sur des échantillons en aiguille dont les dimensions transversales ont été choisies (10 à 30  $\mu\text{m}$ ) pour que l'absorption soit faible; les corrections du cylindre appliquées ultérieurement font intervenir des coefficients  $\mu r$  compris entre 0,48 ( $\text{In}_{0,21}\text{WO}_3$ ) et 1,92 ( $\text{In}_{0,24}\text{WO}_3$ ). L'assimilation des cristaux à un cylindre a été étayée par l'enregistrement des réflexions 00 $l$  en balayage azimutal et celui des espaces équivalents qui ont été comparés. L'enregistrement des spectres diffractés a permis d'isoler les réflexions indépendantes qui satisfont au critère  $I > 3\sigma(I)$  et qui ont servi à résoudre et à affiner les structures. Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation.

Les calculs d'affinements et de séries de Fourier ont été conduits dans le groupe  $P6_3/mcm$  qui permet d'élaborer la structure moyenne de chacun des composés avec une occupation partielle des diverses positions atomiques relatives à l'indium et à l'oxygène. La localisation de ces atomes est déduite des cartes de séries différences établies en utilisant la position affinée des atomes de tungstène  $6(g)$  ( $0y\frac{1}{4}$ ). Les facteurs de diffusion atomique de In et W 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  $f'$  et  $f''$  indiquées par Cromer (1965) pour In et W. Un schéma de pondération linéaire est ajusté en fonction de zones de  $\sin \theta/\lambda$ . Tous les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Les facteurs conventionnels  $R$  et  $R_w$  sont compris entre 0,021 et 0,054. Les facteurs d'agitation thermique équivalents (Hamilton, 1959) ont des valeurs moyennes  $B = 0,28(1) \text{ Å}^2$  pour les atomes de tungstène et  $B = 4(1) \text{ Å}^2$  pour les atomes d'indium, mais les écarts types sur les positions des atomes In

sont beaucoup plus importants que ceux relatifs aux atomes W (Tableau 1). Dans le cas des atomes d'oxygène, le facteur d'agitation thermique isotrope de O(2) situé en  $12(k)$  ( $0yz$ ), soit en moyenne  $B = 1,33(24) \text{ Å}^2$ , est systématiquement plus élevé que celui de O(1) situé en  $24(l)$  ( $xyz$ ), soit  $B = 0,51(10) \text{ Å}^2$ . En général, les compositions affinées sont en bon accord avec les compositions nominales sauf pour  $\text{In}_{0,12}\text{WO}_3$  qui correspond au composé  $\text{In}_{0,17}\text{WO}_3$ . Il n'existe aucune composition affinée dont le taux d'insertion  $x$  soit inférieur à 0,146 ou supérieur à 0,312.\*

## Analyse structurale

### (1) Charpente $\text{WO}_3$

La charpente est constituée d'octaèdres  $\text{WO}_6$  joints par les sommets, dont l'assemblage délimite des tunnels de section triangulaire et hexagonale (Fig. 1). Pour tous les membres de la série, les atomes de tungstène W ont une distribution analogue à celle que nous avons décrite pour  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ . Sur les cartes de densité électronique, les deux types d'atomes d'oxygène O(1) et O(2) sont représentés par des ellipses d'autant plus allongées que le bronze est riche en indium. Cette anisotropie, trop prononcée pour être attribuée à une agitation thermique, a été traduite par une répartition de l'atome sur

\* 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 34347: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

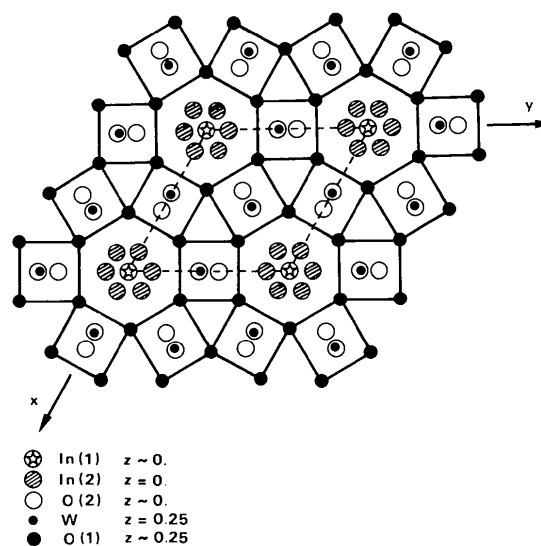


Fig. 1.  $\text{In}_x\text{WO}_3$ : projection de la structure moyenne sur un plan (001).

deux positions. Pour l'oxygène O(1), cet éclatement a lieu dans la direction [001] et son évolution en fonction de la composition est peu sensible lors des affinements. L'oxygène O(2), de coordonnées  $0yz$  avec  $z \simeq 0$ , est éclaté dans la direction [010] et le calcul confirme le déplacement depuis  $y = 0,470$  (2) pour les faibles teneurs en indium jusqu'à  $y = 0,455$  (4) pour  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$ . Ces observations rendent compte du fait que dans la structure réelle, l'enrichissement en indium doit se traduire par un léger basculement des octaèdres  $\text{WO}_6$ . Le calcul montre que, dans la limite des erreurs, le barycentre  $G$  de ces octaèdres reste fixe, quelle que soit la teneur en indium. Sa position  $0y0$  est donnée par  $y = 0,499$  (1).

La comparaison entre la position de l'atome de tungstène et celle du centre de gravité  $G$  de son octaèdre (Tableau 2) permet de constater que, au-delà d'une composition proche de  $\text{In}_{0,18}\text{WO}_3$ , l'atome W se rapproche régulièrement de  $G$  comme l'illustre la Fig. 2 où est représenté le déplacement de W en fonction de la composition affinée des échantillons  $\text{In}_x\text{WO}_3$ . La valeur maximale du déplacement de W,  $0,162 \text{ \AA}$ , est atteinte pour  $\text{In}_{0,18}\text{WO}_3$ , alors que dans  $\text{WO}_3$  pur, forme de température ordinaire, ce déplacement vaut  $0,31 \text{ \AA}$  (Loopstra & Rietveld, 1969). Le déplacement minimum,  $0,113 \text{ \AA}$ , est enregistré pour la composition

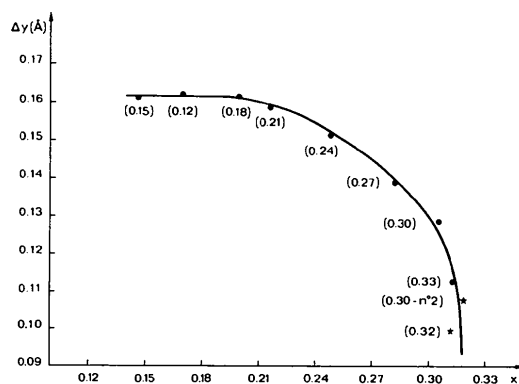


Fig. 2.  $\text{In}_x\text{WO}_3$ : distance  $\Delta y$  ( $\text{\AA}$ ) entre l'atome de tungstène et le centre de son octaèdre en fonction de la composition. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la composition nominale  $x$  des échantillons  $\text{In}_x\text{WO}_3$  étudiés.

nominale  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$  qui correspond à la saturation en indium et à un degré d'oxydation moyen 5,66 pour le tungstène. Toutefois, la composition affinée indique une teneur légèrement plus faible en indium ( $\text{In}_{0,31}\text{WO}_3$ ) et l'on remarque que l'extrapolation de la courbe tracée (Fig. 2) pour  $0,30 < x < 0,33$  révèle des déplacements possibles encore plus faibles pour l'atome W. Pour accroître la précision de la courbe dans cette région, nous avons cherché à synthétiser des cristaux  $\text{In}_{0,32}\text{WO}_3$ , puis des cristaux  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$ , à partir d'un mélange comportant jusqu'à 20% d'indium en excès par rapport à la composition théorique. Cette dernière tentative n'a permis d'obtenir que des cristaux dont le taux  $x$  d'indium, déterminé par affinement, est inférieur à 0,31. Par contre, l'échantillon  $\text{In}_{0,32}\text{WO}_3$  qui a été étudié et un deuxième cristal  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  (n° 2), prélevé d'une préparation antérieure, se sont révélés les plus riches en indium; les points correspondants sont portés sur la Fig. 2.

## (2) Ions en insertion

Dans les structures moyennes, la forme des courbes de densité électronique observées est bien interprétée par la coexistence, dans les tunnels de section hexagonale, de deux types d'ions: In(1), situés sur l'axe du tunnel, de position  $4(e)$  ( $00z$ ); In(2), situés en dehors de l'axe, de position  $12(k)$  ( $0yz$ ), avec  $z = 0$ . Ces deux sites contribuent à la population en indium de niveaux situés aux cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  ou à leur voisinage immédiat. Les cartes de séries différences, limitées à cette zone, montrent une évolution de la forme des courbes d'égale densité électronique relatives aux ions  $\text{In}^+$ , lorsque la composition varie. Les courbes correspondant aux

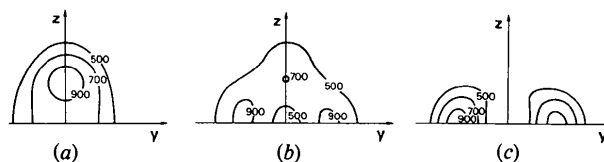


Fig. 3.  $\text{In}_x\text{WO}_3$ : cartes de séries différences réalisées au voisinage des ions en insertion dans un tunnel de section hexagonale. Les courbes de niveau sont tracées à une échelle arbitraire. (a)  $\text{In}_{0,18}\text{WO}_3$ . (b)  $\text{In}_{0,27}\text{WO}_3$ . (c)  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$ .

Tableau 2.  $\text{In}_x\text{WO}_3$ : distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et écarts types

Echantillon	$\text{In}_{0,12}$	$\text{In}_{0,15}$	$\text{In}_{0,18}$	$\text{In}_{0,21}$	$\text{In}_{0,24}$	$\text{In}_{0,27}$	$\text{In}_{0,30}$	$\text{In}_{0,33}$
In(1)–O(1)	2,94 (3)	2,93 (3)	2,97 (3)	2,94 (3)	2,93 (3)	2,90 (4)	2,94 (3)	
In(1)–O(2)	3,53 (3)	3,52 (3)	3,50 (3)	3,52 (3)	3,45 (3)	3,47 (3)	3,48 (2)	
In(2)–O(1)	2,88 (2)	2,92 (2)	2,86 (2)	2,91 (2)	2,84 (2)	2,82 (2)	2,81 (2)	2,76 (2)
In(2)–O(2)	3,05 (4)	3,10 (4)	3,03 (4)	3,07 (4)	2,96 (4)	2,93 (4)	2,95 (4)	2,80 (4)
W–O(1)	1,83 (1)	1,83 (1)	1,84 (1)	1,82 (1)	1,84 (2)	1,83 (2)	1,85 (1)	1,85 (2)
W–O(1)	2,02 (1)	2,02 (1)	2,02 (1)	2,03 (1)	2,03 (2)	2,02 (1)	2,00 (1)	2,00 (2)
W–O(2)	1,875 (1)	1,878 (1)	1,876 (1)	1,877 (1)	1,879 (2)	1,879 (2)	1,878 (1)	1,889 (4)
W–O(2)	1,912 (4)	1,916 (3)	1,915 (3)	1,915 (3)	1,924 (5)	1,918 (6)	1,913 (4)	1,929 (7)
(W–G)	0,162 (6)	0,162 (4)	0,162 (5)	0,158 (4)	0,152 (8)	0,139 (5)	0,128 (6)	0,113 (8)

compositions  $\text{In}_{0,18}\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_{0,27}\text{WO}_3$  et  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$  résument clairement cette évolution (Fig. 3). Les densités relatives observées ainsi que les résultats d'affinement, bien que de précision médiocre, permettent d'envisager que la proportion d'atomes In(1) croît linéairement avec  $x$  lorsque la teneur en indium est faible, et reste constante lorsque la teneur est élevée. La proportion maximale en atomes In(1), soit 36% du nombre d'atomes d'indium dans le composé saturé, est atteinte pour la composition  $\text{In}_{0,21}\text{WO}_3$  et subsiste jusqu'à une composition très proche de  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$  (Fig. 4). La proportion en atomes In(1) s'annule alors brusquement, les composés les plus riches en indium ( $x \simeq 0,33$ ) n'admettant d'ions qu'en position 12(k) où la proportion en In(2) est alors maximum. Dans ces conditions, la proportion en In(2) varie linéairement avec des pentes différentes pour  $x < 0,21$  et  $0,21 < x < 0,30$ ; les compositions voisines de  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$  constituent des cas particuliers.

**Discussion**

(1) *Les atomes de tungstène*

Dans tous les composés de la série, on observe pour l'atome W une coordinence octaédrique irrégulière 4 + 2. Les distances moyennes liées à un atome de tungstène (Tableau 2) sont: deux O(1) à 1,84 Å, deux O(2) à 1,88 et 1,92 Å et deux O(1) plus éloignés à 2,02 Å. On peut constater que le rayon de W sous le degré d'oxydation (VI) est tel que, dans l'hypothèse d'une structure ionique, le rapport  $r_{\text{W}^{6+}}/r_{\text{O}^{2-}}$  a une valeur voisine de 0,414 qui marque la limite des domaines de stabilité entre les coordinences tétraédrique et octaédrique. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant d'observer une coordinence octaédrique irrégulière 4 + 2 dans les bronzes  $\text{In}_x\text{WO}_3$ . Cette dispersion des distances W—O est compatible avec les données de la littérature concernant les structures à octaédres  $\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_6$

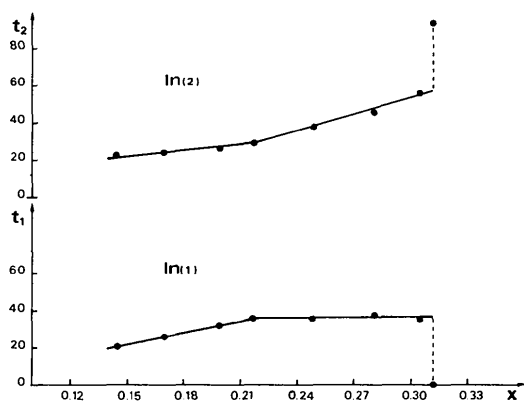


Fig. 4.  $\text{In}_x\text{WO}_3$ : taux d'occupation moyen en atomes d'indium In(1) et In(2) en fonction de la composition.

(Tableau 3), en particulier, dans les tungstates de type wolframite  $\text{MWO}_4$  ( $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, \dots}$ ) où l'on observe quatre distances W—O comprises entre 1,70 et 1,95 Å et deux distances supérieures à 2 Å. La seule exception concerne les composés du cuivre où les distances W—O sont plutôt groupées trois par trois. Par contre, dans les tungstates

Tableau 3. Distances W—O (Å) dans des composés oxygénés de tungstène octaédrique  $\text{W}^{\text{VI}}$

Pour un composé donné, les symboles identiques se réfèrent à un même octaédre. Références: (a)  $\text{MgWO}_4$  (Kravchenko, 1969). (b)  $\text{MnWO}_4$  (Dachs, Stoll & Weitzel, 1967). (c)  $\text{FeWO}_4$  (Ülkü, 1967). (d)  $\text{NiWO}_4$  (Kelling, 1957). (e)  $\text{CdWO}_4$  (Chichagov, Iljukhin & Belov, 1966). (f)  $\text{CuWO}_4$  (Kihlborg & Gebert, 1970). (g)  $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$  (Klevcov & Klevcova, 1970a). (h)  $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$  (Klevcov & Klevcova, 1970b). (i)  $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$  (Klevcova & Belov, 1970). (j)  $\text{WO}_3$  monoclinique (Loopstra & Rietveld, 1969). (k)  $\text{WO}_3$  orthorhombique (Salje, 1977). (l)  $\text{WO}_3$  quadratique (Kehl, Hay & Wahl, 1952). (m)  $\text{WO}_3$  triclinique (Diehl, Brandt & Salje, 1978). (n)  $\text{Cu}_3\text{WO}_6$  (Gebert & Kihlborg, 1969). (o)  $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (Borisov & Klevcova, 1970). (p)  $\text{WOP}_2\text{O}_7$  (Kierkegaard, 1958). (q)  $\text{BaWO}_4$  (Kawada, Kato & Fujita, 1974). (r)  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (d'Amour & Allman, 1972).

	Composés type Wolframite						
	1,70	1,80	1,90	2,00	2,10	2,20	2,30
a		:	:		:		
b		:	:			:	
c		:	:			:	
d		:	:			:	
e		:	:			:	
f	.	.	.	.	.	.	.
g	.	.	.	.	.	.	.
h	.	.	.	.	.	.	.
i	.	.	.	.	.	.	.
	Composés type $\text{ReO}_3$						
	1,70	1,80	1,90	2,00	2,10	2,20	2,30
j	**	.	*	*	.	*	*
k	.	.	*	*	*	*	*
l	.	.	.	.	.	.	.
m	o	+	o	+	o	+	o
	Structures diverses						
	1,70	1,80	1,90	2,00	2,10	2,20	2,30
n		:	:		:		
o	*	*	*	*	*	*	*
p		:	:		:		
q	.	.	.	.	.	.	.
r	:	:	:	:	:	:	:

à tétraèdres, par exemple les structures de type scheelite  $M\text{WO}_4$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Eu}, \dots$ ), les quatre distances W—O sont groupées autour de la même valeur, environ 1,78 Å. Ceci confirme que le tungstène au degré d'oxydation (VI) est géométriquement plus apte à la coordinence tétraédrique.

L'évolution de la coordinence du tungstène dans les bronzes  $\text{In}_x\text{WO}_3$  offre un intérêt tout particulier, puisqu'elle est réalisée dans une même série de composés isostructuraux, avec une ossature que l'on peut considérer fixe en première approximation. Elle montre que la diminution du nombre d'oxydation du tungstène entraîne un rapprochement de ce dernier du barycentre de son octaèdre, donc favorise une coordinence octaédrique plus régulière de W. Il semble que la valeur  $x = \frac{1}{3}$  (Fig. 2) caractérise la limite pour laquelle le tungstène occuperait le centre des octaèdres indépendamment du type structural envisagé. Cette hypothèse est en effet compatible avec l'existence de nombreux bronzes de tungstène cubiques où W adopte une coordinence octaédrique régulière, et avec les caractéristiques des bronzes quadratiques  $\text{K}_{0,37}\text{WO}_3$  (Kihlberg & Klug, 1973) et  $\text{Na}_{0,48}\text{WO}_3$  (Takusagawa & Jacobson, 1976), également plus riches en  $\text{W}^{\text{V}}$ , pour lesquels on vérifie que le tungstène se situe au barycentre de son octaèdre quelle que soit la déformation présentée par ce dernier. L'évolution observée est en accord avec l'étude effectuée par Magnéli (1956) qui montre qu'un abaissement de la valence moyenne du molybdène ou du tungstène dans différentes structures favorise un nombre de coordination élevé (octaédrique) et que le type de distorsion associée aux octaèdres est alors sous la dépendance étroite de la valence. Toutefois, les résultats relatifs aux composés  $\text{M}_{0,30}\text{WO}_3$  (Labbé *et al.*, 1978) montrent que l'amplitude du déplacement de l'atome de tungstène est légèrement supérieure dans les bronzes hexagonaux  $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$  et  $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$ : on trouve respectivement 0,145 (7) et 0,162 (10) Å contre 0,128 (6) Å pour  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ . L'étude structurale que nous avons réalisée pour quelques phases voisines ( $\text{Rb}_{0,20}\text{WO}_3$ ;  $\text{Rb}_{0,33}\text{WO}_3$ ;  $\text{Tl}_{0,25}\text{WO}_3$ ) confirme ces résultats. Ceci indique que l'évolution de la valence de W dans ces composés n'est pas le seul facteur déterminant de la stéréochimie du tungstène et que des propriétés locales (champ créé par les ions en insertion, nature des liaisons, ...) y jouent naturellement un rôle.

## (2) Les atomes d'indium

La comparaison des distances indium—oxygène observées dans les différents composés peut être faite sur le Tableau 2. Elle montre que les distances  $\text{In}(1)\text{—O}(1)$  et  $\text{In}(1)\text{—O}(2)$  sont pratiquement constantes, alors que  $\text{In}(2)\text{—O}(1)$  et  $\text{In}(2)\text{—O}(2)$  diminuent au fur et à mesure de l'enrichissement en indium, cette variation étant sensible précisément à partir de la composition

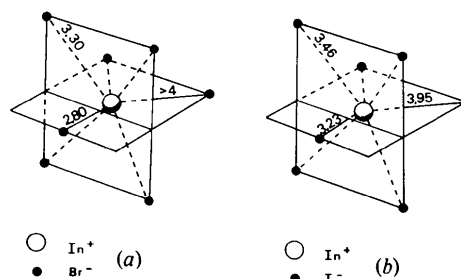


Fig. 5. Configuration de l'ion  $\text{In}^+$  dans les structures (a)  $\text{InBr}$  et (b)  $\text{InI}$ . La symétrie des deux configurations est  $mm2$ .

$\text{In}_{0,21}\text{WO}_3$ . Si on assimile le doublet inerte de l'ion  $\text{In}^+$  à un atome voisin, la figure géométrique formée par ce doublet et les cinq atomes d'oxygène pris en compte, évolue vers une forme octaédrique plus régulière lorsque l'on tend vers la saturation en indium. En effet, pour  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$ , les distances  $\text{In—O}$  sont du même ordre: quatre voisins  $\text{O}(1)$  à 2,76 (2) Å et un voisin  $\text{O}(2)$  à 2,80 (4) Å, si l'on considère les distances les plus courtes possibles parmi celles que l'on peut envisager à partir de la structure moyenne. Cependant une telle configuration supporterait, comme dans la description proposée pour  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ , des distances de l'ordre de 2,45 Å entre deux atomes d'oxygène voisins et placerait l'atome d'indium dans une position très excentrée de l'octaèdre puisqu'il se situe à 1,77 Å du plan de base formé par les quatre atomes  $\text{O}(1)$  les plus proches. Néanmoins, ce modèle est à rapprocher des rares exemples trouvés dans la littérature pour la configuration de l'ion  $\text{In}^+$ , illustrée sur la Fig. 5 pour les structures  $\text{InBr}$  (Stephenson & Mellor, 1950) et  $\text{InI}$  (Jones & Templeton, 1955). Les cinq anions les plus proches voisins de l'indium sont tous situés d'un même côté de celui-ci et l'atome d'indium est localisé dans les deux exemples à 0,56 Å du plan vertical formé par quatre de ces anions. Ceux-ci sont situés à des distances  $\text{In—Br}$  (3,30 Å) et  $\text{In—I}$  (3,46 Å) qui correspondent à la somme des rayons ioniques, alors que le cinquième voisin se trouve toujours plus rapproché de l'indium respectivement 2,80 et 3,23 Å.

## Données sur la structure vraie

Toutes les observations faites par diffraction X des composés  $\text{In}_x\text{WO}_3$  concourent à la symétrie hexagonale et l'exploration qualitative des spectres de diffraction des électrons et des neutrons ne permet de déceler aucun écart à cette symétrie. Le groupe  $P6_3/mcm$  qui a été retenu pour tous les calculs d'affinement et de séries de Fourier, conduit à proposer pour tous ces bronzes un modèle de structure moyenne. Les modèles simples compatibles avec un réseau hexagonal qui peuvent en être déduits, impliquent une forte déformation des

octaèdres et des distances O—O peu probables (Labbé *et al.*, 1978). L'approche de la structure vraie doit prendre en compte deux catégories de réflexions qui ont été négligées jusqu'à présent.

La première catégorie comporte des réflexions satellites disposées de chaque côté des nœuds réciproques, parallèlement à C. Ce phénomène a lieu pour les composés  $\text{In}_x\text{WO}_3$  de faible teneur en indium ( $x \leq 0,24$ ) mais n'est plus observé pour les compositions plus riches en indium ( $x \geq 0,27$ ). L'analyse de ces réflexions, étayée par des observations de microscopie électronique, est actuellement en cours. Elle permet d'envisager dans les divers sites disponibles, une répartition modulée des atomes d'indium, qui serait étroitement liée à l'existence de leur doublet solitaire  $5s^2$ .

La seconde catégorie concerne des réflexions  $h0l$  ( $l = 2n + 1$ ) détectées uniquement dans les compositions  $\text{In}_x\text{WO}_3$  les plus riches en indium ( $x \geq 0,27$ ). On observe en effet que six de ces réflexions ont des intensités qui augmentent quand le taux d'indium croît avec un maximum qui vaut  $\frac{1}{100}$  de la plus grande valeur mesurée pour les spectres. Par ailleurs, deux particularités caractérisent les composés  $\text{In}_x\text{WO}_3$  les plus riches en indium. D'une part, les facteurs de structure observés et calculés pour certaines réflexions, de la classe de parité  $hkl$  ( $h = 2n, k = 2n, l = 2n + 1$ ), manifestent un mauvais accord systématique avec  $F_o > F_c$ . D'autre part, les cartes de séries différences illustrant la répartition de densité électronique au voisinage de l'oxygène O(2) sont étalées et l'affinement de l'échantillon  $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$  n° 2 ( $R = 0,040$ ) supporte une position supplémentaire O'(2) de coordonnées  $x, \frac{1}{2} + x/2, 0$  qui suggère que la symétrie relative à ces teneurs en indium n'est pas hexagonale. Les constatations précédentes reflètent des phénomènes que les rayons X traduisent de manière discrète et dont le squelette oxygéné pourrait être le siège. Pour le vérifier et mieux le mettre en évidence, des spectres de neutrons ont été réalisés sur des échantillons de poudre correspondant aux compositions nominales  $\text{In}_{0,24}\text{WO}_3$  et  $\text{In}_{0,33}\text{WO}_3$ . Ces données, actuellement à l'étude, indiquent effectivement que la symétrie du squelette oxygéné n'est pas hexagonale. Néanmoins, elles confirment que l'édifice atomique traité dans le groupe  $P6_3/mcm$  illustre correctement la structure moyenne de la série des composés  $\text{In}_x\text{WO}_3$ .

### Conclusion

Les résultats précédents mettent en évidence une évolution notable du comportement des éléments métalliques tungstène et indium en fonction du taux d'insertion  $x$  dans les bronzes hexagonaux  $\text{In}_x\text{WO}_3$ . Le déplacement des atomes de tungstène par rapport au barycentre de leur octaèdre oxygéné est en grande

partie gouverné par l'état d'oxydation moyen de cet élément. Les deux types de déplacement mis en évidence pour l'atome d'indium dans les tunnels de section hexagonale confirment l'activité stéréochimique du doublet  $5s^2$  de l'indium monovalent dans ce type structural. L'étude des proportions d'occupation relatives aux deux sites de l'indium et de leur évolution avec le taux d'insertion  $x$  suggère que dans la structure vraie du cristal, les déplacements correspondants ne s'effectuent pas au hasard et qu'ils sont ordonnés. L'observation de taches satellites permet en effet d'envisager une répartition modulée des ions indium dans les tunnels. Par ailleurs, certaines anomalies constatées en fin d'affinement, quoique discrètes et de faible amplitude, évoquent une déformation du squelette oxygéné dont la symétrie ne serait pas hexagonale. L'analyse des résultats de diffraction neutronique et électronique ainsi que l'étude en cours de surstructures observées devraient permettre de décrire avec plus de précision la stéréochimie des ions  $\text{In}^+$ , ainsi que l'évolution de la charpente oxygénée.

### Références

- D'AMOUR, H. & ALLMAN, R. (1972). *Z. Kristallogr.* **136**, 23–47.
- BIERSTEDT, P. E., BITHER, T. A. & DARNELL, F. J. (1966). *Solid State Commun.* **4**, 25–26.
- BORISOV, S. V. & KLEVCOVA, R. F. (1970). *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 28–31.
- BOUCHARD, R. J. & GILLSON, J. L. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 969–972.
- CHICHAGOV, A. P., ILJUKHIN, V. V. & BELOV, N. V. (1966). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **166**, 87–89.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DACHS, H., STOLL, E. & WEITZEL, H. (1967). *Z. Kristallogr.* **125**, 120–129.
- DIEHL, R., BRANDT, G. & SALJE, E. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1105–1111.
- GEBERT, E. & KIHNBORG, L. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 221–231.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- JONES, R. E. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 847.
- KAWADA, I., KATO, K. & FUJITA, T. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2069–2071.
- KEHL, W. L., HAY, R. G. & WAHL, D. (1952). *J. Appl. Phys.* **23**, 212–215.
- KELLING, R. O. JR (1957). *Acta Cryst.* **10**, 209–213.
- KIERKEGAARD, P. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1715–1729.
- KIHNBORG, L. & GEBERT, E. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1020–1026.
- KIHNBORG, L. & KLUG, A. (1973). *Chem. Scr.* **3**, 207–211.
- KLEVCOV, P. V. & KLEVCOVA, R. F. (1970a). *J. Solid State Chem.* **2**, 278–282.
- KLEVCOV, P. V. & KLEVCOVA, R. F. (1970b). *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 245–248.

- KLEVCOVA, R. F. & BELOV, N. V. (1970). *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 32–35.
- KRAVCHENKO, V. B. (1969). *Zh. Strukt. Khim.* **10**, 148–149.
- LABBÉ, PH., GOREAUD, M., RAVEAU, B. & MONIER, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1433–1438.
- LOOPSTRA, B. O. & RIETVELD, H. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1420–1421.
- MAGNÉLI, A. (1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 330–339.
- SALJE, E. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 574–577.
- STEPHENSON, N. C. & MELLOR, D. P. (1950). *Aust. J. Sci. Res. Ser. A*, **3**, 581.
- SUZUKI, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 279.
- SWANSON, A. B. & ANDERSON, J. S. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 149–152.
- TAKUSAGAWA, F. & JACOBSON, R. A. (1976). *J. Solid State Chem.* **18**, 163–174.
- ÜLKÜ, D. (1967). *Z. Kristallogr.* **124**, 192–219.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1564–1566

## Crystal structure of $Li_2Th_5F_{22} \cdot LiOH$

BY A. COUSSON AND M. PAGÈS

*Laboratoire Curie, associé au CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris CEDEX 05, France*

AND R. CHEVALIER

*Laboratoire de Physique des Matériaux, UER Sciences, Université de Clermont Ferrand II, Les Cézeaux, BP45, 63170 Aubière, France*

(Received 15 June 1978; accepted 29 March 1979)

### Abstract

The crystal structure of  $Li_2Th_5F_{22} \cdot LiOH$ ,  $M_r = 1616.02$ , was solved by Patterson and difference syntheses, and refined by least-squares methods. Crystal data are: space group  $P42_12$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 11.307$ ,  $c = 6.390$  (2) Å,  $D_m = 6.33$  (5),  $D_x = 6.57$  Mg  $m^{-3}$ ,  $V = 816.95$  Å<sup>3</sup>. The final  $R$  value is 0.032 for 561 reflexions. The formula of the single crystal used to measure the intensities was determined using fast  $\gamma$ -ray spectroscopy. This compound was falsely known as  $LiTh_2F_9$ .

### Introduction

A new method of growing crystals enabled us to synthesize  $LiTh_2F_9$  as single crystals. The preliminary crystal structure analysis showed an incompatibility between the number of formula units per unit cell and the space group obtained. This led us to question the formula of this compound. Therefore, we undertook its complete crystal structure analysis.

### Experimental

Single crystals were obtained using the flux-growth method and appeared as colourless prisms.

Lattice parameters and systematic absences ( $hk0$  with  $h + k = 2n$ ) were determined by a preliminary

study of single crystals with Weissenberg and precession photographs and then of powder on a focusing goniometer.  $Cu K\alpha$  and  $Mo K\alpha$  radiations were used.

The density of the crystals, measured by picnometry in *o*-xylene, led to  $Z = 2$  for the formula  $Li_2Th_5F_{22} \cdot LiOH$ , instead of  $Z = 5$  for  $LiTh_2F_9$  (Cousson, Pagès, Cousseins & Védrine, 1977).

With the help of Dr B. Borderie we created a set up which enabled us to determine the Li/F ratio using fast  $\gamma$ -ray spectroscopy of the single crystal used for intensity measurement (Borderie, Pinault & Barrandon, 1977). The detection limits obtained for a sample of niobium were as follows: approximately 1 p.p.m. for the light elements Li and F.

The single crystal used (of dimensions  $0.038 \times 0.035 \times 0.164$  mm) was a square prism elongated along the [001] axis.

Measurements were made with the Nonius CAD-4 four-circle diffractometer of the Centre de Mesures Physiques de Clermont Ferrand. Data collection conditions were:  $Mo K\alpha$  radiation with a graphite monochromator,  $\omega$ - $2\theta$  scan,  $\theta_{max} = 40^\circ$ , scan range:  $(1 + 0.35 \tan \theta)^\circ$ . 1445 reflexions were recorded of which 864 were unobserved. This high number of unobserved reflexions indicates an  $I$  sublattice. The intensities of three standard reflexions were checked hourly and the orientation after every hundred reflexions (standard reflexions: 600, 060, 0.0.10). The relative standard deviation is 0.02. Maximum indices are 20 for  $h$  and  $k$ , and 11 for  $l$ . The linear absorption coefficient