

## Sur l'Étude Spectrophotométrique Obtenue des Cristaux Tétragonaux de Bronzes de Tungstène Possédant la Formule $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$

Shuko Fujieda

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Ochanomizu  
Université, Bunkio-ku, Tokio  
(Received January 16, 1974)

### Résumé

L'auteur étudie une série de bronzes ayant une formule  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  caractérisée par la présence simultanée de sodium et de potassium. Leurs constantes optiques des cristaux tétragonaux ont été mesurées en région visible en appliquant la méthode d'Avery. L'auteur en a obtenu leurs spectres de réflectance régulier calculés suivant la formule de Fresnel, et ensuite elle a montré ces spectraux mesurés, et les a comparés avec ceux de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  et  $\text{K}_y\text{WO}_3$ .

### Introduction

On donne le nom "bronzes de tungstène" aux composés non-stoechiométriques ayant la formule générale  $\text{M}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x < 1$ ), où M est un ion métallique inséré dans le réseau cristallin de  $\text{WO}_3$ .

On peut facilement préparer le bronze de sodium,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , où la valeur de  $x$  se trouve en assez grande étendue. Au fur et à mesure de la valeur  $x$ , la couleur des cristaux change d'or au rouge violacé et enfin au bleu. En même temps, d'après la valeur  $x$ , la forme cristalline se change aux systèmes cubiques, tétragonaux, hexagonaux ou monocliniques. L'auteur a mesuré les constantes optiques (1) des bronzes  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  dans le domaine  $0.25 \leq x \leq 0.85$  en utilisant la méthode d'Avery (2) en région visible. Elle en a étudié les causes de ces absorptions en tenant compte de diagramme d'énergie proposé par Goodenough (3).

D'autre part, on ne peut clairement observer la variation de la propriété dans les cristaux de  $\text{K}_y\text{WO}_3$  en changeant la densité de potassium. C'est tout à fait différent au cas de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ .

J'ai déjà préparé les bronzes de sodium et de potassium,  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$ , portant  $0 < (x+y) < 1$  qui ont les compositions intermédiaires entre  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  et  $\text{K}_y\text{WO}_3$ . J'en ai étudié la relation entre des constantes du réseau et des valeurs de  $x$  et de  $y$  (4). Il y a eu une ressemblance entre ces deux bronzes tétragonaux,  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  et  $\text{K}_y\text{WO}_3$ , pour la

couleur cristalline, la constante de réseau, la densité et le nombre des unités chimiques dans un réseau unitaire.

Dans la présente étude, l'auteur avait l'intention de savoir la relation entre la composition de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  tétragonal et sa couleur du cristal, et elle a mesuré la constante optique, c'est-à-dire, coefficient d'absorption,  $\kappa_0$ , et indice de réfraction,  $n$ , en région visible, en appliquant la méthode d'Avery sur la surface de la tablette. Le pouvoir réflecteur régulier,  $R_s$ , est aussi mesuré. En comparant les constantes optiques de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  tétragonal avec celles de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  et de  $\text{K}_y\text{WO}_3$ , elle a discuté sur l'apparition de la couleur cristalline de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$ .

### Expériences

*Matériaux.* Nous avons utilisé des produits chimiques qui sont tous absolument purs. Les bâtons de tungstène employés comme électrodes sont fabriqués par la Compagnie Tokio Tungstène, leur pureté étant 99.98%.

*Préparations et détermination de composition.* Selon la méthode que nous avons montrée dans l'étude précédente (4), les cristaux de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  sont préparés par la réduction électrolytique du mélange fondu de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{WO}_3$  en changeant le rapport molaire de ces constituants. Elle a déterminé la composition du bronze préparé, à savoir: potassium comme  $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , tungstène comme  $\text{WO}_3$  par la gravimétrie. En supposant que le rapport de W à O soit 1:3 (5), on peut calculer la teneur de sodium de celle de K et de  $\text{WO}_3$ .

*Mesure de constante optique.* (1) Echantillon. On peut réduire des cristaux réguliers en poudre fine en utilisant le mortier agaté. Nous avons fait la tablette ayant un diamètre de 2 cms qui est obtenue en appliquant la pression de 6.4 tons/cm<sup>2</sup> sur 1.5 g poudre sèche pendant 60 mins. C'était plus facile à faire la tablette portant une surface parfaite et un brillant métallique que le cas de  $\text{N}_x\text{WO}_3$  contenant le sodium riche. Un fabricant Shonan Komaku Institute a construit un miroir d'or par l'évaporation à vide. L'auteur l'a employé sans recuite pour éprouver cet appareil. (2) Appareil et mesure. Les mesures ont été faites en montant la Marque Itohotampa QU-3 Spectrophotomètre photoélectrique avec ses accessoires pour mesure du pouvoir réflecteur régulier de la lumière polarisée. On a installé un polaroid comme un polarisateur et une estrade tournante par laquelle des angles de réflexion et d'incidence peuvent être arbitrairement variés entre 30° et 90°. La méthode d'Avery est appliquée en région visible\* à laquelle l'auteur a mesuré le rapport de pouvoir réflecteur régulier de lumière polarisée vibrant dans le plan d'incidence et dans le plan perpendicu-

---

\* Mesure aux régions infrarouges tout près et celles ultraviolettes est effectuée au Laboratoire de Chimie Minérale d'Université de Rikkio.

laire sur le plan d'incidence,  $r_p/r_s$ , aux deux angles d'incidence,  $50^\circ$  et  $70^\circ$ , à chaque longueur d'onde. Pour éliminer la lumière polarisée en passant par l'appareil, on mesure d'abord la valeur de  $r_p/r_s$  sans l'échantillon. En se référant aux diagrammes de  $n - \kappa_0 - r_p/r_s$  aux deux angles d'incidence,  $50^\circ$  et  $70^\circ$ , on obtient un groupe de  $\kappa_0$  et  $n$  à chaque longueur d'onde par une construction géométrique. Afin d'éprouver l'efficacité de l'appareil, la constante optique est calculée sur une surface du miroir d'or, et cette constante est conforme à celle donnée par Schulz et al. (6).  $\kappa_0$  et  $n$  sont respectivement mesurés avec la précision de  $\pm 0.06$  et de  $\pm 0.01$ .

*Mesure d'indice de réfraction.* Indices de réfraction de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  cristallin sont mesurés à  $22200 \text{ cm}^{-1}$  et à  $25000 \text{ cm}^{-1}$  à une température ordinaire par une méthode d'immersion. On a déterminé l'indice de réfraction du liquide étalonné en utilisant le réfractomètre de Leitz-Jelley.

*Mesure des spectres du pouvoir réflecteur régulier.* (1) Échantillon. L'auteur a encore une fois utilisé la tablette comprimée déjà employée pour la mesure de constante optique. Le réflecteur plaqué d'aluminium employant comme la référence et le miroir semi-transparent d'aluminium sont construits par Shōnan Kōmaku Institute. (2) Appareil et mesure. On a mesuré des spectres du pouvoir réflecteur régulier en l'incidence normale en région visible avec la Marque Itohotampa QU-3 Spectrophotomètre photoélectrique et ses accessoires, où l'on peut partager la lumière incidente en deux : l'une à la surface du réflecteur plaqué d'aluminium pour la référence, l'autre à l'échantillon. J'ai déjà montré en détail de cet appareil dans mon travail précédent (1). Corrections du pouvoir réflecteur régulier de l'aluminium utilisé comme une référence ont été faites en conférant des valeurs présentées par Hass et Waylonis (7).

## Résultats et Discussion

Comme nous avons dit dans le mémoire précédent (4), la couleur du cristal de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  a une relation étroite avec la valeur  $y$ . Autrement dit, le cristal bleu a de petites valeurs pour  $y$ , et des constantes de réseau,  $a$  et  $c$ , sont aussi petites tandis que le cristal rouge a de grandes valeurs de  $y$ ,  $a$  et  $c$ . Quand on discute en détail sur des couleurs des cristaux, on doit nécessairement observer des constantes optiques des solides (coefficient d'absorption  $\kappa_0$  et indice de réfraction  $n$ ).

$\kappa_0$  est en rapport au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  avec la formule suivante,

$$\kappa_0 = 2.303 \epsilon \lambda 1000 d / 4\pi M \dots\dots\dots (1)$$

dans laquelle  $\lambda$  est une longueur d'onde,  $d$  est une densité et  $M$  est un poids de formule.

Pour la mesure des constantes optiques de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$ , nous avons encore employé la méthode d'Avery. Si l'on mesure une lumière régulièrement réfléchie à une surface d'une substance ayant une considérable absorptivité, on peut obtenir un coefficient d'absorption avec une haute précision, et le pouvoir réflecteur régulier est généralement puissant aux environs de la bande d'absorption. En appliquant la méthode d'Avery qui est une opération assez simple, on peut simultanément obtenir un indice de réfraction et un coefficient d'absorption. Encore, puisque cette détermination est faite dans une surface d'échantillon par la mesure comparative, on n'a pas besoin de prendre une surface parfaitement optique comme un monocristal : ce qui est un mérite important. Avery a pris cette méthode en région infra-rouge pour obtenir une constante optique. Nous avons examiné si l'on peut étendre la méthode dans la région visible en utilisant la tablette comprimée en l'échantillon. Dans notre étude précédente (1), nous avons antérieurement employé un miroir d'or pour la première confirmation et l'application de fuchsine pour le second essai.

Puisque le cristal préparé de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  donne une aiguille ou un prisme carré, il est impossible de mesurer le cristal unique à cause d'insuffisance de sa superficie. Mais, dans la méthode d'Avery, l'on peut mesurer une surface d'une tablette comprimée en poudre, au lieu du monocristal. Parmi les résultats obtenus,  $\kappa_0$  et  $n$  de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  ayant  $x$  constant et  $y$  variable sont indiqués dans la Fig. 1. Ces courbes sont semblables à celles des cristaux bleus de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_y\text{WO}_3$  et de  $\text{WO}_2$ . Selon que la valeur  $y$  devient petite, l'intensité d'absorption diminue dans une région de la longueur d'onde plus élevée que  $18000\text{ cm}^{-1}$ . Les coefficients d'extinction molaire de  $\text{Na}_{0,30}\text{K}_{0,31}\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_{0,27}\text{K}_{0,23}\text{WO}_3$  montrés dans les Figs. 2 et 3, ont été calculés par l'Eq. (1). Nous avons respectivement obtenu  $1522$  et  $2323$  à  $25000\text{ cm}^{-1}$ , et  $1008$  et  $827$  à  $16900\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons pris la densité  $7.15\text{ g/cm}^3$  comme nous avons montré dans notre publication précédente (4). Toutes les valeurs obtenues étaient plutôt grandes.

De pareils composés ayant de grandes coefficients d'extinction molaire, surtout des oxydes des éléments transitionnels, donnent une couleur foncée à cause de la couleur d'interaction des ions métalliques qui se trouvent dans les deux états d'oxydation et se présentent la résonance de la valence. Straumanis (8), Kiriyama et Kiriyama (9) et Makishima (10) ont déjà expliqué que les couleurs de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_y\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_2$  (bleu de tungstène) ( $2 < z < 3$ ) se montrent par ce phénomène.

Cependant, Sienko et Banerjee (11) ont appliqué le modèle d'électron libre à ces oxydes, au lieu de la résonance de la valence, parce que la susceptibilité magnétique mesurée de  $\text{WO}_2$  a concordé avec nos valeurs calculées selon le modèle de Pauli-Peierls. La conductibilité électrique de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  se montre aussi grande que celle du métal, et son coefficient de température est positif comme celui de métal (12).

La théorie de bande est donc prise pour expliquer les résultats obtenus. Beaucoup de chercheurs ont déjà proposé sur la bande de conductibilité de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . Parmi ces opinions, Goodenough l'a réformé en proposant l'apparition de bande  $\pi$  par  $\text{W}(t_{2g})-\text{O}(p\pi)$ . Le diagramme énergétique par Goodenough (3) avait déjà touché pour expliquer la cause de l'absorption produite par  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  et  $\text{K}_y\text{WO}_3$ . D'autre part, Sienko et Morehouse (13) ont rendu compte que la bande énergétique de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  donne l'explication du mécanisme du transport électronique pour  $\text{K}_y\text{WO}_3$  tétragonal. Les spectres d'absorption de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  ont été essentiellement les mêmes que ceux de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  et de  $\text{K}_y\text{WO}_3$ , à moins que  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  cubique ayant de grandes valeurs  $x$  n'eût une bande d'absorption à  $17000-22000\text{ cm}^{-1}$ . La structure cristalline de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  était analogue à celle de  $\text{K}_y\text{WO}_3$  tétragonal, ce que nous avons déjà expliqué dans notre mémoire précédent. Nous pouvons donc étendre la théorie de bande au  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  qui était appliquée pour  $\text{K}_y\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . Il nous semble que l'absorption de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  peut être appropriée aux transitions montrées entre les états électroniques indiqués dans le diagramme de Goodenough.

Une bande assez intense en région de la longueur d'onde plus élevée que  $18000\text{ cm}^{-1}$  apparue dans la Fig. 1 se trouve en commun dans les spectres de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_y\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_3$  à l'exception de  $\text{WO}_3$ . Par conséquent, nous pensons que cette bande fait son apparition lorsque  $\text{W}^{5+}$  et  $\text{W}^{6+}$  existent formellement.  $\text{WO}_3$  n'a pas d'électron dans sa bande de conductibilité en se présentant un semi-conducteur électrique, tandis que  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  a un même nombre d'électrons libres dans son réseau que le sodium (14), montrant une grande conductibilité électrique. Donc je suis capable de présumer que des électrons correspondants à  $x$  se trouvent dans la bande de conductibilité (bande  $\pi^*$ ). Quant à l'absorption produite de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$ , je pense que c'est une transition des électrons de la bande  $\pi^*$  sur la bande  $\sigma^*$  possédant une plus haute énergie que celle de la bande  $\pi^*$ .

Pour montrer une variation de la position et de l'intensité d'une bande d'absorption selon la variété de  $x$  et de  $y$ , la Fig. 2 donne  $\kappa_0$  et  $n$  obtenus quand  $x$  se diminue en restant  $y$  environ 0.33. Mais, on n'avait aucun changement distinct à la présente bande. Lorsque  $y$  diminue et  $x$  augmente, une relation entre  $\kappa_0$  et  $n$  est donnée dans la Fig. 3, où l'on observe clairement une diminution d'intensité d'absorption. On ne peut donner une conclusion exacte par cette mesure si cette absorption simplement diminue son intensité ou si elle se déplace envers la région de la longueur d'onde plus élevée. Mais, la dispersion anormale d'indice de réfraction est supposée d'avoir son origine dans l'intense absorption en région infrarouge. Comme cette dispersion anormale s'approche graduellement à la dispersion normale en se déplaçant sa position, il est donc possible d'avoir simultanément la diminution d'intensité et le déplacement. Lorsque l'intensité de cette

absorption se diminue,  $y$  (dans  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$ ) devient plus petit et  $x/y$  s'augmente. Les constantes de réseau montrés avant (4) se diminuent dans le même ordre à l'intensité d'absorption montrée dans les Figs. 1 et 3. Le cristal bleu a une petite constante de réseau ayant parallèlement la petite intensité d'absorption. On peut dire donc l'intensité d'absorption est en rapports étroits avec la constante de réseau et la couleur du cristal. L'accroissement de la constante de réseau se grandit la distance entre les atomes suivant l'augmentation de  $y$  (dans  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$ ). Par suite de décroissance de la superposition des bandes se produit, puis la différence énergétique de  $\pi^*$  et de  $\sigma^*$  se grandit en déplaçant probablement la bande d'absorption à la direction de la longueur d'onde plus courte.

La bande d'absorption qui se trouve à  $19000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$  augmente son intensité dans la mesure de l'accroissement du nombre d'onde. La décroissance de  $x$  et de  $y$  donne l'augmentation d'intensité de cette absorption dans les Figs. 2 et 3, respectivement. L'intensité de cette absorption du cristal bleu est plus grande que celle du cristal rouge. Nous avons obtenu une bande d'absorption de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_y\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_2$  environ dans la région  $22000\text{--}30000\text{ cm}^{-1}$  où il y a des électrons libres dans une bande de conductibilité. Toutefois cette bande de  $\text{WO}_3$  se trouve dans la région de la longueur d'onde plus courte que celle d'environ  $20000\text{ cm}^{-1}$  et a été conforme à la valeur,  $2.5\text{ eV}$  ( $20200\text{ cm}^{-1}$ ), que Sienko (15) en a montré en calculant la différence énergétique entre la bande de valence et celle de conductibilité. Nous avons donc expliqué l'absorption de la bande par l'excitation des électrons d'une bande de valence au premier niveau vacant. On peut supposer que la bande produite par  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$ , d'après son intensité et sa position, probablement prend la même source des bandes de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_y\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_2$ . Dans la courbe d'absorption représentée, ce nombre d'onde nous en pouvons l'attribuer peut-être à l'erreur provoquée par l'éparpillement en surface d'échantillon par suite de l'intensité d'absorption. Cela ne répondait pas à la bande d'absorption obtenue à  $17000\text{--}21000\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ .

Dans une région ultra-violette, on observe l'augmentation assez brusque d'intensité d'absorption. Comme on admet cette absorption commune pour tous les composés,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_y\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_2$  et  $\text{WO}_3$ , on peut donc attribuer ce phénomène à l'origine directe venant d'absorption donnée par la liaison de W-O. Par conséquent, l'origine est probablement le transfert des électrons d'oxygène à la bande  $\pi^*$  de conduction, car ces électrons ne prennent point part à la liaison de  $\text{WO}_3$ . Au cas du cristal bleu, l'intensité de cette absorption est assez forte, et la queue de la bande d'absorption ajoutée couvrirait celle qui se trouve aux environs de  $30000\text{ cm}^{-1}$ . C'est le grandissement d'intensité en région du bleu. A cause de la raison de petite constante de réseau et de courte distance entre les atomes, le transfert des charges dans le cristal bleu

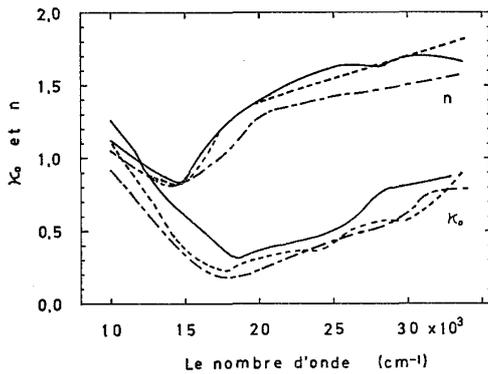


Fig. 1. Le coefficient d'absorption,  $\kappa_0$ , et l'indice de réfraction,  $n$ , de:  
 ———  $\text{Na}_{0.43}\text{K}_{0.21}\text{WO}_3$   
 - - - -  $\text{Na}_{0.42}\text{K}_{0.13}\text{WO}_3$   
 - - - -  $\text{Na}_{0.43}\text{K}_{0.07}\text{WO}_3$

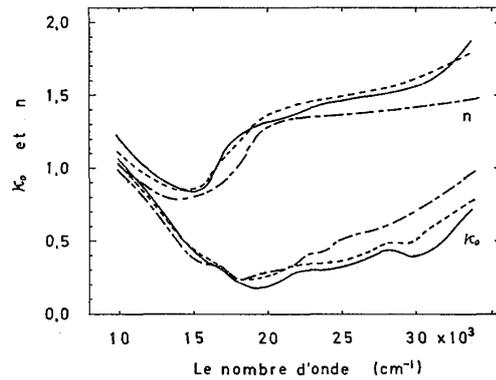


Fig. 2. Le coefficient d'absorption,  $\kappa_0$ , et l'indice de réfraction,  $n$ , de:  
 ———  $\text{Na}_{0.30}\text{K}_{0.31}\text{WO}_3$   
 - - - -  $\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.38}\text{WO}_3$   
 - - - -  $\text{Na}_{0.10}\text{K}_{0.34}\text{WO}_3$

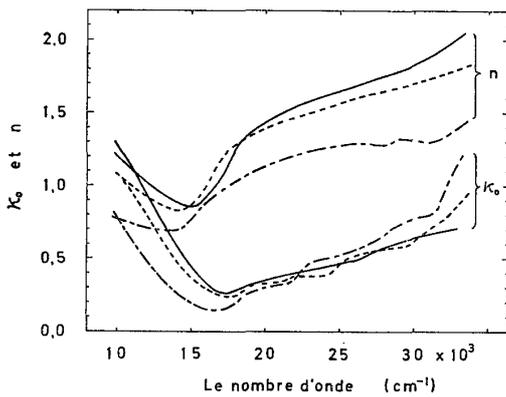


Fig. 3. Le coefficient d'absorption,  $\kappa_0$ , et l'indice de réfraction,  $n$ , de:  
 ———  $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.23}\text{WO}_3$   
 - - - -  $\text{Na}_{0.42}\text{K}_{0.13}\text{WO}_3$   
 - - - -  $\text{Na}_{0.58}\text{K}_{0.10}\text{WO}_3$

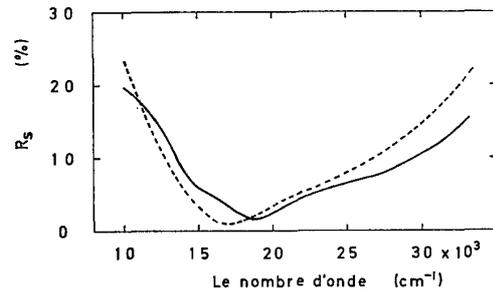


Fig. 4. Spectres du pouvoir réflecteur régulier,  $R_s$ , calculés de:  
 ———  $\text{Na}_{0.10}\text{K}_{0.34}\text{WO}_3$   
 - - - -  $\text{Na}_{0.42}\text{K}_{0.21}\text{WO}_3$

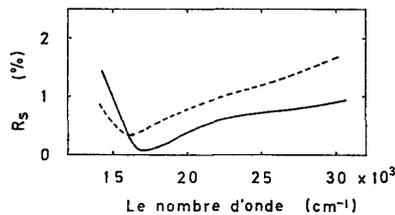


Fig. 5. Spectres du pouvoir réflecteur régulier,  $R_s$ , mesurés de:  
 ———  $\text{Na}_{0.10}\text{K}_{0.34}\text{WO}_3$   
 - - - -  $\text{Na}_{0.42}\text{K}_{0.21}\text{WO}_3$

marche plus facilement que dans le rouge.

En considération du spectre d'absorption visible et de la couleur des cristaux, le cristal rouge violâtre a une grande intensité d'absorption en région rouge et celle plus faible en région bleue. Le cristal bleu montre contrairement, et on peut donc présumer, que l'intensité d'absorption en région rouge joue probablement un grand rôle à la couleur du cristal rougeâtre. On arrive presque à la même relation, c'est que la substance ayant une absorption intense, se présente la position d'une bande d'absorption et la couleur du cristal. Pour que l'on comprenne cette relativité entre la région de l'absorption intense et celle du grand pouvoir réflecteur, nous calculons le pouvoir réflecteur régulier,  $R_s$ , où une lumière incidente va normale au plan. J'ai employé la formule suivante de Fresnel, en employant un coefficient d'absorption  $\kappa_0$  et un indice de réfraction  $n$ .

$$R_s = \{(n-1)^2 + \kappa_0^2\} / \{(n+1)^2 + \kappa_0^2\} \dots\dots\dots (2)$$

Cet indice de réfraction qui a servi au calcul par la Eq. (2) est obtenu par la méthode d'Avery, et la valeur du cristal mesurée à la température ordinaire était confirmée par la méthode d'immersion. Les résultats obtenus (16) s'accordaient à peu près avec celles obtenues par la méthode d'Avery. Comme nous les avons montrées dans la Fig. 4, le pouvoir réflecteur régulier de  $\text{Na}_{0.10}\text{K}_{0.34}\text{WO}_3$  violine était plus grand que celui de  $\text{Na}_{0.42}\text{K}_{0.21}\text{WO}_3$  bleuté en région de la longueur d'onde plus élevée que  $18600 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que ce pouvoir est moindre en région de la longueur d'onde plus basse que  $18600 \text{ cm}^{-1}$ . Par conséquent, le couleur produite en région ayant le grand pouvoir réflecteur régulier est prédominant sur la couleur des cristaux.

En outre, le spectre de réflecteur régulier peut être obtenu par la mesure directe en surface de la tablette comprimée. Les résultats obtenus sont exposés dans la Fig. 5. Pour que ce pouvoir réflecteur soit petit à la région montrée dans la Fig. 5. D'après la Fig. 4, on comprend qu'il est défavorable pour faire ces mesures en pareille région. En tenant compte de cette raison, les résultats indiqués dans la Fig. 5 soutiendraient les valeurs calculées à la Fig. 4.

Les spectres de réflecteur régulier sont plus semblable aux spectres d'absorption que la courbe de dispersion d'indices de réfraction. La couleur du cristal tétragonal de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  est probablement influencé par des coefficients d'absorption.

Bien que le cristal cubique de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ait la variété de la couleur, tous les cristaux tétragonaux de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_y\text{WO}_3$  et  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  sont entre violine et bleu. En comparant le cristal de  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{WO}_3$  avec le cristal cubique de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , on voit non seulement la variété de la couleur du cristal mais encore on observe la faible intensité d'absorption et la métallescence discrète. Puisque la couleur, la métallescence et l'intensité d'absorption ont été commun aux bronzes tétragonaux,

on peut supposer que ces propriétés physiques auraient quelques rapports à la structure du cristal. C'est probablement confirmé par le compte rendu proposé par Bither et al. (17) sur le bronze cubique de potassium. Ils ont trouvé que ce bronze porte la structure pérovskite préparé sous une haute pression en donnant la couleur jaune brillante. La bande d'absorption trouvée en région de  $17000-22000\text{ cm}^{-1}$  est seulement obtenue à  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  possédant une grande valeur de  $x$ , mais nous n'avons pas trouvé la bande pareille aux bronzes tétragonaux. Ceci s'accorde avec le rapport donné par Goodenough, c'est-à-dire, il a montré que l'état  $t_{2g}$  se trouve dans son diagramme seulement sous la grande valeur de  $x$ .

### Bibliographie

- 1) S. Fujieda : Science of Light, **18**, 1 (1969).
- 2) D.G. Avery : Proc. Phys. Soc., **B64**, 1087 (1951) ; **B65**, 452 (1952).
- 3) J.B. Goodenough : Bull. Soc. Chim. France, **4**, 1200 (1965).
- 4) S. Utsumi et S. Fujieda : Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1714 (1970).
- 5) B.A. Raby et C.V. Banks : Anal. Chem., **36**, 1106 (1964).
- 6) L.G. Schulz : J. Opt. Soc. Am., **44**, 357 (1954) ; L.G. Schulz et F.R. Tangherlini : J. Opt. Soc. Am., **44**, 362 (1954).
- 7) G. Hass et J.E. Waylonis : J. Opt. Soc. Am., **51**, 719 (1961).
- 8) M.E. Straumanis : J. Am. Chem. Soc., **71**, 679 (1949).
- 9) R. Kiriya et H. Kiriya : "Kozo Muki Kagaku" Kyoritsu Shuppan Co., Tokio (1964) 2<sup>e</sup> éd., Vol. 1, p. 263.
- 10) S. Makishima : Kagaku (La science), **22**, 640 (1952).
- 11) M.J. Sienko et B. Banerjee : J. Am. Chem. Soc., **83**, 4149 (1961).
- 12) L.D. Ellerbeck, H.R. Shanks, P.H. Sidles et G.C. Danielson : J. Phys. Chem., **35**, 298 (1961).
- 13) M.J. Sienko et S.M. Morehouse : Inorg. Chem., **2**, 485 (1963).
- 14) H.R. Shanks, P.H. Sidles et G.C. Danielson : Advan. Chem. Ser., **39**, 237 (1963).
- 15) M.J. Sienko : Advan. Chem. Ser., **39**, 224 (1963).
- 16) S. Fujieda : J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 3351 (1973).
- 17) T.A. Bither, J.L. Gillson et H.S. Young : Inorg. Chem., **5**, 1559 (1966).