

## Synthèse, Croissance Cristalline, Propriétés Structurales et Physiques d'un Nouveau Tungstate +V d'Aluminium $\text{AlWO}_4$

J. P. DOUMERC, M. VLASSE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received May 8, 1974

Aluminium tungstate (V) is isostructural with the monoclinic chromium doped  $M_2$  variety of  $\text{VO}_2$  (space group  $C 2/m$ ). In the rutile-like framework tungsten +V is stabilized by W-W pairs. The structure is confirmed by diamagnetic and semiconductor behaviour; the activation energy measured on single crystal prepared by electrolytic reduction in an alumina crucible is 0,35 eV.

Le degré d'oxydation +V du tungstène est peu stable, particulièrement dans les composés oxygénés: on connaît un certain nombre d'halogénures tels que  $\text{WF}_5$  et  $\text{WCl}_5$  ou même des anions halogénés tels que  $\text{WF}_6^-$  et  $\text{WCl}_6^-$  ou oxyhalogénés tels que  $\text{WOCl}_4^-$  et  $\text{WOCl}_5^{2-}$  (1), mais les composés purement oxygénés sont très rares. Citons cependant  $\text{Sr}_2\text{CrWO}_6$  obtenu en 1962 par Patterson, Moeller et Ward (2) et  $\text{Na}_3\text{WO}_4$  étudié récemment par Kessler et al. (3). L'instabilité des dérivés du tungstène +V, qui se dismutent généralement en tungstates +VI et en tungstène métallique, provient non seulement de la grande stabilité des tungstates +VI et du métal, mais encore de la covalence de la liaison W-O dont le caractère  $\pi$  déstabilise fortement l'électron antiliant  $5d^1$  du tungstène +V en site octaédrique. Deux possibilités de stabilisation de cet électron peuvent cependant être envisagées. La première est l'élargissement de la bande  $\pi^*$  de manière à entraîner une conduction métallique, tel est le cas des bronzes de tungstène  $\text{M}_x\text{WO}_3$ . Si ces phases sont connues depuis près d'un siècle (4) ce n'est que très récemment que le tungstate +V  $\text{NaWO}_3$  ( $x = 1,00$ ) a été synthétisé par Chamberland sous haute pression (5). Cette remarque corrobore bien l'instabilité du tungstène +V. La seconde possibilité fait appel à la formation de liaisons métal-métal par mise en commun

des deux électrons  $5d^1$  de deux atomes de tungstène voisins. Cette formation de "clusters" que l'on retrouve essentiellement dans les chlorures inférieurs des premiers éléments de transition des familles  $4d$  et  $5d$  (Nb, Ta, Mo, W, etc.) (6), a été observée également dans les oxydes. C'est le cas en particulier des dioxydes  $\text{MO}_2$  à structure rutile distordue, dans lesquels des paires métalliques M-M rompues à haute température apparaissent (7). C'est dans cet optique que nous avons effectué les essais de synthèse du tungstate +V  $\text{AlWO}_4$ , dont la formation permettait d'espérer l'apparition d'une phase dont la structure dériverait du type rutile d'une manière analogue à celle des dioxydes précédents.

### 1. Techniques Expérimentales et Résultats

#### A. Synthèse de $\text{AlWO}_4$

Des essais de synthèse de  $\text{AlWO}_4$  à partir des mélanges stoechiométriques des oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_2$  en tube scellé de platine entre 800 et 1000°C à pression atmosphérique ne nous ont pas permis d'obtenir la phase  $\text{AlWO}_4$ . Nous avons donc effectué sa synthèse à partir des mêmes oxydes sous pression de 40 kbar à 850°C pendant une demi-heure, dans un appareillage de type "belt" décrit

TABLEAU I  
AlWO<sub>4</sub>

Eléments	% théor.	% exp.
W	66,89	66,7
Al	9,82	9,6
O	23,29	23,35
Total	100,00	99,65
Degré d'oxydation du tungstène	Théor. 5,00	Exp. 5,02

antérieurement (8). La poudre obtenue après réaction présente une coloration brun-noir.

Nous avons observé d'autre part la formation de monocristaux de AlWO<sub>4</sub> lors d'électrolyses de mélanges de WO<sub>3</sub> et de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> en creuset d'alumine à 900°C destinées à la synthèse de monocristaux de bronzes Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> pauvres en sodium. Ces monocristaux se présentent sous l'aspect de ployèdres fortement mâclés et de couleur anthracite.

### B. Analyse Chimique

Les échantillons obtenus ont été soumis à une analyse chimique: l'aluminium est dosé gravimétriquement sous forme d'alumine, le tungstène global par fluorescence X. Le degré d'oxydation du tungstène est déterminé par thermogravimétrie sous oxygène à 1000°C. Les résultats de ces analyses sont mentionnés au Tableau I. Ils montrent sans ambiguïté la validité de la formule AlWO<sub>4</sub>, notamment au sein des monocristaux obtenus où l'absence d'ions Na<sup>+</sup> a été confirmée par spectrométrie de flamme. Ils confirment en particulier le degré d'oxydation +V du tungstène.

### C. Analyse Radiocristallographique

Les diagrammes de poudre ont été obtenus sur diffractomètre Philips utilisant la radiation CuK $\alpha$ , ou sur chambre Guinier-Hägg. L'examen du spectre X de AlWO<sub>4</sub> que nous donnons au Tableau II indique certaines analogies avec celui d'une phase de type rutile. Cependant le dédoublement de certaines raies intenses et l'apparition de raies supplé-

TABLEAU II  
AlWO<sub>4</sub>

<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>obsd</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calculé</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
0 0 1}	4,53	4,5374	90
2 0 0}		4,5308	
2 0 $\bar{1}$ }	3,27	3,2721	100
1 1 1}		3,2718	
2 0 1	3,15	3,1439	100
0 2 0	2,861	2,8525	5
0 2 1}	2,421	2,4149	20
2 2 0}		2,4139	
0 0 2 }	2,267	2,2687	30
3 1 1 }		2,2661	
4 0 0 }		2,2654	
2 2 $\bar{1}$ }	2,149	2,1502	10
2 0 $\bar{2}$ }	2,060	2,0618	15
4 0 $\bar{1}$ }		2,0600	
2 0 2 }	1,995	1,9969	40
4 0 1 }		1,9952	
0 2 2 }	1,776	1,7756	5
4 2 0 }		1,7740	
2 2 2 }	1,672	1,6710	15
4 2 $\bar{1}$ }		1,6700	
4 0 $\bar{2}$ }	1,635	1,6361	50
2 2 2 }		1,6359	
5 1 $\bar{1}$ }		1,6351	
4 0 2 }	1,571	1,5719	15
0 0 3 }	1,510	1,5124	5
6 0 0 }		1,5103	

mentaires impliquent des distorsions du réseau de AlWO<sub>4</sub> par rapport à celui du rutile.

Une étude préliminaire menée sur monocristal indique une symétrie de Laue 2/*m*. Les conditions d'existence déterminées à partir des diagrammes de Weissenberg et Buerger relatifs aux plans (*h0l*), (*h1l*) et (*h2l*) sont pour *hkl*:  $h + k = 2n$ . Ces conditions sont compatibles avec les groupes spatiaux C2, Cm ou C2/*m*.

Les paramètres ont été obtenus sur diagrammes de Weissenberg et de précession, ainsi qu'à l'aide d'un diffractomètre automatique. Un calcul d'affinement par la méthode des moindres carrés sur 40 réflexions donne les résultats suivants:  $a = 9,069 \pm 0,005$  Å;  $b = 5,705 \pm 0,006$  Å;  $c = 4,541 \pm 0,005$  Å;  $\beta = 92,29 \pm 0,01^\circ$ .

La masse volumique mesurée ( $d_{exp} = 7,69 \pm 0,01$  g/cm<sup>3</sup>) est en très bon accord avec la masse volumique calculée (7,69 g/cm<sup>3</sup>) pour un nombre de motifs par maille  $Z = 4$ . La déviation moyenne sur les valeurs mesurées des paramètres a été prise comme écart-type.

L'étude cristallographique menée sur un second monocristal a indiqué la présence de mâclages. Ceux-ci se manifestent par des réflexions supplémentaires sur les plans caractérisés par des valeurs impaires de  $k$  entraînant une pseudomaille différente avec un groupe d'espace  $Cc$  ou  $C2/c$  et des paramètres:  $a = 12,9$ ,  $b = 5,8$ ,  $c = 9,1$  Å et  $\beta = 134,5^\circ$ .

Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence de mâcles entre les plans (201) et (20 $\bar{1}$ ) avec un très faible décalage angulaire. Ce type de mâcle a déjà été mis en évidence dans le système  $Cr_xV_{1-x}O_2$  (phase  $M_2$  avec  $x = 0,024$ ) (9).

#### D. Mesures Électriques et Magnétiques

Les mesures de conductivité électrique  $\sigma$  ont été effectuées sur monocristal entre 300 et 1050 K selon la technique des quatre pointes sur une cellule mise au point au laboratoire (10). La Fig. 1 résume nos résultats.

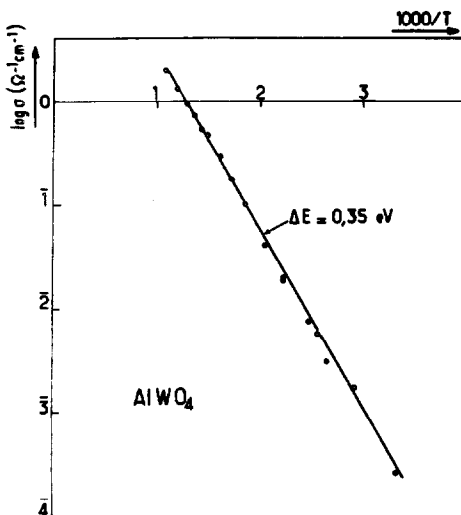


FIG. 1. Variation thermique de la conductivité électrique  $\sigma$  d'un échantillon monocristallin de  $AlWO_4$ .

Elle montre clairement que  $AlWO_4$  est un semiconducteur d'énergie d'activation  $\Delta E = 0,35$  eV et dont la conductivité  $\sigma$  est voisine à 300 K de  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 300 et 1000 K sur une balance de type Faraday. Elles montrent que  $\chi_M$  reste négatif et indépendant de la température:  $\chi_M = -40 \times 10^{-6}$  u.e.m. cgs/mole. Ce résultat implique pour  $AlWO_4$  un comportement diamagnétique.

## 2. Détermination de la Structure de $AlWO_4$

Un petit cristal en forme de silex et de dimension maximale 0,05 mm a été retenu pour l'enregistrement des données de diffraction. Il a été réglé selon l'axe  $b$  et les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius à trois cercles utilisant la radiation monochromatique  $MoK\alpha$  ( $\lambda = 0,7107$  Å) jusqu'à  $\theta = 40^\circ$  (balayage  $\theta - 2\theta$ ). L'intensité du fond continu a été mesurée de part et d'autre des réflexions observées durant la moitié du temps de balayage. Une réflexion observée était prise en considération lorsque le comptage net était deux fois plus intense au moins que la déviation standard. Au total 974 réflexions ayant une intensité significative ( $>0$ ) ont ainsi été mesurées. Ces enregistrements ont été corrigés des facteurs de Lorentz-polarisation. La forme très particulière du cristal rendait pratiquement impossible la correction d'absorption. Du fait de l'absorption, relativement importante ( $\mu t_{max} = 1,35$ ) certaines réflexions sont entachées d'une erreur que nous estimons à 7% environ.

Nous avons utilisé comme hypothèse de départ le groupe  $C2/m$  que l'expérience devait confirmer. Ce même groupe avait été adopté pour la phase  $M_2$  du système  $Cr_xV_{1-x}O_2$  (11) dont  $AlWO_4$  semblait isotype. Des données cristallographiques très voisines ont été également mentionnées par Bither, Gillson et Young (21) pour quelques microcristaux obtenus lors de synthèse sous pression de bronzes de tungstène, dont la composition n'avait pu être déterminée.

La position du tungstène a été déterminée à partir d'un calcul tridimensionnel de la

TABLEAU III  
VALEURS FINALES DE PARAMÈTRES POSITIONNELS ET THERMIQUES POUR  $\text{AlWO}_4^a$

Atome	Position	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Al	4(i)	0,2590 (4)	0,0	0,4858 (9)	34 (14)	182 (40)	418 (61)	0	146 (23)	0
W	4(g)	0,0	0,7716 (1)	0,0	51 (3)	245 (10)	477 (15)	0	39 (4)	0
O(1)	8(j)	0,1504 (7)	0,2449 (6)	0,3012 (8)	108 (22)	419 (67)	814 (100)	4 (2)	-5 (2)	27 (0)
O(2)	4(i)	0,1141 (5)	0,0	0,7791 (8)	153 (35)	436 (98)	546 (100)	0	101 (55)	0
O(3)	4(i)	0,4023 (5)	0,0	0,1975 (9)	121 (33)	490 (97)	654 (105)	0	188 (55)	0

<sup>a</sup> Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses, le facteur d'agitation thermique est égal à :

$$\exp[-10^{-5}(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

et les contraintes imposées aux facteurs  $\beta_{ij}$  sont pour Al, W, O(2) et O(3):  $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$ .

fonction de Patterson. Les vecteurs W-W indiquent que l'atome de tungstène occupe la position 4(g) (0y0) avec  $y = 0,77$ . Un calcul de facteurs de structure effectué pour cette position donne une valeur facteur de véracité

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,14.$$

Une synthèse de Fourier effectuée à partir de cette position a permis de placer les atomes d'aluminium et d'oxygène. Plusieurs cycles d'affinement isotrope permettent d'aboutir à une valeur de  $R$  égale à 0,088. Un affinement ultérieur des positions atomiques, utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotropes, a permis d'abaisser  $R$  jusqu'à 0,055.

L'affinement a été effectué grâce à un algorithme des moindres carrés utilisant une matrice complète (12) modifiée pour permettre une correction de dispersion anormale. Les facteurs de diffusion atomiques pour l'aluminium, le tungstène et l'oxygène sont ceux de Cromer et Waber (13). Les paramètres nécessaires à la correction de dispersion anormale sont ceux donnés par Dauben et Templeton (14). Nous avons minimisé la fonction  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , où  $F_o$  et  $F_c$  sont les amplitudes des facteurs de structure observés et calculés, la pondération  $w$  a été considérée comme égale à 1 pour toutes les réflexions. Un facteur d'échelle général a été

utilisé pendant la totalité de l'affinement. Les valeurs finales des paramètres positionnels et thermiques sont données au Tableau III. Les valeurs des facteurs de structure pour les réflexions observées figurent au Tableau IV.

### 3. Description de la Structure de $\text{AlWO}_4$

La Fig. 2 représente la projection de la structure de  $\text{AlWO}_4$  sur le plan ( $x0y$ ). Il lui correspond les distances interatomiques du Tableau V.

Nous avons par ailleurs représenté à la Fig. 3 l'enchaînement des octaèdres ( $\text{AlO}_6$ ) et

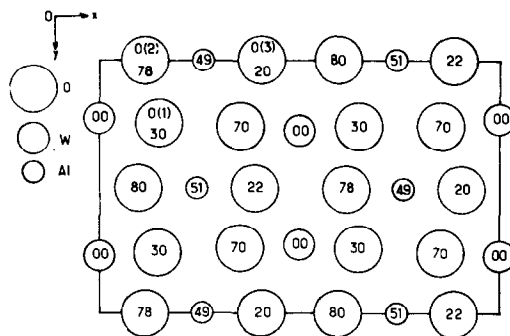


FIG. 2. Projection de la structure de  $\text{AlWO}_4$  sur le plan ( $XOY$ ).

TABLEAU V  
DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES DANS  $\text{AlWO}_4$ .  
LES ÉCARTS-TYPES PORTANT SUR LA DERNIÈRE DÉCIMA-  
MALE SONT DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES

Atomes	Distances (Å)
Al-Al	2,868 (2)
W-W	2,613 (1)
W-W	3,108 (1)
Al-W	3,422 (1)
Al-W	3,531 (1)
Al-W	3,503 (1)
Al-W	3,625 (1)
Al-O(1)	1,891 (3)
Al-O(1)	1,919 (3)
Al-O(2)	1,910 (3)
Al-O(3)	1,883 (3)
W-O(1)	1,898 (2)
W-O(2)	1,968 (2)
W-O(3)	2,018 (2)
O(1)-O(1)	2,558 (5)
O(1)-O(1)	2,919 (5)
O(1)-O(1)	2,802 (5)
O(1)-O(2)	2,618 (5)
O(1)-O(2)	2,627 (5)
O(1)-O(2)	2,792 (5)
O(1)-O(2)	2,789 (5)
O(1)-O(3)	2,739 (5)
O(1)-O(3)	2,765 (5)
O(1)-O(3)	2,710 (5)
O(1)-O(3)	2,755 (5)
O(2)-O(2)	2,951 (5)
O(2)-O(3)	2,867 (5)
O(3)-O(3)	2,583 (5)
Atomes	Angles (°)
O(1)-Al-O(1)	82,32 (7)
O(1)-Al-O(1)	99,02 (7)
O(1)-Al-O(1)	173,43 (7)
O(1)-Al-O(1)	95,63 (7)
O(1)-Al-O(2)	87,04 (7)
O(1)-Al-O(2)	86,62 (7)
O(1)-Al-O(3)	93,28 (7)
O(1)-Al-O(3)	93,07 (7)
O(2)-Al-O(3)	179,84 (7)
O(1)-W-O(1)	174,30 (7)
O(1)-W-O(2)	92,47 (7)
O(1)-W-O(2)	91,32 (7)
O(1)-W-O(3)	88,08 (7)
O(1)-W-O(3)	87,54 (7)
O(1)-W-O(3)	93,28 (7)
O(2)-W-O(2)	96,79 (7)
O(2)-W-O(3)	171,21 (7)
O(2)-W-O(3)	91,97 (7)
O(3)-W-O(3)	79,25 (7)

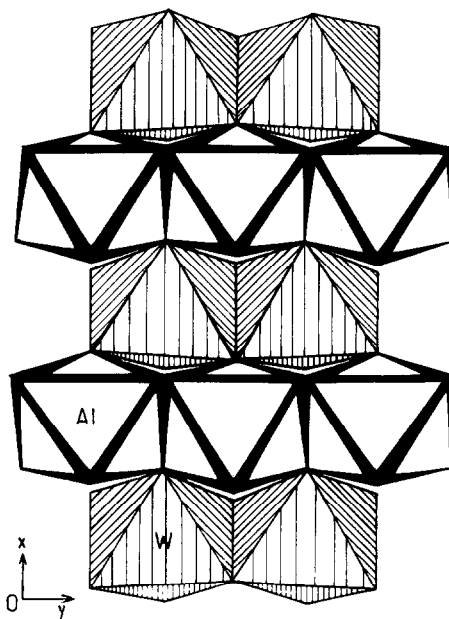


FIG. 3. Enchaînement selon l'axe [010] des octaèdres ( $\text{AlO}_6$ ) et ( $\text{WO}_6$ ) dans le réseau de  $\text{AlWO}_4$ .

( $\text{WO}_6$ ) dans le réseau de  $\text{AlWO}_4$ . Elle montre l'existence de files d'octaèdres ( $\text{AlO}_6$ ) à arêtes communes se développant dans la direction [010] alternativement avec des files analogues d'octaèdres ( $\text{WO}_6$ ). Ces deux types de files sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène communs à trois octaèdres (2 Al + 1 W ou 2 W + 1 Al). Cette disposition des octaèdres est analogue à celle du réseau rutilé. Cependant si les positions anioniques ne varient que peu par rapport à ce dernier (elles correspondent en fait à un empilement voisin d'un empilement hexagonal compact), les positions cationiques comportent par contre de légers déplacements. On constate en particulier que dans la direction [010] les atomes de tungstène en position 4 ( $g$ ) ( $0y0$ ) quittent le centre du polyèdre de coordination pour se rapprocher deux à deux et former ainsi des paires. La distance W-W la plus courte (2,613 Å) est inférieure à celle qui caractérise le métal lui-même (2,65 Å) et suppose des interactions métal-métal très fortes. Par contre les atomes d'aluminium restent équidistants dans cette même direction [010] malgré de légers déplacements anti-parallèles selon [100] et [001].

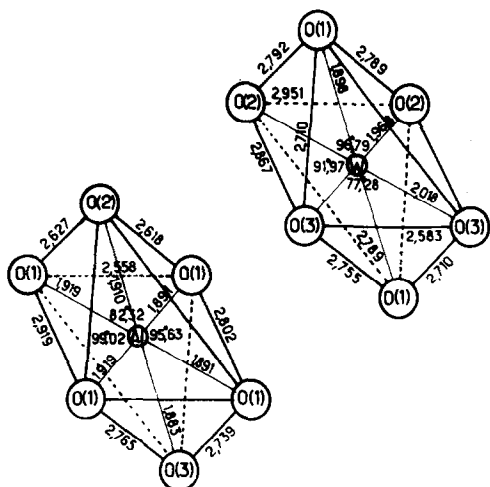


FIG. 4. Environnement de l'aluminium et du tungstène dans  $\text{AlWO}_4$ .

La Fig. 4 représente l'environnement anionique des atomes d'aluminium et de tungstène. Les octaèdres  $\text{AlO}_6$  et  $\text{WO}_6$  ne sont que peu distordus. Les distances moyennes Al-O et W-O correspondent respectivement aux valeurs 1,901 et 1,961 Å, en accord satisfaisant avec la somme des rayons ioniques de Shannon et Prewitt (16): 1,930 et 2,015 Å (nous avons utilisé pour le rayon du tungstène +V la moyenne des rayons ioniques pour le tungstène +VI et +IV).

Les distances oxygène-oxygène du Tableau V varient entre 2,56 et 2,95 Å; une distance de 2,56 Å, relativement courte, peut résulter d'une polarisation importante de l'anion par les cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{W}^{5+}$  voisins, elle implique un caractère fortement covalent pour les liaisons métal-oxygène voisines.

#### 4. Discussion

La détermination de la structure de  $\text{AlWO}_4$  et notamment des distances tungstène-tungstène, alternativement courtes et longues dans la direction [010] (2,613 et 3,108 Å), montre que le recouvrement des orbitales  $5d_{t_{2g}}$  du tungstène le long de cet axe est important et conduit à la formation d'une liaison métal-métal à travers l'arête commune de deux octaèdres adjacents. Le diamagnétisme

de  $\text{AlWO}_4$  et son caractère semiconducteur confirment pleinement ce résultat.

Si l'on propose pour  $\text{AlWO}_4$  un modèle de conduction à deux bandes comme celui proposé par Goodenough pour l'oxyde  $\text{VO}_2$  (15) on voit que le doublement de la périodicité des atomes de tungstène selon [010] ( $b \simeq 2c_{\text{rutile}}$ ) entraîne un éclatement de la bande due au recouvrement direct des orbitales  $t_{2g}$ . La bande d'énergie la plus basse correspond à l'appariement des deux électrons  $5d^1$  du tungstène au sein d'une liaison homopolaire W-W. Le fait que le niveau de Fermi tombe entre les deux bandes explique le caractère semiconducteur de  $\text{AlWO}_4$ .

Ce modèle impose également en accord avec nos données expérimentales l'absence de toute contribution paramagnétique des électrons  $5d^1$  du tungstène.

La structure de  $\text{AlWO}_4$  est à rapprocher, comme nous l'avons déjà mentionné, de celle déterminée récemment par Marezio et al. (11) pour la phase  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2 M_2$  ( $x = 0,024$ ) dans laquelle alternent des files parallèles à l'axe  $b$  d'atomes V(1) appariés et des files en zigzag d'atomes V(2) équidistants. Nous comparons au Tableau VI les principales données cristallographiques et structurales relatives à ces deux phases.

La distance entre atomes de vanadium voisins V(1) est relativement plus courte que celle qui caractérise les paires W-W (2,538 et 2,613 Å). Cette différence s'explique non seulement par la taille plus petite du vanadium +IV (0,59 Å) (16) par rapport à celle du tungstène +V (0,615 Å) (16), mais encore par la charge formelle plus faible du noyau ainsi que par l'accroissement de covalence de la liaison M-O, qui diminue encore la charge du cation et les forces coulombiennes de répulsion.

Le polyèdre de coordination  $\text{WO}_6$  relatif au tungstène correspond de même à des distances M-O plus grandes et plus homogènes, propriété qui découle également de la plus grande facilité que possède le vanadium IV ou V à contracter des liaisons covalentes, notamment de type  $\pi$ , qui distordent fortement le polyèdre de coordination. Cette remarque est illustrée d'ailleurs par la distance V-O particulièrement courte de 1,726 Å observée

TABLEAU VI

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)
$\text{AlWO}_4$	9,069	5,705	4,541	92,29
$\text{Cr}_{0,024}\text{V}_{0,976}\text{O}_2$	9,066	5,797	4,526	91,88

	$M(1)-M(1)$	$M(1)-M(1)$	$M(2)-M(2)$
$\text{AlWO}_4$ $M(1) = \text{W}$ $M(2) = \text{Al}$	2,613	3,108	2,868
$\text{Cr}_{0,024}\text{V}_{0,976}\text{O}_2$	2,538	3,259	2,933

	$M(1)-\text{O}(1)$	$M(1)-\text{O}(2)$	$M(1)-\text{O}(3)$	$M(2)-\text{O}(1)$	$M(2)-\text{O}(1)$	$M(2)-\text{O}(2)$	$M(2)-\text{O}(3)$
$\text{AlWO}_4$	1,898	1,968	2,018	1,891	1,919	1,910	1,883
$\text{Cr}_{0,024}\text{V}_{0,976}\text{O}_2$	1,870	1,854	2,098	1,930	1,975	2,127	1,726

dans  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$   $M_2$  qui correspond d'après Goodenough (20) à la superposition d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$ .

Il n'est pas suprenant compte tenu de ces analogies structurales que le comportement électrique de  $\text{AlWO}_4$  soit voisin de celui de  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ , bien que le schéma de bandes du tungstate, qui ne fait intervenir qu'une seule position pour le cation de transition, soit encore plus simple. Des énergies d'activation comprises entre 0,3 et 0,4 eV ont en effet

été mesurées pour les phases isostructurales  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  de type  $M_2$  (17).

La comparaison du réseau de  $\text{AlWO}_4$  avec celui du dioxyde  $\text{WO}_2$  présente également un certain intérêt. La structure monoclinique de  $\text{WO}_2$  déterminée par Magnéli et al. (18) est isotype de la variété basse température  $M_1$  de  $\text{VO}_2$ ; elle correspond également à un réseau de type rutile distordu, chaque atome de tungstène formant avec son voisin immédiat une liaison métal-métal dans une

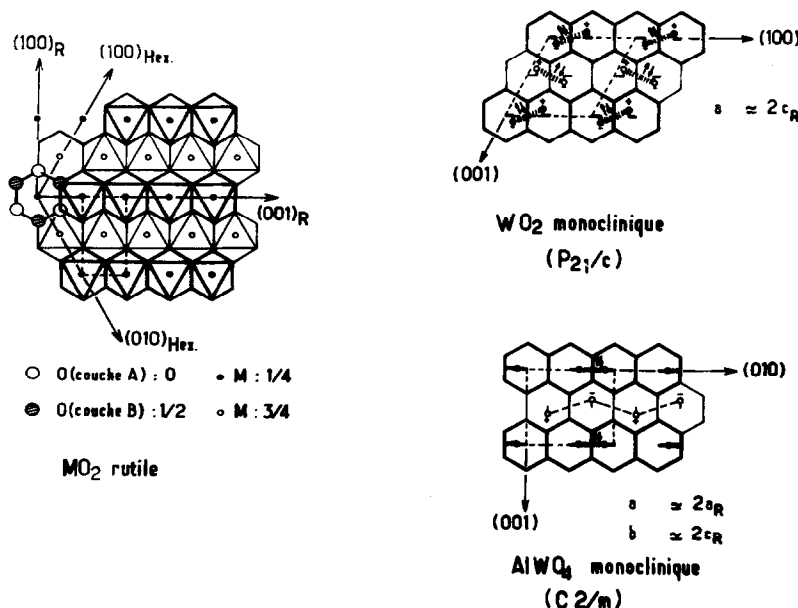


FIG. 5. Réseaux schématisés du rutile, de  $\text{WO}_2$  et de  $\text{AlWO}_4$ .

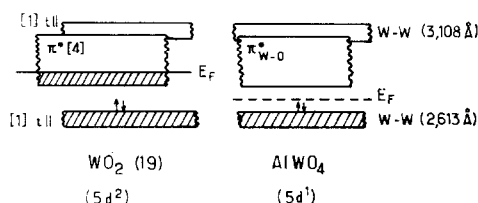


FIG. 6. Schéma de structure de bandes proposé pour  $\text{AlWO}_4$ .

direction voisine de l'axe  $[001]_{\text{rutile}}$ . Nous comparons à la Fig. 5 les réseaux schématisés de  $\text{AlWO}_4$ , de  $\text{WO}_2$  et de celui d'une phase rutile non distordue décrite à partir de l'empilement hexagonal compact des atomes d'oxygène.

Dans le cas de  $\text{WO}_2$ , la présence pour chaque atome de tungstène d'un électron  $5d$  au sein d'une liaison homopolaire W-W laisse cependant au second électron  $d$  du tungstène +IV la possibilité d'une délocalisation au sein d'une bande antiliante  $\pi^*_{(\text{W}-\text{O})}$  (19) conférant au dioxyde un caractère métallique qui contraste avec le caractère semiconducteur de  $\text{AlWO}_4$ . Cette comparaison montre l'intérêt d'études ultérieures des solutions solides  $\text{WO}_2\text{-AlWO}_4$  grâce auxquelles on peut espérer remplir à volonté la bande  $\pi^*_{(\text{W}-\text{O})}$  (Fig. 6).

## 5. Conclusions

L'ensemble des propriétés physiques et structurales de  $\text{AlWO}_4$  s'accorde avec un modèle de paires W-W qui stabilisent le degré d'oxydation +V du tungstène, habituellement très instable dans les oxydes. Cette conclusion permet de prévoir l'existence probable de nouvelles phases oxygénées d'éléments de transition à un degré d'oxydation inusuel dès lors que leur structure électronique  $nd^1$  ou  $nd^2$  permet la formation de paires cationiques. On peut d'ailleurs raisonnablement assimiler ces paires aux premiers termes des clusters métalliques qui permettent d'obtenir des phases, le plus souvent halogénées, caractérisées toutes par des degrés d'oxydation bas, le plus souvent inusuels, telles que  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}$ ,  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$  ou  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{15}$  (6).

## Remerciements

Nous remercions très vivement M. G. Demazeau qui a effectué les synthèses sous hautes pressions et M. J. P. Mercurio pour son concours lors des dosages du tungstène par fluorescence X.

## Références

1. V. GUTMANN, "Halogen Chemistry", Academic Press, London 1967.
2. F. K. PATTERSON, C. W. MOELLER, ET R. WARD, *Inorg. Chem.* **2**, 196 (1963).
3. H. KESSLER, C. RINGENBACH, L. LAVIELLE, ET A. HATTERER, *C.R. Acad. Sci.* **277**, 763 (1973).
4. P. HAGENMULLER, Les bronzes oxygénés. In "Progress in Solid State Chemistry" (H. Reiss, Ed.), Vol. 5, p. 71, Pergamon Press, New York, 1971.
5. B. L. CHAMBERLAND, *Inorg. Chem.* **8**, 1183 (1969).
6. F. A. COTTON, *Quart. Rev.* **20**, 389 (1966).
7. D. B. ROGERS, R. D. SHANNON, A. W. SLEIGHT, ET J. L. GILLSON, *Inorg. Chem.* **8**, 841 (1969).
8. G. DEMAZEAU, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I, 1974.
9. M. MAREZIO, P. D. DERNIER, ET A. SANTORO, *Acta Cryst.* **A29**, 618 (1973).
10. A. CASALOT, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I, 1968.
11. M. MAREZIO, B. McWHAN, J. P. REMEIK, ET P. D. DERNIER, *Phys. Rev. B* **5**, 2541 (1972).
12. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, ORFLS-ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee (1962).
13. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Cryst.* **18**, 104 (1965).
14. C. H. DAUBEN ET D. H. TEMPLETON, "International Tables for X-Ray Crystallography," vol. III, p. 214, Kynoch Press, Birmingham (1962).
15. J. B. GOODENOUGH ET H. Y. P. HONG, *Phys. Rev. B* **8**, 1323 (1973).
16. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **25**, 925 (1969).
17. G. VILLENEUVE, communication privée.
18. A. MAGNÉLI ET G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378 (1955).
19. J. B. GOODENOUGH, "Les Oxydes Métalliques", traduction de A. Casalot, Gauthier Villars, Paris, 1973.
20. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **1**, 349 (1970).
21. T. A. BITHER, J. L. GILLSON, ET H. S. YOUNG, *Inorg. Chem.* **5**, 1559, (1966).