

# L'Oxyde Double $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ . I. Structure Cristalline et Filiation Structurale

JEAN SENEGAS ET JEAN GALY

*Service de Chimie minérale et structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération — 33 405 — Talence, France*

Received August 2, 1973

The authors have found a new structural type, related to  $\alpha\text{-PbO}_2$ , called tri- $\alpha\text{-PbO}_2$ . The oxide  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  is the prototype. It crystallizes in the orthorhombic system with the following cell parameters:  $a = 4.576 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.766 \text{ \AA}$ , and  $c = 4.967 \text{ \AA}$ . The space group is  $Pbcn$ . The structure has been determined by X-ray single-crystal methods and refined by least-squares procedures ( $R = 0.065$ ).

The structure consists of zig-zag chains parallel to the  $c$ -axis. Each such chain is built up by  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Fe}$  or  $\text{W}$ ) octahedra-sharing edges. The chains are linked together by corner sharing. There are two types of chains: one containing only iron atoms, the other being an ordered 1-1 arrangement of iron and tungsten atoms.

## Introduction

Ce travail s'intègre dans un cadre de recherches sur les types structuraux comportant un empilement compact (ou quasi compact) d'anions.

Nous nous sommes attachés plus particulièrement aux relations et aux mécanismes de transformations cristallographiques entre composés de formule globale  $\text{AB}_2\text{X}_6$  ( $X \equiv \text{O}$  ou  $\text{F}$ ) (1).

Nombre d'entre eux peuvent en effet se déduire simplement de deux structures simples de base: le type rutile et le type  $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$  (ou  $\text{TiO}_2\text{-II}$ : variété haute pression du rutile). Notons d'ailleurs que ces deux dernières structures peuvent elles-mêmes être facilement reliées l'une à l'autre (2).

## Hypothèse Structurale

Sur la Fig. 1 est représentée la projection idéalisée, suivant l'axe  $\text{Oz}$  de la structure  $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$  orthorhombique.

Les éléments de la symétrie de la maille sont :

- un plan de glissement  $b$  perpendiculaire à  $\text{Ox}$ ;

- un plan de glissement  $c$  perpendiculaire à  $\text{Oy}$ ;

- un plan de glissement oblique  $n$  perpendiculaire à  $\text{Oz}$ .

Cet ensemble correspond au groupe spatial  $Pbcn$ . Les paramètres théoriques d'une telle maille peuvent être calculés compte tenu de la taille de l'oxygène:  $r\text{O}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$  :

$a$ : 2 fois la distance entre 2 faces opposées d'un octaèdre, soit  $4.57 \text{ \AA}$ ;

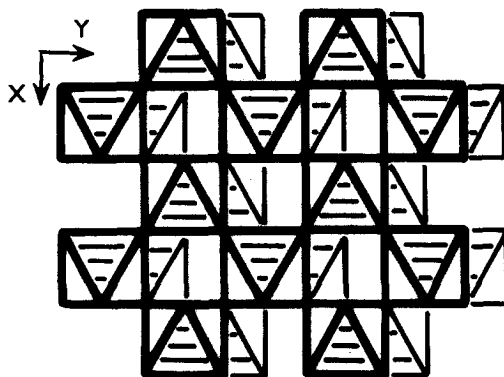


FIG. 1. Projection idéalisée suivant l'axe  $\text{Oz}$  de la structure type  $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ .

TABLEAU I

PARAMÈTRES (THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX) COMPARÉS DE  $\text{TiO}_2\text{-II}$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{AB}_2\text{O}_6$  tri- $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$  ET  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$ 

	$\text{TiO}_2\text{-II}$		$\text{NiNb}_2\text{O}_6$		$\text{AB}_2\text{O}_6$	$\text{Fe}_2\text{WO}_6$
	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental	tri- $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$	
$a(\text{Å})$	4.57	4.515	13.71	14.018	4.57	4.576
$b(\text{Å})$	5.60	5.497	5.60	5.678	16.80	16.766
$c(\text{Å})$	4.85	4.939	4.85	5.024	4.85	4.967
Groupe spatial	$Pbcn$		$Pbcn$		$Pbcn$	$Pbcn$

$b$ : 2 fois la distance O-O, soit 5.60 Å;  
 $c$ : 2 fois la hauteur d'une face d'un octaèdre, soit 4.85 Å.

Nous les avons rassemblés au Tableau I et comparés à ceux de la variété haute pression du rutile  $\text{TiO}_2\text{-II}$ , de structure type  $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ .

Il existe, à partir d'un tel arrangement, plusieurs possibilités de créer un ordre à longue distance entre cations.

Dans un composé  $\text{AB}_2\text{X}_6$  une alternance peut être créée entre couches d'atomes A et B, les lacunes octaédriques occupées par les atomes métalliques ayant une périodicité bien établie: un plan A succède à deux plans B selon la séquence ABBABB (Fig. 2): la structure obtenue ainsi est la columbite.

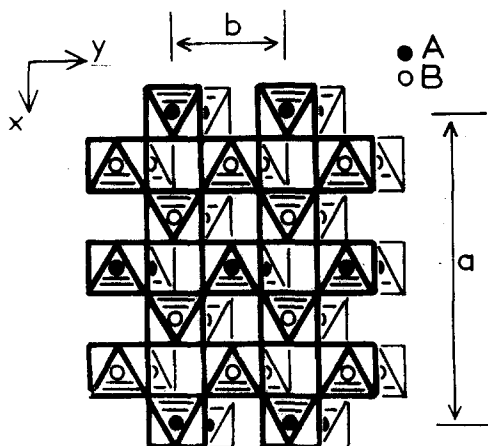


FIG. 2. Projection idéalisée suivant l'axe  $Oz$  de la structure type columbite  $\text{AB}_2\text{O}_6$ .

La maille cristalline de la columbite et celle de  $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$  sont liées par les relations  $a_c \simeq 3a\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ ;  $b_c \simeq b\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ ;  $c_c \simeq c\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ .

Citons par exemple la phase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . Le nickel se place dans les sites A et le niobium dans les sites B, la séquence des plans étant Ni-Nb-Nb-Ni-Nb-Nb.

Dans certaines phases, telle  $\text{LiV}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$  (4) un degré d'ordre plus élevé, lié à la présence de 3 W pour 1 V, se développe selon les deux directions cristallographiques  $Ox$  et  $Oy$ ; il entraîne par rapport au type columbite un doublement des paramètres  $a$  et  $b$ .

En utilisant toujours ces modes de représentation, il est possible d'imaginer une nouvelle structure ordonnée  $\text{AB}_2\text{O}_6$  de type original, dérivant de  $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$  et possédant le même groupe spatial (Fig. 3).

Dans celle-ci les octaèdres forment des

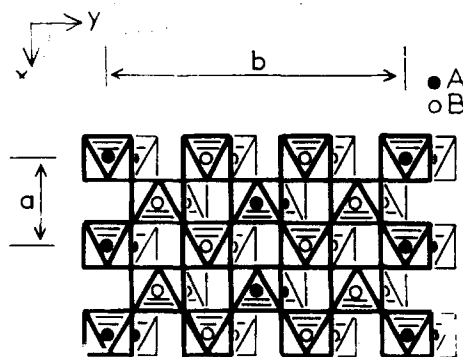


FIG. 3. Projection idéalisée suivant l'axe  $Oz$  de la structure type  $\text{AB}_2\text{O}_6$  tri- $\text{PbO}_2\text{-}\alpha$ .

chaînes à arêtes communes parallèles à l'axe Oz. Les chaînes sont de deux types :

— une chaîne ne contenant qu'un type de site dénommé A ;

— une chaîne contenant alternativement deux types de site B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>.

Selon l'axe Oz, les chaînes se succèdent de la manière suivante : (A) (B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)(B<sub>2</sub>B<sub>1</sub>)(A) . . . .

Le processus pour dériver cette structure du type PbO<sub>2</sub>-α est un peu analogue à celui par lequel on déduit le trirutile à partir du rutile : un ordre 1-2 entre cations A et B oblige en effet à tripler le paramètre *c* du rutile, directement lié lui aussi, à la distance O-O, le paramètre *a* restant inchangé. C'est la raison pour laquelle nous avons dénommé ce type structural tri-PbO<sub>2</sub>-α (5).

Les relations entre les paramètres des phases AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> tri-PbO<sub>2</sub>-α et PbO<sub>2</sub>-α, sont les suivantes :

$$a \text{ tri-PbO}_2\text{-}\alpha \simeq a \text{ PbO}_2\text{-}\alpha,$$

$$b \text{ tri-PbO}_2\text{-}\alpha \simeq 3b \text{ PbO}_2\text{-}\alpha,$$

$$c \text{ tri-PbO}_2\text{-}\alpha \simeq c \text{ PbO}_2\text{-}\alpha.$$

Le groupe spatial est toujours Pbcn. Les paramètres sont comparés, au Tableau I, à ceux de la columbite et de TiO<sub>2</sub>-II.

### L'Oxyde Double Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> : Travaux Antérieurs

En 1962, G. Bayer (6) synthétisait Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> et lui attribuait une structure de type columbite avec les paramètres

$$a = 13.75 \text{ \AA}, \quad b = 5.57 \text{ \AA}, \quad c = 4.97 \text{ \AA}.$$

Cependant, il ne pouvait indexer un certain nombre de raies du spectre de poudre.

En 1966, Trunov et Kovba (7) proposaient de nouveaux paramètres :

$$a = 4.566 \text{ \AA}, \quad b = 16.72 \text{ \AA}, \quad c = 4.954 \text{ \AA},$$

mais ne suggéraient aucun groupe spatial. L'accord entre ces paramètres et ceux que nous pouvions attendre pour une phase de type tri-PbO<sub>2</sub>-α nous a incités à reprendre cette étude structurale.

Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> a été préparée par chauffage pendant vingt quatre heures à 900°C en tube scellé d'or, d'un mélange stoechiométrique d'oxydes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub> de haute pureté. Les paramètres affinés par une méthode des moindres carrés sont les suivants :

$$a = 4.576 \pm 0.002 \text{ \AA},$$

$$b = 16.766 \pm 0.005 \text{ \AA},$$

$$c = 4.967 \pm 0.002 \text{ \AA}.$$

Ils sont en bon accord avec ceux de Trunov et Kovba. Le dépouillement et l'indexation du spectre de poudre est donné au Tableau II.

TABLEAU II

INDEXATION DU SPECTRE DE RAYONS X DE Fe<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
1 1 0	4.42	4.42	16	1 6 1	2.149	2.150	5
0 2 1	4.27	4.27	23	1 3 2	2.033	2.033	12
0 4 0	4.18	4.19	8	2 2 1	2.017	2.017	6
1 3 0	3.539	3.540	39	2 3 1	1.949	1.948	4
1 1 1	3.302	3.300	10	0 6 2	1.855	1.856	5
1 3 1	2.886	2.883	100	1 5 2	1.829	1.829	4
0 6 0	2.791	2.794	7	2 6 0	1.770	1.770	5
1 5 0	2.703	2.705	8	1 9 0	1.724	1.725	13
0 0 2	2.482	2.484	16	2 0 2	1.683	1.683	16
0 6 1	2.433	2.435	24	2 6 1	1.667	1.667	25
1 5 1	2.372	2.375	4	1 3 3	1.500	1.500	12
2 0 0	2.287	2.288	8	2 6 2	1.442	1.442	6
1 0 2	2.183	2.183	4	0 6 3	1.424	1.424	11
1 1 2	2.164	2.165	4	0 12 1	1.345	1.345	12

La densité mesurée ( $d_{\text{exp}} = 6.76 \pm 0.05$ ) implique quatre motifs  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  par maille ( $d_x = 6.82$ ).

$\text{Fe}_2\text{WO}_6$  fond de manière non congruente à  $1130^\circ\text{C}$ .

Tout récemment (8), une forme basse température ( $T \leq 800^\circ\text{C}$ ) a été mise en évidence, de structure columbite, ses paramètres sont très proches de ceux annoncés par Bayer.

## Etude Structurale de $\text{Fe}_2\text{WO}_6$

1. *Obtention et étude radiocristallographique d'un monocristal de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$* . Un monocristal de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  a été préparé par transport en phase gazeuse au service de cristallogénèse du laboratoire, l'agent de transport était le chlore.

Il se présente sous forme d'un petit parallélépipède à base carrée ( $0.11 \times 0.11 \times 0.17 \text{ mm}^3$ ) avec plusieurs troncatures.

L'étude radiocristallographique de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  confirme bien :

- le système cristallin : orthorhombique ;
- le groupe spatial ; en effet, les règles d'existence des réflexions relevées sur les clichés de Weissenberg :

$$\begin{array}{ll} 0 k l & k = 2n \\ h 0 l & l = 2n \\ h k 0 & h + k = 2n \end{array}$$

impliquent le groupe spatial  $Pbcn$ .

2. *Détermination de la structure et affinement*. L'étude approfondie des premiers clichés de Weissenberg montre que certaines taches sont très légèrement diffuses. Un recuit prolongé du monocristal a été effectué (quinze jours à  $700^\circ\text{C}$ ) ; sur les nouveaux clichés obtenus, les taches de diffraction sont toutes parfaitement ponctuelles.

Les intensités de 828 réflexions  $hkl$  indépendantes ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Elles satisfont au critère de sélection  $\sigma(\text{Fo})/\text{Fo}$  0.20 avec  $\sigma(\text{Fo}) = \sigma_I/2 \text{ Fo}$  et  $\sigma_I = (I_t + I_f)^{1/2}$  ( $I_t$  et  $I_f$  sont respectivement l'intensité totale de la réflexion considérée et l'intensité du fond continu).

Elles ont été corrigées des facteurs de

Lorentz-polarisation et d'absorption ( $\mu = 384 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les calculs ont été réalisés sur IBM 360/44 à l'aide de programmes mis au point au laboratoire par M. Saux.

Les facteurs de diffusion étaient tirés des tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet et Hubbel ; ceux relatifs au fer et au tungstène ont été corrigés de dispersion anormale.

## Hypothèses Liminaires et Affinement

Deux possibilités raisonnables d'occupation des sites  $A$ ,  $B_1$  et  $B_2$  par les cations peuvent être a priori envisagées. Elles sont résumées ci-dessous :

$$(1) \begin{cases} \text{W en A} \\ 1 \text{ Fe en } B_1, \\ 1 \text{ Fe en } B_2 \end{cases} \quad (2) \begin{cases} 1 \text{ Fe en A} \\ 1 \text{ Fe en } B_1, \\ \text{W en } B_2 \end{cases}$$

Au départ, les coordonnées réduites choisies pour les différents atomes sont celles que l'on peut prévoir à partir de la structure idéalisée tri- $\text{PbO}_2$ - $\alpha$  (Tableau III).

Après une série de cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés, de chaque hypothèse, seule la seconde peut être retenue compte tenu de la très faible valeur du coefficient de reliabilité

$$(R = \sum |K\text{Fo} - |\text{Fc}|| / \sum K\text{Fo}) \\ (1) R = 0.27, \quad (2) R = 0.065.$$

Les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotrope, accompagnés de leur déviation standard sont donnés au Tableau III (I). Les distances et angles interatomiques sont indiqués au Tableau IV.

A la lecture des coefficients d'agitation thermique isotrope, on constate que le fer en site  $B_1$  et le tungstène en site  $B_2$  ont, respectivement, une agitation thermique un peu faible et un peu forte.

Ceci peut provenir d'un léger désordre dans l'occupation de ces sites, quelques atomes de tungstène passant dans les sites du fer et réciproquement.

$\text{Fe}_2\text{WO}_6$  qui, rappelons-le, a été obtenu sous forme de cristaux par transport, cristalli-

TABLEAU III  
 COORDONNÉES ATOMIQUES DE DÉPART ET APRÈS AFFINEMENTS (I STRUCTURE PARFAITEMENT ORDONNÉE—II TAUX DE DÉSORDRE DE 6% DANS LES CHAÎNES [Fe-W])  
 ACCOMPAGNÉES DE LEURS ÉCARTS-TYPE

Atomes	A			B <sub>1</sub>			B <sub>2</sub>		
	Idéalisé	I Fe <sub>1</sub>	II Fe <sub>1</sub>	Idéalisé	I Fe <sub>2</sub>	II Fe <sub>2</sub>	Idéalisé	I W	II 94% W 6% Fe
x(ox)	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
y(oy)	0.457	0.4436 (1)	0.4436 (1)	0.792	0.7758 (1)	0.7758 (1)	0.125	0.11275 (3)	0.11275 (1)
z(oz)	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
B(σB)	—	0.59 (2)	0.47 (2)	—	0.09 (3)	0.37 (2)	—	0.50 (1)	0.26 (3)

Atomes	O <sub>1</sub>			O <sub>2</sub>			O <sub>3</sub>		
	Idéalisé	I	II	Idéalisé	I	II	Idéalisé	I	II
x(ox)	0.25	0.2400 (17)	0.2383 (12)	0.25	0.2734 (16)	0.2743 (11)	0.25	0.2760 (16)	0.2767 (12)
y(oy)	0.042	0.0409 (4)	0.0412 (3)	0.125	0.1271 (4)	0.1270 (3)	0.208	0.2035 (4)	0.2033 (3)
z(oz)	0.583	0.5958 (17)	0.5959 (12)	0.083	0.0692 (15)	0.0677 (11)	0.583	0.5817 (16)	0.5814 (12)
B(σB)	—	0.59 (9)	0.40 (6)	—	0.41 (9)	0.27 (6)	—	0.51 (9)	0.41 (6)

TABLEAU IV

DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES DES PRINCIPALES LIAISONS DANS LA STRUCTURE DE  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$   
Distances interatomiques (en Å)

Erreurs maxima: distances: M-M  $\pm 0.002$  Å O-O  $\pm 0.02$  Å  
M-O  $\pm 0.005$  Å angles:  $\pm 0.05^\circ$

octaèdre $[\text{WO}_6]$	octaèdre $[\text{Fe}_{(1)}\text{O}_6]$	octaèdre $[\text{Fe}_{(2)}\text{O}_6]$
W-O <sub>1</sub> = W-O <sub>16</sub> = 1.860	Fe <sub>1</sub> -O <sub>21</sub> = Fe <sub>1</sub> -O <sub>23</sub> = 1.940	Fe <sub>2</sub> -O <sub>32</sub> = Fe <sub>2</sub> -O <sub>35</sub> = 1.944
W-O <sub>2</sub> = W-O <sub>25</sub> = 1.906	Fe <sub>1</sub> -O <sub>11</sub> = Fe <sub>1</sub> -O <sub>15</sub> = 2.044	Fe <sub>2</sub> -O <sub>33</sub> = Fe <sub>2</sub> -O <sub>34</sub> = 1.956
W-O <sub>3</sub> = W-O <sub>36</sub> = 2.025	Fe <sub>1</sub> -O <sub>12</sub> = Fe <sub>1</sub> -O <sub>14</sub> = 2.123	Fe <sub>2</sub> -O <sub>22</sub> = Fe <sub>2</sub> -O <sub>24</sub> = 2.140
O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> = O <sub>16</sub> -O <sub>36</sub> = 2.74	O <sub>21</sub> -O <sub>12</sub> = O <sub>23</sub> -O <sub>14</sub> = 2.82	O <sub>32</sub> -O <sub>22</sub> = O <sub>35</sub> -O <sub>24</sub> = 2.84
O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> = O <sub>16</sub> -O <sub>25</sub> = 2.77	O <sub>21</sub> -O <sub>11</sub> = O <sub>23</sub> -O <sub>15</sub> = 2.98	O <sub>32</sub> -O <sub>33</sub> = O <sub>35</sub> -O <sub>34</sub> = 2.93
O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> = O <sub>25</sub> -O <sub>36</sub> = 2.75	O <sub>11</sub> -O <sub>12</sub> = O <sub>15</sub> -O <sub>14</sub> = 2.84	O <sub>33</sub> -O <sub>22</sub> = O <sub>34</sub> -O <sub>24</sub> = 2.85
O <sub>2</sub> -O <sub>16</sub> = O <sub>1</sub> -O <sub>25</sub> = 2.77	O <sub>11</sub> -O <sub>23</sub> = O <sub>21</sub> -O <sub>15</sub> = 2.87	O <sub>33</sub> -O <sub>35</sub> = O <sub>23</sub> -O <sub>34</sub> = 2.87
O <sub>2</sub> -O <sub>36</sub> = O <sub>3</sub> -O <sub>25</sub> = 2.54	O <sub>11</sub> -O <sub>14</sub> = O <sub>12</sub> -O <sub>15</sub> = 2.76	O <sub>33</sub> -O <sub>24</sub> = O <sub>22</sub> -O <sub>34</sub> = 2.54
O <sub>1</sub> -O <sub>16</sub> = 2.84	O <sub>21</sub> -O <sub>23</sub> = 3.07	O <sub>32</sub> -O <sub>35</sub> = 3.05
O <sub>3</sub> -O <sub>36</sub> = 2.66	O <sub>12</sub> -O <sub>14</sub> = 2.71	O <sub>22</sub> -O <sub>24</sub> = 2.77
Fe <sub>1</sub> -Fe <sub>1'</sub> = 3.122		W-Fe <sub>2</sub> = 3.107

Angles de liaisons principaux Fe-O-Fe

$$\text{Fe}_1\text{-O}_{12}\text{-Fe}_{1'} = 97.00^\circ$$

$$\text{Fe}_2\text{-O}_{34}\text{-Fe}_2 = 126.73^\circ$$

serait ainsi avec un léger désordre cationique qui subsisterait malgré le recuit prolongé auquel il avait été soumis.

Nous avons alors repris l'affinement en faisant varier les taux d'occupation des sites B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> par le fer et le tungstène.

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

$$f_M = f_{\text{Fe}} + \tau(f_W - f_{\text{Fe}}) \quad (0 \leq \tau \leq 1)$$

où  $\tau$  représente le taux d'occupation en tungstène d'un site donné.

Le facteur de reliabilité  $R$  et les positions atomiques ne sont pas sensiblement affectés (Tableau III (II)), par contre les paramètres d'agitation thermique du fer et du tungstène évoluent jusqu'à des valeurs plus convenables ( $B = 0.4$  et  $0.3$  respectivement) pour un taux de désordre correspondant approximativement à 6%.

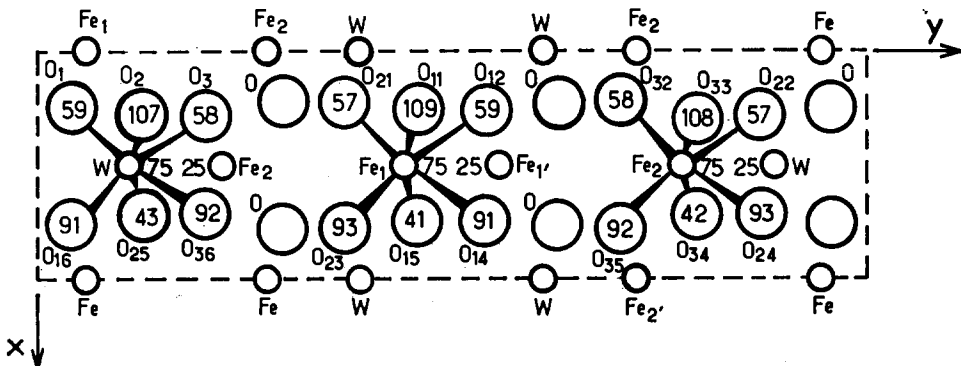


FIG. 4. Projection de la structure de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  sur le plan (001); (Les côtes des atomes sont en fraction de maille  $\times 100$ ).

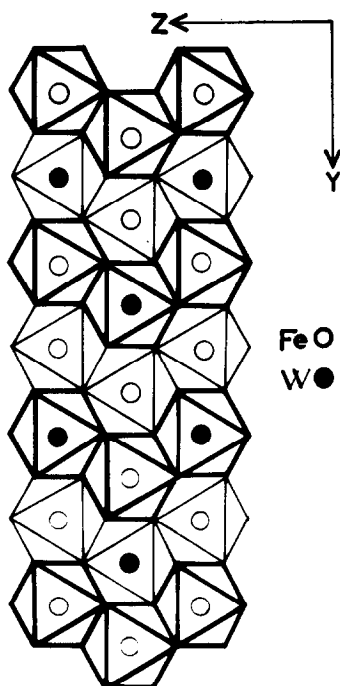


FIG. 5. Schéma idéalisé des chaînes [Fe-Fe] et [Fe-W] en projection sur le plan (100).

### Description de la Structure

La projection de la structure sur le plan (001) est donnée à la Fig. 4. L'analyse du tableau des distances interatomiques montre que les octaèdres oxygénés sont quasi réguliers, les écarts entre les distances O-O n'excédant pas 8% autour de la valeur moyenne 2.87 Å.

Les distances Fe-O (comprises entre 1.940 et 2.140 Å) et W-O (comprises entre 1.800 et 2.025 Å) sont en bon accord avec les autres données de la littérature. Les distances moyennes W-O = 1.930 Å et Fe-O = 2.025 Å sont en bon accord avec celles que l'on peut déduire des rayons ioniques (3)

$$\text{W-O} = 1.98 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe-O} = 2.05 \text{ \AA}$$

Dans la structure de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  existent deux types de chaînes d'octaèdres  $\text{MO}_6$  (M = Fe ou W) liés par arêtes communes. Un schéma idéalisé de ces chaînes parallèles à Oz est donné en projection sur le plan (100) à la Fig. 5.

Une chaîne contenant uniquement du fer alterne avec deux chaînes contenant des cations de fer et de tungstène selon un ordre 1-1.

Le fer III ( $d^5$ ) possède 5 électrons célibataires. Les atomes de fer étant situés dans des octaèdres échangeant arêtes et sommets communs vont pouvoir interagir, notamment sur le plan magnétique, soit directement, soit par l'intermédiaire des atomes d'oxygènes.

Ces couplages par échange ou super échange se développant selon des chaînes peuvent se traduire par des ordres magnétiques particuliers. C'est ce qui nous a incités à entreprendre l'étude magnétique de  $\text{Fe}_2\text{WO}_6$  afin d'étayer ces hypothèses.

### Bibliographie

1. J. SENEGAS ET J. GALY, *J. Solid State Chem.* **5**, 481 (1972).
2. S. ANDERSSON ET J. GALY, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **4**, 1065 (1969).
3. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
4. J. GALY, G. MEUNIER, J. SENEGAS ET P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2403 (1971).
5. J. GALY ET J. SENEGAS, *C. R. Acad. Sc. Paris.* **275**, 665 (1972).
6. G. BAYER, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **39**, 535 (1962).
7. V. K. TRUNOV ET L. M. KOVBA, *Izv. Acad. Nauk. S.S.S.R.* **2** (1), 151 (1966).
8. C. PARANT, J. C. BERNIER ET A. MICHEL, *C. R. Acad. Sc. Paris.* **276**, 495 (1973).