

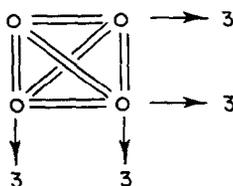
## $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$ : Synthèse et Structure Cristalline

JACQUES DARRIET ET JEAN GALY

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, Cours de la Libération, 33—Talence, France*

Received July 15, 1971

The  $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$  synthesized at 650°C by solid state reaction, crystallizes in the tetragonal system (space group is  $I4/mmm$ ). The unit-cell dimensions are:  $a = 14.01 \text{ \AA}$  and  $c = 3.720 \text{ \AA}$ . The structure contains  $ReO_3$ -type blocks of metal oxygen octahedra  $3 \times 3$  and infinite in extension along  $c$ . These blocks, joined up in the same plane by edge sharing, are packed together by additional edge sharing. Structural relations with  $TiNb_2O_7$  are described. In the Andersson's symbolism the structural formula is represented by:



La substitution du molybdène ou du tungstène au vanadium dans les bronzes oxygénés de vanadium de formule  $M_xV_2O_5$  étudiée au laboratoire a fait l'objet de plusieurs publications (1-3).

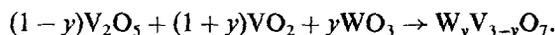
Ces composés sont caractérisés par la substitution couplée:  $V^{4+} + T^{6+} = 2V^{5+}$  ( $T = Mo, W$ ). Les "bronzes mixtes de vanadium" se formulent  $M_xV_{2(1-y)-x}^{5+}V_{x+y}^{4+}T_y^{6+}O_5$  ( $M = Li, Na$ ), soit  $M_xV_{2-y}T_yO_5$ , les domaines d'existence des phases obtenues ont été précisés. Un tel mode de substitution apparaît également dans les phases de formule générale  $V_{2-y}T_yO_5$  étudiées par Freundlich (4), Mondet (5), Kihlberg et al. (6-8).

Nous avons nous-mêmes mis en évidence dans le système  $V_2O_5 - VO_2 - WO_3$  une phase originale résultant de la substitution couplée:  $V^{4+} + W^{6+} = 2V^{5+}$  dans l'oxyde  $V_3O_7$  (9, 10), de formule  $W_yV_{3-y}O_7$  ( $y = 0.6$ ), c'est à dire  $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$ .

### Synthèse et Etude Radiocristallographique

L'étude du système représenté par la formule  $W_yV_{3-y}O_7$  ( $0 < y < 1$ ) a été effectuée à 650°C par synthèse directe en tube scellé d'or des oxydes  $V_2O_5, VO_2, WO_3$ .

L'équation de réaction s'écrit:



La réaction est totale au bout de 24 heures de chauffe. Une phase ne présentant pas un domaine d'homogénéité décelable par diffraction  $X$  a été isolée pour  $y = 0, 6$ , soit  $W_{0.6}V_{2.4}O_7$ .

Nous avons pu isoler un monocristal très fin ( $0.22 \text{ mm} \times 0.22 \text{ mm} \times 0.05 \text{ mm}$ ) de couleur bleu acier.

L'étude par diffraction  $X$  a permis de préciser les données cristallographiques de cette phase qui cristallise dans le système quadratique (Tableau I). Le spectre de poudre a été indexé (Tableau II).

### Détermination de la Structure Cristalline

Les réflexions  $hk0, hk1$ , et  $hk2$  ont été collectées à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante par la technique des films multiples. La radiation utilisée était  $CuK\alpha$ . L'intensité des diverses réflexions mesurée au microdensitomètre a été corrigée du facteur de Lorentz polarisation. Les facteurs de diffusion atomique pour le vanadium, le tungstène et l'oxygène sont ceux des Tables Internationales (11).

TABLEAU I  
CONSTANTES CRISTALLOGRAPHIQUES  
DE LA PHASE  
(W<sub>0.2</sub>V<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

(W <sub>0.2</sub> V <sub>0.8</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	
Système	Quadratique
Paramètres (Å)	$a = 14.01 \pm 0.01$ $b = 3.720 \pm 0.002$
Groupe spatial	I4/mmm
$d_{\text{obs.}}$	$4.69 \pm 0.02$
$d_x$	4.70
Z	6

Les sites cristallographiques attribuables aux atomes lourds pouvaient comporter diverses concentrations en vanadium et en tungstène.

Nous avons donc défini un facteur de diffusion  $f_M$  tel que:

$$f_M = f_V + \mathcal{F}(f_W - f_V) \quad (0 \leq \mathcal{F} \leq 1)$$

ou  $\mathcal{F}$  représente le taux d'occupation en tungstène d'un site donné. Les calculs ont été réalisés sur IBM 1130.

L'étude des diagrammes de Weissenberg montre que les taches d'indices  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}l$  sont telles que:

TABLEAU II

SPECTRE X DE POUDRE DE LA PHASE  
(W<sub>0.2</sub>V<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$hkl$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$hkl$
30	9.91	9.91	1 1 0	3	1.958	1.958	1 6 1
20	7.01	7.00	0 2 0	10	1.860	1.860	0 0 2
100	4.96	4.95	2 2 0	5	1.839	1.839	3 7 0
10	4.43	4.43	1 3 0	25	1.699	1.699	2 8 0
45	3.596	3.595	0 1 1	3	1.651	1.651	6 6 0
100	3.301	3.302	3 3 0	5	1.621	1.621	3 3 2
25	3.198	3.199	1 2 1	40	1.616	1.616	5 6 1
10	2.748	2.747	1 5 0	<2	1.575	{1.574	4 7 1
65	2.687	2.687	2 3 1			{1.574	1 8 1
8	2.508	2.509	1 4 1	<2	1.547	1.547	1 9 0
15	2.476	2.476	4 4 0	45	1.500	1.500	3 8 1
5	2.402	2.402	3 5 0	3	1.477	1.477	3 9 0
30	2.335	2.335	0 6 0	3	1.455	1.455	0 6 2
10	2.238	{2.238	0 5 1	10	1.400	{1.400	6 8 0
		{2.238	3 4 1			{1.400	0 10 0
<2	2.215	2.215	2 6 0	20	1.356	{1.356	1 7 2
<2	2.132	2.132	2 5 1			{1.356	5 5 2
90	1.981	{1.981	1 7 0	4	1.254	1.254	2 8 2
		{1.981	5 5 0	6	1.238	1.238	8 8 0

$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}l}$ . Cette remarque restreint le nombre de groupes spatiaux possibles à cinq: I4/mmm, I42m, I4m2, I4mm et I422.

Par ailleurs la distribution des intensités dans les plans  $hk0$  et  $hk2$  implique que les atomes sont dans des plans séparés d'une période  $c/2$ .

De telles considérations permettent de retenir raisonnablement le groupe le plus symétrique, soit I4/mmm.

Enfin, une sous-maille quadratique voisine d'une maille de type ReO<sub>3</sub> a été identifiée dans le réseau réciproque; les relations vectorielles suivantes ont été établies:

$$\vec{a} = 2.5 \vec{a}_{\text{ReO}_3} + 2.5 \vec{b}_{\text{ReO}_3}$$

$$\vec{b} = 2.5 \vec{a}_{\text{ReO}_3} - 2.5 \vec{b}_{\text{ReO}_3}$$

$$\vec{c} = \vec{c}_{\text{ReO}_3}$$

Une structure idéalisée a pu être construite à partir de ces relations; elle correspond effectivement à la formulation M<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Des positions idéales pour les atomes M et O sont proposées au Tableau III. Les atomes lourds M se répartissent en trois sites différents: M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, et M<sub>3</sub> (positions (2a), (8i) et (8h)) et les atomes d'oxygène en cinq sites ((2b), 2 × (8h), (8j), et (16l)).

### Affinement de la Structure

L'affinement a porté sur les paramètres de position des atomes et sur le taux d'occupation des sites M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, et M<sub>3</sub> par le tungstène. Le meilleur

TABLEAU III

COORDONNÉES RÉDUITES IDÉALES ET AFFINÉES POUR LA  
STRUCTURE DE LA PHASE  
(W<sub>0.2</sub>V<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7</sub>

Atomes Positions	Coordonnées idéalisées			Coordonnées affinées			z B (Å) <sup>2</sup>
	x	y	z	x	y	z	
M <sub>1</sub>	2a	0	0	0	0	0	0.74
M <sub>2</sub>	8h	0.200	0.200	0	0.1890	0.1890	0.59
M <sub>3</sub>	8i	0.400	0	0	0.3650	0	0.76
O <sub>1</sub>	2b	0	0	½	0	½	0.7 <sub>0</sub>
O <sub>2</sub>	8h	0.100	0.100	0	0.107 <sub>5</sub>	0.107 <sub>5</sub>	0.7 <sub>7</sub>
O <sub>3</sub>	8h	0.300	0.300	0	0.285 <sub>3</sub>	0.285 <sub>3</sub>	0.1.5 <sub>1</sub>
O <sub>4</sub>	16l	0.300	0.100	0	0.288 <sub>5</sub>	0.096 <sub>0</sub>	0.1.1 <sub>0</sub>
O <sub>5</sub>	8j	½	0.100	0	½	0.091 <sub>0</sub>	0.5 <sub>7</sub>

TABLEAU IV  
DISTANCES INTERATOMIQUES (ERREURS MAXIMALES:  
 $\Delta M-O = \pm 0.04 \text{ \AA}$  ET  $\Delta O-O = \pm 0.07 \text{ \AA}$ )

	Distance ( $\text{\AA}$ )	Distance moyenne ( $\text{\AA}$ )		Distance ( $\text{\AA}$ )
$M_1-O_1 (\times 2)$	1.86	2.04	$M_2-M_3$	3.62
$M_1-O_2 (\times 4)$	2.13		$M_2-M_2'$	3.02
$M_2-O_2$	1.61	1.87	$M_3-M_3'$	3.26
$M_2-O_3$	1.91		$M_3-M_3'$	3.78
$M_2-O_4 (\times 2)$	1.91		$O_1-O_2$	2.83
$M_2-O_3' (\times 2)$	1.93		$O_2-O_2'$	3.01
			$O_2-O_4$	2.54
$M_3-O_4 (\times 2)$	1.72	1.99	$O_2-O_3'$	2.82
$M_3-O_5 (\times 2)$	2.28		$O_3-O_4$	2.65
$M_3-O_5' (\times 2)$	1.96		$O_3-O_3'$	2.33
			$O_4-O_5$	2.96
			$O_4-O_5'$	2.85
$M_1-M_2$	3.74		$O_4-O_4'$	2.69
$M_1-M_3$	5.11		$O_5-O_5'$	2.59
			$O_5-O_5'$	2.55

facteur de reliabilité  $R = 0.105$  a été obtenu avec la répartition suivante en tungstène.

$$M_1 = 0.1_2 W + 0.8_8 V$$

$$M_2 = 0.1_6 W + 0.8_4 V$$

$$M_3 = 0.2_6 W + 0.7_4 V$$

L'erreur sur le facteur  $\mathcal{F}$  dans les divers sites est relativement importante, de l'ordre de  $\Delta \mathcal{F} \simeq \pm 0.09$ . Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique des atomes sont donnés au Tableau III et les distances interatomiques au Tableau IV.

Au Tableau V sont comparés les facteurs de structure observés et calculés.

### Description de la Structure

La projection de la structure sur le plan (001) est représentée à la Fig. 1. Les atomes lourds se trouvent au centre d'octaèdres déformés dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène. Ces octaèdres groupés par neuf par l'intermédiaire de sommets communs forment des blocs de type  $ReO_3$  de  $3 \times 3$  octaèdres de côté et de dimensions infinies dans la direction de l'axe Oz. Dans un même plan perpendiculaire à Oz chaque bloc est relié à quatre blocs identiques par une arête commune. Ces ensembles se répètent suivant Oz avec une période égale à  $c/2$ , ils sont liés entre eux par l'intermédiaire d'arêtes communes.

### Discussion

On peut remarquer tout d'abord la répartition apparemment inégale des atomes de tungstène dans les trois sites  $M_1$ ,  $M_2$ , et  $M_3$ . Un tel phénomène a déjà été mis en évidence par L. Kihlborg dans les

TABLEAU V  
COMPARAISON DES FACTEURS DE STRUCTURES OBSERVÉS ET CALCULÉS DE LA PHASE  $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$

$h$	$k$	$l$	$F_o$	$F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_o$	$F_c$	$h$	$k$	$l$	$F_o$	$F_c$
6	0	0	761.4	808.9	11	11	0	525.5	639.9	12	7	1	348.4	-254.9
10	0	0	876.7	996.0	12	12	0	220.4	-106.5	9	8	1	411.5	332.8
16	0	0	445.5	497.9	1	0	1	747.1	799.6	13	8	1	448.2	452.3
9	1	0	219.7	-180.8	3	0	1	216.7	239.1	11	10	1	454.2	386.1
11	1	0	389.7	255.8	5	0	1	550.4	544.5	6	0	2	751.7	676.6
6	2	0	201.6	151.5	11	0	1	924.0	1089.9	10	0	2	829.4	760.4
8	2	0	840.7	811.1	2	1	1	468.7	-501.0	2	2	2	411.9	484.5
14	2	0	397.0	323.1	4	1	1	358.5	-430.2	8	2	2	750.1	630.5
5	3	0	228.5	141.2	6	1	1	256.5	255.4	3	3	2	1016.5	1185.8
7	3	0	433.0	465.2	3	2	1	780.9	790.9	13	3	2	539.1	475.6
9	3	0	366.5	346.0	5	2	1	252.0	-193.7	5	5	2	1199.8	1197.4
13	3	0	565.4	573.4	13	2	1	304.2	296.2	11	5	2	583.1	523.4
4	4	0	501.1	-549.6	6	3	1	255.8	224.8	4	4	2	435.1	-441.2
11	5	0	574.1	622.4	8	3	1	1033.3	1056.2	6	6	2	414.4	438.5
6	6	0	554.2	559.0	14	3	1	460.9	511.5	7	3	2	309.1	348.6
8	8	0	974.0	1011.4	6	5	1	940.9	874.1	9	3	2	344.4	276.8
14	8	0	394.9	445.3	7	6	1	339.9	-355.7					
10	10	0	229.2	213.8	11	6	1	599.0	562.4					

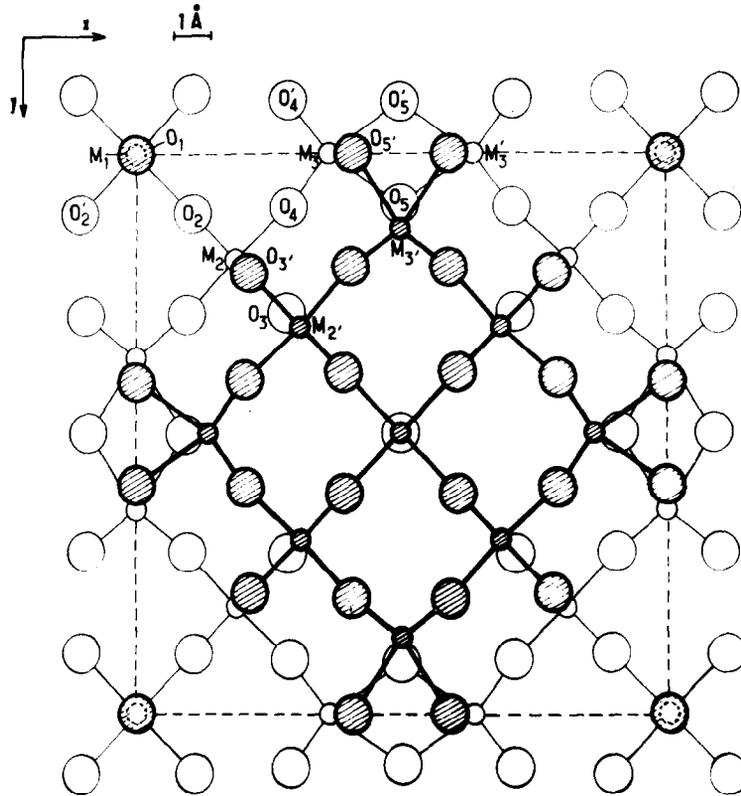


FIG. 1. Projection de la structure de  $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$  sur le plan (001).

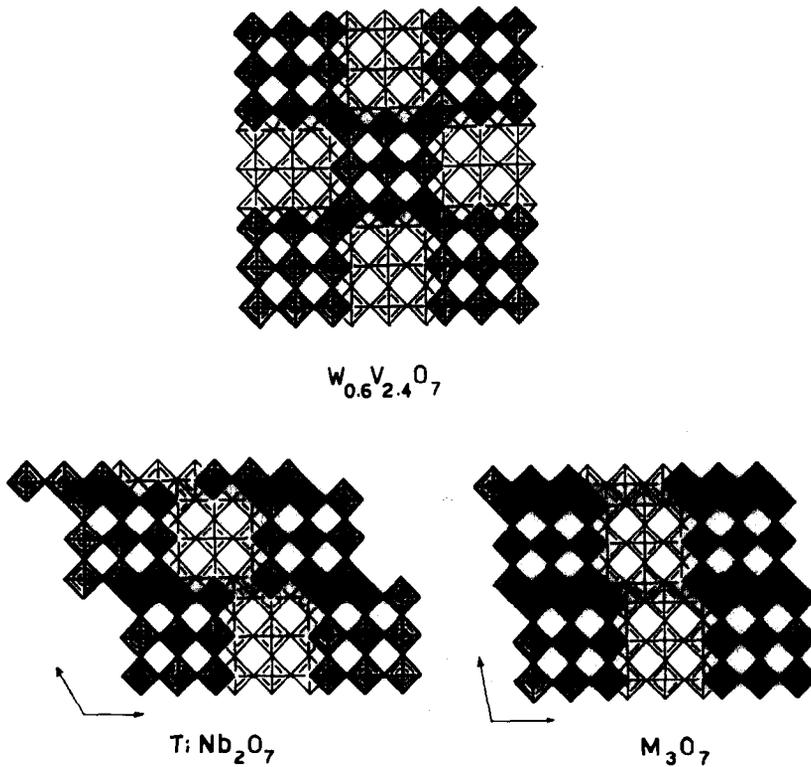


FIG. 2. Structures idéalisées de  $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$ ,  $TiNb_2O_7$  et de la phase  $M_3O_7$ , hypothétique.

oxydes  $W_{0.7}V_{1.3}O_5$  et  $W_{0.75}V_{1.25}O_5$  (7, 8) et par J. Darriet et al. dans les bronzes mixtes de vanadium (3).

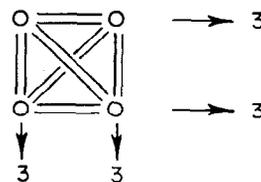
R. S. Roth et A. D. Wadsley ont proposé une classification pour ces structures à blocs  $ReO_3$  (12). La formule générale qui permet de l'établir est  $B_{nmp+1}O_{3nmp-(n+m)p+4}$  où B représente des cations lourds et O l'oxygène ou le fluor.  $n$  et  $m$  délimitent le nombre d'octaèdres suivant la longueur et la largeur du bloc du type  $ReO_3$ .  $p$  traduit le mode de jonction de ces blocs.

La phase  $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$  se rattache à la série  $p = \infty$ . Comme  $n = m = 3$  nous retrouverons bien la composition  $B_3O_7$ .

Pour une telle formulation plusieurs structures peuvent être envisagées, elles se déduisent les unes des autres par simple glissement entre les blocs  $3 \times 3 \times \infty$  (Fig. 2) (13). Chacune de ces structures peut être parfaitement définie dans un symbolisme proposé par S. Andersson (14). La formule structurale s'écrit:  $BqCm$ ,  $n$  avec  $q \leq m$  ou  $q \leq n$  suivant que  $m \geq n$  ou  $m \leq n$  ( $q$  représente le nombre d'octaèdres de chaque bloc mettant en commun leurs arêtes dans un même plan). Pour une formule  $B_3O_7$  nous avons trois possibilités:  $q = 1, 2$  ou  $3$  (Fig. 2)— $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$  correspond à  $q = 1$ , donc à la formule structurale  $B_1C_{3,3}$ . Le deuxième membre de cette série ( $q = 2$ ) est illustré par l'oxyde  $TiNb_2O_7$  dont la structure a été déterminée par A. D. Wadsley (15). La troisième structure ( $q = 3$ ) ne semble pas encore avoir été mise en évidence.

Le symbolisme structural d'Andersson permet de

représenter la structure de  $(W_{0.2}V_{0.8})_3O_7$  de la manière suivante:



### Bibliographie

1. J. GALY, J. DARRIET, ET D. CANALS, *C.R. Acad. Sci.* **264**, 579 (1967).
2. J. DARRIET, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, en cours de parution.
3. J. DARRIET, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, en cours de parution.
4. W. FREUNDLICH, *C.R. Acad. Sci.* **260**, 3077 (1965).
5. S. MONDET, *C.R. Acad. Sci.* **267**, 1689 (1968).
6. L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2495 (1967).
7. M. ISRAELSSON ET L. KIHNBORG, *Ark. Kemi* **30**, 129 (1968).
8. M. ISRAELSSON ET L. KIHNBORG, *J. Solid State Chem.* **1**, 469 (1970).
9. J. TUDO ET G. TRIDOT, *C.R. Acad. Sci.* **261**, 2911 (1965).
10. S. ANDERSSON, J. GALY, ET K. WILHELM, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1473 (1970).
11. Tables Internationales, Vol. I, II et III, Kynoch Press, Birmingham, 1962.
12. R. S. ROTH ET A. D. WADSLY, *Acta. Crystallogr.* **19**, 42 (1965).
13. A. D. WADSLY ET S. ANDERSSON, "Perspectives in Structural Chemistry," VIII. (J. D. Dunitz and J. A. Ibers, Eds.), John Wiley and Sons, Inc., 1970, pages 1-58.
14. S. ANDERSSON, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1965**, 1088.
15. A. D. WADSLY, *Acta. Crystallogr.* **19**, 660 (1961).