

# THÈSE

### présentée à

### L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur 3ème cycle Mention Chimie Structurale

par

Francis ABRAHAM

Maître ès Sciences

Assistant au C.U. de Valenciennes

CONTRIBUTION A L'ETUDE CRISSALEOCHEMIQUE DU SYSTEME Bi - Ru - O

Soutenue le 13 Mars 1975, devant la commission d'examen:

MM. J. HEUBEL

Président

- R. FOURETD. THOMAS
- Examinateurs
- A. DUQUESNOY
- G. PEREZ Membres invités

i -

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit

et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE? KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBART, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT HONORAIRE DE L'UNIVERSITE DES

SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

R. DEFRETIN

### PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES

SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

#### PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre M. BEAUFILS Jean-Pierre M. BECART Maurice M. BLAYS Pierre M. BONNEMAN Pierre M. BONTE Antoine M. BOUGHON Pierre M. BOUISSET Simon M. BOURIQUET Robert M. CELET Paul M. CONSTANT Eugène M. CORSIN Pierre M. DECUYPER Marcel M. DELATTRE Charles M. DELHAYE Michel M. DERCOURT Michel M. DURCHON Maurice M. FAURE Robert M. FOURET René M. GABILLARD Robert M. GLACET Charles M. GONTIER Gérard M. GRUSON Laurent M. GUILLAUNE Jean M. HEUBEL Joseph M. LANSRAUX Guy M. LEBRUN André M. LEHMANN Daniel Mme LENOBLE Jacqueline M. LINDER Robert M. LOMBART Jacques

Astronomie Chimie Physique Physique atomique et moléculaire Géographie Chimie appliquée Géologie appliquée Algèbre Physiologie animale Biologie végétale Géologie générale Electronique Paléontologie Géométrie Géologie générale Chimie physique Géologie générale Biologie expérimentale Mécanique Physique du solide Electronique Chimie organique Mécanique Algèbre Microbiologie Chimie minérale Physique atomique et moléculaire Electronique Géométrie Physique atomique et moléculaire Biologie et physiologie végétale Sociologie

M. LUCQUIN Michel M. MAILLET Pierre M. MONTARIOL Frédéric M. MONTREUIL Jean M. PARREAU Michel M. POUZET Pierre M. PROUVOST Jean М. SCHILTZ René Mme SCHWARTZ Marie-Hélène M. TILLIEU Jacques M. TRIDOT Gabriel M. VAILLANT Jean M. VIDAL Pierre M. VIVIER Emile M. WERTHEIMER Raymond M. ZEYTOUNIAN Radyadour

Chimie physique Sciences économiques Chimie appliquée Biochimie Analyse Analyse numérique Minéralogie Physique atomique et moléculaire Géométrie Physique théorique Chimie appliquée Analyse Automatique Biologie cellulaire Physique atomique et moléculaire Mécanique

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

М.	BELLET Jean
М.	BILLARD Jean
М.	BODARD Marcel
М.	BOILLET Pierre
Μ.	BONNOT Ernest
М.	BRIDOUX Michel
Μ.	CAPURON Alfred
М.	DEPREZ Gilbert
Μ.	DEVRAINNE Pierre
Μ.	GOUDMAND Pierre
M	GUILBAULT Pierre
Μ.	LABLACHE-COMBIER Alain
M.	LACOSTE Louis
Mme	LEHMANN Josiane
Μ.	LOUCHEUX Claude
Μ.	MAES Serge
Me11	le MARQUET Simone
Μ.	MIGEON Michel
Μ.	MONTEL Marc
Μ.	PÁNET Marius
М.	RACZY Ladislas
Μ.	ROUSSEAU Jean-Paul
M.	SALMER Georges
Μ.	SEGUIER Guy

Physique atomique et moléculaire
Physique du solide
Biologie végétale
Physique atomique et moléculaire
Biologie végétele
Chimie physique
Biologie animale
Physique théorique
Chimie minérale
Chimie physique
Physiologie animale
Chimie organique
Biologie végétale
Analyse
Chimie physique
Physique atomique et moléculaire
Probabilités
Chimie physique
Physique du solide
Electrotechnique
Electronique
Physiologie animale
Electronique
Electrotechnique

### MAITRES DE CONFERENCES ET CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. ADAM Michel
M. ANDRE Charles
M. ANGRAND Jean-Pierre
M. ANTOINE Philippe
M. BART André
M. BEGHIN Paul
M. BKOUCHE Rodolphe
M. BOILLY Bénoni
M. BONNEMAN Jean-Louis
M. BOSCQ Denis
M. BREZINSKI Claude

Sciences économiques Sciences économiques Géographie Analyse Biologie animale Mécanique Algèbre Biologie animale Biologie végétale Probabilités Analyse numérique M. BRUYELLE Pierre M. CARREZ Christian M. CORDONNIER Vincent M. CORTOIS Jean M. COQUERY Jean-Marie M. COULON Jean Melle DACCHARI Monique M. DEBOURSE Jean-Pierre M. DEBRABANT Pierre M. DHAINAUT André M. DELAUNAY Jean-Claude M. DERIEUX Jean-Claude M. DOUKHAN Jean-Claude M. DRIEUX Baudoin M. DUEE Gérard M. DYMENT Arthur M. ESCAIG Bertrand Mme EVRARD Micheline M. FONTAINE Jacques-Marie M. FOURNET Bernard M. FROELICH Daniel M. GAMBLIN André M. GOBLOT Rémi M. GOSSELIN Gabriel M. GRANELLE Jean-Jacques M. GUIGOU Jean-Louis M. GUILLAUNE Henri M. HECTOR Joseph M. HERMAN Maurice M. JOURNEL Gérard Melle KOSMANN Yvette M. KREMBEL Jean M. LANGRAND Claude M. LAURENT François Melle LEGRAND Denise Melle LEGRAND Solange M. LENTAKER Firmin M. LEROY Jean-Marie M. LEROY Yves M. LHENAFF René M. LOCQUENEUX Robert M. LOUAGE Francis M. MAHIEU Jean-Marie Mem N'GUYEN VAN CHI Régine M. MAIZIERES Christian M. MALAUSSENA Jean-Louis M. MESSELYN Jean M. MONTUELLE Bernard M. NICOLE Jacques M. PAQUET Jacques M. PARSY Fernand M. PECQUE Marcel M. PERROT Pierre M. PERTUZON Emile M. PONSOLLE Louis M. POVY Lucien M. ROGALSKI Marc M. ROY Jean-Claude

Géographie Informatique Informatique Physique nucléaire et corpusculaire Psycho-physiologie Electrotechnique Géographie Gestion des entreprises Géologie appliquée Biologie animale Sciences économiques Microbiologie Physique du solide Informatique Géologie appliquée Mécanique Chimie appliquée Chimie appliquée Electronique biochimie Chimie physique Géographie Algèbre Sociologie Sciences économiques Sciences économiques Sciences économiques Géométrie Physique spatiale Physique atomique et moléculaire Géométrie Biochimie Probabilités Automatique Algèbre Algèbre Géographie Chimie Appliquée Electronique Géographie Physique théorique Electronique Physique atomique et moléculaire Géographie Automatique Sciences économiques Physique atomique et moléculaire Biologie appliquée Chimie appliquée Géologie générale Mécanique Chimie physique Chimie appliquée Physiologie animale Chimie physique Automatique Analyse Psycho-physiologie

M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SOMME Jean
Melle SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WATERLOT Michel
M. WATERLOT Michel
M. YVON Jean-Pierre
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Sociologie Chimie organique Géographie Biochimie Sciences économiques Electronique Automatique Sociologie Chimie minérale Mécanique Informatique Géologie générale Analyse numérique Algèbre A MONSIEUR DANIEL THOMAS

Témoignage de ma sincère amitié

.

A MA FEMME

Témoignage de ma tendresse

### A MA FILLE

Témoignage de mon profond attachement

A MES PARENTS

Sans leurs sacrifices et leur soutien constant, ce travail n'durait pu être mené à bien; Qu'ils soient assurés de toute mon affection

A MES FRERES

A TOUS LES MIENS

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Cristallochimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur THOMAS.

C'est au constant dévouement et aux conseils judicieux de Monsieur le Professeur THOMAS que nous devons la réalisation de ce travail. Nous ne saurions assez lui prouver notre sincère reconnaissance. Qu'il nous soit permis de l'assurer de notre amitié.

Nous prions Monsieur le Professeur HEUBEL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, de bien vouloir croire que nous savons apprécier l'honneur qu'il nous fait en présidant notre Jury de thèse.

Monsieur FOURET, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Monsieur DUQUESNOY, Professeur à l'Université de Picardie, Monsieur PEREZ, Professeur à l'Université de Rouen, ont bien voulu nous honorer en acceptant de juger notre travail. Nous leur adressons l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Les mesures électriques ont été effectuées dans le laboratoire de Monsieur le Professeur DUQUESNOY, qu'il soit assuré de nos remerciements. Ces mesures doivent d'ailleurs être poursuivies avec sa collaboration.

Nous exprimons notre vive gratitude à Monsieur GRANDJEAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes, et à ses collaborateurs pour avoir mesurer les intensités des réflexions sur monocristal.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie, pour sa collaboration très étroite. Sa juste compétence dans de nombreux domaines et son amical dévouement ont largement contribué à la réalisation de ce travail.

Nous devons associer à ces remerciements les membres du service

"Méthodologie et Mesures physiques" de l'E.N.S.C.L. pour leur amical soutien, notamment Monsieur TREHOUX qui nous a initié à la programmation.

Nous remercions Monsieur BONTE, Maître-Assistant à l'E.U.D.I.L., pour les prises de photos au microscope électronique.

Madame SONDAG et Monsieur GASPARD, avec l'aide amicale de Madame LEMAN, ont effectué l'impression de ce mémoire avec une réelle diligence et beaucoup de minutie. Nous tenons à les remercier. Les travaux relatifs aux combinaisons de l'oxyde de bismuth avec d'autres oxydes sont relativement peu nombreux. Cette rareté provient peutêtre de la difficulté d'utilisation de  $Bi_2O_3$  à haute température, difficulté due à son agressivité à l'égard des matériaux constituant les enceintes réactionnelles. Les résultats obtenus par LEWIN et ROTH (1) sur l'influence de l'addition de faibles quantités d'oxydes M<sub>2</sub>O, MO, M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MO<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont concordants. FRIT et Coll. ont précisé les phases rencontrées dans le système  $Bi_2O_3$  - TeO<sub>2</sub> à 750°C (2) et 450°C (3). Des résultats contradictoires apparaissent cependant dans l'étude de certains systèmes binaires ou ternaires.

Dans le but de contribuer à la connaissance des combinaisons oxygénées du bismuth III et d'autres éléments, certains systèmes ont déjà fait l'objet d'études au laboratoire:  $Bi_2O_3$  - SrO (4),  $Bi_2O_3$  - PbO et  $Bi_2O_3$  - CuO (5),  $Bi_2O_3$  - CaO (6). Ces travaux n'ont pas seulement pour but d'identifier de nouvelles phases mais également de rassembler les matériaux nécessaires à une meilleure compréhension du comportement cristallochimique du bismuth. En effet, on connait relativement peu de structures cristallines d'oxydes mixtes contenant du bismuth et un ou plusieurs autres métaux. Les premières déterminations semiquantitatives sont dues à SILLEN et AURIVILLIUS (7) et à SILLEN et SILLEN (8) qui se sont particulièrement intéressés à quelques solutions solides isolées dans le systèmes  $Bi_2O_3$  - CaO,  $Bi_2O_3$  - SrO,  $Bi_2O_3$  - PbO,  $Bi_2O_3$  - CdO. AURIVILLIUS a étudié les structures des composés quaternaires du type  $(BiMe)_6R_4O_{18}$  (9) (Me = Na, K, Ca, Sr, Ba, Pb; R = Nb, Ta, Ti), de 1'oxyde binaire Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (10) et de l'oxyde ternaire BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (11), proposant de localiser l'oxygène à partir de considérations stéréochimiques (encombrement, longueurs de liaison). La structure de  $Bi_{12}GeO_{20}$ , composé piézoélectrique, a été déterminée par ABRAHAMS (12), qui confirme les hypothèses de SILLEN (13). Les bismuthites alcalins NaBiO2 et KBiO2 ont également fait l'objet de recherches (14), (15). Enfin la détermination de la structure de Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> a été récemment menée à bien (5). La position des atomes de bismuth est, en général, déterminée avec une grande précision, en raison de leur pouvoir diffractant

qui domine largement le spectre. En revanche, celle des autres atomes métalliques, et a fortiori de l'oxygène, est beaucoup plus imprécise et, dans le cas de ces derniers, souvent déduite de considérations stéréochimiques. Seules des études structurales précises, fondées sur des mesures d'intensité rigoureuses et corrigées des effets de l'absorption, peuvent contribuer à accroître nos connaissances sur la cristallochimie du bismuth, et en particulier sur l'activité stéréochimique du doublet solitaire de la sous-couche 6s.

La cristallochimie du ruthénium est en voie de développement. Le degré d'oxydation II n'est connu à l'état solide que sous forme de complexes. Il en était de même du degré III, mais récemment DARRIET et GALY (16) ont pu le stabiliser dans l'oxyde NaRu<sub>2</sub>O4 (1 RuIII et 1 RuIV), tandis que BOUCHARD et WEIHER (17) l'ont caractérisé dans la phase de type perovskite LaRuO3. Ru(IV) est, par contre, très stable dans les composés solides: les combinaisons de RuO<sub>2</sub> et des oxydes de terres rares ont fait l'objet des travaux de BERTAUT et Coll. (18). L'étude des systèmes oxyde alcalino-terreux - oxyde de ruthénium (IV) a permis à RANDALL et WARD (19) d'isoler CaRuO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub> BaRuO<sub>3</sub> et Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>; les deux premiers oxydes sont du type perovskite (19), BaRuO3 possède une structure originale (20) fondée sur une séquence de neuf couches BaO3, le dernier enfin appartient au type K2NiF4 (19). Les degrés d'oxydation supérieurs sont beaucoup moins connus: DARRIET et GALY (16) stabilisent Ru(V) dans Na<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub> et Na<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Ru(VI) devrait exister dans les ruthénates solides (21); Ru(VII) apparaît en coordination tétraédrique dans KRuO4 (22) et Ru(VIII) dans les molécules tétraédriques de l'oxyde RuO4.

Lorsque ce travail a été entrepris, la seule données bibliographique parvenue à notre connaissance sur le système  $Bi_2O_3 - RuO_2$  était une étude de BOUCHARD (23): cet auteur prépare une phase  $Bi_2Ru_2O_7$  par chauffage à 1000°C de mélanges compressées de  $Bi_2O_3$ ,  $RuO_2$  et Ru en tube de silice scellé sous vide. La composition du mélange incline à penser que le but de l'expérience était la préparation d'une phase de type perovskite de formule  $BiRuO_3$ .  $Bi_2Ru_2O_7$  ainsi préparé présente une conductibilité électrique de type métallique. Cette étude, effectuée sous vide, ne concernant qu'une seule composition, il nous a paru intéressant d'examiner l'ensemble du système  $Bi_2O_3 - RuO_2$ , à diverses températures, afin d'isoler éventuellement d'autres phases, d'étudier leur comportement et de préciser leur structure cristalline.

- 2 -

### PLAN DU MEMOIRE

Chapitre I: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II: MISE EN EVIDENCE DES PHASES

II.1.: Les produits de départ
II.2.: Etude du système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - RuO<sub>2</sub>
II.3.: Etude des phases P. et F.C.

Chapitre III: STRUCTURE DE Bi3Ru3O11

III.1.: Préparation des monocristaux
III.2.: Etude sur film: détermination du groupe d'espace
III.3.: Mesure et traitement des intensités des réflexions
III.4.: Détermination et affinement de la position des atomes lourds
III.5.: Détermination et affinement de la position des atomes d'oxygène
III.6.: Description de la structure
III.7.: Discussion de la structure
III.8.: Mise en évidence de phases isotypes

Chapitre IV: STRUCTURE DE Bi2Ru207

IV.1.: Rappels sur la cristallographie des pyrochlores

IV.2.: Affinement "sur poudre"

IV.3.: Affinement "sur monocristal"

IV.4.: Description et discussion de la structure

RESUME ET CONCLUSIONS

Annexe I: Diffractogrammes des produits de départ Annexe II: Facteurs de structure observés et calculés pour Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## CHAPITRE I

### I.1. LA PREPARATION DES PHASES

Le mélange des deux oxydes ou d'oxyde et de métal est finement broyé au mortier d'agate. Il est ensuite porté à différentes températures durant des temps variables dans des enceintes réactionnelles de matériaux de types divers (alumine frittée, spinelle, zircone, platine, or) afin de s'affranchir d'une intervention éventuelle de ceux-ci sur l'échantillon; le chauffage s'effectue soit à l'air, soit sous atmosphère neutre (Argon), soit sous vide.

### I.2. L'IDENTIFICATION DES PHASES: LA METHODE DE DEBYE-SCHERRER

Cette méthode permet une identification rapide des différentes phases présentes dans l'échantillon. De plus, dans certains cas, elle autorise, pour les phases pures, la détermination du système cristallin et des paramètres de maille. La précision de la mesure des angles de diffraction est faible en raison du nombre de facteurs susceptibles d'intervenir, elle peut cependant être améliorée par l'utilisation d'un étalon interne.

La chambre à focalisation verticale "NONIUS" applique la méthode de DEBYE-SCHERRER et présente le double avantage de la réalisation simultanée de quatre clichés et d'un temps de pose réduit. Le rayonnement utilisé est issu d'un tube à anticathode de cuivre dont la radiation Ka est isolée par un monochromateur à lame de quartz courbe.

### I.3. ETUDE DE LA TRANSFORMATION DES PHASES

### I.3.1. L'analyse thermique différentielle

Toute transformation mettant en jeu un échange d'énergie se traduit sur une courbe d'analyse thermique différentielle par un pic dont le départ donne la température de début de transformation. Les creusets utilisés sont en alumine frittée, mais afin d'éviter la réaction de l'alumine avec le mélange après fusion, les creusets sont recouverts intérieurement d'une fine couche d'or déposée par évaporation sous vide.

### I.3.2. La diffractométrie X à haute température

Elle utilise le même principe que la chambre à focalisation précédemment évoquée. L'échantillon, déposé sur une grille d'or en raison de l'agressivité de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vis à vis des autres supports, est placé au centre d'un four électrique dont la programmation en température est couplée au déplacement vertical de la cassette porte-film. Cette technique fournit le cliché de diffraction X de l'échantillon en fonction de la température et permet la mise en évidence de toute transformation chimique ou structurale intervenant au sein du produit.

### I.4. L'ANALYSE CHIMIQUE

### I.4.1. Analyse des éléments métalliques

Les composés formés étant pratiquement inattaquables par les réactifs courants, tout dosage en solution s'est avéré impossible. Il a donc été fait appel à une méthode de dosage des éléments à l'état solide: la microanalyse par sonde électronique. Cette technique présente, de plus, l'avantage de pouvoir être employée pour le dosage des éléments métalliques dans un monocristal, même de faibles dimensions. Sa précision n'atteint pas celle des dosages classiques. Néanmoins, elle a permis de vérifier que la concentration en éléments métalliques des phases isolées correspondait à la composition initiale des mélanges d'oxydes.

### I.4.2. Dosage de l'oxygène

Il a longtemps posé des problèmes dans les composés inorganiques et sa concentration est, le plus souvent, déduite par différence. Une technique a été récemment mise au point: la réduction à très haute température par le carbone sous atmosphère de gaz inerte, suivie d'une analyse chromatographique des gaz (24). Elle semble donner des résultats très satisfaisants, même dans le cas des oxydes réfractaires. Ne disposant pas de l'appareillage nécessaire, nous avons eu recours à la réduction sous hydrogène sec à 600°C: les composés isolés sont, dans ces conditions, faiblement réductibles à l'état métallique.

- 8 -

D'autre part, les variations de masse notées lors du chauffage des mélanges ou lors de la transformation, conduisent à une valeur approchée de la teneur en oxygène. Enfin, le centre de microanalyse du C.N.R.S. a tenté, pour la première fois, de doser l'oxygène dans des composés minéraux par réduction sous hydrogène; les résultats obtenus semblent reproductibles et confirment nos estimations.

### I.5. LA DETERMINATION DES PARAMETRES DE MAILLE: LE DIFFRACTOMETRE DE POUDRE

La détermination des paramètres de maille s'effectue au mieux au moyen du diffractomètre de poudre. Bien que beaucoup plus longue que la méthode photographique, cette technique permet une mesure précise des angles de diffraction de BRAGG. La poudre, finement broyée au mortier d'agate, est déposée sur une lame de verre préalablement dépolie qui est placée verticalement au centre d'un goniomètre. L'épaisseur de produit déposé doit être constante et aussi faible que possible afin de minimiser les erreurs dues à l'excentrement de l'échantillon et à l'absorption, qui peuvent être importantes dans notre cas puisque les composés étudiés contiennent du bismuth. Il faut d'ailleurs noter que, quelles que soient les précautions prises, les réflexions aux angles 0 faibles restent fortement entachées d'erreur en raison de l'importance que prennent alors les irrégularités de la surface diffractante.

Le diffractomètre utilisé est de marque SIEMENS. Le rayonnement X (anticathode de cuivre) est filtré par du nickel. Le compteur à scintillation est couplé à une baie de mesure permettant une discrimination d'amplitude et munie d'une sortie numérique sur imprimante. Un dispositif d'avancement pas à pas permet de mesurer l'intensité du rayonnement diffracté pendant un temps donné à des intervalles d'angle faibles couvrant la totalité de la réflexion. Le profil de la raie est ensuite tracé à partir de ces intensités.

### I.6. LA DETERMINATION DU NOMBRE DE FORMULES PAR MAILLE

Elle repose sur la mesure de la masse spécifique  $\rho$  (en g.cm<sup>-3</sup>), qui est reliée à la masse molaire M (en g.), au volume de la maille V (en cm<sup>3</sup>) et au nombre de formules par maille Z, par la relation:

 $Z = \frac{\rho \cdot V}{M} \quad 0,602$ 

Diverses techniques peuvent être mises en oeuvre pour la mesure de  $\rho$ . La flottation de la poudre ou de monocristaux dans des liquides de masse spécifique voisine de celle du solide est ici exclue en raison de la valeur élevée de  $\rho(29g.cm^{-3})$ . L'utilisation de la méthode de la poussée hydrostatique, mise au point notamment par RABARDEL et Coll. (25), est indispensable lorsqu'une grande précision est nécessaire, par exemple dans le cas de la mise en évidence de la nature de la non-stoechiométrie d'une solution solide. La méthode picnométrique, enfin, de mise en oeuvre plus aisée, est suffisante pour atteindre une valeur approchée de Z. C'est, en raison de sa simplicité, celle que nous avons retenue.

Le liquide utilisé est l'orthophtalate de diéthyle. Le produit, généralement pulvérulent, est recouvert d'un peu de liquide et subit un dégazage prolongé sous vide. La précision, qui peut atteindre 1%, dépend de la masse de produit et de la constance de la température en cours de mesure.

### I.7. L'ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES MONOCRISTAUX

Elle est menée par les méthodes classiques:

- la méthode de LAUE en retour, qui convient particulièrement dans le cas de nos échantillons fortement absorbants, permet l'orientation du cristal et la détermination de la symétrie;

- la méthode du cristal tournant permet de parfaire le réglage et fournit le paramètre le long de l'axe de rotation;

- la méthode de WEISSENBERG, enfin, conduit aux autres paramètres et au symbole de diffraction du groupe de symétrie.

### I.8. LA MESURE DES INTENSITES EN VUE DE LA DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRIS-TALLINE

### I.8.1. <u>Mesure</u> des intensités diffractées par un échantillon pulvérulent

Les intensités des réflexions sont collectées sur un diffractomètre manuel identique à celui utilisé pour la mesure précise des angles de BRAGG.

- 10 -

La poudre est broyée au mortier d'agate et seuls les grains de diamètre inférieur à  $40\mu$  sont retenus par tamisage; elle est ensuite pressée dans le porteéchantillon et maintenue par une feuille d'houstaphan ou de cellophane. L'épaisseur de l'échantillon doit être, cette fois, beaucoup plus importante afin de s'affranchir des erreurs d'absorption: il convient de choisir une épaisseur telle que le faisceau direct soit totalement absorbé quel que soit l'angle de diffraction. L'échantillon est, de plus, animé d'un mouvement de rotation (34 trs/mn) autour de la perpendiculaire à sa surface afin d'atténuer les effets de la nonhomogénéité de la granulométrie et des orientations préférentielles éventuelles, et d'un mouvement d'oscillation autour de l'axe du goniomètre (± 1° en 1,25 sec.), de part et d'autre de la position de réflexion, qui augmente le nombre de cristallites contribuant à la mesure. Alors qu'en l'absence d'oscillation, des grains de dimensions voisines de 5µ sont nécessaires pour obtenir des intensités reproductibles, l'oscillation permet l'utilisation d'une granulométrie qui peut atteindre 60µ.

Cette méthode peut fournir, comme nous le verrons, de bons résultats, à condition que la structure soit de haute symétrie, c'est à dire que le nombre de paramètres inconnus soit faible.

### I.8.2. Mesure des intensités sur monocristal

Les phases étudiées contenant un élément lourd, le bismuth, la détermination des paramètres de position des atomes d'oxygène nécessite des mesures d'intensité aussi précises que possible. Le recours au diffractomètre est donc indispensable. L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique NONIUS CAD.4. La radiation est issue d'un tube à anticathode de molybdène dont le rayonnement Mo Ka<sub>1</sub> est isolé par un monochromateur à cristal de graphite ( $\lambda_{MO \ Ka_1} = 0,70926$  Å). Ce type de diffractomètre ne nécessite aucun réglage préalable du monocristal, hormis le réglage optique au centre du goniomètre. La recherche de trois réflexions permet l'obtention d'une matrice d'orientation qui, après affinement, conduit aux angles de positionnement du compteur pour l'obtention de toutes les réflexions.

- 11 -

### CHAPITRE II

## MISE EN EVIDENCE DES PHASES

#### II.1. LES PRODUITS DE DEPART

### II.1.1. Le sesquioxyde de bismuth

Le sesquioxyde de bismuth est un produit commercial (Johnson Matthey et Co) de pureté supérieure à 99,9%. Il est porté, avant son emploi, à une température de l'ordre de 400°C afin de décomposer le carbonate éventuellement présent. Le sesquioxyde de bismuth présente plusieurs variétés polymorphiques:

- la forme stable de  $Bi_2O_3$  à température ambiante, la variété  $\alpha$ , est de symétrie monoclinique (a = 5,85 Å, b = 8,166 Å, c = 7,51 Å,  $\beta$  = 112°56'). Sa structure a été récemment affinée par MALMROS (26).

- Cette variété se transforme à 730°C en phase stable  $\delta$  de symétrie cubique. SILLEN (13) propose un réseau de Bravais primitif tandis que GATTOW et SCHRODER (27), lors d'une étude sur poudre à haute température, aboutissent à un modèle cubique à faces centrées de paramètre a = 5,66 Å,du type CaF<sub>2</sub> déficitaire en anions. Enfin ZAV'YALOVA et IMAMOV (28) tranchent à l'aide de la diffraction d'électrons en faveur du modèle de SILLEN. Il est clair que si l'existence de  $\delta$  ne fait aucun doute, sa structure reste à élucider, par le recours, par exemple, à la diffraction des neutrons. Elle sera néanmoins désignée dans la suite de ce travail par l'expression "cubique à faces centrées".

- Lors du refroidissement de la forme  $\delta$  apparaîtrait une phase  $\beta$ métastable, de symétrie quadratique (a = 10,95 Å, c = 5,63 Å). GATTOW et SCHUTZ (29) l'obtiennent par trempe de l'oxyde de bismuth fondu en creuset de platine et LEVIN et ROTH (1) d'une part, RAO et Coll. (30) d'autre part, par refroidissement, à une vitesse non précisée, de la variété de haute température. Elle n'a pas été mise en évidence dans notre étude, pas plus que dans d'autres travaux effectués au laboratoire.

- Enfin, certains auteurs ont isolé une phase cubique centré (31), (32), (33), (34), (35); il est clair, actuellement, qu'il s'agit en fait d'une solution solide provenant de la réaction de  $Bi_2O_3$  sur les oxydes ou les métaux constituant les enceintes réactionnelles.

II.1.2. Le ruthénium et le dioxyde de ruthénium

RuO<sub>2</sub> est un oxyde bleu noir à conduction de type métallique (36), cristallisant dans le système quadratique:  $a = 4,4910_3$  Å,  $c = 3,1064_2$  Å (37). Sa structure, de type rutile, a fait l'objet de plusieurs déterminations (38), (39).

Il peut être préparé par oxydation du métal par un mélange soude persulfate de potassium, suivie de la distillation du tétroxyde et de la précipitation de l'oxyde Ru<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,xH<sub>2</sub>O par l'acétone. La calcination du précipité fournit RuO<sub>2</sub>. Le produit obtenu est chimiquement très résistant, même une attaque alcaline oxydante ne parvient pas à le faire passer totalement en solution; aussi son analyse n'a pu être menée à bien. Néanmoins, son emploi dans les mélanges destinés à l'étude du système ayant conduit souvent à des résultats contradictoires, il est vraisemblable que l'oxyde ainsi préparé contient des traces de sodium.

Il a donc été nécessaire de faire appel au produit commercial fourni par les laboratoires FLUKA, qui s'est révélé satisfaisant.

Une autre méthode de préparation de RuO<sub>2</sub> consiste à oxyder le métal sous courant d'oxygène à 1000°C; il n'a pas été nécessaire, en fait, d'y recourir car dans toutes les expériences effectuées à l'air, le ruthénium peut remplacer l'oxyde. Il convient alors, aux températures de l'ordre de 700°C, de procéder au broyage intermédiaire du produit de manière à assurer l'oxydation totale du métal. C'est cette dernière technique qui a été finalement retenue en raison de sa simplicité. Le métal utilisé est d'origine TOUZART et MATIGNON, ou encore FLUKA (99,9%).

Les spectres de rayons X des produits de départ, relevés sur la chambre à focalisation, sont rassemblés en annexe I. Ils diffèrent sensiblement de ceux qui sont proposés dans le fichier cristallographique de l'A.S.T.M. (1965).

### II.2. ETUDE DU SYSTEME Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - RuO<sub>2</sub>

х

II.2.1. Préparation des mélanges

Leur composition est définie par la fraction molaire du dioxyde de ruthénium:

nombre de moles de RuO<sub>2</sub>

nombre de moles de RuO<sub>2</sub> + nombre de moles de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les différents mélanges de composition échelonnée par intervalles x = 0,1sont intimement broyés au mortier d'agate.

II.2.2. Etude par chauffage à température constante

Les mélanges sont portés à différentes températures, pendant des temps inversement proportionnels à la température, dans des creusets en alumine frittée. Ce matériau est apprécié pour ses qualités mécaniques et son inertie chimique; il convenait néanmoins d'éprouver cette dernière qualité. La preuve est apportée indirectement en effectuant divers essais de chauffage dans des enceintes réactionnelles de différents matériaux (magnésie, zircone, or): ils conduisent à des résultats identiques. Les creusets sortis du four sont refroidis à l'air. L'analyse radiocristallographique fournit les résultats suivants:

- Maintien à 700°C

 $x \leq 0,6$ :  $\alpha Bi_2 O_3$  + une nouvelle phase appelée P  $x \geq 0,7$ : P + RuO<sub>2</sub>

- <u>Maintien à 750°C, 800°C, 850°C</u>

 $x \leq 0,6$ : P +  $\alpha Bi_2 O_3$  ou une phase cubique centrée (C.C.)  $x \geq 0,7$ : P + RuO<sub>2</sub>

La phase "C.C." est une solution solide obtenue dans de nombreux systèmes avec  $Bi_2O_3$  et fut longtemps considérée comme la forme allotropique  $\gamma$  de  $Bi_2O_3$ . SILLEN et AURIVILLIUS (40), avec raison, lient l'apparition de cette phase à la présence d'impuretés. Elle a été mise en évidence au laboratoire dans l'étude des systèmes  $Bi_2O_3$  - PbO et  $Bi_2O_3$  - CaO; elle apparaît alors par trempe des mélanges riches en  $Bi_2O_3$ . Le paramètre de maille est pratiquement constant, quel que soit l'oxyde étranger, et voisin de 10,2 Å. La phase que nous observons s'indexe effectivement dans le système cubique centré en considérant un paramètre de 10,2 Å.

La composition de la phase P est précisée par chauffage de mélanges de composition comprise entre 0,6 et 0,7; les résultats suivants sont observés:

> - de\_800°C à 950°C x < 0,67: C.C. + P x = 0,67: P x > 0,67: P + RuO<sub>2</sub>

La phase P apparaît donc pure pour x = 0,67 et aurait pour composition  $Bi_2O_3, 2RuO_2$ .

- <u>à 950°C</u> apparaissent pour tous les mélanges, en plus des réflexions dues aux phases précédentes, des nouvelles raies attribuées à un composé dénommé F.C. qui coexiste avec P: cette nouvelle phase semble identique au composé de type pyrochlore mis en évidence par BOUCHARD.

- <u>dès 975°C</u> P a totalement disparu.

Afin d'éviter les interférences dues aux phases métastables de  $Bi_2O_3$ , de nouveaux essais sont effectués à  $680^{\circ}C$ , température suffisamment basse pour maintenir la forme monoclinique de  $Bi_2O_3$ .Les mélanges sont chauffés pendant 8 jours et fréquemment broyés. Les résultats de l'analyse radiocristallographique confirment la présence d'une phase P pure pour x = 0,67, accompagnée de  $\alpha Bi_2O_3$ ou de RuO<sub>2</sub> pour les valeurs de x inférieures ou supérieures à 0,67.

Conclusions

Le chauffage à température constante permet de mettre en évidence deux composés définis pour la même fraction molaire x = 0,67. La phase P apparaît instable et se transforme vers  $950 - 1000^{\circ}$ C en phase F.C. Dans la partie riche en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les résultats sont variables: les composés P ou F.C. sont accompagnés soit de  $\alpha$ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soit de la solution solide C.C.. Afin de préciser ce domaine, des expériences de trempe brutale et des clichés de diffraction X à haute température sont réalisés. Ces deux types de manipulation utilisent de faibles quantités de produit; les mélanges sont préalablement chauffés à 680°C pour supprimer la nonhomogénéité et le facteur cinétique.

- 18 -

### II.2.3. Etude par trempes brutales

Une fine couche de produit est déposée sur une plaque d'or, l'alcool étant utilisé comme liant. Cette plaquette est suspendue par un fil d'acier inoxydable à l'intérieur d'un four vertical. Pour effectuer la trempe à la température désirée, il suffit de couper le fil et d'ouvrir simultanément l'extrémité inférieure du four. Une petite masse d'acier, accrochée au fil, permet d'augmenter la vitesse de chute dans un bécher contenant de l'azote liquide.

Pour x = 0,67, la phase P est obtenue aux différentes températures étudiées (700, 745, 765, 795, 820, 835°C). Pour x < 0,67, les résultats varient avec la température:

- 700 et 745°C: P + αBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 765°C: P + C.C. + Q
- 795, 820, 835°C: P + Q

Q est une nouvelle phase de symétrie quadratique, de paramètres a = 10,9 Å, c = 5,6 Å, isotype de la variété  $\beta$  de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une solution solide de même type a déjà été isolée dans d'autres systèmes et notamment par FRIT et Coll. (2) dans le système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TeO<sub>2</sub> et au laboratoire par GUILLERMO (4) dans le système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SrO. Les paramètres de ces solutions solides quadratiques sont compris entre 10,9 et 11 Å pour a et entre 5,6 et 5,7 Å pour c. Par mesure de densité, les différents auteurs montrent qu'il s'agit d'une solution solide lacunaire en anion dérivant de  $\beta$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il est d'ailleurs possible que cette dernière variété n'existe pas et que son apparition résulte de la contamination de l'oxyde de bismuth par un oxyde étranger.

### II.2.4. Etude par diffraction X à haute température

Afin de préciser la nature des phases du système  $Bi_2O_3$  -  $RuO_2$ dans la partie riche en oxyde de bismuth, l'évolution des mélanges préalablement portés à 680°C est suivie au moyen de la diffraction X à haute température sous atmosphère oxydante.

Pour x < 0,10, le mélange biphasé ( $\alpha Bi_2O_3 + P$ ) se transforme en phase unique, de symétrie cubique à faces centrées, de paramètre a  $\approx$  5,66 Å. C'est une solution solide isotype de la forme  $\delta$  de  $Bi_2O_3$ . Elle a été mise en évidence dans la plupart des systèmes contenant  $Bi_2O_3$ . Pour x > 0,10, la phase cubique à faces centrées apparaît encore mais les raies du composé P subsistent en s'atténuant après la transformation: la limite de solubilité de RuO<sub>2</sub> dans Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donc dépassée.

Pour x = 0,67, la seule transformation de la phase P en la phase F.C. est mise en évidence, suivie à 1000°C de la disparition totale des raies due à la volatilisation des oxydes  $Bi_2O_3$  et  $RuO_2$  (à 1'état de  $RuO_4$ ).

II.2.5. Etude par analyse thermique différentielle

Cette technique a été utilisée pour préciser les températures de transformation. L'appareil est étalonné en suivant l'évolution thermique de  $\alpha Bi_2O_3$  pour une vitesse de chauffage de 150°C/heure; les deux phénomènes endothermiques survenant à 730°C et 830°C correspondent respectivement à la transformation  $\alpha Bi_2O_3 \rightarrow \delta Bi_2O_3$  et à la fusion.

Les mélanges tels que x < 0,67, préalablement portés à 680°C, subissent la transformation  $Bi_2O_3 + P \rightarrow$  solution solide C.F.C. mise en évidence par un pic à 730°C.

Pour x = 0,67, un phénomène endothermique est observé vers 975°C: il est peu intense et étiré sur un intervalle de température important. L'analyse radiocristallographique du produit trempé révèle la présence de la phase F.C.. Le refroidissement montre que le phénomène n'est pas réversible.

### Remarque

La température de transition ainsi déterminée est peu précise en raison de l'aspect du pic et des phénomènes de volatilisation qui deviennent importants et risquent de perturber la transformation.

II.2.6. Conclusions

Cette partie de notre travail met donc en évidence dans le système Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - RuO<sub>2</sub> un seul composé défini, correspondant au rapport Bi/Ru = 1; il semble se présenter sous deux formes: une variété de "basse température", P, inédite, et une variété de "haute température", F.C., déjà signalée par BOUCHARD (23). Le domaine riche en oxyde de bismuth est caractérisé par l'existence d'une solution solide cubique à faces centrées, stable à température supérieure à 730°C, isotype de  $\delta$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par refroidissement, elle conduit à deux solutions solides métastables, l'une de symétrie cubique centrée obtenue par refroidissement lent, l'autre de symétrie quadratique obtenue par trempe brutale. Dans cette zone, le système  $Bi_2O_3 - RuO_2$  se comporte donc comme les systèmes  $Bi_2O_3 - PbO$ ,  $Bi_2O_3 - SrO$  et  $Bi_2O_3 - CaO$ . Aussi n'avons nous pas tenté de préciser le domaine des solutions solides stables ou métastables, préférant porter notre intérêt sur les phases P et F.C. La mise au point de méthodes de préparation de ces phases et leur dosage devaient d'ailleurs montrer qu'il ne s'agit pas de deux variétés polymorphiques d'un même composé et que la phase P n'appartient pas au système  $Bi_2O_3 - RuO_2$  mais au système ternaire Bi - Ru - O.

### II.3. ETUDE DES PHASES P ET F.C.

Le ruthénium est un métal de transition pouvant présenter plusieurs états d'oxydation. L'état IV est le plus stable mais il convient de vérifier que cet état est maintenu dans les préparations utilisant  $RuO_2$  ou atteint dans celles utilisant le métal. Une intervention de l'oxygène atmosphérique est d'autant plus probable que BOUCHARD et GILLSON (41) ont préparé, en vue d'études électriques, la phase  $Bi_2Ru_2O_7$  à partir du mélange stoechiométrique des oxydes chauffé en tube de platine évacué: leur préparation a été effectuée à 900°C donc dans la zone de stabilité de P. L'absence de P semble donc liée à l'absence d'agent oxydant. Certaines expériences confirment ce fait et permettent de cerner la composition des phases P et F.C.

II.3.1. Préparation des phases P et F.C.

II.3.1.1.

Le chauffage d'un mélange  $Bi_2O_3 + 2RuO_2$  en tube d'or scellé à des températures comprises entre 700 et 1000°C conduit à la formation de F.C.

$$Bi_2O_3 + 2RuO_2 \xrightarrow{tube d'or scellé} F.C.$$

L'expérience de BOUCHARD et GILLSON est donc confirmée. La phase F.C. ne contient pas plus d'oxygène que ce qui est prévu par la formule  $Bi_2Ru_2O_7$ . On ne note pas, après réaction, de gonflement du tube d'or qui traduirait un départ d'oxygène: la composition doit être voisine de la stoechiométrie et nous désignerons dans la suite de cet exposé la phase F.C. par la formule  $Bi_2Ru_2O_7$ .

### II.3.1.2.

Sous atmosphère neutre (Argon de pureté 99,999%), le composé formé à 800°C est encore  $Bi_2Ru_2O_7$ .

$$Bi_2O_3 + 2RuO_2 \xrightarrow{Ar} Bi_2Ru_2O_7$$

II.3.1.3.

Par contre, le maintien à l'air, à une température inférieure à  $975^{\circ}$ C, d'un mélange Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,2RuO<sub>2</sub> conduit à la formation de P

$$Bi_2O_3 + 2RuO_2 \xrightarrow{\text{air}} P$$

L'oxyde peut être préparé extemporanément, en introduisant le ruthénium à l'état de métal.

Il apparaît donc que la phase P ne peut se former qu'en présence d'oxygène: elle en contient donc plus que le laisse prévoir la formule  $Bi_2Ru_2O_7$ . C'est en raison de cet excès d'oxygène nécessaire à sa formation que BOUCHARD et GILLSON (41) n'ont pu la mettre en évidence.

### II.3.1.4.

L'excès d'oxygène est éliminé à haute température puisque la phase P portée à une température supérieure à 975°C se transforme en  $Bi_2Ru_2O_7$ . Si la réaction est effectuée en tube d'or scellé, le départ d'oxygène se traduit par un gonflement du tube. La réaction est irréversible: le chauffage de ce dernier composé pendant plusieurs jours à 800°C ne provoque pas la transformation de  $Bi_2Ru_2O_7$ .

### Remarque

La présence de certains oxydes étrangers dans le mélange permet d'abaisser notablement la température de la transformation. C'est le cas, en particulier, des oxydes alcalins. C'est ainsi que la présence de traces d'ions sodium, introduits à l'aide d'une solution diluée de NaNO<sub>3</sub>, stabilise Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aux températures inférieures à 975°C. Il est donc impératif d'utiliser des oxydes particulièrement purs.

### II.3.2. Dosage des éléments

### II.3.2.1. Dosage du bismuth et du ruthénium

L'analyse radiocristallographique montre que, pour les mélanges de composition voisine de x = 0,67, un léger excès de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de RuO<sub>2</sub> introduit dans le produit de départ subsiste après réaction. Le rapport Bi/Ru est donc proche de l. On ne peut cependant écarter la possibilité d'une volatilisation du ruthénium à l'état de RuO<sub>4</sub>, surtout dans les préparations s'effectuant à haute température. Aussi l'analyse du bismuth et du ruthénium a-t-elle été menée sur les deux phases, à l'état solide, à l'aide de la microsonde électronique. Les échantillons sont pulvérulents, ou même, dans le cas de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, à l'état de monocristal isolé lors d'une préparation. L'analyse est particulièrement probante dans ce cas.

Les résultats sont les suivants:

	cristal	poudre	poudre	
	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> 07	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Р	
Bi/Ru	1,01	1,02	1,02	

Ils confirment la valeur du rapport Bi/Ru dans les deux phases. La microanalyse électronique permet également de vérifier l'absence d'éléments provenant de l'enceinte réactionnelle.

### II.3.2.2. Dosage de l'oxygène

Diverses expériences permettent d'approcher la composition en oxygène de la phase P, c'est à dire la valeur de y dans la formule  $Bi_2Ru_2O_{7+v}$ .

a - Lors de la préparation du composé P à partir de  $Bi_2O_3$  et de  $RuO_2$ à l'air se produit une faible augmentation de masse. Cinq manipulations réalisées sur l à 2 g. de mélange à 800°C permettent de relever un gain de masse correspondant à des valeurs de y égales à 0,16, 0,17, 0,19, 0,24 et 0,26 soit en moyenne y = 0,20.

b - En partant de  $Bi_2O_3$  et Ru, le gain de masse pour six manipulations donne les valeurs de y suivantes: 0,17, 0,14, 0,15, 0,13, 0,17, 0,16 soit en moyenne y = 0,15.

c - La formation de  $Bi_2Ru_2O_7$  à partir de  $Bi_2Ru_2O_{7+y}$  s'accompagne d'une diminution de masse; la figure l représente la masse d'un échantillon

- 23 -

porté à 1000°C en fonction du temps. Elle met en évidence une brusque chute de masse suivie d'une diminution linéaire. La première perte est due au départ d'oxygène lors de la transformation, alors que la partie linéaire rend compte de la décomposition de  $Bi_2Ru_2O_7$  par volatilisation de  $RuO_4$  et sans doute de  $Bi_2O_3$ . L'extrapolation de la partie linéaire au temps t = 0 permet de déduire que la réaction

$$Bi_2Ru_2O_{7+y} \rightarrow Bi_2Ru_2O_7 + y/2O_2$$

s'accompagne d'une perte de masse de masse de 8,9 mg. pour une masse de départ de 1,4265 g. Si la formule de  $Bi_2Ru_2O_7$  est exacte, y vaut 0,29.

d - La réduction sous hydrogène à 600°C de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7+y</sub> est totale; l'analyse radiocristallographique montre que le résidu est constitué de bismuth et de ruthénium:

 $Bi_2Ru_2O_{7+y} + (7 + y)H_2 \xrightarrow{600^\circ C} 2Bi + 2Ru + (7 + y)H_2O$ 

La perte de masse enregistrée lors de la réduction de deux échantillons correspond au départ de 7,32 et 7,30 moles d'eau, soit en moyenne y = 0,31.

e - Le dosage de l'oxygène a également été réalisé par réduction sous hydrogène au centre de microanalyse du C.N.R.S. Sept expériences conduisent à des valeurs de y comprises entre 0,15 et 0,46 avec une valeur moyenne égale à 0,28:

Dosage	1	2	3	4	5	6	7
% oxygène	15,85	15,66	15,73	16,14	15,58	15,79	15,91
у	0,30	0,19	0,23	0,46	0,15	0,27	0,33

#### Conclusion

Les résultats peuvent sembler erratiques. Tous, néanmoins, confirment la présence d'un excès d'oxygène dans P. Les trois dernières méthodes exposées paraissent plus fiables car les gains de masse observés lors de l'oxydation peuvent être atténués par la carbonatation de l'oxyde de bismuth au moment du broyage du mélange. La formule de la phase P doit donc être proche de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7,3</sub>. Nous verrons que la détermination de la structure


Figure 1





Figure 1



cristalline permet de lui attribuer la formule  $Bi_3Ru_3O_{11}$  et c'est sous cette formulation qu'il sera désigné par la suite.

# II.3.3. Caractéristiques cristallographiques

# II.3.3.1. Détermination précise des paramètres

Les mesures des angles de BRAGG sont effectuées sur diffractomètre de poudre. Le profil des raies est relevé en utilisant un dispositif d'avancement pas à pas de 0,005° et un temps de comptage de 0,1, 0,2 ou 0,4 minute par pas selon l'intensité des raies. Pour chaque réflexion la courbe I =  $f(2\theta)$ est construite. Les angles 2 $\theta$  sont déterminés à la fois pour la radiation K $\alpha_1$ et pour la radiation K $\alpha_2$  du cuivre. Les deux composantes sont résolues, dans le cas des mesures aux petits angles, par la méthode de RACHINGER (42). Les valeurs de 2 $\theta$  retenues sont celles correspondant aux maximums de la courbe.

# $a - Bi_3 Ru_3 O_{11}$

La position des réflexions des dix raies les plus intenses du spectre, mesurées pour deux préparations différentes, sont relevées dans le tableau I. Ces réflexions sont facilement indexables en supposant un réseau cubique primitif de paramètre voisin de 9,3 Å.

	lère pr	éparation	2ème préparation		
пкх	Kαl	Kα <sub>2</sub>	Kαl	Ka <sub>2</sub>	
300	28,74	28,81	28,75	28,82	
3 1 1	31 <b>,8</b> 5	31,93	31,87	31,95	
510	49,93	50,06	49,94	50,07	
511	50,95	51,08	50,96	51,10	
440	55 <b>,</b> 84	55,99	55 <b>,8</b> 5	56,01	
522	56,78	56,94	56,79	56,95	
600	59,56	59 <b>,</b> 72	59,57	59,74	
540	64,02	64,20	64,03	64,20	
541	64,89	65,07	64,90	65,08	
831	90,83	91,12	90,83	91,12	

#### TABLEAU I

Les valeurs des angles de BRAGG ainsi obtenues sont introduites dans un programme d'affinement des paramètres de maille par moindres carrés mis au point au laboratoire (43). L'affinement du paramètre pour chacune des quatre séries de résultats converge rapidement vers les valeurs suivantes:

> Kα1: 9,3014 Å lère préparation

> > Ka<sub>2</sub>: 9,3014 Å

2ème préparation

Kα<sub>2</sub>: 9,3029 Å

Kα<sub>1</sub>: 9,3030 Å

• Pour éprouver l'influence des erreurs dues à l'absorption, une pondération des réflexions, de la forme  $\theta/\cos^2\theta$  (44) est introduite dans le programme d'affinement; les valeurs du paramètre ne sont pas sensiblement modifiées:

> K $\alpha_1$ : 9,3019 Å lère préparation K $\alpha_2$ : 9,3020 Å

> Kα<sub>1</sub>: 9,3032 Å 2ème préparation Kα<sub>2</sub>: 9,3034 Å

L'emploi de ce schéma de pondération a donc pour effet d'augmenter légèrement le paramètre de maille. Les résultats obtenus avec la deuxième préparation sont supérieurs à ceux obtenus avec la première; cela peut être attribué à un léger excentrement de l'échantillon (l'hypothèse d'un éventuel décalage de zéro est à écarter dans la mesure où le programme utilisé permet l'affinement de ce paramètre).

Les huit valeurs ainsi déterminées étant très proches, la valeur finale retenue pour le paramètre de la maille de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> est la moyenne, soit:

 $a = 9,302 \pm 0,002 \text{ Å}$ 

 $b - Bi_2 Ru_2 O_7$ 

L'affinement du paramètre de la maille cubique, par la méthode des moindres carrés, pour trois séries de mesures portant sur neuf réflexions, conduit, avec ou sans pondération, à des résultats compris entre 10,2939 et 10,2949. La valeur retenue par la suite sera:

 $a = 10,294 \pm 0,001 \text{ \AA}$ 

# II.3.3.2. Diffractogrammes X

Les tableaux II et III donnent les diffractogrammes de poudre respectifs des phases  $Bi_3Ru_3O_{11}$  et  $Bi_2Ru_2O_7$  pour les longueurs d'onde CuKa ( $\lambda = 1,54178$  Å). Les intensités sont relevées au maximum des raies sur un enregistrement effectué à l'aide du goniomètre et sont ramenées à la valeur 100 pour la raie la plus intense.

hkl	I/I <sub>0</sub>	1/d <sup>2</sup>	hkl	1/1 <sub>0</sub>	1/d <sup>2</sup>
110	8	0,02311	5 2 2	13	0,38138
1 1 1	3	0,03467	4 1 1		
220	34	0,09247	5 3 0	3	0,39294
221	71	0,10401	433		
310	100	0,11557	600	23	0,41605
3 1 1	66	0,12713	4 4 2		
222	12	0,13869	620	8	0,46228
321	21	0,16180	621	11	0,47384
322	11	0,19647	443		
4 1 1	19	0,20803	541	9	0,48540
330			533	.7	0,49695
3 3 1	4	0,21958	622	2	0,50851
420	10	0,23114	631	4	0,53163
421	3	0,24270	444	6	0,55474
510	62	0,30048	632	4	0,56630
431			710		
511	31	0,31204	550	2	0,57785
333			543		
521	4	0,34671	642	2	0,64720
440	14	0,36983	7 3 0	8	0,67031

# TABLEAU II Diffractogramme de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>

.

hkl	1/1 <sub>0</sub>	1/d <sup>2</sup>	hkl	1/1 <sub>0</sub>	1/d <sup>2</sup>
1 1 1	9	0,02831	4 4 0	33	0,30198
3 1 1	7	0,10381	531	2	0,33029
222	100	0,11324	622	39	0,41523
400	37	0,15099	4 4 4	17	0,45297
331	7	0,17930	800	3	0,60397
5 1 1	2	0,2540	662	11	0,71721
3 3 3			840	10	0,75496

# TABLEAU III Diffractogramme de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

II.3.3.3. Masse spécifique et nombre de motifs par maille

 $a - Bi_3 Ru_3 O_{11}$ 

La masse spécifique expérimentale, déterminée par la méthode picnométrique, de 9,1 g.cm<sup>-3</sup> implique la présence de 4 unités Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> par maille. La masse spécifique théorique est alors égale à 9,13 g.cm<sup>-3</sup>

 $b - Bi_2 Ru_2 O_7$ 

La masse spécifique calculée en considérant 8 motifs  $Bi_2Ru_2O_7$  par maille ( $\rho$ = 8,91 g.cm<sup>-3</sup>) est en bon accord avec la masse spécifique expérimentale ( $\rho$ = 8,8 g.cm<sup>-3</sup>).

# CHAPITRE III

STRUCTURE DE Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>

Aucun oxyde ternaire de type  $A_3B_3O_{11}$  cristallisant dans le système cubique, réseau de Bravais primitif, avec un paramètre voisin de 9 Å n'a été mis en évidence à ce jour; la détermination de la structure de la phase Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> présente donc un grand intérêt. L'absence de composé isotype interdit toute étude structurale menée à partir de mesures d'intensité sur poudre, d'autant que la présence simultanée d'éléments lourds et légers rendrait les résultats d'une telle étude peu fiables. Il est donc indispensable de mettre au point une méthode de préparation de monocristaux.

#### III.1. PREPARATION DE MONOCRISTAUX

Le chauffage à 790°C durant cinq jours d'un mélange  $Bi_2O_3 - 2RuO_2$ dans un tube d'or fermé, mais non scellé, conduit à la formation de cristaux enrobés de poudre. L'analyse radiocristallographique montre l'existence de deux phases,  $Bi_3Ru_3O_{11}$  et  $Bi_2Ru_2O_7$  en faible quantité. La préparation est placée dans un bain d'acétone et soumise à l'action des ultrasons qui ont pour effet de séparer les monocristaux de la poudre. Le cliché de rayons X de la phase pulvérulente recueillie est celui de  $Bi_2Ru_2O_7$ ; par contre, les cristaux appartiennent à la phase  $Bi_3Ru_3O_{11}$ . Ils ont la forme de dodécaèdres dont les sommets portent des troncatures caractéristiques carrées ou triangulaires (photo l). Leur dimension moyenne varie entre 80 et  $12O\mu$ .

## III.2. ETUDE SUR FILM: DETERMINATION DU GROUPE D'ESPACE

. Le cristal étudié est placé de manière que l'axe de la tête goniométrique soit pratiquement confondu avec la perpendiculaire à une troncature carrée; il est ensuite orienté à l'aide de la lunette autocolimatrice d'une chambre de WEISSENBERG STOE. Des réflexions sont observées par rotation autour de l'axe pour des angles espacés de 45°. Le réglage est enfin affiné par la méthode d'oscillation. Le diagramme de cristal tournant indique que l'axe de rotation est un axe fondamental de la maille, puisque le paramètre le long de cet axe vaut 9,3 Å.

L'examen des diagrammes de WEISSENBERG réalisés dans cette orientation, avec la radiation Cu Ka, confirme, après reconstruction des sections de réseau réciproque, que:

- le système est cubique,

- en raison de l'identité des strates l = 1, 2, 3, ... pour h et k  $\neq 0$ , le réseau de Bravais est primitif.

L'étude de la section h k O révèle l'absence des réflexions telles que h + k = 2n + 1, exception faite de la réflexion 9 2 0, d'intensité d'ailleurs très faible. Cette condition implique la présence d'un plan de glissement diagonal n. Deux groupes de symétrie sont alors possibles: Pn3 (groupe de Laue m3) et Pn3m (groupe de Laue m3m). Ces derniers peuvent être distingués en comparant les intensités des réflexions h k l et k h l: comme elles sont parfois très différentes, le groupe de symétrie de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> est Pn3 (n° 201 des tables internationales (45)).

Deux origines sont possibles: notre choix s'est porté sur l'origine placée au centre 3. Les principales caractéristiques du groupe sont rassemblées dans le tableau IV.

#### III.3. MESURE ET TRAITEMENT DES INTENSITES DES REFLEXIONS

#### III.3.1. Mesure des intensités

Les intensités diffractées sont collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique utilisant la radiation Mo K $\alpha_1$  ( $\lambda$  = 0,70926 Å, monochromateur à cristal de graphite).

La détermination, puis l'affinement de la matrice d'orientation permettent d'accéder à la valeur des paramètres de la maille; pour  $Bi_3Ru_3O_{11}$ , elle conduit à un paramètre a égal à 9,302 Å, valeur identique à celle obtenue par affinement à partir des angles mesurés sur un échantillon pulvérulent.



# Photo 1

Cristal Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>



#### TABLEAU IV

Caractéristiques du groupe Pn3 (origine 3)

Sites Positions équivalentes 24h x,y,z; x,1/2-y,1/2-z; 1/2-x,y,1/2-z; 1/2-x,1/2-y,z; z, x, y; z, 1/2-x, 1/2-y; 1/2-z, x, 1/2-y; 1/2-z, 1/2-x, y;y,z,x; y,1/2-z,1/2-x; 1/2-y,z,1/2-x; 1/2-y,1/2-z,x;  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, 1/2+y, 1/2+z; 1/2+x, \bar{y}, 1/2+z; 1/2+x, 1/2+y, \bar{z};$ z, x, y; z, 1/2+x, 1/2+y; 1/2+z, x, 1/2+y; 1/2+z, 1/2+x, y;y, z, x; y, 1/2+z, 1/2+x; 1/2+y, z, 1/2+x; 1/2+y, 1/2+z, x.12g x, 3/4, 1/4; 1/4, x, 3/4; 3/4, 1/4, x;1/2+x, 1/4, 3/4; 3/4, 1/2+x, 1/4; 1/4, 3/4, 1/2+x;  $h+k+\ell = 2n$  $\bar{x}$ , 1/4, 3/4; 3/4,  $\bar{x}$ , 1/4; 1/4, 3/4,  $\bar{x}$ ; 1/2-x, 3/4, 1/4; 1/4, 1/2-x, 3/4; 3/4, 1/4, 1/2-x. 12f x,1/4,1/4; 1/4,x,1/4; 1/4,1/4,x; 1/2+x, 3/4, 3/4; 3/4, 1/2+x, 3/4; 3/4, 3/4, 1/2+x;  $h+k+\ell = 2n$  $\bar{x}$ , 3/4, 3/4; 3/4,  $\bar{x}$ , 3/4; 3/4,  $\bar{x}$ ; 1/2-x, 1/4, 1/4; 1/4, 1/2-x, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2-x. 8e x, x, x; x, 1/2-x, 1/2-x; 1/2-x, x, 1/2-x; 1/2-x, 1/2-x, x;  $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, 1/2+x, 1/2+x; 1/2+x, \bar{x}, 1/2+x; 1/2+x, 1/2+x, \bar{x}.$ 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 1/4; 6d 3/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 1/4; 1/4, 1/4, 3/4.  $h+k+\ell = 2n$ 1/2,1/2,1/2; 1/2,0,0; 0,1/2,0; 0,0,1/2. 4c h+k, k+l, (l+h) = 2n0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0.4Ъ 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4. 2a  $h+k+\ell = 2n$ 

L'intensité corrigée du fond continu est égale à:

$$I = \frac{I_{M} - 2(F_{1} + F_{2})}{MNPI}$$

où

 $I_{M}$  est la mesure du nombre de coups durant le balayage final à une vitesse  $V_{max}$ /MNPI ( $V_{max}$  = vitesse maximale de balayage (20°/mn), MNPI = entier, le balayage s'effectuant à une vitesse sous-multiple de la vitesse maximale).

 $F_1$  et  $F_2$  sont respectivement le nombre de coups mesurés dans le fond continu "à gauche" et à "droite" de la réflexion.

La déviation standard sur l'intensité est évaluée par l'expression:

$$\sigma(I) = \sqrt{\frac{I_{M} + 4(F_{1} + F_{2})}{MNPI}}$$

L'exploration d'un huitième d'espace réciproque, limité à  $\theta < 40^{\circ}$  et aux indices maximaux h, k,l = 16, permet de mesurer les intensités de 1427 réflexions telles que I > 0,5 $\sigma$ (I). Pour le groupe d'espace Pn3, toute réflexion est accompagnée dans un huitième d'espace réciproque de deux réflexions équivalentes générées par l'axe 3:

I(h k l) = I(k l h) = I(l h k)

Il convient donc d'effectuer la moyenne des intensités des réflexions équivalentes, l'intensité moyenne sera attribuée à la réflexion h k  $\ell$  telle que  $0 \leq h \leq k \leq \ell$ . Le nombre de plans indépendants ainsi obtenu est 577. Cinq réflexions de la strate 0 k  $\ell$ , interdites par le groupe d'espace Pn3, sont alors exclues: elles n'ont été mesurées qu'une fois, ont une intensité très faible, une valeur de  $\sigma(I)/I$  élevée et n'ont pas été observées sur le diagramme de WEISSENBERG; elles sont vraisemblablement dues à des réflexions multiples.

Le nombre de réflexions indépendantes utilisées dans la détermination de la structure est donc 572.

## III.3.2. Corrections de Lorentz-Polarisation

Les intensités doivent, dans un premier temps, être corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation, Lp, qui est le produit des facteurs de LORENTZ, fonction du temps de passage des noeuds du réseau réciproque à travers la sphère d'EWALD, et de polarisation (ou facteur de THOMSON) qui tient compte de l'anisotropie du faisceau diffusé résultant de la polarisation des rayons X. Dans le cas d'une monochromatisation du faisceau de rayons X par un cristal, Lp s'exprime par:

$$Lp = \frac{2\sin 2\theta}{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}$$

où  $\theta$  est l'angle de BRAGG pour la réflexion considérée et $\theta_{m}$  l'angle permettant la réflexion de la radiation Mo K $\alpha_{1}$  par le cristal constituant le monochromateur (cos<sup>2</sup> 2 $\theta_{m}$  = 0,95606 pour un cristal de graphite).

#### III.3.3. Corrections d'absorption

La détermination de la structure de composés contenant des atomes lourds, qui absorbent fortement les rayons X, pose un problème particulier: si la position de ces atomes est facilement mise en évidence en raison de leur puissance diffractante, en revanche, celle des atomes légers, l'oxygène en l'occurence, risque d'être beaucoup plus difficile à préciser. Il convient alors de disposer de données exemptes d'erreurs systématiques importantes qui risqueraient de masquer la contribution des atomes légers. Il est donc indispensable de corriger les intensités observées des erreurs dues à l'absorption.

Le facteur de transmission, T, s'exprime par le rapport:

$$T = \frac{I_{obs}}{I}$$

où I est l'intensité observée et I l'intensité théorique en l'absence de tout phénomène d'absorption.

Si t est le trajet parcouru par le faisceau dans le cristal de volume V, le facteur T s'exprime par l'intégrale:

$$T = \frac{1}{V} \int_0^V e^{-\mu t} dV$$

Le calcul de corrections d'absorption rigoureuses est très long; cependant, pour certaines formes de cristal (sphère, cylindre), un calcul approché peut être valable. Dans le cas du cristal étudié, celui-ci peut être assimilé, sans grande

- 35 -

erreur, à une sphère de même volume, de rayon  $r = 42.10^{-4}$  cm.

La valeur du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  est calculée à l'aide de la relation:

$$\mu = \rho \left[ p_{Bi} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{Bi} + p_{Ru} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{Ru} + p_{0} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{0} \right]$$

où  $\rho$  est la masse spécifique du composé en g.cm<sup>-3</sup>, ( $\frac{\mu}{\rho}$ )<sub>A</sub> le coefficient d'absorption massique de l'élément A exprimé en g<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.

Dans le cas de  $Bi_3Ru_3O_{11}$  ( $\rho = 9,13 \text{ g.cm}^{-3}$ ) les données sont les suivantes:

	Bi	Ru	0
₽ <b>%</b>	56,67	27,42	15,91
μ/ρ	120,0	21,1	1,3

 $D'où \mu = 676 \text{ cm}^{-1}$ .

Les tables internationales fournissent les valeurs du coefficient d'absorption A = 1/T en fonction de  $\theta$  pour différentes valeurs du produit  $\mu$ .r, dans le cas des cristaux sphériques. La courbe A = f( $\theta$ ) pour  $\mu$ .r = 2,8 (Fig. 2) donne la valeur de A pour chaque réflexion.

Pour  $\theta$  variant de 0 à 40°, A varie de 31,9 à 13,8: l'influence de l'absorption ne peut en aucun cas être négligée.

Les intensités corrigées sont maintenant utilisables dans la détermination de la structure de  $Bi_3Ru_3O_{11}$ .

## III.4. DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA POSITION DES ATOMES LOURDS

La phase du facteur de structure des réflexions, qui n'est pas accessible expérimentalement, sera imposée par les atomes de bismuth et de ruthénium compte-tenu de leur numéro atomique élevé; la détermination de la structure sera donc effectuée par la "méthode des atomes lourds" qui consiste, dans une première étape, à localiser le bismuth et le ruthénium et à affiner leur position; on peut alors calculer la phase des réflexions et, dans une seconde étape, déduire d'une "série-différence" la position des atomes d'oxygène qu'il suffit ensuite d'affiner.



# III.4.1. Remarques préliminaires

Du simple examen des intensités des réflexions, il est possible de déduire certaines remarques sur les sites cristallographiques occupés par les atomes métalliques:

- les douze atomes de bismuth ne peuvent être placés en position 12f ou 12g car leur contribution aux réflexions telles que h + k + l = 2n + 1serait nulle; or certaines d'entre elles comptent parmi les plus intenses (ex.: 1 1 3, 1 1 5, 1 2 2, ....);

- pour la même raison, les atomes de bismuth ne peuvent occuper les positions 6d + 2a + 4b (ou 4c);

la seule possibilité reste donc l'occupation par les atomes de bismuth des sites 8e + 4b ou 8e + 4c, ces deux solutions étant équivalentes à un changement d'origine près; les positions retenues pour les atomes de bismuth seront 8e + 4b;

- les sites 8e (x, x, x) correspondent à la localisation des atomes de bismuth dans deux octants diagonalement opposés du cube, les sommets de ces octants sont les sites 4b et 4c; il sera impossible de placer les atomes de ruthénium en 8e et 4c (avec un paramètre x différent), les 24 atomes métalliques seraient alors situés dans deux octants ou à leurs limites, les six autres octants étant occupés par des atomes d'oxygène ou vides, une telle répartition conduirait à des environnements inconcevables et à une instabilité de l'édifice structural;

- il reste donc pour seules possibilités pour les atomes de ruthénium l'occupation des sites 12f, 12g ou 6d + 4c + 2a.

Cette dernière solution paraît improbable car les atomes de ruthénium en 2a (1/4, 1/4, 1/4 et 3/4, 3/4, 3/4) seraient situés au centre de tétraèdres formés par les atomes de bismuth en 8e: nous verrons que l'examen de la fonction de PATTERSON excluera définitivement cette solution.

## III.4.2. La projection de PATTERSON

L'examen de la projection de PATTERSON permet la formulation d'une hypothèse sur la position des atomes de bismuth et de ruthénium qui sera confirmée par la section de HARKER et par l'affinement.

# III.4.2.1. Principe et réalisation expérimentale

La valeur accessible expérimentalement est l'intensité des réflexions, c'est à dire le carré du module du facteur de structure, la phase du facteur de structure est inconnue et la réalisation de synthèse par sommation de FOURIER est impossible directement. Cependant, la fonction de PATTERSON P(XYZ), obtenue par produit de convolution des fonctions densité électronique, peut être calculée à partir des intensités expérimentales; son expression peut être mise sous la forme suivante:

$$P(XYZ) = \frac{1}{V^2} \sum_{h=k}^{\infty} \sum_{\ell} F_{hk\ell}^2 \cos 2\pi (hX + kY + \ell Z)$$

Cette fonction tridimensionnelle possède des maxima. Le vecteur joignant l'origine à un maximum est équipollent à un vecteur interatomique entre deux atomes A et B du cristal; l'intensité du maximum est égale, en première approximation, au produit des numéros atomiques des atomes A et B.

La sommation tridimensionnelle est excessivement longue; aussi se limite-t-on souvent à la réalisation d'une projection de PATTERSON le long d'un axe cristallographique, par exemple le long de l'axe a; la projection de PATTERSON obtenue est:

$$P(YZ) = \frac{1}{AV} \sum_{k} \sum_{\ell} F_{0k\ell}^2 \cos 2\pi (kY + \ell Z)$$

où A est l'aire de la maille projetée suivant a. Cette projection représente la carte de tous les vecteurs interatomiques projetés suivant l'axe a.

Le photosommateur harmonique de VON ELLER, qui applique la méthode optique des expositions multiples, permet la réalisation expérimentale d'une projection de PATTERSON. Celle-ci s'effectue suivant l'axe a, en imposant, pour tous les points réciproques d'une demi-section Okl, des temps d'exposition proportionnels aux intensités des réflexions correspondantes. Le temps d'exposition totale doit être de l'ordre de 400 secondes pour obtenir un contraste photographique suffisant.

# III.4.2.2. Interprétation

La photo 2 représente la projection de PATTERSON obtenue expérimentalement.





Projection de PATTERSON

Les coordonnées de tous les pics observés sont approximativement multiples de 1/8, ce qui ne peut s'expliquer qu'en imposant une valeur au paramètre x des atomes de bismuth en position 8e voisine de 1/8 ou 3/8. La première valeur doit être rejetée: l'atome de bismuth en 1/8, 1/8, 1/8 serait alors en contact avec l'atome de bismuth placé à l'origine (site 4b), puisque la distance entre leurs centres serait proche de 2 Å. La valeur 3/8 implique la présence d'un pic sur les axes à une cote égale à 0,25; un tel pic est effectivement présent (n°1 sur la photo 2) à la cote 0,269. Il correspond à la projection de la distance entre deux atomes de bismuth en x, 1/2-x, 1/2-x et 1/2-x, 1/2-x, x, soit 2x-1/2, d'où  $x_{Ri} = 0,384$ .

La projection théorique obtenue en plaçant les atomes de bismuth en 4b et 8e avec x = 0,384 (Fig. 3) explique la plupart des pics expérimentaux.

Il reste à placer les atomes de ruthénium de manière qu'ils permettent de rendre compte des pics supplémentaires, soit par des vecteurs Bi - Ru, soit par des vecteurs Ru - Ru.

L'utilisation des sites 6d + 4c + 2a peut être exclue définitivement, aucun pic supplémentaire n'étant engendré.

La localisation des atomes de ruthénium dans les sites 12f ou 12g implique, pour rendre compte des pics situés sur les axes (pics 2 et 3) une valeur du paramètre  $x_{Ru}$  voisine de  $x_{Bi}$ , soit 0,384, ou de 1 -  $x_{Bi}$ , soit 0,616. Ces pics seraient alors dus à des distances bismuth - ruthénium. La position 12f ne permet d'obtenir qu'un seul de ces deux pics, par contre 1a position 12g permet la formation des deux maxima. Il n'est cependant pas possible de trancher entre les valeurs 0,384 ou 0,616, qui conduisent toutes deux à des projections de PATTERSON dont les axes sont inversés; seul l'affinement permettra de conclure.

La projection de PATTERSON théorique (Fig. 4), reconstruite en plaçant les atomes métalliques dans les positions suivantes:

4 Bi en 4b 8 Bi en 8e x = 0,384 12 Ru en 12g x = 0,384

est identique à la projection expérimentale.

# III.4.3. Section de HARKER X = 0

# III.4.3.1. Introduction

La section de HARKER X = 0 se déduit de la fonction de PATTERSON tridimensionnelle en imposant à X la valeur 0 dans l'expression de P(XYZ):

$$P(0YZ) = \frac{1}{V^2} \sum_{k=\ell} \sum_{k=\ell} (\sum_{h=1}^{\ell} F_{hk\ell}^2) \cos 2\pi (kY + \ell Z)$$

Cette fonction représente les distances interatomiques des atomes dont la différence de coordonnées suivant x est nulle.

Elle est particulièrement intéressante dans notre cas. En effet, à chaque position va correspondre une position équivalente, engendrée par l'axe 2 parallèle à la direction Ox, donc à la même cote. La section de HARKER X = 0 va donc représenter les distances interatomiques entre atomes reliés par l'axe 2. De plus, les paramètres des atomes de bismuth en 8e et des atomes de ruthénium en 12g étant très proches, certains d'entre eux seront situés à la même cote et vont engendrer ou renforcer des pics de HARKER.

Aucun des maxima observés sur les projections de PATTERSON ne provient uniquement de distances interatomiques entre atomes cristallographiquement équivalents; la détermination des paramètres, à partir de la projection, est donc imprécise. Par contre, la plupart des pics de la section de HARKER sont dus à des distances entre atomes reliés par un axe 2, donc cristallographiquement équivalents; le calcul des paramètres x des sites 8e et 12g est donc plus précis.

La section est réalisée expérimentalement à l'aide du photosommateur de VON ELLER en imposant pour tout point (k, l) du demi-plan un temps de pose égal à la somme sur h des intensités des réflexions h, k, l, multipliée par un coefficient c tel que le temps de pose total soit d'environ 400 secondes:

$$t_{k,\ell} = c \sum_{h} I_{hk\ell}$$

III.4.3.2. Interprétation

La section de HARKER expérimentale est représentée par la photo 3.

- Les pics 2 proviennent uniquement des distances entre atomes de bismuth en position 8e, soient x, x, x et x, 1/2-x, 1/2-x leurs coordonnées;

# Figure 3

# Projection de PATTERSON théorique

4 Bi en 4b

8 Bi en 8e (x=0,384)







Projection de PATTERSON théorique 4 Bi en 4b 8 Bi en 8e (x=0,384) 12 Ru en 12g (x=0,384)





# Photo 3

Section de HARKER X = 0

le vecteur interatomique aura donc pour composante 0, 2x-1/2, 2x-1/2. Les distances relevées sur la section sont:

distance 1 - 1' = 160,5 mm distance 2 - 2' = 85 mm

d'où:

$$2x - 1/2 = \frac{1}{2} \frac{d_2 - 2}{d_1 - 1} = 0,2648$$

 $x_{Bi} = 0,382$ 

(la valeur x = 0,118 doit être écartée pour les raisons données précédemment).

- Seules les distances entre atomes de ruthénium contribuent aux pics 4. Soient 3/4, 1/4, 1/2-x et 3/4, 1/4, x les coordonnées de deux atomes de ruthénium; les composantes du vecteur interatomique valent donc 0, 0, 2x-1/2. Les distances relevées sur la section sont:

distance 
$$1 - 1'' = 112 \text{ mm}$$
  
distance  $4 - 4' = 62 \text{ mm}$ 

d'où

$$2x - 1/2 = \frac{1}{2} \frac{d_4 - 4}{d_1 - 1''} = 0,2768$$

$$x_{Ru} = 0,388$$
 ou  $x_{Ru} = 0,112$ 

Ces deux valeurs sont équivalentes, puisque toute position du type x, 3/4, 1/4 est accompagnée d'une position 1/2-x, 3/4, 1/4.

Remarque:

La permutation des axes Oy et Oz donne  $x_{Ru} = 0,612$  et  $x_{Ru} = 0,888$ . Seul l'affinement permettra de trancher entre les valeurs  $x_{Ru} = 0,388$  et  $x_{Ru} = 0,612$ ; les deux valeurs seront testées.

La section de HARKER théorique représentée sur la figure 5 en localisant les atomes métalliques dans les sites suivants:

> 4 Bi en 4b 8 Bi en 8e (x = 0,382) 12 Ru en 12g (x = 0,388)

est identique à la section expérimentale. L'intensité des pics observés: I(1) > I(3) > I(2) > I(4) peut être expliquée:

N° du pic	"distances" contribuant au pic	Intensité
1	4 Bi — Bi	$4 Z_{Bi}^2 = 256.10^2$
2	2 Bi - Bi	$2 Z_{Bi}^2 = 128.10^2$
3	4 Bi — Ru + 4 Ru — Ru	$4 Z_{Ru}^2 + 4 Z_{Bi} Z_{Ru}$
		$= 192.10^2$
4	2 Ru - Ru	$2 Z_{Ru}^2 = 32.10^2$

III.4.4. Affinement des paramètres des atomes lourds

## III.4.4.1. Introduction: mise au point bibliographique

A ce stade de notre étude, nous avons pris connaissance d'un travail de SLEIGHT et BOUCHARD (46) relatif à la préparation et la structure du composé  $Bi_3GaSb_2O_{11}$ . Celui-ci cristallise dans une maille cubique primitive de paramètre 9,49 Å. Le groupe d'espace retenu est Pn3. L'analogie structurale ne fait aucun doute: les sites occupés par les atomes lourds sont identiques et les paramètres de position voisins.Cependant la détermination de la structure de  $Bi_3Ru_3O_{11}$  doit être menée indépendamment des résultats obtenus pour  $Bi_3GaSb_2O_{11}$  pour quatre raisons essentielles:

- la structure de ce composé a été établie à partir d'intensités mesurées sur un échantillon pulvérulent: les données expérimentales sont donc moins fiables et entraînent une faible précision sur la position des atomes d'oxygène;

- les auteurs ont déterminé la formule du composé en cours d'étude structurale, l'analyse chimique des cations n'ayant pu être réalisée;

- les deux cations Ga et Sb aux degrés d'oxydation respectifs III et V sont remplacés par un seul métal Ru, qui se trouve donc à un degré d'oxydation formel non entier (4 1/3);

- enfin, l'aspect très différent des deux composés  $Bi_3GaSb_2O_{11}$ jaune transparent et  $Bi_3Ru_3O_{11}$  noir à l'éclat métallique laisse supposer que leurs structures ne sont pas rigoureusement identiques.

# III.4.4.2. Affinement

# a) Le programme d'affinement

L'affinement des paramètres structuraux est réalisé à l'aide d'une modification mise au point au laboratoire (47) du programme d'affinement par

- 42 -



# Figure 5

Section de HARKER X=0 théorique

- pic Bi(4b) Bi(4b)
- © pic Bi(8e)−Bi(8e)

BUS

- pic Ru—Ru
- 🗆 pic Bi(8e)—Ru

moindres carrés S F L S 5 de PREWITT (48) rédigée en ALGOL et exploitée sur ordinateurs "BULL" GAMMA M 40 et C I I 10070. La fonction minimisée est  $\sum \omega(|F_0| - |F_c|)^2$  où  $\omega$  représente le terme de pondération,  $|F_0|$  la racine carrée de l'intensité observée et  $|F_c|$  le module du facteur de structure calculé à partir de l'expression générale:

$$\mathbf{F}_{c} = \mathbf{K} \sum_{j} \mathbf{f}_{j} e^{2\pi \mathbf{i} (\mathbf{h} \mathbf{x}_{j} + \mathbf{k} \mathbf{y}_{j} + \mathbf{\ell} \mathbf{z}_{j})} e^{-\beta \mathbf{j}}$$

dans laquelle K est le facteur d'échelle,  $f_j$  le facteur de diffusion atomique et  $e^{-\beta}j$  le facteur de température de l'atome j.

#### Remarques:

α. Le facteur de mise à l'échelle K est affiné par moindres carrés à chaque cycle. Lors d'un premier calcul sans affinement, il est estimé par remise à l'échelle simple:

$$\mathbf{K} = \frac{\sum \mathbf{F}_0}{\sum \mathbf{F}_c}$$

 $\beta$ . Le facteur f est formé de plusieurs termes:

- le facteur de diffusion proprement dit qui varie en fonction de sin $\theta/\lambda$ . Sa valeur est déterminée par interpolation de LAGRANGE à partir des valeurs tabulées

- les termes de correction de la dispersion anomale. Celle-ci intervient lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est proche d'une discontinuité d'absorption de l'élément diffractant; elle est corrigée par l'introduction d'un facteur qui comprend une partie réelle f', généralement négative, et une composante imaginaire f". Le facteur de diffusion de l'atome j s'écrit alors:

 $f_j = f_{0j} + \Delta f'_j + i\Delta f''_j$ 

 $\gamma$ . Dans les premières étapes de l'affinement, nous supposerons que la vibration thermique des atomes est isotrope; le facteur de température intervient donc par l'expression:

$$e^{-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}}$$

Le coefficient d'agitation thermique isotrope  $B_1$  exprimé en  $Å^2$  sera affiné.

Les positions équivalentes du groupe d'espace sont générées à partir de cartes décrivant les opérations de symétrie, abstraction faite de celles dues au réseau de BRAVAIS. Le programme tient compte des contraintes imposées par les éléments de symétrie à certaines positions (exemple: position x, x, x, un seul paramètre doit être affiné et la correction appliquée aux trois coordonnées).

Les facteurs de reliabilité  $R_1$  et  $R_2$  permettent de contrôler la convergence de l'affinement et donnent une indication de la vraisemblance des résultats: plus ces facteurs sont faibles, plus la confiance accordée aux résultats doit être importante (toutefois, si le nombre de paramètres à affiner augmente notablement entre deux cycles, le test de HAMILTON (49) doit être réalisé pour éprouver la signification de la diminution de R). Les expressions de  $R_1$  et  $R_2$  sont:

$$\mathbf{R}_{1} = \frac{\sum \left| \left| \mathbf{F}_{0} \right| - \left| \mathbf{F}_{c} \right| \right|}{\sum \left| \mathbf{F}_{0} \right|}$$

$$R_{2} = \left[\frac{\sum \omega(|\mathbf{F}_{0}| - |\mathbf{F}_{c}|)^{2}}{\sum \omega \mathbf{F}_{0}^{2}}\right]^{1/2}$$

b) Les données et les valeurs initiales des paramètres

Les facteurs de diffusion des cations Bi<sup>3+</sup> et Ru<sup>4+</sup> sont ceux de CROMER et WABER (50); ils sont corrigés de la dispersion anomale, qui est particulièrement importante dans le cas du bismuth, en utilisant les coefficients de CROMER (51). Pour la radiation MoKa:

> Bi  $\Delta f' = -4,54$   $\Delta f'' = 10,65$ Ru  $\Delta f' = -1,37$   $\Delta f'' = 1,09$

Les paramètres de position initiaux sont ceux déduits de la section de HARKER. Les coefficients d'agitation thermique sont ceux obtenus par SLEIGHT et BOUCHARD (46) en fin d'affinement de la structure de Bi<sub>3</sub>GaSb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. Ces différentes valeurs sont rassemblées dans le tableau V.

TABLEAU	V

Atome	Position	x	у	Z	Β(Å <sup>2</sup> )
Bi(1)	4Ъ	0	0	0	2
<sup>Bi</sup> (2) Ru	8e 12g	0,382 0,612 0,388	0,382 3/4	0,382 1/4	2,8 0,8

Six paramètres devront être affinés: le facteur d'échelle K, les paramètres de position des atomes de bismuth en 8e: x<sub>Bi</sub>, et de ruthénium en 12g: x<sub>Ru</sub> et enfin les trois coefficients d'agitation thermique isotrope B<sub>Bi(1)</sub>, B<sub>Bi(2)</sub>, B<sub>Ru</sub>. Le facteur d'échelle et les paramètres de température étant fortement corrélés, l'affinement converge plus rapidement, lors des premiers cycles, en pratiquant successivement:

- l'affinement du facteur d'échelle et des paramètres de position

- l'affinement des paramètres de température.

c) Résultats obtenus avec  $x_{R_{11}} = 0,612$ 

La remise à l'échelle simple conduit à un facteur K égal à8,55. Les facteurs  $R_1$  et  $R_2$  passent respectivement, après un premier cycle d'affinement, de 0,571 à 0,523 et de 0,773 à 0,589. Par la suite, l'affinement ne converge pratiquement plus.

L'examen des résultats montre que, dans le cas d'un grand nombre de réflexions h k l et h l k telles que h + k + l = 2n et h, k et l de parités différentes, l'accord entre intensités observée et calculée serait meilleur si  $I_{hkl}$  et  $I_{hlk}$  étaient inversées. La contribution des atomes de bismuth est la même dans les deux cas. C'est donc celle des atomes de ruthénium qui provoque cette inversion, la permutation des indices k et l revient en fait à changer  $x_{Ru}$  en  $-x_{Ru}$ ; l'affinement est donc repris en utilisant comme valeur de départ  $x_{Ru} = 0,388$ .

d) <u>Résultats obtenus avec  $x_{R_{11}} = 0.388$ </u>

Un premier calcul sans affinement fournit le facteur d'échelle

K = 7,95. Les valeurs des facteurs de reliabilité avant affinement sont beaucoup plus faibles que dans le cas précédent:  $R_1 = 0,364$ ,  $R_2 = 0,452$ . L'affinement converge rapidement: 6 cycles conduisent aux valeurs  $R_1 = 0,11$ , et  $R_2 = 0,129$ . Il faut noter que les paramètres de position des atomes évoluent très peu, les variations affectant essentiellement le facteur d'échelle et les paramètres de température. Le tableau VI rassemble les résultats obtenus (la déviation standard sur le dernier chiffre significatif est donnée entre parenthèses); la figure 6 montre une variation régulière des facteurs de reliabilité  $R_1$  et  $R_2$ .

TABLEAU	VI

Cycle	K .	×Bi	<sup>x</sup> Ru	<sup>B</sup> Bi(4b)	<sup>B</sup> Bi(8e)	<sup>B</sup> Ru	R1	R <sub>2</sub>
à l'entrée	7, 95	0,382	0,388	2,0	2,8	0,8	36,4	45,2
1	6,10(9)	0,3840(6)	0,3894(9)	1,2(1)	1,4(1)	0,75(6)	19,2	25,2
2	5,29(5)	0,3840(2)	0,3898(5)	0,94(5)	1,07(4)	0,56(5)	14,4	17,8
3	4,92(3)	0,3839(2)	0,3898(4)	0,78(4)	0,90(3)	0,40(4)	12,6	15,1
4	4,71(3)	0,3839(2)	0,3899(4)	0,68(3)	0,79(3)	0,31(3)	11,7	13,9
5	4,47(3)	0,3839(1)	0,3900(4)	0,62(3)	0,73(2)	0,25(3)	11,3	13,3
6	4,29(4)	0,3839(1)	0,3901(3)	0,49(4)	0,59(3)	0,13(3)	11	12,9



#### III.5. DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA POSITION DES ATOMES D'OXYGENE

III.5.1. La "série différence"

La synthèse de Fourier différence ou "série différence" permet de déterminer les positions des atomes légers, donc ici des atomes d'oxygène, celles des atomes lourds étant connues.

III.5.1.1. Principe

La densité électronique à l'intérieur d'un cristal est:

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{\ell} F_{hk\ell} e^{-2i\pi(hx+ky+\ell z)}$$

Si la densité électronique  $\rho_c$  due aux atomes lourds est retranchée de cette fonction, l'expression obtenue représentera la contribution à la densité électronique des atomes légers:

$$\Delta \rho = \rho - \rho_{c} = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{\ell} (|F_{0}| - |F_{c}|) e^{i\alpha} e^{-2i\pi(hx+ky+\ell z)}$$

où  $F_0$  et  $F_c$  sont les facteurs de structure observé et calculé pour les atomes lourds; cette fonction appelée "série différence" peut être calculée en attribuant à  $F_0$  la phase  $\alpha_c$  calculée pour  $F_c$ .

Cette "série différence" est réalisée à l'aide d'un programme de synthèse de Fourier, utilisé sur ordinateur C.I.I. 10070. Bien que la structure soit centrosymétrique, les phases ne sont toutefois pas égales à 0 ou  $\pi$  en raison de l'importance des coefficients de dispersion anomale. Le programme utilisé ne permet pas le calcul de sommation de Fourier dans le cas de système cubique: la "série différence" est donc réalisée en utilisant le groupe d'espace du système orthorhombique dont le groupe Pn3 dérive par addition d'un axe 3.

# III.5.1.2. <u>Résultats</u>

Le groupe d'espace Pn3 résulte du groupe Pnnn par adjonction d'un axe 3. Dans Pn3 l'origine choisie, pour des raisons de simplification, est au centre  $\overline{3}$ , c'est à dire 1/4, 1/4, 1/4 de 23; dans Pnnn, les Tables Internationales donnent les positions équivalentes avec l'origine en  $\overline{I}$ , c'est à dire 1/4, 1/4, 1/4 de 2 2 2. Les coordonnées dans ce groupe se déduisent donc de celles de Pn3 par translation de 1/2, 1/2, 1/2. Les correspondances entre les différentes positions équivalentes et les valeurs du paramètre des atomes métalliques sont reportées dans le tableau VII.

Groupe d'espace Pn3				Groupe d'espace Pnnn			
position	x	у	Z	position	X	у	Z
4Ъ	0	0	0	4e	0,5	0,5	0,5
8e	0,38390	0,38390	0,38390	8m	0,88390	0,88390	0,88390
				4h	0,89006	1/4	3/4
12g	0,39006	3/4	1/4	4j	3/4	0,89006	1/4
				42	1/4	3/4	0,89006

TABLEAU VII

Le module et la phase des facteurs de structure sont calculés à partir de ces valeurs, dans un programme préliminaire, pour un octant. Les réflexions équivalentes obtenues par permutation des indices h k l (k l h ou l h k) sont introduites en données en raison de l'absence d'axe 3. Le programme de synthèse de Fourier génère les phases des réflexions équivalentes pour une demi-sphère limitée par h  $\ge 0$ ; cette limitation est suffisante puisque la loi de FRIEDEL est applicable, même en cas de corrections de dispersion anomale, aux structures centrosymétriques. Les trois réflexions équivalentes de h k l (h k l, h k  $\overline{k}$  et h k  $\overline{k}$ ) sont générées par les plans xOy et xOz. Les sections tridimensionnelles parallèles aux plans (0 0 1) sont réalisées à différents niveaux le long de l'axe Oz jusqu'à la cote z = 1/2. Les coordonnées des pics relevées sur ces sections permettent de déduire les paramètres de position et les sites cristallographiques occupés dans le groupe d'espace Pnnn (Tableau VIII).

L'examen du tableau VIII conduit aux remarques suivantes:

- les paramètres x, y, z des positions 4g, 4i et 4k sont égaux: ces trois positions correspondent au site 12f du groupe Pn3. La valeur moyenne est x = 0,911.

1	<u> </u>					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Coordo	nnées des	pics	Paramètres de position			Sites cristallographiques
0,914	0,25	0,25	x	1/4	1/4	4g
0,594	0,25	0,25	1/2-x	1/4	1/4	
0,25	0,914	0,25	1/4	У	1/4	
0,25	0,586	0,25	1/4	1/2-у	1/4	41
0,75	0,75	0,094	3/4	3/4	z	
0,75	0,75	0,406	3/4	3/4	1/2+z	4k
0,344	0,344	0,344	x	 x	x	
0,352	0,156	0,148	x	1/2-x	1/2-x	8m
0,156	0,344	0,156	1/2-x	x	1/2-x	$(\mathbf{x} = \mathbf{y} = \mathbf{z})$
0,156	0,156	0,344	1/2-x	1/2-x	x	RUS
0.109	0, 742	0,031	x		7.	
0,406	0,75	0,031	1/2-x	1/2-v	z	
0,109	0,758	0,453	x	1/2-y	1/2-z	8m
0,406	0,742	0,461	1/2-x	у	1/2-z	
0,75	0,039	0,102	x	 у	z	
0,766	0,461	0,109	1/2-x	1/2-у	Z	9m
0,766	0,039	0,391	1/2-x	У	1/2-z	ОШ
0,75	0,461	0,391	x	1/2-y	1/2-z	
0,539	0,898	0,25	1/2+x		1/2+z	
0,955	0,898	0,25	x	ÿ	z	8m
0,539	0,594	0,25	1/2+x	1/2+y	Ī	σm
0,961	0,602	0,25	x	1/2+y	1/2+z	

- dans la première position 8m (x y z), x = y = z; les coordonnées de cette position sont donc, en fait, x x x et correspondent au site 8e du groupe Pn3. La valeur moyenne de x est 0,344.

- les coordonnées x y z des trois autres positions 8m se déduisent par permutation circulaire; elles correspondent à la position générale 24h du groupe Pn3. Après avoir effectué les moyennes: x = 0,103, y = 0,745, z = 0,039.

La correspondance entre les deux groupes pour les positions cristallographiques et les paramètres des atomes d'oxygène figure au tableau IX.

Groupe d'espace Pnnn				(	Groupe d'é	espace Pn3	
Position	X	У	Z	Position	x	у	Z
4g 4i 4k	0,911 1/4 1/4	1/4 0,911 1/4	1/4 1/4 0,911	12f_	0,589	1/4	1/4
8m	0,344	0,344	0,344	8e	0,156	0,156	0,156
8m 8m 8m	0,103 0,745 0,039	0,745 0,039 0,103	0,039 0,103 0,745	24h	0,603	0,245	0,539

## TABLEAU IX

III.5.2. <u>Affinement des paramètres de position et d'agitation ther</u>mique isotrope pour tous les <u>atomes</u>

III.5.2.1. Affinement sans pondération

Les positions des atomes d'oxygène déduites de la "série différence" sont introduites dans le programme d'affinement; les coefficients d'agitation thermique isotrope de tous les atomes d'oxygène sont choisis égaux à 2 Å<sup>2</sup>. Les facteurs de diffusion des anions  $O^{\Xi}$  sont ceux de TOKONAMI (52), la correction de la dispersion anomale est négligeable.
Le nombre de paramètres à affiner est de 14: facteur d'échelle K, paramètres de position  $x_{Bi(2)}$ ,  $x_{Ru'}$ ,  $x_{O(1)}$ ,  $x_{O(2)}$ ,  $x_{O(3)}$ ,  $y_{O(3)}$ ,  $z_{O(3)}$ , coefficients d'agitation thermique isotrope  $B_{Bi(1)}$ ,  $B_{Bi(2)}$ ,  $B_{Ru}$ ,  $B_{O(1)}$ ,  $B_{O(2)}$ ,  $B_{O(3)}$ . L'introduction des atomes d'oxygène suffit à abaisser les facteurs de reliabilité aux valeurs  $R_1 = 0,084$  et  $R_2 = 0,094$ ; après deux cycles d'affinement ils valent  $R_1 = 0,075$  et  $R_2 = 0,087$ .Le tableau X rassemble les résultats obtenus.

Atome	Position	x	У	Z	В
Bi(1)	4b	<u>í</u> 0	0	0	0,48(2)
Bi(2)	8e	0,3839(1)	0,3839(1)	0,3839(1)	0,60(2)
Ru	12g	0,3897(2)	3/4	1/4	0,15(2)
0(1)	12f	0,588(3)	1/4	1/4	1,0(4)
0(2)	<u>8</u> e	0,148(2)	0,148(2)	0,148(2)	0,4(3)
0(3)	24h	0,598(2)	0,245(2)	0,538(2)	0,1(2)

#### TABLEAU X

Il ne paraît pas possible d'accorder le même crédit à toutes les intensités mesurées, en raison, d'abord, de leur valeur relative mais aussi compte tenu de la méthode de mesure utilisée. Il est donc souhaitable d'attribuer à chacune d'elles un poids qui traduise la différence de fiabilité.

Le programme utilisé offre deux possibilités: le schéma de HUGHES et le schéma de IBERS. Ces deux possibilités sont utilisées.

# III.5.2.2. Schéma de HUGHES

Un schéma de pondération doit être choisi de façon qu'il réponde au critère de CRUICKSHANK (53): la fonction minimisée  $\omega(|F_0| - |F_c|)^2$  doit avoir une valeur constante en fonction de  $|F_0|$ . Il suffit donc de tracer la courbe de la moyenne de  $(|F_0| - |F_c|)^2$  en fonction de la moyenne de  $|F_0|$ (Fig. 6) pour différents intervalles de  $|F_0|$  contenant approximativement le même nombre de réflexions et de choisir  $\omega$  de façon à ramener  $\omega(|F_0| - |F_c|)^2$ à une même valeur pour tous les intervalles. Les cercles sur la figure 7

représentent 
$$\sigma^2$$
 ( $\omega = 1/\sigma^2$ ) en prenant les valeurs suivantes pour  $\sigma$ :

 $|F_0| < F_1: \qquad \sigma = 4$   $F_1 \leq |F_0| < F_2: \qquad \sigma = \frac{F_1 - F_2}{F_1 - 0,25F_2 - 0,75|F_0|}$   $F_2 \leq |F_0| < F_3: \qquad \sigma = 1$   $F_3 \leq |F_0| \qquad R = \frac{F_3 - F_4}{0,25F_3 - F_4 + 0,75|F_0|}$ Si 0 < R < 10:  $\sigma = R$ 

Si  $R \leq 0$  ou  $R \geq 10$ :  $\sigma = 10$ 

avec  $F_1 = 250$ ,  $F_2 = 500$ ,  $F_3 = 950$ ,  $F_4 = 2300$ 

L'affinement des 14 paramètres précédents conduit aux résultats du tableau XI et aux valeurs  $R_1 = 0,073$ ,  $R_2 = 0,064$ 

#### TABLEAU XI

Atome	Position	x	У	Z	В
Bi(1)	4Ъ	0	0	0	0,56(2)
Bi(2)	8e	0,38398(7)	0,38398(7)	0,38398(7)	0,70(2)
Ru	12g	0,3839(2)	3/4	1/4	0,23(2)
0(1)	12f	0,591(2)	1/4	1/4	0,9(2)
0(2)	8e	0,146(1)	0,146(1)	0,146(1)	0,4(2)
0(3)	24h	0,598(1)	0,245(1)	0,536(1)	0,1(1)

Les réflexions faibles semblent cependant les plus erronées: la suppression de 27 réflexions faibles, qui n'ont pu être mesurées qu'une fois dans un octant de l'espace réciproque et telles que  $\sigma(I)/I > 1,75$ , conduit aux valeurs  $R_1 = 0,067$  et  $R_2 = 0,062$ . Cependant, les variations observées sur les différents paramètres sont bien inférieures à leurs déviations standards.



Figure 7

### III.5.2.3. Pondération de IBERS

Ce schéma de pondération, utilisant des données expérimentales, permet de tenir compte des erreurs statistiques sur les mesures. L'expression de  $\sigma$  est:

$$\sigma = (APO + p^2 BPO)^{1/2}$$

p est le "terme d'ignorance" qui est généralement de l'ordre de 0,02 à 0,06.

BPO = 
$$1/4Lp \left[ \prod_{N} I \right]^{1/N}$$
  
APO =  $1/4Lp \left[ \prod_{N} \frac{\sigma(I)^{2}}{I} \right]^{1/N}$ 

Les produits figurant dans les expressions de APO et BPO sont effectués sur les N réflexions équivalentes mesurées; Lp est le facteur de Lorentzpolarisation.

L'affinement des 14 paramètres structuraux en utilisant un tel schéma de pondération conduit à:

- pour p = 0,06 
$$R_1 = 0,077, R_2 = 0,057$$
  
- pour p = 0,04  $R_1 = 0,077, R_2 = 0,056$ 

Les paramètres obtenus pour les deux valeurs de p sont très proches et leur écart est inférieur à la déviation standard. Nous retiendrons les résultats obtenus pour p = 0,04 (tableau XII) puisque, pour cette valeur,  $R_2$ est légèrement plus faible.

Atome	Position	x	У	Z	В
Bi(1)	4Ъ	0	0	0	0,45(3)
Bi(2)	8e	0,38381(9)	0,38381(9)	0,38381(9)	0,57(2)
Ru	12g	0,3897(3)	3/4	1/4	0,17(2)
0(1)	12f	0,590(2)	1/4	1/4	0,7(4)
0(2)	8e	0,152(2)	0,152(2)	0,152(2)	1,2(5)
0(3)	24h	0,598(1)	0,247(2)	0,545(2)	0,3(2)
I	1	]			1

TABLEAU XII

La suppression des 27 réflexions évoquées précédemment conduit à des résultats du même type ( $R_1 = 0,072$ ,  $R_2 = 0,054$ ) que dans le cas du schéma de pondération de HUGHES: l'amélioration apportée est peu sensible.

Les paramètres atomiques obtenus par les deux procédés de pondération sont sensiblement les mêmes, exception faite du paramètre de O(2) et de  $z_{O(3)}$ . La valeur du facteur de reliabilité  $R_2$  étant cependant nettement plus faible dans le cas du schéma de IBERS, nous utiliserons, pour la suite de ce travail, les résultats obtenus dans le cadre de ce schéma, d'autant que ce dernier nous paraît plus fiable, parce qu'il traduit plus fidèlement l'influence des erreurs expérimentales et qu'il est indépendant du modèle de structure proposé.

# III.5.3. Agitation thermique anisotrope pour les atomes métalliques

En général, la vibration thermique des atomes n'est pas isotrope, la distribution électronique doit alors être représentée par un ellipsoïde qui caractérise l'anisotropie de la vibration. La définition de l'ellipsoïde nécessite six termes  $\beta_{ij}$  qui interviennent dans l'expression:

$$e^{-(\beta_{11}h^{2}+\beta_{22}k^{2}+\beta_{33}\ell^{2}+2\beta_{12}hk+2\beta_{13}h\ell+2\beta_{23}k\ell)}$$

Le programme effectue directement la transformation des paramètres de température isotropes en paramètres anisotropes par les opérations:

$$\beta_{11} = 1/4Ba^{*2}, \ \beta_{22} = 1/4Bb^{*2}, \ \beta_{33} = 1/4Bc^{*2}, \ \beta_{12} = 1/4Ba^{*}b^{*}\cos\gamma^{*}, \ldots$$

Les six coefficients  $\beta_{ij}$  sont ensuite affinés. Un test est effectué à chaque cycle pour vérifier que les termes  $\beta_{ii}$  et le déterminant formé par les  $\beta_{ij}$ , c'est à dire le volume de l'ellipsoïde, sont positifs. Le nombre de paramètres à affiner est, en réalité, inférieur à six en raison de contraintes sur les coefficients  $\beta_{ij}$ . Ces contraintes dues à la présence d'éléments de symétrie sont déterminées par application des règles de LEVY (54) et programmation de la séquence de calcul correspondante parmi les 18 possibilités différentes mises en évidence par PETERSE et PALM (55).

III.5.3.1. Les contraintes de symétrie

a. Les règles de LEVY

- Règle 1

Les quantités  $\beta_{ij}$  pour des positions différentes, générales ou spéciales, reliées par une opération de symétrie sont reliées entre elles comme

les produits quadratiques des coordonnées atomiques (les termes de translation étant ignorés) des positions générales reliées par cette opération de symétrie.

### - Règle 2

Les quantités  $\beta_{ij}$  associées à une position particulière doivent rester invariantes pour toutes les opérations de symétrie laissant la position invariante.

## b. Les positions 4b et 8e

La position 4b (0, 0, 0) se déduit de la position 8e (x, x, x) en prenant x = 0: les restrictions sur les coefficients de température seront identiques pour ces deux positions. La seule opération laissant la position x, x, x invariante est la rotation d'ordre 3 qui transforme la position générale x, y, z en y, z, x (règle 2).

L'application de la règle l conduit aux résultats suivants (tableau XIII) qui se résument par les égalités:

 $\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33}$ 

 $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{13}$ 

#### TABLEAU XIII

ij	x'i <sup>x</sup> 'j	<sup>β</sup> 'ij	
11	y <sup>2</sup>	β22	
22	z <sup>2</sup>	β33	
33	x <sup>2</sup>	β <sub>11</sub>	
12	yz	β <sub>23</sub>	
23	zx	β <sub>13</sub>	
13	ух	β <sub>12</sub>	

Ces égalités correspondent à une contrainte de PETERSE et PALM du type 18.

c. La position 12g

La seule opération laissant la position 12g (x, 3/4, 1/4) invariante

est la transformation x, y,  $z \rightarrow x$ , 1/2-y, 1/2-z. Les produits quadratiques (tableau XIV) conduisent aux égalités qui correspondent à une contrainte de PETERSE et PALM du type 3:

TABLEAU XIV

$$\beta_{12} = \beta_{13} = 0$$

	·	
ij	x'ix'j	<sup>β</sup> 'ij
11	x <sup>2</sup>	β <sub>11</sub>
22	y <sup>2</sup>	β22
33	z <sup>2</sup>	β <sub>33</sub>
12	<b>- xy</b>	- β <sub>12</sub>
23	yz	β23
13	- xz	- β <sub>13</sub>

## III.5.3.2. Les résultats

L'utilisation des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes métalliques, en tenant compte de contraintes imposées par les éléments de symétrie, introduit cinq paramètres supplémentaires.

Un seul cycle d'affinement, utilisant le schéma de pondération de IBERS avec un "terme d'ignorance" p de 0,04, suffit à abaisser les facteurs  $R_1$  et  $R_2$  aux valeurs respectives 0,069 et 0,051; les paramètres de position et les coefficients d'agitation thermique anisotrope obtenus figurent aux tableaux XV.Les valeurs entre parenthèses représentent les déviations standards qui portent sur le dernier chiffre significatif.

La suppression des 27 réflexions très faibles n'entraîne qu'une légère diminution des facteurs de reliabilité ( $R_1 = 0,063$ ,  $R_2 = 0,050$ ) sans variation des différents paramètres.

Atomes	Positions	x(σ(x))	y(σ(y))	z(σ(z))
Bi(1)	4b	0	0	0
Bi(2)	8e	0,38379(9)	0,38379(9)	0,38379(9)
Ru	12g	0,3897(3)	3/4	1/4
0(1)	12f	0,590(3)	1/4	1/4
0(2)	8e	0,152(2)	0,152(2)	0,152(2)
0(3)	24h	0,599(2)	0,247(2)	0,547(2)

# TABLEAU XV a

Coordonnées réduites des atomes

#### TABLEAU XV b

Valeurs des coefficients d'agitation thermique

Atomes	В	β <sub>11</sub>	β22	β <sub>33</sub>	ß <sub>12</sub>	β <sub>13</sub>	β <sub>23</sub>
Bi(1)		0,00135(7)	= β <sub>11</sub>	= β <sub>11</sub>	-0,0001(1)	=β <sub>12</sub>	=β <sub>12</sub>
Bi(2)		0,00170(6)	$= \beta_{11}$	$= \beta_{11}$	-0,00065(7)	$=\dot{\beta}_{12}$	$=\beta_{12}$
Ru		0,0003(2)	0,0005(2)	0,0007(2	.) 0	0	0,0001(2)
0(1)	0,6(3)						
0(2)	1,0(5)						
0(3)	0,5(2)	۰.		· • *			

# III.5.4. Agitation thermique anisotrope pour les atomes d'oxygène

La tentative d'affinement des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes d'oxygène a échoué: les termes  $\beta_{ii}$ , ou les déterminants des matrices formées par les coefficients  $\beta_{ij}$ , deviennent négatifs dans le cas des atomes 0(1) et 0(3). Pour cette raison, nous retiendrons pour l'ensemble des atomes d'oxygène les facteurs isotropes B. L'échec de cette tentative tient vraisemblablement au fait que le modèle de cristal utilisé dans les corrections d'absorption n'est pas parfaitement conforme à la réalité; les corrections effectuées ne sont donc pas rigoureuses et les écarts se manifestent au niveau des facteurs de température.

#### III.5.5. Facteurs d'occupation

Le programme utilisé permet l'affinement du taux d'occupation des sites cristallographiques. Les valeurs obtenues pour les taux d'occupation des sites 12f, 8e et 24h occupés par les atomes d'oxygène 0(1), 0(2) et 0(3), accompagnées de la déviation standard, sont reportées dans le tableau XVI.

Atome	τ	σ(τ)
0(1)	1,06	0,05
0(2)	1,01	0,05
0(3)	0,98	0,03

#### TABLEAU XVI

Nous constatons que ces taux d'occupation restent pratiquement égaux à l'unité à l'intérieur de leur déviation standard: ce fait confirme a posteriori la formule Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>. Il demeure cependant que l'analyse chimique et l'étude structurale ne sont pas des méthodes suffisamment fines pour déceler la présence d'un écart à la stoechiométrie au niveau des atomes d'oxygène. On verra que l'étude de la variation de la conductivité en fonction de la température milite en faveur d'un composé stoechiométrique.

#### III.5.6. La carte-erreur

Une "série différence" utilisant les termes  $(F_0 - F_c)$ , où  $F_c$  est le facteur de structure calculé en considérant tous les atomes, est réalisée à différents niveaux le long de z. Elle permet de vérifier que les positions atomiques sont correctement attribuées. L'intensité maximale est inférieure à la moitié de celle observée lors de la "série différence" pour localiser les atomes d'oxygène. Les pics résiduels observés sur cette carte de FOURIER sont répartis au hasard à l'exception de quatre pics positifs situés entre le bismuth Bi(1) et les atomes d'oxygène O(2): ils occupent également une position 8e avec un paramètre x voisin de 0,133. Ils ne peuvent être attribués à une erreur sur la position de O(2) car ils devraient alors être accompagnés de pics négatifs situés à l'emplacement de O(2), en x = 0,152.

Si l'agitation thermique des atomes d'oxygène était fortement anisotrope, l'utilisation d'un facteur isotrope dans le calcul de  $F_c$  se traduirait par l'existence de deux maxima sur la carte erreur, situés sur l'axe 3, et symétriques par rapport à x = 0,152, puisque l'ellipsoïde de vibration est nécessairement orienté dans la direction Bi - 0, or un seul maximum est observé sur l'axe 3. Il peut alors s'agir d'une combinaison des deux effets: une erreur de position (x < 0,152) provoque, vers l'origine de la maille, un excès de densité positive et, au-delà de x = 0,152, un excès de densité négative, le premier étant accentué et le second réduit ou annulé par une sous-estimation de l'anisotropie de la vibration thermique.

Cette hypothèse peut se trouver confirmée par le fait que les résultats des schémas de pondération de HUGHES et IBERS diffèrent essentiellement au niveau de la position O(2): x = 0,146 et x = 0,152. Ce paramètre serait donc plus faible que la dernière valeur, mais les imperfections inévitables des données expérimentales ne nous permettent pas de le préciser davantage.

Enfin, il convient de signaler qu'à l'emplacement des atomes de bismuth apparaissent des zones de densité électronique négative qui sont dues aux erreurs de terminaison de série.

Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés en utilisant les paramètres du tableau XV et le facteur d'échelle en fin d'affinement K = 4,25, sont rassemblés dans l'annexe II. Pour mettre en évidence l'importance de la dispersion anomale des atomes métalliques, les valeurs des parties réelles et imaginaires des facteurs de structure calculés y figurent également. Les 27 réflexions évoquées au paragraphe III.5.2.2. sont groupée en fin de tableau.

#### **III.6. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE**

La photo 4 représente le modèle de la structure de  $Bi_3Ru_3O_{11}$ . La structure de  $Bi_3Ru_3O_{11}$  est caractérisée par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres  $RuO_6$ . De nombreux types de structure sont bâtis sur un squelette d'octaèdres  $RuO_6$  reliés les uns aux autres de différentes façons (Fig. 8):

- par mise en commun d'un sommet dans les phases de type pérovskite ARuO<sub>3</sub> et pyrochlore  $A_2Ru_2O_7$ ;

- par mise en commun d'une face dans la formation des structures en couches (type 9R de  $BaRuO_3$ );

- par mise en commun d'une arête pour former des chaînes simples, dans la structure du type rutile de l'oxyde  $RuO_2$  ou des chaînes doubles ou triples comme dans le "bronze"  $Na_{3-v}Ru_4O_9(56)$ .

Dans  $Bi_3Ru_3O_{11}$ , les octaèdres  $RuO_6$  mettent deux à deux une arête en commun pour former des paires  $Ru_2O_{10}$ . Ces paires sont liées par mise en commun de sommets pour former un enchaînement tridimensionnel de symétrie cubique centrée de formule  $Ru_{12}O_{36}$  ou plus simplement  $RuO_3$  (Fig. 9).

Cet encahînement laisse apparaître des tunnels dirigés suivant les diagonales d'un cube dont le centre est situé en 1/4, 1/4, 1/4. Les tunnels sont limités par des atomes disposés aux sommets de triangles perpendiculaires aux diagonales du cube; ces triangles sont de deux types:  $3 \ 0(1)$  et  $3 \ 0(3)$ ; leur séquence suivant la diagonale, à partir du point V, est  $3 \ 0(1) - 3 \ 0(3) 3 \ 0(3) - 3 \ 0(1)$ . Ils forment des sites octaédriques déformés qui sont donc de trois espèces:  $|3 \ 0(1) - 3 \ 0(3)|$ ,  $|3 \ 0(3) - 3 \ 0(3)|$  et  $|3 \ 0(1) - 3 \ 0(1)|$ . Ces derniers sont vides. En partant de V, dans quatre directions "tétraédriques", seuls les sites  $|3 \ 0(1) - 3 \ 0(3)|$  sont occupés par les atomes de bismuth Bi(2); par contre, dans les quatre autres directions, les sites  $|3 \ 0(1) - 3 \ 0(3)|$ contiennent les atomes d'oxygène 0(2) et les sites  $|3 \ 0(3) - 3 \ 0(3)|$  les atomes de bismuth Bi(1) (Fig. 10).

Cette occupation détermine la présence, dans les octants de la maille laissés vides par l'enchaînement RuO<sub>3</sub>, de groupements  $Bi_8O_{4,1}$  (Fig. 11) constitués de la façon suivante: l'atome Bi(1) forme avec 3 atomes Bi(2), situés dans le plan perpendiculaire à Bi(1) - V, un tétraèdre déformé au centre duquel se loge O(2); quatre tétraèdres de ce type mettent en commun deux à deux un côté Bi(2) - Bi(2) pour former l'unité  $Bi_8O_4$ . Celles-ci sont reliées les unes aux autres par mise en commun d'un atomé Bi(1) pour réaliser l'ensemble  $Bi_6O_4$ ou Bi(1)<sub>2</sub>Bi(2)<sub>4</sub>O(2)<sub>4</sub>. Les atomes de Bi(2) forment évidemment un tétraèdre régulier. Les groupements  $Bi_8O_4$  sont centrés en 1/4, 1/4, 1/4 et 3/4, 3/4, 3/4. Leur présence détruit la symétrie centrée de l'enchaînement RuO<sub>3</sub>.

Le squelette octaédrique  $BO_3$  (ou  $B_{12}O_{36}$ ) est commun à différents composés cristallisant dans les groupes Pn3, Im3, I23:





Structure de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>





Perovskite

Pyrochlore





Rutile RuO<sub>2</sub>

**9**R – BaRuO<sub>3</sub>



Bronze Na<sub>3-x</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>9</sub>

# Figure 8



Différents enchaînements d'octaèdres RuO<sub>6</sub>





Enchaînement RuO3



# Figure 10

Occupation des sites octaèdriques des tunnels de l'enchaînement Ru<sub>12</sub>O<sub>36</sub>





Projection de la structure suivant la direction [0,1,0]

- l'oxyde KSbO3, de structure ilménite, se transforme, d'après SPIEGELBERG (57), par recuit en nacelle de porcelaine durant plusieurs semaines, en phase cubique, soit primitive Pn3, soit centrée Im3. L'auteur a décrit la structure de KSbO3 - Pn3 qui, en fait, contient probablement des cations provenant de l'enceinte réactionnelle; la structure de l'autre forme, KSbO3 -Im3, a été élucidée par HONG et Coll. (58). Ces auteurs ont également montré que des phases isostructurales MSbO3 (M = Li, Na, Rb, Ag, Tl) pouvaient être obtenues par échange d'ions dans les sels fondus. Les douze ions K<sup>+</sup> (ou leurs substituants) occupent au hasard les 24 sites octaédriques |3 0(1) - 3 0(3)|et 3 0(3) - 3 0(3) de l'enchaînement SbO3 (Fig. 12a). Dans KSbO3 - Pn3, ces ions occupent les mêmes sites que les atomes de bismuth dans Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> et détruisent ainsi la symétrie Im3 (Fig. 12b). On peut imaginer que l'occupation statistique qui caractérise celle-ci est interdite par l'intervention de cations étrangers bloquant certains sites. Cette hypothèse serait confirmée par des travaux récents (59) qui ont montré que la symétrie Pn3 ne peut être atteinte, à partir de la forme ilménite, que par l'addition d'impuretés. Le même phénomène pourrait se reproduire dans KBiO3 dont la structure est stabilisée par des molécules d'eau (60). La structure de  $La_4Re_6O_{19}$  a fait l'objet de deux déterminations simultanées, sur poudre (61) et sur monocristal (62). L'enchaînement octaédrique ReO $_3$  se développe dans le groupe d'espace I23. Les atomes de lanthane occupent un site 3 0(1) - 3 0(3) sur deux, un atome d'oxygène se plaçant en V: l'ensemble forme un tétraèdre La40 centré en V, qui permet le maintien de la symétrie centrée (Fig. 12c). Enfin, la structure de Bi<sub>3</sub>GaSb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> est décrite par BOUCHARD et GILLSON par l'interpénétration de deux réseaux  $Bi_6O_4$  dans l'enchaînement (Ga,Sb) $O_3$ . Cette description, cependant, néglige la présence des tunnels dont l'occupation détermine la symétrie du composé et il nous paraît intéressant de lui préférer celle utilisée pour Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> qui souligne la continuité avec la structure de base "KSbO<sub>3</sub>".

### **III.7.** DISCUSSION DE LA STRUCTURE

### III.7.1. Environnement des atomes d'oxygène

Comme l'indique la figure 13, ils adoptent tous une coordination tétraédrique: O(1), O(2), O(3) sont entourés respectivement de 2 Bi(2) + 2 Ru, 3 Bi(2) + Bi(1) et 2 Ru + Bi(1) + Bi(2), situés aux sommets de tétraèdres déformés (Tableau XVII).

- 61 -

# TABLEAU XVII

#### Environnement de O(1)

0(1) - Bi(2) (2fois)	2,60	Å
0(1) - Ru (2fois)	1,98	Å
Bi(2) - Bi(2)	3,52	Å
Ru – Ru	2,60	Å
Bi(2) - Ru	3,63	Å
Bi(2) - O(1) - Bi(2)	35 <b>,</b> 2°	
Ru - O(1) - Ru	32 <b>,</b> 2°	

### Environnement de O(2)

0(2) - Bi(2) (3fois)	2,21	Å
O(2) - Bi(1)	2,45	Å
Bi(2) - Bi(2) (3fois)	3 <b>,</b> 52	Å
Bi(1) - Bi(2) (3fois)	3,88	Å
Bi(2) - O(2) - Bi(2) (3fois)10	0 <b>7,</b> 3°	
Bi(1) - O(2) - Bi(2) (3fois)1	12,6°	

### Environnement de O(3)

0(3) - Ru	1,89	Å
0(3) - Ru'	2,03	Å
0(3) - Bi(1)	2,51	Å
0(3) - Bi(2)	2,82	Å
Ru – Ru'	3,60	Å
Bi(1) - Bi(2)	3,88	Å
Bi(1) - Ru; Bi(1) - Ru'	3,45	Å
Bi(2) - Ru	4,19	Å
Bi(2) - Ru'	3,63	Å
Ru - 0(3) - Ru'1	33,3°	
Bi(1) - O(3) - Bi(2)	93,2°	

### III.7.2. Environnement des atomes de ruthénium

La coordination du ruthénium est octaédrique: la figure 14 représente l'unité  $Ru_2O_{10}$  constituée de deux octaèdres possédant une arête commune. Les distances Ru - 0 (tableau XVIII) sont de l'ordre de grandeur des distances trouvées dans des environnements du même type ( $RuO_2$  (39),  $Na_{3-x}Ru_4O_9$  (56));



Figure 12

BUS

Occupation des sites octaèdriques dans : a-KSbO<sub>3</sub>-Im3 b-KSbO<sub>3</sub>-Pn3 c-La<sub>4</sub>Re<sub>6</sub>O<sub>19</sub>







Figure. 13





Figure 14

leur moyenne (1,97 Å) est proche de la somme des rayons ioniques (SHANNON et PREWITT (63)) de Ru<sup>4+</sup> en coordination 6 (0,62 Å) et de  $0^{2^-}$  en coordination 4 (1,38 Å).

#### TABLEAU XVIII

Distances interatomiques et angles significatifs de l'enchaînement Ruc
$R_{u} - R_{u}^{*}$
$R_{11} = O(3a)$ : $R_{11} = O(3b)$
$Ru = O(3c); Ru = O(3d) \dots 1,89 Å$
Ru – O(1a); Ru – O(1b) 1,98 Å
O(3a) - O(3b) 2,81 Å
O(1a) - O(1b) 2,98 Å
$O(1a) - O(3a); O(1b) - O(3b) \dots 2,76 Å$
$O(3a) - O(3c); O(3b) - O(3d) \dots 2,75 Å$
O(3a) - O(3d); O(3b) - O(3c) 2,68 A
O(1a) = O(3c); O(1b) = O(3c) 2,80 A
O(1a) = Ru = O(3a); O(1b) = Ru = O(3b)87.3°
$O(3a) - Ru - O(3b) \dots 87,7^{\circ}$
0(3a) - Ru - 0(3c); 0(3b) - Ru - 0(3d) 89,1°
$O(1a) - Ru - O(3c); O(1b) - Ru - O(3d)92,8^{\circ}$
0(1a) - Ru - 0(1b) 97,8°
* atomes de Ru d'une même paire Ru <sub>2</sub> 0 <sub>10</sub>
<b>**</b> atomes de Ru appartenant à deux groupements Ru <sub>2</sub> O <sub>10</sub> différents

# III.7.2.1. La liaison métal - métal

Les distances 0 - 0 sont de deux types: si l'on excepte celle correspondant à l'arête commune, elles s'écartent peu de leur valeur moyenne (2,76 Å) qui est précisément le double du rayon ionique de  $0^{2-}$  en coordination tétraédrique. Suivant l'arête mise en commun (0(1a) - 0(1b)), elle atteint 2,98 Å: un tel accroissement ne se retrouve ni dans Na<sub>3-x</sub> Ru<sub>4</sub>0<sub>9</sub> ni dans Ru0<sub>2</sub>. Dans le premier, les distances 0 - 0 des arêtes communes de l'enchaînement parallèle à Oy varient de 2,70 à 2,84 Å, tandis que les atomes d'oxygène qui unissent les maillons des chaînes doubles et triples sont sensiblement plus proches (2,56 à 2,65 Å). Dans RuO<sub>2</sub>, la longueur du"pont oxygène" (2,47 Å) est beaucoup plus faible que la moyenne des autres distances 0 - 0 (2,84 Å).

La raison de cet écartement de O(1a), et O(1b) s'éclaire par le calcul de la distance qui séparerait les centres de deux octaèdres réguliers, unis par une arête: selon qu'il est effectué à partir de la moyenne des liaisons O - O (2,76 Å) ou Ru - O (1,97 Å), il fournit deux valeurs proches: 2,76 et 2,78 Å. Or la distance Ru - Ru observée n'est que de 2,60 Å. Elle est sensiblement plus courte que celles observées dans RuO<sub>2</sub> (3,11 Å), dans Na<sub>3-x</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (2,832 Å), et même dans le ruthénium métallique (2,65 Å).

La proximité des atomes de ruthénium peut traduire l'existence d'une interaction, mais la distance métal - métal n'est pas un critère absolu (64) surtout lorsque les atomes sont reliés par l'intermédiaire d'un pont anionique. Dans ce dernier cas, il convient d'apprécier l'importance de l'interaction par le calcul du coefficient  $\alpha$ : rapport entre la distance des atomes d'oxygène du pont et la moyenne des autres distances 0 - 0 d'un octaèdre. L'interaction métallique entraînant un écartement des atomes d'oxygène communs, la valeur de  $\alpha$  est non seulement une indication de l'existence d'une liaison métal métal, mais aussi de l'ordre de cette liaison (65). Ce paramètre est proche de 0,9 dans les oxydes de structure rutile (0,87 dans RuO<sub>2</sub>) où les atomes métalliques n'établissent pas de liaison directe; il vaut approximativement l lorsqu'une liaison simple est envisagée et il est supérieur à 1,1 dans les oxydes où l'on soupçonne l'existence d'une double liaison (tableau XIX).

Oxyde	Distance Me-Me	Electrons d par cations	α	Ordre de liaison
VO <sub>2</sub> (monoclinique)	2,62	3 d <sup>1</sup>	0,97	1
NЬО <sub>2</sub>	2,80	4 d <sup>2</sup>	1,03	1
Mq02	2,51	4 d <sup>2</sup>	1,11	2
WQ2	2,49*	5 d <sup>2</sup>	<b>—</b>	2
ReOp	2,49*	5 d <sup>3</sup>	-	2

TABLEAU XIX

Dans  $La_4Re_6O_{19}$ , LONGO et SLEIGHT (61) proposent une double liaison (Re - Re = 2,42). Le coefficient  $\alpha$ , calculé à partir des résultats de deux déterminations structurales indépendantes, vaut 1,10 et 1,16. Ces deux valeurs, bien que légèrement différentes, confirment l'existence d'une double liaison.

Enfin, dans  $Bi_3Ru_3O_{11}$ ,  $\alpha$  vaut 1,08: cette valeur permet de conclure d'une part à la présence d'une interaction Ru - Ru, d'autre part à un ordre de liaison compris entre 1 et 2.

SLEIGHT et Coll. (66) ont étudié la nature de l'interaction métal - métal dans  $La_4Re_6O_{19}$ . Une première approche consiste à envisager l'hybridation  $d^2sp^3$ de l'ion central qui permet la formation de six liaisons métal - oxygène et "libère" trois orbitales d pointant vers les arêtes de l'octaèdre, dont l'une est utiliser pour former une liaison simple métal - métal. Cette interprétation peut être étendue au cas de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, mais, comme l'indiquent les auteurs, elle ne permet pas d'envisager une liaison multiple. Aussi ont-ils développé une approche semi-empirique qui peut être aussi envisagée pour Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>.

L'unité constitutive du réseau octaédrique est le dimère  $(Ru_2O_{10})^{-3,33}$ : le ruthénium est au degré d'oxydation formel 4,33 (les atomes d'oxygène ne participant pas au pont sont au degré - 1). Le nombre d'électrons d de l'ion métallique est donc de 3,66. Si l'on admet que le diagramme qualificatif des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires métal - métal obtenu pour La<sub>4</sub>Re<sub>6</sub>O<sub>19</sub> est transposable au cas de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, à l'inversion près des niveaux  $\sigma$  et  $\pi^*$ par ailleurs très proches, les niveaux de plus faibles énergies vont utiliser 7,33 électrons appartenant aux deux ions du dimère. Cela conduit à la configuration  $(\sigma)^2(\pi)^2(\delta^*)^2(\pi^*)^{1,33}$  (Fig. 15). Si, comme le suggèrent SLEIGHT et Coll. le niveau  $\delta^*$  n'atténue pas le caractère liant des niveaux  $\sigma$  et  $\pi$ , l'interaction métallique résulte d'une liaison  $\sigma$  et d'un tiers de liaison  $\pi$ . Cet ordre de liaison de 1,33 s'accommode de la valeur  $\alpha$  (1,08) intermédiaire entre celles caractérisant la simple et la double liaison.

Cette interaction métal - métal favorise sans doute la stabilité du réseau octaédrique; elle n'est cependant pas indispensable à la formation de l'enchaînement puisqu'existent KBiO<sub>3</sub> et KSbO<sub>3</sub> où les distances Bi - Bi et Sb - Sb sont trop grandes pour permettre de l'envisager. Dans  $Bi_3GaSb_2O_{11}$ , la distance (Ga - Sb) - (Ga - Sb) (2,96 Å) indique même que les ions métalliques s'écartent l'un de l'autre sous l'effet de la répulsion électrostatique.

- 65 -

Tous les atomes de ruthénium sont cristallographiquement équivalents; s'ils sont également chimiquement équivalents, leur degré d'oxydation formel de 4,33 implique une délocalisation électronique non seulement entre atomes de ruthénium d'une paire mais aussi entre atomes de ruthénium de paires voisines (Ru - Ru = 3,60 Å), soit par interaction directe, soit plus vraisemblablement par l'intermédiaire des atomes d'oxygène.

L'existence d'une liaison directe métal - métal et d'une délocalisation électronique tridimensionnelle doit se traduire par une conductivité électrique de type métallique.

III.7.2.2. <u>La conductivité de type métallique</u>

Les mesures de conductivité électrique, à haute température et sous pression partielle d'oxygène connue, ont été initialement entreprises pour tenter de mettre en évidence une non-stoechiométrie éventuelle des phases Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> et Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. La mise en oeuvre de ces mesures s'est heurtée à un certain nombre de difficultés expérimentales:

- Ne disposant pas de monocristaux assez volumineux, les essais ont dû être réalisés sur des échantillons polycristallins déposés sur un support inerte. Dans la gamme de température explorée (700°C à 1000°C), seule l'alumine ne réagit pas de manière sensible sur les produits étudiés;

 Cette technique ne permet que des mesures relatives par suite de la mauvaise définition des propriétés géométriques de l'échantillon. Les essais ont porté sur des "couches" d'oxyde d'environ (15 × 4 × 0,05)mm<sup>3</sup>;

- Les poudres portées à haute température se frittent et leur résistance évolue au cours du temps: trois jours de maintien à 800°C sont nécessaires pour que les mesures soient reproductibles;

- Le montage utilisé travaille sous atmosphère dynamique, la pression partielle d'oxygène est maintenue constante avec des débits de l'ordre de deux litres/heure. Cela entraine une volatilisation des échantillons qui n'est pratiquement pas sensible dans les expériences effectuées en atmosphère statique. Celle-ci, qui se manifeste par un départ de ruthénium (probablement sous forme de RuO<sub>4</sub>), est relativement rapide à l'air dès 900°C;

- L'irréversibilité de la transformation de la phase primitive en phase pyrochlore a considérablement géné les expériences car elle rend nécessaire l'utilisation d'un nouvel échantillon à chaque essai.



Les résultats partiels obtenus jusqu'ici peuvent se résumer ainsi:

a. La résistance des couches de  $Bi_3Ru_3O_{11}$  est très faible: pour les dimensions approximatives données ci-dessus, les valeurs de la résistance sont voisines de 10  $\Omega$ .

b. La résistance est pratiquement indépendante de la température et de la pression partielle d'oxygène.

c. Le passage de  $Bi_3Ru_3O_{11}$  en  $Bi_2Ru_2O_7$  se traduit par une augmentation faible de la résistance (de 9 $\Omega$  à 11 $\Omega$  dans une expérience particulière); la transformation est marquée par un maximum de la résistance.

d. Sous très faible pression d'oxygène, la réduction peut conduire aux métaux. La présence de ruthénium métal est mise en évidence par le diagramme de rayons X. Il faut noter que la résistance du produit réduit est du même ordre de grandeur que la résistance initiale.

e. L'effet SEEBECK (force électromotrice engendrée aux extrémités d'un échantillon placé dans un gradient de température) est très faible et comparable à celui observé pour des métaux ou des alliages.

Ces résultats autorisent les conclusions suivantes:

- La conductivité de  $Bi_2Ru_2O_7$  (pyrochlore) a été mesurée sur monocristaux et sur barreaux frittés par BOUCHARD et GILLSON (41) qui ont conclu à une résistivité de type métallique.  $Bi_3Ru_3O_{11}$ , dont la résistivité est du même ordre de grandeur (et probablement moindre), a donc un comportement électrique de type métallique. Cela est confirmé par la comparaison avec la résistance du produit réduit et la faiblesse de l'effet SEEBECK;

- La non-stoechiométrie de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> est peu probable, cependant les variations de conductivité provoquées par un faible écart à la stoechiométrie pourraient être masquées par la conductivité métallique.

Un certain nombre de points reste encore à éclaircir (comportement lors de la réduction, états transitoires...). Les expériences seront poursuivies sur barreau fritté afin d'éliminer, autant que possible, les erreurs dues à la porosité de l'échantillon. Ces premiers essais confirment donc que  $Bi_3Ru_3O_{11}$  est un conducteur de type métallique, comme le laissaient prévoir les résultats de la détermination de sa structure.

a state in the second second

# III.7.3. Environnement des atomes de bismuth

Les atomes de bismuth sont au centre de deux environnements oxygénés différents, beaucoup moins réguliers que celui du ruthénium. Dans les composés du bismuth dont les structures sont connues, les distances Bi - O sont si disparates qu'il est difficile de préciser le nombre de ligands participant à l'environnement. Il est commode de définir deux sphères de coordination: dans une revue des dérivés du bismuth, ABRAHAMS et Coll. (12) montrent qu'à l'intérieur de polyèdres de coordination variée (7 à 10), il est possible de définir une sphère interne regroupant cinq ou six ligands. Cette disparité est due à l'intervention du doublet solitaire 6s<sup>2</sup> de Bi<sup>3+</sup>: selon le modèle de la répulsion des doublets électroniques de la couche de valence, développé par GILLESPIE (67) dans le cas des molécules covalentes, la géométrie d'un complexe résulte, le plus souvent, de la minimisation de la répulsion entre les doublets liants et non liants entourant l'atome central. ORGEL (68), dans le cadre d'un modèle ionique, attribue l'activité stéréochimique du doublet solitaire à l'hybridation des orbitales 6 s et 6 p qui provoque la polarisation des deux électrons externes du bismuth. La localisation du doublet non liant dans la sphère de coordination se traduit par une déformation de l'environnement oxygéné du bismuth, qui éloigne de l'atome central les anions les plus proches de ce doublet. Cet éloignement explique la présence de deux couches de coordinats (12): la couche interne, correspondant à des distances Bi - O variant de 2,1 à 2,7 Å, a un rayon moyen de 2,37 Å; la couche externe peut s'étendre jusqu'à 3,6 Å et contient essentiellement des ligands liés électrostatiquement à l'ion Bi<sup>3+</sup>.

Outre la déformation de l'environnement du bismuth, une autre conséquence de l'activité stéréochimique du doublet solitaire est la difficulté de définir un rayon ionique de Bi<sup>3+</sup>.

L'environnement oxygéné des atomes de bismuth Bi(2) dans  $Bi_3Ru_3O_{11}$ illustre l'intervention du doublet solitaire.

III.7.3.1. Environnement de Bi(2)

Bi(2) est entouré de neuf atomes d'oxygène, répartis en groupe de trois dans des plans perpendiculaires à l'axe 3 de la maille (Fig. 16). C'est, qualitativement, la même coordination que possède le plomb dans PbFC1 (Fig.17): un prisme à base triangulaire, avec trois liaisons dans le plan médian, perpendiculaires aux faces rectangulaires du prisme ("tricapped trigonal prism").



Figure 16



Figure 17

La coordination 9 du plomb dans PbFCl

BUS

Cette géométrie est ici fortement déformée comme l'indiquent les données significatives rassemblées dans le tableau XX.

#### TABLEAU XX

A second s	
	Å
	Å
	Å
	Å
4,47	Å
4,33	Å
1,63	Å
	Å
1,30	Å
2,59	Å
	Å
118,5°	
100,3°	
	2,21 2,60 2,82 2,58 4,47 4,47 4,33 1,63 0,32 1,30 2,59 2,76 71,4° 71,4° 118,5° 100,3°

Les distances Bi(2) - O(2) (2,21 Å) sont significativement plus courtes que Bi(2) - O(1) (2,60 Å) et Bi(2) - O(3) (2,82 Å). Il est, cependant, difficile d'exclure ces dernières de la sphère de coordination de Bi(2). Cette différence peut s'expliquer en supposant que les liaisons unissant l'atome de bismuth aux trois atomes O(2) du groupement Bi<sub>8</sub>O<sub>4</sub> sont fortement covalentes tandis que les autres possèdent un caractère ionique prépondérant. De plus, le doublet solitaire est nécessairement dirigé suivant l'axe 3, si la polarisation existe. Il doit être placé à l'opposé des liaisons les plus courtes, donc pointant de Bi(2) vers V(3): il exerce alors un effet de répulsion sur les atomes d'oxygène du site octaédrique |0(1) - 0(3)|, effet plus important sur O(3) que sur O(1). La distance Bi(2) - Bi(2) (3,74 Å) est relativement faible, compte tenu de la présence, en vis à vis, des deux doublets solitaires; dans Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (69), où les paires non liantes ont la même disposition, les atomes de bismuth sont distants de 4,25 Å. L'effet de répulsion des doublets qui tend à éloigner Bi(2) du centre du trou octaédrique |O(1) - O(3)|est atténué par la présence du tétraèdre Bi4.

### III.7.3.2. Environnement de Bi(1)

Bi(1) est entouré de huit atomes d'oxygène: les distances interatomiques et les angles caractéristiques sont rassemblés dans le tableau XXI et reportés sur la figure 18.

#### TABLEAU XXI

Bi(1) - O(2) (2fois)	2,45 Å
Bi(1) - O(3) (6fois)	2,51 Å
0(3) - 0(3) (6fois)	2,68 Å
0(2) - 0(3) (6fois)	3,11 Å
O(3) - Bi(1) - O(3)	64,4°
O(2) - Bi(1) - O(3)	77,6°

Les distances Bi - 0 sont beaucoup plus homogènes que dans la géométrie précédente: elles s'écartent peu de leur moyenne (2,49 Å) qui est précisément égale à la somme du rayon ionique de 0<sup>-</sup> en coordination 4 (1,38Å) et du rayon retenu par SHANNON et PREWITT pour Bi<sup>3+</sup> en coordination 8 (1,11Å). Bi(1) se trouve donc placé au centre d'un interstice octaédrique |0(3) - 0(3)|du réseau RuO<sub>3</sub> et établit deux liaisons légèrement plus courtes avec les atomes 0(2) situés sur l'axe 3. Il s'agit donc, en fait, d'une coordination (6 + 2), les atomes d'oxygène étant disposés au sommet d'un antiprisme trigonal et sur la perpendiculaire au centre des faces triangulaires ("bicapped trigonal antiprism").

Cette géométrie peut également être décrite par un hexagone gauche formé des six atomes O(3), complété par deux liaisons Bi(1) - O(2) perpendiculaires au plan moyen de l'hexagone.

Enfin, la faible différence entre les liaisons Bi — 0 et les valeurs proches de 70,5° (angle au centre d'un cube) des angles 0 - Bi - 0 permettent d'envisager également une configuration cubique légèrement déformée. La figure 19 illustre ces trois géométries.

Les liaisons Bi(1) - O(3), les plus longues, doivent posséder un caractère ionique prédominant; par contre, Bi(1) - O(2) peut être teinté de covalence: cela impliquerait l'hybridation sp de l'ion Bi<sup>3+</sup> qui fournit la possibilité de former deux liaisons partiellement covalentes symétriques.









19 c

# Figure 19

# La coordination 6+2

19a: "Bicapped-trigonal-antiprism"

19 b : Bipyramide à base hexagonale gauche

19c: Cube déformé



Ce type de coordination du bismuth, plus fréquent que le précédent, se retrouve dans les phases de structure pyrochlore et, en particulier, dans  $Bi_2Ru_2O_7$  dont la structure fait l'objet du chapitre IV.

Dans  $Bi_3Ru_3O_{11}$ , le bismuth est donc situé dans deux environnements oxygénés qui différent non seulement par le nombre de coordinats mais également par le type d'intervention du doublet solitaire: dans le cas de la coordination 9 de Bi(2), l'intervention de ce doublet provoque une déformation importante qui traduit son activité stéréochimique; au contraire, la symétrie de la coordination 8 de Bi(1) exclut ce type d'intervention.

#### III.7.4. Conclusions

La structure de  $Bi_3Ru_3O_{11}$  est donc caractérisée par l'existence d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $RuO_6$ , où le ruthénium est au degré d'oxydation formel + 4,33, dans lequel viennent se loger deux groupements  $Bi_8O_4$ . La formule  $2(Bi_6O_4)^{10^+}(Ru_{12}O_{36})^{20^-}$  rend compte de l'existence de ces deux entités.

COTTON (70) définit les composés contenant des "clusters" comme "ceux possédant un groupe fini d'atomes métalliques unis entièrement, principalement, ou au moins de façon significative, par des liaisons établies directement entre les atomes métalliques". C'est, sans aucun doute, le cas des atomes de ruthénium du dimère  $Ru_2O_{10}$ . Celui des atomes de bismuth des groupements  $Bi_8O_4$ est moins évident: on peut considérer, à la suite de SLEIGHT et Coll. (46), que l'association de tétraèdres  $Bi_4$  est maintenue par de fortes liaisons covalentes entre chaque atome de bismuth et les atomes de Bi du tétraèdre intérieur n'excluent pas la possibilité de l'intervention d'une interaction directe métal - métal. Dans ce cas,  $Bi_3Ru_3O_{11}$  serait constitué par l'association de deux "clusters", unis par l'intermédiaire de liaisons ioniques établies entre les atomes de bismuth de l'un et les atomes d'oxygène de l'autre.

#### **III.8. MISE EN EVIDENCE DE PHASES ISOTYPES**

La préparation de phases isotypes de  $Bi_3Ru_3O_{11}$ , par substitution de bismuth et de ruthénium, est un prolongement naturel de ce travail. Diverses tentatives ont été effectuées, dont nous donnons les premiers résultats.

#### III.8.1. Substitution du bismuth par le lanthane

Parmi les éléments trivalents, le lanthane paraît susceptible de substituer le bismuth en raison des valeurs proches des rayons ioniques  $(r_{La}^{3+} = 1,18 \text{ Å}, r_{Bi}^{3+} = 1,11 \text{ Å}$  en coordination 8).

BERTAUT et Coll. (18) signalent au cours de l'étude des combinaisons oxygénées des terres rares et du ruthénium que seul le lanthane ne conduit pas à une phase pyrochlore de formule  $La_2Ru_2O_7$ , mais à un composé de type perovskite, dont la formule n'est pas précisée. C'est, sans doute, le même composé que BOUCHARD et WEIHER (17) ont, plus récemment, mis en évidence: LaRuO<sub>3</sub>. Il est préparé par chauffage à 1300°C en tube de platine scellé sous vide de mélanges compressés de composition correspondant à la réaction:

 $2La_2O_3 + 3RuO_2 + Ru \rightarrow 4LaRuO_3$ 

La phase obtenue est une perovskite orthorhombique, du type GdFeO3.

Nos expériences montrent que le chauffage à l'air, vers 950°C, d'un mélange d'oxyde de lanthane et d'oxyde de ruthénium, dans les proportions  $La_2O_3$ ,  $2RuO_2$  ne conduit pas, effectivement, à la formation du pyrochlore  $La_2Ru_2O_7$  mais à un produit noir de symétrie cubique primitive, isotype de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>. Cette isotypie suggère la formule  $La_3Ru_3O_{11}$  qui devra être confirmée par des dosages.

Le paramètre de la maille cubique vaut 9,46 Å. Comparé à celui de  $Bi_3Ru_3O_{11}$ , il y a une augmentation sensible qu'on peut attribuer, en première analyse, à l'accroissement du rayon ionique de l'ion trivalent.

Il convient de remarquer que BOUCHARD et WEIHER ont tenté l'oxydation de Ru<sup>3+</sup> dans LaRuO<sub>3</sub>: après chauffage à l'air, à 900°C, "le diagramme de rayons X devient presque amorphe, indiquant la destruction du réseau perovskite". Il apparaît donc que l'oxydation de Ru<sup>3+</sup> n'est plus possible une fois cet ion stabilisé par le réseau perovskite.

Des essais sont en cours pour préciser les conditions de préparation et la composition de cette nouvelle phase.

III.8.2. Substitution du ruthénium par l'osmium

Il est tout aussi naturel de tenter une telle substitution puisque les deux éléments ont des propriétés voisines: par exemple, l'osmium conduit
avec les terres rares, à des phases de structure pyrochlore  $Ln_2Os_2O_7$ récemment mises en évidence (71).

Il n'est pas possible d'opérer dans les mêmes conditions que celles qui conduisent à  $Bi_3Ru_3O_{11}$ : le tétroxyde d'osmium  $OsO_4$  est beaucoup plus stable que  $RuO_4$  et le chauffage à l'air de mélanges  $Bi_2O_3$ , 20s (ou  $2OsO_2$ ) fournit inévitablement, dès 500°C, un résidu de  $Bi_2O_3$ , la totalité de l'osmium se volatilisant à l'état de tétroxyde . Aussi faut-il opérer en tube scellé, sous atmosphère d'oxygène pour oxyder Os à l'état  $Os^{+4}, 3^3$ : le mélange  $Bi_2O_3$ , 20s, contenu dans un tube d'or, est introduit dans un tube de silice renfermant du chlorate de potassium. Celui-ci est scellé sous vide et chauffé progessivement à 400°C: à cette température, le chlorate est décomposé et fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'osmium. Le chauffage est ensuite poursuivi jusqu'à 800°C: après refroidissement, un produit noir est isolé, dont le spectre est identique à celui de  $Bi_3Ru_3O_{11}$ . Le paramètre de la maille vaut 9,36 Å. L'accroissement enregistré (0,06 Å) rend compte de l'augmentation du rayon ionique.

Au cours de la rédaction de ce mémoire est parvenu à notre connaissance un récent article de SLEIGHT (72) signalant la préparation du même composé: le chauffage de 2 g. d'un mélange  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $OsO_2$  à 900°C, sous 30 Kbars de pression, dans un tube d'or scellé, en présence d'un ml d'eau, fournit une phase de symétrie cubique primitive (a = 9,36 Å). L'analyse chimique conduit l'auteur à proposer la formule  $\text{BiOsO}_{3,5}(\text{Bi}_3\text{Os}_3\text{O}_{10,5})$ , proche de  $\text{Bi}_3\text{Os}_3\text{O}_{11}$ . Il s'agit vraisemblablement de la phase que nous avons mise en évidence par une technique différente.

Dans le même article, SLEIGHT indique la préparation et les propriétés structurales et électriques d'autres phases isotypes de  $KSbO_3$ , cubique centré ou primitif:  $Ba_{0,5}IrO_3$ ,  $Sr_{0,5}IrO_3$ ,  $Ba_{0,5}OsO_3$ ,  $Sr_{0,5}OsO_3$ ,  $Sr_{0,5}ReO_3$ , NaOsO<sub>3</sub> et BiPtO<sub>3,5</sub>. Ainsi sont mises en évidence les possibilités d'accueil de la structure en tunnels du type  $KSbO_3$ .

- 73 -

CHAPITRE IV

STRUCTURE DU COMPOSE Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

La composition, le type de réseau, la valeur du paramètre de maille et les extinctions relevées sur le cliché de poudre indiquent que le composé  $Bi_2Ru_2O_7$  est de structure type pyrochlore. Le pyrochlore est le minéral NaCaNbTaO<sub>6</sub>F. De nombreux composés monéraux ont une structure analogue: Na et Ca peuvent être substitués par des cations divalents ou trivalents A de rayon ionique généralement supérieur à l Å, Nb et Ta par des cations pentavalents ou tétravalents B de rayon ionique plus faible (r  $\simeq$  0,60 Å). Quatre groupes d'atomes ne sont pas équivalents cristallographiquement et la formule générale  $A_2B_2O_6X_y$  (0 < y < 1) met en évidence les possibilités d'écart à la stoechiométrie.

Les composés  $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$  où A est un élément des terres rares ou l'yttrium, et B est Ru, Ir, Pt, Pd, Os ont été préparés par différents auteurs (18,73, 74, 75, 76, 71). Des pyrochlores  $Pb_2M_2O_{7-x}$  où M = Rh, Pt, Os, Ir ou Ru ont également été signalés (77, 78, 79). BOUCHARD et GILLSON (41) ont préparé et étudié les propriétés électriques de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Bi<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et plus récemment, Bi<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>6,8</sub> a été mis en évidence.(80).

### IV.1. RAPPELS SUR LA CRISTALLOGRAPHIE DES PYROCHLORES

Le groupe d'espace est  $Fd3m-0_h^7$ . La maille contient huit motifs Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. SLEIGHT (81) a proposé de décrire le type structural à partir de quatre origines différentes: nous retiendrons l'origine A<sub>0</sub>. Les cations Bi<sup>3+</sup> occupent alors les positions 16c(0, 0, 0), les ions Ru<sup>4+</sup> les sites 16d (1/2, 1/2, 1/2); les atomes d'oxygène sont répartis sur les positions 8a (1/8, 1/8, 1/8) et 48f (x, 1/8, 1/8), x est donc le seul paramètre de position variable de cette structure. La présence des atomes dans les positions particulières du groupe entraîne quelques conséquences supplémentaires sur l'intensité des réflexions h k  $\ell$ : - elles sont toujours absentes lorsque h = 4n + 2, k = 4n, l = 4n;
- elles sont dues uniquement aux atomes métalliques lorsque
h, k, l = 4n + 2;

- elles sont d'intensité très faible, car dues aux seuls atomes d'oxygène, lorsque h = 4n + 2, k = 4n + 2,  $\ell = 4n$ ;

- enfin, lorsque h, k, l = 2n + 1 ou h, k, l = 4n, elles reçoivent les contributions de tous les atomes.

### IV.2. AFFINEMENT "SUR POUDRE"

### IV.2.1. Partie expérimentale

La mesure des intensités sur un échantillon pulvérulent doit, pour être digne de confiance, tenir compte de deux phénomènes susceptibles de fausser gravement les résultats: les effets d'absorption et de l'orientation préférentielle des grains sont sources d'erreurs systématiques qui risquent de bloquer le processus d'affinement.

La mesure est effectuée sur un diffractomètre manuel au centre duquel l'échantillon en forme de plaquette est en position de réflexion. Dans cette géométrie, il est facile d'éliminer, au moins aux angles  $\theta$  suffisamment élevés, les erreurs dues à l'absorption si l'épaisseur de l'échantillon est telle que le faisceau incident soit totalement absorbé. Dans le cas du rayonnement issu d'une anticathode de cuivre, l'épaisseur minimale de la poudre de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $\mu$  = 1682 cm<sup>-1</sup>) doit être de 0,04 mm. Comme l'échantillon n'est pas compact, son épaisseur est amenée à 0,5 mm: dans ces conditions, l'absorption est uniforme quand  $\theta$  varie.

Les orientations préférentielles sont détectées par la mesure de l'intensité des réflexions 4 0 0, 4 4 0 et 4 4 qui permettent d'examiner les directions |1,0,0|, |1,1,0| et |1,1,1|: cette mesure est effectuée pour douze positions de l'échantillon, repérées par l'angle  $\psi$  mesurant la rotation de la plaquette dans son propre plan. La moyenne du nombre d'impulsions pour dix mesures et les rapports de ces moyennes pour les trois réflexions envisagées figurent au tableau XXII.

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
ψ	1 <sub>400</sub>	<sup>1</sup> 440	I <sub>444</sub>	$\frac{I_{400}}{I_{440}}$	<sup>I</sup> 400 I <sub>444</sub>	<sup>I</sup> 440 I <sub>444</sub>
0	5023	5690	1987	0,88	2,65	3,00
30	5181	5767	1980	0,90	2,62	2,91
60	5023	5741	1908	0,87	2,63	3,01
90	5151	5765	1931	0,89	2,67	2,99
120	4944	5721	1948	0,86	2,54	2,94
150	5143	5718	1951	0,90	2,64	2,93
180	5031	5748	1982	0,88	2,54	2,90
210	5111	5672	2008	0,90	2,55	2,82
240	5062	5670	1997	0,89	2,53	2,84
270	5088	5691	1879	0,89	2,71	3,03
300	5129	5637	1870	0,91	2,74	3,01
330	5036	5633	1869	0,89	2,70	3,01

TABLEAU XXII

La faible variation de l'intensité en fonction de  $\psi$  permet de conclure à l'homogénéité et à la planéité de la préparation; la valeur pratiquement constante des rapports indique, de plus, l'absence d'orientation préférentielle suivant les trois directions. Toutefois, l'échantillon sera animé, au cours de la mesure, d'un mouvement continu de rotation afin de s'affranchir totalement du phénomène d'orientation préférentielle.

Les intensités sont mesurées par balayage  $\theta/2\theta$  ( $\theta < 72^{\circ}$ ). Les vitesses de balayage choisies sont fonction du rapport I<sub>max</sub>./I<sub>F.C.</sub>, où I<sub>max</sub>. et I<sub>F.C.</sub> sont les nombres d'impulsions comptées pendant 0,1 minute respectivement au maximum de la raie et dans le fond continu en son voisinage. Les vitesses de balayage v, les temps de comptage de la réflexion t<sub>raie</sub> et du fond continu t<sub>F.C.</sub>, le domaine angulaire balayé D sont rassemblés dans le tableau XXIII.

Le schéma général de la méthode de mesure est le suivant:

- mesure du fond continu F.C.1 "à gauche" de la raie, en fixant la position du compteur à 20 - D/2 pendant le temps  $t_{F.C.}$ ;

- mesure de la raie I par balayage en  $\theta/2\theta$  à la vitesse v;

TABLE	AN 1	XXIII

		4			
Imax./	<sup>I</sup> F.C.	v(°/mn)	t raie (mn)	t <sub>F.C.</sub> (mn)	D(°)
≥ 2	20	1	2	1	2
10 <	< 20	1/2	4	1	2
5 <	< 10	1/4	10	2	2,5
2,5 ≼	< 5	1/8	20	2	2,5
	< 2,5	1/16	40	4	2,5

- mesure du fond continu F.C.2"à droite" de la raie, en fixant la position du compteur à 20 + D/2 pendant le temps t<sub>F.C.</sub>.

Cependant, lorsque les domaines angulaires de deux réflexions se chevauchent, la zone de balayage et le temps de comptage doivent être augmentés afin d'englober les deux raies.

Le fond continu est soustrait de l'intensité mesurée I par interpolation linéaire et l'influence de la vitesse de balayage éliminée:

 $I_{net} = v(I_{mes.} - \frac{t_{raie}}{t_{F.C.}} + \frac{F.C.1 + F.C.2}{2})$ 

### IV.2.2. Affinement de la structure

Après correction du facteur de Lorentz polarisation, les intensités de 24 raies, correspondant à 42 réflexions, sont introduites dans une adaptation locale aux mesures sur poudre (43) du programme SFLS5 de PREWITT. Cette adaptation tient compte de la superposition et de la non-séparation de certaines réflexions dont les intensités calculées sont alors additionnées, et de la multiplicité M des réflexions. La fonction minimisée est  $\omega(I_0 - I_c)^2$ , où  $\omega$  est le poids accordé à la réflexion et  $I_c = K \sum_c MF_c^2$  (K = facteur d'échelle).

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de CROMER et WABER (50) pour Bi<sup>3+</sup> et Ru<sup>4+</sup> et ceux de TOKONAMI (52) pour 0<sup>=</sup>. La forte dispersion anomale des cations, notamment du bismuth, pour la radiation CuKa impose des corrections des facteurs de diffusion réalisées à l'aide des coefficients de CROMER (51): Bi:  $\Delta f' = -4,57$   $\Delta f'' = 8,27$ Ru:  $\Delta f' = -0,51$   $\Delta f'' = 3,39$ 

La valeur initiale du paramètre x est celle déterminée par LONGO et Coll. (78) pour Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> : x = 0,43. Dès le premier cycle d'affinement, les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène deviennent négatifs. Ce phénomène se produit couramment dans les déterminations structurales réalisées à partir d'intensités mesurées sur poudre (c'est parfois le cas également pour les coefficients B des atomes métalliques). Cela peut être attribué à l'effet des imperfections de la surface pour un échantillon fortement absorbant, imperfections qui entrainent une absorption plus importante aux faibles angles  $\theta$ . Les coefficients B des atomes d'oxygène ont été, par la suite, maintenus à  $0, 6Å^2$ .

Quatre cycles suffisent à amener les facteurs de reliabilité aux valeurs  $R_1 = 0,078$  et  $R_2 = 0,065$ .

$$R_{1} = \sum (I_{0} - I_{c}) / \sum I_{0}$$

$$R_{2} = \left[ \sum \omega (I_{0} - I_{c})^{2} / \sum \omega (I_{0})^{2} \right]^{1/2}$$

avec  $\omega = 1/\sigma^2$  où  $\sigma$  est donné par une pondération du type "schéma de HUGHES" identique à celle utilisée pour Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> (F<sub>1</sub> = 7, F<sub>2</sub> = 30, F<sub>3</sub> = 800, F<sub>4</sub> = 1000). Les valeurs des divers paramètres figurent au tableau XXIV.

Atome	position	x	У	Z	B(Å <sup>2</sup> )
Bi	16c	0	0	0	1,0(2)
Ru	16d	1/2	1/2	1/2	0,2(3)
0	48f	0,420(4)	-1/8	1/8	0,6
0'	8a	1/8	1/8	1/8	0,6

- 81 -

					:			· · ·
	hkl	М	I <sub>obs</sub> .	I <sub>cal.</sub>	hkl	М	I <sub>obs</sub> .	I cal.
	1 1 1	8	20	14	911	24	37	1.9
	311	24	(0)	(22)	753	48	57	40
	222	8	684	633	844	24	659	660
	400	6	264	284	933	24		
·	3 3 1	24	89	81	771	24	20	43
	422	. 24	2	3	7 5 5	24		•
	511	24	0.7	5.0	951	48		. • •
	333	8	37	52	773	24	91/	770
	440	12	793	820	10 2 2	24	014	110
	531	48	46	55	666	8		
	533	24		1105	880	12	243	242
	622	24	1020	1125	11 3 1	48		
	711	24			971	48	6	35
	551	24	24	38	955	24		
	553	24	30	39	11 3 3	24		•
	800	6	210	250	973	48	849	870
	733	24	23	40	10 6 2	48		
	751	48	•»		1200	6]	557	500
	5 5 5	8	887	803	884	24	557	322
	662	24			1240	- 24	376	393
	840	_24	604	667		· .		

BIJ

\*•. · · ·

Les intensités observées et calculées à l'aide de ces paramètres figurent au tableau XXV.

TABLEAU	XXV
---------	-----

Les facteurs de température isotrope<sup>s</sup> de Bi et Ru et le paramètre de position de l'oxygène ont des valeurs vraisemblables. Ces résultats sont confirmés par l'étude sur monocristal.

### IV.3. AFFINEMENT "SUR MONOCRISTAL"

### IV.3.1. Préparation des monocristaux

Des monocristaux de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont obtenus par deux procédés:

- par chauffage, à l'aide d'un four image, de la phase  $Bi_3Ru_3O_{11}$  se forment des monocristaux octaédriques ou tétraédriques de  $Bi_2Ru_2O_7$ ; simultanément se développent sur leurs faces des aiguilles monocristallines de  $RuO_2$ ;

- le mélange Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2RuO<sub>2</sub> porté à 1000°C pendant six jours fournit des monocristaux agglomérés de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; ils sont séparés en les soumettant à l'action des ultra-sons dans un bain d'acétone. Ce sont ces octa**ëd**res, tronqués aux sommets (photo 5), qui ont été utilisés dans l'étude structurale.

### IV.3.2. Partie expérimentale

Le monocristal choisi est examiné par les méthodes de LAÜE et de WEISSENBERG, selon la direction |1,1,0|: L'examen des diagrammes confirme le groupe d'espace Fd3m.

Les intensités de 99 réflexions ( $\theta < 30^{\circ}$ ), telles que  $\sigma(I) < I$ , sont recueillies à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS-CAD.4. Un huitième d'espace réciproque est exploré avec le rayonnement MoK $\alpha_1$  (monochromateur au graphite). Le paramètre de la maille obtenu lors de ces mesures vaut 10,295 Å, valeur très proche de celle obtenue sur poudre (10,294 Å). La moyenne est effectuée sur les réflexions équivalentes et fournit les intensités de 33 plans indépendants. Elles sont corrigées du facteur de Lorentzpolarisation et des effets de l'absorption ( $\mu = 664$  cm<sup>-1</sup> pour MoK $\alpha$ ) en assimilant le cristal à une sphère de même volume (r = 0,0024 cm).

IV.3.3. Affinement de la structure

Il est réalisé à l'aide d'une modification locale du programme de PREWITT. Le schéma de pondération utilisé est celui de IBERS (p = 0,04).

Les résultats de l'étude précédente sont utilisés comme valeurs initiales: les facteurs de reliabilité R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont déjà très faibles  $(R_1 = 0,049, R_2 = 0,048)$ . Quatre cycles d'affinement, effectués en supposant l'agitation thermique isotrope, permettent de les amener aux valeurs  $R_1 = 0,032$ et  $R_2 = 0,034$ . Le tableau XXVI regroupe les divers paramètres en fin d'affinement.

#### TABLEAU XXVI

Atome	Position	x	у	Z	B(Å <sup>2</sup> )
Bi	16c	0	0	۵۰۰ <b>(</b>	1,1(2)
Ru	16d	1/2	1/2	1/2	0,7(3)
0	48f	0,425(5)	1/8	1/8	1(1)
0'	8a	1/8	1/8	1/8	2(4)
					L

Il faut noter que, cette fois, les coefficients  $B_0$  et  $B_0$ , demeurent positifs.

Une tentative d'affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes métalliques a échoué: les déterminants des matrices formées par les éléments  $\beta_{ij}$  deviennent négatifs; cela peut être dû aux approximations faites lors des corrections d'absorption.

Enfin, l'affinement du taux d'occupation du site & indique que ce taux reste égal à l dans les limites de la déviation standard: la phase  $Bi_2Ru_2O_7$  est donc bien stoechiométrique.

Les facteurs de structure observés  $F_0$  et calculés  $F_c$  (K = 0,533(6)), les parties réelles A et imaginaires B de  $F_c$  (mettant en évidence l'importance de la dispersion anomale) sont rassemblés dans le tableau XXVII.

Les résultats des deux affinements sont en bon accord; néanmoins, les données recueillies sur monocristal paraissant plus digne de confiance en raison de l'absence de superposition, c'est la valeur x = 0,425 Å qui a été retenue pour le calcul des distances. Celle-ci se situe à la limite supérieure du domaine d'existence de la majorité des pyrochlores connus (0,395  $\leq x \leq 0,425$ ).





Cristal Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



h k l	F <sub>0</sub>	Fc	A	В
. 0 4 0	658	687	1277	180
080	612	613	1140	160
0 12 0	349	362	668	131
4 4 0	799	797	1487	173
<b>4 8 0</b>	509	509	943	154
4 12 0	345	364	672	126
8 8 0	409	407	753	136
8 12 0	290	293	539	112
1 1 1	141	134	- 240	- 76
1 3 1	108	101	180	62
1 5 1	150	158	- 287	- 71
171	120	96	172	56
3 3 1	191	204	373	85
3 5 1	117	118	211	70
571	94	74	129	52
2 2 2	868	861	1607	182
2 6 2	651	660	1228	168
2 10 2	439	451	836	143
2 14 2	282	296	544	113
6 6 2	555	538	998	155
6 10 2	379	388	716	132
10 10 2	298	296	544	113
3 5 3	92	79	138	57
373	129	138	- 251	- 64
553	114	126	224	76
573	101	100	177	61
4 4 4	649	605	1123	267
484	498	484	897	148
4 12 4	310	330	608	121
884	398	392	724	131
666	478	451	836	143
6106	323	337	622	122
888	294	291	836	143

### IV.4. DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

IV.4.1. Description

La photo 6 représente la structure de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>07.

Différentes descriptions de la structure des phases pyrochlores ont été proposées (82); nous nous limiterons à rappeler celle qui permet un parallèle avec Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>.

La structure de  $Bi_2Ru_2O_7$  est également caractérisée par un enchaînement d'octaèdres  $RuO_6$ , mais reliés cette fois par mise en commun de sommets pour former un ensemble  $(Ru_2O_6)_8$ . Cet enchaînement laisse apparaître des trous hexagonaux situés dans des plans perpendiculaires aux directions |1, 1, 1|; les centres de ces trous sont occupés par des atomes de bismuth. Ces derniers forment une cage tétraédrique au centre de laquelle vient se loger un atome d'oxygène 0'. La figure 20, inspirée du travail de KNOP et Coll. (83) représente la projection suivant un axe 3 d'une partie de la structure pyrochlore et illustre cette description; au centre des hexagones se projettent à la fois un atome Bi et deux atomes 0'.

IV.4.2. Discussion

### IV.4.2.1. Environnement des atomes d'oxygène

Comme dans la structure de  $Bi_3Ru_3O_{11}$ , les atomes d'oxygène sont en coordination tétraédrique; les atomes 0 et 0' sont entourés respectivement de 2 Bi + 2 Ru et de 4 Bi (tableau XXVIII), le tétraèdre  $Bi_4O'$  étant parfaitement régulier.

# TABLEAU XXVIII

### Environnement de O

0 - Bi (2fois)	2,56 Å
0 - Ru (2fois)	1,98 Å
Bi - Bi	
Ru – Ru	3,64 Å
Bi - Ru	
Bi - O - Bi	90,6°
Ru - O - Ru	33,6°





Photo 6

Structure de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



# Figure 20

## Stucture **PYROCHLORE**

- Bi
- Ru
- 00
- **O** 0'

BUS

Environnement de O'

0'	-	Bi	(4fois)	2,23	Å
Bi	-	Bi	(6fois)	3,64	Å
Bi	_	0'	- Bi (6fois)10	)9,4°	

IV.4.2.2. Environnement des atomes de ruthénium

Ils sont encore en coordination octaédrique. La déformation est cependant totalement différente. Pour x = 0,4325, l'octaèdre BO<sub>6</sub> serait régulier. La valeur importante de x se traduit par une faible déformation: il s'agit d'une compression suivant un axe 3 qui donne un antiprisme à base triangulaire (Fig. 21) comme le montrent les destances 0 - 0 du tableau XXIX. Les longueurs Ru - 0 sont toutes égales à 1,98 Å, valeur proche de la somme des rayons ioniques.

### TABLEAU XXIX

### Environnement de Ru

Ru	_	0 (6fois)	1,98	Å
01	-	01 (3fois)		0
02	-	0 <sub>2</sub> (3fois)	2,91	A
01	-	0 <sub>2</sub> (6fois)	2,67	Å
01	_	$Ru = O_1(3fois)$		
02	-	$Ru = O_2(3fois)$	94,6°	
01		$Ru - O_2(6fois)$	84 <b>,8°</b>	

La distance entre les atomes de ruthénium de deux octaèdres reliés par un sommet est de 3,64 Å: une telle valeur exclut la possibilité d'une interaction métal - métal et traduit la répulsion électrostatique entre les ions Ru<sup>4+</sup>.

IV.4.2.3. Environnement des atomes de bismuth

Ils ont tous le même environnement que Bi(1) dans  $Bi_3Ru_3O_{11}$ (coordination 6 + 2); six distances Bi - 0 (tableau XXX) ne sont que légèrement supérieures aux longueurs Bi(1) - O(3) (+ 0,05 Å); les liaisons Bi - 0' sont, par contre, nettement plus courtes que Bi(1) - O(2) (- 0,22 Å). L'environnement cubique est donc beaucoup plus déformé (Fig. 22) que dans  $Bi_3Ru_3O_{11}$ .

- 87 -

\*\*.

Cet arrangement ne met pas en évidence l'activité stéréochimique du doublet solitaire de Bi<sup>3+</sup> mais indique la possibilité d'une hybridation sp favorisant la formation de deux liaisons Bi - O courtes, à caractère fortement covalent. La moyenne des distances Bi - O (2,48 Å) est encore plus proche de la somme des rayons ioniques.

#### TABLEAU XXX

Environnement de Bi

Bi - 0 (6fois)	2,56	Å
Bi - 0'(2fois)	2,23	Å
0 - 0' (6fois)	3,09	Å
0 - 0 (6fois)	2,67	Å
0 - Bi - 0	62 <b>,9°</b>	
O - Bi - O'	80,0°	

### Conclusions

L'environnement des atomes de ruthénium est qualitativement le même dans les deux phases  $Bi_3Ru_3O_{11}$  et  $Bi_2Ru_2O_7$  et les distances Ru - 0 sont proches; par contre, la déformation et l'enchaînement des octaèdres  $RuO_6$  sont totalement différents: liés par une arête dans  $Bi_3Ru_3O_{11}$ , avec la possibilité d'une interaction métal - métal (Ru - Ru = 2,60 Å), ils sont unis par un sommet dans  $Bi_2Ru_2O_7$ , toute liaison métal - métal étant exclue dans ce cas (Ru - Ru = 3,64 Å).

L'environnement cubique (6 + 2) des atomes de bismuth de la phase pyrochlore se retrouve en partie, mais moins déformé, dans  $Bi_3Ru_3O_{11}$ ; cependant, les ensembles  $Bi_8O_4$ , mis en évidence sans ce dernier composé, n'existent pas dans  $Bi_2Ru_2O_7$ .



Figure 21









## RESUME ET CONCLUSIONS

L'objectif que nous nous étions fixés à l'origine, l'exploration du système  $Bi_2O_3$  -  $RuO_2$ , s'est élargi au cours de notre travail puisque, en réalité, les phases isolées et étudiées appartiennent au système Bi - Ru - O.

Dans le domaine riche en oxyde de bismuth, ont été mises en évidence diverses solutions solides, fréquemment rencontrées dans d'autres systèmes.

Pour le rapport Bi/Ru = 1, deux composés stoechiométriques  $Bi_3Ru_3O_{11}$ et  $Bi_2Ru_2O_7$  ont été obtenus.

Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, inédit, est préparé par chauffage à l'air, à une température inférieure à 975°C, de mélanges Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2Ru ou Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2RuO<sub>2</sub>. Les données analytiques indiquent que le ruthénium est à un degré d'oxydation supérieur à 4. La détermination de la structure cristalline a été menée à bien,elle confirme la formule Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>; elle est dérivée du type KSbO<sub>3</sub>: des groupements Bi<sub>8</sub>O<sub>4</sub> se logent dans les tunnels disponibles dans un squelette constitué d'octaèdres RuO. Ces octaèdres sont associés deux à deux par une arête commune. Dans ces paires, la distance entre les atomes de ruthénium occupant le centre est plus courte (2,60 Å) que dans le métal et permet d'envisager une interaction métalmétal. De plus, la délocalisation des électrons du ruthénium entraîne des propriétés électriques de type métallique qui ont été mises en évidence. Enfin, deux environnements différents des atomes de bismuth sont décrits: la déformation de l'un d'eux rend compte de l'activité stéréochimique du doublet solitaire de Bi<sup>3+</sup>.

 $Bi_2Ru_2O_7$  a déjà été préparé par ailleurs. Il se forme par chauffage de mélanges  $Bi_2O_3$ ,  $2RuO_2$  en l'absence d'oxygène ou par décomposition, à 975°C de  $Bi_3Ru_3O_{11}$ . La structure cristalline, de type pyrochlore, a été affinée sur poudre et sur monocristal. Les résultats sont concordants. La discussion met l'accent sur les différences structurales avec  $Bi_3Ru_3O_{11}$ .

Ces deux phases sont appelées à connaître des applications diverses et intéressantes. C'est ainsi que la conductivité de type métallique de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a permis, récemment (84), la préparation de résistances à film épais. Ces propriétés conductrices, associées à la très grande inertie chimique du composé, sont également utilisées, depuis peu (85), dans la fabrication d'anodes pour réactions électrochimiques. Sans aucun doute, Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, dont les propriétés sont très proches, devrait rendre les mêmes services.

Plus récemment encore (86, 87), des études ont montré l'importance des dérivés du ruthénium dans la lutte anti-pollution: l'oxyde nitrique NO, présent dans les gaz d'échappement des véhicules à moyeur, peut être réduit par CO ou H<sub>2</sub>, également présents, à l'état de N<sub>2</sub> non polluant. La réduction peut cependant mener à NH<sub>3</sub>. Le ruthénium métal est utilisé pour favoriser la conversion de NO en N<sub>2</sub>; mais lorsque les conditions deviennent occasionnellement oxydantes, il se volatilise à l'état de RuO<sub>4</sub> et le catalyseur perd son activité. Aussi est-il avantageux de stabiliser Ru dans un composé résistant à l'oxydation: par exemple, dans les sites des 'ruthénates" du type perovskite comme SrRuO<sub>3</sub>. Les pertes par volatilisation sont alors réduites et l'activité particulièrement importante. De plus, l'empoisonnement du catalyseur est moins sensible lorsque le ruthénium est incorporé dans un composé. La résistance aux agents chimiques de Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> et de Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> accroît leur intérêt de ce point de vue et il serait avantageux d'éprouver leur activité catalytique dans ce domaine.

En dehors de ces voies, ce travail est appelé à d'autres développements: les premières substitutions que nous avons mises en évidence devront être précisées. Dans le cas de la phase "La<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>", il sera particulièrement intéressant, après analyse chimique, de déterminer la structure. Au cas où seuls des échantillons pulvérulents seraient accessibles, il sera possible de déduire la distance Ru - Ru afin de vérifier si l'isotypie avec Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub> est totale dans ce domaine. Si des échantillons monocristallins peuvent être préparés, la caractérisation de l'environnement oxygéné de La<sup>3+</sup> (ion à couches électroniques saturées) doit révéler des différences avec celui de Bi<sup>3+</sup> dans Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, en raison de la présence dans ce dernier du doublet solitaire.

Enfin, d'autres substitutions, partielles ou totales, peuvent être envisagées. Il nous semble que l'intérêt de ces phases du type KSbO<sub>3</sub> ne cessera de grandir à l'avenir et que leur étude pourrait connaître un développement analogue à celui des phases pyrochlores au cours des dernières années.

### BIBLIOGRAPHIE

1. E.M. LEWIN et R.S. ROTH; J. Res. Natl. Bur. St., 68 A(2), p.189, 1964 2. B. FRIT, M. JAYMES, G. PEREZ et P. HAGENMULLER; Revue de Chimie Minérale 8, p.453, 1971 3. B. FRIT, M. JAYMES; Revue de Chimie Minérale, 9, p.837, 1972 4. R. GUILLERMO; Thèse 3ème cycle, Lille, 1973 5. J.C. BOIVIN; Thèse Doctorat d'Etat, Lille, 1975 6. P. CONFLANT; Thèse 3ème cycle, Lille, 1975 7. L.G. SILLEN et B. AURIVILLIUS; Arkiv Kemi, Min. Geol., 16A (17), 1943 8. L.G. SILLEN et B. SILLEN; Zeits. für Phys. Chem., 49B, p.27, 1941 9. B. AURIVILLIUS; Arkiv Kemi, 54 (1), p.463, 1949 10. B. AURIVILLIUS; Arkiv Kemi, 58 (1), p.499, 1949 11. B. AURIVILLIUS; Arkiv Kemi, 37 (2), p.519, 1950 12. S.C. ABRAHAMS, P.B. JAMIESON, J.L. BERNSTEIN; J. Chem. Phys., 47 (10), p.4034, 1967 13. L.G. SILLEN; Arkiv Kemi, Min. Geol., 12A (18), 1937 14. SCHWEDES et HOPPE; Z. Anorg. Allg. Chem., 391, p.313, 1972 15. SCHWEDES et HOPPE; Z. Anorg. Allg. Chem., 392, p.97, 1972 16. J. DARRIET et J. GALY; Journées sur l'état solide, Paris, 26-27 sept. 1974 17. R.J. BOUCHARD et J.F. WEIHER; J. Solid State Chem., 4, p.80, 1972 18. F. BERTAUT, F. FORRAT et M.C. MONTMORY; C.R. Acad. Sc., 249, p.829, 1959 19. J.J. RANDALL et R. WARD; J. Am. Chem. Soc., 81, p.2629, 1959 20. P.C. DONOHUE, L. KATZ et R. WARD; Inorg. Chem., p.306, 1965 21. G. NOWOGROCKI; Thèse Doctorat d'état, Lille, 1967 22. M.D. SILVERMAN et H.A. LEVY; J. Am. Chem. Soc., 76, p.3317, 1954 23. R.J. BOUCHARD; Ger. Offen., 1, 816, 105, 1969 24. S.K. SMITH et D.W. KRAUSE; Inorg. Chem., 40 (13), p.2034, 1968 25. L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER; Brevet d'invention C.N.R.S. N° 72-118, 1966 26. MALMROS; Acta. Chem. Scand., 24, p.384, 1970 27. G. GATTOW et H. SCHRODER; Z. Anorg. Allg. Chem., 318, p.176, 1962

28. A.A. ZAN'YALOVA et R.M. IMAMOV; Soviet Phys. Crist., 13(1), p.37, 1968 29. G. GATTOW et D. SCHUTZE; Z. Anorg. Allg. Chem., 328, p.44, 1964 30. C.N.R. RAO, G.V. SUBBA RAO et S. RAMDAS; J. Phys. Chem., 73, p.672, 1964 31. A.E. NORDENSKIOLD; Pogg. Ann., 114, p.622, 1861 32. M.M.P. MUIR et A. HUTCHINSON; J. Chem. Soc., 55, p.143, 1889 33. W. GUERTLER; Z. Anorg. Allg. Chem., 37, p.222, 1903 34. L.G. SILLEN; Naturwiss, 13, p.206, 1940 35. W.C. SCHUMB et E.S. RITTNER; J. Am. Chem. Soc., 65, p.1055, 1943 36. D.B. ROGERS, R.D. SHANNON, A.W. SLEIGHT et G.L. GILLSON; Inorg. Chem. 8 (4), p.841, 1969 37. S.R. BUTLER et J.L. GILLSON; Mater. Res. Bull., 6, p.81, 1971 38. F.A. COTTON et J.T. MAGUE; Inorg. Chem., 5, p.317, 1966 39. C.E. BOMAN; Acta Chem. Scand., 24, p.116, 1970 40. L.G. SILLEN et B. AURIVILLIUS; Nature, 155, p.305, 1945 41. R.J. BOUCHARD et J.L. GILLSON; Mat. Res. Bull., 6, p.669, 1971 42. W.A. RACHINGER; J. Sci. Instr., 25, p.254, 1948 43. J. TREHOUX et G. NOWOGROCKI; Programme d'affinement des paramètres de maille (non publié) 44. L.V. AZAROFF et M.J. BUERGER; The powder method in X-ray cristalography, Mc Graw-Hill Company, p.212, 1958 45. International Tables of X-ray Cristallography, Kynoch Press, Birmingham, England, 1968 46. A.W. SLEIGHT et R.J. BOUCHARD; Inorg. Chem., 12 (10), p.2314, 1973 47. J. TREHOUX et G. NOWOGROCKI; Programmes d'affinement des paramètres structuraux (non publiés) 48. C.T. PREWITT; SFLS.5. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., 1966 49. HAMILTON; Acta Cryst., 18, p.502, 1965 50. D.T. CROMER et J.T. WABER; Acta Cryst., 18, p.104, 1965 51. D.T. CROMER; Acta Cryst., 18, p.17, 1965 52. M. TOKONAMI; Acta Cryst., 19, p.486, 1965 53. D.W.J. CRUICKSHANK in "Computing Methods in Crystallography", J.S. ROLLET, Ed. Pergamon Press Inc., New York, N.Y., p.113, 1965 54. H.A. LEVY; Acta Cryst., 9, p.679, 1956 55. W.J.A.M. PETERSE et J.H. PALM; Acta Cryst., 20, p.147, 1966 56. J. DARRIET; Acta Cryst., B 30, p.1459, 1974 57. P. SPIEGELBERG; Arkiv Kemi, Min. Geol., 14A (15), 1940

58. H.Y.P. HONG, J.A. KAFALAS et J.B. GOODENOUGH; J. Solid State Chem., 9, p.345, 1974 59. W.S. BROWER, D.B. MINOR, H.S. PARKER, R.S. ROTH et J.L. WARING; Mater. Res. Bull., 9, p.1045, 1974 60. J. ZEMANN; Miner. Petroy. Mitt., 1, p.361, 1950 61. J.M. LONGO et A.W. SLEIGHT; Inorg. Chem., 7 (1), p.108, 1968 62. N.L. MORROW et L. KATZ; Acta Cryst., B 24, p.1466, 1968 63. D.B. SHANNON et C.T. PREWITT; Acta Cryst., B 25, p.925, 1969 64. F.A. COTTON et G. WILKINSON in "Advanced Ionrganic Chemistry", Ed. Interscience Publishers, p.548, 1972 65. D.B. ROGERS, R.D. SHANNON, A.W. SLEIGHT et J.L. GILLSON; Inorg. Chem. 8 (4), p.841, 1969 66. T.P. SLEIGHT, C.R. HARE et A.W. SLEIGHT; Mater. Res. Bull., 3, p.437, 1968 67. R.J. GILLESPIE; J. Chem. Educ., 47, p.18, 1970 68. L.E. ORGEL; J. Chem. Soc., p.3815, 1959 69. J.C. BOIVIN; Communication privée 70. F.A. COTTON; Quart. Rev., 20, p.389, 1966 71. I.S. SHAPLYGIN et V.B. LAZAREV; Mater. Res. Bull., 8, p.761, 1973 72. A.W. SLEIGHT; Mater. Res. Bull., 9, p.1177, 1974 73. M.C. MONTMORY et F. BERTAUT; C.R. Acad. Sc., 252, p.4171, 1961 74. A.W. SLEIGHT; Mater. Res. Bull., 3, p.699, 1968 75. H.R. HOEKSTRA et F. GALLAGER; Inorg. Chem., 7, p.2553, 1968 76. S.J. SCHNEIDER, J.L. WARING et R.E. TRESSLER; J. Res. Nat. Bur. Std., 69A, p.245, 1965 77. A.W. SLEIGHT; Mater. Res. Bull., 6, p.775, 1971 78. J.M. LONGO, P.M. RACCAH et J.B. GOODENOUGH; Mater. Res. Bull., 4, p.191, 1969 79. J.P. BADAUD et J. OMALY; C.R. Acad. Sc., 274C, p.178, 1972 80. J.M. LONGO, P.M. RACCAH, J.A. KAFALAS et J.W. PIERCE; Mater. Res. Bull. 7, p.137, 1968 81. A.W. SLEIGHT; Inorg. Chem., 7 (9), p.1704, 1968 82. J. PANNETIER et J. LUCAS; Mater. Res. Bull., 5, p.797, 1970 83. O. KNOP, F. BRISSE, L. CASTELLIZ et SUTARNO; Con. J. Chem., 43, p.2812, 1965 84. Y. TAKETA et H. HARADOME; IEEE Trans. Ports, Hybrids, Packag, 10(1), p.74, 1974 85. C.N. WELCH; U.S., 3, 801, 490, 1974 86. R.J.H. VOORHOEVE, J.P. REMEIKA et L.E. TRIMBLE; Mater. Res. Bull., 9, p.1393, 1974

87. L.E. TRIMBLE; Mater. Res. Bull., 9, p.1405, 1974.

### ANNEXE I

### DIFFRACTOGRAMMES X DES PRODUITS DE DEPART

## $\alpha$ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Monoclinique:  $a = 5,85 \text{ Å}, b = 8,166 \text{ Å}, c = 7,51 \text{ Å}, \beta = 112°56'$ 

hkl	1/d <sup>2.</sup>	I	hkl	1/d <sup>2</sup>	I
011	0,03590	tf	<b>Z</b> 0 2	0,13777	
020	0,06000	tf	200	0,13781	F
<b>1</b> 02	0,07624	tf	200	0,13781	
0 0 2	0,08362	М	022	0,14360	f
112	0,09124	F	212	0,15276	
1 1 1	0,09127		210	0,15280	М
121	0,09443		210	0,15280	
ī 2 0	0,09444	TF	102	0,15990	f
120	0,09444		131	0,16941	
012	0,09861	М	130	0,16942	f
211	0,13188	f	130	0,16942	
ī 2 2	0,13623	F	113	0,17485	м
121	0,13625		112	0,17489	

Ru métal Hexagonal: a = 2,704 Å, c = 4,282 Å

hkł	1/d <sup>2</sup>	I
100	0,18236	F
002	0,21816	F
101	0,23690	TF
102	0,40051	F
1 1 0	0,54708	F
103	0,67321	F

	Ru0 <sub>2</sub>						
							0
Quadratique:	а	=	4,4910,	с	=	3,1064	А

hkl	1/d <sup>2</sup>	I
110	0,09916	TF
101	0,15321	TF
200	0,19832	М
1 1 1	0,20279	f
210	0,24790	tf
** x > <b>2</b> = <b>1</b> x <b>1</b>	0,35153	TF
220	0,39665	М
002	0,41452	М
310	0,49581	М
1 1 2	0,51368	F
301	0,54986	F
202	0,61284	М

BUS

## ANNEXE II

FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES POUR  $Bi_3Ru_3O_{11}$ 

h	k	l	F <sub>0</sub>	Fc	Α	В
0	0	2	266	204	20	44
0	0	4	446	365	- 79	- 35
0	0	6	1283	1183	-278	4
0	0	8	3286	3399	790	120
0	0	10	862	819	179	70
0	0	12	323	279	65	- 11
0	0	14	1011	1005	-235	- 22
0	0	16	1185	1285	293	73
0	1	1	460	469	-105	- 33
0	1	3	2389	2634	-617	- 56
0	1	5	2011	1969	462	35
0	1	7	911	794	181	46
0	1	9	400	359	84	- 6
0	1	11	1541	1572	-365	- 56
0	-1	13	422	352	82	7
0	1	15	334	309	63	36
0	2	2	1420	1404	327	46
0	2	4	819	816	189	33
0	2	6	1470	1438	335	44
0	2	8	432	436	94	41
0	2	10	817	795	183	40
0	2	12	401	388	87	27
0	2	14	848	851	197	36
0	2	16	327	278	57	32
0	3	1	886	798	-183	- 43
Ō	3	3	1562	1603	-374	- 50
0	3	5	723	691	160	31
0	3	7	716	685	152	54
0	3	9	351	249	- 55	- 19
Ō	3	11	707	670	-149	- 50
0	3	15	428	407	85	44
0	4	2	1332	1243	290	33
0	4	4	2269	2331	536	114
0	4	6	1143	1049	239	62
0	4	8	339	336	<b>- 7</b> 5	- 24
0	4	10	390	301	71	3
Ó	4	12	1143	1121	251	82
0	4	14	685	754	163	69
Ō	5	1	799	733	170	26
Ō	5	7	381	402	- 88	- 33
0	5	9	479	415	97	10
0	5	2	1601	1533	358	44
Ō	6	4	943	917	206	62
Ō	6	6	1828	1879	439	52
0	6	8	666	566	-133	5
0	6	10	756	739	171	31
0	6	12	495	479	102	49

0 6 14	1223	1217	282	50
0 7 1	229	297	52	50
072	2245	207	510	42
075	17/5	1666	-360	- 44
	710	609	-154	- 44
077	266	210	-134	- 50
0 7 9	300	1701	- 74	12
0 7 11	601	507	394	- 12
0 7 15	. 601	207	- 74	- 12
0 0 7 15	401	300	74	- 45
	000	160	70	40
	207	100	- 29	- 24
	001	540	-128	2
0 8 8	2255	2237	210	101
0 8 10	700	705	150	0.3
0 0 14	/14	705	- 62	- 10
0 9 1	303	200	- 101	- 12
093	930	021 574	-191	- 20
0 9 5	275	244	127	12
0 9 7	493	470	109	- 25
0 9 11	627	DD1	-155	- 25
0 10 2	020	264	132	40
0 10 4	390	300	151	ີ່ <b>ວ</b> 1
	700	000	101	51
0 10 0	/03	04.1	107	64
	407	447	-115	41
	202 770	720	-166	- 43
0 11 5	205	200	-100	- 71
	595	566	00	5/
	574	556	-121	- 51
0 12 2	272	310	69	
0 12 2	1270	1273	288	20 82
0 12 4	504	/85	106	<u>ده</u> ۸۵
0 12 0	3/0	405	70	49 5
0 13 3	500	480	-113	- 3
013 5	525	562	132	10
013 9	564	270	64	- 1
0 14 2	827	866	200	37
0 14 2	68/	718	154	69
0 14 6	1198	1216	282	50
0 14 8	719	704	-165	- 18
0 15 3	1117	1198	276	57
0 15 5	765	809	-187	- 35
0 15 7	473	522	-114	- 46
0 16 2	325	333	71	32
1 1 1	322	292	68	7
1 1 3	1798	1815	421	69
1 1 4	738	638	147	32
1 1 5	1980	1966	455	80
1 1 7	573	493	114	22
1 1 8	315	329	- 72	- 27
1 1 11	722	719	163	44
1 1 13	1024	1058	239	69
1 1 15	412	418	93	32
1 2 2	1572	1612	374	62
1 2 3	896	836	-193	- 12
1 2 4	453	381	89	13
•		-,		

.\* .

•

• •,

1	25	664	618	145	8
1	26	1237	1203	-277	- 56
1	27	278	236	55	6
1	2 9	590	516	-110	- 24
1	2 0	270	21.0	-119	- 24
1	29	279	258	61	1
1	2 10	842	816	186	45
1	2 11	603	601	-141	- 12
1	2 12	508	478	108	30
1	2 14	400	460	-103	- 32
1	2 16	348	414	- 92	- 31
1	3 2	677	6/1	151	1
1	3 2	675	622	1/7	21
1	) )	075	0.02	147	21
1	54 5 m	000	020	141	41
1	3 5	266	218	50	10
1	36	1070	1066	250	22
1	37	1071	1029	236	51
1	38	1600	1535	-358	- 47
1	39	1303	1277	293	68
1	3 11	580	543	124	32
1	3 14	897	916	213	32
1	3 15	201	702	215	20
1	2 12	351	507	07	20
1	3 10	010	010	-143	- 25
1	4 2	441	385	90	13
1	43	2188	2331	546	54
1	45	1488	1465	-343	- 33
1	46	289	276	- 64	- 12
1 -	47	906	816	-187	- 44
1	49	376	345	- 81	6
1	4 11	1391	1425	331	54
;	4 1 2	252	255	- 60	_ 4
1	4 15	333	200	- 60	- 0
1	4 15	411	301	- 62	- 34
1	5 2	358	303	- 71	0
1	53	249	235	54	10
1	5 4	5 <b>98</b>	587	-136	- 24
1	56	847	810	-190	- 16
1	57	1206	1152	264	59
1	5 8	1099	993	232	27
1	5 9	1407	1402	320	81
1	5 11	410	400	01	25
1	5 1/	410	400	51	25
1	5 14	/19	/09	-102	- 23
1	2 12	406	41/	93	31
1	5 16	354	290	67	12
1	62	1272	1219	-281	- 56
1	63	252	175	- 40	10
1	64	305	267	- 61	- 12
1	66	1004	982	225	50
1	6 8	505	427	98	23
• •	6 10	666	450	-1/2	- 40
1	6 10	000 10F	6.1 E	- 0/	- 4U
1		420	415	- 94	- 28
1	6 I4	374	392	87	29
1	73	1062	1020	234	51
1	7 4	613	543	-121	- 40
1	75	1169	1143	262	59 🦳
1	76	333	276	- 63	- 13 ( BUS)
1	7 7	631	605	139	32 LILLE
1	7 8	564	575	130	38
1	7 11	507	500	112	22
*	/ 11	507	500	112	55

		201	0.07		07
	1 / 12	304	207	- 40	- 21
	1 7 13	65- <b>3</b>	691	155	49
	1 7 15	431	446	99	35
	182	593	514	-119	- 23
	183	529	532	-120	- 34
	1 8 5	346	31'1	71	10
			211	71	13
	186	481	402	92	22
	187	278	309	63	35
	1 8 10	379	303	- 69	- 19
	1 8 11	362	355	- 76	- 34
	192	320	183	- 43	- 5
	1 9 3	1307	1280	293	68
	1 0 5	1456	1/21	200	Q 1
	1 0 6	226	1421	- 67	2
	190	330	207		2
	1 9 /	296	225	51	15
	198	. 352	255	60	- 3
	1 9 1 1	587	588	132	42
	1 9 12	281	· 85	19	6
	1 9 13	876	916	204	70
	1 10 2	814	809	185	45
	1 10 3	1144	1114	- 260	- 29
	1 10 5	710	740	173	21
	1 10 5	/10	740	1/5	21
	1 10 6	639	638	-145	- 40
	1 10 7	320	306	69	19
	1 10 8	293	288	- 65	- 19
	1 10 9	379	314	74	- 4
	1 10 10	490	468	105	33
	1 10 11	866	873	-203	- 29
	1 10 12	360	326	72	25
	1 11 2	384	365	86	1
	1 11 3	562	530	120	32
	1 11 5	261	422	120	. 1
	1 11 4	201	43.3	94	41
	1 11 5	404	398	90	25
	1 11 6	811	841	197	23
	1 11 7	475	492	111	33
	1 11 8	1163	1152	-267	- 47
	1 11 9	611	610	137	42
	1 11 11	441	479	107	36
	1 12 2	525	488	- 111	30
	1 12 3	990	948	220	36
	1 12 5	649	601	-140	- 20
	1 12 6	464	622	- 95	- 28
	1 12 0	200	422	- 02	- 20
	1 12 7	390	412	32	- 30
	1 12 11	802	/98	184	-37
	1 13 6	360	218	- 51	- /
	1 13 7	676	689	154	49
	1 13 8	327	207	49	3
	1 13 9	819	906	201	70
	1 14 2	449	464	-104	- 32
	1 14 3	305	194	41	21
	1 14 6	358	411	92	29
	1 15 2	224	281	85	~ 29
	1 15 5	J24 //20	701 201	00	20
,		429	405	<b>30</b>	31
	1 15 /	451	449	100	35
, s t	1 16 2	397	407	- 91	- 31
	1 16 5	332	102	- 23	5
	222	1427	1407	328	44

•

2.50

2	23	1114	1074	-248	- 47
2	24	405	358	76	35
2	25	1665	1649	-381	- 70
2	26	913	<b>87</b> 5	202	40
2	27	541	549	126	29
2	28	952	901	208	41
2	29	1312	1313	301	70
2	2 10	1013	1018	236	42
2	2 12	328	323	69	31
2	213	909	960	-21/	- 62
2	2 14	415	342	75	20
2	3 4	351	337	- 78	- 11
2	3 6	862	873	201	42
2	3 7	823	771	180	14
2	38	465	452	104	20
2	3 9	473	434	-102	- 7
2	3 10	570	576	-131	- 33
2	3 12	430	419	- 95	- 25
2	3 13	309	268	- 63	- 3
2	3.14	366	338	76	23
2	3 15	516	518	121	13
2	3 16	353	339	<b>7</b> 5	26
2	4 3	404	349	- 81	- 11
2	44	2060	2144	501	58
2	45	366	317	- 73	- 14
2	4 0	793	722	105	39
2	4 /	2/1	673	155	30
2	40	327	232	53	14
2	4 12	1001	1008	232	47
2	4 14	457	474	106	35
2	4 15	368	54	12	4
2	4 16	503	525	120	28
2	53	385	382	90	6
2	54	372	308	- 71	- 14
2	5 6	1289	1262	290	63
2	57	654	635	-149	- 10
2	58	518	471	108	26
2	5 10	869	864	-197	- 52
2	5 11	294	205	6Z	- 22
2	5 12	495	400	-105	- 52
2	5 14	511	511	114	38
2	5 15	392	361	- 84	- 9
2	6 3	905	870	200	42
2	64	590	555	125	39
2	6 5	1311	1282	295	63
2	6 6	467	401	88	35
2	67	444	453	-103	- 25
2	68	983	964	223	40
2	69	1102	1073	-244	- 63
2	6 10	777	782	180	37
2	6 12	441	496	111	34
2	6 13	781	810	182	57
2	7 3	452	439	-103	- 1
2	75	340	304	12	1.

BUS

	0 7 (	1.00	( 30	_ 00	_ 25
	2 / 6	460	430	- 98	- 25
	2 / 8	357	303	- 69	- 16
	2 7 10	299	301	68	19
	2 7 11	311	370	- 8/	- 1
	2 7 12	315	297	67	19
	283	472	444	102	20
	284	773	122	. 167	32
	2 8 5	490	465	106	26
	286	1006	938	217	40
	287	345	304	- 70	- 16
	2 8 8	374	352	74	38
	289	389	375	- 84	- 26
	2 8 10	488	473	105	36
	2 8 1 2	329	335	75	25
	2 8 1 3	307	306	68	24
	2 8 1 4	658	635	146	33
	293	319	202	48	0
	296	1134	1088	-248	- 63
	2 9 7	285	272	- 64	- 20.
	2 9 8	426	385	- 87	- 26
	2 9 10	745	758	171	52
	2 9 11	293	166	39	0
	2 9 1 2	452	432	96	33
	2 9 1 4	467	463	-102	- 38
	2 10 3	583	573	-131	- 33
	2 10 4	270	156	- 26	26
	2 10 5	865	850	-193	- 52
x	2 10 6	644	649	148	38
	2 10 7	331	289	65	19
	2 10 8	549	515	116	35
	2 10 9	736	761	171	52
	2 10 10	927	939	217	39
	2 10 13	556	579	-128	- 46
	2 11 5	296	143	- 34	1
	2 11 7	575	609	143	15
	2 11 9	395	321	- 75	- 7
	2 11 11	298	36	- 7	- 4
	2 12 3	475	419	- 95	- 25
	2 12 4	1041	1041	240	47
	2 12 5	516	486	-110	· - 32·
	2 12 6	473	455	101	34
	2 12 7	370	316	72	20
	2 12 9	442	424	94	33
	2 13 3	32.5	275	64	7
	2 13 6	765	791	177	56
	2 13 8	338	303	67	24
	2 13 10	548	589	-131	- 46
	2 14 4	398	408	90	35
	214 3	341	342	77	23
	2 14 5	509	522	117	38
	2 14 8	656	653	150	33
	2 14 0	732 700	467	-103	- 38
	2 15 3	316	306	- 72	- 1
	2 15 5	277	338	75	26
1907 - 1907 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 - 1907 -	2 10 5	/21	506	116	20
	2 2 2 2	1269	1242	287	56
	3 3 4	4203 68/	643	144	20 28
	J J 7	00-	0-10	• • • •	-10

e.

2	~	-	1/10	1/05	220	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~
S	3	С	1418	1425	329	04
3	3	6	391	373	87	13
ົ	2	7	71.1	605	150	21
2	2	1	/44	665	128	31
3	3	8	723	663	-150	- 42
3	2	1 1	580	560	120	36
5	5	11	00	709	129	50
3	- 3	12	372	363	78	34
3	3	13	802	810	183	54
5	5		002	010	105	)4 
3	- 3	15	463	456	101	35
3	4	5	681	674	-156	- 29
2	7	~	001	074	150	2,5
3	4	6	304	250	58	11
3	4	7	727	700	-157	- 51
	Ż	^	221	200		10
3	4	9	331	336	11	18
3	4	10	273	141	- 32	- 9
2	1.	11	507	540	110	/ O
5	4	11	507	540	110	40
3	- 4	15	421	380	- 79	- 41
3	5	5	1525	1531	352	7/
5			1525	1001	552	74
3	5	6	250	226	- 51	- 12
3	5	7	476	452	104	24
5	5		0.55	250	01	21
୍ର	С	ð	300	359	81	25
3	5	11	602	628	142	40
5	5	10	840	000	201	<i>C</i> 1.
S	5	12	049	090	201	04
3	5	15	406	421	94	32
2	6	4	300	240	57	11
5	0	4	500	249	57	11
3	6	6	704	699	-160	- 37
3	6	7	970	978	-229	- 25
5	č	ċ	200	2/0	229	20
3	ю	8	386	349	- 80	- 18
3	6	9	510	467	109	15
2	6	10	417	670	107	20
5	O	10	417	472	107	30
3	6	12	364	369	83	24
ર	6	13	307	206	70	1
-			527	290	70	1
3	6	14	349	262	- 59	- 19
3	6	15	617	617	-144	- 22
ົ້			1000	2011	-1.69	- (7
S	1	4	1900	2011	~468	- 67
3	7	5	474	442	101	24
2	7	6	276	220	55	- 10
5		0	270	239	55	10
3	7	- 7	654	654	149	40
3	7	8	523	529	117	43
2	-	0	017	00/	107	50
್ರ	1	9	817	824	187	50
3	7	10	1066	1054	246	34
3	7	11	511	520	100	25
5	1		511	100	122	
3	7	12	1086	1078	-249	- 47
3	8	6	339	345	- 79	- 18
2	0	~	1550	1515	251	50
3	ö	. /	1558	1212	321	29
3	8	9	678	640	-149	- 19
3	Q	11	510	502	-110	- 43
5	0	11	719	502	110	- 43
3	8	13	421	379	- 89	- 6
3	Q	4	1051	994	233	24
~	Ś	-	1051	994 007	107	50
3	9	1	814	824	187	50
3	9	9	1043	1023	231	69
2	ñ	10	275	601	-161	_ 10
د	Э	10	C/0	160	-101	- 19
3	9	11	339	372	83	27
2	۵	12	1.66	420	90	12
2	10		400	720		10
3	10	5	317	278	63	16
3	10	6	428	467	106	30
2	10	10	206	206	_ 40	
د	10	10	290	306	צס -	- 22
3	10	12	317	244	- 54	- 19
3	10	13	329	251	58	11
-						• •

BUS
			κ.	
2.11. (	500	550	100	
3 11 4	508	559	122	49
3 11 5	515	533	141	40
3 11 8	470	440	- 95	- 42
3 11 9	398	375	84	27
3 11 11	376	323	71	26
3 11 12	359	389	84	35
3 12 5	305	294	- 66	- 19
3 12 6	401	371	84	24
3 12 7	356	306	- 64	- 32
3 12 10	314	247	- 55	- 19 34
3 13 4	484	455	107	5
3 13 5	867	900	202	64
3 13 7	296	243	54	19
3 13 8	298	107	25	4
3 13 10	375	304	- 71	1
	944	926	-215	- 37
3 15 4	1144	1217	-281	- 54
444	2043	2147	-503	- 45
4 4 6	857 <sup>±</sup>	860	201	20
4 4 8	1382	1413	319	95
4 4 10	1988	205 <b>8</b>	477	82
4 4 1 2	798	775	-181	- 22
4 4 1 4	296	137	32	- 5
456	275	253	58	14
4 5 7	1310	1334	-110	43
4 5 9	425	409	- 95	- 30
4 5 13	440	420	- 98	- 9
4 5 1 5	729	775	179	34
465	315	272	62	14
4 6 6	687	687	158	33
4 6 8	842 ·	834	188	57
4 6 9	288	214	- 48	- 13
4 6 1 4	3/3	221 415	70 95	17
4 7 5	413	440	99	32
477	885	884	200	55
4 7 1 1	495	521	-1.12	- 51
486	868	922	209	5 <b>7</b>
4 8 12	775	830	183	67
4 8 14	637	690	150	62
495	397	3//	- 88	- 8
4 9 7	291	281	- 66	- 10
4 10 6	379	354	74	37
4 10 8	336	304	71	5
4 10 10	548	485	-114	11
4 10 12	1164	1194	273	65
4 11 6	388	97	22	6
4 11 /	1458	1508	-348	- 66
4 11 9	436	512	110	20 50
4 12 6	444	418	97	17
4 12 8	769	819	180	67

4 12 10	1118	1207	276	65
4 12 10	350	321	27.0	12
4157	7.00	420	10	12
4 14 0	576	429	90	24
4 14 8	576	639	137	62
5 5 5	1614	1681	386	87
5 5 7	331	251	. 58	14
5 5 1 1	692	710	160	46
5 5 1 3	1022	1037	232	76
5 5 15	362	342	76	27
566	991	1035	-237	- 57
567	890	889	208	20
5 6 8	392	388	- 88	- 24
5 6 9	297	275	- 64	- 8
5 6 10	703	712	161	47
5 6 11	294	213	- 49	- 12
5 6 12	450	213	49	14
5 6 12	409	442		21
- 5 6 1 5 E ( 1/	390	307	- 72	- 2
5 6 14	390	436	- 97	- 33
5 / /	/15	/1/	163	43
5 / 9	902	905	205	58
5 7 10	770	799	-186	- 26
5 7 11	457	461	103	33
5 7 12	743	754	175	27
58,6	322	389	- 88	- 24
587	1063	1052	-245	- 36
589	459	356	83	8
5 8 10	353	328	74	22
5 8 1 1	326	310	68	26
5 8 13	373	384	90	10
5 9 7	858	916	207	58
5 9 8	315	211	49	6
5 9 9	1179	1100	270	82
5 9 10	330	226	270	11
5 9 11	320	271	70	11
5 10 6	J20 710	2/1		19
5 10 0	712	/14	101	47
5 10 8	376	324	/3	22
5 10 9	291	269	63	9
5 10 10	452	506	-113	- 37
5 11 7	456	465	104	33
5 11 9	305	249	56	19
5 11 11	348	295	65	24
5 12 6	444	449	101	31
5 12 10	309	326	- 72	- 26
5137	295	141	32	10
5146	451	440	- 98	- 33
5147	803	805	187	29
667	321	356	81	22
668	1192	1212	281	48
6 6 9	889	919	208	57
6 6 10	329	356	77	32
6 6 12	496	546	125	20
6 6 12	507	- 6 <b>7</b> 7	-151	- 51
6 7 9	202	077 257	171	
6 7 10	232	201	- E2	- JE
6 7.11	000	232	- JZ	- 12
6 7 12	003	007	-100	- 25
	428	3/1	80	12
687	295	236	54	15

BUS

. B

6	88	360		325		- 76 :	6
6	8 10	410		528		121	25
6	8 12	407		467		100	45
6	8 13	314		262		- 57	- 22
6	9 7	409		372		- 87	- 11
6	98	366		347		78	25
6	9 10	579		621		-139	- 46
6	9 11	488		460		107	16
6	9 12	439		402		- 89	- 31
61	0 8	448		442		100	21
61	0 9	670		030		-142	- 40
6 1	0 10	325		295		62	34
6 1	2 7	341		244		- 55	- 17
61	2 8	419		459		98	45
61	29	419		397		- 88	- 31
61	2 10	309		376		82	34
6 1	38	325		275		- 61	- 23
6 1	4 7	340		129		29	9
7	77	592		592		135	36
7	78	511		549		-120	- 48
7	7 9 7 10	391		383		80 - 60	- 20
7	7 10	334		270		- 60 84	- 20
7	7 12	410	:	434		94	39
7	7 13	469		457		102	35
7	8 9	312		294	,	67	16
7	8 11	409		40 <b>8</b>		85	44
7	9 8	316		205		- 48	8
7	9 11	421		40 <b>7</b>		91	30
7 1	08	294		162		- 36	- 11
7 1	09	311		237		- 55	7
7 1		812		841		195	34
71	1 0	1241		200		289	60 20
7 1	38	409		390		- 76	- 7
8	8 8	1571		1627		373	85
8	8 10	608		656		143	58
8	9 11	539		526		-122	- 19
8 1	0 10	341		326		67	38
91	0 10	405		481		107	38
0	3 13	266		226		53	7
0	99	274		222		52	6
1	1 2	205		49		11	- 4
1	1 10	288		14/		- 32	- 14
 1 1	29	202		214 1/3		- 33	- 4
1 1	4 8	291		207		46	17
1 1	5 4	302		222		- 41	- 32
2	5 9	243		149		35	4
2 1	28	288		348		78	26
2 1	39	274		12		- 3	0
2 1	55	281		160		38	0
3.	5 4	230		130		18	- 24
3	0 11	270		201		45	14
<u>ح</u>	/ 13	288		239		53	19

•

3	14	6	276	265	- 59	- 19
4	8	10	284	314	74	5
4	8	11	267	43	9	4
4	9	10	287	178	40	12
5	7	13	282	133	30	10
5	10	12	299	336	- 74	- 27
5	11	10	282	261	59	17
6	11	7	278	207	48	- 9
8	9	9	275	219	51	6
8	10	9	292	287	- 64	- 22
8	11	9	273	120	- 26	- 12
9	9	10	292	208	49	1

