

50376
1980
104

50376
1980
104

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Francis ABRAHAM

Docteur de 3ème cycle

Maître-Assistant à l'Université de Valenciennes



**ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DU RUTHENIUM ET
DE L'OSMIUM : SUR QUELQUES OXYDES MIXTES DE
CATIONS TRIVALENTS (Bi^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+}).**

Soutenue le 01 février 1980 devant la Commission d'Examen

MM. P. HAGENMULLER	Président
R. CHEVALIER	
G. NOWOGROCKI	Rapporteurs
D. THOMAS	
M. DELHAYE	
B. ESCAIG	Examineurs
M. MORIAMEZ	

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Mathématiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEMAIRE Jean	Physique
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. RICHARD Alain	Biologie

M. RIETSCH François
M. ROGALSKI Marc
M. ROUSSEAU Jean-Paul
M. ROY Jean-Claude
M. SALAMA Pierre
Mme SCHWARZBACH Yvette
M. SCHAMPS Joël.
M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SOMME Jean
Mle SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Chimie
Analyse
Physiologie Animale
Psychophysiologie
Sciences Economiques
Mathématiques
Physique
Sociologie
Chimie Organique
Géographie
Biochimie
Informatique
Biologie
Electronique, Electrotechnique, Automatique
Automatique
Chimie Minérale
Résistance des Matériaux
Chimie
Géologie Générale
Informatique Fondamentale Appliquée
Algèbre

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE,

A MA FEMME,

A MA FILLE,

Témoignage de ma profonde affection

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur D. THOMAS, Professeur à l'Université de Valenciennes.

Je lui suis particulièrement reconnaissant de l'orientation qu'il a su donner à ce travail. Je le remercie de ses conseils et de son soutien actif grâce auxquels ce travail a pu être réalisé, il a toujours suivi avec une bienveillante attention mes activités de chercheur et d'enseignant. Qu'il me permette de lui témoigner de mon attachement et de ma sympathie respectueux.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., pour m'avoir fait le grand honneur de présider cette Commission d'examen.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur le Professeur M. DELHAYE, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge et Raman du C.N.R.S., Monsieur le Professeur B. ESCAIG de l'Université de Lille I et Monsieur le Professeur R. CHEVALIER de l'Université de Clermont-Ferrand pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail et pour avoir accepté de faire partie de mon Jury.

Je suis de beaucoup redevable à Monsieur le Professeur M. MORIAMEZ, Directeur de l'Institut Industriel du Nord et ancien Président de l'Université de Valenciennes où j'exerce mes fonctions de Maître-Assistant, de son soutien et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur G. 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 matérialisation de ce travail.

J'exprime également ma reconnaissance à M. J. DARRIET du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. et à M. J.C. BERNIER de l'Ecole Nationale de Chimie de Strasbourg pour leur aide précieuse sur le plan des mesures magnétiques.

Mes remerciements vont également à M. F.E. WAGNER du Physik Department de l'Université de Munich avec lequel nous avons abordé l'étude par résonance Mössbauer des composés contenant de l'iridium ou du ruthénium.

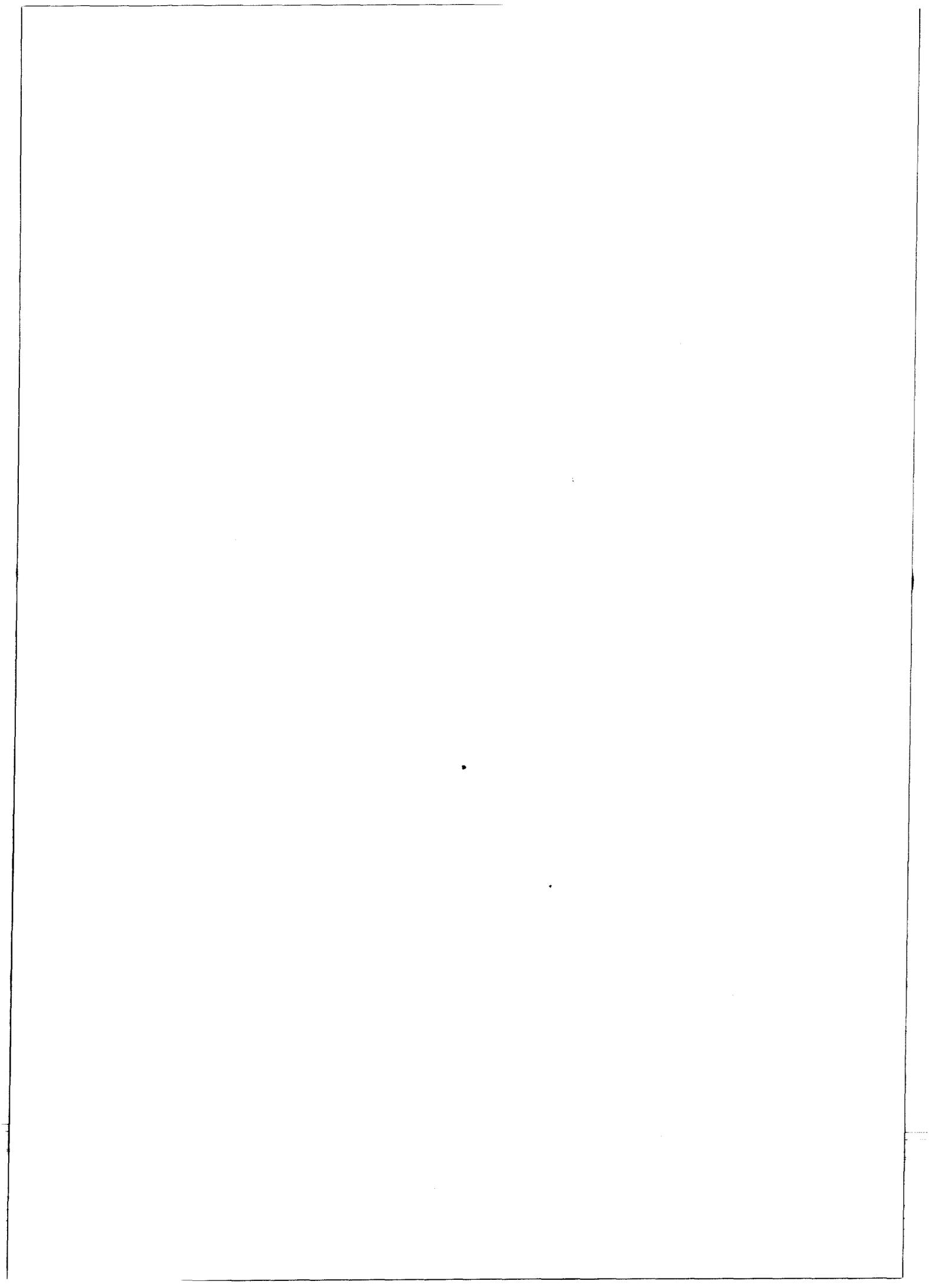
Il me reste ensuite tant de collègues et d'amis à remercier que j'en suis un peu effrayé; il semblerait que je n'aie pas fait grand chose moi-même! Je ne veux pas être si modeste, qu'ils me comprennent et me pardonnent.

Enfin, je remercie très sincèrement Mademoiselle OLIVIER et Monsieur GASPARD qui ont assumé avec beaucoup de soin et d'efficacité la préparation matérielle de ce mémoire.

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	13
I.1. Produits de départ	15
I.2. Méthodes analytiques	17
I.3. Techniques radiocristallographiques	19
I.4. Mesure de la conductivité électronique	21
I.5. Mesure de la susceptibilité magnétique	25
CHAPITRE II : PREPARATION ET ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE QUELQUES OXYDES DE RUTHENIUM OU D'OSMIUM CONTENANT UN CLUSTER ISOLE OU TRIDIMENSIONNEL AVEC OU SANS LIAISON METAL - METAL	27
II.1. Introduction	29
II.2. La liaison métal - métal dans le cluster tridimensionnel $M_{12}O_{36}$	31
II.2.1. La structure type $KSbO_3$ cubique	31
II.2.2. Les phases cubiques primitives $A_3M_3O_{11}$ (A = Bi, La)	34
II.2.2.1. Préparation et caractérisation des phases $A_3M_3O_{11}$	34
a - $Bi_3Ru_3O_{11}$	34
b - $La_3Ru_3O_{11}$	37
c - $Bi_3Os_3O_{11}$	40
d - $La_3Ir_3O_{11}$	40
II.2.2.2. Etude structurale des phases $A_3M_3O_{11}$	41
II.2.2.3. Description des structures	49
II.2.2.4. Discussion	51
II.2.3. Les phases cubiques centrées $La_4M_6O_{19}$ (M = Ru, Os, Re)	65
II.2.3.1. Préparation et caractérisation des phases	66
II.2.3.2. Etude structurale des phases $La_4M_6O_{19}$	68
a - $La_4Ru_6O_{19}$	68
b - $La_4Os_6O_{19}$	72

II.2.3.3. Description de la structure des phases $\text{La}_{4\text{M}_6}\text{O}_{19}$	73
II.2.3.4. Discussion	74
II.2.4. Conclusions	79
II.2.4.1. Evolution de l'interaction ruthénium-ruthénium dans le cluster $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$	79
II.2.4.2. Récapitulation des phases dérivées du type KSbO_3 cubique	80
II.3. Les clusters isolés	83
II.3.1. Le dimère OsO_{10}^{9-}	83
II.3.1.1. Obtention des monocristaux et données cristallographiques	83
II.3.1.2. Détermination structurale	86
II.3.1.3. Description de la structure	91
II.3.1.4. Discussion	95
II.3.2. Le tétramère $\text{Ru}_4\text{O}_{21}^{24-}$	102
CHAPITRE III : ETUDE D'OXYDES DONT LA STRUCTURE EST CARACTERISEE PAR DES FEUILLETS DE TYPE PEROVSKITE : NdOsO_4 ET $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$	
III.1. Introduction : la structure pérovskite et les structures dérivées	107
III.1.1. La structure pérovskite	107
III.1.2. Les structures à feuillets pérovskite	109
III.1.2.1. La structure de BaZnF_4	109
III.1.2.2. La structure de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	111
III.1.2.3. La série $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$	111
III.2. Un composé du type BaZnF_4 : NdOsO_4	113
III.2.1. Préparation	113
III.2.2. Etude structurale de la phase NdOsO_4	115

III.2.2.1. Détermination de la structure	115
III.2.2.2. Description de la structure de NdOsO_4	120
III.2.2.3. Discussion	121
III.3. Un composé d'intercroissance de feuillets pérovskite et de chaînes rutile : $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$	126
III.3.1. Rappel des différentes phases isolées dans le système La - Ru - O	126
III.3.2. Préparation de $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ et données cristallographiques	126
III.3.3. Détermination structurale	129
III.3.4. Description de la structure	136
III.3.4.1. Description	136
III.3.4.2. Les fautes d'empilement	139
III.3.5. Discussion	140
CHAPITRE IV : PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DE QUELQUES OXYDES DERIVES DU TYPE KSbO_3 CUBIQUE ET DE NdOsO_4	149
IV.1. Propriétés des oxydes des éléments de transition	151
IV.1.1. Propriétés électriques des oxydes des métaux de la famille du platine	151
IV.1.2. Propriétés magnétiques	152
IV.2. Propriétés des oxydes dérivés du type KSbO_3 cubique avec liaison métal - métal	154
IV.3. Propriétés des oxydes dérivés du type KSbO_3 cubique sans liaison métal - métal	158
IV.4. Etude par résonance Mössbauer de $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$	163
IV.5. Propriétés électriques de $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$	166
IV.6. Propriétés électriques de NdOsO_4	167
CONCLUSION GENERALE	171
BIBLIOGRAPHIE	177



INTRODUCTION

INTRODUCTION

Au cours des vingt dernières années, l'étude des oxydes des métaux de transition a occupé une place de choix dans les préoccupations des chimistes du solide ; l'existence, dans la plupart des cas, de sous-couches d'incomplètes leur confère, en effet, des propriétés physiques remarquables qui expliquent la sollicitude dont ils ont été l'objet. Les relations entre la structure électronique et les phénomènes qui distinguent ces éléments du reste de la classification (non-stoechiométrie, semi-conduction, conduction métallique, para-, ferro-, antiferro-, ferri-magnétisme,...) ont pu parfois être établies. Ce sont évidemment les oxydes des métaux de la première période de transition qui ont suscité les études les plus anciennes, les plus nombreuses et les plus complètes.

Certains éléments appartenant aux premières colonnes des deux autres périodes ont également été étudiées, permettant ainsi de constater que la périodicité des propriétés ne reflète pas toujours celle de la classification. Evoquons à ce propos les études qui ont porté sur les familles de bronze (vanadium, molybdène, tungstène) et qui ont contribué à éclairer la nature des phénomènes liés à la non-stoechiométrie.

A l'inverse, la chimie des oxydes des éléments du groupe VIII, rassemblés en triades Ru, Rh, Pd et Os, Ir, Pt (métaux de la "mine de platine"), a été peu développée, alors que les études portant sur leurs complexes ont contribué de façon significative au développement de la chimie de coordination. Il faut sans doute voir là un effet de la rareté des métaux et de leur faible affinité pour l'oxygène. Cette lacune tend à disparaître depuis que l'on a constaté que certains degrés d'oxydation inconnus jusqu'alors pouvaient être stabilisés dans des combinaisons oxygénées binaires ou ternaires. C'est donc dans cette perspective que s'insère ce travail qui se rapporte à deux éléments des triades 4d et 5d : le ruthénium et l'osmium. Comme c'est le cas pour les autres métaux 4d et 5d appartenant à une même colonne, la similitude des structures électroniques des éléments se traduit par l'apparition de propriétés chimiques voisines qui les distinguent non seulement des autres éléments des triades mais aussi du fer, élément 3d correspondant. C'est ainsi, qu'à la différence de ce dernier, ils ont la possibilité d'adopter n'importe quel degré d'oxydation compris entre 0 et VIII et, ce n'est pas leur moindre originalité, le plus élevé n'est pas le moins stable ; c'est précisément l'existence et

la stabilité du tétr oxyde OsO_4 qui ont dominé la partie de notre travail consacrée à l'osmium ; il faut remarquer, de plus, que pour ce métal les degrés d'oxydation supérieurs sont plus stables et justifient l'obtention, dans nos conditions expérimentales, de phases qui n'ont pas été mises en évidence dans le cas du ruthénium. Avant d'aborder le détail de leurs préparations et de leurs propriétés, nous allons essayer de dresser un bilan de la cristallographie des combinaisons oxygénées de ces deux éléments.

1 - Les oxydes simples

Malgré la diversité des états d'oxydations évoquée plus haut, seuls deux oxydes ont une existence certaine dans les deux cas : les dioxydes RuO_2 et OsO_2 et les tétr oxydes RuO_4 et OsO_4 . Ces derniers sont des composés moléculaires, de bas point de fusion et de haute volatilité qui rendent leur manipulation malaisée et dangereuse en raison de leur pouvoir oxydant.

Comme de nombreux autres dioxydes, RuO_2 et OsO_2 ont une structure rutile dont les paramètres ont été affinés par BOMAN (1, 2) ; les mesures de résistivité électrique effectuées par B. ROGERS, R.D. SHANNON, A.W. SLEIGHT et J.L. GILLSON (3) montrent leur caractère métallique ; ces auteurs proposent un diagramme des niveaux d'énergie qui rend compte de ce résultat ; il est confirmé par la faible susceptibilité magnétique indépendante de la température observée par F.A. COTTON et J.T. MAGUE (4) et par J.M. FLETCHER et coll. (5).

2 - Les oxydes mixtes

L'absence d'autres oxydes simples a incité quelques équipes à élaborer, afin d'en étudier les propriétés, des oxydes complexes binaires ou ternaires de ruthénium ou d'osmium. Cette motivation explique les nombreuses publications parues ces dernières années sur ce sujet. Avant d'examiner les différentes classes d'oxydes, rappelons brièvement les composés existant suivant les degrés d'oxydation.

Aux degrés d'oxydation inférieurs, le ruthénium et l'osmium interviennent essentiellement dans la formation de complexes ; relativement

rares pour les valences -II, 0 et I, ceux-ci existent en grand nombre pour les valences II et III où le métal de transition adopte une configuration octaédrique ; citons, à titre d'exemple, l'acide tris-dihydrogénéviolurato ruthénate II dont nous avons, en collaboration avec G. NOWOGROCKI, S. SUEUR et C. BREMARD, déterminé la structure cristalline (6). Le diamagnétisme des complexes du ruthénium et de l'osmium II montre la configuration t_{2g}^6 de l'atome métallique.

Le degré d'oxydation III est représenté, entre autres, par le trichlorure $RuCl_3$; la phase de structure pérovskite orthorhombique $LaRuO_3$ étudiée par R.J. BOUCHARD et J.F. WEIHER (7), conducteur de type métallique, est le seul exemple d'oxyde mixte où le ruthénium possède cet état d'oxydation.

Les degrés d'oxydation supérieurs sont plus largement représentés. Le degré IV est le plus courant, notamment dans le cas du ruthénium : citons, parmi les combinaisons avec les métaux alcalins, les ruthénites Li_2RuO_3 (8) et Na_2RuO_3 (9) ; l'étude des systèmes oxydes alcalino-terreux - oxyde de ruthénium a permis à J.J. RANDAL et R. WARD (10) d'isoler une importante série $ARuO_3$ (A = Ca, Sr, Ba) et Sr_2RuO_4 ; les deux premiers oxydes sont du type pérovskite, $BaRuO_3$ possède une structure fondée sur une séquence de neuf couches BaO_3 (11) et constituée d'octaèdres RuO_6 mettant en commun des faces ou des sommets, le dernier enfin appartient au type K_2NiF_4 . Une série très complète d'oxydes de structure de type pyrochlore $A_2Ru_2O_7$ a été isolée : E.F. BERTAUT et coll. (12) ont préparé les composés $Ln_2Ru_2O_7$ (Ln = élément des terres rares (excepté le lanthane) ou l'yttrium) ; $Bi_2Ru_2O_7$ a été étudié par R.J. BOUCHARD et J.L. GILLSON (13) : il est conducteur métallique et manifeste un paramagnétisme de Pauli, une étude sur poudre et sur monocristal nous a permis d'en préciser les paramètres structuraux (14) ; $Tl_2Ru_2O_7$ a fait l'objet d'une étude de A.W. SLEIGHT et J.L. GILLSON (15) ; enfin, avec le plomb, une zone de composition $Pb_2Ru_2O_{6-6,5}$ semble exister suivant les conditions de préparation (16).

Le ruthénium V est stabilisé dans Na_3RuO_4 et $Na_2Ru_2O_7$ (9) ainsi que dans certains oxydes ternaires tels que $Ba_3Ru_2MgO_9$ (17), $Ba_3Ru_2NiO_9$ (18) et dans les pérovskites $M_2^{II}Ln^{III}Ru^V O_6$ (M = Ba, Sr, Ln = terre rare, Y ou Bi) récemment préparées par P.C. DONOHUE et E.L. Mc CANN (19) ; les interactions magnétiques à l'intérieur de ces phases ont été étudiées, citons l'étude des propriétés thermodynamiques du groupement tétranucléaire

Ru_4O_{16} , présent dans Na_3RuO_4 , réalisée par M. DRILLON, J. DARRIET et R. GEORGES (20). Les degrés VI et VII interviennent dans les ions ruthénates RuO_4^- et perruthénates RuO_4^- qui ont surtout été étudiés en solution (21). L'existence, à l'état solide, de l'ion RuO_4^- tétraédrique est couramment admise, nous avons cependant montré que dans "le ruthénate de baryum monohydraté", $\text{BaRuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le ruthénium VI intervenait dans l'ion dihydroxotrioxoruthénate $|\text{RuO}_3(\text{OH})_2|^{2-}$ dont la géométrie est une bipyramide à base triangulaire (22) ; l'ion ruthénium VII apparaît en coordination tétraédrique dans KRuO_4 (23). Citons enfin l'existence d'une phase $\text{Na}_{2+x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ ($0,75 < x < 1$) du type "bronze oxygéné" (24).

Les oxydes mixtes d'osmium sont, en premier examen, les homologues du ruthénium : la plupart des oxydes d'osmium IV adoptent une structure dérivée soit de la structure pyrochlore, comme la série $\text{Ln}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ étudiée par I.S. SHAPLYGIN et V.B. LAZAREV (25), soit de la structure pérovskite (AOsO_3 , A = Ca, Sr) qui viennent de faire l'objet d'un article de B.L. CHAMBERLAND (26). Il faut cependant noter, comme nous l'avons signalé précédemment, une plus grande stabilité des degrés supérieurs et notamment du degré V qui peut être stabilisé dans les phases $\text{Ca}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ (pyrochlore ou type $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) (26, 27, 28) ou l'oxyde $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ (29) qui est le siège d'une transition semi-conducteur - métal vers 225 K.

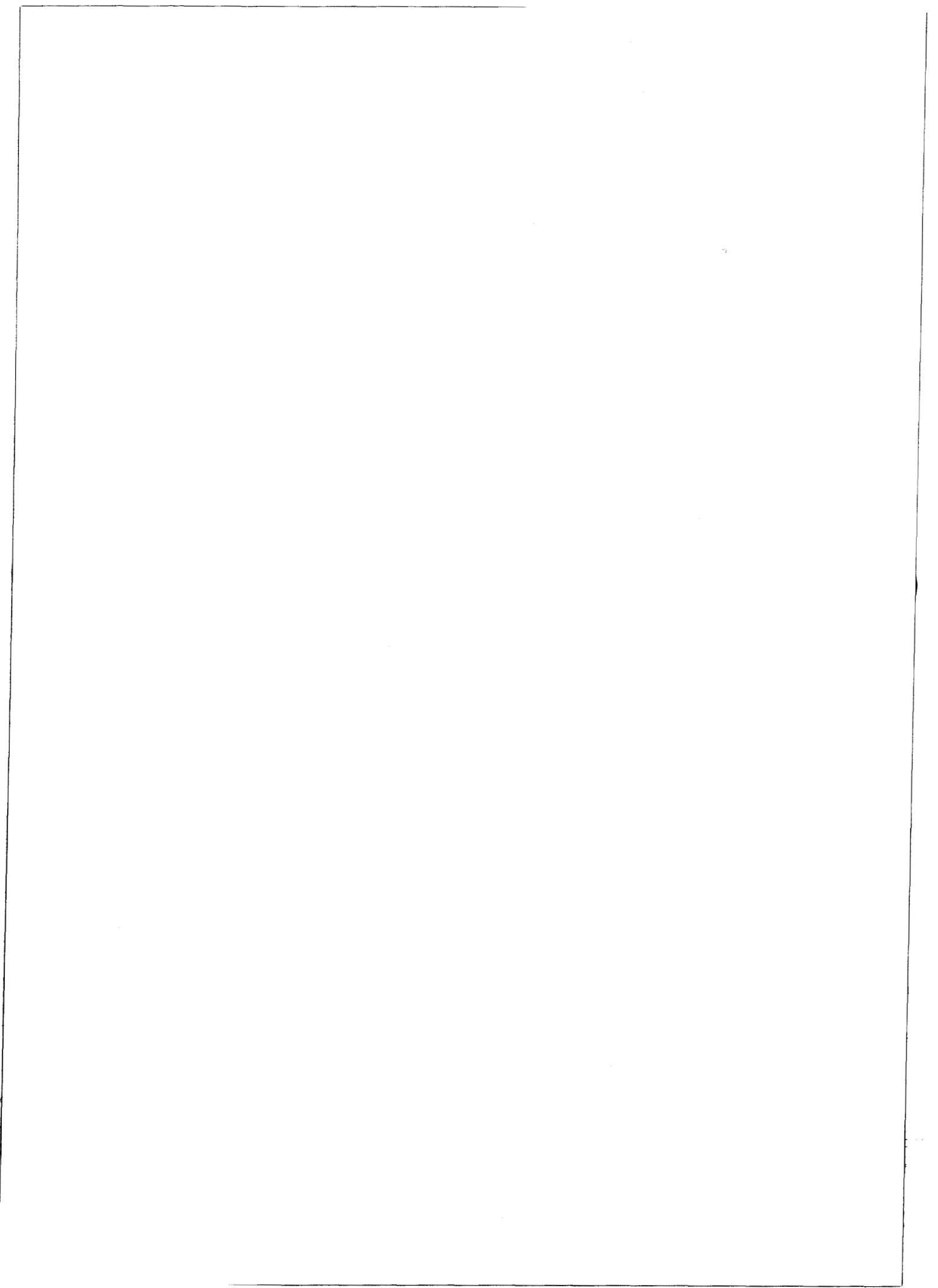
Comme nous venons de le voir les seules combinaisons connues mettant en jeu des éléments trivalents comme les terres rares et le bismuth sont les pyrochlores $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ru, Os) ou la pérovskite LaRuO_3 . L'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{RuO}_2$ (30) a montré, qu'en plus du pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ déjà signalé, une nouvelle phase se forme en présence d'oxygène, où le ruthénium se trouve dans un degré d'oxydation non entier (31). La singularité de ce résultat nous a incités à étendre nos investigations en substituant le cation trivalent ou le métal de transition.

Après un rapide exposé des méthodes expérimentales mises en oeuvre (préparation, méthodes radiocristallographiques, mesures électriques et magnétiques), nous décrirons, dans un second chapitre, la préparation et l'étude d'un certain nombre de phases de structure dérivée de KSbO_3 cubique. Elles sont toutes caractérisées par la présence d'un cluster tridimensionnel $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ où le métal de transition M est toujours présent à un degré d'oxydation formel non entier : $4 \frac{1}{3}$. L'existence, ou l'absence, d'interaction directe métal - métal, M-M, à l'intérieur de ces clusters se traduit par des

propriétés physiques différentes ; la conduction électronique et les interactions magnétiques ont fait l'objet de mesures. Dans le même chapitre est donné un exemple de cluster isolé $(Os_2O_{10})^{9-}$ à l'intérieur duquel les atomes métalliques échangent une liaison directe, contrairement aux atomes de ruthénium dans l'ion $Ru_4O_{21}^{24-}$, récemment mis en évidence (32).

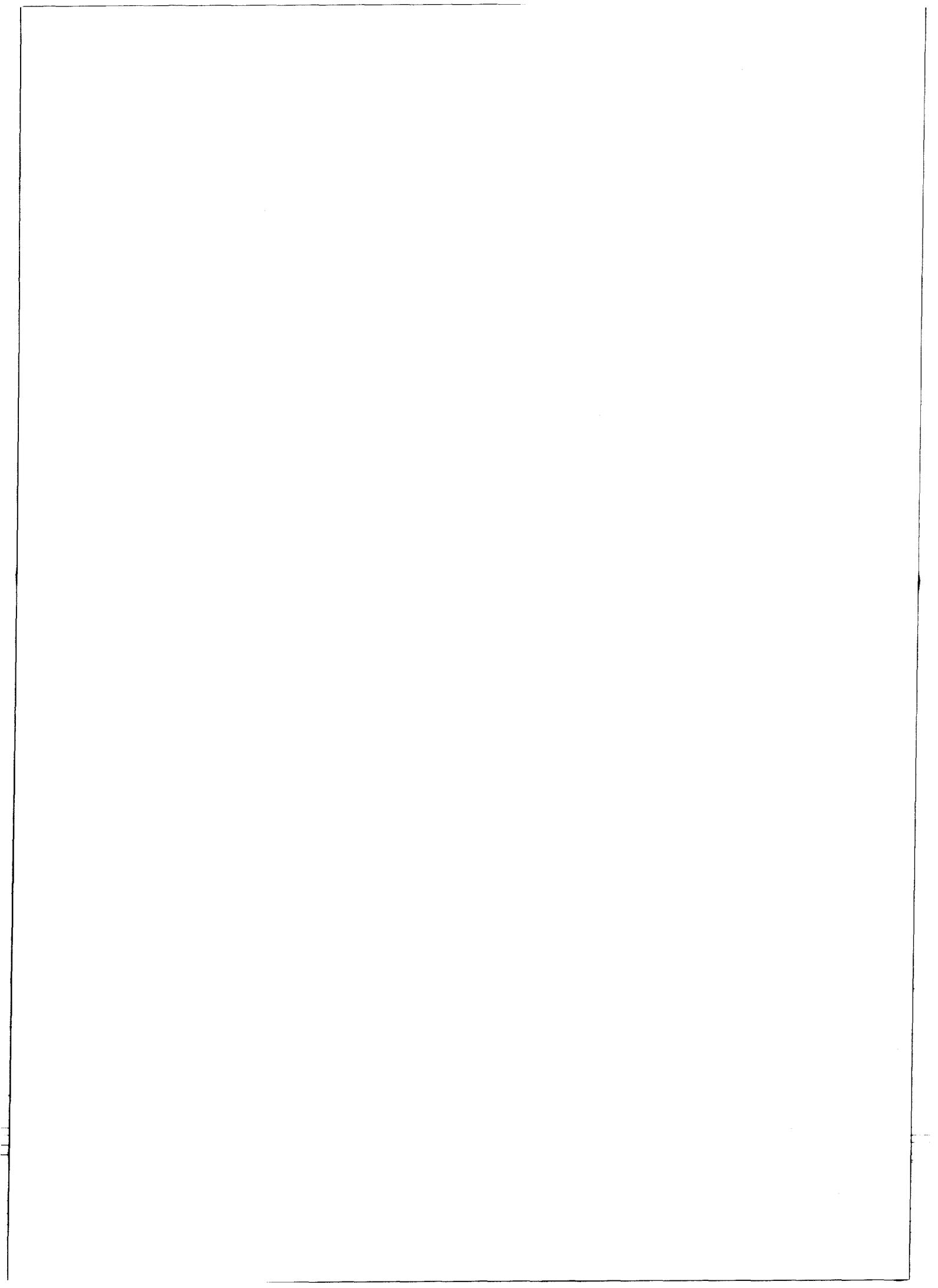
Après un bref rappel des différents types de structure dérivés de la pérovskite, le chapitre III décrit deux autres composés inédits, l'un de structure $BaZnF_4$ et de composition $NdOsO_4$, l'autre de structure originale où des feuillets de type pérovskite sont reliés entre eux par des chaînes d'octaèdres du type rutile.

Enfin, un quatrième chapitre exposera les résultats des mesures de résistivité électrique et de susceptibilité magnétique sur certaines phases dont les tentatives d'interprétation permettront de dégager des propriétés intéressantes.



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



I.1. PRODUITS DE DEPART

I.1.1. RUTHENIUM, OSMIUM ET IRIDIUM METALLIQUES

Le ruthénium utilisé est d'origine FLUKA, l'osmium et l'iridium sont obtenus auprès du COMPTOIR DES METAUX PRECIEUX, leur pureté est de 99,9 %.

Pour certaines manipulations, le ruthénium est préparé par réduction du dioxyde de ruthénium sous courant d'hydrogène à 600°C.

Ils se présentent tous trois sous la forme d'une poudre grise à l'aspect métallique. Leur température de fusion est élevée et vaut respectivement 2427, 2697 et 2454°C. L'osmium et l'iridium sont les deux éléments les plus denses : $d = 22,61$ et $22,65$. Alors que le ruthénium et l'osmium adoptent la structure hexagonale, l'iridium cristallise dans le système cubique réseau à faces centrées.

I.1.2. DIOXYDES DE RUTHENIUM ET D'IRIDIUM

RuO_2 et IrO_2 sont des produits commerciaux FLUKA ou ALFA INORGANIC ; le premier se présente sous la forme d'une poudre bleu foncé, alors que le second est noir. Leur structure est du type rutile.

En fait, le dioxyde IrO_2 commercial est accompagné d'une quantité non négligeable d'iridium métal ; il est donc nécessaire de compléter l'oxydation par chauffage à 900°C du produit en présence de $KClO_3$ en tube de silice scellé.

OsO_2 n'est pas un produit commercial ; sa préparation est délicate ; l'oxydation, en présence de $NaClO_3$, de l'osmium métallique (3) permet l'obtention de monocristaux mais conduit souvent à un mélange d'osmium, de dioxyde et de tétr oxyde. Une autre voie d'accès à OsO_2 se trouve dans la réaction du mélange équimoléculaire $Os + OsO_4$, mais cette réaction nécessite la manipulation d' OsO_4 , opération malaisée et dangereuse en raison de la grande volatilité et du pouvoir oxydant du tétr oxyde. Aussi nous sommes-nous efforcés d'éviter la préparation de OsO_2 et avons-nous préféré une oxydation "in situ" d'Os métallique au moyen de $NaClO_3$.

I.1.3. SESQUIOXYDES DE BISMUTH, LANTHANE ET NEODYME

Ces sesquioxides sont des produits JOHNSON MATTHEY Ltd de qualité "specpure" (99,9 %).

Bi_2O_3 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 allotropiques : la variété α , stable à température ambiante, est de symétrie monoclinique ($a = 5,85 \text{ \AA}$, $b = 8,166 \text{ \AA}$, $c = 7,51 \text{ \AA}$, $\beta = 112^\circ 56'$).

La_2O_3 et Nd_2O_3 adoptent, à température ambiante, la structure type-A des sesquioxides de terres rares, c'est-à-dire une maille hexagonale. Avant son emploi, La_2O_3 est chauffé plusieurs heures à 900°C sous vide dynamique afin d'éliminer l'eau et le dioxyde de carbone facilement absorbés par l'oxyde.

I.2. METHODES ANALYTIQUES

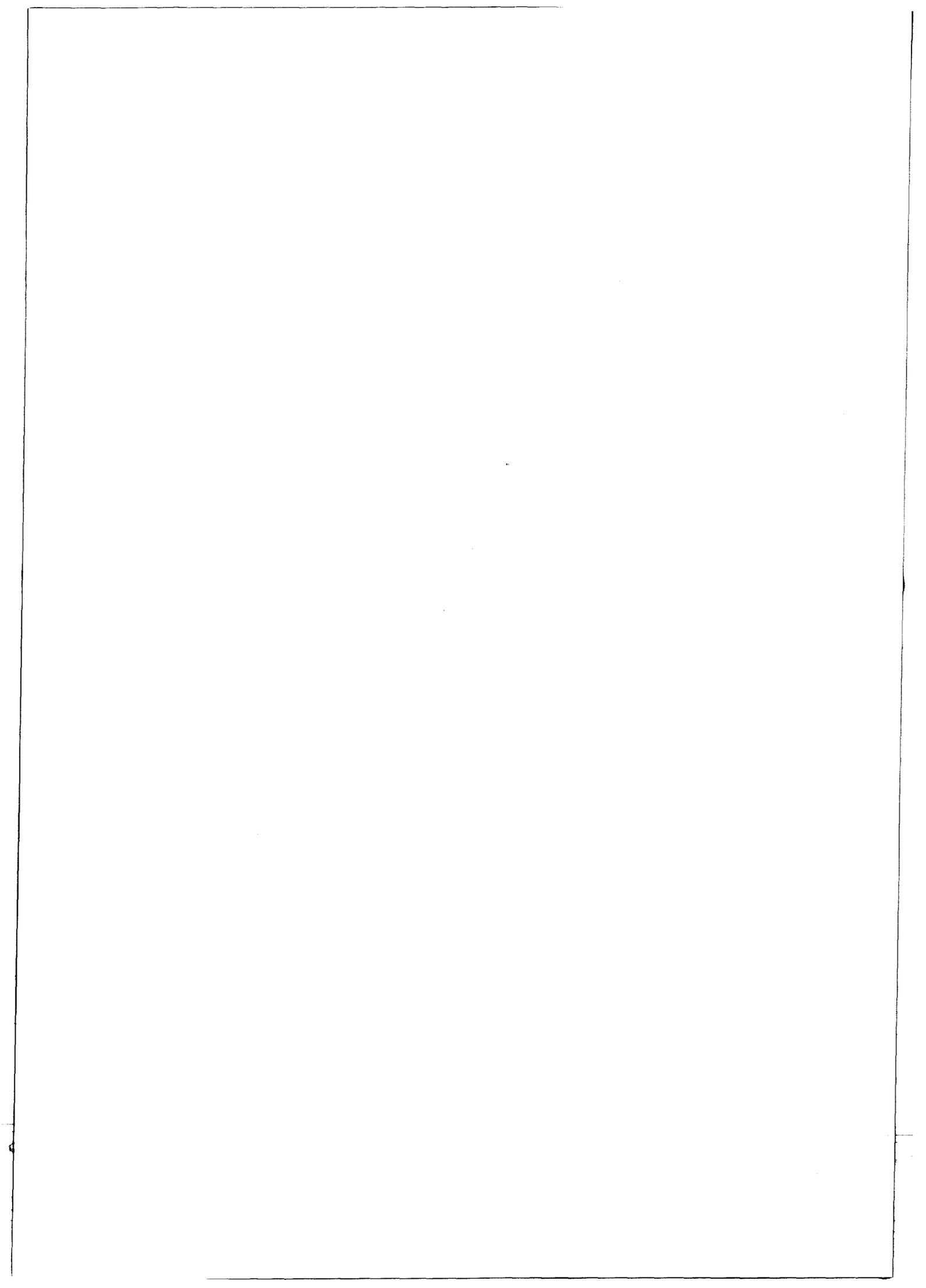
L'analyse radiocristallographique est, parmi les techniques mises en oeuvre en chimie du solide, une des plus rapides sinon des plus sûres : la plupart des déterminations des limites des domaines dans les diagrammes de phases reposent sur la disparition ou l'apparition des réflexions caractéristiques d'un composé défini ou d'une solution solide.

Malheureusement, dans le cas des systèmes étudiés qui mettent en jeu le ruthénium ou l'osmium et l'oxygène, la diversité des états d'oxydation et la stabilité du degré VIII n'ont généralement pas permis d'utiliser efficacement cette technique. Aussi les diagrammes n'ont-ils pas été examinés de façon systématique : des études ont été menées de façon ponctuelle, pour des compositions déterminées. Pour les raisons évoquées plus haut, les phases obtenues ne sont pas toujours pures. Lorsque c'est cependant le cas, le dosage des éléments est effectué ; chaque phase présentant un cas particulier, les modalités seront précisées ultérieurement.

Lorsque le mélange est polyphasé mais contient des monocristaux, leur étude structurale conduit à leur attribuer une formule qui a été parfois vérifiée (rapport des éléments métalliques) par microanalyse électronique à l'aide de la sonde de Castaing. Malgré l'importance, dans cette dernière technique, des phénomènes d'absorption (qui ont fait l'objet de corrections) dus à la présence d'éléments lourds, elle a permis de vérifier en particulier, l'absence, en quantités notables, d'éléments provenant des enceintes réactionnelles.

Enfin, l'absence de potassium ou de sodium, après lavage à l'eau des préparations effectuées en présence de chlorate, a été vérifiée, dans certains cas, par absorption atomique.

La mesure de la masse spécifique a été réalisée pour $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ par la méthode pycnométrique dans l'orthophtalate de diéthyle. Par la suite, nous lui avons préféré la méthode de BARKER (33) qui permet un dégazage plus efficace de l'échantillon pulvérulent.



I.3. TECHNIQUES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Les diagrammes de poudre sont réalisés sur une chambre à focalisation de type Guinier. L'utilisation d'un étalon interne (KCl, $a = 6,2931 \text{ \AA}$ à 25°C) permet l'affinement par moindres carrés des paramètres de la maille à l'aide d'un programme mis au point au laboratoire. Les valeurs de ces paramètres sont généralement comparables à celles obtenues au cours de la collecte des intensités à l'aide du diffractomètre automatique. Les monocristaux sont étudiés par les méthodes photographiques classiques (Laue, cristal tournant et Weissenberg) afin de vérifier leur qualité et de préciser leurs caractéristiques cristallographiques avant d'être soumis à l'étude structurale. Ils contiennent presque toujours un élément 5d absorbant fortement le rayonnement X. Le souci qui nous a guidé dans le choix des paramètres, lors de la collecte des intensités, a donc été non seulement d'appliquer aux mesures des corrections d'absorption aussi rigoureuses que possible mais aussi de vérifier la reliabilité de ces dernières en comparant les intensités corrigées de réflexions équivalentes. Dans le but de ne pas augmenter de manière trop sensible la durée de la collecte, nous avons choisi des paramètres standard conduisant à une précision raisonnable et entrepris de mesurer le maximum d'unités asymétriques. Il s'est même avéré utile, dans le cas de cristaux non centrosymétriques et en raison de l'importance de la dispersion anormale, de mesurer les réflexions de Friedel. Le choix d'un cristal convenable est également la clé du calcul de bonnes corrections d'absorption. La qualité de ces dernières est déterminée par la qualité de la définition de la géométrie du cristal. Les cristaux étudiés ont donc été choisis, dans la mesure du possible, en fonction de leurs dimensions et de la régularité de leur faciès. Les intensités diffractées par $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ont été mesurées sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Rennes (Pr. D. GRANDJEAN). Pour les autres monocristaux, elles ont été collectées sur le diffractomètre PHILIPS PW 1100 de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Dans tous les cas, le processus de mesures est identique et est ici rappelé brièvement :

- la radiation est issue d'un tube à anticathode de molybdène dont le rayonnement MoK_α est isolé par un monochromateur à cristal de graphite ($\lambda_{\text{MoK}_\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$)

- le monocristal est collé, dans une orientation quelconque, à l'extrémité d'une tige de silice à l'aide d'une résine époxy. La recherche automatique d'un nombre de réflexions jugé suffisant (au maximum 25) permet le calcul d'une matrice d'orientation et des paramètres de la maille ; les réflexions sont alors indicées. Dans de nombreux cas, il est nécessaire de modifier les résultats obtenus de façon à définir une maille conventionnelle ; cette modification est réalisée à l'aide de la réduction de DIRICHLET. Les éléments de la matrice d'orientation et les paramètres de la maille sont ensuite affinés ;

- les intensités sont mesurées par balayage $\theta - 2\theta$, le fond continu est mesuré de part et d'autre durant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion ;

- le nombre de réflexions collectées est imposé par des valeurs minimale et maximale de θ et des indices h, k, l maximums.

Les données sont recueillies sur une bande magnétique.

I.4. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE

Les propriétés électriques des oxydes des métaux de transition sont suffisamment connues pour qu'il soit inutile de rappeler l'intérêt de la mesure de leur conductivité. Les phénomènes alors mis en évidence fourniront une indication précieuse sur la structure électronique de l'élément de transition et leur interprétation sera d'autant plus aisée et plus achevée qu'elle se fera à la lumière des résultats de l'étude structurale.

Le principe des méthodes utilisées est classique : mesure de la chute de tension dans un échantillon de géométrie connue par passage d'un courant continu constant.

Lorsque les échantillons sont assez conducteurs ($\sigma > 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), comme c'est le cas présentement, il est nécessaire de s'affranchir des perturbations apportées par les résistances des contacts et des amenées de courant. La méthode des quatre pointes est alors utilisée : l'échantillon est traversé par un courant constant et la tension est mesurée à l'aide de deux électrodes auxiliaires placées sur sa surface.

Les mesures de conductivité les plus rigoureuses sont, en général, effectuées sur des échantillons monocristallins, en l'absence de joint de grain. Malheureusement, dans notre cas, il n'a jamais été possible d'isoler de monocristaux suffisamment développés pour y implanter quatre contacts. Dans un seul cas (NdOsO_4) où la faible conductivité ne justifiait pas l'utilisation de la méthode des quatre pointes, la mesure a été effectuée sur une aiguille monocristalline munie de deux contacts aux extrémités. Pour toutes les phases obtenues pures, la conductivité a été mesurée sur des poudres frittées.

Les échantillons sont constitués de barreaux parallélépipédiques de section $13 \times 2 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur variant de 1 à 2 mm. Ils sont obtenus par pastillage (10 T.cm^{-2}) de l'oxyde pulvérulent en présence d'un liant (collodion en solution dans l'acétone). Ce dernier est éliminé à la suite d'un traitement thermique à l'air (34). Le frittage proprement dit est généralement effectué vers 750°C à l'air. Les compacités obtenues varient de 75 à 85 %.

Les contacts sont assurés au moyen d'une résine époxy chargée d'argent (Epotek 20 E) durcie à 100-120°C. Les fils assurant le passage du courant et la mesure de la tension sont en or (ϕ 25 μ). Le circuit de mesure comprend une source de courant continu stabilisé, un milliampèremètre, un microvoltmètre et un inverseur destiné à minimiser l'effet des f.e.m. thermoélectriques parasites. Les mesures sont effectuées entre la température de l'azote liquide et la température ambiante dans une cellule réalisée au laboratoire. L'échantillon se trouve dans une enceinte centrale remplie le plus souvent d'hélium gazeux ; il est entouré d'un manchon en cuivre sur lequel est enroulé un élément chauffant. Cette enceinte est entourée d'une autre enceinte qui plonge dans l'azote liquide. L'atmosphère comprise entre les deux parois peut être contrôlée : elle est constituée d'hélium au cours du refroidissement ; lorsque la température de l'azote liquide est atteinte, la température de l'échantillon (relevée au moyen d'un thermocouple cuivre-constantan) est augmentée progressivement à l'aide de deux paramètres : la tension alimentant le circuit se chauffe et la pression dans l'espace compris entre les deux enceintes. La validité des mesures a été vérifiée au cours de plusieurs expériences préliminaires :

- sur un monocristal de IrO_2 préparé selon (3) en soumettant à un gradient de température un mélange $\text{Ir} + \text{KClO}_3$ déposé dans un tube de silice scellé. La valeur déterminée à température ambiante ($\sigma_{300 \text{ K}} = 1,4 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est en bon accord avec celle proposée par ROGERS et coll. (3) ($\sigma = 1,7 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). L'accord est aussi bon à 130 K : $\sigma_{130 \text{ K}} = 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour les deux déterminations ;

- sur un barreau fritté de la série $\text{Bi}_{2-x} \text{Pb}_x \text{PtO}_{\sim 4}$, actuellement en cours d'étude au laboratoire, de composition $x = 0,395$; la figure 1 représente les résultats obtenus sur deux échantillons de cette composition : l'un a été examiné par M. MARQUESTAUT, du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., entre 80 et 300 K avec des contacts collés à l'aide d'une laque à l'argent ; l'autre a été étudié par nos soins à l'aide de la technique décrite précédemment. L'accord entre les mesures est satisfaisant ;

- enfin, sur un barreau fritté du pyrochlore $\text{Bi}_2 \text{Ru}_2 \text{O}_7$ dont la conductivité a été mesurée en fonction de la température par BOUCHARD et GILLSON (13) ; la valeur moyenne de σ , qui varie peu en fonction de T, déduite de nos mesures ($10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), est proche de celle relevée par ces auteurs ($1,33 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

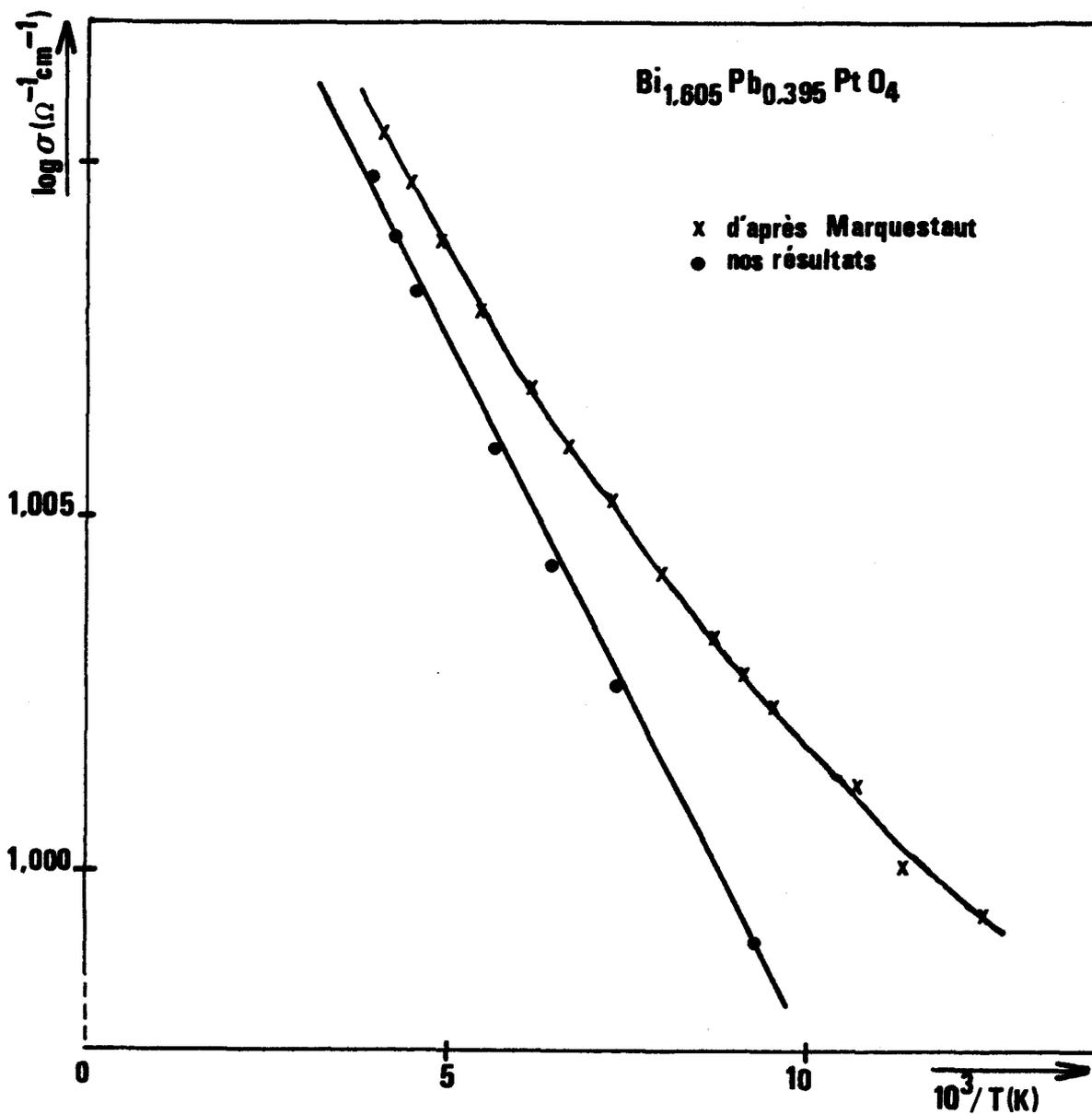
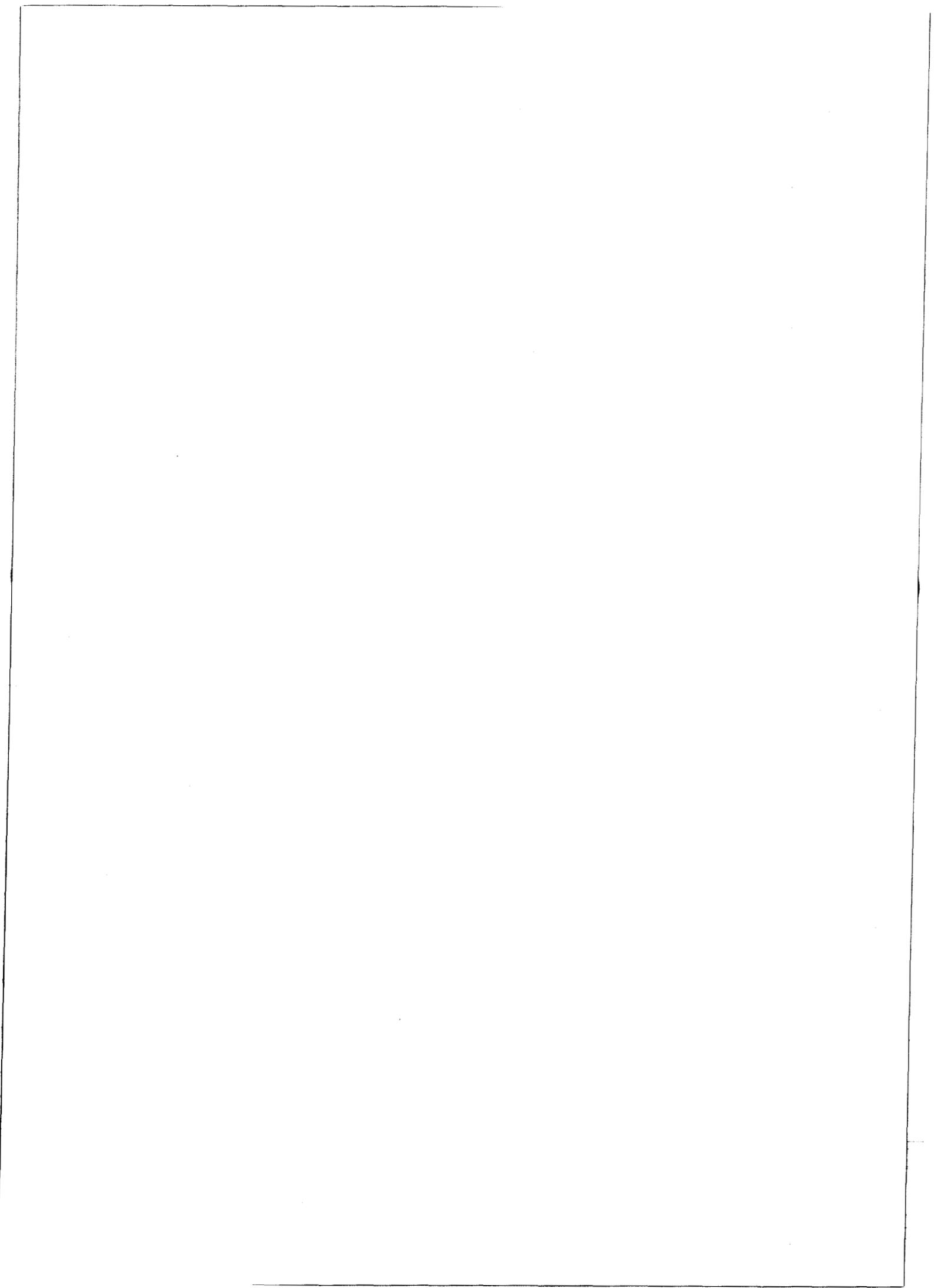


Figure 1

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour un barreau fritté
de la série $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PtO}_4$

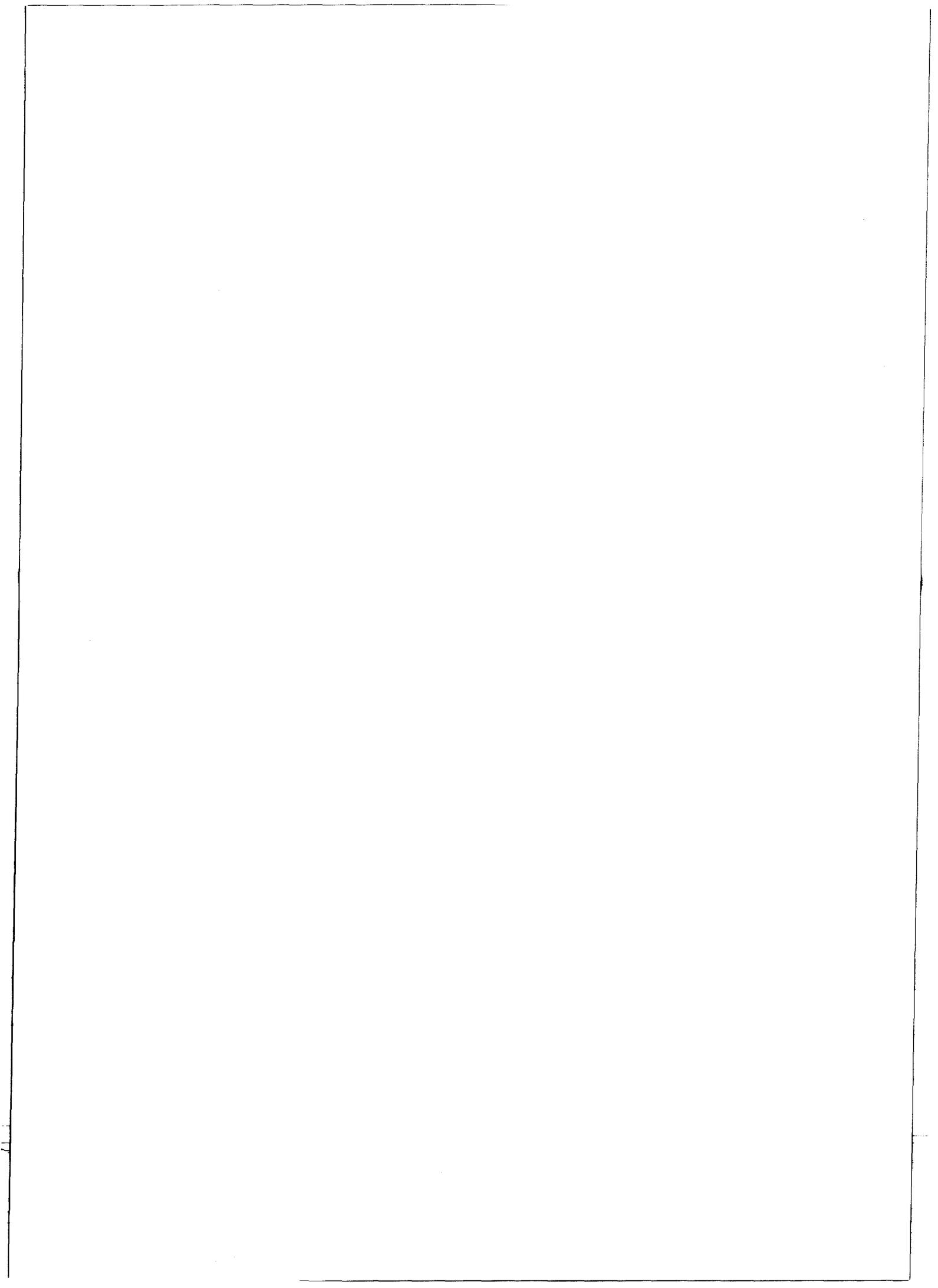




I.5. DETERMINATION DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

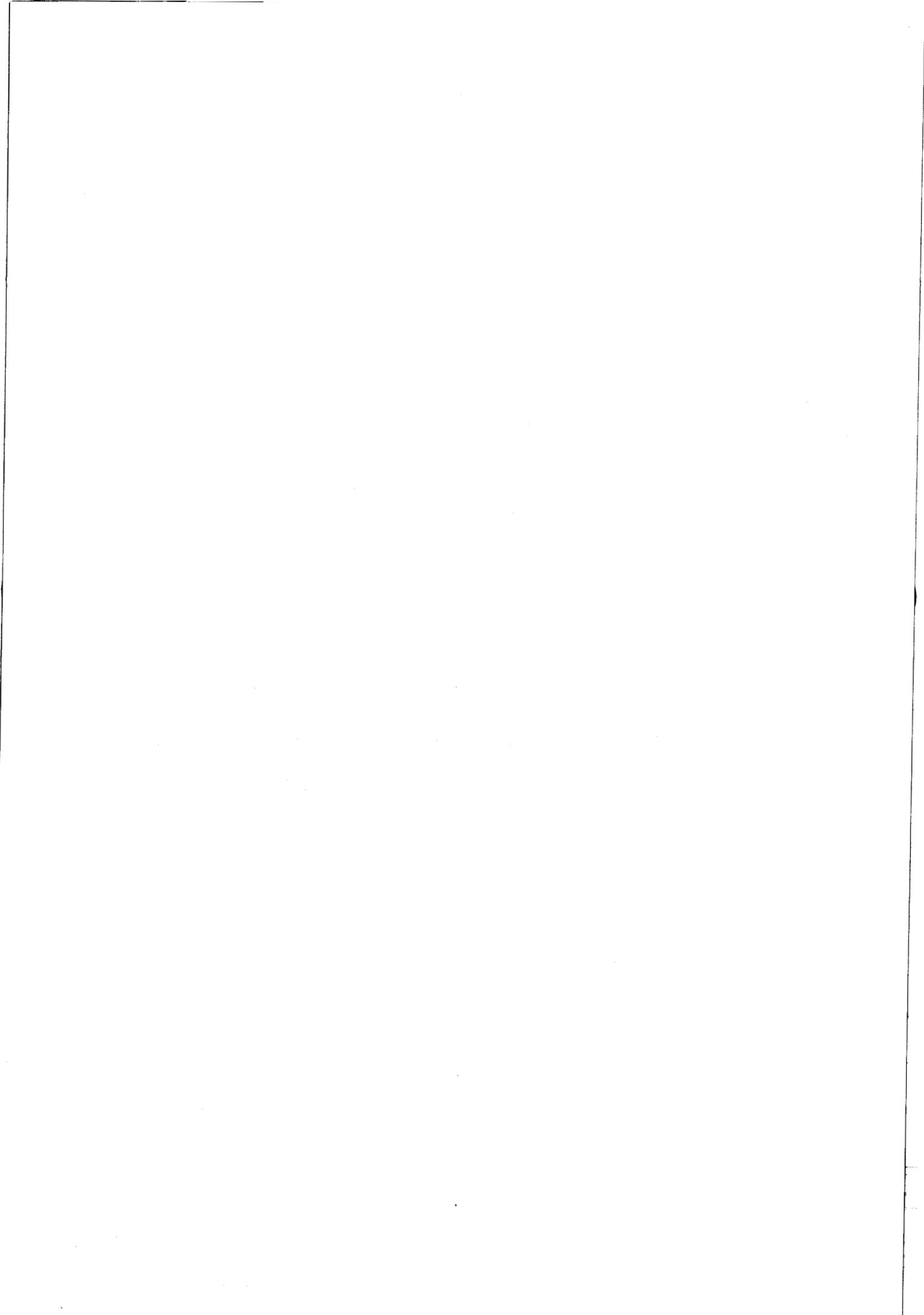
Des mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur les phases dérivées du type KSbO_3 cubique qui sont les seules obtenues dans un état de pureté compatible avec ce type de mesures. Elles ont été effectuées par la méthode de FARADAY, soit au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. (Professeur HAGENMULLER), soit au Département de Chimie des Matériaux de l'E.N.S.C. de Strasbourg (Professeur BERNIER). Dans le premier cas, la force exercée sur l'échantillon est verticale (gradient de champ $\frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$ vertical) et est mesurée à l'aide d'une balance à compensation électronique ; dans le second cas, un pendule vertical est utilisé ; le gradient de champ est horizontal et la mesure de la force se réduit à la mesure du courant circulant dans une bobine de rappel.

Seul $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ a pu être examiné entre 80 et 300 K ; dans les autres cas, le domaine de température exploré s'étend de 300 à 1000 K.



CHAPITRE II

PREPARATION ET ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES OXYDES
DE RUTHENIUM OU D'OSMIUM CONTENANT UN CLUSTER ISOLE
OU TRIDIMENSIONNEL AVEC OU SANS LIAISON METAL-METAL



II.1. INTRODUCTION

Les premières études sur les composés des métaux de transition contenant des "clusters" (en Français : amas) datent de 1964 et sont essentiellement dues à J. LEWIS (35, 36) et F.A. COTTON (voir, par exemple, 37, 38, 39) . Ce dernier suggère d'appeler cette nouvelle classe de composés "Metal atom cluster compounds" dans la mesure où ils contiennent un groupe fini d'atomes métalliques reliés entre eux complètement, principalement, ou au moins de manière significative, par des liaisons directes entre les atomes métalliques alors même que des atomes non métalliques peuvent être associés intimement au cluster. Une telle définition les distingue donc des complexes classiques. L'appréciation de l'importance de la liaison est obligatoirement subjective, on la juge principalement sur la distance M-M, mais des critères semi-quantitatifs commencent à être dégagés au travers des nombreux travaux qu'ont suscités ces composés.

Ils sont rencontrés essentiellement dans trois classes : les complexes des métaux de transition et notamment les dérivés carbonyles (ex : $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Os}(\text{CO})_5$), les halogénures (ex : NbX_4 , TaX_4) et, plus rarement, les oxydes. Ce sont surtout les éléments des premiers groupes de transition, comme nous l'avons noté plus haut, qui fournissent de tels oxydes : Nb, Ta, Mo, W, Re. Néanmoins, quand nous avons entrepris cette étude, les exemples de liaisons directes homopolaires entre atomes métalliques dans des oxydes de métaux de transition étaient peu nombreux. Elles existent dans certains dioxydes, MO_2 , de structure rutile déformée (Tableau 1) où alternent les distances M-M longues et courtes, dans des sesquioxydes tels que Ti_2O_3 (Ti-Ti = 2,59 Å) et V_2O_3 (V-V = 2,70 Å), dans des oxydes plus complexes comme Ti_3O_5 (Ti-Ti = 2,61 Å), $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (Mo-Mo = 2,63 Å) et $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (W-W = 2,60 Å). Enfin, quelques oxydes mixtes renferment des liaisons directes :

- soit entre deux atomes métalliques, à l'intérieur de dimères, comme dans $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ (Re-Re = 2,42 Å),

- soit dans des clusters triangulaires dans les phases $\text{A}_2^{\text{II}}\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ (A = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn ou Cd) ou $\text{LiM}^{\text{III}}\text{Mo}_3\text{O}_8$ (M^{III} = Sc, Y ou Ga); par exemple, dans $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, la distance Mo-Mo à l'intérieur d'un cluster vaut 2,52 Å alors que la distance intercluster vaut 3,24 Å.

- soit dans des chaînes infinies dans les composés $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ ou $\text{Na}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ (Pt-Pt = 2,84 Å ; Pd-Pd = 2,82 Å).

Nous n'avons retenu, dans ce qui précède, que les exemples les plus significatifs où la présence d'une liaison métal-métal est indubitable puisque la distance entre atomes métalliques est du même ordre de grandeur, sinon moindre, que dans le métal. D'autres composés où l'interaction est plus faible mériteraient, sans doute, de figurer dans ce rappel. On note, cependant, l'absence de clusters oxygénés dans le cas de Ru et Os (qui fournissent, pourtant, des exemples significatifs dans la série des dérivés carbonylés), absence qui nous a incités, à la suite de l'étude de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, à poursuivre l'examen des oxydes mixtes de ces métaux et de bismuth ou de lanthane.

VO_2^*	2,65	3,12	NbO_2	2,80	3,20
MoO_2	2,51	3,11	TcO_2	2,48	3,06
WO_2	2,49	3,08	ReO_2	2,49	3,08

* forme de basse température

Tableau 1

*Longueur des liaisons métal-métal dans
les dioxydes de structure rutile déformée*

II.2. LA LIAISON METAL-METAL DANS LE CLUSTER TRIDIMENSIONNEL $M_{12}O_{36}$

Nous avons préparé un certain nombre d'oxydes dont l'étude révèle qu'ils sont tous dérivés d'un même type structural : $KSbO_3$, cubique. Aussi, avant d'aborder l'examen de ces oxydes, nous paraît-il souhaitable de décrire ce type structural.

II.2.1. LA STRUCTURE TYPE $KSbO_3$ CUBIQUE

La forme la plus courante de l'antimoniote de potassium, $KSbO_3$, est isostructurale de l'ilménite, $FeTiO_3$ (groupe spatial $R\bar{3}$) ; il se transforme, d'après P. SPIEGELBERG (40), par recuit en nacelle de porcelaine durant plusieurs semaines, en une phase cubique, soit primitive (G.S. $Pn3$), soit centrée (G.S. $Im3$). L'auteur décrit la structure de $KSbO_3-Pn3$ qui, en fait, contient probablement des cations provenant de l'enceinte réactionnelle (41) ; la structure de l'autre forme $KSbO_3-Im3$ a été élucidée par H.Y.P. HONG et coll. (42). Ces auteurs ont également montré que des phases isostructurales $MSbO_3$ ($M = Li, Na, Rb, Ag, Tl$) pouvaient être obtenues par échange d'ions dans les sels fondus. La structure de ces composés est bâtie sur le même enchaînement tridimensionnel : deux octaèdres SbO_6 mettent en commun une arête pour constituer une entité Sb_2O_{10} ; ces dimères sont ensuite reliés par des sommets pour former l'enchaînement représenté sur la figure 2.

Quel que soit le groupe d'espace adopté par le composé, cet enchaînement a une symétrie centrée. Les atomes d'oxygène occupent deux sites cristallographiques différents : les atomes de l'arête commune du dimère Sb_2O_{10} , notés $O(1)$, sont dans un site de multiplicité 12 alors que les autres sommets, mis en commun entre les dimères, notés $O(3)$, occupent un site de multiplicité 24. L'enchaînement tridimensionnel obtenu, de formule $Sb_{12}O_{36}$ dégage des tunnels dirigés suivant des directions $|111|$ de la maille dont l'intersection est située au centre V de la cavité ménagée au sein de l'enchaînement $Sb_{12}O_{36}$ (origine dans la maille $Im3$; $1/4, 1/4, 1/4$ dans la maille $Pn3$).

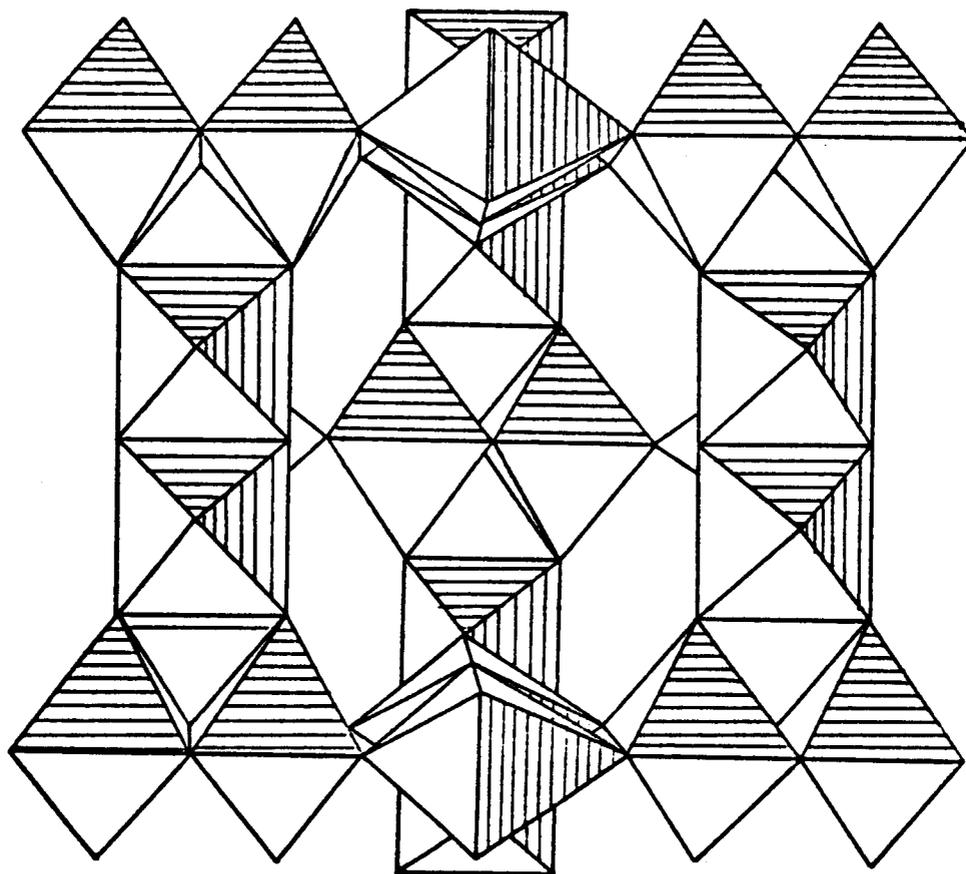


Figure 2
L'enchaînement octaédrique tridimensionnel dans les phases du type $KSbO_3$ cubique

Ces tunnels sont limités par des atomes disposés aux sommets de triangles perpendiculaires aux axes 3 de la maille ; ces triangles sont de deux types : $3\ 0(1)$ et $3\ 0(3)$; leur séquence suivant les diagonales de la maille, 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. Dans $KSbO_3$ $Im\bar{3}$, les douze ions K^+ (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 SbO_3 (Figure 3 a) ne détruisant pas sa symétrie.

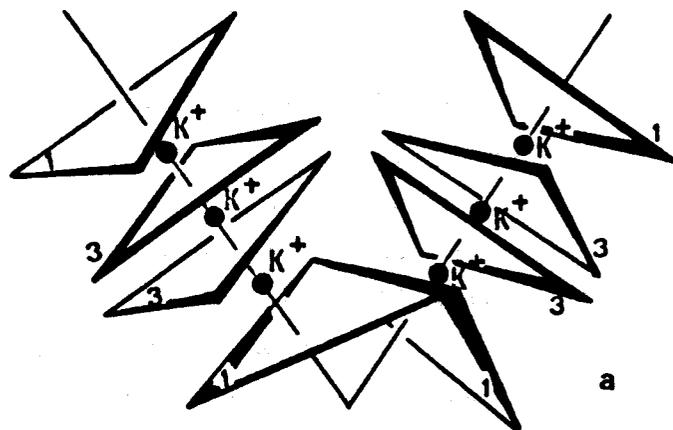
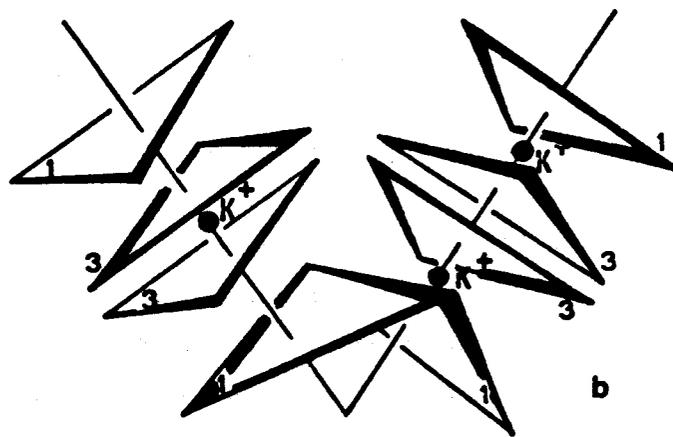
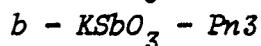
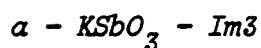


Figure 3

Occupation des sites octaédriques
dans :



Dans $KSbO_3 - Pn\bar{3}$, les ions K^+ occupent, en partant du point V, dans quatre directions "tétraédriques", les sites $|3\ 0(1) - 3\ 0(3)|$ et, dans les quatre autres directions, les sites $|3\ 0(3) - 3\ 0(3)|$ (figure 3 b) ; cette occupation sélective détruit la symétrie centrée. On peut imaginer que l'occupation statistique qui caractérise la forme $Im\bar{3}$ est interdite par l'intervention de cations étrangers bloquant certains sites. Cette hypothèse serait confirmée par les travaux de W.S. BROWER et coll. (41) qui ont montré que la symétrie $Pn\bar{3}$ ne peut être atteinte, à partir de la forme ilménite, que par l'addition d'impuretés. Le même phénomène pourrait se reproduire dans $KBiO_3$ dont la structure serait stabilisée par des molécules d'eau (43) ou plus vraisemblablement, comme le suggèrent des travaux en cours au laboratoire, par des ions OH^- (44).

Le paramètre de la maille pour tous ces composés est voisin de $a = 9,5\ \text{Å}$; en effet, il est voisin de $4\ r_o + 2\ r_o/\sqrt{2} = 2\ r_o(2 + \sqrt{2})$, r_o étant le rayon de l'ion O^{2-} , soit environ $1,4\ \text{Å}$. L'examen des distances

Sb-Sb dans NaSbO_3 (42) et Bi-Bi dans KBiO_3 (45) montre qu'il n'y a pas de liaison entre atomes métalliques à l'intérieur d'un dimère Sb_2O_{10} ou Bi_2O_{10} mais que ces derniers s'écartent, au contraire, l'un de l'autre sous l'effet de la répulsion électrostatique. Par contre, dans $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$, les atomes de rhénium sont fortement rapprochés l'un de l'autre, ce rapprochement traduisant de fortes interactions rhénium-rhénium ; il s'ensuit une diminution importante du paramètre de la maille qui est un indice de l'existence de telles interactions.

II.2.2. LES PHASES CUBIQUES PRIMITIVES $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$ (A = Bi, La)

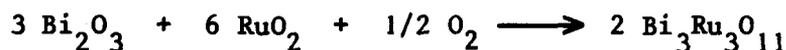
Dans un précédent mémoire (30), nous avons présenté l'investigation du système Bi-Ru-O qui nous a permis, en particulier, d'isoler un composé $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ dont l'étude structurale a révélé qu'il est constitué d'un réseau tridimensionnel $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$ identique à $\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}$ et qu'il existe une forte interaction entre les atomes de ruthénium situés au centre des octaèdres constituant le dimère Ru_2O_{10} . Dans le but d'étudier l'influence de la nature des deux cations sur le type structural et sur l'interaction métal-métal, il nous a paru intéressant de poursuivre l'étude entreprise en tentant de substituer d'une part le bismuth par le lanthane, d'autre part le ruthénium par l'osmium ou l'iridium. L'ensemble des travaux a montré l'existence d'une série isotype de formulation $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$ (M = Ru, A = Bi, La ; M = Os, A = Bi ; M = Ir, A = La).

II.2.2.1. Préparation et caractérisation des phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$

a - $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$

. Préparation

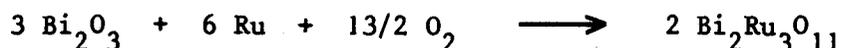
$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ peut être préparé à partir des oxydes Bi_2O_3 et RuO_2 :



La réaction est effectuée en nacelle d'or, à l'air, à une température voisine de 750°C ; plusieurs broyages intermédiaires sont nécessaires à l'obtention d'une phase pure par diffraction X.

Il est également obtenu par action, dans les mêmes conditions, de Bi_2O_3 et de ruthénium métallique ; la réaction est alors beaucoup plus

facile, sans doute du fait de la grande stabilité du degré 4 du ruthénium dans RuO_2 et de la grande réactivité du métal :



Nous avons vérifié que la nature de l'enceinte réactionnelle n'intervenait pas sur le produit préparé en faisant varier celle-ci (Or, Pt, Alumine, zircon) et en vérifiant l'absence d'impuretés lors de l'analyse électronique. L'apport d'oxygène peut être réalisé par la décomposition du chlorate de potassium à haute température ; le mélange réactionnel est alors additionné d'une quantité de KClO_3 suffisante pour atteindre le degré d'oxydation 5 du ruthénium, introduit dans un tube d'or qui est ensuite placé dans un tube de silice qui est scellé. L'ensemble est porté, à $300^\circ\text{C}/\text{h}$, jusque 750°C , température à laquelle il est maintenu 24 heures. Le produit obtenu est lavé à l'eau bouillante pour éliminer le chlorure de potassium formé lors de la décomposition du chlorate. $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ se présente sous la forme d'une poudre gris noir, constituée de cristallites à reflets métalliques ; lors de certaines préparations, surtout en tube scellé, des monocristaux ont pu être isolés.

. Détermination de la formule

$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ est insoluble dans les acides courants et même dans l'acide perchlorique ; aussi, le dosage des éléments métalliques n'a-t-il pu être réalisé que par la microanalyse électronique de monocristaux provenant de diverses préparations : les résultats permettent de confirmer la valeur du rapport Bi/Ru.

Différents faits expérimentaux indiquent que le ruthénium est à un degré d'oxydation supérieur à 4 :

- $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ne peut être obtenu qu'en présence d'oxygène ; en effet, le chauffage du mélange Bi_2O_3 , 2RuO_2 sous vide ou sous atmosphère inerte conduit à la formation de la phase $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ déjà mise en évidence par R.J. BOUCHARD et J.L. GILLSON (13) et dont nous avons affiné la structure de type pyrochlore (14).

- $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ se décompose vers 975°C pour former $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$; la réaction s'accompagne d'une perte de masse correspondant à une valeur de y , pour la formule $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7+y}$, voisine de 0,3.

- Lors de la préparation de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, à partir de Bi_2O_3 et RuO_2 à l'air, se produit une faible augmentation de masse qui correspond à une valeur $y \approx 0,2$.

- En partant de Bi_2O_3 et Ru, le gain de masse conduit à $y \approx 0,15$.

- Enfin, l'excès d'oxygène par rapport à la formule $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ est confirmé par le dosage de l'oxygène par réduction par l'hydrogène, soit au Laboratoire, soit au centre de microanalyse du C.N.R.S. ; l'ensemble des résultats permet d'attribuer à y une valeur moyenne de 0,3.

La détermination de la structure confirme et précise, sans ambiguïté, la formule $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$.

. Caractéristiques cristallographiques

Le spectre de diffraction X de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ est facilement indexable dans le système cubique, réseau de Bravais primitif. Le paramètre de la maille est affiné par moindres carrés à partir des angles de BRAGG relevés à l'aide d'un diffractomètre de poudre; il vaut $a=9,302(2)$ Å. Le diffractogramme de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ est rassemblé dans le tableau 2.

h k l	I/I _o	1/d ² _{calc.}	h k l	I/I _o	1/d ² _{calc.}
1 1 0	8	0,02311	5 2 2	13	0,38138
1 1 1	3	0,03467	4 1 1	3	0,39294
2 2 0	34	0,09247	5 3 0		
2 2 1	71	0,10401	4 3 3		
3 1 0	100	0,11557	6 0 0	23	0,51605
3 1 1	66	0,12713	4 4 2		
2 2 2	12	0,13869	6 2 0	8	0,46228
3 2 1	21	0,16180	6 2 1	11	0,47384
3 2 2	11	0,19647	4 4 3		
4 1 1	19	0,20803	5 4 1	9	0,48540
3 3 0			5 3 3	7	0,49696
3 3 1	4	0,21958	6 2 2	2	0,50851
4 2 0	10	0,23114	6 3 1	4	0,53163
4 2 1	3	0,24270	4 4 4	6	0,55474
5 1 0	62	0,30048	6 3 2	4	0,56630
4 3 1			7 1 0	2	0,57785
5 1 1	31	0,31204	5 5 0		
3 3 3			5 4 3		
5 2 1	4	0,34671	6 4 2	2	0,64270
4 4 0	14	0,36983	7 3 0	8	0,67031

Tableau 2. Diffractogramme de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$

La masse spécifique expérimentale vaut $9,1(1) \text{ g.cm}^{-3}$: elle implique la présence de 4 unités $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ par maille. La masse spécifique théorique est alors de $9,13 \text{ g.cm}^{-3}$.

b - $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$

Parmi les éléments trivalents, le lanthane paraît susceptible de substituer le bismuth en raison des valeurs proches des rayons ioniques ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,18 \text{ \AA}$, $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,11 \text{ \AA}$ en coordination 8 d'après R.D. SHANNON (46)) : nous avons donc entrepris la préparation de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$. Il faut cependant remarquer que, contrairement au bismuth, il n'existe pas de pyrochlore $\text{La}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. En effet, les seules études, parvenues à notre connaissance, sur les combinaisons des oxydes de ruthénium et de lanthane sont dues à E.F. BERTAUT et coll. (12) et à R.J. BOUCHARD et J.F. WEIHER (7) ; les premiers signalent l'absence de combinaisons de type pyrochlore mais préparent une phase pérovskite identifiée par les seconds comme LaRuO_3 .

. Préparation

La préparation de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ pur s'est avérée très délicate. En effet, cette phase apparaît au cours du chauffage prolongé, à l'air, à 900°C , pendant plusieurs jours, du mélange stoechiométrique de La_2O_3 et RuO_2 mais la réaction est souvent incomplète, malgré de nombreux broyages intermédiaires, et s'accompagne d'une volatilisation de RuO_4 . Celle-ci est plus importante si l'on envisage l'utilisation d'un courant d'oxygène sec pour faciliter l'oxydation du ruthénium. La réaction est donc effectuée dans une nacelle d'or placée dans un tube de silice scellé, en présence de chlorate de potassium. Après maintien de quelques heures à 900°C , l'analyse radiocristallographique montre la formation de la phase préparée à l'air mais $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$, dont la préparation et l'étude structurale seront présentées au chapitre suivant, se forme parfois concurremment. La pression d'oxygène à l'intérieur du tube semble jouer un rôle prépondérant ; en effet, la diminution de la quantité de KClO_3 , introduite en excès, entraîne un affaiblissement de l'intensité des raies de $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$; cependant, l'impossibilité de contrôler cette pression nous a incités à abandonner cette méthode de préparation. Par contre, l'utilisation de ruthénium métal à la place de RuO_2 conduit à une phase qui apparaît pure par diffraction aux rayons X ; la réaction est encore plus facile si, au lieu de ruthénium commercial, celui-ci est préparé par réduction, par l'hydrogène à 600°C , de RuO_2 . Devant cette difficulté à préparer $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ pur nous donnons les conditions exactes de son obtention afin de permettre sa préparation ultérieure : l'expérience est

réalisée par chauffage pendant 6 jours à 900°C du mélange (0,3295 g La_2O_3 ; 0,2044 g Ru ; 0,200 g KClO_3), dans un tube d'or (5 mm de diamètre, 30 mm de long), introduit dans un tube de silice (8 mm de diamètre, 150 mm de long) qui est scellé sous vide. Un résultat analogue est obtenu par oxydation de la perovskite LaRuO_3 : dans cette dernière, le ruthénium est au degré d'oxydation de + 3. R.J. BOUCHARD et J.F. WEIHER constatent la disparition de l'organisation cristalline quand LaRuO_3 est chauffé à l'air à 900°C ; nous avons repris cette expérience et avons suivi l'évolution du cliché de diffraction X en fonction de la température sur une chambre haute température de GUINIER-LENNE : il y a effectivement disparition de l'organisation cristalline vers 900°C, mais on constate l'apparition, à une température légèrement supérieure, d'une nouvelle phase cristalline qui n'est autre que $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$. Sa formation n'est que partielle dans les conditions de l'expérience, par suite de la volatilisation d'une partie du ruthénium à l'état de RuO_4 . Mais la réaction peut être rendue totale et conduire à la préparation de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ pur si elle est menée en tube d'or scellé, à 920°C, en présence de KClO_3 .

. Détermination de la formule

$\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ est réduit, sous hydrogène, à 600°C, en La_2O_3 et en ruthénium métal. La perte de masse accompagnant la réduction indique que le degré d'oxydation du ruthénium est supérieur à 4, sans qu'il soit possible de le préciser davantage, notamment du fait de la grande facilité qu'a La_2O_3 d'absorber l'eau et le gaz carbonique atmosphérique. Le résidu de la réduction est additionné d'acide chlorhydrique, ce qui permet la dissolution de La_2O_3 qui est dosé par l'E.D.T.A. en présence d'orangé de xylénol ; le ruthénium est estimé par gravimétrie. Les résultats obtenus confirment le rapport La/Ru égal à 1. Le potassium est dosé par absorption atomique sur la solution, après attaque par HCl : les échantillons contiennent, au plus, 0,5 % de potassium.

. Caractéristiques cristallographiques

Le spectre de diffraction X de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ (Tableau 3) se révèle très similaire à celui de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ avec, cependant, une augmentation sensible du paramètre de la maille qui vaut 9,446 (2) Å.

h k l	La ₃ Ru ₃ O ₁₁		La ₃ Ir ₃ O ₁₁	
	1/d ²	I	1/d ²	I
1 1 0	—		0,02217	mf
1 1 1	0,03348	ff	0,03325	ff
2 0 0	0,04464	ff	0,04433	mf
2 1 1	0,06696	f	0,06650	f
2 2 0	0,08928	mF	0,08866	mF
2 2 1	0,10044	TF	0,09974	F
3 0 0				
3 1 0	0,11160	TF	0,11083	TF
3 1 1	0,12276	F	0,12191	F
2 2 2	0,13392	mF	0,13299	mF
3 2 1	0,15624	F	0,15516	TF
4 0 0			0,17732	ff
3 2 2	0,18972	f	0,18841	f
4 1 0				
4 1 1	0,20088	mF	0,19949	f
3 3 0				
3 3 1	0,21204	mf	0,21057	f
4 2 0	0,22320	mF	0,22165	mf
4 2 1	0,23436	mf	0,23274	f
4 2 2			0,26598	mf
4 3 1	0,29016	TF	0,28815	TF
5 1 0				
5 1 1	0,30132	F	0,29923	F
3 3 3				
4 3 2	0,32364	f		
5 2 0				
5 2 1	0,33480	mf	0,33248	mf
4 4 0	0,35712	mF	0,35465	mf
4 4 1	0,36828	mF	0,36573	mf
5 2 2				
4 3 3	0,37944	mf	0,37681	mf
5 3 0				
4 4 2	0,40176	F	0,39898	TF
6 0 0				

Tableau 3

Diffractogrammes X de La₃Ru₃O₁₁ et La₃Ir₃O₁₁



La valeur de la masse volumique mesurée vaut $6,97(5) \text{ g.cm}^{-3}$; elle indique la présence de quatre unités $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ par maille ($\rho_{\text{th}} = 7,01 \text{ g.cm}^{-3}$).

c - $\text{Bi}_3\text{Os}_3\text{O}_{11}$

Nous avons tenté, pour les deux phases précédentes, de substituer le ruthénium par l'osmium. La préparation de $\text{Bi}_3\text{Os}_3\text{O}_{11}$ a été réalisée par chauffage du mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Os}$ en présence de KClO_3 dans un tube d'or scellé de faibles dimensions, afin d'éviter un trop fort gradient de température qui entraînerait le dépôt, sur les parties les plus froides du tube, d'oxyde OsO_4 . Nous n'insisterons pas sur la préparation et les caractéristiques de cette phase qui ont fait l'objet d'un travail indépendant de A.W. SLEIGHT (47) : le paramètre de la maille, très voisin de celui de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, vaut $9,36 \text{ \AA}$. Signalons que SLEIGHT a également préparé $\text{Bi}_3\text{Pt}_3\text{O}_{11}$ sous une pression d'oxygène de 3 Kbars.

Par contre, les essais de préparation de $\text{La}_3\text{Os}_3\text{O}_{11}$ ont échoué : le chauffage du mélange stoechiométrique $\text{La}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Os}$, en présence de KClO_3 , conduit à la formation d'un mélange de deux phases dont les caractéristiques seront exposées par la suite : $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$ et $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$.

d - $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$

Il nous a semblé intéressant, puisque $\text{Bi}_3\text{Os}_3\text{O}_{11}$ et $\text{Bi}_3\text{Pt}_3\text{O}_{11}$ existent, d'essayer de synthétiser $\text{Bi}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ dont la présence n'est pas signalée par A.W. SLEIGHT ; tous nos essais ont conduit à la préparation de la phase pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ déjà mise en évidence par R.J. BOUCHARD et J.L. GILLSON (13).

Par contre, $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ peut être préparé dans des conditions analogues à celles décrites dans le cas de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$: le chauffage à 900°C de mélanges $\text{La}_2\text{O}_3 - 2 \text{ Ir}$ ou $\text{La}_2\text{O}_3 - 2 \text{ IrO}_2$, en présence de KClO_3 en excès, provoque la formation d'une phase dont le spectre X indique l'isotypie avec $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et surtout $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$. Cependant, elle apparaît toujours accompagnée d'un léger excès d'iridium ou de dioxyde d'iridium. Elle peut être obtenue pure en partant d'un mélange contenant un excès de La_2O_3 (environ 5 %) et après lavage du produit par une solution chaude d'acide chlorhydrique N.

. Détermination de la formule

Elle est conduite de la même façon que pour $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$. La perte de masse, lors de la réduction, est de 8,8 % (perte théorique : 8,9 %), le dosage du lanthane par l'E.D.T.A. fournit la valeur : % $\text{La}_{\text{exp.}}$ = 35,7 % (% $\text{La}_{\text{théorique}}$: 35,64 %) et confirme le rapport $\text{La}/\text{Ir} = 1$.

. Caractéristiques cristallographiques

Elles sont déterminées comme pour $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$:

$$a = 9,499(4) \text{ \AA}$$

$$\rho_{\text{exp}} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{th}} = 9,1 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$Z = 4$$

II.2.2.2. Etude structurale des phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$

a - Mesure et correction des intensités

Des monocristaux de chacun des composés $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ sont assez facilement isolés. L'étude photographique confirme l'isotypie des trois phases. Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg montrent que le système est cubique et le réseau de Bravais primitif. L'examen de la section $hk0$ révèle l'absence des réflexions telles que $h + k = 2n + 1$, condition qui implique la présence d'un plan de glissement diagonal n . Deux groupes de symétrie sont alors possibles : $\text{Pn}3$ (groupe de Laüe $m3$) et $\text{Pn}3m$ (groupe de Laüe $m3m$). Ces derniers peuvent être distingués en comparant les intensités des réflexions hkl et $kh\ell$: comme elles sont parfois très différentes, le groupe de symétrie des trois composés est $\text{Pn}3$ (N° 201 des Tables Internationales de Radiocristallographie).

Un monocristal de chaque phase, de dimensions convenables, a été choisi en vue de la mesure des intensités au moyen du diffractomètre automatique. Les caractéristiques géométriques des monocristaux retenus sont les suivantes :

- $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$: dodécaèdre assimilable à une sphère de rayon 0,042 mm ;
- $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$: cube d'arête 0,062 mm ;
- $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$: cube d'arête 0,043 mm.

Lors des mesures d'intensité, θ varie de 2° à 40° et la valeur maximale des indices h, k, l vaut 16. Un huitième d'espace réciproque est exploré ; pour une réflexion générale $h \ k \ l$, trois réflexions indépendantes sont alors mesurées : $h \ k \ l, k \ l \ h$ et $l \ h \ k$.

Après déduction du fond continu, les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Le rejet de certaines réflexions est alors réalisé : seules sont considérées comme significatives, parmi les N_c réflexions collectées, les N_r réflexions telles que $I > 2\sigma(I)$ ($\sigma(I)$ étant l'écart-type sur l'intensité).

Etant donnée l'importance de l'absorption du rayonnement par les éléments étudiés (La, Ru et surtout Ir, Os, Bi), il s'est avéré indispensable de tenir compte des effets de l'absorption. Dans le cas de $Bi_3Ru_3O_{11}$, ceci a été réalisé en assimilant le cristal à une sphère de même volume ; les valeurs des coefficients d'absorption ($A = 1/T$) sont répertoriées dans les Tables Internationales pour différentes valeurs de μ_r en fonction de θ ; dans le cas présent, μ_r vaut 2,8.

Par la suite, nous avons utilisé une adaptation réalisée au laboratoire du programme de corrections d'absorption écrit par W. ALCOCK (48), pour le diffractomètre quatre cercles, selon la méthode analytique de J. DE MEULENAER et H. TOMPA (49). La connaissance de la géométrie du cristal et de ses dimensions est alors nécessaire ; pour cela, il faut déterminer les indices des faces du cristal (éventuellement leurs équations), ce qui peut, le plus souvent, pour des cristaux de forme géométrique simple, être effectué grâce au cliché de cristal tournant, d'une part, et de Weissenberg, d'autre part, en repérant la position des faces par rapport à l'angle de rotation correspondant aux traces des axes sur le cliché.

Dans le cas de $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$, le problème est particulièrement simple puisqu'il s'agit de cubes limités par les faces 100, 010 et 001.

Le coefficient d'absorption linéaire μ se calcule à l'aide de la relation :

$$\mu \text{ cm}^{-1} = \rho \sum_A (\mu/\rho)_A P_A$$

où ρ est la masse spécifique du composé, exprimée en g.cm^{-3} , la sommation est effectuée sur les différentes natures chimiques d'atomes constituant

le composé ; $(\mu/\rho)_A$ est le coefficient d'absorption massique, pour la longueur d'onde $Mo K_\alpha$, exprimé en $g^{-1}.cm^2$ et P_A le taux massique de l'élément A. Les variations importantes du facteur de transmission (Tableau 4) prouvent l'importance de ces corrections.

La moyenne est alors effectuée sur les réflexions équivalentes ; le nombre de plans subsistants pour la détermination de la structure (N) est également répertorié (Tableau 5).

	ρ	M	μ/ρ			P			μcm^{-1}	T_{min}	T_{max}
			A	M	O	A	M	O			
$Bi_3Ru_3O_{11}$	9,13	1106,1	120,0	21,1	1,3	0,567	0,274	0,159	676	0,03	0,07
$La_3Ru_3O_{11}$	7,01	895,9	45,8	21,1	1,3	0,465	0,338	0,196	201	0,32	0,40
$La_3Ir_3O_{11}$	9,1	1169,3	45,8	110	1,3	0,356	0,493	0,151	642	0,07	0,18

Tableau 4
Données pour les corrections d'absorption des intensités des composés $A_3M_3O_{11}$

	N_c	N_r	N
$Bi_3Ru_3O_{11}$	—	1427	572
$La_3Ru_3O_{11}$	2445	1874	618
$La_3Ir_3O_{11}$	2311	1404	470

Tableau 5
Nombre de réflexions utilisées pour les phases $A_3M_3O_{11}$

b - Détermination de la position et affinement des coordonnées des atomes lourds

La position des atomes de bismuth et de ruthénium est, dans le cas de $Bi_3Ru_3O_{11}$, déduite de l'étude de la projection de PATTERSON et de la section de HARKER $\Delta X = 0$ (calculées à l'aide d'un photosommateur de VON ELLER). Par analogie, les positions et les coordonnées de départ des atomes métalliques seront les mêmes pour les deux autres composés soit :

Atome	Site	x	y	z
A(1)	4b	0	0	0
A(2)	8e	0,382	0,382	0,382
M	12g	0,388	3/4	1/4

Ces coordonnées de position et les coefficients d'agitation thermique isotropes sont alors affinés. Le processus utilisé est un affinement par moindres carrés utilisant la matrice complète. Il est réalisé à l'aide d'une adaptation locale de G. NOWOGROCKI et J. TREHOUX (50) du programme SFLS-5 de C.T. PREWITT (51). Les facteurs de diffusion atomique f_0 utilisés sont ceux répertoriés par D.T. CROMER et J.B. WABER (52) pour Bi^{3+} , La^{3+} , Ru^{4+} et Ir^{4+} . Ceux-ci doivent être corrigés de la dispersion anormale ; en effet, comme en témoigne le tableau 6, les valeurs des "corrections" $\Delta f'$ et $\Delta f''$ (D.T. CROMER et P. LIBERMAN (53)) intervenant dans l'expression $f = f_0 + \Delta f' + \Delta f''$ sont parfois particulièrement élevées.

	Bi	La	Ru	Ir
$\Delta f'$	- 4,861	- 0,588	- 1,420	- 2,066
$\Delta f''$	10,559	2,452	0,836	7,990

Tableau 6

Coefficients de dispersion anormale

Les valeurs des facteurs de reliabilité obtenus sont les suivantes :

	R	R_w
$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	0,110	0,129
$\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	0,105	0,157
$\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$	0,080	0,102

c - Position des atomes d'oxygène

Pour les trois composés, une synthèse de Fourier est alors réalisée à partir des différences entre facteurs de structure observés et facteurs de structure calculés auxquelles sont attribuées les phases déterminées à partir des atomes métalliques. Il faut remarquer que, $Pn3$ étant un groupe centrosymétrique, les phases sont différentes de 0 ou π uniquement en raison de la dispersion anormale qui introduit une partie imaginaire dans l'expression du facteur de structure.

Les 3 synthèses-différence sont identiques et permettent de localiser, sans ambiguïté, les atomes d'oxygène en sites 12f ($x=0,62$), 8e ($x=0,145$) et 24h ($x=0,58, y=0,25, z=0,54$). Si ses trois sites sont occupés totalement, la maille contient 44 atomes d'oxygène pour 12 atomes de bismuth ou lanthane et 12 atomes de ruthénium ou d'iridium, ce qui conduit à une formule $A_{12}M_{12}O_{44}$ ou $A_3M_3O_{11}$ avec $Z=4$ unités formulaires par maille.

L'introduction des atomes d'oxygène dans le processus d'affinement, en leur attribuant une vibration thermique isotrope, permet un abaissement des facteurs R et R_w aux valeurs suivantes : 0,075 et 0,087 ($Bi_3Ru_3O_{11}$), 0,026 et 0,035 ($La_3Ru_3O_{11}$), 0,035 et 0,038 ($La_3Ir_3O_{11}$). Les valeurs des facteurs de diffusion utilisées pour $O^=$ sont celles de M. TOKONAMI (54).

Dans le cas de $Bi_3Ru_3O_{11}$, une pondération des facteurs de structure est alors introduite, pour $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$, celle-ci a été utilisée dès le premier cycle d'affinement. Le poids attribué à chaque réflexion vaut :

$$W = \frac{1}{|\sigma(F_0)|^2}$$

$\sigma(F_0)$ peut être déterminé de différentes façons : schéma de HUGHES, de IBERS, ... Dans le cas de $Bi_3Ru_3O_{11}$, nous avons retenu le schéma de IBERS puis, pour toutes les autres déterminations structurales, nous avons utilisé un schéma du type $\sigma(F_0) = \sigma(I) / 2\sqrt{I}$ où $\sigma(I)$ est l'écart-type sur l'intensité mesurée.

L'introduction de la pondération selon le schéma de IBERS pour $Bi_3Ru_3O_{11}$ permet une diminution sensible de R_w : $R = 0,072$ et $R_w = 0,054$.

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 β_{ij} qui interviennent dans l'expression :

$$e^{-\left(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{12}hk\right)}$$

Lorsque les atomes sont en position générale, la détermination de l'ellipsoïde de vibration thermique nécessite l'affinement de ces six coefficients β_{ij} . Cependant, si les atomes occupent une position particulière, le nombre de paramètres à affiner est inférieur à six en raison de contraintes sur les coefficients β_{ij} dues à la présence d'éléments de symétrie. Celles-ci sont déterminées par application des règles de H.A. LEVY (55) et programmation de la séquence de calcul correspondante parmi les 18 possibilités mises en évidence par W.J.A.M. PETERSE et J.H. PALM (56).

L'attribution de tels coefficients β_{ij} aux atomes métalliques permet, dans les trois cas, une diminution des facteurs d'agrément :

	R	R _w
Bi ₃ Ru ₃ O ₁₁	0,069	0,051
La ₃ Ru ₃ O ₁₁	0,023	0,031
La ₃ Ir ₃ O ₁₁	0,033	0,037

L'introduction de tels coefficients pour les atomes d'oxygène de La₃Ru₃O₁₁ n'apporte pas de modifications sensibles des résultats (R = 0,022, R_w = 0,031). Pour Bi₃Ru₃O₁₁ et La₃Ir₃O₁₁, une telle tentative a échoué, les termes β_{ii} , ou les déterminants des coefficients β_{ij} , deviennent négatifs dans le cas des atomes O(1) et O(3) ; nous donnerons une justification à ces résultats dans le paragraphe II.2.3.2.

Il faut remarquer également les valeurs plus élevées des facteurs R dans le cas de Bi₃Ru₃O₁₁, ce résultat étant vraisemblablement dû à l'approximation effectuée lors des corrections d'absorption. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 7 et 8.

Atome	Site	x	y	z
A(1)	4b	0	0	0
A(2)	8e	38379(9)	38379(9)	38379(9)
		38707(2)	38707(2)	38707(2)
		38625(7)	38625(7)	38625(7)
M	12g	38970(25)	75000	25000
		40831(5)	-	-
		40690(6)	-	-
O(1)	12f	58993(217)	25000	25000
		61933(49)	-	-
		61431(121)	-	-
O(2)	8e	15151(172)	15151(172)	15151(172)
		14430(33)	14430(33)	14430(33)
		14733(95)	14733(95)	14733(95)
O(3)	24h	59871(138)	24706(178)	54654(134)
		58466(32)	25383(34)	53985(32)
		58555(83)	25147(113)	54169(81)

Tableau 7

Coordonnées réduites ($\times 10^5$) pour les phases $A_3M_3O_{11}$

Pour chaque atome, l'ordre est le suivant : $Bi_3Ru_3O_{11}$, $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$.



Atomes	β_{11} ou B	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
A(1)	135(7)	= β_{11}	= β_{11}	-10(9)	= β_{12}	= β_{12}
	126(3)	-	-	- 8(2)	-	-
	114(6)	-	-	- 9(7)	-	-
A(2)	170(6)	= β_{11}	= β_{11}	-65(7)	= β_{12}	= β_{12}
	130(2)	-	-	-18(2)	-	-
	123(4)	-	-	-20(5)	-	-
M	29(19)	51(19)	70(20)	0	0	13(17)
	83(4)	88(4)	88(4)	-	-	- (3)
	64(5)	70(5)	63(5)	-	-	12(5)
O(1)	67(32)					
	163(40)	131(39)	215(42)	0	0	31(32)
	42(15)					
O(2)	102(46)					
	144(20)	= β_{11}	= β_{11}	0(23)	= β_{12}	= β_{12}
	43(21)					
O(3)	45(19)					
	94(25)	124(26)	170(26)	27(22)	-15(22)	29(22)
	36(10)					

Tableau 8

Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$) ou isotropes ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$)
 pour les phases $A_3M_3O_{11}$; pour chaque atome, l'ordre est le suivant :

$Bi_3Ru_3O_{11}$, $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$.



Une série-différence est calculée à partir de ces résultats ; elle ne révèle aucun pic d'intensité significative (par exemple, dans le cas de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, l'intensité du pic le plus important est égale au quinzième des maximums observés sur la série-différence ayant permis la localisation des atomes d'oxygène). Enfin, l'affinement des taux d'occupation des sites des atomes d'oxygène confirme encore la formule $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$: ils restent, dans les trois cas, égaux à 1, dans la limite de la déviation standard.

II.2.2.3. Description des structures

Les atomes de ruthénium ou d'iridium ont un environnement oxygéné octaédrique. Les octaèdres MO_6 forment un enchaînement tridimensionnel identique au squelette $\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}$ décrit au paragraphe II.2.1. En partant du point V situé en $1/4, 1/4, 1/4$, on trouve, dans quatre directions "tétraédriques", les atomes Bi(2) ou La(2) occupant les octaèdres $|30(1)-30(3)|$ et dans quatre autres directions les atomes O(2) occupant les sites $|30(1)-30(3)|$ et les atomes La(1) les sites $|30(3)-30(3)|$ (figure 4). Cette occupation détermine la présence, dans les octants de la maille laissés vides par l'enchaînement MO_3 de groupements A_8O_4 (figure 5)

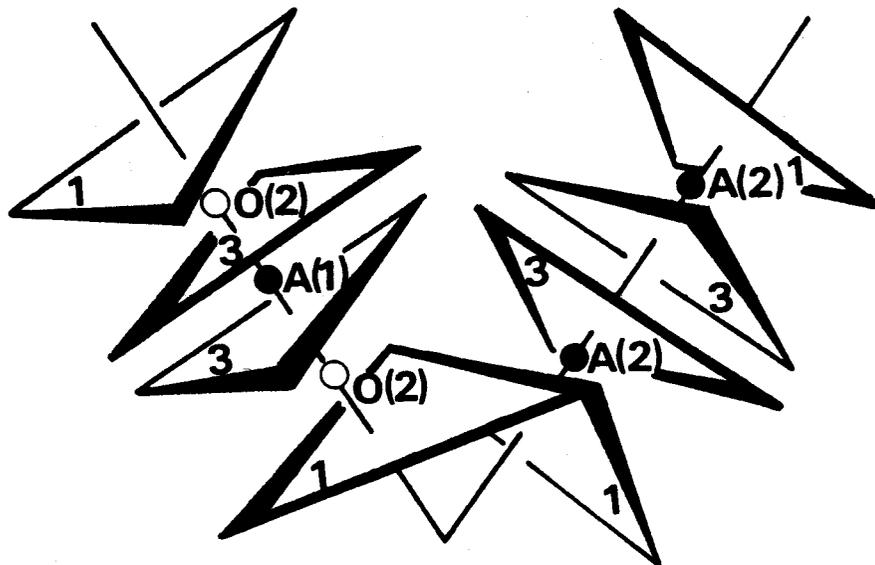


Figure 4

Occupation des sites octaédriques dans les phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$

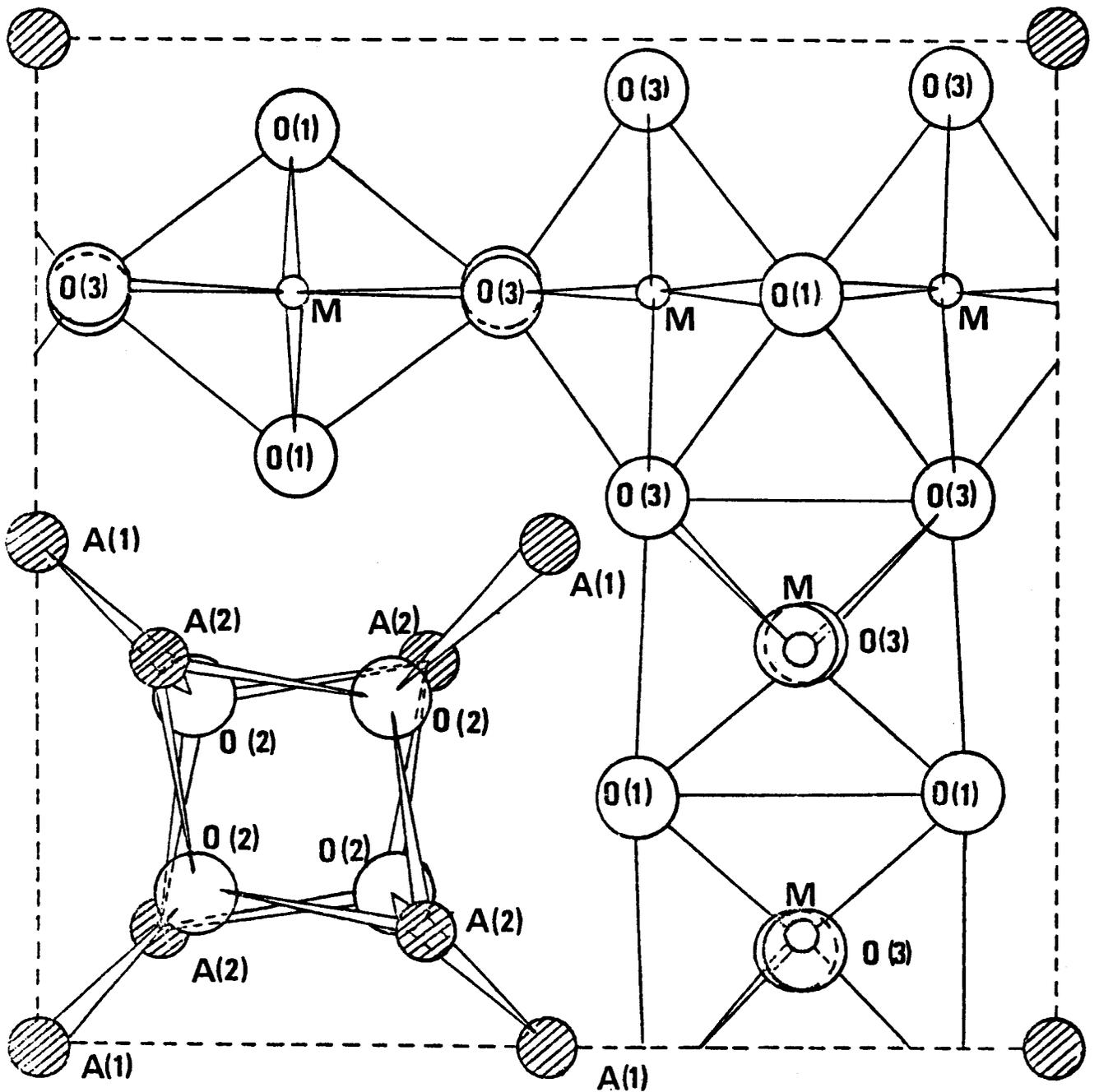


Figure 5

Projection de la structure des phases $A_3M_3O_{11}$ suivant la direction $|0, 1, 0|$.

constitués de la façon suivante : l'atome A(1) forme avec 3 atomes A(2), situés dans le plan perpendiculaire à A(1)-V, un tétraèdre déformé au centre duquel se loge O(2) ; quatre tétraèdres de ce type mettent en commun deux à deux une arête A(2)-A(2) pour former l'unité A_8O_4 . Celles-ci sont reliées les unes aux autres par mise en commun d'un atome A(1) pour réaliser l'ensemble $(A_6O_4)_2$ ou $A(1)_2 A(2)_4 O(2)_4$. Les atomes A(2) forment évidemment

RHS
LIFE

un tétraèdre régulier. Les groupements A_8O_4 sont centrés en $1/4, 1/4, 1/4,$ et $3/4, 3/4, 3/4$. Leur présence détruit la symétrie de l'ensemble.

A.W. SLEIGHT et R.J. BOUCHARD (57) ont préparé et déterminé la structure de $Bi_3GaSb_2O_{11}$ qui est isotype des phases $A_3M_3O_{11}$ étudiées. Si l'on admet que Ga et Sb sont présents à leur degré d'oxydation le plus courant c'est-à-dire + 3 et + 5 respectivement, et en l'absence d'ordre entre les sites M, le degré d'oxydation moyen est + 4,33. Les auteurs décrivent $Bi_3GaSb_2O_{11}$ comme résultant de 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 dans ce mémoire qui souligne la continuité avec la structure de base $KSbO_3$.

II.2.2.4. Discussion

. Coordination des atomes M (Tableau 9)

Les atomes de ruthénium ou d'iridium ont un environnement octaédrique : ils sont entourés de deux atomes O(1) et de quatre atomes O(3). Dans chaque cas, les distances M-O s'écartent peu de leur valeur moyenne et permettent de proposer pour le ruthénium et l'iridium au degré d'oxydation + 4,33, en environnement octaédrique, des rayons ioniques valant respectivement 0,59 (0,586 Å pour $Bi_3Ru_3O_{11}$ et 0,599 Å pour $La_3Ru_3O_{11}$) et 0,61 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec celles répertoriées par R.D. SHANNON (46) pour Ru^{4+} (0,62 Å) et Ru^{5+} (0,565 Å) d'une part et pour Ir^{4+} (0,625 Å) et Ir^{5+} (0,57 Å) d'autre part.

Deux octaèdres MO_6 mettent en commun l'arête O(1)-O(1) pour former le dimère M_2O_{10} (Figure 6). Les différences importantes entre les trois composés apparaissent essentiellement à l'examen des distances à l'intérieur de ce dimère.

	$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	$\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	$\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$
M-M	2,599(5)	2,997(1)	2,981(1)
M-M	3,595(2)	3,565(1)	3,584(1)
M-A(1)	3,445(1)	3,457(1)	3,473(1)
M-A(2)	3,627(1)	3,678(1)	3,695(1)
M-O(1a); M-O(1b)	1,976(15)	1,943(3)	1,970(8)
M-O(3a); M-O(3b)	2,027(13)	1,995(3)	2,020(8)
M-O(3c); M-O(3d)	1,896(12)	1,999(3)	1,980(8)
O(1a)-O(1b)	2,978(40)	2,474(9)	2,578(23)
O(3a)-O(3b)	2,825(20)	3,131(6)	3,124(16)
O(1a)-O(3a); O(1b)-O(3b)	2,760(12)	2,755(3)	2,784(8)
O(1a)-O(1c); O(1b)-O(3d)	2,804(18)	2,808(4)	2,825(10)
O(1a)-O(3d); O(1b)-O(3c)	2,775(17)	2,839(4)	2,838(10)
O(3a)-O(3c); O(3b)-O(3d)	2,751(20)	2,748(4)	2,778(14)
O(3a)-O(3d); O(3b)-O(3c)	2,685(20)	2,841(4)	2,813(14)
O(1a)-M-O(1b)	97,8(1,1)	79,1(2)	81,7(5)
O(3a)-M-O(3b)	87,9(9)	103,4(3)	101,3(6)
O(1a)-M-O(3a)	87,1(7)	88,8(2)	88,5(4)
O(1a)-M-O(3c)	91,5(9)	92,1(2)	91,8(5)
O(1b)-M-O(3c)	92,8(1,0)	90,8(2)	91,3(5)
O(3a)-M-O(3c)	86,3(7)	90,7(3)	89,4(4)
O(3b)-M-O(3c)	89,0(7)	87,0(3)	88,0(4)
M-O(1a)-M	82,2(6)	100,9(2)	98,3(4)
Moyenne M-O	1,966	1,979	1,990
Moyenne O-O*	2,760	2,828	2,836
α	1,08	0,87	0,91

*excepté O(1a)-O(1b)



Tableau 9

Distances (\AA) et angles significatifs ($^\circ$) du polyèdre de coordination du métal de transition dans les phases $A_3M_3O_{11}$

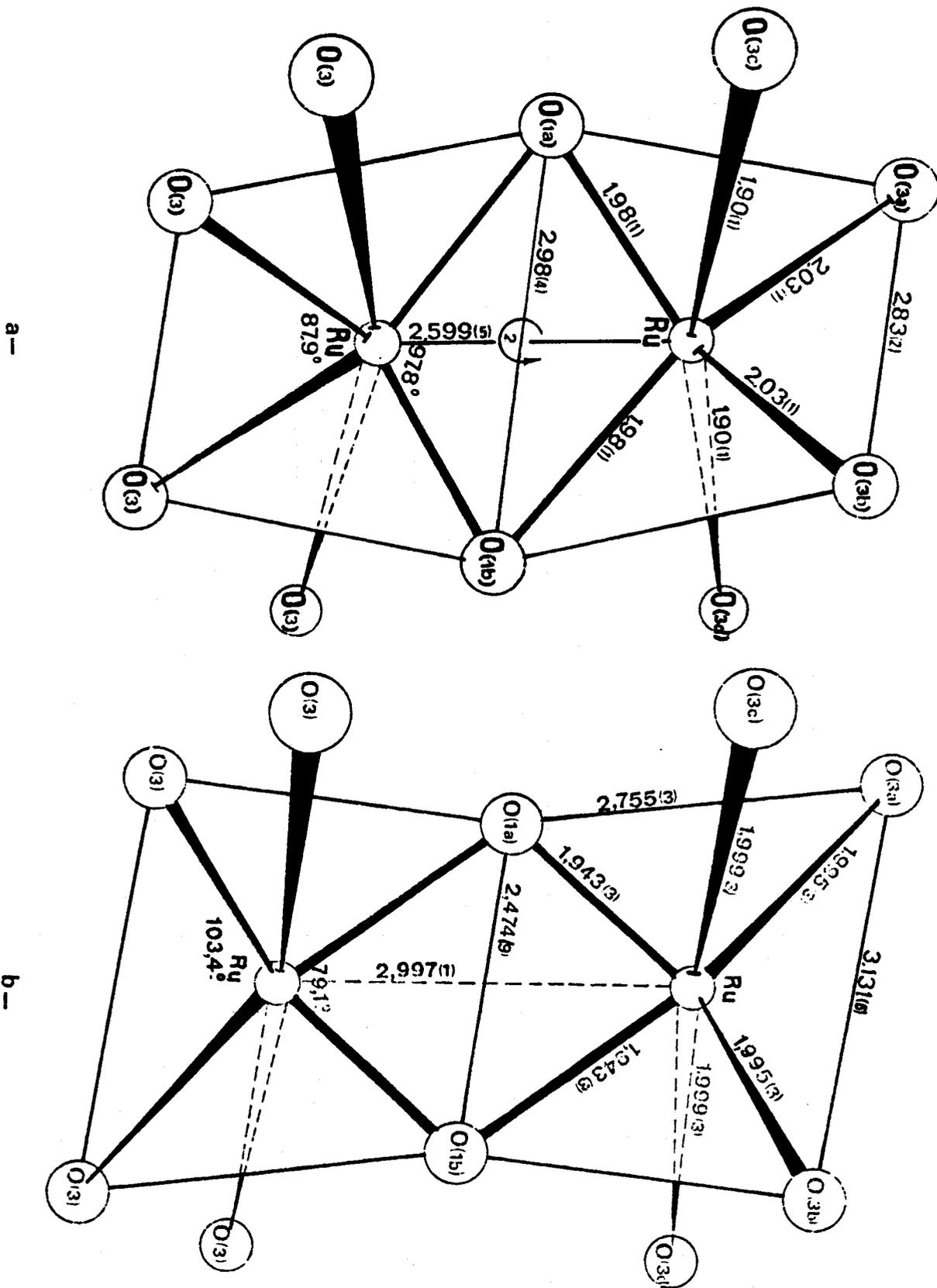


Figure 6

Le dimère M_2O_{10} dans : a - $Bi_3Ru_3O_{11}$; b - $La_3Ru_3O_{11}$.



. La liaison métal-métal

En effet, si l'on suppose que le rayon ionique d'un ion O^{\equiv} en coordination 4 est égal à 1,38 Å, la distance entre les centres de deux octaèdres parfaits d'atomes d'oxygène reliés par une arête est égale à 2,76 Å. Pour $Bi_3Ru_3O_{11}$, la distance Ru-Ru entre deux atomes métalliques d'un même dimère vaut 2,599(5) Å, alors que pour $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$ les distances Ru-Ru et Ir-Ir sont sensiblement les mêmes : 2,997(1) Å et 2,981(1) Å. Dans un cas, les atomes métalliques sont donc rapprochés l'un de l'autre tandis que dans l'autre ils sont éloignés par rapport au centre théorique des octaèdres oxygénés. Dans le premier cas, la valeur de la distance Ru-Ru est sensiblement plus courte que celle calculée dans le métal lui-même (2,65 Å) et témoigne de la présence d'une forte interaction métal-métal. Dans le second cas, au contraire, la distance indique l'absence d'une telle interaction, les atomes métalliques étant éloignés l'un de l'autre sous l'effet de la répulsion électrostatique. Les distances O-O, à l'intérieur d'un octaèdre, reflètent également ces résultats :

- dans $Bi_3Ru_3O_{11}$, la distance entre atomes d'oxygène du pont O(1a)-O(1b) est particulièrement longue (2,98 Å), alors que les autres distances O-O sont proches de leur valeur moyenne (2,76 Å) qui est précisément le double du rayon ionique de O^{2-} en coordination tétraédrique ;

- dans $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$, les distances O(1a)-O(1b) très courtes (2,471 et 2,578 Å) traduisent le rapprochement des atomes O(1a) et O(1b) ; elles sont nettement inférieures à deux fois le rayon ionique de O^{\equiv} et révèlent le caractère covalent marqué de l'interaction entre ces atomes ; par contre, O(3a) et O(3b) sont éloignés (3,131 et 3,124 Å).

La proximité des atomes de ruthénium dans $Bi_3Ru_3O_{11}$ peut rendre compte de l'existence d'une interaction mais la distance métal-métal n'est toutefois pas un critère absolu (58) surtout lorsque les atomes sont séparés par un pont anionique. Dans ce dernier cas, il convient d'apprécier l'importance de l'interaction par le calcul du coefficient α : rapport entre la distance des atomes d'oxygène du pont et la moyenne des autres distances O-O d'un octaèdre. L'interaction métallique entraînant un écartement des atomes d'oxygène communs, la valeur de α est non seulement une indication de l'existence d'une liaison métal-métal, mais aussi de l'ordre de cette liaison (3). Ce paramètre est proche de 0,9 dans les oxydes de

structure rutil (0,87 dans RuO_2) où les atomes métalliques n'établissent pas de liaison directe ; il vaut approximativement 1 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. La valeur de α pour $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ (1,08) indique la présence d'une liaison métal-métal bien qu'il soit difficile d'en préciser l'ordre qui serait cependant compris entre 1 et 2, par contre la présence d'une telle liaison est à exclure dans le cas de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ ($\alpha = 0,87$ et $0,91$ respectivement).

Aucun autre oxyde de ruthénium de structure dérivée de KSbO_3 -cubique n'a fait l'objet d'une étude. Le présent travail montre donc la possibilité d'obtenir deux enchaînements du même type où le degré d'oxydation est identique : + 4,33, mais dans lesquels la distance ruthénium-ruthénium peut prendre des valeurs très différentes. Nous reviendrons sur ce problème à la fin du paragraphe suivant.

Dans le cas de l'iridium, l'enchaînement tridimensionnel $\text{Ir}_{12}\text{O}_{36}$ a déjà été mis en évidence par A.W. SLEIGHT (47) dans $\text{Ba}_{0,5}\text{IrO}_3$ et R. HOPPE et K. CLAES (59) dans KIrO_3 où les cavités sont occupées respectivement par des ions Ba^{2+} ou K^+ . Le degré d'oxydation de l'iridium est, dans les deux cas, égal à + 5. La distance Ir-Ir, entre atomes d'iridium d'une même paire Ir_2O_{10} , vaut 2,96(3) Å dans $\text{Ba}_{0,5}\text{IrO}_3$ et 2,992 Å dans KIrO_3 . Comme dans $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$, il semble donc qu'il n'y ait pas de liaison métal-métal dans ces composés. Nous avons donc montré la possibilité d'existence d'un même enchaînement $\text{Ir}_{12}\text{O}_{36}$ où l'iridium se trouve à deux degrés d'oxydation différents : + 4,33 et + 5.

. Environnement des atomes A

Les atomes A occupent deux sites cristallographiques ; les environnements oxygénés seront donc différents ; les principales distances A-O sont rassemblées dans le tableau 10.

* A(1), situé au centre de symétrie, a un environnement cubique déformé 6+2 (Figure 7), il est entouré de 6 atomes O(3) à égale distance et de deux atomes O(2). Pour les trois composés, les distances A(1)-O(2) sont plus courtes que les distances A(1)-O(3). Ces dernières sont approximativement égales à la somme des rayons ioniques des ions A^{3+} en coordination 8 et des ions O^{2-} en coordination 4, soit 2,55 Å pour Bi-O et 2,54 Å pour La-O, en utilisant les données répertoriées par SHANNON (46).

	$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	$\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	$\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$
A(1)-O(2) (2x)	2,441(16)	2,336(3)	2,424(9)
A(1)-O(3) (6x)	2,512(16)	2,560(3)	2,554(10)
O(3)-O(3) (6x)	2,685(20)	2,841(4)	2,813(14)
O(2)-O(3) (6x)	3,099(21)	2,968(4)	3,016(12)
A(2)-O(2) (3 fois)	2,210(16)	2,336(3)	2,314(9)
A(2)-O(1) (3 fois)	2,603(15)	2,864(4)	2,836(9)
A(2)-O(3) (3 fois)	2,812(14)	2,675(3)	2,721(9)
O(2)-O(2) (3 fois)	2,591(32)	2,830(5)	2,758(18)
O(1)-O(1) (3 fois)	4,472(29)	4,944(7)	4,894(16)
O(3)-O(3) (3 fois)	4,324(27)	4,157(5)	4,224(17)
O(1)-O(2) (3 fois)	2,593(24)	2,869(5)	2,842(14)
O(1)-O(3) (3 fois)	2,760(12)	2,755(3)	2,784(18)
A(2)-V(2)	1,627	1,670	1,679
A(2)-V(1)	0,337	0,234	0,243
A(2)-V(3)	1,294	1,181	1,207

Tableau 10

Environnement oxygéné des atomes A(1) et A(2) dans les phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$

(distances en Å et angles en °)



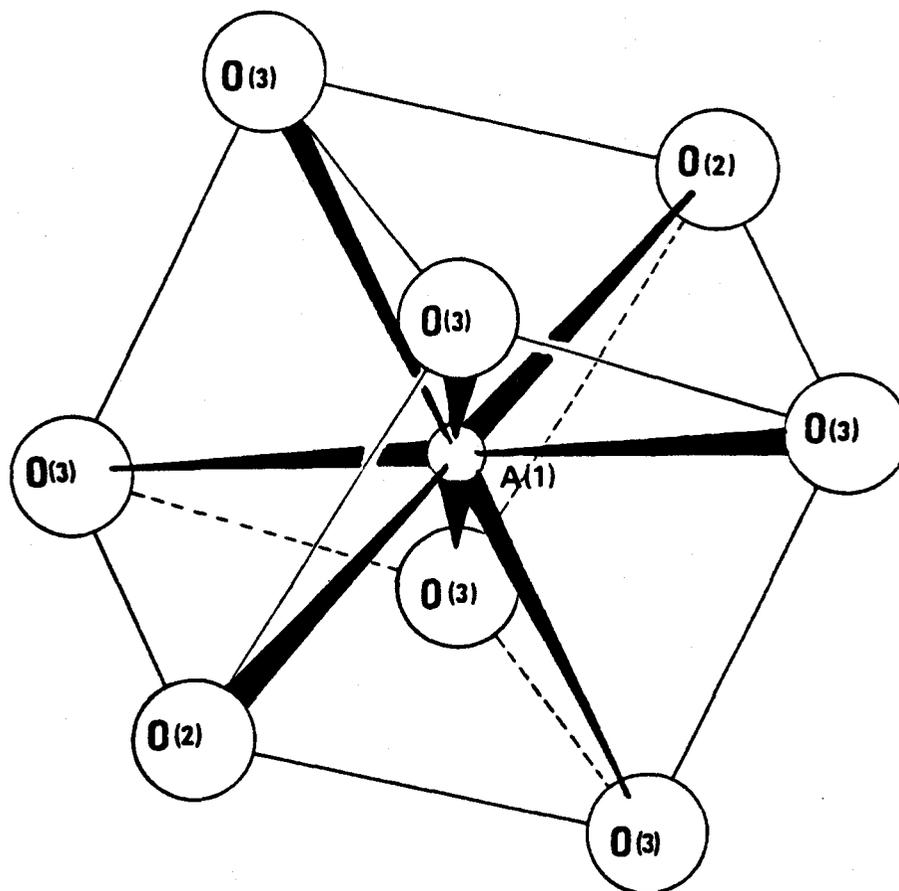


Figure 7

Environnement des atomes A(1) dans les phases $A_3M_3O_{11}$

Par contre, les distances A(1)-O(2) sont nettement inférieures à la somme des rayons ioniques, ce qui semble indiquer que les liaisons correspondantes ont un caractère covalent important. Ce résultat est confirmé par la variation de A(1)-O(2) de $La_3Ru_3O_{11}$ à $La_3Ir_3O_{11}$.

L'atome A(1) occupe le centre de symétrie, fait remarquable dans le cas du bismuth qui, à l'état d'oxydation + 3, possède un doublet non liant $6s^2$; il faut donc supposer que ce doublet non liant n'est, dans ce cas, doué d'aucune activité stéréochimique. Ce phénomène a déjà été rencontré dans les structures pyrochlores $Bi_2M_2O_7$ qui n'existent que si M est un métal de transition et récemment dans des pyrochlores déficitaires de

bismuth et de potassium comme $|K_{1,14} Bi_{0,37}^{III} || Bi_{0,27}^{III} Bi_{1,73}^V | | O_{4,9} OH_{1,1} | OH_{\sim 0,8}$ qui ont fait l'objet d'une étude structurale (44). D'ailleurs, la comparaison avec l'environnement de La^{3+} confirme la non-intervention du doublet $6s^2$; l'environnement est même plus régulier dans le cas du bismuth que dans celui du lanthane.

* A(2) est entouré de neuf atomes d'oxygène répartis en groupes de trois dans les plans perpendiculaires à l'axe 3 de la maille (figure 8).

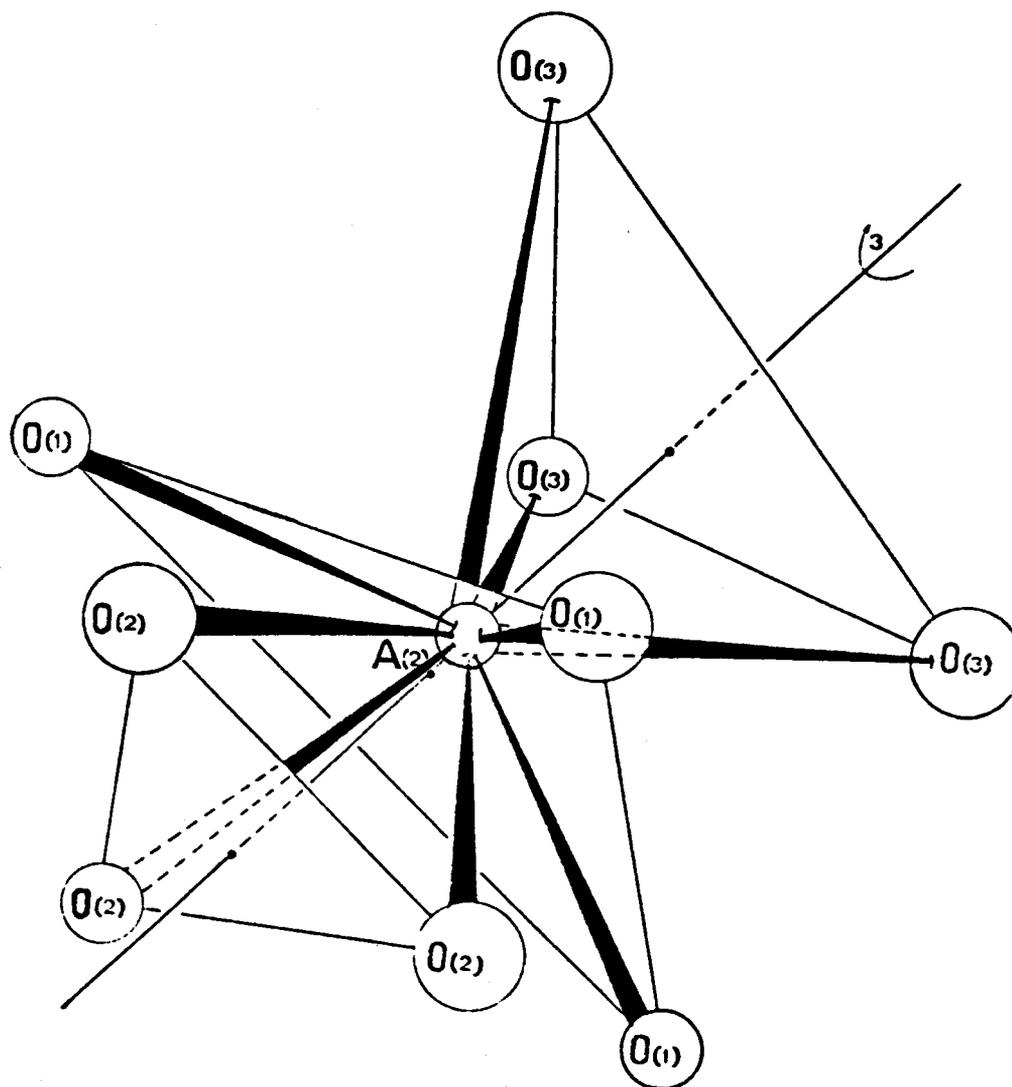


Figure 8

Environnement des atomes A(2) dans les phases $A_3M_3O_{11}$

C'est, qualitativement, la même coordination que possède le plomb dans $PbFCl$ (Figure 9) : un prisme à base triangulaire, avec trois liaisons dans le plan médian, perpendiculaire aux faces rectangulaires du prisme ("tricapped trigonal prism").

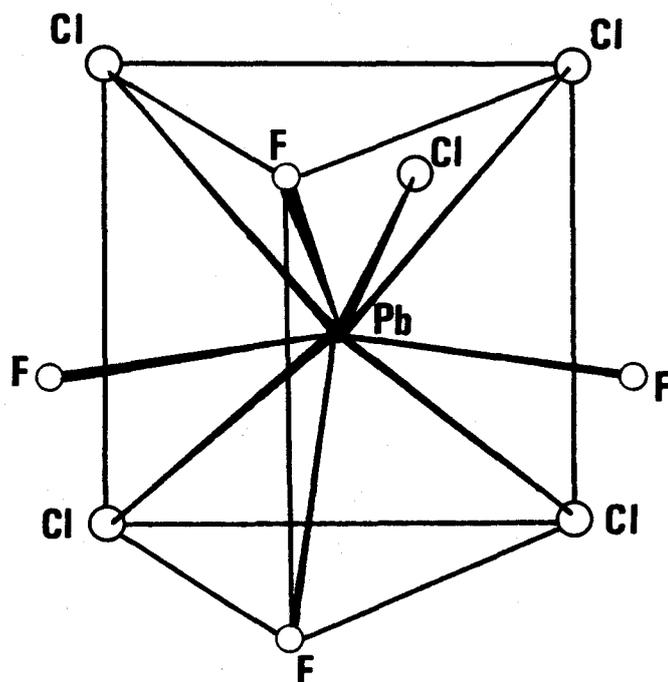


Figure 9

La coordination 9 du plomb dans $PbFCl$

Cette géométrie est, dans les trois cas, fortement déformée comme l'indiquent les données significatives rassemblées dans le tableau 10. Les distances $A(2)-O(2)$ sont nettement plus courtes que les distances $A(2)-O(1)$ et $A(2)-O(3)$ et inférieures à la somme des rayons ioniques A^{3+} et O^{2-} ; elles sont donc fortement covalentes. Si les distances $A(2)-O$ et $O-O$ sont très voisines entre $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$, des différences importantes apparaissent avec $Bi_3Ru_3O_{11}$. Celles-ci peuvent être expliquées par l'intervention, dans le cas de $Bi_3Ru_3O_{11}$, du doublet $6s^2$ de l'atome $Bi(2)$. En effet, celui-ci ne peut être dirigé que suivant l'axe 3 ; le rapprochement des atomes $O(2)$ d'une part, et l'éloignement des atomes $O(3)$ de $A(2)$ d'autre part, indiquent que le doublet est dirigé vers $V(3)$; ceci est confirmé par l'examen des distances $O(1)-O(1)$ et $O(3)-O(3)$, le doublet non liant

exerçant une force de répulsion sur les liaisons A(2)-O(3), alors que la polarisation de l'ion Bi^{3+} permet le rapprochement des ions O(2). Enfin, on peut remarquer que, dans les trois cas, les distances A-A sont courtes. Dans les phases $\text{La}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$, elles sont même parfois inférieures à celle observée dans le métal (3,77 Å) ; le groupement La_8O_4 peut donc être considéré comme un cluster. Les distances La(2)-La(2) étant particulièrement courtes ($\approx 3,66$ Å), ce groupement peut être décrit comme un tétraèdre $\text{La}(2)_4$ avec quatre atomes d'oxygène O(2) et quatre atomes de lanthane La(1) situés sur les perpendiculaires aux faces du tétraèdre, formant ainsi une structure du type cubane (Figure 10).

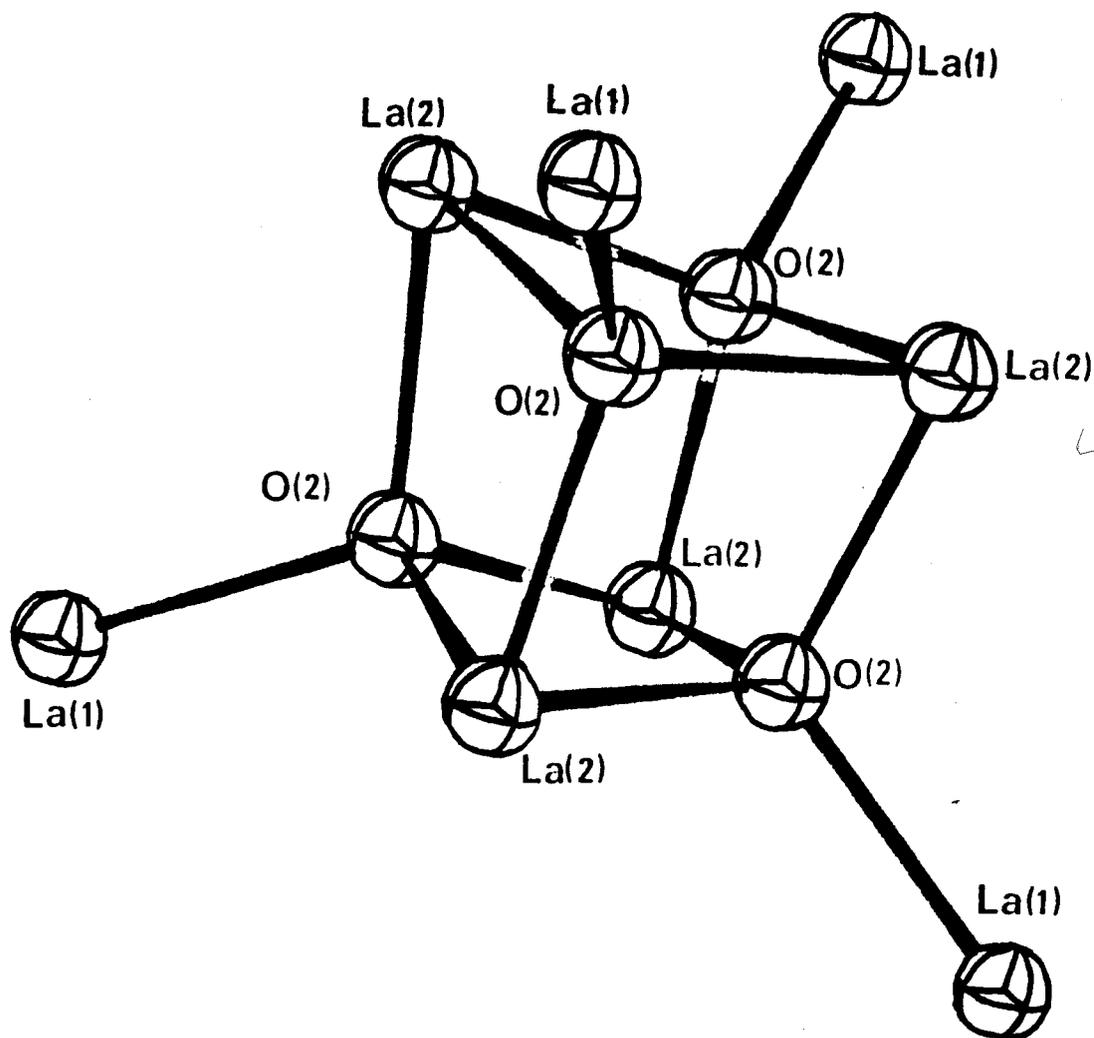


Figure 10

Le groupement La_8O_4 dans les phases $\text{La}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$

La distance entre atomes La(2) de deux groupements voisins est également courte : $\approx 3,74 \text{ \AA}$. Une situation analogue est trouvée dans $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$; toutefois, une éventuelle interaction Bi-Bi est moins évidente car la distance entre atomes dans le bismuth métal est beaucoup plus faible que dans le lanthane ($3,11 \text{ \AA}$). Si l'on retient ce type de description, les phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$ seraient constituées par l'association de deux "clusters" unis par l'intermédiaire de liaisons ioniques entre les atomes de bismuth ou de lanthane de l'un et les atomes d'oxygène de l'autre.

. Environnement des atomes d'oxygène (Tableau 11)

	$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	$\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	$\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$
<u>Environnement de O(1)</u>			
O(1)-M (2x)	1,976(15)	1,943(3)	1,970(8)
O(1)-A(2) (2x)	2,603(15)	2,864(4)	2,836(9)
M-O(1)-M	82,2(6)	100,9(2)	98,3(4)
A(2)-O(1)-A(2)	85,1(4)	79,7(1)	80,4(2)
A(2)-O(1)-M	103,9(7)	98,0(1)	98,9(3)
<u>Environnement de O(2)</u>			
O(2)-A(1)	2,441(16)	2,336(3)	2,424(9)
O(2)-A(2) (3x)	2,210(16)	2,336(3)	2,314(9)
A(1)-O(2)-A(2)	113,1(8)	114,9(2)	114,0(5)
A(2)-O(2)-A(2)	105,6(8)	103,5(1)	104,6(4)
<u>Environnement de O(3)</u>			
O(3)-A(1)	2,512(16)	2,560(3)	2,554(10)
O(3)-A(2)	2,812(14)	2,675(3)	2,721(9)
O(3)-M	2,027(13)	1,995(3)	2,020(8)
O(3)-M'	1,896(12)	1,999(3)	1,980(8)
A(1)-O(3)-A(2)	93,5(5)	98,4(1)	97,7(3)
A(1)-O(3)-M	98,2(6)	98,0(1)	98,1(4)
A(1)-O(3)-M'	101,9(7)	97,9(1)	99,2(4)
A(2)-O(3)-M	95,7(5)	102,9(1)	101,4(4)
A(2)-O(3)-M'	124,8(9)	124,7(2)	124,8(6)
M-O(3)-M'	132,7(1,2)	126,4(2)	127,3(6)

Tableau 11

Coordination des atomes d'oxygène dans les phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$
(distances en Å et angles en $^\circ$)

La coordination des trois types cristallographiques d'atomes d'oxygène est tétraédrique :

. O(1) est entouré de deux atomes M appartenant à un même dimère M_2O_{10} et de deux atomes A(2) ;

. O(2) est entouré de trois atomes A(2) et d'un atome A(1) ; nous avons vu que les liaisons échangées ont un caractère covalent nettement marqué;

. enfin, le tétraèdre de coordination autour de O(3) est beaucoup plus déformé, particulièrement dans le cas de $Bi_3Ru_3O_{11}$ où l'on note l'éloignement de Bi(2).

Le rôle particulier de O(2) est confirmé par la valeur du potentiel électrostatique sur ce site. Le calcul du potentiel sur les différents sites cristallographiques et de l'énergie réticulaire est effectué à l'aide d'un programme mis au point par J. PANNETIER (60) utilisant la méthode de F. BERTAUT (61). Les valeurs des énergies électrostatiques obtenues sont portées au tableau 12, ainsi qu'à titre de comparaison celles calculées par R. HOPPE et K. CLAES (59) pour $KIrO_3$ et $Ba_{0,5}IrO_3$ et celle de $Bi_2Ru_2O_7$ pyrochlore ; chaque valeur a été ramenée à une formule contenant deux atomes de transition (par exemple pour $Bi_3Ru_3O_{11}$, la valeur correspond à une unité formulaire $Bi_2Ru_2O_{7,333}$).

$Bi_3Ru_3O_{11}$	106,78
$La_3Ru_3O_{11}$	106,52
$La_3Ir_3O_{11}$	105,95
$KIrO_3$	97,43
$Ba_{0,5}IrO_3$	95,16
$Bi_2Ru_2O_7$	100,54

Tableau 12

Energie électrostatique en $Kcal.mole^{-1}$

Il est difficile de tirer des conclusions définitives de ces résultats car le calcul est effectué dans l'hypothèse de liaisons purement ioniques, ce qui, nous l'avons vu, n'est pas toujours le cas ; de plus, l'énergie

électrostatique ne représente pas la totalité de l'énergie de réseau et les ions n'ont pas toujours la même charge (par exemple, Ir + 4,33 dans $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ et Ir + 5 dans KIrO_3 et $\text{Ba}_{0,5}\text{IrO}_3$). On retiendra, néanmoins, l'homogénéité des résultats, surtout dans le cas des phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$. Les potentiels sur les différents sites de ces dernières sont reportés au tableau 13.

	$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	$\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	$\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$
A(1)	- 30,3	- 29,7	- 29,6
A(2)	- 33,6	- 31,5	- 31,8
M	- 44,8	- 45,8	- 45,4
O(1)	24,2	24,3	24,0
O(2)	15,06	16,5	16,0
O(3)	25,9	25,3	25,4

Tableau 13

Potentiels électrostatiques (en Volts) sur les différents sites pour les phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$

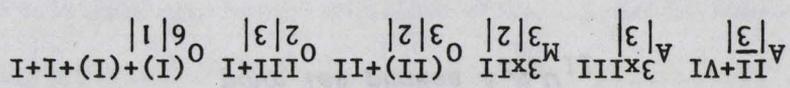
Les valeurs sont particulièrement homogènes pour les trois composés, et on note un résultat assez surprenant : le potentiel sur le site O(2) est très faible ($V/a \approx 16$ V) puisque J. PANNETIER a trouvé, pour un grand nombre de structures, que le potentiel sur un site occupé par un anion oxygène était compris entre 21 et 27 V. Ce résultat est évidemment corrélé à l'environnement particulier de O(2) et aux faibles distances A-O(2).

"Formule de coordination"

O. MULLER et R. ROY (62) ont introduit une notation permettant de préciser les caractéristiques essentielles des coordinations des différents éléments dans les composés ; deux types de formules peuvent être utilisées :

- une formulation simplifiée où sont donnés uniquement les indices de coordination des éléments soit, dans le cas des phases $A_3M_3O_{11}$:
 $A_{VIII} A_{IX} A_{VI} A_{IV} A_{II} B_3 O_{11}$; la somme des indices pour les cations
 $(8 + 2 \times 9 + 3 \times 6 = 44)$ est alors égale à la somme des indices pour les anions $(4 \times 11 = 44)$.

- une formulation plus élaborée où sont données, d'une part, la symétrie ponctuelle du site occupé par l'atome (symbole des "International Tables for X-Ray Crystallography" placé en indice entre crochets ; exemple $|m|$ si l'atome occupe un plan miroir) et, d'autre part, la coordination détaillée ; par exemple, $Bi_{III+III+III}^{3|3}$ signifie que l'atome de bismuth est situé au centre de symétrie est entouré de deux atomes d'oxygène à égale distance puis de six atomes d'oxygène à une même distance, l'ordre étant celui des distances Bi-O croissantes. Dans le cas d'une coordination du type $Bi_{III+III+III}^{3|3}$ (ou en notation abrégée $Bi_{3|3}^{3|3}$, l'atome de bismuth est sur l'axe trois et les 3 atomes d'oxygène d'un même groupe III sont reliés par cet axe 3. Pour les atomes d'oxygène, une distinction supplémentaire est introduite : le nombre de liaisons avec le cation de plus faible coordination est placé entre parenthèses. La formule complète des phases $A_3M_3O_{11}$ s'écrit alors :



Remarque :

La phase $La_3Ru_3O_{11}$ a été également préparée et étudiée au cours d'un travail indépendant, publié en même temps que le nôtre, par F.A.COTTON et C.E. RICE (63) dont les résultats confirment en tous points ceux que nous avons obtenus, comme on peut en juger à l'examen du tableau 14.

	Notre étude. Material Research Bulletin, 13(8), août 1978	F.A. COTTON et C.E. RICE J. of Solid State Chemistry, 25(2), Juin 1978
a	9,466(2)	9,451(2)
R	0,022	0,031
R_w	0,036	0,042
Ru-Ru	2,997(1)	2,994(1)
Moyenne Ru-O	1,979	1,977

Tableau 14

Comparaison des résultats de l'étude de $La_3Ru_3O_{11}$

II.2.3. LES PHASES CUBIQUES CENTREES $La_4M_6O_{19}$ (M = Ru, Os, Re)

Les phases oxygénées des lanthanides et du rhénium ont fait l'objet de quelques études (64, 65, 66). Dans le cas particulier du lanthane aucune phase de formule $La_3Re_3O_{11}$ n'a été mise en évidence, par contre J.LONGO (64) a synthétisé un composé cubique centré de formule proche de $La_2Re_2O_8$. Deux études structurales réalisées indépendamment sur un échantillon pulvérulent (67) et sur monocristal (68) ont révélé qu'il s'agit, en réalité, du composé $La_4Re_6O_{19}$. Il cristallise dans le groupe spatial I23 et sa structure est caractérisée par un enchaînement tridimensionnel $Re_{12}O_{36}$ du même type que ceux rencontrés dans les phases étudiées au paragraphe précédent ; mais, cette fois, les atomes de rhénium sont fortement rapprochés ($Re-Re = 2,415 \text{ \AA}$) pour former une liaison homopolaire qui pourrait être d'ordre plus élevé que dans $Bi_3Ru_3O_{11}$. Nous avons donc essayé de préparer des phases isotypes avec le ruthénium, l'osmium ou l'iridium. Dans tous les cas, la préparation de phases $Bi_4M_6O_{19}$ a échoué, peut être à cause de la difficulté, voire l'impossibilité, d'existence d'un tétraèdre Bi_4O . De même, il nous a été impossible de synthétiser $La_4Ir_6O_{19}$, l'extension des orbitales d de l'iridium étant peut-être trop faible pour permettre la formation d'une liaison. Par contre, les phases

$\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ et $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$ ont pu être obtenues. Afin d'examiner l'influence de l'occupation des cavités de l'enchaînement $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ sur la force de la liaison M-M, nous avons entrepris l'étude de ces deux composés.

II.2.3.1. Préparation et caractérisation des phases

a - Préparation

Lors des essais de préparation de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, nous avons signalé la présence de raies supplémentaires caractéristiques d'un système cubique à réseau de Bravais centré. Le chauffage, à 900°C , dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, en présence de KClO_3 , de mélanges La_2O_3 - RuO_2 de rapports $\text{RuO}_2:\text{La}_2\text{O}_3$ supérieur à 2, montre que le produit résultant s'enrichit en phase cubique centrée au fur et à mesure que ce rapport augmente ; lorsqu'il devient supérieur à 3, $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ n'existe plus et on note alors la présence de RuO_2 en excès. Le nouveau composé peut être obtenu pur en partant d'un mélange 2 La_2O_3 , 6 RuO_2 . L'analogie du spectre X avec celui de $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ permet de supposer une formule proche de $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$.

Dans le cas de l'osmium, un composé isotype peut être préparé en chauffant le mélange La_2O_3 , 3 Os, en présence de KClO_3 ; mais, celui-ci est toujours accompagné d'une autre phase qui fera l'objet du paragraphe II.3.1. La variation du rapport $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Os}$ ou de la quantité de KClO_3 ne nous a pas permis de préparer $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$ pur ; il est, en effet, impossible de maintenir au sein du mélange réactionnel la composition La_2O_3 , 3 Os en raison de l'oxydation partielle du métal en tétr oxyde dont la tension de vapeur à haute température est importante ; une partie de ce tétr oxyde peut, d'ailleurs, se déposer sur les parties les plus froides du tube.

b - Analyse chimique

L'analyse chimique et la mesure de la masse spécifique ont donc été réalisées uniquement sur la phase contenant le ruthénium. L'action de l'acide perchlorique bouillant sur $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ provoque l'oxydation du ruthénium en tétr oxyde RuO_4 très volatil ; celui-ci est recueilli dans une solution de soude et le ruthénium est dosé par spectrophotométrie selon la méthode mise au point par G. NOWOGROCKI (21) ; le lanthane est déterminé dans la solution résiduelle perchlorique par complexation par l'E.D.T.A. ; la détermination indirecte de l'oxygène "réductible" (lié au ruthénium) est effectuée par réduction, soit par l'hydrogène à 600°C au laboratoire,

soit par le carbone au centre de microanalyse du C.N.R.S. Les résultats confirment la formule $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$: % La mes. 37,6 ; th. 37,9 ; % Ru mes. 40,1 ; th. 41,4 ; % O mes. 14,1, th. 14,2. Par analogie, la formule $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$ a été attribuée à la phase isotype de l'osmium. Le succès des déterminations structurales confirmera cette hypothèse.

c - Caractéristiques cristallographiques

Les mailles cubiques centrées ont les paramètres suivants : 8,981(3) Å (Ru) et 9,050(2) Å (Os). Le tableau 15 rassemble les valeurs de $1/d^2$ calculées dans les deux cas.

h k l	$\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$		$\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$	
	$1/d^2$	I	$1/d^2$	I
1 1 0	0,02480	f	0,02442	mF
2 0 0	0,04959	f	0,04884	F
2 1 1	0,07439	TF	0,07326	F
2 2 0	0,09918	mF	0,09768	f
3 1 0	0,12398	TF	0,12210	TF
2 2 2	0,14878	mF	0,14652	f
3 2 1	0,17357	F	0,17093	F
3 3 0 } 4 1 1 }	0,22316	F	0,21977	mF
4 2 0	0,24796	ff	0,24419	ff
3 3 2	0,27276	ff	0,26861	ff
4 2 2	0,29755	mF	0,29303	mF
4 3 1 } 5 1 0 }	0,32235	F	0,31745	F
5 2 1	0,37194	mF	0,36629	mF
4 3 3 } 5 3 0 }	0,42153	f	0,41513	f
4 4 2 } 6 0 0 }	0,44633	F	0,43955	F
5 3 2 } 6 1 1 }	0,47112	ff	0,46397	ff
5 4 1	0,52071	mF	0,51280	mF
6 3 1	0,57031	mF	0,56164	mF
4 4 4	0,59510	mF	0,58606	mF
5 4 3 } 5 5 0 } 7 1 0 }	0,61990	mF	0,61408	mF

Tableau 15

Spectre de diffraction X des phases $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$ (M = Ru, Os)

La masse volumique expérimentale, mesurée pour $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$, vaut $6,71(3) \text{ g.cm}^{-3}$, elle indique la présence de deux unités formulaires par maille ($\rho_{\text{th.}} = 6,72 \text{ g.cm}^{-3}$).

II.2.3.2. Etude structurale des phases $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$

Des monocristaux des deux phases précédentes ont été isolés. L'étude photographique, par la méthode de Weissenberg, ne révèle pas d'extinction systématique, si ce n'est celles dues au réseau de Bravais centré ($h+k+l \neq 2n$). La non égalité des intensités des réflexions hkl et $kh\bar{l}$ interdit la présence d'un miroir diagonal, la symétrie de Laue est donc $m\bar{3}$: les groupes spatiaux possibles sont alors $I23$, $I2_13$ et $Im\bar{3}$. Par analogie avec $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$, c'est le groupe $I23$ qui a été retenu, le succès de l'affinement justifiant a posteriori ce choix.

Lors de l'enregistrement des intensités au moyen du diffractomètre automatique, un huitième d'espace réciproque est exploré ($\theta \leq 40^\circ$) ; les indices maximaux atteints sont $h_{\text{max}} = k_{\text{max}} = l_{\text{max}} = 16$; 1999(Ru) et 2444(Os) réflexions sont mesurées ; seules celles dont l'intensité est supérieure à deux fois l'écart-type sont considérées comme significatives, soit 988(Ru) et 1164(Os) réflexions. Après application des corrections de Lorentz-polarisation, il a été tenu compte des effets de l'absorption. Dans le cas de $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ ($\mu = 177 \text{ cm}^{-1}$), le cristal étudié a la forme d'un cube d'arête 50μ et le facteur de transmission varie de 0,50 à 0,44. Dans le cas de $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$, le cristal choisi est assimilable à un dodécaèdre dont la distance entre faces opposées est en moyenne de 110μ . T varie de 0,051 à 0,017 ; ces corrections sont, dans le cas de cette phase, particulièrement nécessaires, puisque certaines réflexions seront triplées par rapport à d'autres ; cependant, la valeur élevée du coefficient μ (662 cm^{-1}) entraîne une moindre précision sur les corrections.

Après avoir effectué la moyenne des intensités des réflexions équivalentes il subsiste 356(Ru) et 419(Os) plans indépendants.

Le processus d'affinement et les résultats sont décrits ci-après :

a - $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$

Les atomes de lanthane et de ruthénium occupent, par analogie avec $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$, les sites $8c(x, x, x ; x \approx 1/6)$ et $12e(x, 1/2, 0 ; x \approx 3/8)$, trois cycles d'affinement, effectués dans l'hypothèse d'une agitation thermique

isotrope, suffisent à abaisser l'indice R à la valeur 0,101. Le groupe I23 ne possède pas de centre de symétrie ; nous avons donc le choix entre les deux énantiomères, la configuration absolue peut être atteinte, dans ce cas, grâce à la dispersion anormale.

En effet, le facteur de structure s'écrit, en tenant compte de la dispersion anormale :

$$F = \sum_n (f_n + \Delta f'_n + i\Delta f''_n) e^{2i\pi \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_n}$$

ou

$$F = \sum_n (f_n + \Delta f'_n + i\Delta f''_n) (\cos \phi_n + i \sin \phi_n)$$

où ϕ_n est la phase de l'onde diffractée par l'atome n et s'écrit :

$$\phi_n = 2\pi \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_n = 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$F = \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \cos \phi_n - \sum_n \Delta f''_n \sin \phi_n + i \{ \sum_n \Delta f''_n \cos \phi_n + \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \sin \phi_n \}$$

Dans le cas d'une structure centrosymétrique, $\sum_n \Delta f''_n \sin \phi_n = \sum_n (f_n + \Delta f'_n) \sin \phi_n = 0$, et $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, la dispersion anormale introduisant seulement un terme B imaginaire dans l'expression du facteur de structure ($F = A + iB$) donc une phase différente de 0 ou π . Par contre, dans le cas de structures centrosymétriques, F_{hkl} n'est plus égal à $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$; la loi de Friedel n'est donc plus respectée. L'expression de F montre que le changement de hkl en $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ est équivalent à changer le signe de $\Delta f''$. Donc, le signe de $\Delta f''$ qui conduira à la valeur du facteur de reliabilité la plus faible permettra d'atteindre la configuration absolue du cristal.

Dans le cas de $La_4Ru_6O_{19}$, l'utilisation de signes négatifs pour les valeurs de $\Delta f''$ permet un abaissement sensible de $R(0,097)$, le changement de signe est donc justifié.

Une fonction différence est alors calculée ; elle montre que les atomes d'oxygène occupent les sites 12d(x, 0, 0 ; x \approx 0,33), 2a(0, 0, 0) et 24f(x, y, z ; x \approx 0,34, y \approx 0,29, z \approx 0,98). Il existe donc 38 positions occupées par des atomes d'oxygène par maille. L'introduction de ces coordonnées

entraîne une diminution importante de R qui se stabilise à la valeur 0,033 après deux cycles d'affinement. L'utilisation de coefficients d'agitation thermique anisotropes pour l'ensemble des atomes fixe R à la valeur 0,026. L'introduction d'une pondération des intensités apporte peu de modification ($R = 0,025$, $R_w = 0,033$). Le rejet des sept réflexions les plus intenses, dont l'intensité mesurée est systématiquement plus faible que l'intensité calculée, et qui sont donc probablement affectées par l'extinction secondaire, conduit aux résultats rassemblés dans les tableaux 16 et 17 ($R = 0,022$; $R_w = 0,030$).

	x	y	z
La	16279(4)	16279(4)	16279(4)
	16016(5)	16016(5)	16016(5)
	15986(9)	15986(9)	15986(9)
M	36147(6)	50000	0
	36189(4)	-	-
	36632(7)	-	-
O(1)	33313(79)	0	0
	32637(89)	-	-
	32247(155)	-	-
O(2)	0	0	0
O(3)	34044(54)	28582(53)	97122(43)
	33894(67)	28494(62)	97458(56)
	34136(130)	28390(113)	97389(122)

Tableau 16

Coordonnées réduites ($\times 10^5$) et écarts-types entre parenthèses pour les atomes des phases $La_4M_6O_{19}$ ($M = Ru, Os, Re$).

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
La	168(3)	= β_{11}	= β_{11}	46(3)	= β_{12}	= β_{12}
	152(3)	-	-	29(4)	-	-
	165(4)	-	-	15(5)	-	-
M	60(5)	73(5)	67(5)	0	0	-7(6)
	52(3)	57(3)	56(3)	-	-	7(4)
	76(4)	82(4)	82(4)	-	-	3(7)
O(1)	156(50)	60(43)	213(50)	0	0	71(58)
	39(9)					
	144(79)	120(69)	228(91)	-	-	-37(139)
O(2)	225(66)	= β_{11}	= β_{11}	0	0	0
	0(20)					
	236(130)	-	-	-	-	-
O(3)	98(35)	91(33)	69(34)	-22(36)	3(31)	-6(26)
	22(7)					
	205(70)	119(67)	194(67)	31(66)	159(75)	21(59)

Tableau 17

Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$) ou isotropes ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$)
pour les phases $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Re}$).

Les taux d'occupation des sites des atomes d'oxygène, après affinement, ne s'écartent pas sensiblement de la valeur 1, dans la limite de leur écart-type. De plus, une série-différence finale, calculée à partir des différences entre F observés et F calculés avec tous les atomes, auxquelles sont attribuées les phases obtenues lors du dernier cycle d'affinement, ne révèle aucun pic d'intensité supérieure au dixième de la densité électronique

d'un atome d'oxygène, la stoechiométrie du composé se trouve donc confirmée : sa formule est bien $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$.

b - $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$

Le processus d'affinement est identique. Les valeurs de R correspondant à des signes différents de $\Delta f''$ sont plus différenciées en raison de l'importance du terme $\Delta f''$ pour l'osmium (7,68) : 0,076 pour $\Delta f'' > 0$ et 0,063 pour $\Delta f'' < 0$. Une fonction de Fourier différence, calculée après affinement des coordonnées de position des atomes lourds (La et Os), permet également de localiser 38 atomes d'oxygène par maille dans les mêmes sites que pour $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$. Après l'introduction de ces coordonnées et le rejet des sept réflexions les plus intenses et de quatre réflexions très faibles mesurées une seule fois dans un huitième d'espace réciproque, donc vraisemblablement surestimées, l'affinement, en utilisant des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes métalliques et isotrope pour les atomes d'oxygène, permet d'atteindre les valeurs $R = 0,024$ et $R_w = 0,029$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 16 et 17. Il faut remarquer que le coefficient d'agitation thermique de l'atome O(2) est pratiquement nul ; de plus, la tentative d'attribution de coefficients anisotropes aux atomes O(1) et O(3) a échoué, le déterminant des coefficients β_{ij} devient négatif. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus pour les phases $\text{La}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$ et peut être lié à deux causes : le ruthénium étant substitué par un élément 5d (Ir dans $\text{La}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$ et Os dans $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$) d'une part, le coefficient d'absorption augmente et les corrections calculées sont moins rigoureuses, d'autre part, la contribution des atomes d'oxygène aux facteurs de structure diminue et il devient alors difficile d'affiner les facteurs de température anisotropes de ces atomes (un résultat similaire est obtenu dans les phases $\text{A}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ lorsque La ($Z = 57$) est "substitué" par Bi ($Z = 83$)).

Néanmoins, comme dans le cas précédent, la faible valeur de l'indice d'agrément, l'affinement du taux d'occupation des sites des atomes d'oxygène et une série-différence finale, qui ne révèle aucun pic d'intensité significative, confirment la formule $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$.

Les résultats obtenus par N. MORROW et L. KATZ (68), qui ont déterminé la structure de $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ à partir de données recueillies sur monocristal, sont également reportés aux tableaux 16 et 17. La similitude des résultats obtenus permet de constater la totale isotypie des trois composés qui forment donc une série $\text{La}_4(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Re})_6\text{O}_{19}$.

II.2.3.3. Description de la structure des phases $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$

Les octaèdres oxygénés autour du métal de transition (Ru, Os, Re) forment un enchaînement tridimensionnel du même type que celui rencontré dans KSbO_3 cubique. L'occupation des sites d'accueil octaédriques du squelette $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ est différente (Figure 11) : le lanthane occupe un site $|0(1)-0(3)|$ sur deux, dans une position déplacée vers le centre de la face $0(3)$. A l'intersection des tunnels (origine et centre de la maille) est situé l'atome d'oxygène $0(2)$. Quatre atomes de lanthane forment alors un tétraèdre régulier au centre duquel vient se loger $0(2)$, l'ensemble formant un groupement La_4O (Figure 12). La formule cristallographique des phases peut alors s'écrire $(\text{La}_4\text{O})_2\text{M}_{12}\text{O}_{36}$.

Figure 11

Occupation des sites octaédriques
dans les phases $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$

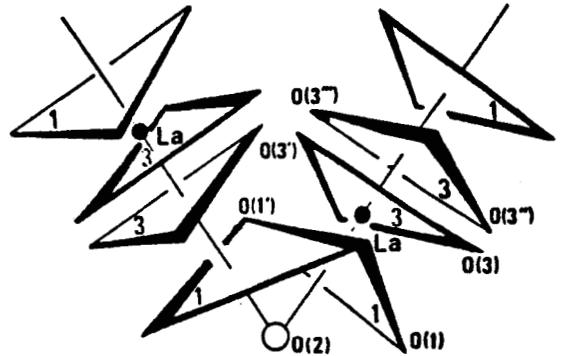
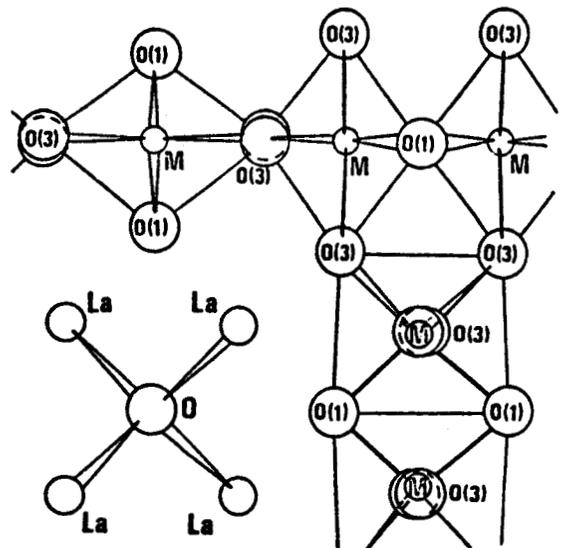


Figure 12

Projection de la structure des phases
 $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$ suivant un axe fondamental



II.2.3.4. Discussion

. La coordination des atomes M et la liaison M-M

Les tableaux 18 a et 18 b rassemblent les principales distances interatomiques et les angles significatifs pour les trois composés $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$.

	$\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$	$\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$	$\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$
M-M	2,488(1)	2,499(1)	2,415(1)
	3,477(1)	3,505(1)	3,522(1)
La-La	4,135(1)	4,100(1)	4,084(2)
	5,007(1)	5,076(1)	5,070(1)
M-La	3,370(1)	3,401(1)	3,403(1)
M-O(1a);M-O(1b)	1,948(6)	2,008(7)	2,007(10)
M-O(3a);M-O(3b)	1,967(6)	1,986(6)	1,987(10)
M-O(3c);M-O(3d)	1,950(5)	1,971(6)	1,979(9)
O(1a)-O(1b)	2,997(14)	3,143(16)	3,207(26)
O(3a)-O(3b)	2,912(10)	2,951(13)	2,903(22)
O(1a)-O(3a);O(1b)-O(3b)	2,581(5)	2,592(6)	2,581(9)
O(1a)-O(3c);O(1b)-O(3d)	2,700(6)	2,777(7)	2,781(11)
O(1a)-O(3d);O(1b)-O(3c)	2,973(7)	3,026(8)	3,040(13)
O(3a)-O(3c);O(3b)-O(3d)	2,725(7)	2,739(8)	2,738(5)
O(3a)-O(3d);O(3b)-O(3c)	2,630(7)	2,655(8)	2,647(3)
O(1a)-M-O(1b)	100,6(4)	103,0(5)	106,0(9)
O(3a)-M-O(3b)	95,5(3)	96,0(4)	93,0(8)
O(1a)-M-O(3a)	82,5(3)	80,9(3)	80,5(5)
O(1a)-M-O(3c)	87,7(3)	88,5(4)	88,5(7)
O(1b)-M-O(3c)	99,4(4)	99,0(4)	99,4(8)
O(3a)-M-O(3c)	88,2(2)	87,6(2)	87,3(4)
O(3b)-M-O(3c)	84,4(2)	84,3(2)	83,7(4)
Moyenne M-O	1,955	1,988	1,991
Moyenne O-O*	2,739	2,775	2,771
α	1,09	1,13	1,16

* Exceptée O(1a)-O(1b)

Tableau 18 a

Distances (Å) et angles (°) significatifs pour les trois composés $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$
(M = Ru, Os, Re). Environnement des atomes M (Fig. 5a, p.50).



	La ₄ Ru ₆ O ₁₉	La ₄ Os ₆ O ₁₉	La ₄ Re ₆ O ₁₉
La-O(2)	2,532(1)	2,511(1)	2,501(1)
La-O(1) x3	2,574(4)	2,543(5)	2,515(7)
La-O(3) x3	2,594(4)	2,591(6)	2,601(9)
La-O(3'') x3	2,808(4)	2,888(5)	2,882(10)
O(1)-O(2)	2,992(7)	2,953(8)	2,913(13)
O(1)-O(1')	4,231(7)	4,241(8)	4,119(14)
O(3)-O(3')	4,384(6)	4,359(8)	4,373(16)
O(3'')-O(3''')	3,661(7)	3,715(8)	3,715(16)
O(1)-O(3)	2,581(5)	2,592(6)	2,581(9)
O(1)-O(3'')	2,700(6)	2,777(7)	2,781(11)
O(3)-O(3'')	2,725(7)	2,739(8)	2,738(5)

Tableau 18 b

Distances (Å) significatives pour les trois composés La₄M₆O₁₉
(M = Ru, Os, Re). Environnement du lanthane (fig. 13)

Son examen permet de constater que les distances M-O, à l'intérieur d'un octaèdre MO₆, s'écartent peu de leur valeur moyenne pour chacun des composés ; l'augmentation observée lors du passage de Ru (1,955 Å) à Os (1,988 Å) traduit bien l'augmentation du rayon ionique déjà remarquée par I.S.SHAPLYGIN et V.B. LAZAREV (25) dans les pyrochlores Ln₂(Ru, Os)₂O₇. La valeur du rayon ionique que l'on peut déduire pour le ruthénium au degré d'oxydation formel de 4,33 est 0,575 Å, valeur en bon accord avec celle obtenue pour les phases A₃Ru₃O₁₁ (A = La, Bi). Pour l'osmium, le rayon ionique obtenu serait de 0,61 Å, valeur en bon accord avec celle proposée par R.D. SHANNON (46) pour Os⁴⁺ et Os⁵⁺ en coordination octaédrique.

La moyenne des distances Ru-O (donc le rayon ionique de Ru^{+4,33}) diminue de La₃Ru₃O₁₁ à Bi₃Ru₃O₁₁ et à La₄Ru₆O₁₉. Cette diminution paraît accompagner la variation de la distance Ru-Ru dans le dimère Ru₂O₁₀ ; quand cette dernière diminue, on peut envisager un renforcement de l'interaction métal-métal, les électrons de valence du ruthénium étant de moins en moins localisés sur celui-ci, d'où une diminution de son rayon ionique. Cette diminution peut également traduire un accroissement de la délocalisation électronique sur l'ensemble du réseau (46) sur laquelle nous reviendrons par la suite.

Il est, d'autre part, intéressant de comparer l'interaction métal-métal dans les trois composés de la série $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$: dans les trois cas, la distance M-M est faible et bien inférieure à la distance correspondante dans le métal comme le montre le tableau 19.

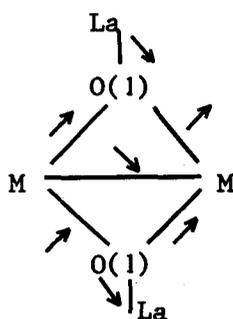
	Métal	$\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$
Ru	2,68	2,488
Os	2,70	2,499
Re	2,74	2,415

Tableau 19

Distances M-M dans le métal et dans les phases $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$ (M = Ru, Os, Re)

L'existence d'une liaison directe semble donc indiscutable. On constate pratiquement une égalité des distances pour M = Ru et M = Os, cette égalité ne doit cependant pas masquer le fait, qu'en raison d'une extension radiale des orbitales atomiques 4d inférieure à celle des orbitales 5d, leur recouvrement est plus faible et, en conséquence, la liaison homopolaire Ru-Ru est plus faible que la liaison Os-Os. De même, la diminution de l'extension des électrons 5d de Re à Os ne suffit pas à justifier l'écart relativement important entre les distances M-M et l'accroissement observé doit être relié à l'augmentation du nombre d'électrons d. A cet égard, il ne semble pas que le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires calculé par T.P. SLEIGHT, C.R. HARE et A.W. SLEIGHT (69) pour $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$, et qui permet dans ce cas de préciser l'ordre de la liaison Re-Re qui serait de deux, puisse être facilement utilisé pour les autres phases isostructurales. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé lors de l'étude des phases $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$, la distance métal-métal n'est pas un critère absolu et il convient d'apprécier l'existence d'une interaction par la valeur du coefficient α qui donne, de plus, une indication de l'ordre de la liaison. Il faut d'abord noter que, dans le cas de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$, bien que la distance Ru-Ru soit sensiblement différente (2,599 et 2,488 Å) les liaisons doivent être de forces voisines puisque les valeurs du coefficient α sont pratiquement égales (1,08 et 1,09). L'évolution du coefficient α (Tableau 18 a) pour les trois composés $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$ permet d'aboutir à la même conclusion que précédemment : l'importance de l'interaction M-M diminue dans l'ordre Re, Os, Ru.

Les électrons de valence du métal de transition sont alors de moins en moins utilisés pour la liaison M-M, cet affaiblissement entraîne une disponibilité plus grande de ces électrons pour les liaisons M-O(1), d'où un accroissement de leur caractère covalent illustré par la forte diminution de la distance correspondante lors de la substitution du rhénium ou de l'osmium par le ruthénium ; la compétition pour les électrons de l'oxygène O(1) devient alors de moins en moins favorable au lanthane, le caractère covalent des liaisons La-O(1) doit diminuer de Re à Os puis à Ru. Les compétitions entre les liaisons peuvent être illustrées par le schéma suivant :



L'évolution est confirmée par l'examen des distances La-O(1) et La-O(3) (La-O(2) présente peu d'intérêt car l'atome d'oxygène est "piégé" dans le tétraèdre La_4) : alors que les secondes sont pratiquement constantes, ce qui traduit vraisemblablement leur caractère ionique prépondérant, les premières, plus courtes, augmentent effectivement.

. Environnement des atomes de lanthane

L'environnement des atomes de lanthane est très voisin pour les trois composés. Les distances La-O sont de deux types : 7 distances sont comprises entre 2,5 et 2,6 Å, trois distances supplémentaires sont supérieures à 2,8 Å. Si on exclut ces dernières de la sphère de coordination du lanthane, celui-ci se trouve dans un environnement du même type que celui rencontré dans La_2O_3 : la coordination 7 (Figure 13) est réalisée par des atomes d'oxygène aux sommets d'un octaèdre, un septième atome occupant l'un des sommets du cube contenant cet octaèdre ("monocapped trigonal antiprism").

Les distances La-O sont beaucoup plus groupées que dans La_2O_3 : leur moyenne s'établit à 2,58 Å (Ru) et 2,56 Å (Os), dans $A-La_2O_3$, les distances La-O valent 2,38 Å (3x), 2,45 Å (1x) et 2,72 Å (3x), la moyenne étant égale à 2,54 Å.

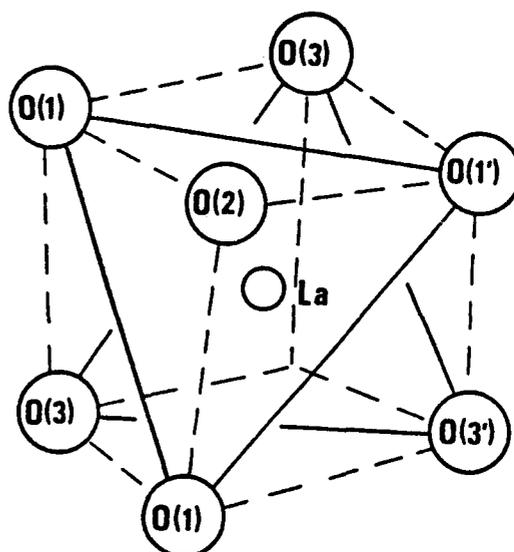


Figure 13

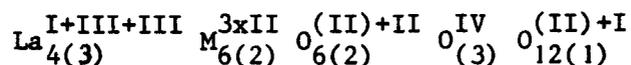
Environnement oxygéné du lanthane
dans les phases $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$

. Environnement des atomes d'oxygène

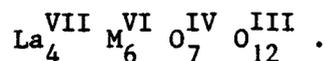
La coordination des atomes d'oxygène O(2) est strictement tétraédrique [4 La à 2,53 Å (Ru) ou 2,51 Å (Os)] ; celle de O(1) est également tétraédrique mais déformée [2M à 1,95 Å (Ru) ou 2,01 Å (Os) et 2 La à 2,57 Å (Ru) ou 2,54 Å (Os)] . Par contre, la coordination de O(3) est du type (3+1) avec 2M à 1,97 Å et 1,95 Å (Ru) ou 1,99 Å et 1,97 Å (Os), 1 La à 2,59 Å (Ru et Os) et un atome de lanthane beaucoup plus éloigné à 2,81 Å (Ru) ou 2,89 Å (Os).

. Formule de coordination

La formule des phases $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$ est donc :



ou, de façon moins détaillée :



II.2.4. CONCLUSIONS

II.2.4.1. Evolution de l'interaction ruthénium-ruthénium dans le cluster $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$

Lors des études précédentes trois phases contenant le cluster tridimensionnel $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$ ont donc été isolées ; leur étude structurale a permis de montrer que, malgré une grande analogie, puisque toutes trois possèdent un même squelette, des différences importantes existaient au niveau de l'interaction ruthénium-ruthénium.

Dans les trois composés, le ruthénium se trouve au même degré d'oxydation. Les 12 atomes de ruthénium contenus dans la maille sont cristallographiquement équivalents, s'ils le sont également chimiquement, leur degré d'oxydation formel est de + 4,33. Il est donc surprenant de constater que, deux des trois composés, $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ et $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, présentent une liaison ruthénium-ruthénium alors que, dans le troisième, $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, une telle liaison est à exclure ou est d'un ordre très faible. La différence entre la phase centrée et les deux phases primitives peut s'expliquer par la taille nettement différente des groupements occupant les cavités laissées libres par l'enchaînement $\text{Ru}_{12}\text{O}_{36}$: il s'agit dans un cas de tétraèdres La_4O et dans l'autre de blocs de quatre tétraèdres Bi_4O ou La_4O , cette différence se traduisant par une augmentation importante du volume de la

$$\text{maille } \left(\frac{V_{\text{A}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}} - V_{\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}}}{V_{\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}}} \right) \times 100 = 11 \% \text{ pour } \text{A} = \text{Bi} \text{ et } 17 \% \text{ pour } \text{A} = \text{La}$$

Par contre, la différence entre les deux composés $\text{A}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ne peut être expliquée par le volume des éléments insérés, Bi^{3+} étant uniquement remplacé par La^{3+} qui a un rayon ionique relativement proche, l'augmentation de

$$\text{volume est d'ailleurs assez faible } \left(\frac{V_{\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}} - V_{\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}}}{V_{\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}}} = 5 \% \right)$$

alors que l'accroissement de la distance Ru-Ru est très importante : 0,4 Å. Celui-ci ne peut non plus être attribué au rôle du doublet $6s^2$ du bismuth qui, comme nous l'avons déjà signalé, paraît peu déterminant dans $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$.

Cependant, dans les trois composés, la distance Ru-Ru est inférieure à la distance critique de J.B. GOODENOUGH (70), au-dessous de laquelle

selon lui, se produit la délocalisation des électrons du métal de transition ; ce résultat, associé au degré d'oxydation moyen qui implique aussi une délocalisation électronique sur au moins trois atomes métalliques, permet d'envisager pour l'ensemble de ces composés des propriétés électriques et magnétiques voisines et, plus précisément, un comportement métallique et un paramagnétisme de PAULI ; nous verrons, cependant, au chapitre IV, que les résultats obtenus sont plus complexes à interpréter.

II.2.4.2. Récapitulation des phases dérivées du type KSbO_3 -cubique

Les résultats de cette étude, joints à ceux obtenus récemment par d'autres auteurs sur des phases contenant le squelette tridimensionnel $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$, illustrent les possibilités d'accueil de ce dernier. C'est ainsi que les sites laissés libres par celui-ci peuvent être occupés par :

- des ions monovalents (K^+ , Na^+ , Ag^+) dans ASbO_3
- des ions divalents (Sr^{2+} , Ba^{2+}), dans $\text{A}_{0,5}^{2+}\text{ReO}_3$
- des tétraèdres La_4O , dans $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$
- des groupements A_8O_4 ($\text{A} = \text{Bi}, \text{La}$), dans $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_{11}$.

La nature de l'occupant peut donc servir de base à une classification de ces phases. Il existe une alternative à cette manière de les classer, où l'on prendra en compte l'interaction entre les atomes métalliques du dimère M_2O_{10} :

- dans la classe I, ces atomes s'éloignent l'un de l'autre sous l'effet de la répulsion électrostatique ; la distance métal-métal est alors supérieure à 2,76 Å.

- la classe II regroupe les phases où se manifeste une forte interaction directe qui se traduit par un rapprochement de ces atomes par rapport au centre théorique des octaèdres oxygénés.

Quand le métal M de l'enchaînement $\text{M}_{12}\text{O}_{36}$ est un métal de post-transition, les composés obtenus appartiennent toujours à la classe I ; c'est le cas des phases ASbO_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ag}$), de KBiO_3 et de $\text{Bi}_3\text{GaSb}_2\text{O}_{11}$.

Par contre, quand M est un métal de transition, les composés peuvent appartenir à l'une ou l'autre des deux classes. Le tableau 20 regroupe l'ensemble des phases dérivées du type KSbO_3 -cubique contenant un métal de

transition 4d ou 5d. Remarquons qu'aucune phase mettant en jeu un élément 3d n'a été, à ce jour, mise en évidence.

	Formule	a(Å)	G.S.	M-M(Å)	Référence
M=Ru	$\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	9,302	Pn3	2,599	a
	$\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$,466	Pn3	2,997	a
	$\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$	8,981	I23	2,488	a
M=Re	$\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$	9,033	I23	2,415	b,c
	$\text{Sr}_{0,5}\text{ReO}_3$	9,21	Im3	2,429	e
M=Os	$\text{Bi}_3\text{Os}_3\text{O}_{11}$	9,36	Pn3	?	d
	$\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$	9,050	I23	2,499	a
	$\text{Ba}_{0,5}\text{OsO}_3$	9,4	I23	?	d
	$\text{Sr}_{0,5}\text{OsO}_3$	9,27	I23	?	d
	NaOsO_3	9,15	Pn3	?	d
	$\text{NdOs}_6\text{O}_{19}$	8,957	I23	2,481	a
M=Ir	KIrO_3	9,487	Pn3	2,992	f
	$\text{Ba}_{,5}\text{IrO}_3$	9,41	I23	2,96	d
	$\text{Sr}_{0,5}\text{IrO}_3$	9,27	I23	?	d
	$\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$	9,499	Pn3	2,981	d
M=Pt	$\text{Bi}_3\text{Pt}_3\text{O}_{11}$	9,40	Pn3	?	d

Références :

- a - Présent mémoire
- b - N. MORROW et L. KATZ, Acta Cryst. B24, 1466-1471 (1968).
- c - J.M. LONGO et A.W. SLEIGHT, Inorg. Chem. 7, 108-111 (1968).
- d - A.W. SLEIGHT, Mat. Res. Bull. 9, 1177-1184 (1968).
- e - G. BAUD, J.P. BESSE, R. CHEVALIER et B.L. CHAMBERLAND, J. Solid State Chem. 28, 157-162 (1979).
- f - R. HOPPE et K. CLAES, J. of the Less-Common Metals 43, 129-142 (1975).

Tableau 20

Tableau récapitulatif des phases dérivées du type KSbO_3 -cubique contenant un métal de transition



Remarque : la phase $Nd_4Os_6O_{19}$

Il est étonnant de constater qu'aucun oxyde mixte de rhénium et de terre rare (autre que le lanthane) isotype de $La_4Re_6O_{19}$ n'ait été signalé et on pourrait penser que, parmi les lanthanides, seul le lanthane est apte à former un tétraèdre Ln_4O susceptible d'occuper les cavités laissées libres par l'enchaînement $M_{12}O_{36}$, ce qui pourrait être attribué au rayon ionique trop faible des autres éléments lanthaniques. Cependant, lors de l'étude partielle du système Nd-Os-O, nous avons pu isoler, lors d'une préparation décrite au paragraphe III.2.1., des monocristaux dont l'étude structurale a révélé l'isotypie avec les phases $La_4M_6O_{19}$ et a permis de leur attribuer la formule $Nd_4Os_6O_{19}$. Celle-ci a été réalisée après la rédaction de ce mémoire, aussi nous ne donnerons ici que l'essentiel des résultats obtenus.

Les conditions de collecte des intensités, leur traitement et le processus d'affinement sont en tous points identiques à ceux décrits pour $La_4Os_6O_{19}$. L'affinement, à partir de 410 réflexions, des coordonnées de position, de coefficients d'agitation thermique anisotropes pour les atomes métalliques et isotropes pour les atomes d'oxygène, converge jusque $R = 0,027$. Les résultats obtenus sont très voisins de ceux des phases $La_4M_6O_{19}$. La moyenne des distances Os-O à l'intérieur d'un octaèdre vaut 1,972 Å. La valeur de la distance Os-Os à l'intérieur d'un dimère Os_2O_{10} (2,481 Å) et la valeur du coefficient α (1,16) confirment l'existence d'une interaction directe Os-Os du même ordre de grandeur que dans $La_4Os_6O_{19}$. La coordination du néodyme est essentiellement la même que celle du lanthane ; on note cependant une diminution des distances métal-oxygène [$Nd-O(2) = 2,441$ Å ; $Nd-O(1) = 2,484$ Å ; $Nd-O(3) = 2,555$ Å] en accord avec la diminution du rayon ionique et une augmentation de la distance Nd-O(3'') (2,925 Å) qui va dans le sens de l'exclusion des atomes O(3''') de la sphère de coordination de l'ion trivalent.

Des essais se poursuivent actuellement pour essayer d'isoler des phases isotypes avec les autres éléments des terres rares, d'une part, et avec le ruthénium, d'autre part.

II.3. LES CLUSTERS ISOLES

Dans les exemples précédents, les "clusters" M_2O_{10} sont reliés entre eux par des sommets, formant le réseau tridimensionnel que nous avons décrit ; même si nous n'avons pas de preuves directes de l'extension de l'interaction métal-métal au-delà du dimère M_2O_{10} , il est probable qu'elle n'y est pas circonscrite et qu'elle s'étend, de manière plus limitée et indirecte, aux dimères plus proches voisins et donc à l'ensemble du réseau. C'est le sens qu'il convient de donner à l'expression de "cluster tridimensionnel" que nous avons utilisée. Nous verrons que les propriétés électriques et magnétiques des phases étudiées confirment ce point de vue.

Il existe, cependant, de nombreux clusters où le nombre d'atomes métalliques interagissant les uns sur les autres est limité ; dans le cas des oxydes, cette situation est toutefois peu courante. Aucun oxyde renfermant un cluster isolé où le métal de transition est à un degré d'oxydation non entier n'avait été étudié, au moment où ce travail a été entrepris. Dans le présent chapitre, nous nous proposons d'étudier la phase $La_3Os_2O_{10}$ contenant des dimères $Os_2O_{10}^{9-}$ où l'osmium se trouve au degré d'oxydation + 5,5 et où existe une forte interaction osmium-osmium ; nous comparerons ensuite les résultats obtenus avec ceux de F.A. COTTON et C.E. RICE (32) qui ont récemment étudié la phase $La_8Ru_4O_{21}$ dans laquelle les atomes de ruthénium au degré d'oxydation moyen + 4,5 participent à des groupes $Ru_4O_{21}^{2-}$ sans échanger entre eux de liaison directe.

II.3.1. LE DIMERE $Os_2O_{10}^{9-}$

II.3.1.1. Obtention des monocristaux et données cristallographiques

a - Obtention des monocristaux

Lors de la préparation de $La_4Os_6O_{19}$, dans la partie supérieure de l'échantillon, se forment généralement de fines plaquettes cristallines à l'éclat métallique pouvant atteindre parfois 2 mm de côté. Leur formation, notable lorsque la quantité de mélange réactionnel est importante, semble être liée à la présence d'une tension de vapeur élevée de OsO_4 qui favorise les phénomènes de transport. Par contre, cette tension de vapeur interdit de préciser la composition des plaquettes par chauffage et analyse cristallographique de mélanges $La_2O_3 : Os$ de différentes compositions. Aussi, avons-nous envisagé de préciser la formule de cette phase par le

biais de sa structure. Les monocristaux ont été isolés lors de la préparation suivante : 325,8 mg de La_2O_3 sont additionnés de 570,6 mg de Os métal et de 367,5 mg de KClO_3 ; le mélange est introduit dans un tube d'or placé dans un tube de silice qui est ensuite scellé sous vide. L'ensemble est porté, à la vitesse de 300°C.h^{-1} , à 900°C , et maintenu 6 jours à cette température. Le tube est ensuite sorti du four et le refroidissement a lieu à l'air.

b - Données cristallographiques

Les plaquettes ainsi préparées ont des contours de forme quelconque, leur surface est striée par des lignes formant des rectangles. L'étude de l'une d'elles par les méthodes du cristal oscillant et de Weissenberg montre la présence d'un seul axe d'ordre 2 dans le plan principal, ayant pour direction une diagonale des rectangles : le cristal appartient au système monoclinique. Les seules extinctions relevées sur les clichés de Weissenberg affectent les réflexions $hk0$ et sont telles que $h + k = 2n + 1$: le réseau de Bravais est à base C centrée : les groupes d'espace possibles sont donc $C2$, Cm ou $C2/m$. Le paramètre suivant l'axe b déduit du cliché de cristal tournant vaut approximativement : $7,9 \text{ \AA}$; les paramètres a et c, affinés à partir des angles relevés sur les clichés de Weissenberg, valent $7,92$ et $6,97 \text{ \AA}$, β étant égal à 116° . Cependant, les paramètres obtenus à partir d'études photographiques sur monocristal sont peu précis et il est préférable de les affiner en utilisant les angles de Bragg relevés sur le diffractogramme d'une poudre obtenue par broyage de monocristaux isolés sous le microscope. Les paramètres de la maille monoclinique sont ainsi affinés à l'aide des 17 réflexions indexées sans ambiguïté (Tableau 21):

$$a = 7,911(2) \text{ \AA}$$

$$b = 7,963(2) \text{ \AA}$$

$$c = 6,966(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 115,76(2)^\circ$$

$$V = 395,2 \text{ \AA}^3$$

h k l	d _{obs}	d _{cal}	h k l	d _{obs}	d _{cal}
1 1 0	5,2974	5,3095	2 0 1	2,6427	2,6434
$\bar{1}$ 1 1	4,9089	4,9127	0 2 2	2,4639	2,4639
0 2 0	3,9785	3,9813	$\bar{1}$ 3 1	2,4435	2,4426
$\bar{2}$ 0 1	3,9103	3,9129	1 1 2	2,3838	2,3835
2 0 0	3,5610	3,5623	$\bar{3}$ 1 0	2,2774	2,2758
1 1 1	3,5256	3,5282	0 0 3	2,0913	2,0911
0 2 1	3,3621	3,3615	0 4 0	1,9908	1,9907
$\bar{2}$ 0 2	3,1205	3,1212	$\bar{4}$ 0 3	1,7947	1,7946
$\bar{2}$ 2 1	2,7912	2,7907			

Tableau 21

Spectre de poudre de $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$ (d en Å)

Ces valeurs seront confirmées lors de la collecte des intensités.

c - Mesure des intensités

Nous avons sélectionné un cristal de contour géométriquement simple afin de pouvoir appliquer des corrections d'absorption aussi rigoureuses que possible, corrections qui se révéleront indispensables étant données, d'une part, l'importance des coefficients d'absorption massiques du lanthane et de l'osmium, et, d'autre part, la forme en plaquette des monocristaux. Les grandes faces des plaquettes, c'est-à-dire les plans de clivage, sont des faces d'indices cristallographiques (0 0 1) ; elles sont distantes de 0,021 mm. Le contour de la plaquette peut être défini, sans grande erreur, par des plans (100) distants de 0,13 mm et des plans (010) distants de 0,086 mm.

Afin de minimiser les erreurs sur les corrections d'absorption et les effets des erreurs systématiques, la totalité de l'espace réciproque, soit quatre unités asymétriques, a été explorée en limitant la sphère à $\theta \leq 40^\circ$, ce qui correspond aux indices maximums $h_{\max} = 13$, $k_{\max} = 14$, $l_{\max} = 11$. Parmi les 4479 réflexions mesurées, 4165 ont une intensité supérieure à deux

fois l'écart-type ($I > 2\sigma(I)$) et sont considérées comme significatives. Elles sont corrigées du facteur de Lorentz et des effets de la polarisation. A cette étape de l'étude, la composition de la phase étant inconnue, il est impossible d'appliquer des corrections d'absorption rigoureuses.

II.3.1.2. Détermination structurale

Une synthèse de PATTERSON tridimensionnelle est calculée ; elle révèle la présence de pics dont les coordonnées sont indiquées au tableau 22. La fonction de PATTERSON étant obligatoirement centrosymétrique, nous en avons limité l'étude aux sections $0 \leq v \leq 0,5$.

u	v	w	u	v	w
0,266	0	0,351	0	0,258	0,5
0,5	0	0	0,367	0,258	0,320
0,359	0	0,813	0,633	0,258	0,680
0,133	0,242	0,680	0	0,5	0
0,867	0,242	0,320	0,141	0,5	0,188
0,5	0,242	0,5	0,234	0,5	0,648

Tableau 22

*Coordonnées des maximums relevés sur
la synthèse de PATTERSON tridimensionnelle*

L'examen de ces résultats appelle deux remarques concernant le choix du groupe d'espace :

- le groupe C_m impliquerait la présence de nombreux maximums de coordonnées 0 y 0 ; or, un seul pic ayant de telles coordonnées est observé ;
- toutefois, celui-ci, de coordonnées $0, 1/2, 0$ ne peut être expliqué dans le groupe C_2 .

Il semble donc que le groupe spatial le plus probable soit C_2/m . Le succès de la détermination structurale confirmera a posteriori ce choix. Les positions des différents sites cristallographiques de ce groupe d'espace sont rappelées Tableau 23. Le pic le plus important ($u \approx 0,266, v = 0, w \approx 0,351$) représente une distance interatomique d'environ $2,4 \text{ \AA}$, une telle valeur est incompatible avec des longueurs La-La ou La-Os ; par contre, elle

est du même ordre de grandeur que la distance déterminée dans $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$ entre deux atomes d'un même dimère Os_2O_{10} .

8j	1	$x, y, z ; x, \bar{y}, z ; \bar{x}, y, \bar{z} ; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}.$
4i	m	$x, 0, z ; \bar{x}, 0, \bar{z}.$
4h	2	$0, y, 1/2 ; 0, \bar{y}, 1/2.$
4g	2	$0, y, 0 ; 0, \bar{y}, 0.$
4f	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 1/2 ; 1/4, 3/4, 0.$
4e	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 0 ; 1/4, 3/4, 0.$
2d	4/m	$0, 1/2, 1/2.$
2c	2/m	$0, 0, 1/2.$
2b	2/m	$0, 1/2, 0.$
2a	2/m	$0, 0, 0.$

Tableau 23

Les différentes positions du groupe spatial $C2/m$ (n°12)
 $(0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0)^+$

Pour rendre compte de ce maximum, un atome d'osmium est localisé en site 4i avec $x = 0,133$ et $z = 0,180$. Les autres pics importants de la fonction de PATTERSON peuvent alors être expliqués en positionnant des atomes métalliques en sites 4h (avec $y \approx 0,242$) et 2b. Suivant que ceux-ci sont occupés par des atomes de lanthane ou d'osmium les compositions suivantes sont obtenues : La_6Os_4 , La_4Os_6 et La_2Os_8 . La composition du mélange de départ ($\text{La}_2\text{O}_3, 3 \text{Os}$) nous a incité à envisager une formule proche de $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$. Des corrections d'absorption sont alors effectuées en utilisant le coefficient μ calculé pour cette formule ($618,8 \text{ cm}^{-1}$). Après avoir effectué la moyenne des intensités des réflexions équivalentes pour les quatre unités asymétriques (la loi de FRIEDEL est respectée puisque $C2/m$ est un groupe centrosymétrique), il subsiste 1095 plans indépendants. L'affinement des coordonnées et des facteurs de température isotropes est alors entrepris en positionnant 4 Os en 4i, 4 La en 4h et 2 Os en 2b ; il converge rapidement

et la valeur du facteur de reliabilité obtenu ($R = 0,105$) paraît raisonnable ; cependant, les valeurs des coefficients B ne sont pas habituelles (Tableau 24), notamment celle de $B(\text{Os}(2b))$ est beaucoup trop élevée pour un tel atome en coordination octaédrique; ce résultat peut être l'effet d'une surestimation de la densité électronique introduite dans ce site. Les atomes d'osmium en 2b sont donc remplacés par des atomes de lanthane, non seulement cette "substitution" entraîne une diminution sensible de $R(0,089)$, mais elle conduit à des valeurs de B convenables, voisines pour La(4h) et La(2b) et plus faible pour Os(4i). Les atomes métalliques se trouvant alors dans la proportion La_6Os_4 , la différence par rapport au mélange initial peut facilement être expliquée par une volatilisation d'osmium sous forme de tétroxyde dont la présence est d'ailleurs décelée par son odeur caractéristique à l'ouverture du tube de silice. Le modèle structural à ce niveau de la détermination est tout à fait compatible avec la présence de dimère Os_2O_{10} reliés les uns aux autres par des atomes de lanthane, la présence d'atomes d'oxygène supplémentaires ne pouvant toutefois pas être exclue. La formule du composé serait $\text{La}_6\text{Os}_4\text{O}_{20+x}$.

	Hypothèse La_4Os_6	Hypothèse La_6Os_4
R	0,105	0,089
Site 4h	La B = 0,42	La B = 0,54
Site 4i	Os B = 0,14	Os B = 0,26
Site 2b	Os B = 1,41	La B = 0,61

Tableau 24

Résultat de l'affinement des facteurs de température isotropes des atomes métalliques

De nouvelles corrections d'absorption sont calculées pour les 4165 réflexions en supposant la formule $\text{La}_6\text{Os}_4\text{O}_{20}$. La masse spécifique théorique vaut alors $\rho = 8,04 \text{ g.cm}^{-3}$. Le coefficient d'absorption linéaire, pour la radiation MoK_α , calculé à l'aide des données rassemblées dans le tableau 25 vaut 502 cm^{-1} .

	La	Os	O
μ/ρ	45,8	106	1,31
%	0,435	0,397	0,167

Tableau 25

Données pour les corrections d'absorption

de $\text{La}_6\text{Os}_4\text{O}_{20}$ ($M = 957,1 \text{ g}$)

Le facteur de transmission varie de 0,03 à 0,36 : cette variation importante due à la valeur élevée de μ , mais surtout à la forme du monocristal, montre l'absolue nécessité de telles corrections. Les moyennes des intensités des réflexions équivalentes sont de nouveau réalisées et conduisent, après rejet des intensités qui s'écartent trop de leur moyenne, à 1082 plans indépendants à partir desquels la détermination structurale est poursuivie.

Ces nouvelles données ne modifient pas sensiblement les résultats de l'affinement précédent ($R = 0,085$).

Une synthèse de Fourier-différence, calculée à partir du modèle obtenu, révèle la présence de vingt pics d'intensité significative correspondant à vingt atomes d'oxygène occupant un site 8j et trois positions 4i. Les paramètres atomiques de l'ensemble des atomes et les facteurs de température isotropes sont alors affinés et permettent d'atteindre un facteur R égal à 0,04. L'hypothèse d'une vibration thermique anisotrope des atomes métalliques permet d'abaisser R à la valeur 0,027. Enfin, l'introduction d'une pondération des intensités ($w = 1/\sigma(F_o)^2$ avec $\sigma(F_o) = \sigma(I)/2\sqrt{I}$) n'apporte pas de modifications importantes des différents paramètres affinés et donne les résultats finals $R = 0,025$, $R_w = 0,044$. Les coordonnées atomiques obtenues ainsi que les coefficients d'agitation thermique isotropes pour les atomes d'oxygène ou isotropes équivalents pour les atomes métalliques sont reportés au tableau 26, alors que le tableau 27 donne les coefficients anisotropes pour les atomes métalliques.

Atome	Site	x	y	z	B ou B éq.
La(1)	2 b	0	1/2	0	61
La(2)	4 h	0	24319(7)	1/2	54
Os	4 i	13397(5)	0	17838(5)	29
O(1)	4 i	86059(105)	0	10590(108)	50(8)
O(2)	8 j	13993(80)	23735(75)	21221(88)	81(7)
O(3)	4 i	40242(97)	0	28138(105)	37(8)
O(4)	4 i	17857(101)	0	47689(112)	53(8)

Tableau 26
Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et facteurs de température isotropes (équivalents) ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$)

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
La(1)	414(12)	193(9)	491(15)	0	190(7)	0
La(2)	284(8)	150(6)	456(11)	0	334(11)	0
Os	115(5)	94(4)	255(7)	0	80(4)	0

Tableau 27
Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$) pour les atomes métalliques. Le facteur de température est sous forme :

$$\exp\left[h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23}\right]$$

Une synthèse de Fourier-différence finale est alors calculée ; le pic le plus intense de celle-ci n'est égal qu'au sixième des pics permettant de localiser les atomes d'oxygène sur la série-différence précédente. Ce résultat et la faible valeur des indices R obtenus, malgré les effets très

importants de l'absorption, permettent, sans ambiguïté, de déterminer la formule du composé : $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$, la maille contenant deux unités formulaires.

II.3.1.3. Description de la structure

L'osmium possède une coordination 6 : les atomes d'oxygène forment autour de lui un octaèdre déformé. Deux octaèdres OsO_6 , symétriques par rapport à un point situé au milieu de leur arête commune, forment un dimère Os_2O_{10} (Figure 14).

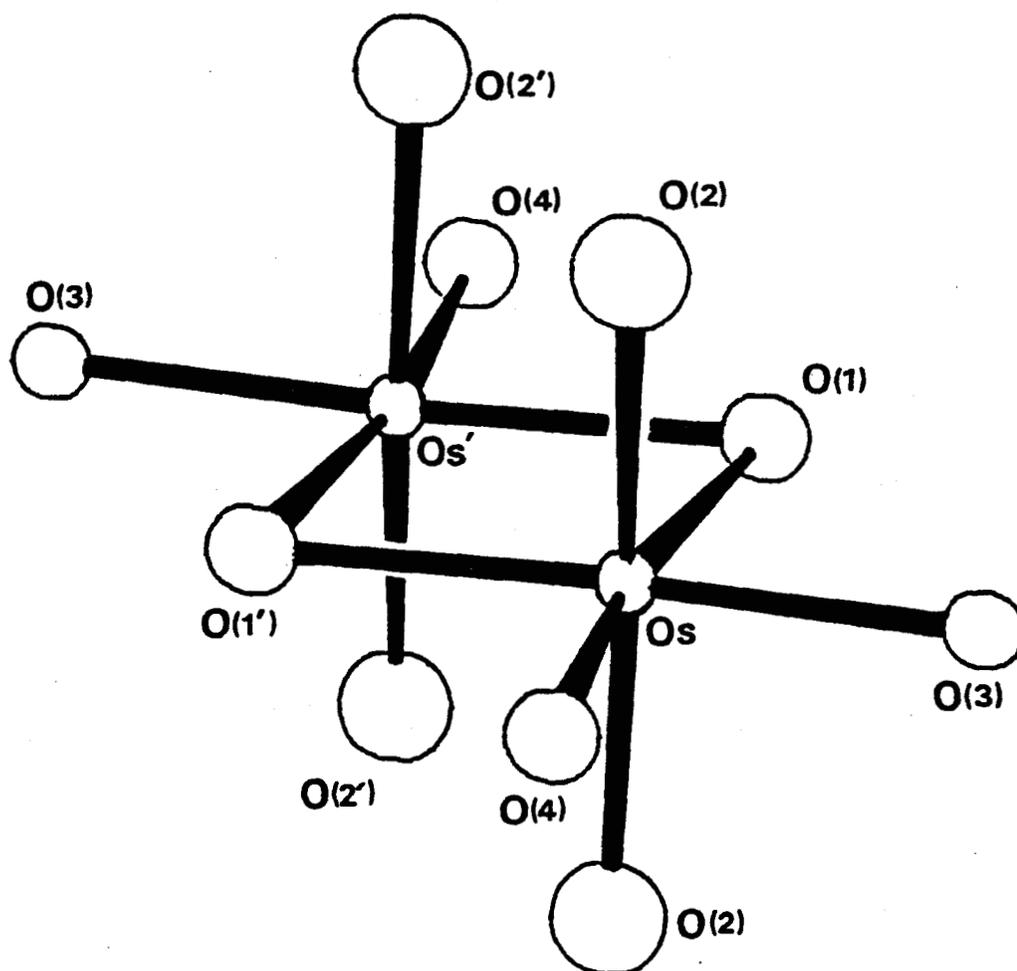


Figure 14
Le dimère $(\text{Os}_2\text{O}_{10})^{9-}$ dans $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$

Les plans moyens des dimères sont les miroirs de la maille. Les centres des unités Os_2O_{10} sont situés en $0, 0, 0$ et $1/2, 1/2, 0$: ainsi, chaque unité peut être déduite d'une autre par les opérations de translation de la maille élémentaire ou de la base C centrée ; les axes Os-Os de ces dimères sont donc tous parallèles entre eux (Figures 15).

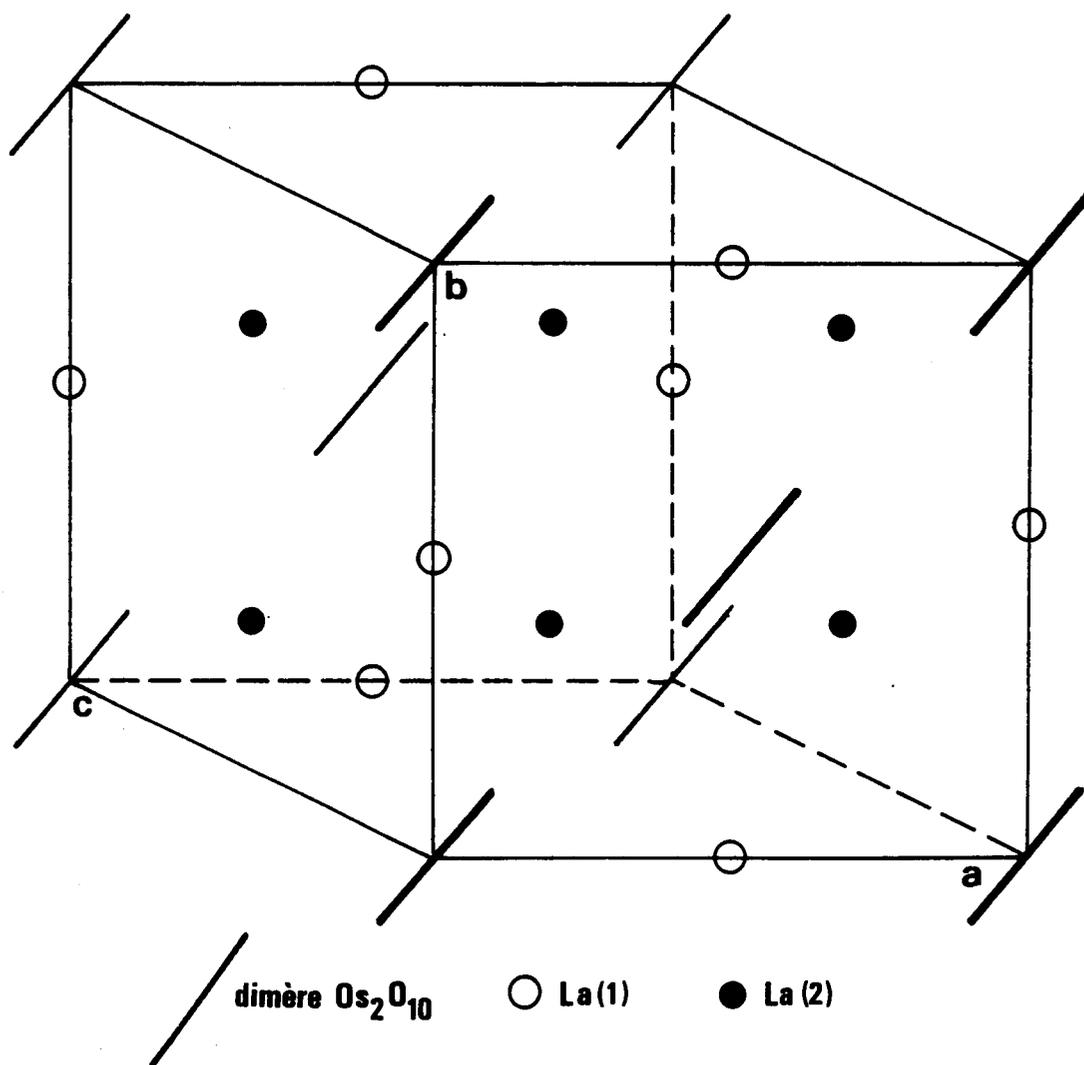


Figure 15

Disposition des dimères Os_2O_{10} dans la maille

Les anions $(\text{Os}_2\text{O}_{10})^{9-}$ sont reliés entre eux par deux types d'atomes de lanthane notés La(1) et La(2). Les premiers, situés au milieu des arêtes a et b, relient quatre clusters Os_2O_{10} dont les centres sont situés

aux sommets d'un carré pratiquement régulier dans le plan xOy ; les dimères Os_2O_{10} et les atomes $La(1)$ forment donc des feuillets de composition $La(Os_2O_{10})$ dont les plans moyens sont les plans (001) qui sont également les plans de clivage des monocristaux. La figure 16 représente un tel feuillet.

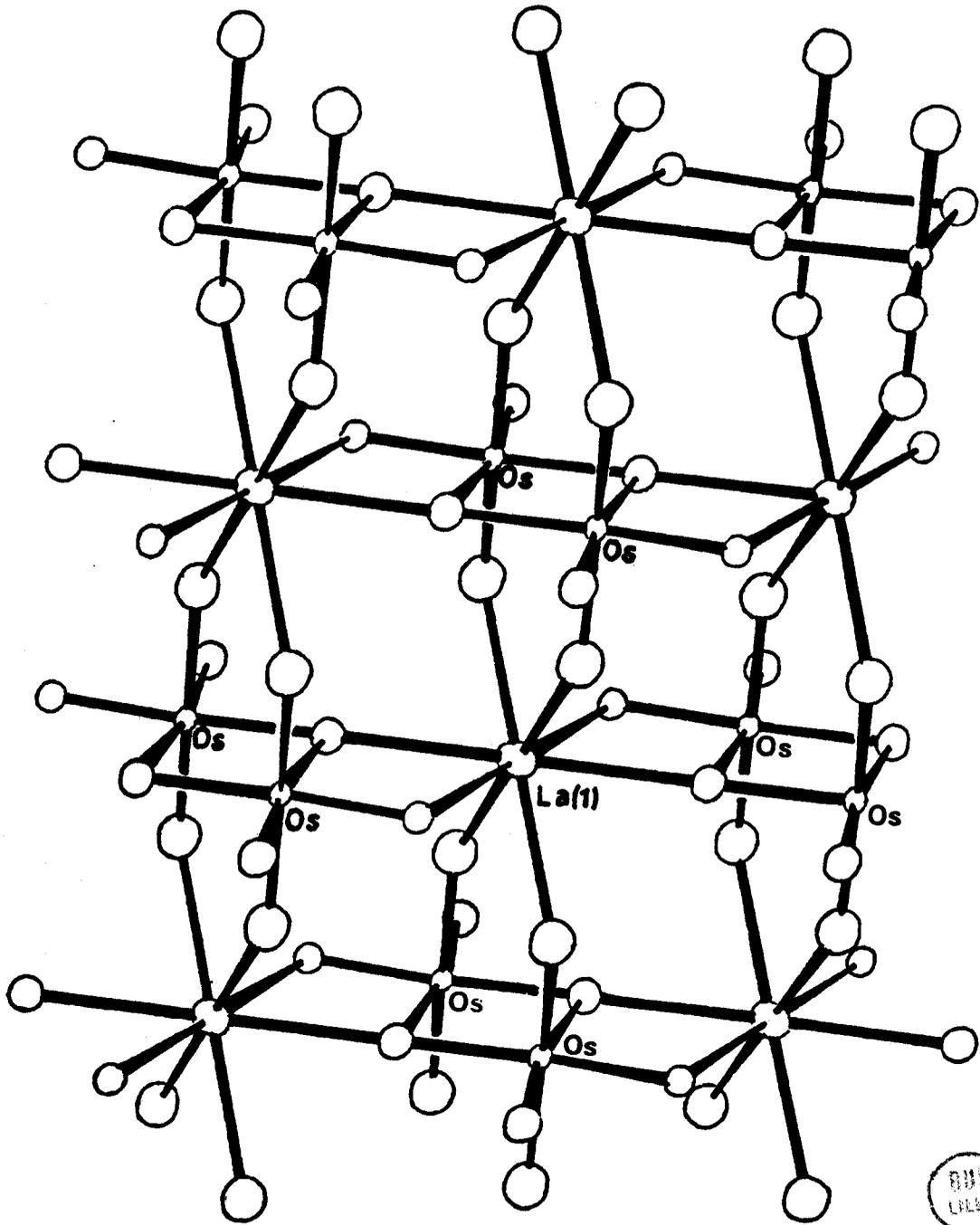


Figure 16
Le feuillet $La(Os_2O_{10})$

Ces feuillets sont reliés entre eux par des atomes La(2). Un atome La(2) joint quatre dimères Os_2O_{10} situés aux sommets d'un tétraèdre déformé. La figure 17 représente la projection de la structure suivant Oy montrant la manière dont les feuillets $\text{La}(\text{Os}_2\text{O}_{10})$ sont reliés entre eux par les ions La(2). Les clusters en trait plein sont situés à la côte moyenne $y = 0$ alors que ceux en traits pointillés sont situés en $y = 1/2$. D'un point de vue structural, la formule du composé peut donc s'écrire $\text{La}_2[\text{La}(\text{Os}_2\text{O}_{10})]$.

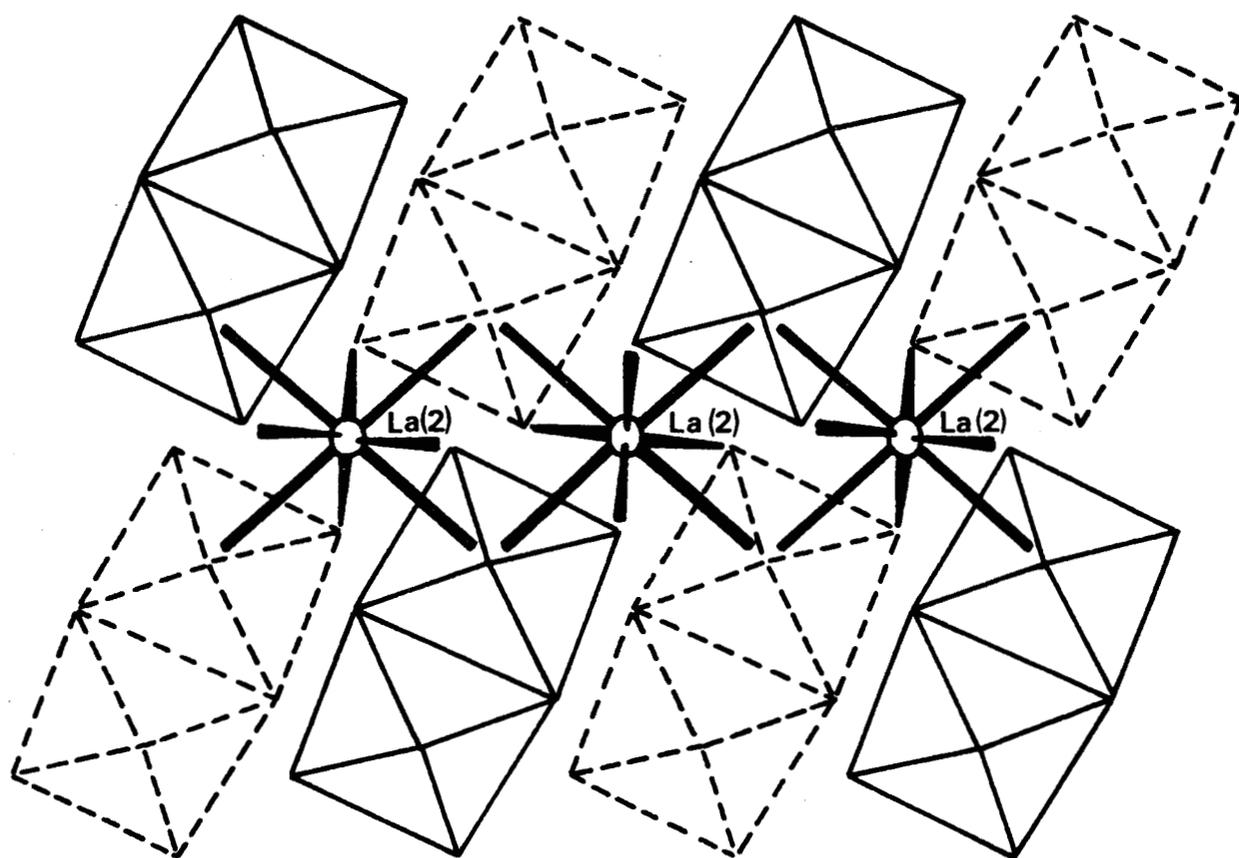


Figure 17

Projection de la structure de $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$ suivant Oy.

II.3.1.4. Discussion

. Environnement des atomes d'osmium (Tableau 28)

Les atomes d'osmium occupent une même position cristallographique ; s'ils sont aussi chimiquement équivalents, leur degré d'oxydation formel est donc de + 5,5. Leurs octaèdres de coordination sont faiblement déformés : les distances Os-O s'écartent peu de leur valeur moyenne (1,946 Å). Si $r_{(O^=)}$ est égal à 1,38 Å, le rayon ionique de l'osmium dans $La_3Os_2O_{10}$ vaut alors 0,566 Å.

Os-Os'	2,468	O(1')-Os-O(3)	82,8(4)
Os-O(1')	1,996(8)	O(1)-Os-O(1')	103,7(10)
Os-O(1)	1,999(8)	O(1)-Os-O(4)	86,8(5)
Os-O(2) (2x)	1,903(6)	O(3)-Os-O(5)	86,5(6)
Os-O(3)	1,924(7)	O(1)-Os-O(2)	96,5(5)
Os-O(4)	1,952(8)	O(1-Os'-O(2')	89,8(5)
O(1)-O(1')	3,142(19)	O(3)-Os-O(2)	89,4(4)
O(1)-O(2')	2,754(8)	O(2)-Os-O(4)	83,4(4)
O(1)-O(2)	2,911(9)	O(2)-Os-O(2)	166,8(22)
O(1)-O(3)	2,594(8)		
O(1)-O(4)	2,712(8)		
O(2)-O(3)	2,692(8)		
O(2)-O(4)	2,564(8)		
O(3)-O(4)	2,662(13)		
O(2)-O(2')	2,820(10)		

Tableau 28

Longueur des liaisons (Å) et angles (°) à l'intérieur du polyèdre de coordination des atomes d'osmium

La variation du rayon ionique de l'osmium en coordination 6 en fonction du degré d'oxydation représentée sur la figure 18, en utilisant les données de R.D. SHANNON (46) pour Os^{4+} , Os^{5+} , Os^{6+} et Os^{7+} et celle obtenue pour $\text{Os}^{+4,33}$ dans $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$, montre que la valeur déterminée est en bon accord avec le degré + 5,5 de l'osmium dans $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$.

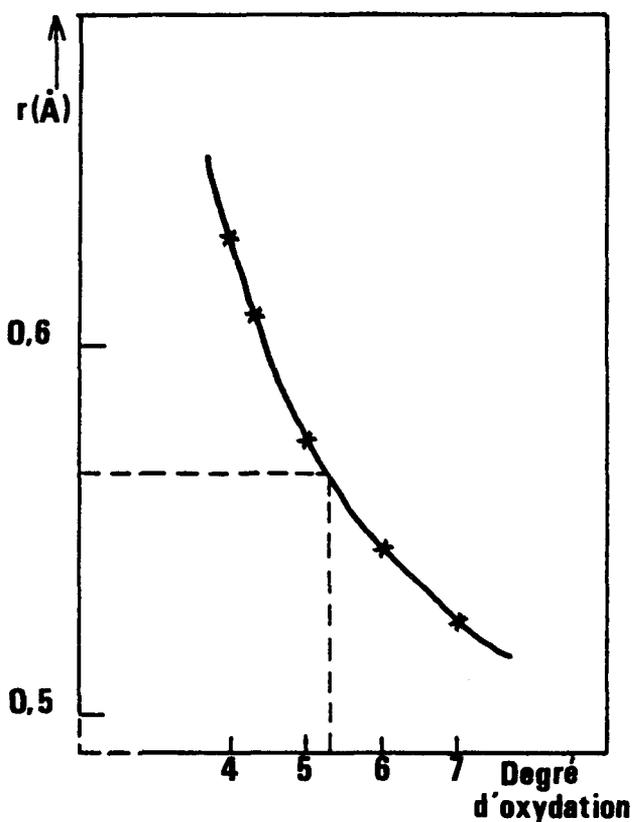


Figure 18

. Variation du rayon ionique de l'osmium en coordination VI en fonction du degré d'oxydation

. Liaison métal-métal

La distance entre les deux atomes d'osmium Os et Os' d'un même dimère Os_2O_{10} n'est que de 2,468 Å, c'est-à-dire bien inférieure à celle observée dans le métal et même inférieure à celle calculée dans $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$. Il existe donc, dans $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$, des liaisons directes Os-Os. Cette présence est confirmée par la valeur du coefficient α (1,16) qui est égal à

celui calculé pour $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$. Au vu de ces résultats, l'ordre de la liaison peut être voisin de deux, valeur compatible avec la courbe de variation de l'ordre de liaison en fonction de la distance métal-métal (Figure 19) tracée par F.A. COTTON (38), en utilisant les résultats d'un calcul d'orbitales moléculaires pour différents clusters : une distance M-M de 2,47 Å correspond à un ordre de deux, mais il convient d'être prudent car le nombre d'électrons par paire Os-Os est impair.

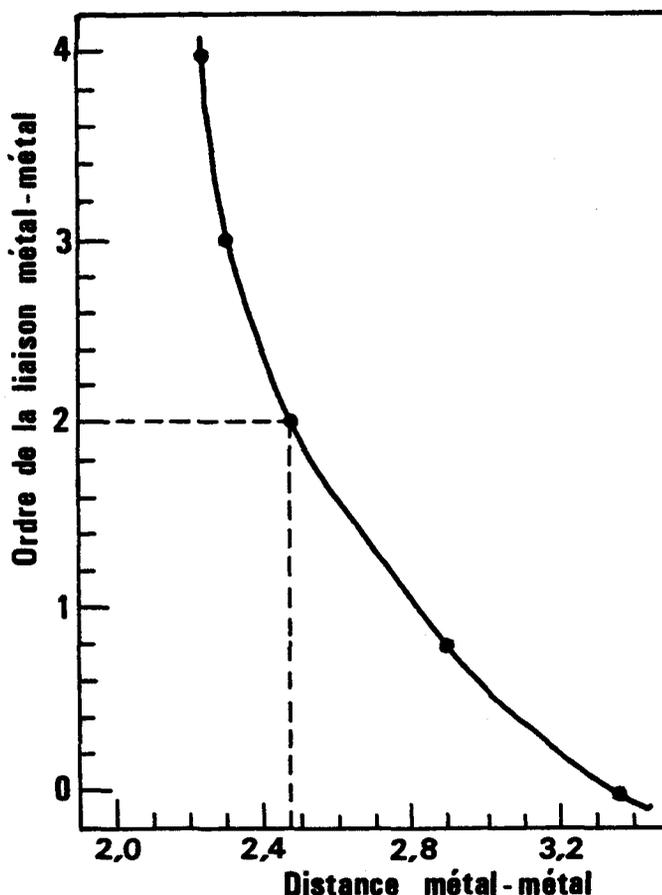


Figure 19

Ordre de la liaison Métal-Métal en fonction de la distance Métal-Métal dans les clusters contenant un métal 5d (D'après F.A. COTTON(38))

Contrairement à $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$, les dimères Os_2O_{10} ne sont pas reliés entre eux. Les plus courtes distances Os-Os entre atomes d'osmium appartenant à deux unités Os_2O_{10} différentes vaut environ 5,6 Å, les clusters Os_2O_{10} sont donc isolés. Le degré d'oxydation demi-entier est d'ailleurs

compatible avec une "délocalisation électronique" limitée aux deux atomes d'osmium d'un cluster. Un résultat analogue a été obtenu dans $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$ (71) qui est constitué de dimères Re_2O_{10} isolés, la distance Re-Re intra-cluster vaut 2,421(1) Å, mais, dans ce cas, le degré d'oxydation du rhénium est entier (+5). Avec le rhénium, un autre type de dimères oxygénés a été mis en évidence par K. WALTERSSON dans La_2ReO_5 (72) où le métal se trouve au degré +4 : la structure est construite sur des pyramides à base carrée ReO_4 dont le rhénium occupe le sommet; les pyramides sont reliées deux à deux par formation d'une liaison directe Re-Re de longueur 2,259(1) Å : par comparaison avec l'ion $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ (73), la présence d'une liaison d'ordre 4 est suggérée. Enfin, au moment de la rédaction de ce mémoire est paru un article de J.P. BESSE, G. BAUD, R. CHEVALIER et M. GASPERIN (74) décrivant la structure de $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$ dans lequel les deux types de dimères précédents coexistent.

La structure de $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$ peut aussi être comparée à celle de $\text{Cr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ qui a été étudiée par G. MEUNIER, B. FRIT et J. GALY (75) : ce composé est constitué d'anions complexes $(\text{Cr}_2\text{O}_{10})^{14-}$ reliés entre eux par des atomes de tellure d'une part, et, des groupements linéaires $(\text{Te}_2\text{O}_6)^{6+}$, d'autre part. Cette fois, contrairement à $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$, les atomes de chrome d'un même dimère sont éloignés l'un de l'autre par rapport au centre des octaèdres (Cr-Cr = 3,101(3) Å), alors que les atomes du pont oxygène sont fortement rapprochés (O-O = 2,54 Å).

Il est intéressant, dans ce type de structure, d'examiner la disposition des anions complexes les uns par rapport aux autres : les clusters $(\text{Os}_2\text{O}_{10})^{9-}$ sont entourés, dans un même feuillet, de quatre homologues situés à 5,61 Å et formant un carré pratiquement régulier. Le polyèdre de coordination est complété par la présence, dans deux feuillets parallèles, de dimères (à environ 7 Å) disposés aux sommets de deux carrés tournés d'un angle de 45° par rapport au précédent; la coordination des dimères est donc de 12.

Des situations de ce type, mais avec des coordinations variées, sont rencontrées dans les composés suivants : NbCl_5 (76), $\text{Cr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (75) et $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$ (71).

. Environnement des atomes de lanthane

Le tableau 29 rassemble les distances et les angles des polyèdres de coordination de La(1) et La(2).

Polyèdre de coordination autour de La(1) (Figure 20)			
La(1)-O(1) (2x)	2,618(8)	O(1)-La(1)-O(3)	62,1(3)
La(1)-O(2) (4x)	2,522(6)	O(1)-La(1)-O(2')	71,8(3)
La(1)-O(3) (2x)	2,399(9)	O(1)-La(1)-O(2)	108,2(4)
O(2)-O(2')	2,820(10)	O(3)-La(1)-O(2')	105,3(5)
O(1')-O(2)	3,016(10)	O(3)-La(1)-O(2)	74,7(3)
O(1)-O(2')		O(2)-La(1)-O(2')	68,0(3)
O(1)-O(3)	2,549(8)	O(1)-La(1)-O(3')	117,9(7)
O(2)-O(3)	2,987(9)	O(2')-La(1)-O(2'')	112,0(3)
O(2''')-O(3)			
Polyèdre de coordination autour de La(2) (Figure 21)			
La(2)-O(2) (2x)	2,679(7)	O(2)-La(2)-O(2''')	89,4(4)
La(2)-O(2') (2x)	2,682(5)	O(2)-La(2)-O(4)	59,9(3)
La(2)-O(3) (2x)	2,465(4)	O(2)-La(2)-O(4')	118,3(6)
La(2)-O(4) (2x)	2,443(6)	O(4)-La(2)-O(4')	75,1(5)
O(2)-O(3)	2,987(9)	O(4)-La(2)-O(2''')	68,8(2)
O(2')-O(3')		O(4')-La(2)-O(2''')	117,0(5)
O(2)-O(4)	2,564(8)	O(2)-La(2)-O(3')	
O(2')-O(4')		O(2')-La(2)-O(3)	70,9(3)
O(4)-O(2''')	2,902(7)	O(2')-La(2)-O(3')	
O(4')-O(2''')		O(2)-La(2)-O(3)	110,9(5)
O(3)-O(2''')	2,692(8)	O(3)-La(2)-O(3')	62,9(2)
O(3')-O(2''')		O(2)-La(2)-O(2''')	95,3(2)
O(3)-O(3')	2,752(13)		
O(4)-O(4')	2,979(18)		

Tableau 29

Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) à l'intérieur des polyèdres de coordination des atomes de lanthane.

(Les déviations standard sont entre parenthèses).

Dans les deux cas, c'est un cube déformé (Figure 20 et 21).



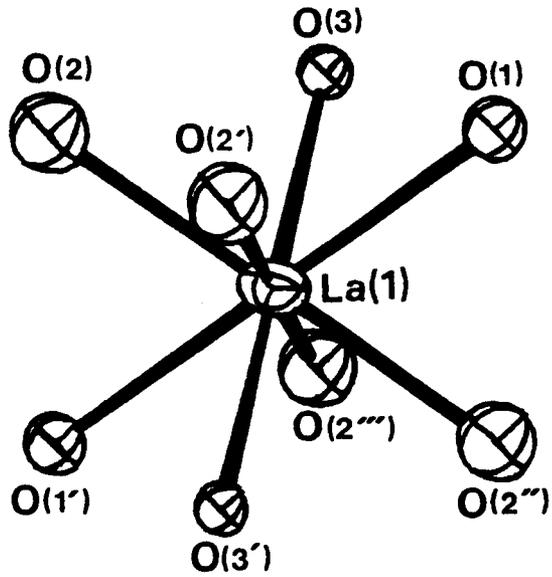


Figure 20
Environnement oxygéné de La(1)

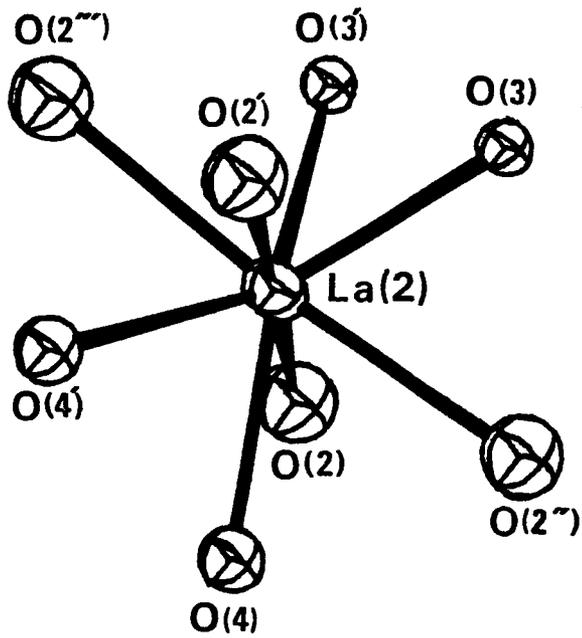


Figure 21
Environnement oxygéné de La(2)



La(1) relie entre eux quatre clusters en utilisant deux atomes d'oxygène de chacun : 1 O(1) et 1 O(3) pour les deux dimères situés à la même côte y que La(1) et 2 O(2) pour les dimères situés à des coordonnées x et y identiques mais à une côte y différente de La(1). Le polyèdre de coordination autour de La(2) est plus déformé; il est constitué de quatre atomes O(2), appartenant à quatre clusters différents mais qui conduisent cependant à quatre valeurs La(2)-O(2) sensiblement égales, de deux atomes O(3) et de deux atomes O(4), chaque cluster précédent mettant en commun avec La(2) soit un O(3) soit un O(4); quatre liaisons supplémentaires à 3,14 Å (2x La(2)-O(1)) et 3,21 Å (2x La(2)-O(4)) sont trop longues pour que les atomes correspondants soient inclus dans la sphère de coordination de La(2). Malgré la déformation plus importante, la moyenne des distances La(2)-O (2,57 Å) est proche de la moyenne La(1)-O (2,52 Å); toutes deux sont compatibles avec la valeur du rayon ionique pour La³⁺ en coordination 8 proposée par R.D. SHANNON (46) : 1,16 Å.

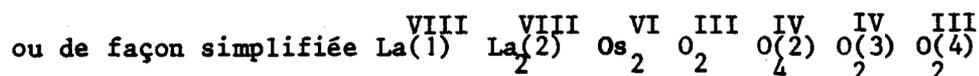
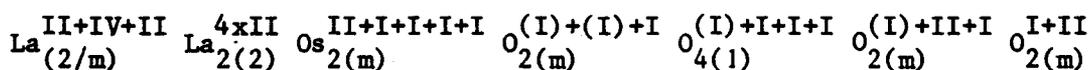
. Environnement des atomes d'oxygène

Deux types de coordination se présentent, d'indices 3 et 4 :

- O(1) est entouré de 2 atomes d'osmium Os et Os' à 1,996 et 1,999 Å et d'un atome La(1) à 2,681 Å; les quatre atomes [O(1), Os, Os' et La(1)] sont situés dans un même plan, l'angle Os-O(1)-Os'' vaut 86,3°. Il faut remarquer que ces quatre atomes appartiennent à un même feuillet : O(1) ne participe qu'à la cohésion à l'intérieur d'un feuillet. Au contraire, O(4) ne participe qu'à la cohésion entre les feuillets reliant les dimères Os₂O₁₀ aux atomes La(2) : il est entouré de deux atomes La(2) à 2,443 Å et d'un atome d'osmium à 1,952 Å.

- O(2) et O(3) assurent, à la fois, la cohésion intra et inter-feuillets : O(2) est entouré d'un atome La(1) (2,522 Å), de deux atomes La(2) (2,679 et 2,682 Å) et d'un atome d'osmium; la coordination de O(3) est sensiblement la même (un La(1) à 2,399 Å, deux La(2) à 2,465 Å et un osmium à 1,924 Å).

La formule de coordination de La₃Os₂O₁₀ peut donc s'écrire :



II.3.2. LE TETRAMERE $\text{Ru}_4\text{O}_{21}^{24-}$

Alors que nous abordions l'étude cristallographique de monocristaux isolés lors de préparations effectuées pour des rapports La:Ru inférieurs à 1, F.A. COTTON et C.E. RICE (32) ont publié un article concernant l'étude structurale de ces monocristaux; celle-ci leur a permis de déterminer la formule : $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$. Cette phase étant caractérisée par la présence de clusters isolés, il nous est paru intéressant de rappeler les principaux résultats obtenus par ces auteurs.

Les monocristaux de $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$ sont isolés lors de la réaction d'un mélange équimoléculaire de La_2O_3 et RuO_2 en présence de NaClO_3 , en quantité suffisante pour amener le degré d'oxydation du ruthénium de +4 à +4,5, et d'un excès de KCl jouant le rôle de flux. La réaction est effectuée en tube scellé sous vide à 950°C. Des monocristaux de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ sont également présents.

$\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$ cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial $\text{P6}_3\text{cm}$) : $a = 9,885(2)$, $c = 10,805(2)$ Å, $Z = 2$. La figure 22 représente la projection de la structure de $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$ dans le plan a-b; l'assemblage des octaèdres de coordination RuO_6 est représenté sur la figure 23 : la structure de $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$ est constituée d'octaèdres RuO_6 , unis par des sommets pour former des unités $\text{Ru}_4\text{O}_{21}^{24-}$, celles-ci sont reliées par des ions La^{3+} et peuvent être considérées comme isolées les unes des autres puisque la plus courte distance Ru-Ru entre unités différentes vaut 5,40 Å. Ce cluster $\text{Ru}_4\text{O}_{21}^{24-}$ est représenté en détail sur la figure 24 (les figures 22, 23 et 24 sont reproduites d'après l'article de F.A. COTTON et C.E. RICE) : il est formé d'un atome Ru(1) et de trois atomes équivalents Ru(2) reliés par un axe 3. La moyenne des distances Ru-O pour les octaèdres $\text{Ru}(1)\text{O}_6$ et $\text{Ru}(2)\text{O}_6$ est sensiblement la même (1,96 et 1,98 Å respectivement).

Outre le fait que les unités octaédriques associées dans le cluster sont deux fois plus nombreuses que dans $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$, les deux phases se distinguent au niveau de l'interaction métal-métal puisque, dans $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$, les plus courtes distances Ru(1)-Ru(2) (3,67 Å) traduisent l'absence de liaison directe significative. Par contre, le degré d'oxydation moyen du métal de transition est également non-entier : + 4,5; la proximité des moyennes des distances Ru(1)-O et Ru(2)-O n'incite pas à attribuer des

degrés d'oxydation entiers aux atomes métalliques, F.A. COTTON et C.E. RICE envisagent plutôt une délocalisation des électrons $d\pi$ par l'intermédiaire des atomes d'oxygène des chaînes Ru(1)-O-Ru(2).

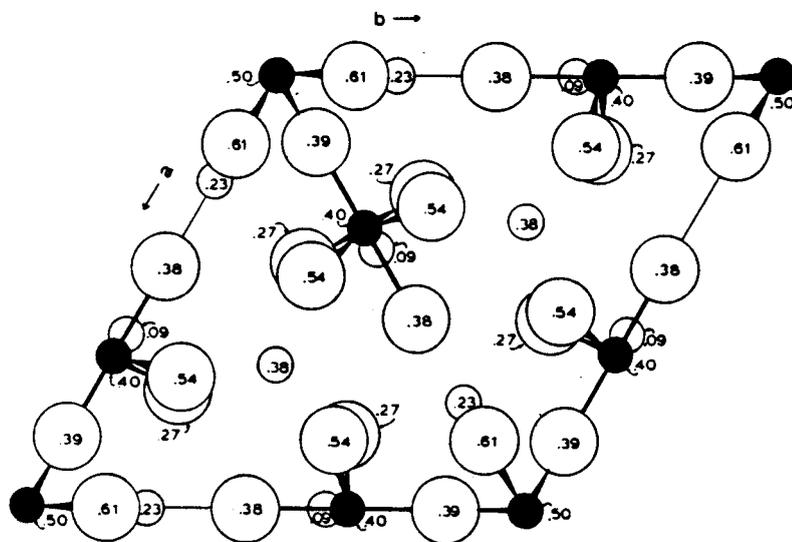


Figure 22

Projection de la structure de $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$ dans le plan a-b

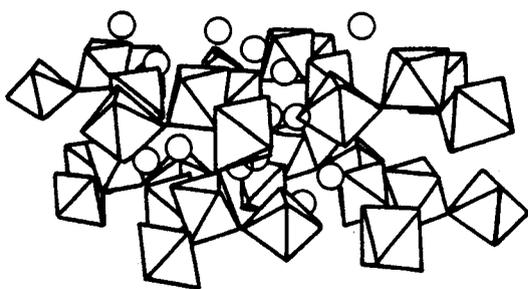


Figure 23

L'enchaînement des octaèdres

RuO_6 dans $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$

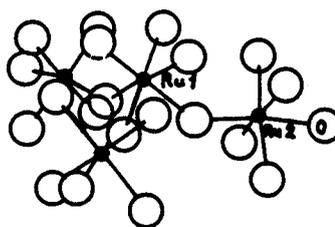
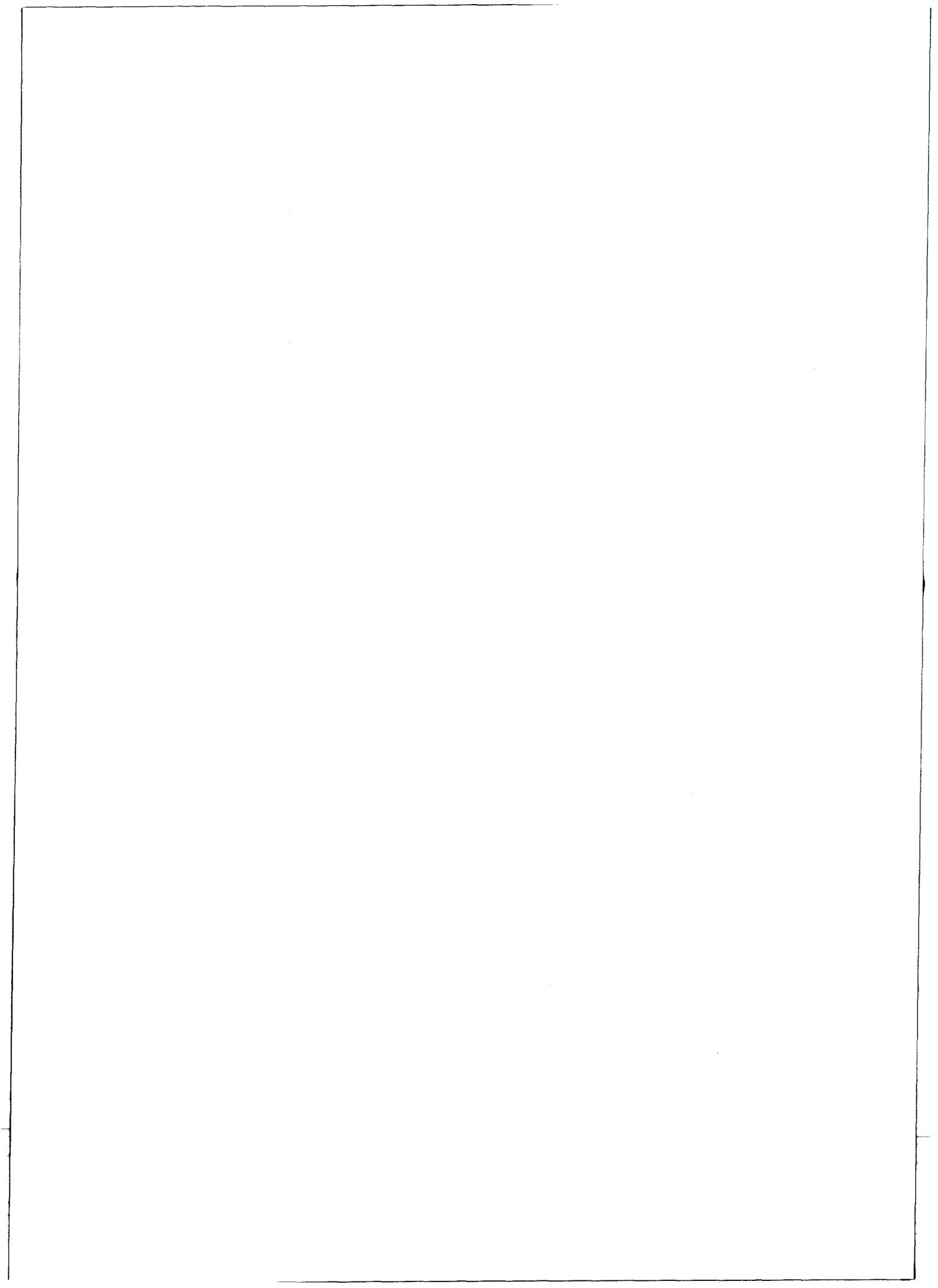


Figure 24

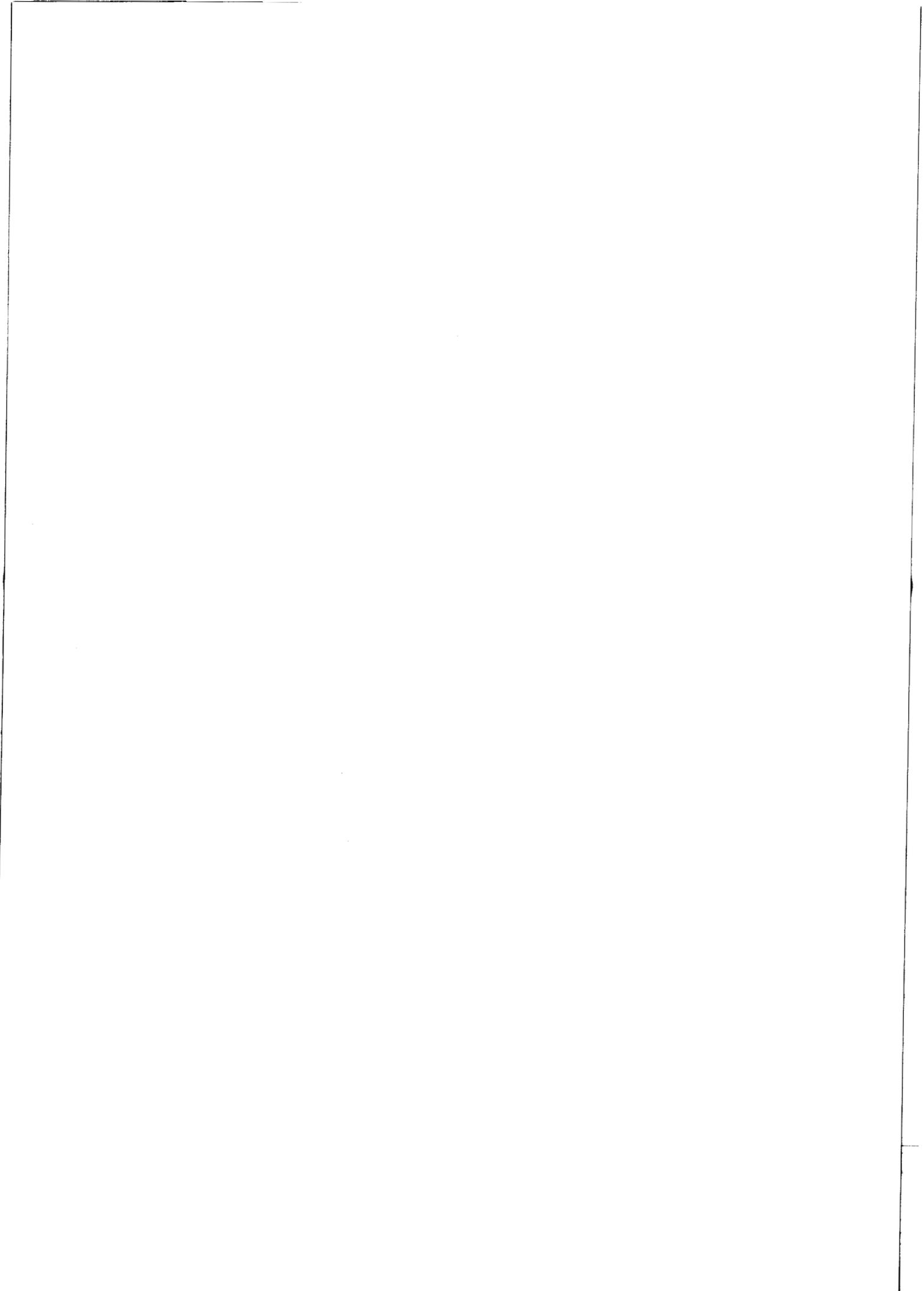
Le tétramère $\text{Ru}_4\text{O}_{24}^{2-}$



CHAPITRE III

ETUDE D'OXYDES DONT LA STRUCTURE EST CARACTERISEE PAR

DES FEUILLETS DE TYPE PEROVSKITE : NdOsO_4 ET $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$



III.1. - INTRODUCTION : LA STRUCTURE PEROVSKITE ET LES STRUCTURES DERIVEES

Les deux composés qui font l'objet de ce chapitre III sont caractérisés par une structure constituée de feuillets de type pérovskite. Aussi, avant d'aborder leur étude, nous a-t-il semblé utile de rappeler brièvement la structure pérovskite et de citer les différents types structuraux construits sur des feuillets de nature pérovskite.

III.1.1. LA STRUCTURE PEROVSKITE

Les pérovskites forment une famille de composés de structure similaire à celle du minéral CaTiO_3 . Leur formule générale est ABX_3 (A = gros cation, B = petit cation, X = anion), cependant il existe des pérovskites de formule $\text{A}_{1-x}\text{A}'\text{BX}_3$, $\text{AB}_{1-x}\text{B}'\text{X}_3$, $\square_{1-x}\text{A}\text{BX}_3$ (\square = lacune) et des pérovskites ordonnées comme $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$.

La structure pérovskite idéale adopte une maille cubique (Figure 25) : les octaèdres BX_6 sont reliés par des sommets pour former le squelette tridimensionnel $(\text{BX}_3)_n$ de base. Le cation A, occupant le centre de la maille, est entouré de douze anions X qui forment un cubo-octaèdre. Le paramètre de la maille, pour les oxydes, est voisin de $a_0 \approx 3,9 \text{ \AA} (= 2 R_0^- \times \sqrt{2})$.

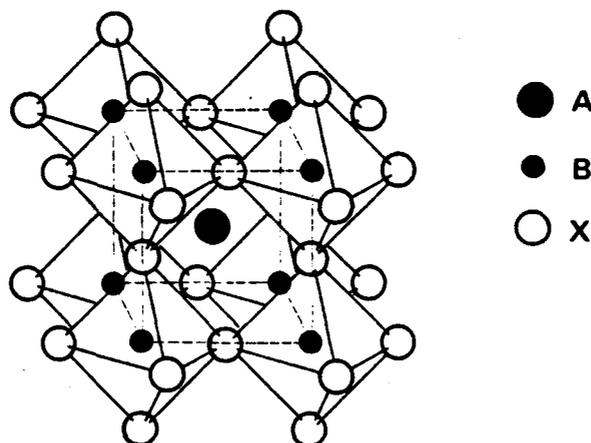
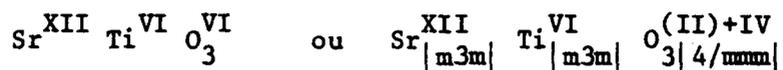


Figure 25

La structure pérovskite

SrTiO_3 est un exemple de composé adoptant la structure pérovskite idéale $a_0 = 3,905 \text{ \AA}$, $Z = 1$, G.S. : $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, la formule développée s'écrit alors :



Il existe, cependant, de nombreuses déformations de cette structure idéale, entraînant une diminution de la symétrie de la maille; un exemple remarquable est celui de BaTiO_3 qui présente, en fonction de la température, les transformations polymorphiques suivantes :

Rhomboédrique \rightleftharpoons orthorhombique \rightleftharpoons quadratique \rightleftharpoons cubique

LaRuO_3 , préparé par R.J. BOUCHARD et J.F. WEIHER (7), appartient à la variété orthorhombique ($a = 5,4944(6) \text{ \AA} \approx a_0/\sqrt{2}$, $b = 5,7789(5) \text{ \AA} \approx a_0/\sqrt{2}$, $c = 7,8548(7) \text{ \AA} \approx 2 a_0$) dont le prototype est GdFeO_3 . Selon M. MAREZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER (77) qui ont déterminé sa structure, les octaèdres FeO_6 sont légèrement déformés et inclinés les uns par rapport aux autres et produisent l'enchaînement représenté sur la figure 26; le polyèdre GdO_{12} (Figure 27) est tellement déformé (quatre distances entre 3,18 et 3,54 \AA) que la coordination réelle du gadolinium est plus proche de 8 que de 12.

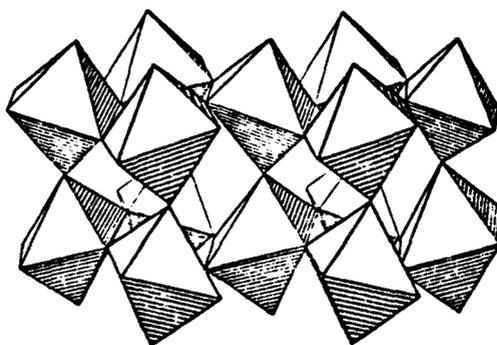


Figure 26

L'enchaînement octaédrique dans les phases du type GdFeO_3 (d'après (62)).

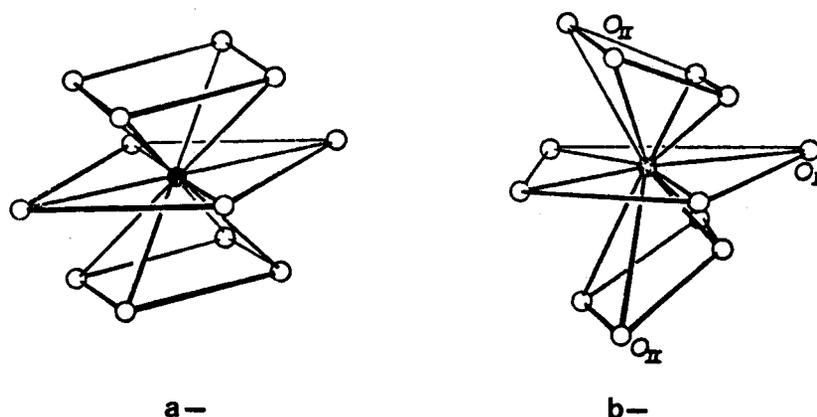


Figure 27

Environnement du cation A dans les phases ABO_3 (d'après (62)).

- a - polyèdre AO_{12} dans les pérovskites normales cubiques;
- b - polyèdre AO_8 dans les pérovskites orthorhombiques du type $GdFeO_3$
(les atomes O_{II} sont exclus du polyèdre de coordination).

III.1.2. LES STRUCTURES A FEUILLETS PEROVSKITE

III.1.2.1. La structure de $BaZnF_4$

De nombreux fluorures doubles de formule générale ABF_4 (78, 79, 80, 81) : A = Ba, Sr; B = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, constituent une famille isostructurale dont les membres sont doués de remarquables propriétés physiques : par exemple, les phases $BaMF_4$ sont ferroélectriques si M = Mg, Co, Ni et Zn (82); elles ont donné lieu à des études magnétiques (83), diélectriques (84) et de résonance Mössbauer (81). La première étude structurale de ces phases, due à H.G. Von SCHENERING et P. BLECKMANN (85), a été réalisée sur un monocristal de $BaZnF_4$. Les données cristallographiques sont rappelées dans le tableau 30.

Système cristallin	Orthorhombique
Paramètres	a = 4,206 Å b = 14,563 Å c = 5,841 Å
G.S.	Cmc2 ₁
Z	4

Tableau 30

Données cristallographiques de $BaZnF_4$

La projection de la structure de $BaZnF_4$ sur le plan yOz est schématisée sur la figure 28. Les octaèdres ZnF_6 sont reliés par des sommets pour former des feuillets parallèles au plan (010) de formule $(Zn_2F_8)_\infty$, ces feuillets ont deux octaèdres d'épaisseur; les ions Ba^{2+} , insérés entre les feuillets, assurent la cohésion de l'ensemble. La structure de $BaZnF_4$ peut être déduite de la structure pérovskite par des coupes parallèles au plan (011) du cube de période $a_0/2$ (pour rendre compte de l'épaisseur), suivies d'une translation le long de la direction 100 du cube d'amplitude $a_0/2$ (Figure 29).

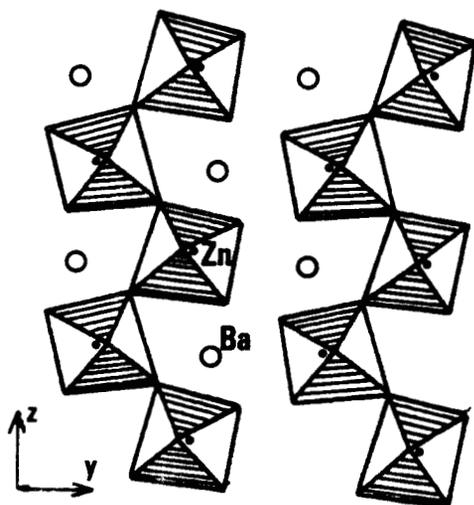


Figure 28

Projection de la structure de $BaZnF_4$ sur le plan yOz

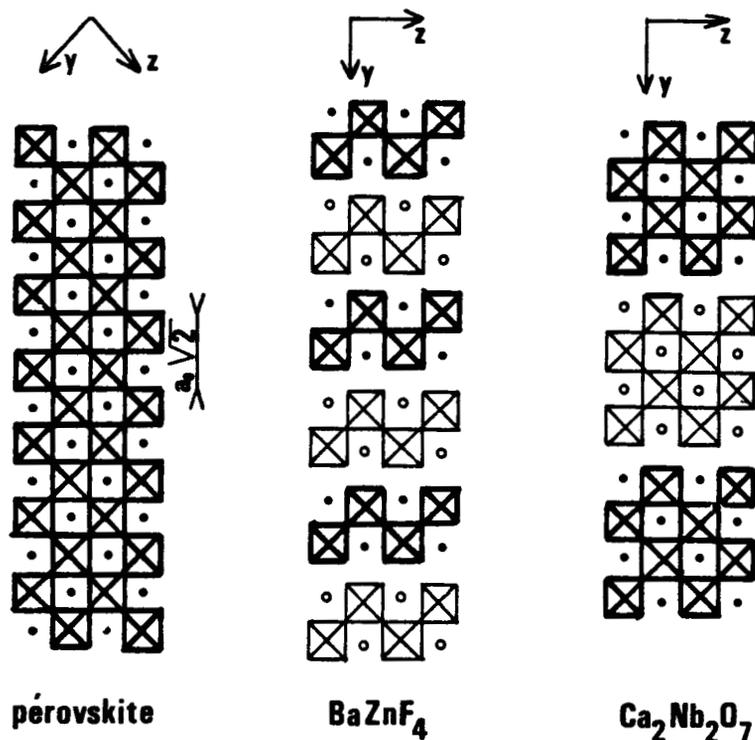


Figure 29

Relation entre les structures pérovskite - $BaZnF_4$ - $Ca_2Nb_2O_7$

Quelques oxydes de formule générale $A^{3+}B^{5+}O_4$ adoptent ce type structural mais l'enchaînement octaédrique subit une déformation qui entraîne une diminution de la symétrie qui est :

- monoclinique dans $LaTaO_4$ et ses homologues $ATaO_4$ (A = Ce, Pr, Pu) (86, 87),
- triclinique dans les formes haute température de $BiNbO_4$ et $BiTaO_4$ (88).

Dans les deux cas les groupes d'espace sont centrosymétriques ($P2_1/c$ ou $P\bar{1}$) alors que les fluorures ont des structures non centrosymétriques (G.S. $Cmc2_1$). Aucun oxyde mixte, orthorhombique comme les fluorures, n'était connu à ce jour. Signalons, enfin, l'existence d'un oxyfluorure $NaNbO_2F_2$ dont la structure à feuillets de deux octaèdres d'épaisseur a été déterminée par S. ANDERSON et J. GALY (89).

III.1.2.2. La structure de $Ca_2Nb_2O_7$

Les composés $A_2Ti_2O_7$ (A = La, Nd) et $A_2Nb_2O_7$ (A = Ca, Sr) ont fait l'objet de nombreuses études structurales (90 à 99) : ils sont de symétrie orthorhombique ou monoclinique. Dans les deux cas, la structure peut être décrite à partir de la phase pérovskite ABO_3 par des cisaillements parallèles au plan (011) du cube (Figure 29), analogues à ceux permettant de déduire la structure de $BaZnF_4$, mais cette fois d'amplitude $2 a \sqrt{2}$. Ces cisaillements délimitent alors des feuillets d'épaisseur quatre octaèdres dont la formule est $(B_4O_{14})_\infty$. Les cations A sont situés, d'une part, dans les cavités dodécaédriques ménagées au sein des feuillets et, d'autre part, entre les feuillets où ils assurent la cohésion de la structure.

III.1.2.3. La série $A_n B_n O_{3n+2}$

L'analogie structurale entre $BaZnF_4$, $Ca_2Nb_2O_7$ et la pérovskite permet d'envisager l'existence de composés où l'épaisseur du feuillet pérovskite soit égale à n octaèdres, n prenant une valeur quelconque. La formule de ces composés serait alors $A_n B_n O_{3n+2}$, la pérovskite ABO_3 constituant le terme $n = \infty$, $BaZnF_4$ le terme $n = 2$ ($Ba_2Zn_2O_8$) et $Ca_2Nb_2O_7$ le terme $n = 4$ ($Ca_4Nb_4O_{14}$).

Deux systèmes ont fait l'objet d'études approfondies par voie cristallographique et par microscopie électronique : $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) - CaTiO_3 (100, 101, 102, 103) et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - NaNbO_3 (102, 104, 105).

De nombreux composés répondant à la formule $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ont pu être isolés; les termes principaux mis en évidence l'ont été pour $n = 5$ et 6 et pour la valeur demi-entière $n = 4,5$; à titre d'exemples, citons : $\text{Nd}_4\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_{4,5}\text{O}_{15,5}$ ($n = 4,5$), $\text{Nd}_4\text{CaTi}_5\text{O}_{17}$ ($n = 5$) et $\text{Nd}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ ($n = 6$) isolés dans le système $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - CaTiO_3 (103).

Les paramètres de ces différentes phases se déduisent de celui de la maille cubique de la pérovskite ($a_0 \approx 3,9 \text{ \AA}$) à l'aide des expressions suivantes :

- si la symétrie est orthorhombique :

$$a_n = a_0 \text{ ou } 2 a_0$$

$$b_n = n a_0 \sqrt{2} + 2 K \text{ (n pair ou impair)}$$

$$c_n = a_0 \sqrt{2}$$

- si la symétrie est monoclinique :

$$a_n = 2 a_0$$

$$b_n = \frac{1}{2 \sin \gamma} (n a_0 \sqrt{2} + 2 K) \text{ (pour n pair)}$$

$$b_n = \frac{1}{\sin \gamma} (n a_0 \sqrt{2} + 2 K) \text{ (pour n impair)}$$

$$c_n = a_0 \sqrt{2}$$

$$\text{tg } \gamma = - \frac{1}{a_0} (n a_0 \sqrt{2} + 2 K)$$

Le coefficient K représente approximativement l'écart entre deux feuillets et est essentiellement fonction du cation A, il vaut respectivement 1,80, 1,95 et 2,25 Å pour $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Enfin, il faut signaler que, lors d'une étude très complète des oxydes de type pérovskite du système Ca-Nb-O, M. HERVIEU, F. STUDER et B. RAVEAU (106) ont observé une série de phases multiples $\text{Ca}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ ($n = 4,25; 4,5$ et 5) intermédiaires entre les composés limites ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($n = 4$) et CaNbO_3 ($n = \infty$)) dans lesquelles le niobium est présent à deux degrés d'oxydation (IV et V).

III.2. - UN COMPOSE DU TYPE $BnZnF_4 : NdOsO_4$

Dans le système La-Os-O, nous avons isolé un composé, $La_3Os_2O_{10}$, dont la structure est caractérisée par l'existence de dimères Os_2O_{10} .

Dans les systèmes Nd-Re-O et La-Re-O ont été préparées deux phases de formules proches Nd_2ReO_{5+x} (107) et La_2ReO_5 (66). Leur étude structurale (71, 72) a permis, pour la première, de préciser sa formule $Nd_4Re_2O_{11}$ et, pour la seconde, de la confirmer.

$Nd_4Re_2O_{11}$ est constitué de dimères Re_2O_{10} semblables à ceux mis en évidence dans $La_3Os_2O_{10}$; par contre, La_2ReO_5 contient des dimères Re_2O_8 constitués de deux unités ReO_4 pratiquement plan carré, associées au moyen d'une liaison Re-Re très forte ($Re-Re = 2,259 \text{ \AA}$), la formule s'écrit alors $La_4Re_2O_{10}$.

Il nous a semblé intéressant d'examiner le système Nd-Os-O dans lequel nous espérons isoler un composé isotype de l'un ou l'autre des précédents : $Nd_3Os_2O_{10}$, $Nd_4Os_2O_{11}$ ou $Nd_4Os_2O_{10}$. De plus, la possibilité d'existence d'une phase $Nd_8Os_4O_{21}$, isotype de $La_8Ru_4O_{21}$, n'est pas à exclure.

III.2.1. PREPARATION

La seule étude structurale mettant en jeu les oxydes de néodyme et d'osmium est due à I.S. SHAPLYGIN et V.B. LAZAREV (25) qui ont isolé, par action de l'hydroxyde de néodyme sur OsO_2 , une phase pyrochlore $Nd_2Os_2O_7$.

Nous avons limité nos investigations à deux compositions :

- une correspondant à celle ayant permis la formation des plaquettes $La_3Os_2O_{10}$;

- l'autre, où le rapport Nd:Os = 2, correspond aux composés $La_4Re_2O_{10}$ et $Nd_4Re_2O_{11}$, est semblable à celui ayant permis à C.E. RICE et F.A. COTTON d'isoler des monocristaux des phases $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_8Ru_4O_{21}$ (63, 32). Dans le premier cas, 168,2 mg de Nd_2O_3 et 285,3 mg d'Os sont intimement broyés, le mélange est additionné de 183 mg de $KClO_3$; l'ensemble, maintenu dans une nacelle d'or, est introduit dans un tube de silice qui est scellé sous vide. Celui-ci est chauffé à $300^\circ C/h$ jusque $900^\circ C$,

Faint, illegible text covering the majority of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

par C.E. RICE et F.A. COTTON dans $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$ (32); cette analogie laisse supposer la possibilité d'existence d'unités similaires, l'empilement de celles-ci et des ions Nd^{3+} étant différent. La détermination de la structure de cette phase devrait se révéler particulièrement intéressante.

Pour chacune des espèces monocristallines précédentes, nous avons vérifié, par microanalyse électronique, la présence de néodyme et d'osmium et l'absence d'éléments étrangers, tout au moins en quantité significative, tels que K, Na, Au, Si, Cl.

III.2.2. ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE NdOsO_4

III.2.2.1. Détermination de la structure

Une plaquette isolée dans le premier mélange, de dimensions $0,008 \times 0,067 \times 0,265 \text{ mm}^3$, a été retenue pour l'étude structurale. Elle est orientée de façon à confondre l'axe de rotation avec la grande dimension. L'étude, dans cette orientation, par les méthodes habituelles, montre l'appartenance au système orthorhombique avec des paramètres $a = 14,78 \text{ \AA}$, $b = 5,45 \text{ \AA}$, $c = 3,79 \text{ \AA}$. Cependant des strates intermédiaires sont observées sur le cliché de cristal tournant et conduisent à doubler le paramètre c . Si ces dernières sont négligées, la condition d'existence des réflexions (hkl , $h + l = 2n$; $Ok\ell$, $k = 2n$) indique les groupes d'espace $\text{Bb2}_1\text{m}$ ou Bbmm , ou en prenant l'orientation conventionnelle des Tables Internationales les groupes spatiaux Cmc2_1 ou Cmcm avec les paramètres $a = 3,8 \text{ \AA}$, $b = 14,8 \text{ \AA}$, $c = 5,45 \text{ \AA}$. Si les strates intermédiaires sont prises en compte, les conditions d'existence des réflexions : $Ok\ell$, $k + l = 2n$ et $hk0$, $h = 2n$ indiquent le groupe d'espace Pnma ou $\text{Pn2}_1\text{a}$ (ou Pnam ou Pna2_1 avec $a = 14,88 \text{ \AA}$, $b = 7,6 \text{ \AA}$, $c = 5,45 \text{ \AA}$). Ces paramètres sont confirmés et affinés lors de la collecte des intensités : $a = 14,859 \text{ \AA}$, $b = 7,550 \text{ \AA}$, $c = 5,478 \text{ \AA}$. L'exploration d'un demi-espace réciproque limité par la sphère $\theta \leq 30^\circ$ qui correspond aux valeurs $-20 \leq h \leq 20$, $-7 \leq k \leq 7$, $0 \leq l \leq 9$ a permis de recueillir 3737 réflexions dont 2587 ont une intensité supérieure à trois fois leur écart-type et sont considérées comme significatives. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation. En raison des valeurs élevées des coefficients d'absorption massique du néodyme et de l'osmium ($53,2$ et $106 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2$) des corrections d'absorption sont indispensables ; pour

les réaliser, il est nécessaire de connaître la formule de la phase; quelques remarques et analogies vont nous permettre d'émettre sur celle-ci une hypothèse plausible qui sera confirmée par la suite. Si nous examinons les paramètres de la maille, par exemple ceux de la sous-maille correspondant au groupe spatial $Cmc2_1$ ou $Cmcm$, a et c valent approximativement a_0 et $a_0\sqrt{2}$, b est voisin de $n a_0\sqrt{2} + 2K$ avec $n = 2$ et $K = 1,95$ qui est précisément la valeur obtenue pour $Nd_2Ti_2O_7$; d'autre part, le groupe d'espace est identique à celui de $BaZnF_4$; on peut donc penser que la phase étudiée adopte une structure isotype et lui attribuer la formule $NdOsO_4$. La présence de quatre unités formulaires par maille permet de calculer une densité théorique égale à 8,61; le coefficient d'absorption vaut alors $\mu = 603,3 \text{ cm}^{-1}$ et le facteur de transmission varie de 0,037 à 0,61.

Les réflexions hkl et $hk\bar{l}$ n'étant, dans le cas des groupes $Cmc2_1$ et $Pna2_1$, pas équivalentes, nous avons préféré, dans un premier temps, ne pas effectuer de moyenne sur les intensités des réflexions et, dans le but de minimiser les temps de calcul, déterminer la structure à partir des réflexions d'une unité asymétrique ($h, k, l \geq 0$). La détermination structurale est abordée, dans la sous-maille, en supposant le groupe spatial $Cmc2_1$. Les maximums observés sur la fonction de Patterson tridimensionnelle ont des coordonnées mal définies, cependant il est possible de les interpréter en supposant que l'osmium et le néodyme occupent des sites $4a(Oyz)$ avec $y \approx 0,42$ et $z \approx 0$ et $y \approx 0,17$ et $z \approx 0$ respectivement. Cependant la coordonnée y du site occupé par Nd ne permet le calcul que de valeurs très approchées des coordonnées relevées pour les maximums correspondants aux distances interatomiques Nd-Os; d'autre part, aucun maximum sur la fonction de Patterson ne permet de rendre compte des distances interatomiques Nd-Nd; ces différentes remarques incitent à penser que les atomes de néodyme occupent partiellement différentes positions proches de la précédente. Néanmoins, l'affinement a été entrepris avec les coordonnées précédentes comme hypothèse de départ, il converge jusque $R = 0,178$; une série-différence révèle alors la présence de deux pics positifs de part et d'autre de la position occupée par Nd, ces deux positions sont alors introduites dans le processus d'affinement en leur affectant un taux d'occupation de 50 %; la valeur du facteur de reliabilité atteinte est alors de 0,08 et les résultats sont rassemblés dans le tableau 30.

Atome	Site	x	y	z	B (\AA^2)
Os	4a	0	0,4171(2)	0	0,10(5)
0,5 Nd(1)	4a	0	0,1863(7)	0,071(2)	0,25(15)
0,5 Nd(2)	4a	0	0,1546(6)	0,012(3)	0,33(13)

Tableau 30

Résultats de l'affinement dans le groupe $Cmc2_1$

Une série-différence est calculée mais elle est difficilement interprétable; aussi avons-nous préféré poursuivre la détermination structurale dans la vraie maille $Pna2_1$. Les relations entre les coordonnées dans les deux groupes spatiaux sont relativement difficiles à établir : soient x, y, z les coordonnées dans la sous-maille et X, Y, Z les coordonnées dans la vraie maille, les deux relations :

$$I \quad X = y + 1/4 \quad ; \quad Y = 1/2(1/4 - x) \quad ; \quad Z = 1/4 - z$$

$$II \quad X = y + 1/4 \quad : \quad Y = 1/2 + 1/2(1/4 - x) \quad ; \quad Z = 1/4 - z$$

permettent, à partir des quatre positions du site 4a occupé par Os, de générer les 8 positions qu'occupe cet élément dans la vraie maille. Par contre, dans le cas de Nd, seule l'une ou l'autre de ces relations doit être appliquée aux coordonnées des positions occupées dans la sous-maille. Le tableau 31 regroupe les correspondances entre les positions dans les deux groupes; dans $Cmc2_1$, les indices correspondent aux opérations suivantes :

$$i(0, y, z), \quad ii(1/2, 1/2+y, z), \quad iii(0, y, 1/2+z), \quad iv(1/2, 1/2-y, 1/2+z)$$

alors que dans $Pna2_1$, ils correspondent à :

$$i(\bar{X}, \bar{Y}, Z), \quad ii(X, Y, 1/2+Z), \quad iii(1/2-X, 1/2+Y, 1/2+Z), \quad iv(1/2+Y, 1/2-Y, Z).$$

(Os) _i	I →	Os(1) _i	Nd(1) _i	I →	Nd(1) _i
	II →	Os(2) _i		II →	Nd(1) _{iv}
(Os) _{ii}	I →	Os(2) _{iv}	Nd(1) _{iii}	II →	Nd(1) _{iii}
	II →	Os(1) _{iv}		I →	Nd(1) _{ii}
(Os) _{iii}	I →	Os(2) _{iii}	Nd(2) _i	II →	Nd(2) _i
	II →	Os(1) _{iii}		I →	Nd(2) _{iv}
(Os) _{iv}	I →	Os(1) _{iv}	Nd(2) _{iii}	I →	Nd(2) _{iii}
	II →	Os(2) _{iv}		II →	Nd(2) _{ii}

Tableau 31

Relations entre les différentes positions atomiques dans la sous-maille ($Cmc2_1$) et la vraie maille ($Pna2_1$)

Les coordonnées des atomes valent alors dans la grande maille :

Os(1)	x ≈ 0,666	y ≈ 0,125	z ≈ 0,25
Os(2)	x ≈ 0,666	y ≈ 0,625	z ≈ 0,25
Nd(1)	x ≈ 0,40	y ≈ 0,125	z ≈ 0,24
Nd(2)	x ≈ 0,44	y ≈ 0,625	z ≈ 0,19

L'affinement de ces coordonnées et des facteurs de température isotropes conduit à une valeur de $R = 0,095$. Une série-différence permet alors de localiser les atomes d'oxygène dans des positions telles que les distances soient compatibles avec un environnement oxygéné octaédrique des atomes d'osmium. Leur introduction dans le processus d'affinement, s'il permet un abaissement de R , conduit à des facteurs de température inacceptables (certains deviennent négatifs). Le rejet de certaines réflexions permet de remédier à cet inconvénient : l'élimination de trois réflexions telles que $|F_{obs} - F_{cal}| > 100$ conduit à des coefficients de température positifs et à la valeur $R = 0,057$ (la valeur de l'indice calculée en incluant les réflexions rejetées R_r vaut 0,064) : l'intervention "négative" de ces réflexions est peut-être liée aux faits qu'aucune moyenne n'a été

effectuée et que les corrections d'absorption restent imparfaites en raison de la forme en plaquette du monocristal. Un seuil de rejet plus strict ($|F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}| > 3 E$, E étant l'écart-type sur les facteurs de structure soit ici 10) permet d'obtenir des valeurs des coefficients B plus homogènes, R diminue à la valeur 0,047 et même R_r diminue (0,063). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 32. Le nombre de réflexions utilisées est alors de 667. Nous avons essayé de déterminer la configuration absolue de la structure; pour cela, le signe de $\Delta f''$ est rendu négatif, les valeurs de R obtenues ($R = 0,047$ et $R_r = 0,064$) ne permettent pas de trancher bien que, dans ce cas, 7 réflexions supplémentaires soient rejetées. La même incertitude demeure si l'on utilise l'ensemble des réflexions hkl et $hk\bar{l}$; cela est dû, sans doute, au fait que les écarts à la centrosymétrie sont très faibles.

	x	y	z	B
Nd(1)	4037(1)	1213(3)	2456(5)	57(3)
Nd(2)	4368(1)	6230(3)	1892(4)	42(3)
Os(1)	6658(1)	1206(2)	2500	21(2)
Os(2)	6681(1)	6205(2)	2547(4)	21(2)
O(1)	6006(19)	1642(42)	-340(63)	89(50)
O(2)	9427(18)	1544(42)	-358(60)	60(49)
O(3)	5847(18)	6040(44)	-195(58)	74(45)
O(4)	9510(17)	5989(43)	-555(53)	55(47)
O(5)	7786(20)	1706(38)	840(52)	78(46)
O(6)	7704(17)	5762(34)	662(48)	36(40)
O(7)	1607(15)	1212(40)	3441(49)	47(34)
O(8)	6722(17)	8756(46)	1724(58)	91(40)

Tableau 32

Coordonnées fractionnaires ($\times 10^4$) et coefficients de température isotropes ($\times 10^{29} \text{Å}^2$) pour NdOsO_4

Les déviations standard sont entre parenthèses.

Enfin, une tentative d'attribution de coefficients d'agitation thermique anisotrope aux atomes métalliques a échoué : le déterminant des coefficients β_{ij} pour l'atome Nd(2) devient négatif; cette difficulté est, sans doute, liée au caractère particulier de cette structure qui contient des pseudo-éléments de symétrie et à l'imperfection des corrections d'absorption.

III.2.2.2. Description de la structure de NdOsO₄

Dans les figures et les tableaux qui suivent, le code de symétrie utilisé est le même que celui décrit précédemment, les translations de maille ne sont pas précisées.

NdOsO₄ adopte une structure du type BaZnF₄ : les octaèdres OsO₆ sont reliés entre eux par des sommets pour former des feuillets de type pérovskite d'épaisseur deux octaèdres (Figure 30); ces feuillets sont parallèles au plan (100) qui est le plan de clivage des monocristaux et sont reliés entre eux par des atomes de néodyme (Figure 31).

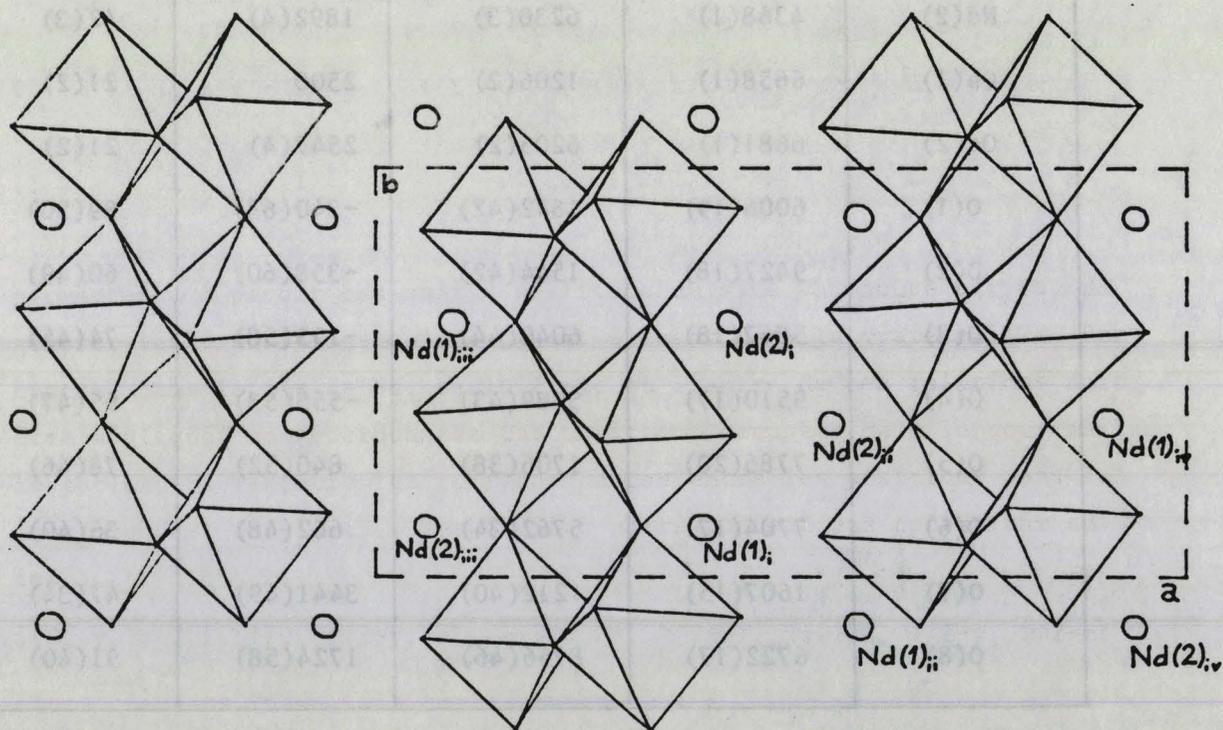


Figure 30

Projection suivant la direction *c* de la structure NdOsO₄

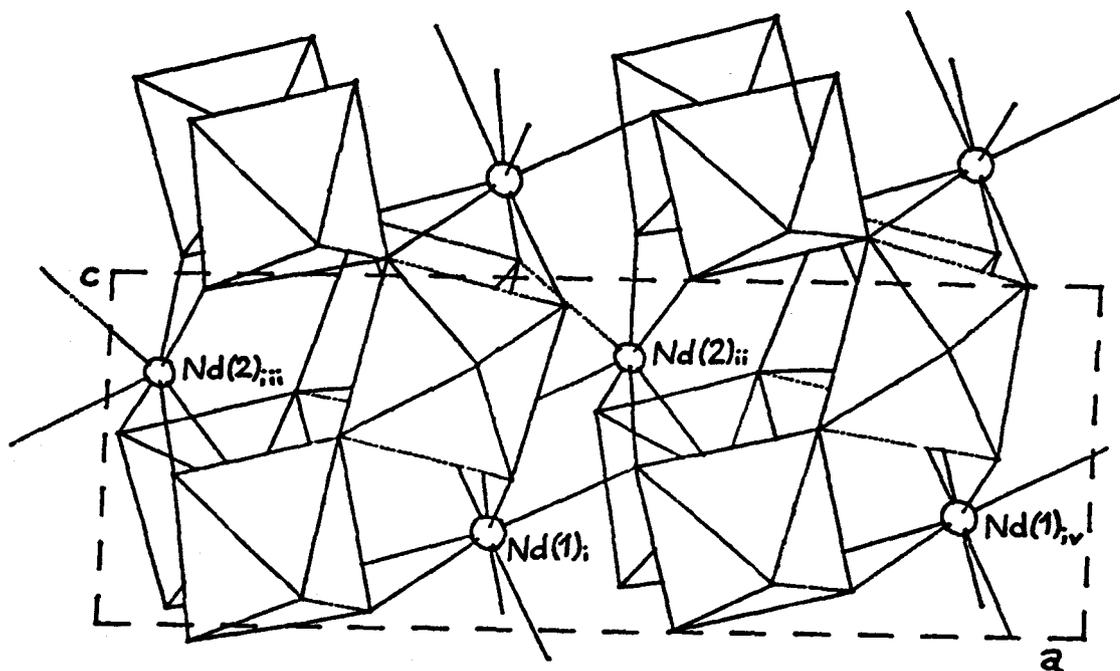


Figure 31

Vue en perspective de la structure NdOsO₄

La structure de NdOsO₄ se distingue de celle de BaZnF₄ par deux traits : on note dans le premier, d'une part, l'occupation par Nd de deux sites cristallographiques différents, et, d'autre part, l'inclinaison des octaèdres OsO₆ dont les plans de base oscillent autour d'une position moyenne, les chaînes Os-O s'allongent en zigzags dans la direction b (l'angle Os(1)-O(8)-Os(2) vaut 153,5° et l'angle Os(1)-O(7)_{iv}-Os(2) 149,7°). Cette déformation n'est pas unique dans les phases de ce type puisque les formes haute température de BiNbO₄ et BiTaO₄ (88) adoptent une structure similaire mais les déformations sont telles que la maille est triclinique.

III.2.2.3. Discussion

Dans NdOsO₄, l'osmium est au degré d'oxydation + 5, degré d'oxydation qui semble s'accomoder des structures à feuillets pérovskite puisque B.L. CHAMBERLAND (26) a récemment signalé l'oxydation de CaOsO₃ en Ca₂Os₂O₇ de structure isotype de Ca₂Nb₂O₇.

Les deux octaèdres OsO₆ cristallographiquement indépendants sont très semblables (Figure 32), les distances Os(1)-O varient de 1,86 à 2,04 Å et les distances Os(2)-O de 1,87 à 2,02 Å (Tableau 33).

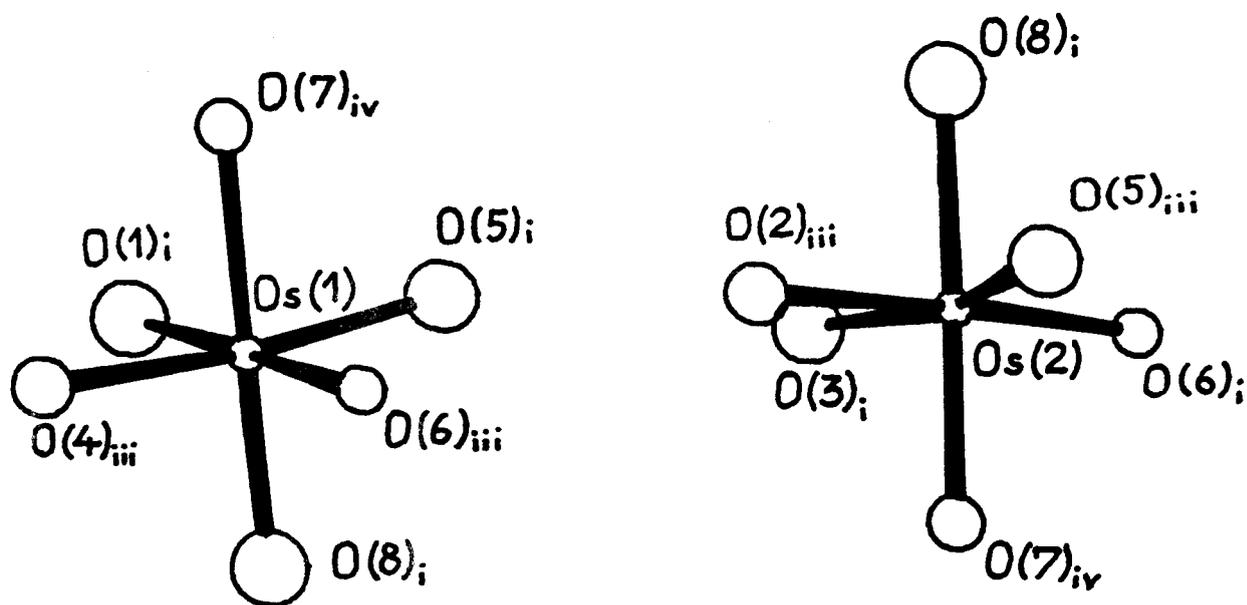


Figure 32

Environnement des atomes d'osmium dans $NdOsO_4$

Les moyennes s'établissent respectivement à 1,96 et 1,95 Å et sont compatibles avec la somme des rayons ioniques de Os^{5+} en coordination 6 (0,575 Å) et de O^{2-} en coordination 4 (1,38 Å). Les distances oxygène - oxygène sont comprises entre 2,68 et 2,90 Å pour $Os(1)$ et entre 2,59 et 2,87 Å pour $Os(2)$, les moyennes valant respectivement 2,77 et 2,75 Å.

Les atomes de néodyme, $Nd(1)$, ont un environnement oxygéné identique à l'environnement fluoré du baryum dans $BaZnF_4$: il est constitué de 8 atomes d'oxygène (Figure 33) formant un "dicapped trigonal prism", sept liaisons sont établies avec un même feuillet, la huitième avec un feuillet voisin.

Polyèdre de coordination de Os(1)		Polyèdre de coordination de Os(2)	
Os-0(1) _i	1,86	Os-0(2) _{iii}	2,02
Os-0(4) _{iii}	2,04	Os-0(3) _i	1,95
Os-0(5) _i	1,94	Os-0(5) _{iii}	2,01
Os-0(6) _{iii}	2,00	Os-0(6) _i	1,87
Os-0(7) _{iv}	2,02	Os-0(7)	1,89
Os-0(8) _i	1,90	Os-0(8) _i	1,98
O(1) _i -O(5) _i	2,72	O(2) _{iii} -O(8) _i	2,87
O(1) _i -O(4) _{iii}	2,78	O(2) _{iii} -O(7) _{iv}	2,67
O(1) _i -O(7) _{iv}	2,78	O(2) _{iii} -O(3) _i	2,71
O(1) _i -O(8) _i	2,68	O(2) _{iii} -O(5) _{iii}	2,59
O(4) _{iii} -O(6) _{iii}	2,77	O(3) _i -O(6) _i	2,81
O(4) _{iii} -O(8) _i	2,90	O(3) _i -O(7) _{iv}	2,85
O(4) _{iii} -O(7) _{iv}	2,74	O(3) _i -O(8) _i	2,65
O(6) _{iii} -O(5) _i	2,83	O(6) _i -O(7) _{iv}	2,68
O(6) _{iii} -O(8) _i	2,77	O(6) _i -O(8) _i	2,75
O(6) _{iii} -O(7) _{iv}	2,78	O(6) _i -O(5) _{iii}	2,83
O(5) _i -O(7) _{iv}	2,75	O(5) _{iii} -O(7) _{iv}	2,72
O(5) _i -O(8) _i	2,77	O(5) _{iii} -O(8) _i	2,83
Polyèdre de coordination de Nd(1)		Environnement de Nd(1)	
Nd(1)-O(1) _{ii}	2,47	Nd(2)-O(1) _{ii}	2,28
Nd(1)-O(3) _{iv}	2,36	Nd(2)-O(2) _{iii}	2,35
Nd(1)-O(3) _{ii}	2,45	Nd(2)-O(2) _{iv}	2,43
Nd(1)-O(4) _{iii}	2,42	Nd(2)-O(3) _i	2,48
Nd(1)-O(4) _{iv}	2,45	Nd(2)-O(3) _{ii}	2,36
Nd(1)-O(5) _{iv}	2,59	Nd(2)-O(4) _{iv}	2,50
Nd(1)-O(6) _{iv}	2,67	Nd(2)-O(7) _{iii}	2,38
Nd(1)-O(8) _{iii}	2,60		

Tableau 33

Polyèdres de coordination des atomes de néodyme et d'osmium dans NdOsO₄

(Les déviations standard sur les distances M-O valent 0,03 Å et sur les distances O-O 0,04 Å). Les distances sont exprimées en Å.



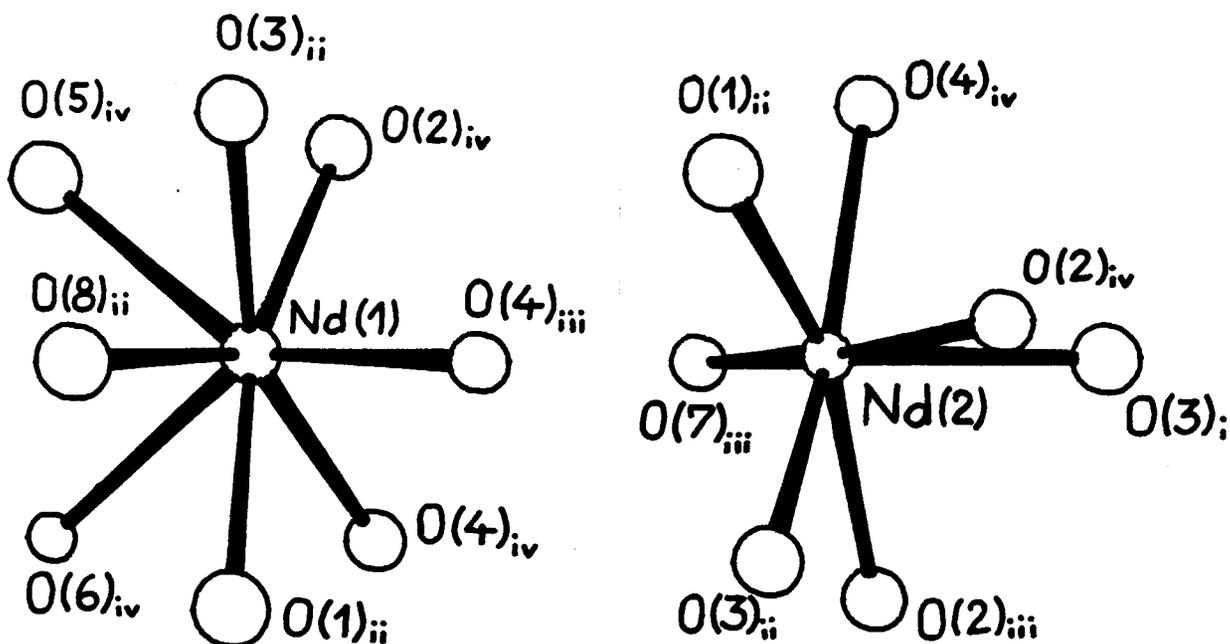


Figure 33

Environnement des atomes de néodyme dans $NdOsO_4$

Par contre, l'atome Nd(2) est nettement déplacé du plan moyen situé à la côte $z = 0,25$; il s'ensuit une déformation de son environnement oxygéné (Figure 33), l'indice de coordination n'est plus que de 7, les longueurs de liaison sont comprises entre 2,28 et 2,50 Å, la plus proche distance suivante est de 3,28 Å. Bien que l'indice de coordination ait diminué, il est intéressant de constater que cet atome de néodyme assure une cohésion plus efficace entre les feuillets; en effet, il échange cinq liaisons avec un même feuillet et deux liaisons avec le feuillet voisin, cette augmentation de cohésion pouvant justifier son déplacement par rapport à la position occupée par l'atome de baryum dans $BaZnF_4$. Cependant la cohésion entre les feuillets reste faible ce qui explique le clivage des monocristaux obtenus qui se présentent sous forme de plaquettes.

Enfin, les polyèdres $Nd(1)O_8$ et $Nd(2)O_7$ sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène pour former des feuillets se développant en zigzag parallèlement au plan (100).

Les atomes d'oxygène sont entourés de 3 ou 4 atomes métalliques comme en témoignent les distances reportées au tableau 34.

O(1)-Os(1) _i	1,86	O(5)-Os(1) _i	1,94
O(1)-Nd(1)	2,47	O(5)-Os(2) _{iii}	2,01
O(1)-Nd(2) _{ii}	2,28	O(5)-Nd(1) _{iv}	2,59
O(2)-Os(2) _{iii}	2,02	O(6)-Os(1) _{iii}	2,00
O(2)-Nd(1) _{iv}	2,36	O(6)-Os(2) _i	1,87
O(2)-Nd(2) _{iii}	2,35	O(6)-Nd(1) _{iv}	2,67
O(2)-Nd(2) _{iv}	2,43		
O(3)-Os(2) _i	1,95	O(7)-Os(1) _{iv}	2,02
O(3)-Nd(1) _{ii}	2,45	O(7)-Os(2) _{iv}	1,89
O(3)-Nd(2) _i	2,48	O(7)-Nd(2) _{iii}	2,38
O(3)-Nd(2) _{ii}	2,36		
O(4)-Os(1) _{iii}	2,04	O(8)-Os(1) _i	1,90
O(4)-Nd(1) _{iii}	2,42	O(8)-Os(2) _i	1,98
O(4)-Nd(1) _{iv}	2,45	O(8)-Nd(1) _{ii}	2,60
O(4)-Nd(2) _{iv}	2,50		

Tableau 34

Environnement des atomes d'oxygène correspondant aux coordonnées du tableau 32

NdOsO₄ possède un axe polaire; ce résultat est assez surprenant, en effet, alors que les fluorures du type BaZnF₄ cristallisent dans un groupe spatial polaire (Cmc2₁), les oxydes adoptant une structure analogue (feuillets pérovskite d'épaisseur deux octaèdres) possèdent une structure centrosymétrique. Il faut toutefois remarquer que, lorsque l'épaisseur des feuillets est de quatre octaèdres, le groupe d'espace est alors polaire (ex : Ca₂Nb₂O₇).

Enfin, nous avons essayé de préparer des phases isotypes avec les autres éléments lanthaniques; les essais se sont, jusqu'à ce jour, soldés par des échecs, les phases pyrochlores Ln₂Os₂O₇ se formant préférentiellement.

III.3. - UN COMPOSE D'INTERCROISSANCE DE FEUILLETS PEROVSKITE
ET DE CHAINES RUTILE : $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$

III.3.1. RAPPEL DES DIFFERENTES PHASES ISOLEES DANS LE SYSTEME La-Ru-O

Le tableau 35 rappelle les caractéristiques des phases du système La-Ru-O.

Formule	Degré d'oxydation moyen du ruthénium	Préparation	Structure	Références
LaRuO_3	3	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{RuO}_2 + \text{Ru}$	Pérovskite orthorhombique	R.J. BOUCHARD et J.F. WEIHER (7)
$\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$	4,33	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ru} + \text{KClO}_3$	Type KSbO_3	Présent travail
$\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$	4,33	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ru} + \text{KClO}_3$	Type KSbO_3	Présent travail

Tableau 35

On remarque l'absence de composés contenant Ru^{4+} , degré d'oxydation pourtant très stable mis en évidence dans RuO_2 et les pyrochlores $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Ce dernier type structural ne semblant pas se manifester dans le cas du lanthane, il nous a paru intéressant d'envisager l'étude du système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{RuO}_2$ sous vide.

III.3.2. PREPARATION DE $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ ET DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Des mélanges de différentes compositions d'oxyde de lanthane et d'oxyde de ruthénium sont préparés; chacun d'eux, contenu dans une nacelle d'or, est introduit dans un tube de silice. Ce tube est chauffé au rouge sous vide dynamique, afin d'éliminer l'humidité et le gaz carbonique atmosphérique absorbés par La_2O_3 durant le broyage, puis scellé. Après un maintien de 48 heures à 900°C , le cliché de diffraction X du produit résultant est effectué; outre quelques phases se manifestant dans le domaine riche en La_2O_3 et dont il est hasardeux de préciser la composition en raison

de leur mauvaise cristallisation, un composé apparaît pur pour un rapport La:Ru voisin de 1; pour des rapports La:Ru inférieurs à 1, il est toujours accompagné de dioxyde RuO₂. Sa formule est donc proche de La₂Ru₂O₇.

Les phases de formule A₂B₂O₇ adoptent généralement l'un des trois types structuraux suivants :

- pyrochlore comme, par exemple, les phases Ln₂Ru₂O₇
(c.f.c. a ≈ 10,2 - 10,9 Å)
- wébérîte comme M₂^{II}Sb₂O₇ (M^{II} = Ca, Sr, Cd)
- structure à feuillets de type pérovskite d'épaisseur 4 octaèdres comme La₂Ti₂O₇, Nd₂Ti₂O₇ et Ca₂Nb₂O₇ décrites au paragraphe III.1.2.2.

Nous avons tenté d'indexer le spectre de diffraction X à partir de ces trois possibilités structurales : la structure pyrochlore est à exclure étant donné la complexité de ce dernier; de même, celui-ci ne peut être interprété à partir du modèle wébérîte; par contre, son indexation a pu être menée à bien en utilisant le dernier type structural cité. C'est ainsi que les vingt-cinq premières raies du diagramme de poudre ont pu être indexées sans ambiguïté, les valeurs des distances interréticulaires correspondantes (tableau 36) ont permis d'affiner les paramètres de la maille orthorhombique aux valeurs a = 11,994(5), b = 5,609(2), c = 3,856(2) Å. Les paramètres b et c peuvent correspondre à des feuillets de type pérovskite puisqu'ils valent approximativement a₀/√2 et a₀; par contre, le paramètre a est beaucoup trop faible pour que le composé étudié ait une structure similaire à celle de La₂Ti₂O₇, par exemple; de plus, sa symétrie exclut définitivement une telle possibilité, en effet, les termes n pairs des séries $A_n B_n O_{3n+2}$ admettent le mode de réseau à base centrée C comme l'ont signalé M. NONOT et coll. (102).

L'obtention de monocristaux nous a incités à entreprendre la détermination de la structure de cette phase. Ces derniers ont été isolés lors d'une tentative de préparation de La₃Ru₃O₁₁ dans les conditions suivantes : 99,8 mg de La₂O₃, 61,9 mg de Ru et 70,0 mg de KClO₃ sont broyés, introduits dans une nacelle de platine, elle-même placée dans un tube de silice scellé; l'ensemble est porté à 300°C/h jusque 1200°C, maintenu 48 heures à cette température, puis trempé à l'air. Le produit résultant est composé de deux types

de monocristaux dont le diagramme de poudre montre qu'il s'agit de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et de la phase étudiée présentement. Les monocristaux de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ sont facilement identifiés par leur forme. L'examen des autres monocristaux, qui ont la forme de plaquette présentant des stries dans le sens de la longueur, par la méthode du cristal tournant et de Weissenberg, montre que la maille possède bien la symétrie orthorhombique et les paramètres obtenus précédemment. Aucune extinction systématique n'ayant été mise en évidence, les groupes spatiaux possibles sont Pmmm , P2mm (Pm2m , Pmm2) ou P222 .

h k l	d_{cal} (Å)	d_{obs} (Å)	h k l	d_{cal} (Å)	d_{obs} (Å)
1 0 0	11,994	12,068	3 2 0	2,296	2,296
2 0 0	5,997	5,985	0 2 1	2,268	2,268
0 1 0	5,609	5,591	5 1 0	2,206	2,205
2 1 0	4,096	4,091	4 1 1	2,181	2,180
0 0 1	3,856	3,852	4 2 0	2,048	2,049
1 0 1	3,671	3,668	3 2 1	1,973	1,973
3 1 0	3,256	3,253	0 0 2	1,928	1,928
2 0 1	3,243		5 1 1	1,915	1,914
0 1 1	3,178	3,176	0 1 2	1,823	1,824
1 1 1	3,072	3,069	5 2 0	1,823	
4 0 0	2,999	2,997	3 3 0	1,694	1,694
2 1 1	2,808	2,805	6 1 1	1,692	
0 2 0	2,805		0 3 1	1,682	1,682
3 0 1	2,775	2,774	1 3 1	1,666	1,667
1 2 0	2,731	2,729	3 1 2	1,659	1,660
2 2 0	2,540	2,540	5 2 1	1,648	1,650
3 1 1	2,488	2,486			

Tableau 36

Diagramme de poudre de $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$
 $a = 11,994(5)$, $b = 5,609(2)$, $c = 3,856(2)$ Å.

De plus, un examen attentif des clichés de cristal tournant autour de l'axe c révèle des strates intermédiaires présentant des diffusions continues de très faible intensité. De telles strates avaient été observées dans des cristaux maclés de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, par exemple. Elles conduisent à doubler le paramètre c . Leur examen par la méthode de Weissenberg montre l'existence, dans le réseau réciproque, de rangées où h varie de façon continue avec des maximums pour h entier et demi-entier; ce phénomène est dû, vraisemblablement, à des défauts d'empilement sur lesquels nous reviendrons à l'issue de la détermination structurale.

III.3.3. DETERMINATION STRUCTURALE

III.3.3.1. Collecte des intensités

Le cristal retenu pour la collecte des intensités est un prisme à section quasi-carrée, allongé parallèlement à c et de dimensions $0,045 \times 0,045 \times 0,091 \text{ mm}^3$. L'exploration, au moyen du diffractomètre automatique, d'un quart d'espace réciproque pour $\theta \leq 40^\circ$ ($-21 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 6$) a permis d'isoler, parmi les 1899 mesurées, 1577 réflexions qui satisfont au critère $I \geq 3\sigma(I)$. L'absence d'extinction systématique pourrait être due à la présence d'un macle, cependant peu probable au vu de la forme quasi-gaussienne et de la faible largeur des pics (environ $0,6^\circ$ pour la largeur au pied de la raie). Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de la polarisation, puis de l'absorption, en supposant la présence de deux unités formulaires $\text{La}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ par maille (La valeur $Z = 2$ est choisie parce qu'elle est compatible avec la multiplicité des sites du groupe spatial et permet le calcul d'une masse volumique de valeur plausible); les corrections d'absorption sont, pour l'instant, approximatives puisque la formule du composé est inconnue. D'autre part, les intensités de 343 "réflexions" (les maximums observés sur les strates intermédiaires) correspondant à la maille M' de paramètre $a' = 2a$, $b' = b$, $c' = 2c$ et répondant au critère $I \geq \sigma(I)$ ont pu être mesurées. Nous verrons que ces intensités, bien qu'entâchées d'erreur du fait de la diffusion, se révéleront utiles pour préciser certains aspects de la structure.

III.3.3.2. Détermination de la structure

Les tests statistiques sont calculés (WILSON, nz test); ils ne permettent pas de conclure sur la centrosymétrie ou la noncentrosymétrie du groupe spatial.

Une fonction de Patterson tridimensionnelle est calculée à partir des 1577 réflexions, les maximums relevés sur celle-ci sont reportés au tableau 37.

u	v	w	I	u	v	w	I
0,445	0	0	6	0,242	0	0,5	6
0,258	0,5	0	6	0,281	0	0,5	6
0,234	0,5	0	5	0,5	0	0,5	3
0,273	0	0	2	0,227	0,258	0,5	3
0,281	0,242	0	3	0,5	0,242	0,5	3
0,5	0,25	0	3	0,023	0,5	0,5	6
0	0,5	0	2	0,219	0,5	0,5	3
0,5	0,5	0	3	0,5	0,5	0,5	10

Tableau 37

*Coordonnées et intensité relative des maximums
relevés sur la synthèse de Patterson*

En émettant, comme hypothèse de départ, l'existence de feuillets pérovskite, les maximums les plus importants peuvent être interprétés en utilisant, dans le groupe $Pnmm$, les sites $1a(0, 0, 0)$ et $2k(x, 1/2, 0; x \approx 0,25)$ pour Ru et les sites $1g(0, 1/2, 1/2)$ et $2j(x, 0, 1/2; x \approx 0,25)$ pour La (une inversion de la nature chimique des atomes n'apporterait aucune modification car elle correspond à un changement d'origine $(0, 1/2, 1/2)$; les autres maximums observés s'interprètent en occupant les sites $2o(1/2, y, 0; y \approx 0,25)$ et $1f(1/2, 1/2, 0)$. Quelle que soit la nature de l'atome occupant ces sites, les coefficients d'agitation thermique

atteignent des valeurs très élevées, indiquant que ces sites ne sont que partiellement occupés. Cela n'a d'ailleurs rien de surprenant, étant donnée leur proximité ($b/4$ soit $1,4 \text{ \AA}$) qui exclut toute occupation simultanée. Aussi l'affinement ne porte-t-il, dans un premier temps, que sur les coordonnées des quatre sites $1a$, $1g$, $2j$, $2k$. Une tentative d'affinement a été effectuée dans le groupe $P2_{mm}$, pour lequel, par exemple, le site $2k$ est remplacé par deux sites $2c$ (x , $1/2$, 0) avec $x \approx 0,25$ et $-0,25$; après affinement, les deux valeurs absolues de x restent égales et les facteurs de température des deux sites varient en sens inverse, comportement caractéristique de l'affinement de deux positions reliées par une opération de symétrie. La détermination structurale a donc été poursuivie dans le groupe centrosymétrique $Pmmm$. Les réflexions hkl et $\bar{h}k\bar{l}$ sont alors équivalentes (ce qui n'était pas le cas dans le groupe non centrosymétrique $P2_{mm}$ à cause de la dispersion anormale qui différencie légèrement les intensités des réflexions qui ne sont pas reliées par un miroir), les intensités observées sont d'ailleurs égales dans l'intervalle 3σ ; la moyenne des intensités de celles-ci peut alors être réalisée: il subsiste 777 plans indépendants. A la suite de l'affinement des coordonnées des positions précédentes auxquelles sont attribués des facteurs de température isotropes qui gardent des valeurs raisonnables (le facteur de reliabilité vaut alors $R = 0,26$), une série-différence révèle la présence de trois maximums de coordonnées $(0,5; 0,25; 0)$, $(0,5; 0,75; 0)$ et $(0,5; 0,5; 0)$ correspondant aux sites préalablement évoqués $2o$ ($1/2$, y , 0 avec $y \approx 0,25$) et $1f$ ($1/2$, $1/2$, 0). Nous avons déjà indiqué qu'ils ne pouvaient être occupés simultanément. On peut alors remarquer que la distance entre les deux sites $2o$, proche de $2,80 \text{ \AA}$, correspond approximativement à la distance entre le centre de deux octaèdres reliés par une arête; une hypothèse raisonnable consiste donc à supposer la présence d'atomes de ruthénium dans ces sites $2o$. Dans la direction $|001|$, la présence d'octaèdres RuO_6 dont le centre est situé en $z = 0$ exclut une telle présence à la côte $z = 1$ puisque c vaut $3,86 \text{ \AA}$ et le côté d'un octaèdre environ $2,80 \text{ \AA}$; dans le site $1f$ situé en $z = 1$, il est, par contre, possible de placer un atome de lanthane. Les sites $2o$ et $1f$ sont alors occupés alternativement une maille sur deux dans la direction $|001|$ (Figure 34 c) ce qui revient à situer dans la maille moyenne (Figure 34 a) $1/2 La$ en $1f$ et $1/2 Ru$ en $2o$. La totalité de la fonction de Patterson peut alors être interprétée, y compris l'absence d'un maximum en $(0; 0,25; 0)$ (Figure 34 b) qui confirme l'impossibilité, dans une même maille, de l'occupation des sites $1f$ et $2o$.

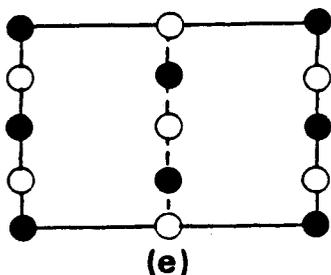
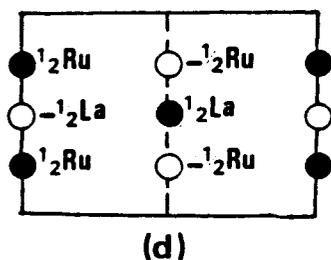
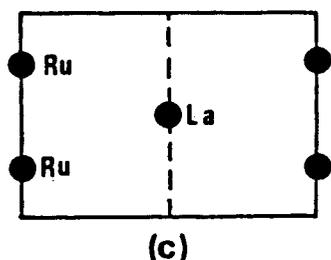
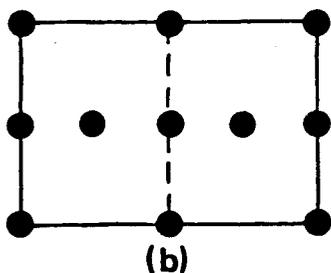
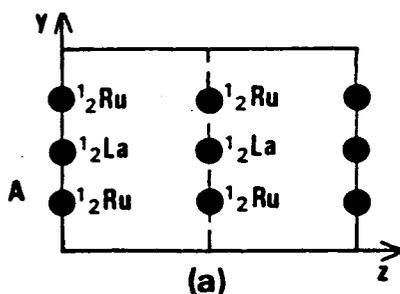


Figure 24

Représentation schématisée de la section $x = 1/2$ de :

- (a) maille moyenne,
- (c) maille de surstructure,
- (d) densité électronique différence ((c) - (a))

et de la section $u = 0$ de :

- (b) PATTERSON dans la maille moyenne et
- (e) PATTERSON partielle (produit de convolution de (d)).

• Les cercles pleins représentent une densité électronique ou un pic dans les fonctions de PATTERSON positives alors que les cercles vides représentent des valeurs négatives.



Fonction partielle de Patterson

A.J. FRUEH (108) a montré la possibilité de l'utilisation de la "fonction de Patterson différence" pour faciliter la résolution des problèmes d'ordre-désordre. Une étude plus complète de l'investigation des surstructures au moyen des fonctions partielles de Patterson, calculées à partir d'un espace réciproque échantillonné, est due à Y. TAKEUCHI (109). Cette fonction partielle est le produit de convolution d'une densité électronique ρ_d obtenue par différence de la densité électronique réelle (de la maille de surstructure) ρ_s et d'une densité électronique de base ρ_b qui peut, a priori, être quelconque (K. KOTO et N. MORIMOTO (110)). Cependant, si ρ_b est la densité électronique de la maille moyenne, la fonction partielle sera calculée à partir des réflexions de surstructure. En effet, appelons $F_s(hk\ell)$ et $F_b(hk\ell)$ les transformées de Fourier de $\rho_s(xyz)$ et $\rho_b(xyz)$. La transformée de Fourier de la différence $\rho_s(xyz) - \rho_b(xyz) = \rho_d(xyz)$ est égale à $F_s(hk\ell) - F_b(hk\ell)$. Or, $F_s(hk\ell) - F_b(hk\ell)$, si b est la maille moyenne, n'est différente de zéro que pour les réflexions $hk\ell$ de surstructure. Seules celles-ci interviendront donc dans le calcul de la fonction partielle de Patterson. Celle-ci se traduira par des pics positifs représentant les vecteurs interatomiques entre les sites simultanément occupés dans la maille de surstructure et par des pics négatifs représentant les vecteurs interatomiques entre deux sites n'étant pas occupés simultanément. La figure 35 représente un tel exemple où les atomes A et B ne peuvent être présents simultanément.

Une telle fonction de Patterson a été calculée à partir des 343 intensités des réflexions de surstructure mesurées; elle révèle la présence de maximums positifs de coordonnées, dans la maille M' , (0; 0,5; 0) et (0; 0,25; 0) confirmant l'occupation de deux sites 2o dans une même maille et de celle des sites 2o et 1f une maille sur deux. La vraisemblance de l'hypothèse est encore confirmée par l'existence de pics négatifs (0; 0,5; 0,5), (0; 0; 0,5) et (0; 0,25; 0) qui traduisent les distances entre les sites 2o de deux mailles et entre les sites 2o et 1f d'une même maille qui ne peuvent être occupés simultanément (Figure 34 a).

L'affinement a donc été poursuivi en introduisant du lanthane en 1f et du ruthénium en 2o, chaque site étant affecté d'un taux d'occupation de 1/2. L'utilisation de facteurs de température isotropes permet d'atteindre un facteur de reliabilité égal à 0,14; l'introduction de coefficients anisotropes améliore sensiblement les résultats ($R = 0,095$).

présence de deux pics symétriques par rapport au miroir xOy , de part et d'autre de La(1) et de coordonnées (0; 1/2; 0,46) et (0; 1/2; 0,54). L'affinement du paramètre z correspondant diminue sensiblement R ($R = 0,029$); la répartition des atomes de lanthane entre deux sites le long de z paraît donc vraisemblable. Le tableau 38 rassemble le taux d'occupation des sites, les coordonnées fractionnaires des atomes, les coefficients d'agitation thermique isotrope (atomes d'oxygène) ou isotrope équivalente (atomes métalliques); les coefficients anisotropes sont répertoriés dans le tableau 39.

Atome	Site	Taux	x	y	z	B
La(1)	2 r	1/2	0	50000	45700 (35)	50
La(2)	2 j	1	27702	0	50000	85
La(3)	1 f	1/2	50000	50000	0	280
Ru(1)	1 a	1	0	0	0	31
Ru(2)	2 k	1	22565 (5)	50000	0	42
Ru(3)	2 o	1/2	50000	25633 (31)	0	81
O(1)	4 y	1	33662 (42)	24239 (88)	0	92 (6)
O(2)	2 s	1/2	50000	0	36725 (411)	118 (20)
O(3)	2 t	1/2	50000	50000	35870 (440)	135 (22)
O(4)	2 j	1/2	5577 (109)	0	50000	67 (15)
O(5)	4 z	1/2	21694 (70)	43305 (154)	50000	61 (10)
O(6)	8 a	1/4	8934 (95)	29631 (205)	6108 (304)	78 (17)
O(7)	8 a	1/4	12843 (92)	20483 (199)	12919 (308)	55 (14)

Tableau 38

$La_{3,5}Ru_4O_{13}$: coordonnées réduites ($\times 10^5$) et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$) isotropes (atomes d'oxygène) ou isotropes équivalents (atomes métalliques).

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}
La(1)	79 (4)	581 (17)	538 (124)
La(2)	218 (3)	585 (12)	918 (23)
La(3)	50 (8)	3565 (103)	6069 (197)
Ru(1)	45 (4)	222 (17)	637 (40)
Ru(2)	52 (3)	432 (14)	679 (27)
Ru(3)	52 (6)	1414 (41)	606 (61)

Tableau 39

$La_{3,5}Ru_4O_{13}$: Coefficients d'agitation thermique anisotropes pour les atomes métalliques ($\times 10^5$) ($\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$)

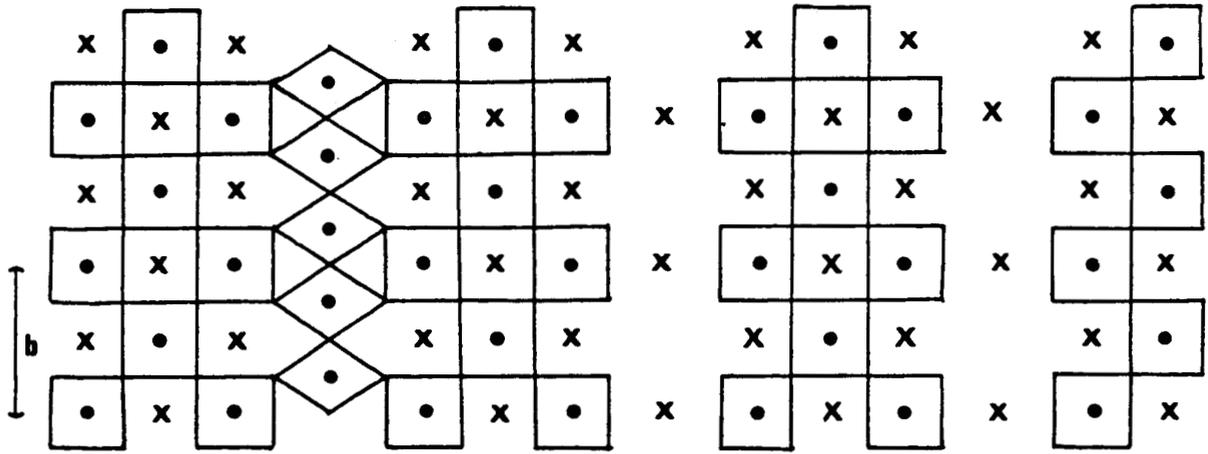
La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée dans le tableau 40; les réflexions marquées d'un astérisque sont rejetées lors des derniers cycles d'affinement. Enfin l'application de corrections d'extinction suivant la formule $F_{corr} = F_c / (1 + sI_c)$ (s est affiné à la valeur $6,7(3) \cdot 10^{-7}$) ne modifie pas les résultats précédents, seules les réflexions les plus intenses (400, 420, 402, 002) ne sont plus rejetées de l'affinement.

III.3.4. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

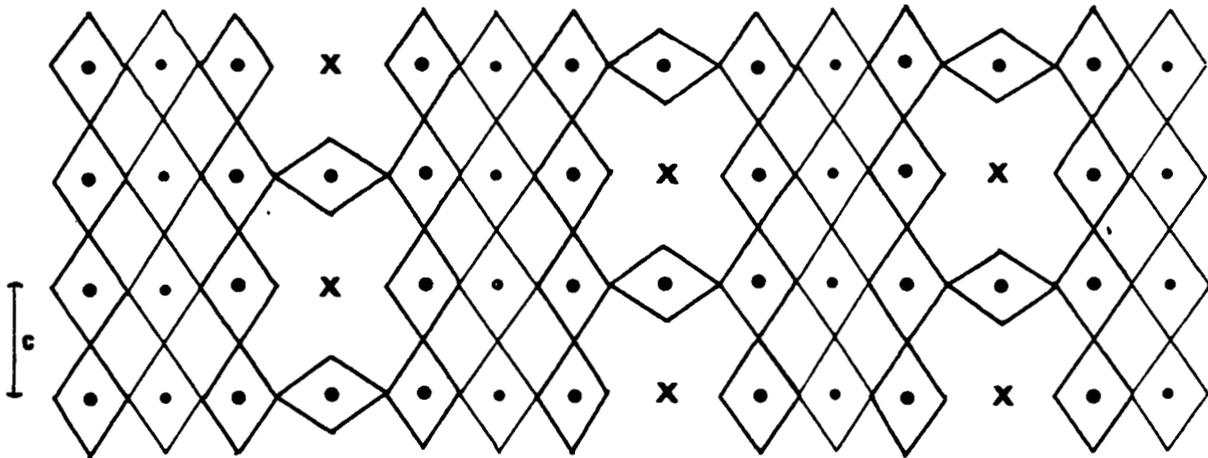
III.3.4.1. Description

L'étude structurale précédente permet donc d'attribuer au composé étudié la formule $La_{3,5}Ru_4O_{13}$. La figure 36 représente des vues schématisées de la structure en projection sur les plans (001) et (010). Les octaèdres $Ru(1)O_6$ et $Ru(2)O_6$ sont reliés par des sommets pour former des feuilletés crénelés parallèles au plan yOz et dont l'épaisseur correspond à trois octaèdres, leur formule est donc $(Ru_3O_{11})_n$ et leur épaisseur proche de $3a_o \frac{\sqrt{2}}{2}$, a_o étant le paramètre de la pérovskite. Ce réseau $(Ru_3O_{11})_n$ dérive du réseau pérovskite par des cisaillements parallèles au plan (011)

H	K	L	FOBS	PCALC	H	K	L	FOBS	PCALC	H	K	L	FOBS	PCALC	H	K	L	FOBS	PCALC	H	K	L	FOBS	PCALC
18	0	0	1788	1771	5	7	0	796	775	5	4	1	612	602	6	2	2	489	485	13	1	3	574	574
14	0	0	1998	1980	3	7	0	453	447	3	4	1	1215	1199	5	2	2	988	1008	12	1	3	779	761
12	0	0	932	920	2	7	0	209	172	2	4	1	494	433	4	2	2	2373	2376	11	1	3	586	601
9	0	0	1615	1603	1	7	0	237	190	1	4	1	337	312	2	2	2	1089	1077	10	1	3	404	410
8	0	0	304	318	0	7	0	156	144	0	4	1	299	272	2	2	2	1124	1138	9	1	3	937	925
8	0	0	2274	2295	8	7	0	145	129	18	5	1	331	289	0	2	2	1231	1244	8	1	3	132	106
7	0	0	189	126	13	8	0	347	267	17	5	1	415	421	0	2	2	2613	2609	7	1	3	566	554
6	0	0	960	961	12	8	0	331	341	16	5	1	972	1010	17	3	2	273	241	6	1	3	1358	1375
5	0	0	425	426	10	8	0	312	285	15	5	1	701	702	15	3	2	628	621	5	1	3	1121	1123
4	0	0	3773	4090	11	8	0	473	513	14	5	1	192	155	13	3	2	822	815	4	1	3	727	717
3	0	0	607	601	10	8	0	369	243	13	5	1	543	534	12	3	2	239	225	3	1	3	685	693
2	0	0	281	281	9	8	0	527	727	12	5	1	749	749	11	3	2	1229	1215	2	1	3	2062	2101
18	1	0	249	249	8	8	0	416	388	11	5	1	591	617	9	3	2	1321	1323	1	1	3	931	917
17	1	0	184	197	7	8	0	375	226	10	5	1	421	384	7	3	2	219	220	0	1	3	1194	1184
15	1	0	846	830	4	8	0	1280	1348	8	5	1	900	880	6	3	2	1400	1389	0	1	3	625	633
13	1	0	1006	993	4	8	0	580	529	8	5	1	316	256	5	3	2	216	273	13	2	3	471	462
12	1	0	498	482	2	8	0	299	225	7	5	1	759	750	5	3	2	1191	1202	13	2	3	980	994
11	1	0	1516	1539	1	8	0	360	264	6	5	1	1423	1420	2	3	2	370	312	10	2	3	925	915
10	1	0	335	344	1	8	0	1543	1602	5	5	1	1016	1018	1	3	2	147	141	10	2	3	181	165
9	1	0	1678	1679	9	9	0	592	587	4	5	1	677	610	0	3	2	130	162	7	2	3	1303	1305
8	1	0	506	508	7	9	0	996	644	3	5	1	786	774	0	3	2	1260	1275	6	2	3	941	931
7	1	0	2068	2109	5	9	0	527	502	2	5	1	1970	2007	17	4	2	287	302	5	2	3	170	146
6	1	0	502	483	3	9	0	384	394	1	5	1	907	891	15	4	2	212	175	5	2	3	1248	1278
5	1	0	1639	1649	1	9	0	102	92	0	5	1	998	948	14	4	2	1286	1279	3	2	3	237	248
4	1	0	478	476	0	9	0	162	108	17	6	1	299	301	13	4	2	227	231	2	2	3	201	162
3	1	0	1619	1597	3	10	0	372	381	15	6	1	444	443	12	4	2	358	330	1	2	3	483	484
2	1	0	754	736	2	10	0	243	234	13	6	1	844	835	11	4	2	274	276	0	2	3	601	602
21	2	0	484	448	1	10	0	478	453	12	6	1	184	132	11	4	2	882	880	18	3	3	348	330
20	2	0	230	232	0	10	0	984	1011	18	6	1	754	791	10	4	2	293	234	17	3	3	300	272
19	2	0	486	505	21	0	1	369	381	10	6	1	181	163	9	4	2	1279	1253	16	3	3	929	956
18	2	0	1219	1213	19	0	1	536	557	9	6	1	1084	1087	7	4	2	391	389	15	3	3	551	538
17	2	0	742	733	15	0	1	1084	1089	7	6	1	860	890	6	4	2	370	334	14	3	3	203	148
16	2	0	221	228	14	0	1	202	197	6	6	1	339	261	5	4	2	198	198	10	3	3	447	442
15	2	0	475	448	13	0	1	444	417	5	6	1	1045	1037	4	4	2	2230	2229	12	3	3	748	745
14	2	0	1327	1322	12	0	1	731	727	4	6	1	255	245	3	4	2	633	646	11	3	3	530	507
13	2	0	842	837	11	0	1	1950	1968	3	6	1	613	629	2	4	2	375	383	10	3	3	439	440
12	2	0	867	866	10	0	1	239	231	2	6	1	281	72	1	4	2	318	288	9	3	3	750	747
11	2	0	890	849	9	0	1	1153	1169	1	6	1	402	359	0	4	2	2972	2968	8	3	3	220	213
8	2	0	1411	1299	7	0	1	594	601	0	6	1	481	470	0	4	2	209	160	7	3	3	524	500
7	2	0	1290	1279	6	0	1	2494	2557	15	7	1	378	410	17	5	2	618	598	6	3	3	1258	1270
6	2	0	331	347	6	0	1	814	838	13	7	1	350	398	13	5	2	654	675	5	3	3	866	837
5	2	0	1250	1255	5	0	1	359	332	12	7	1	767	768	12	5	2	274	228	4	3	3	666	634
4	2	0	3332	3444	4	0	1	291	218	10	7	1	326	530	12	5	2	956	964	3	3	3	540	499
3	2	0	1226	1187	3	0	1	1753	1771	11	7	1	323	472	11	5	2	981	987	2	3	3	1973	1989
2	2	0	1093	1035	2	0	1	968	960	9	7	1	458	503	9	5	2	233	199	0	3	3	823	799
1	2	0	1358	1261	1	0	1	652	642	8	7	1	460	253	7	5	2	1154	1130	0	3	3	951	935
0	2	0	3292	3333	0	0	1	754	722	7	7	1	460	253	7	5	2	1154	1130	0	3	3	951	935
9	2	0	550	566	21	1	1	427	421	6	7	1	1063	1058	5	5	2	187	138	15	4	3	647	645
17	3	0	315	296	20	1	1	923	926	5	7	1	586	610	5	5	2	793	804	14	4	3	205	199
16	3	0	208	202	19	1	1	725	728	3	7	1	450	472	3	5	2	775	753	13	4	3	457	475
15	3	0	612	618	18	1	1	412	398	2	7	1	1667	1651	2	5	2	411	346	12	4	3	511	477
14	3	0	882	891	17	1	1	520	530	0	7	1	603	586	1	5	2	193	155	11	4	3	1178	1186
13	3	0	301	280	16	1	1	1160	1140	0	7	1	617	617	16	6	2	194	179	10	4	3	248	213
12	3	0	1376	1374	15	1	1	879	888	13	8	1	441	427	13	6	2	376	332	9	4	3	873	887
9	3	0	1529	1547	14	1	1	261	216	11	8	1	722	797	14	6	2	724	748	8	4	3	193	261
8	3	0	431	421	13	1	1	863	854	9	8	1	757	750	13	6	2	625	593	7	4	3	1449	1435
7	3	0	1672	1647	12	1	1	940	932	7	8	1	828	903	11	6	2	631	610	6	4	3	523	485
6	3	0	503	439	11	1	1	879	883	6	8	1	184	163	10	6	2	413	418	5	4	3	588	581
5	3	0	1383	1406	10	1	1	549	549	5	8	1	607	556	9	6	2	494	421	4	4	3	290	225
4	3	0	138	100	9	1	1	1431	1419	3	8	1	412	501	8	6	2	653	663	3	4	3	897	873
3	3	0	1160	1098	8	1	1	227	235	2	8	1	190	98	7	6	2	816	824	2	4	3	538	490
2	3	0	321	444	7	1	1	998	1007	9	9	1	404	443	6	6	2	301	278	1	4	3	241	208
11	3	0	252	220	6	1	1	1824	1956	8	9	1	256	183	5	6	2	386	342	0	4	3	307	273
10	3	0	125	35	5	1	1	1836	1847	7	9	1	384	406	4	6	2	1354	1365	16	5	3	782	789
17	4	0	305	317	4	1	1	978	961	6	9	1	824	812	3	6	2	744	733	15	5	3	490	490
14	4	0	1444	1446	2	1	1	1219	1204	5	9	1	438	479	2	6	2	601	594	14	5	3	239	187
13	4	0	224	219	1	1	1	2948	3040	4	9	1	344	267	1	6	2	770	744	13	5	3	408	400
12	4	0	693	673	0	1	1	1670	1657	3	9	1	614	619	0	6	2	15						



(a)



(b)

Figure 36

Représentation simplifiée de la projection de la structure suivant les directions (001) (fig.a) et (010) (fig.b)



de la pérovskite, de période $3a_o \frac{\sqrt{2}}{2}$ suivis d'un déplacement suivant la direction perpendiculaire aux cisaillements d'amplitude a_o , contrairement aux phases de type $BaZnF_4$ ou $Ca_2Nb_2O_7$ où le déplacement suivant la direction $|100|$ de la pérovskite est nul. Ces feuillets sont reliés entre eux par des octaèdres $Ru(3)O_6$ ou par les atomes $La(3)$ (Figure 36 a); le paramètre a de la maille est donc proche de $3a_o \frac{\sqrt{2}}{2} + a_o$, soit environ $12,1 \text{ \AA}$ (la valeur mesurée est $11,994 \text{ \AA}$). Les octaèdres $Ru(3)O_6$ sont reliés entre eux par des arêtes pour former des chaînes unidimensionnelles de direction $|010|$ analogues à celles existant dans les phases de structure rutile comme RuO_2 lui-même.

Les atomes $La(1)$ occupent les cavités dodécaédriques ménagées au sein du feuillet pérovskite et situées dans le plan médian du feuillet les atomes $La(2)$ occupent les autres cavités déformées par la présence des octaèdres $Ru(3)O_6$. La formule cristallographique du composé peut s'écrire $La_{0,5}RuO_2(La_3Ru_3O_{11})$.

III.3.4.2. Les fautes d'empilement

La façon dont les feuillets pérovskite sont reliés entre eux appelle quelques remarques :

- dans la direction $|001|$ (Figure 36b), pour des raisons évidentes d'encombrement, deux octaèdres $Ru(3)O_6$ ne peuvent se succéder (avec $r_o = 1,38 \text{ \AA}$, l'encombrement d'un octaèdre suivant $|001|$ est de $4 \times 1,38 = 5,52 \text{ \AA}$, or c ne vaut que $3,86 \text{ \AA}$) : le doublement du paramètre c indique l'alternance, dans cette direction, de chaînes d'octaèdres $Ru(3)O_6$ et d'atomes $La(3)$;

- la faible diffusion continue, observée dans les strates intermédiaires, rend compte du désordre possible dans la succession des feuillets dans la direction $|100|$. Si deux feuillets sont reliés par une chaîne $Ru(3)O_6$, les deux feuillets suivants peuvent être reliés, à la même côte z , soit par $Ru(3)O_6$, soit par $La(3)$ (Figure 36a);

- cependant, la présence de maximums le long des rangées $(h00)$ indique que la succession ne se fait pas uniquement au hasard et que la probabilité α qu'à une chaîne $Ru(3)O_6$ succède une même chaîne n'est pas quelconque. D'une part, le fait que des maximums existent pour h entier

implique l'existence de domaines où cette probabilité est égale à 1; d'autre part, la présence de maximums pour des valeurs de h demi-entières nécessite la formation d'entités où cette probabilité serait nulle (l'existence de telles entités n'explique pas les maximums h entier car le réseau est alors à base B centrée). La dimension et la succession de ces blocs, $\alpha = 1$ et $\alpha = 0$, peuvent être quelconques. Une étude par microscopie électronique serait nécessaire à la confirmation de ces hypothèses.

III.3.5. DISCUSSION

. Les atomes de ruthénium

Les atomes de ruthénium possèdent une coordination octaédrique (Figure 37) l'environnement de Ru(2) est légèrement plus déformé que ceux de Ru(1) et Ru(3) avec notamment une distance Ru(2)-O(7) particulièrement longue (2,09 Å) et des angles O-Ru(2)-O s'écartant notablement de 90°; les distances correspondantes sont rassemblées dans le tableau 41.

Il faut remarquer que les taux d'occupation des sites d'oxygène sont compatibles avec le modèle structural proposé : le choix de deux atomes associés à Ru(1), situé à l'origine, par exemple O(4) et O(6), implique, par le biais de l'élimination des sites conduisant à des distances O-O inacceptables, le choix de tous les autres atomes d'oxygène; tous les sites sont alors utilisés, dans la limite du taux d'occupation figurant dans le tableau 38, pour obtenir l'enchaînement octaédrique représenté par la figure 38. Celle-ci montre en particulier la déformation importante de la chaîne Ru(1)O₃ dont les octaèdres sont inclinés autour de Oy (l'axe O(4)-Ru(1)-O(4')) fait un angle de 19° avec la direction Oy).

Si l'on suppose que le lanthane est trivalent, le degré d'oxydation moyen du ruthénium déduit de la formule vaut 3,875. Il ne peut être expliqué par l'attribution de degrés d'oxydation entiers aux atomes de ruthénium. Une solution raisonnable consiste à attribuer aux atomes du feuillet pérovskite le même degré + 4 (comme dans la pérovskite SrRuO₃, le degré + 3 présent dans LaRuO₃ semble moins probable car le degré moyen de Ru(3) serait + 6,5), les atomes de la chaîne rutile (RuO₂)_n se trouvant alors au degré moyen + 3,5; ce degré demi-entier pourrait résulter de la délocalisation des électrons d le long de la chaîne.

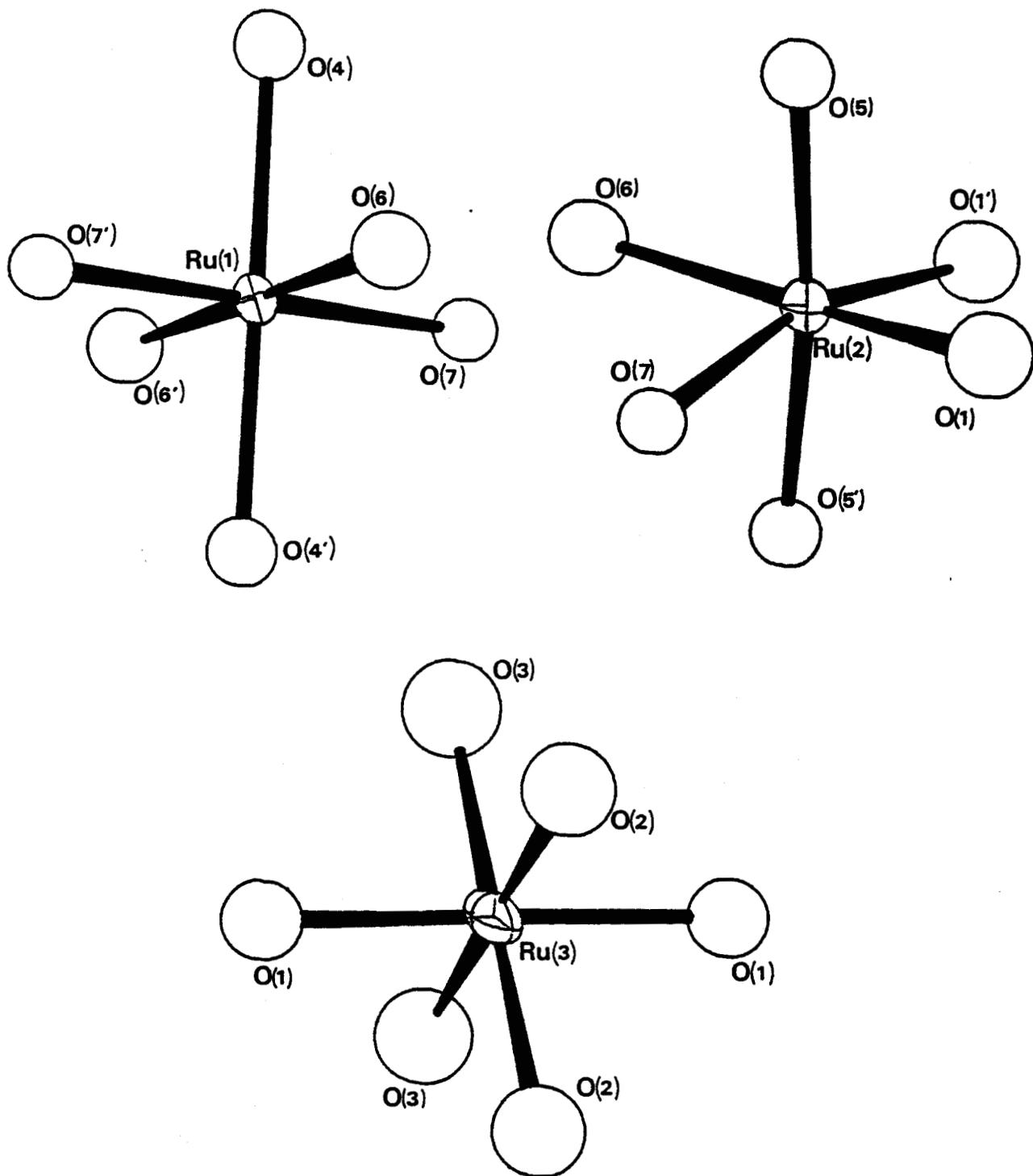


Figure 37

Environnement oxygéné des atomes de ruthénium dans $La_{3,5}Ru_4O_{13}$



Environnement de Ru(1)			Environnement de Ru(2)		
Ru(1)-O(4)	(2x)	2,041(4)	Ru(2)-O(1)	(2x)	1,965(5)
Ru(1)-O(6)	(2x)	1,99(1)	Ru(2)-O(5)	(2x)	1,967(2)
Ru(1)-O(7)	(2x)	1,99(1)	Ru(2)-O(6)	(1x)	2,01(1)
O(4)-O(6)	}	2,76(1)	Ru(2)-O(7)	(1x)	2,09(1)
O(4')-O(6')			O(5)-O(1)	}	2,631(7)
O(4)-O(6')	}	2,94(1)	O(5')-O(1')		
O(4')-O(6)			O(5)-O(1')	O(5')-O(1)	
O(4)-O(7)	}	2,82(1)	O(5)-O(6)	2,74(1)	
O(4')-O(7')			O(5)-O(7)	2,94(1)	
O(4)-O(7')	}	2,87(2)	O(5')-O(6)	2,76(1)	
O(4')-O(7)			O(5')-O(7)	2,70(1)	
O(6)-O(7)	}	2,86(2)	O(1)-O(1')	2,89(1)	
O(6')-O(7')			O(6)-O(7)	2,93(2)	
O(6')-O(7)	}	2,76(2)	O(1)-O(7)	2,55(1)	
O(6)-O(7')			O(1')-O(6)	2,99(1)	
O(6)-Ru(1)-O(7)	}	92,1(8)	O(1)-Ru(2)-O(1')	94,7(5)	
O(6')-Ru(1)-O(7')			O(1)-Ru(2)-O(7)	78,2(5)	
O(6)-Ru(1)-O(7')	}	87,9(8)	O(6)-Ru(2)-O(7)	91,4(8)	
O(6')-Ru(1)-O(7)			O(1')-Ru(2)-O(6)	97,6(7)	
O(4)-Ru(1)-O(6)	}	86,3(6)	O(5)-Ru(2)-O(6)	100,2(4)	
O(4')-Ru(1)-O(7)			O(5)-Ru(2)-O(1)	84,0(3)	
O(4)-Ru(1)-O(7)	}	89,0(6)	O(5)-Ru(2)-O(6)	87,2(6)	
			O(5)-Ru(2)-O(6)	93,0(6)	
			O(5')-Ru(2)-O(7)	83,6(6)	
			O(5')-Ru(2)-O(6)	87,9(6)	

BUS
LILLE

Tableau 41

Distances (en Å) et angles (en °) significatifs à l'intérieur des polyèdres de coordination des atomes métalliques dans $La_{3,5}Ru_4O_{13}$

Environnement de Ru(3)		Environnement de La(1)	
Ru(3)-O(1) (2x)	1,961(5)	La(1)-O(4) (2x)	2,89
Ru(3)-O(2)-(2x)	2,02(1)	La(1)-O(5) (2x)	2,63
Ru(3)-O(3) (2x)	1,94(1)	La(1)-O(6) } La(1)-O(6')	2,54
O(1)-O(2)	2,77(1)	La(1)-O(6'')	
O(1)-O(3)	2,80(1)	La(1)-O(6''')	2,43
O(2)-O(3)	2,80(1)	La(1)-O(6''')	
O(2)-O(2)	2,83(3)	La(1)-O(7) } La(1)-O(7')	2,59
O(3)-O(3)	2,77(3)	La(1)-O(7'')	
O(2)-Ru(3)-O(2)	89,1(1,3)	La(1)-O(7''')	3,44
O(3)-Ru(3)-O(3)	90,7(1,5)	La(1)-O(7''')	
O(2)-Ru(3)-O(3)	90,1(5)		
O(1)-Ru(3)-O(2)	88,4(5)		
O(1)-Ru(3)-O(3)	91,6(6)		
Environnement de La(2)		Environnement de La(2')	
La(2)-O(1) (4x)	2,465(3)	La(2')-O(1) (4x)	2,465(3)
La(2)-O(2)	2,723(3)	La(2')-O(2)	2,723(3)
La(2)-O(4)	2,65(1)	La(2')-O(7) (2x)	2,56(1)
La(2)-O(5) (2x)	2,534(9)	La(2)-O(5) (2x)	3,261(9)
La(2)-O(7) (2x)	3,22(1)	La(2')-O(6) (2x)	3,27(1)
La(2)-O(6) (2x)	3,54(1)	La(2')-O(4)	3,99(1)
Environnement de La(3)			
La(3)-O(1) (4x)	2,435(5)		
La(3)-O(3) (2x)	2,47(2)		

Tableau 41 (suite)



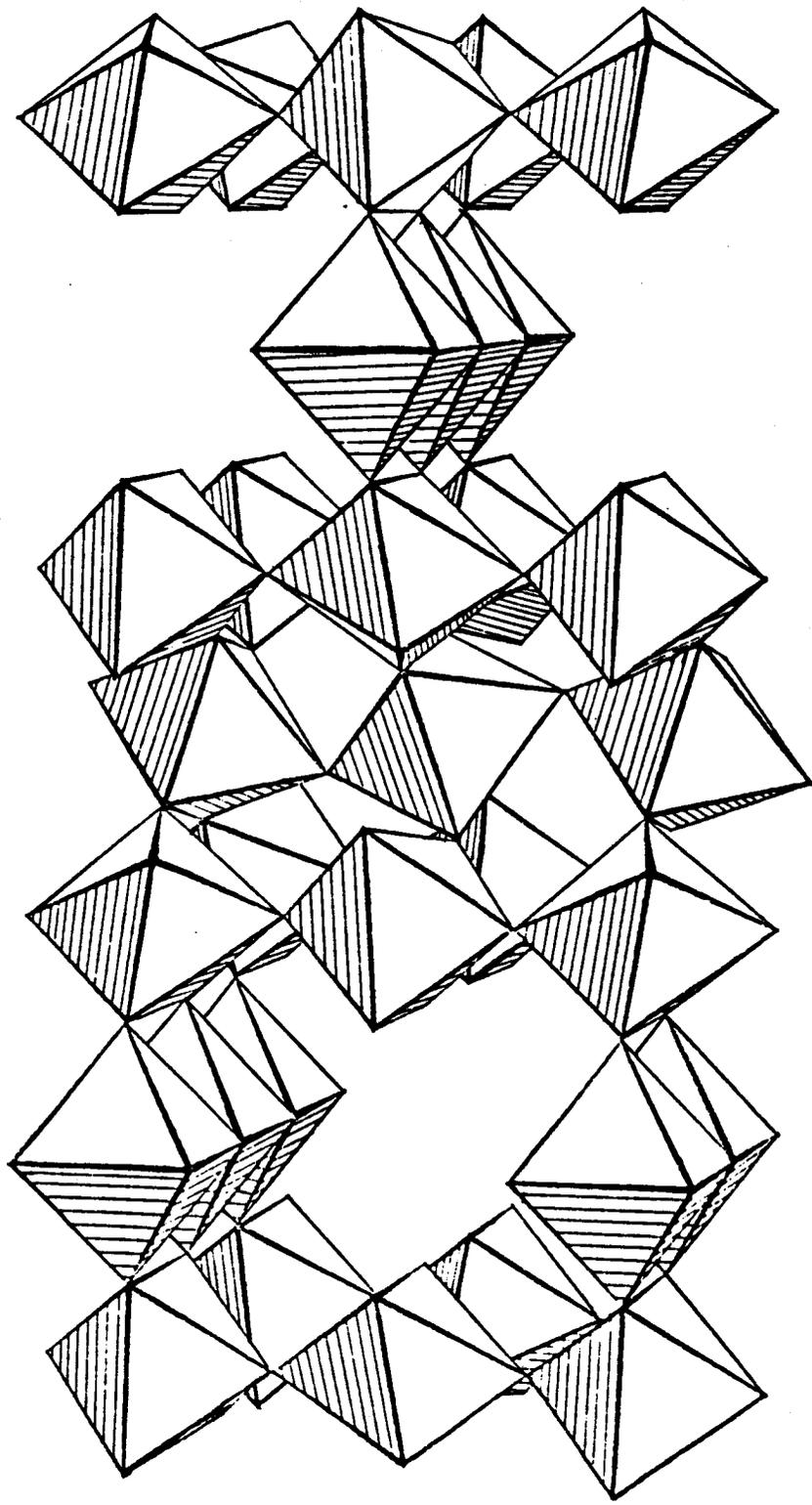


Figure 38
L'enchaînement octaédrique dans $La_3Ru_4O_{13}$

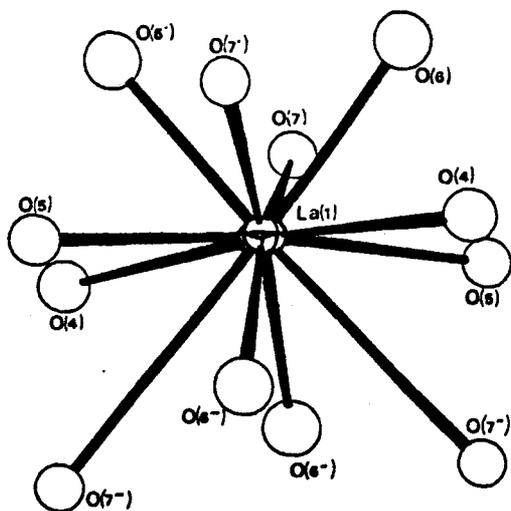


En effet, la moyenne des distances Ru(3)-Ru(3) dans le dioxyde RuO₂ (3,107 Å) justifie une telle hypothèse. Les distances Ru(3)-Ru(3) s'écartent relativement peu de leur valeur moyenne puisqu'elles valent alternativement 2,876 et 2,734 Å et il n'est sans doute pas utile d'évoquer, à ce sujet, la formation de paires comme dans certains oxydes MO₂ de structure rutile déformée (par exemple, VO₂ est le siège vers 340 K d'une transition semi-conducteur - métal accompagnant le passage d'une variété monoclinique, où les atomes de vanadium forment des paires V-V (2,65 et 3,12 Å), à une variété quadratique où les atomes de vanadium deviennent équidistants ($d_{V-V} = 2,88 \text{ \AA} (111)$).

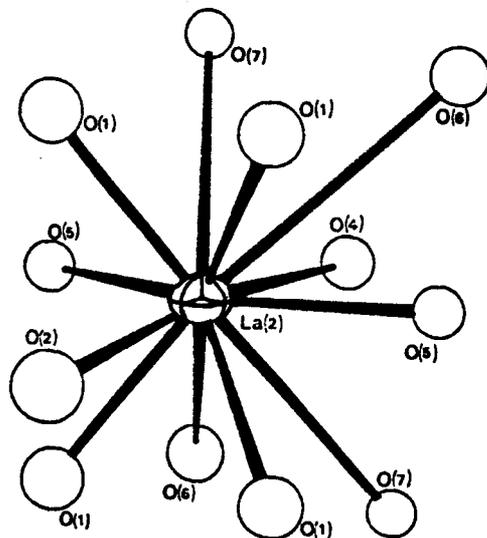
Les distances moyennes Ru(1)-O et Ru(2)-O (respectivement 2,01 et 1,99 Å) sont compatibles avec le degré d'oxydation +4. La moyenne Ru(3)-O est très légèrement plus faible (1,98 Å) : cette valeur peut rendre compte de l'effet de délocalisation électronique qui se traduit par une diminution des longueurs de liaison métal-oxygène (46).

. Les atomes de lanthane

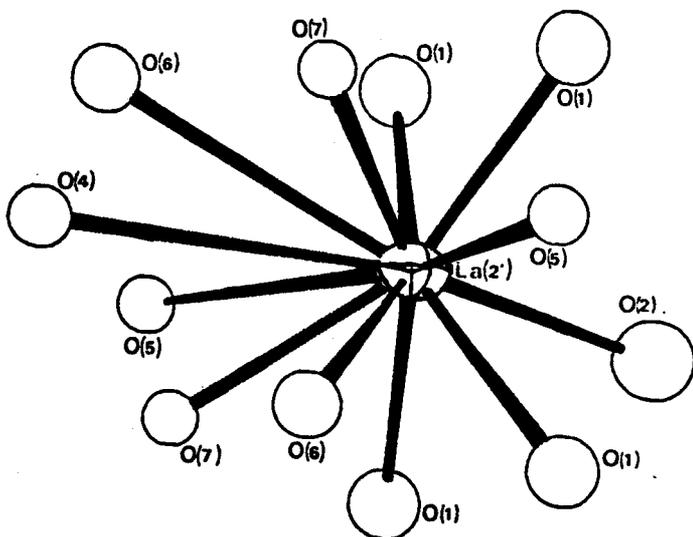
En général, dans les phases dérivées de la pérovskite ABO₃, les polyèdres de coordination de l'atome A sont très variés : l'indice de coordination peut varier entre 6 et 12. Il est maximum dans les phases pérovskite idéales; dans les pérovskites orthorhombiques LnFeO₃ (Ln = terres rares sauf La) il est égal à 8, alors que dans LaFeO₃ il est plus proche de 9. Examinons les distances La-O dans le feuillet pérovskite. Le tableau 41 montre que le polyèdre autour de La(1) est constitué de 10 atomes d'oxygène, les deux plus proches voisins suivants se trouvant à plus de 3,4 Å. L'éclatement de la position La(1), observé en fin de détermination structurale, se trouve justifié : suivant les sites occupés par les atomes O(6) et O(7) qui limitent la cavité disponible pour La(1), celui-ci ne peut occuper que l'une des deux positions (0, 1/2, z) ou (0, 1/2, 1-z), l'autre conduisant à des distances La-O de 2,19 Å inacceptables. La déformation du polyèdre de coordination autour de La(2) est différente suivant la position occupée par cet atome (x, 0, 1/2 ou \bar{x} , 0, 1/2); les deux possibilités sont représentées sur les figures 39 b et 39 c. Si on exclut les distances supérieures à 3 Å, il s'agit alors de polyèdres La(2)O₈ et La(2)O₇. Enfin, les atomes d'oxygène O(1) et O(3) forment autour de La(3) un octaèdre très peu déformé comme en témoignent les distances rassemblées dans le tableau 41.



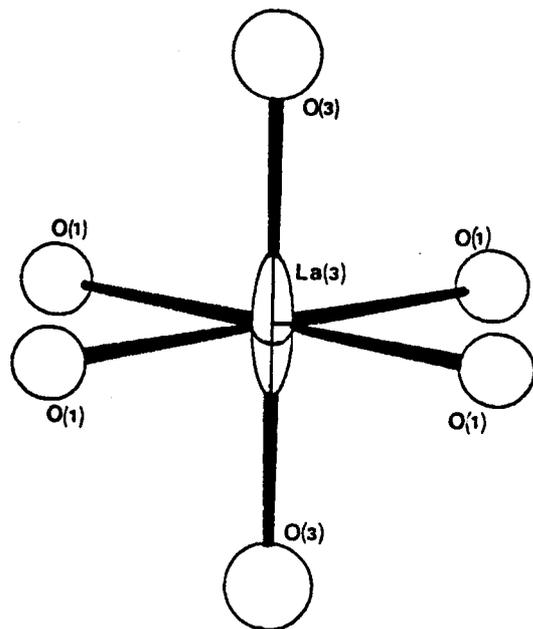
a-



b-



c-



d-

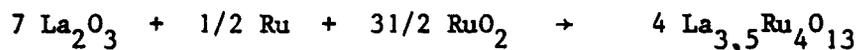


Figure 39

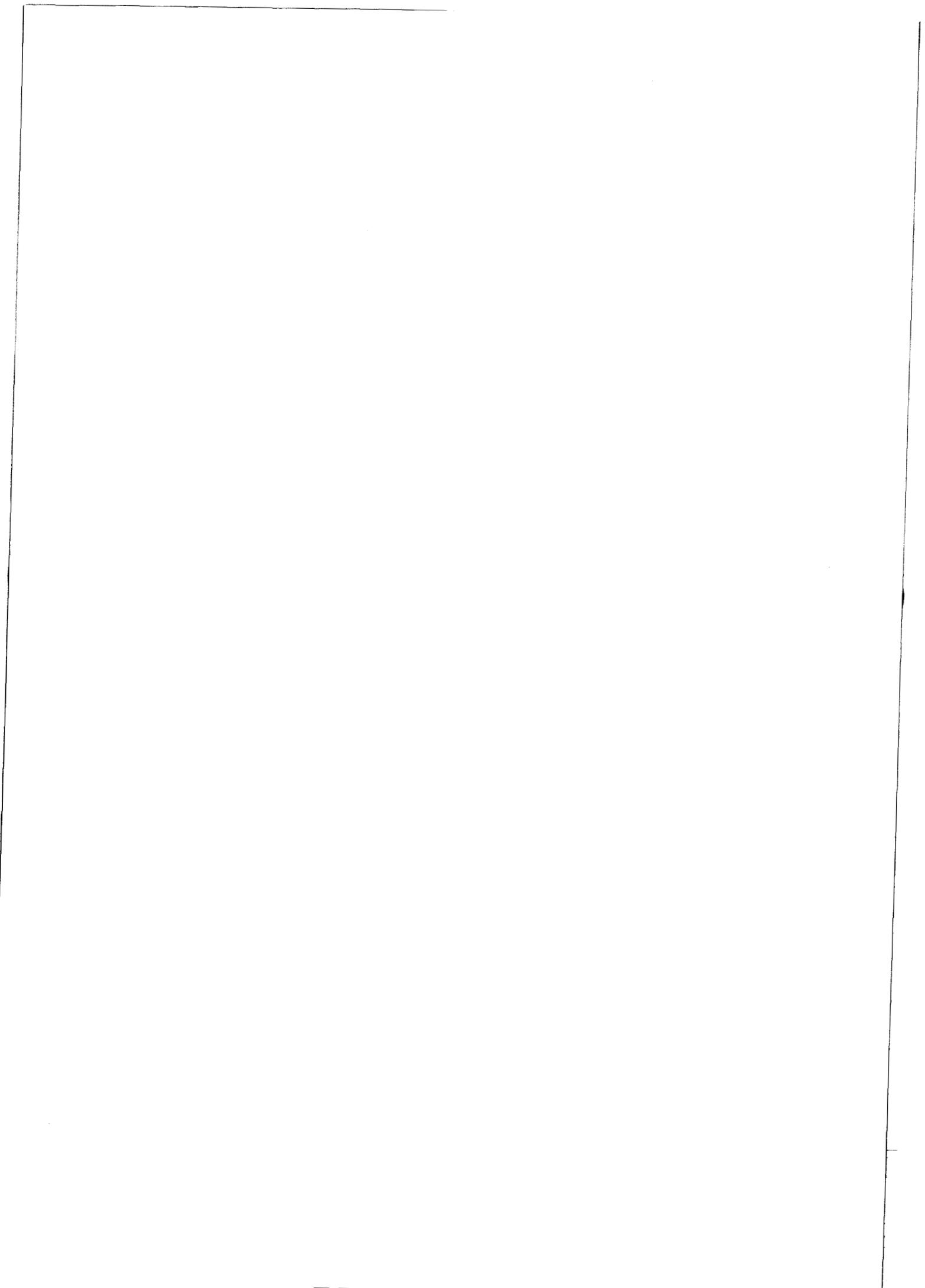
Environnement des atomes de lanthane dans $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$

. Essais de préparation de $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$

La détermination structurale précédente ayant permis de préciser la composition de la phase isolée, nous avons envisagé la préparation de celle-ci à partir du mélange $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ru} - \text{RuO}_2$ en proportions correspondant à la réaction :

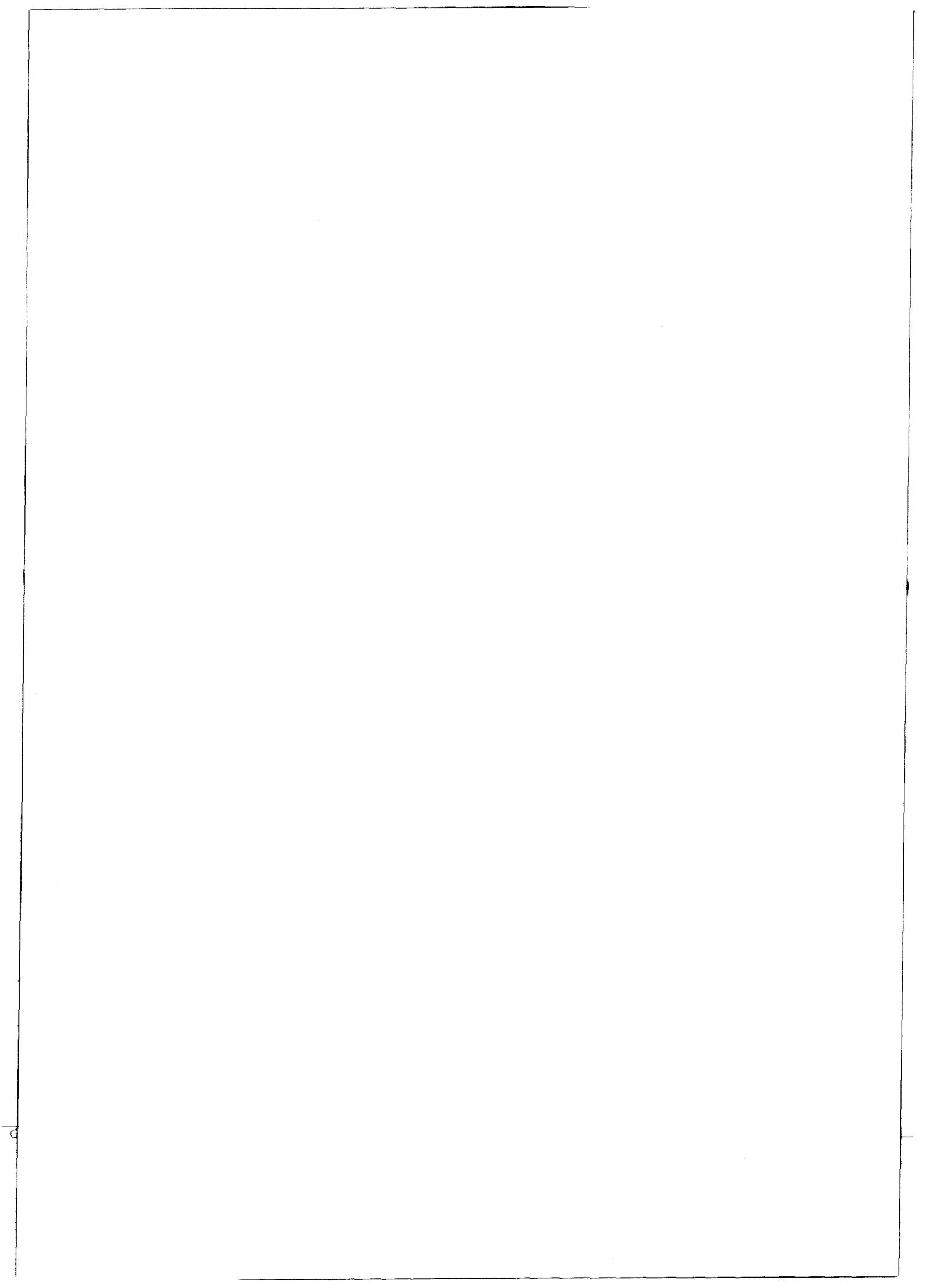


Différents essais de chauffage réalisés sous vide à des températures variables comprises entre 900 et 1400°C permettent d'obtenir des produits apparaissant purs par diffraction X et identiques à celui obtenu par chauffage sous vide du mélange $\text{La}_2\text{O}_3, 2 \text{RuO}_2$ (pour la formation duquel il faut invoquer une réduction partielle de l'oxyde de ruthénium et la présence d'un excès d'oxyde de lanthane). Néanmoins, la masse spécifique expérimentale est toujours trop faible ce qui semble indiquer que la réaction n'est pas complète; R.J. BOUCHARD et J.F. WEIHER (7) ont d'ailleurs signalé les difficultés de préparation de LaRuO_3 à partir des mélanges $\text{La}_2\text{O}_3, \text{Ru}$ et RuO_2 . Nos essais se poursuivent pour la mise au point d'une méthode de préparation conduisant à une phase pure; cela permettrait en particulier, d'envisager l'extension de la méthode à la formation de phases d'intercroissance en augmentant l'épaisseur du feuillet pérovskite par introduction, par exemple de calcium. Ces phases formeraient alors des séries de formulation $\text{La}_{0,5}(\text{La}_{3-n-3}^{\text{M}}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+2})\text{RuO}_2$ où n est l'épaisseur du feuillet pérovskite et M un cation ayant un rayon voisin de celui de La^{3+} , comme Ca^{2+} ; le paramètre a des phases de cette série vaudrait alors $(a_0/\sqrt{2})n + a_0$ avec $a_0 = 3,85 \text{ \AA}$.



C H A P I T R E I V

PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES
DE QUELQUES OXYDES DERIVES DU TYPE KSbO_3 CUBIQUE ET DE NdOsO_4



IV.1. - PROPRIETES DES OXYDES DES ELEMENTS DE TRANSITION

IV.1.1. PROPRIETES ELECTRIQUES DES OXYDES DES METAUX DE LA FAMILLE DU PLATINE

Dans un article récent, V.B. LAZAREV et I.S. SHAPLYGIN (112) ont répertorié les propriétés électriques d'un grand nombre d'oxydes binaires d'un métal platinique et d'un métal non-platinique. L'examen des résultats les conduit à distinguer deux cas :

1) si la configuration électronique du métal de transition est d^4 ou d^5 , l'oxyde est conducteur métallique,

2) dans le cas d'une configuration d^6 ou d^8 , l'oxyde a un comportement semi-conducteur.

Citons, à titre d'exemple, dans le premier type, pour la configuration d^4 , Ru^{4+} dans les pyrochlores $Ln_2Ru_2O_7$ qui sont tous métalliques et, pour la configuration d^5 , le ruthénium au degré d'oxydation +3 dans $LaRuO_3$; dans le second cas, les pyrochlores $Ln_2Pt_2O_7$ (Pt^{4+} de configuration d^6) sont semi-conducteurs.

Dans le cas des composés de structure dérivée du type $KSbO_3$ présentement étudiés, le degré d'oxydation du métal de transition est non-entier; la valeur $+4 \frac{1}{3}$ implique une délocalisation électronique sur au moins trois atomes métalliques, c'est-à-dire sur l'ensemble du cristal. On peut envisager l'existence de bandes d'énergie communes à l'ensemble du réseau pour la formation desquelles il faut faire appel aux deux modes de recouvrement des orbitales atomiques des atomes métalliques introduits par J.B. GOODENOUGH (70) :

- recouvrement direct des orbitales t_{2g} qui est possible puisque, dans tous les cas (même lorsque la distance M-M correspond à un éloignement des atomes métalliques du centre théorique des octaèdres du dimère M_2O_{10} dans les phases $La_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$), la distance M-M est inférieure à la distance critique R_c au-dessous de laquelle, selon GOODENOUGH, un recouvrement direct est envisageable,

- recouvrement indirect des orbitales t_{2g} des métaux M de deux dimères reliés par un sommet par l'intermédiaire d'une orbitale p_{π} de l'atome d'oxygène commun O(3), ce recouvrement nécessite que le nombre de liaisons σ échangées par O(3) soit inférieur ou égal à 3.

L'existence de telles bandes doit permettre une conductivité par électrons libres qui se manifeste par un caractère métallique.

La valeur du degré d'oxydation du ruthénium peut aussi s'expliquer par l'existence de deux degrés entiers, +4 et +5, l'électron étant alors lié au ruthénium +4. Dans ce cas, un mécanisme de conduction par sauts (hopping) peut être envisagé. Ce mécanisme de conduction est rencontré dans des oxydes où un métal de transition coexiste à deux degrés d'oxydation différents dans un même site cristallographique, ce qui serait le cas dans les oxydes de type KSbO_3 -cubique étudiés. Ce mécanisme est évidemment thermiquement activé, cependant, l'énergie d'activation ΔW est relativement faible.

Une structure électronique intermédiaire est réalisée lorsque les niveaux d'énergie liants et antiliants décrivant les molécules ont une certaine largeur et permettent la formation de bandes de valence et de conduction séparées par une bande interdite de largeur ΔW , énergie d'activation du mécanisme de conduction (semi-conduction par bandes).

Dans les deux types de semi-conduction, la conductivité suit la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta W}{RT}\right)$$

Le tracé de la droite $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet alors la détermination de l'énergie d'activation ΔW .

IV.1.2. PROPRIETES MAGNETIQUES

Les composés conducteurs métalliques sont caractérisés par un paramagnétisme de PAULI, c'est-à-dire une susceptibilité magnétique faible et indépendante de la température.

Par contre, le paramagnétisme des composés semi-conducteurs est du type de LANGEVIN, c'est-à-dire que la susceptibilité diminue avec la température : l'alignement des spins (et éventuellement des moments orbitaux) est contrarié par la température. Lorsque les atomes voisins

interagissent les uns sur les autres (substance magnétiquement non diluée), la susceptibilité magnétique molaire χ_m suit une loi du type CURIE-WEISS :

$$\chi_m = \frac{C_m}{(T - \theta_p)}$$

C_m est la constante de CURIE molaire et θ_p est la température de CURIE paramagnétique; leurs valeurs sont déduites des courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$.

χ_m est obtenu à partir des valeurs expérimentales après correction du diamagnétisme des ions libres (nous n'avons pas effectué de correction de paramagnétisme de Van VLECK, paramagnétisme lié à la nature du réseau cristallin et indépendant de la température).

La constante de CURIE C_m permet le calcul du moment effectif P_m ($P_m = 2,83\sqrt{C_m} \mu_B$, μ_B représente le magnéton de BOHR).

Pour les métaux de transition P_m est égal, de façon générale, à :

$$P_m = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \mu_B$$

cependant, dans le cas où les moments orbitaux sont bloqués, P_m peut s'écrire :

$$P_m = \sqrt{4S(S+1)} \mu_B$$

ou encore :

$$P_m = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

n étant le nombre d'électrons célibataires.

Les propriétés électriques et magnétiques n'ont pu être mesurées que dans le cas des phases préparées dans un état de pureté et en quantités suffisantes ce qui a limité pratiquement l'étude aux phases du type KSbO_3 . La résistivité de deux autres phases, $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ et NdOsO_4 , a également été mesurée. Dans le cas des propriétés magnétiques, il convient de ne pas perdre de vue que certains accidents observés sur les courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$ pourraient être dus à la présence d'impuretés non décelables par diffraction X. Enfin, si l'on excepte le cas de $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$, la variation de la susceptibilité n'a pu être relevée qu'au-dessus de la température ambiante, ce qui limite beaucoup la comparaison avec les résultats des mesures de conductivité électrique.

IV.2. - PROPRIETES DES OXYDES DERIVES DU TYPE KSbO_3 -CUBIQUE
AVEC LIAISON METAL-METAL

La résistivité électrique de $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ a fait l'objet d'une mesure sur monocristal de 4,2 K ($\rho \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) à la température ambiante ($\rho \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) par J.M. LONGO et A.W. SLEIGHT (67); d'autre part, la susceptibilité magnétique est faible et pratiquement indépendante de la température : ces résultats indiquent une délocalisation électronique et un comportement métallique.

Pour $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$, la résistivité, mesurée sur un échantillon fritté, est faible et indépendante de la température (Tableau 42).

T (K)	$\rho (10^{-2} \Omega \cdot \text{cm})$
105	1,37
121	1,42
139	1,44
182	1,40
202	1,42
223	1,38
293	1,37

Tableau 42

Résistivité électrique de $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$
en fonction de la température

La figure 40 représente l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température; elle montre une rupture de pente entre 650 et 750 K; au-dessus de 750 K, la susceptibilité suit une loi de CURIE-WEISS avec une constante de CURIE molaire de 3,33; elle correspond à un moment effectif par atome de ruthénium p_{Ru} égal à $2,11 \mu_B$. Au-dessous de 650 K, la susceptibilité devient pratiquement indépendante de la température. Ces résultats sont difficilement interprétables; cependant il semble, tout au moins pour des températures inférieures à 650 K, que $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ soit métallique. La variation de χ_m avec la température au-dessus de 750 K

n'exclut pas l'existence d'un paramagnétisme de PAULI; en effet, lorsque la largeur des bandes devient très faible, la susceptibilité peut varier avec la température, toutefois, comme c'est le cas pour $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$, le moment effectif reste inférieur à la valeur théorique calculée dans l'hypothèse d'une localisation des électrons d. Une discontinuité du même type a été observée dans la variation de la susceptibilité magnétique réciproque de $\text{Na}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5$, par exemple (113).

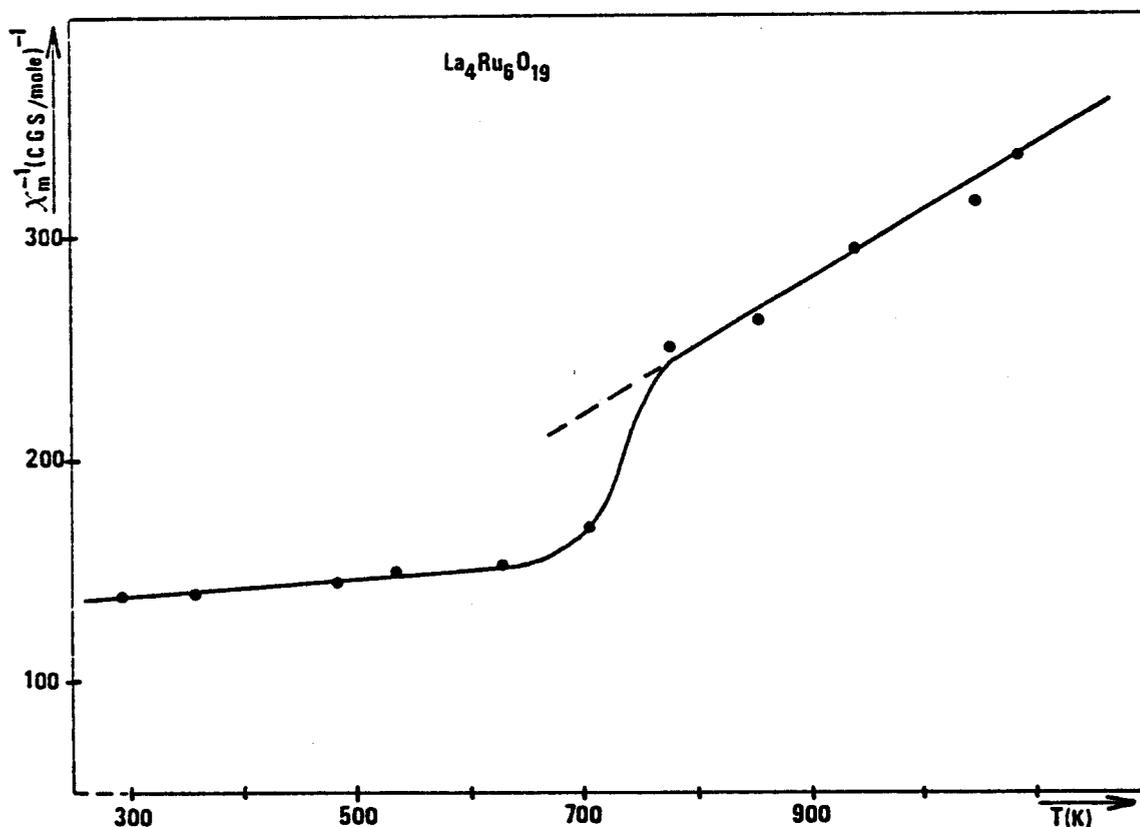


Figure 40

Variation de la susceptibilité réciproque de $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ en fonction de la température

Les résultats obtenus pour $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ sont plus faciles à interpréter : la résistivité électrique est faible et diminue très légèrement avec la température (Tableau 43) ; d'autre part, la susceptibilité magnétique, pratiquement indépendante de la température (figure 41), est caractéristique d'un paramagnétisme de PAULI. $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ est donc métallique.

T(K)	$\rho (10^{-3} \Omega \cdot \text{cm})$
108	2,23
136	2,53
155	2,59
178	2,70
218	2,81
236	2,85
253	2,90
293	2,91

Tableau 43
 Résistivité électrique de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$

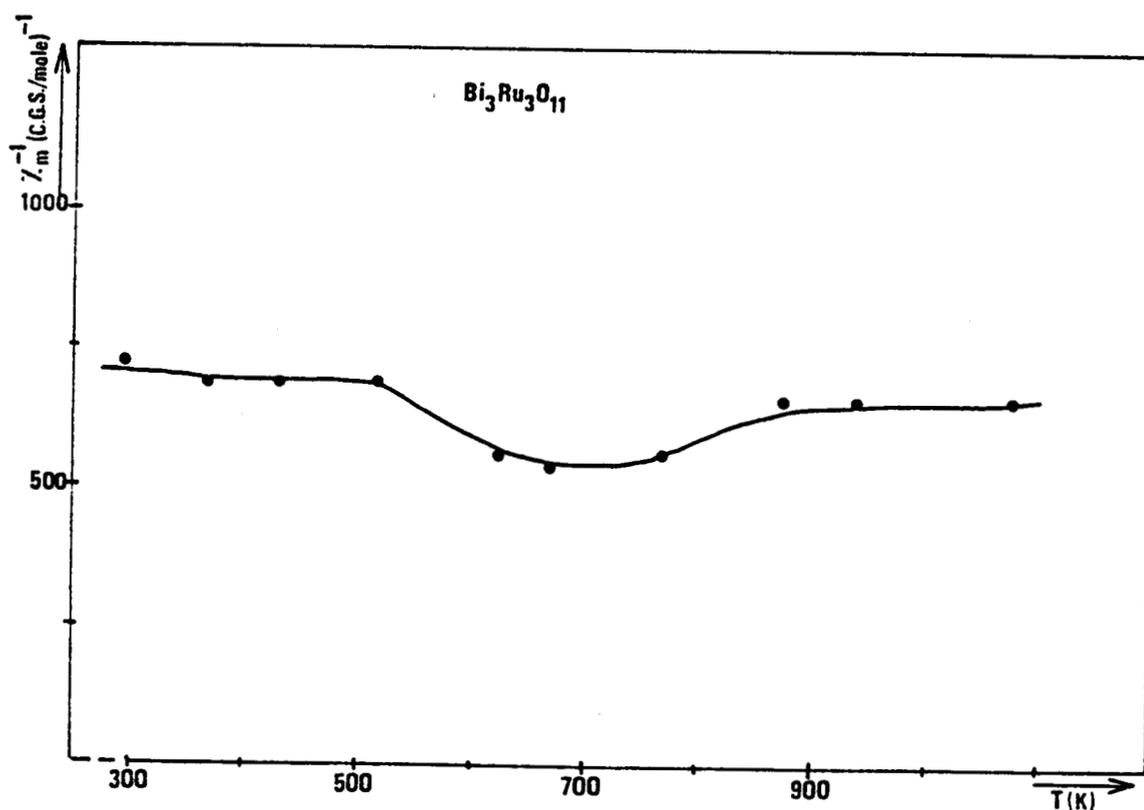


Figure 41
 Variation de la susceptibilité réciproque de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$
 en fonction de la température



Les conditions qui président à l'apparition de ce type de conduction sont ici réunies :

- distances Ru-Ru très faibles dans les deux cas qui permettent la délocalisation dans un dimère,

- nombre de liaisons échangées par les atomes O(3) égal à 3 qui favorise la délocalisation entre les dimères; en effet, dans $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$, O(3) est entouré de deux atomes de ruthénium appartenant à deux dimères voisins à 1,97 et 1,95 Å et d'un atome de lanthane à 2,59 Å, l'atome de lanthane plus proche voisin est pratiquement exclu de la sphère de coordination (2,81 Å); une situation analogue est réalisée pour $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ (2 Ru à 1,90 et 2,03 Å, 1 Bi(1) à 2,51 Å, la distance O(3)-Bi(2) vaut également 2,81 Å).

IV.3. - PROPRIETES DES OXYDES DERIVES DU TYPE KSbO_3 -CUBIQUE
SANS LIAISON METAL-METAL

La résistivité électrique des phases $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ diminue avec la température; elles paraissent donc être semi-conductrices. La courbe $\log \sigma = f(10^3/T)$ de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ possède une partie linéaire puis s'incurve pour les basses températures (Figure 42).

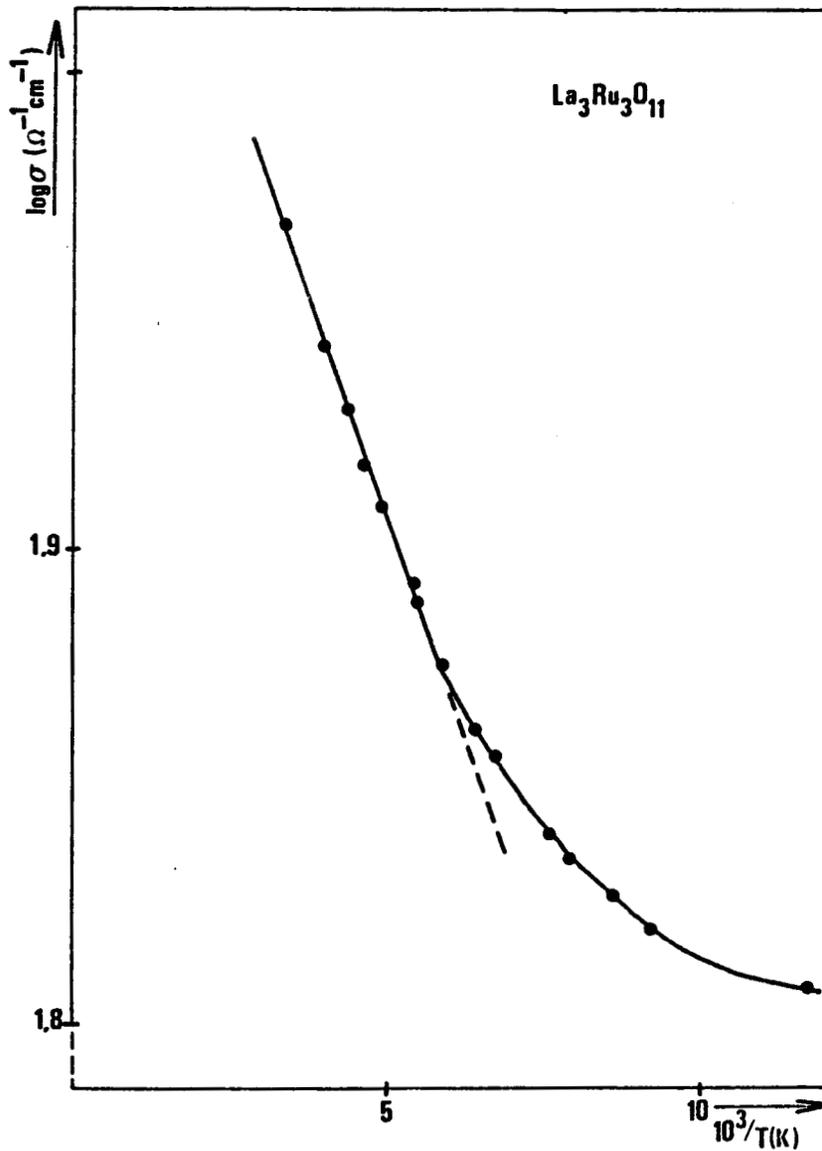


Figure 42

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$



L'énergie d'activation déterminée à partir de la partie linéaire vaut 0,008 eV. Pour $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$, la courbe est formée de deux parties linéaires (Figure 43); la cassure se produit pour une température voisine de 155 K; l'énergie d'activation correspondant aux températures inférieures vaut environ 0,013 eV, alors que pour les températures supérieures elle vaut approximativement 0,009 eV. Les faibles valeurs des énergies d'activation font penser à une semi-conduction par sauts.

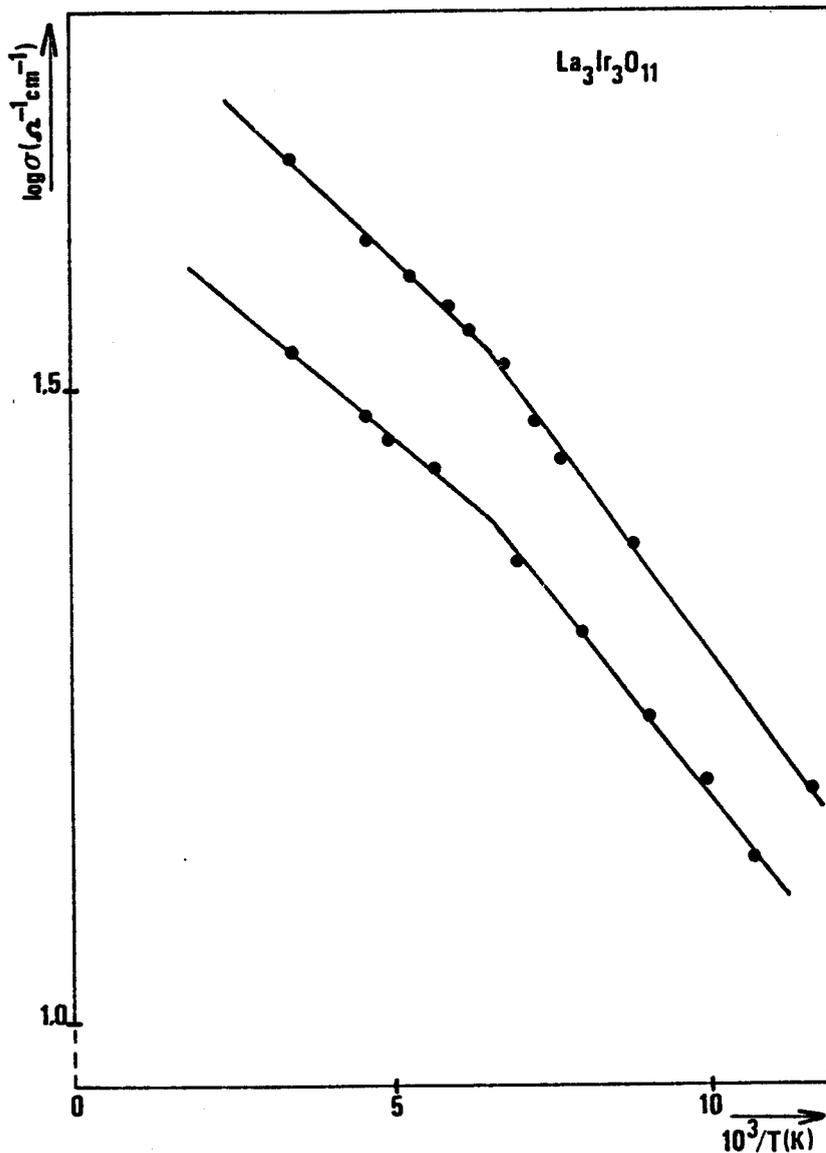


Figure 43

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$

Une mesure du coefficient de SEEBECK en fonction de la température serait nécessaire pour confirmer ces résultats. Toutefois, il faut rappeler que, sur un échantillon pulvérulent, une conduction métallique peut être masquée par une conduction aux joints de grains qui est un phénomène thermiquement activé; la proximité des résultats obtenus à partir de deux barreaux frittés de $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ réalisés à partir de produit provenant de deux préparations différentes semble cependant exclure une telle possibilité. Le décalage en ordonnée des deux courbes est dû essentiellement aux erreurs sur les dimensions des barreaux frittés. Des cassures comme celle obtenue dans le cas de $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ ont déjà été observées, par exemple dans les bronzes oxygénés de vanadium, $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (114). La susceptibilité magnétique de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ suit une loi de CURIE-WEISS dans le domaine de température étudié (Figure 44); la constante de Curie de 3,23 correspond à un moment effectif par atome de ruthénium de $2,94 \mu_B$.

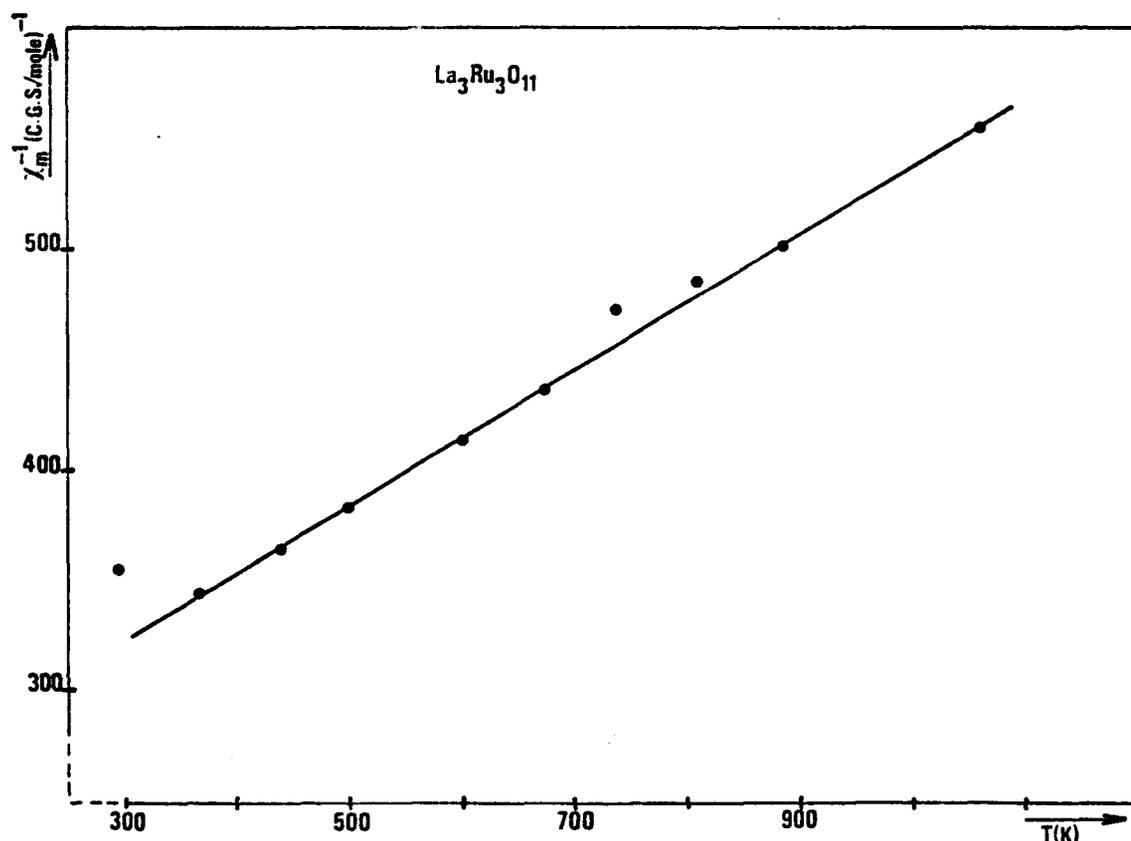


Figure 44

Variation de la susceptibilité réciproque de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ en fonction de la température

Dans le cas de $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$, le tracé de χ_m^{-1} en fonction de T , pour T compris entre la température de l'azote liquide et l'ambiante (Figure 45), révèle une loi de CURIE-WEISS pour $T > 163$ K et une susceptibilité indépendante de la température pour $T < 163$ K; la température de transition est très proche de celle de la cassure observée sur la courbe de conductivité électrique. Le moment effectif calculé pour la première partie de la courbe vaut $1,03 \mu_B$ par atome d'iridium.

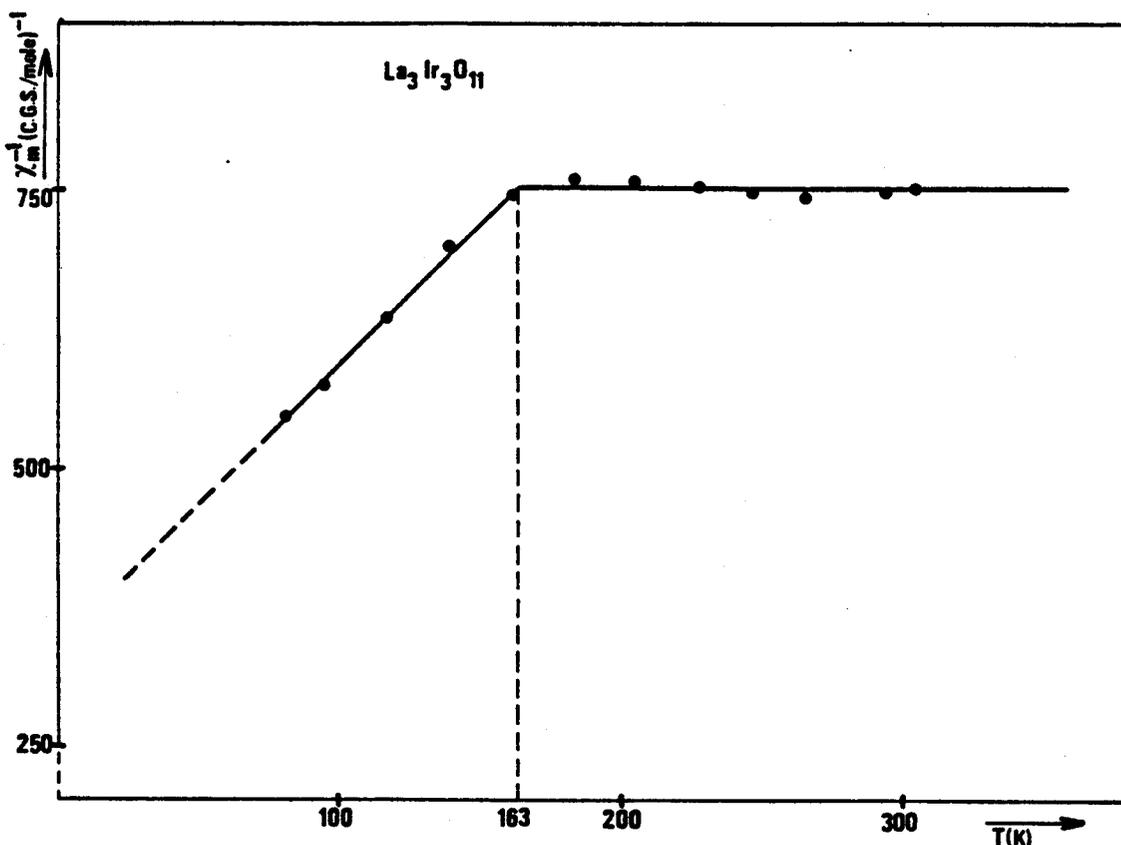


Figure 45

Variation de la susceptibilité réciproque de $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ en fonction de la température ($T < 310$ K)

Cependant, si on complète cette courbe par les valeurs de χ_m à haute température (Figure 46), on s'aperçoit que la susceptibilité suit à nouveau une loi de CURIE-WEISS pour les températures supérieures à 600 K. D'autre part, l'allure de la courbe à basse température peut traduire la présence d'interactions antiferromagnétiques. Enfin, l'ensemble de la courbe n'est

pas sans rappeler celle obtenue dans le cas de V_2O_3 (70) qui traduit une transition non coopérative (du fait du large domaine de température de cette transition) due à la formation de liaison homopolaire.

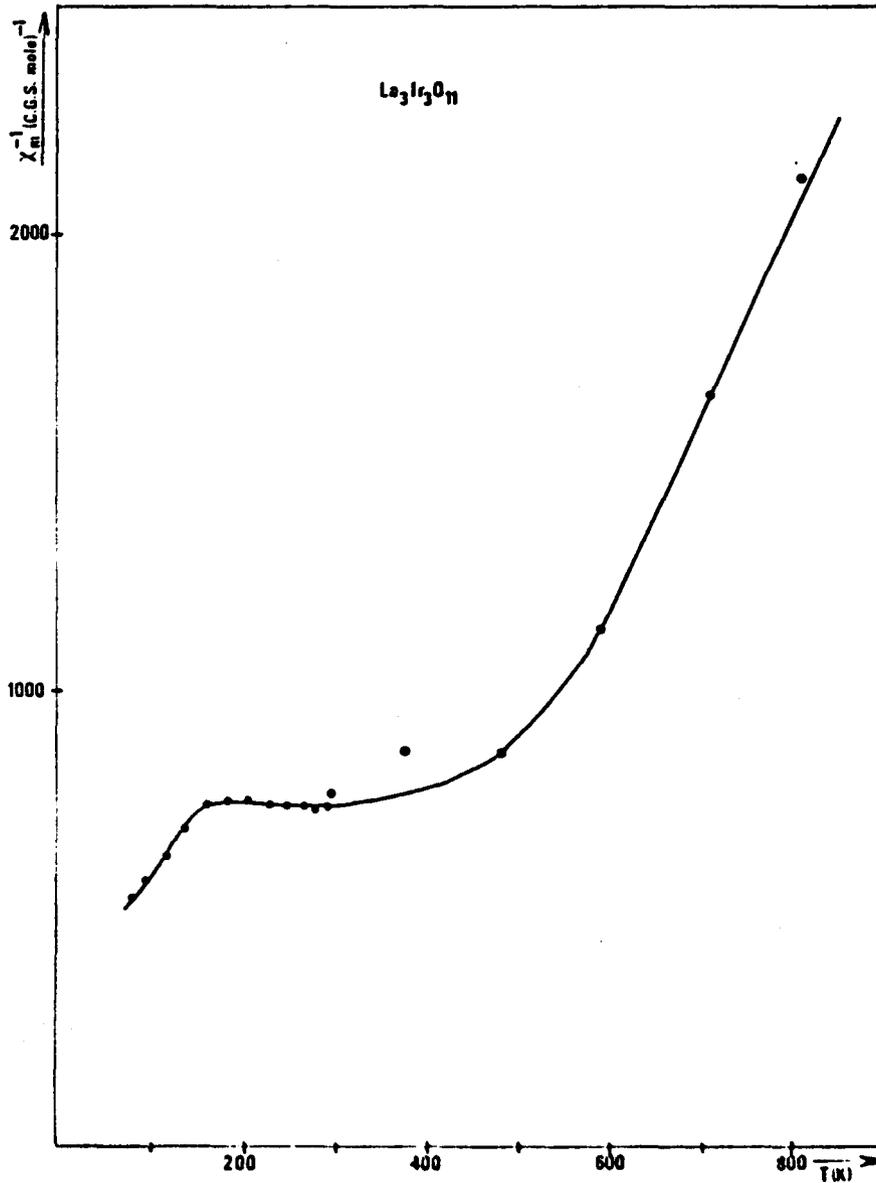


Figure 46

Variation de la susceptibilité réciproque de $La_3Ir_3O_{11}$ en fonction de la température (T compris entre 77 et 850 K)

IV.4. - ETUDE PAR RESONANCE MÖSSBAUER DE $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$

F.E. WAGNER et V. ZAHN (115) ont mis en évidence une étroite dépendance entre le déplacement isomérique de la raie Mössbauer de l'iridium et l'état d'oxydation (Figure 47). L'étude de la résonance Mössbauer est donc une méthode adaptée pour la détermination du degré d'oxydation de l'iridium dans les composés surtout lorsque celui-ci s'y présente à un état d'oxydation mixte.

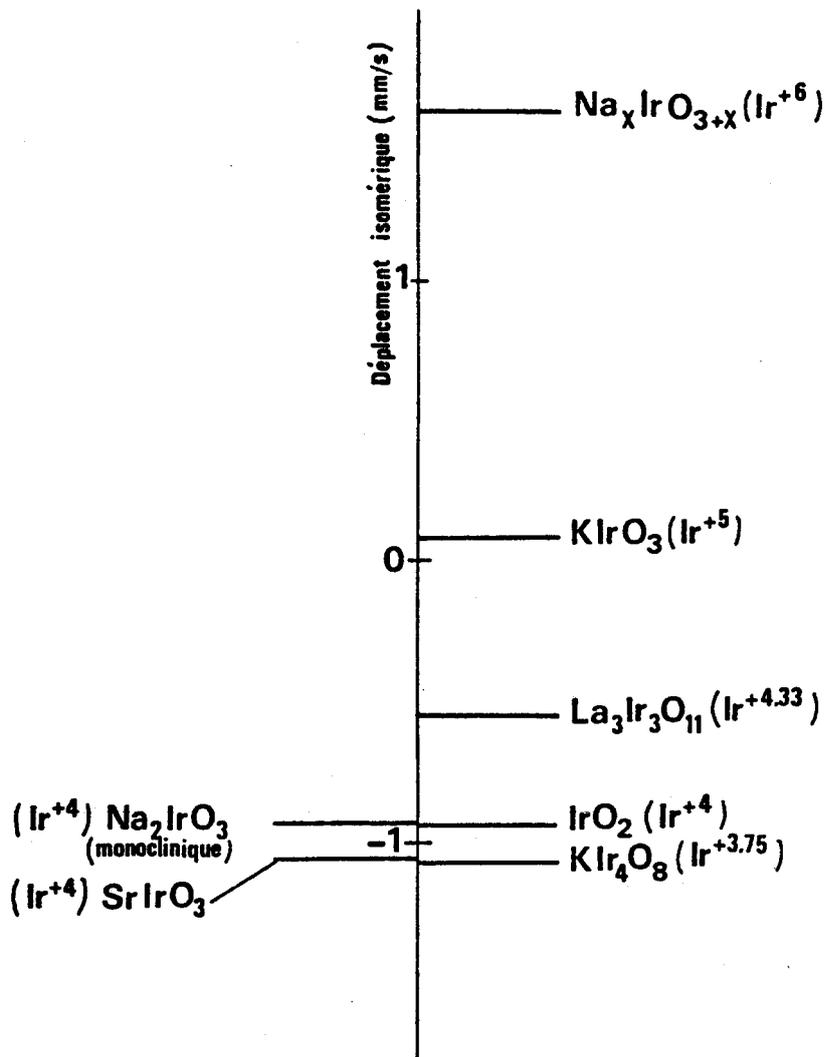


Figure 47

Déplacement isomérique (en mm/s) de la raie Mössbauer de l'iridium 99 en fonction du degré d'oxydation pour quelques oxydes d'iridium

Trois cas peuvent alors exister :

1 - l'iridium est présent à deux degrés d'oxydation différents (par exemple 2 Ir⁴⁺ pour 1 Ir⁵⁺ dans La₃Ir₃O₁₁), le spectre Mössbauer est la superposition des raies caractéristiques de Ir⁴⁺ et Ir⁵⁺;

2 - les électrons sont délocalisés, le spectre Mössbauer est simple avec un déplacement isomérique correspondant à un degré d'oxydation formel non-entier; ce cas est peu vraisemblable ici puisque La₃Ir₃O₁₁ ne semble pas être conducteur métallique;

3 - des sauts électroniques ("hopping") se produisent entre des centres Ir⁴⁺ et des centres Ir⁵⁺. L'allure du spectre Mössbauer va dépendre du temps de relaxation du phénomène.

. s'il est supérieur à la quantité $h/\Delta E_{IS}$ où ΔE_{IS} est la différence de déplacement isomérique en énergie entre les deux degrés d'oxydation, on observe la superposition des spectres correspondant aux deux degrés d'oxydation;

. s'il est inférieur à $h/\Delta E_{IS}$, le spectre est analogue à celui observé dans le cas 1.

Le spectre de résonance Mössbauer de La₃Ir₃O₁₁ a été réalisé par F.E. WAGNER à l'Université de Munich.

La transition à 73 KeV de l'iridium 193 est étudiée en utilisant une source d'osmium métallique. Le spectre est effectué à 4,2 K. L'écartement quadrupolaire dû à la source a été inclus dans l'ajustement par ordinateur du spectre, ce qui explique la forme non Lorentzienne des deux composantes du doublet quadrupolaire (Figure 48). La largeur de celles-ci (0,77 mm/s) est comparable à celle obtenue pour d'autres composés d'iridium. L'écartement quadrupolaire ΔE_Q (2,45(1)) qui correspond à la séparation du doublet $3/2^+$ est proche de la valeur obtenue pour IrO₂ ($\Delta E_Q = 2,73(3)$) et surtout KIrO₃ (2,46(3)) dont la structure est constituée d'un enchaînement Ir₁₂O₃₆ identique à celui de La₃Ir₃O₁₁.

Le déplacement isomérique est de - 1,10 mm/s par rapport à la source, soit - 0,56 mm/s par rapport à l'iridium métallique. Si l'on reporte cette valeur sur le graphique de la figure 47, elle correspond à un degré d'oxydation pour l'iridium intermédiaire entre +4 et +5 et d'environ + 4,33.

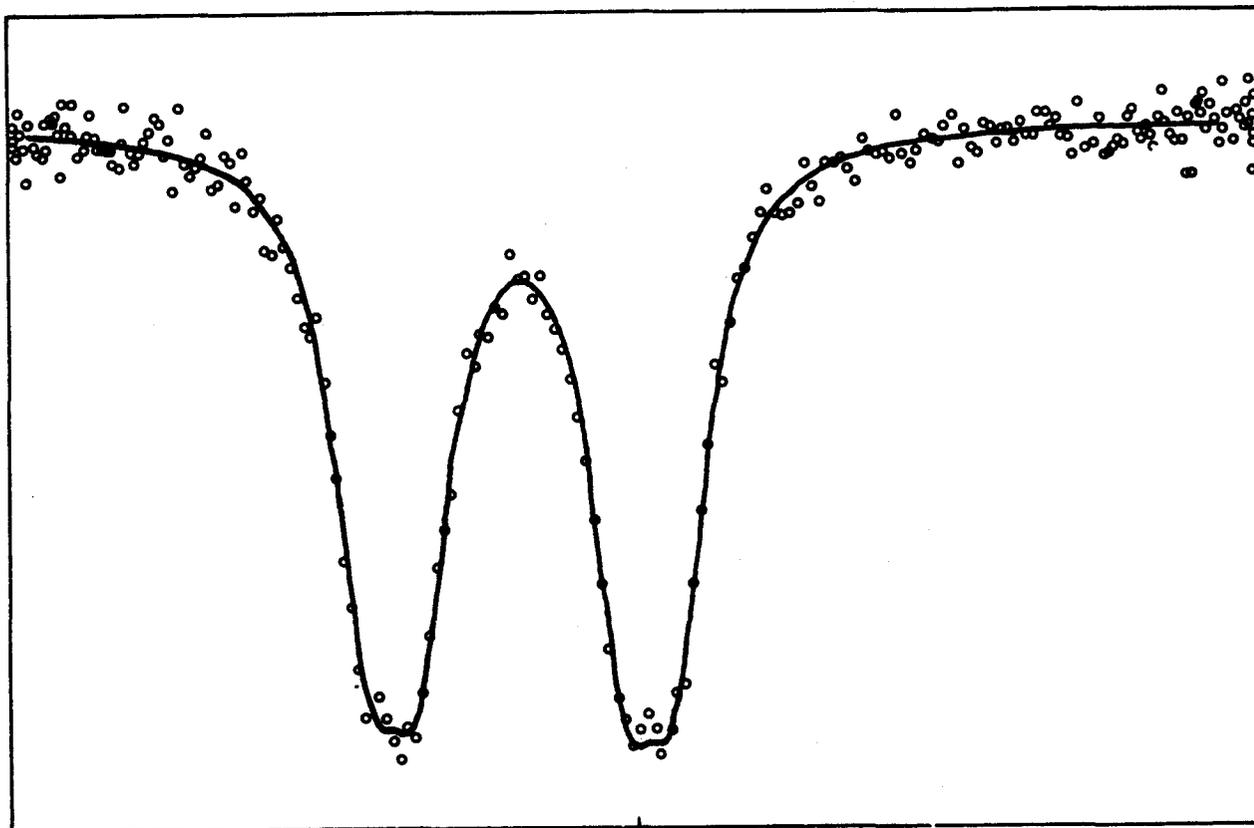


Figure 48

Spectre de résonance Mössbauer de $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ obtenu à 4,2 K
à l'aide d'une source d'osmium métal

Le spectre de résonance Mössbauer permet donc de rejeter sans ambiguïté l'existence de centres distincts Ir^{4+} et Ir^{5+} parmi les sites occupés par les atomes d'iridium. De plus, il est compatible avec le phénomène de semi-conduction par sauts suggéré par le résultat des mesures électriques : la fréquence des sauts serait alors très supérieure à la fréquence de la résonance Mössbauer. Enfin, sa simplicité paraît exclure la présence d'un ordre magnétique à 4,2 K, ce qui indique que, bien que les mesures magnétiques n'aient pas été effectuées en-dessous de 80 K, $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$ est encore paramagnétique à 4,2 K.

F.E. WAGNER se propose de reprendre les mesures sur ce composé à 160 K, c'est-à-dire au-delà de la transition observée à la fois sur σ et χ , dans l'espoir que ces mesures puissent contribuer à l'interprétation des changements de pente.

IV.5. - PROPRIETES ELECTRIQUES DE $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$

Bien que les mesures de masse volumique indiquent que $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ n'est pas préparé pur, nous avons effectué des mesures de résistivités électriques; celles-ci sont reportées sur la figure 49. Les résultats indiquent que $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ est semi-conducteur avec une énergie d'activation faible (0,008 eV).

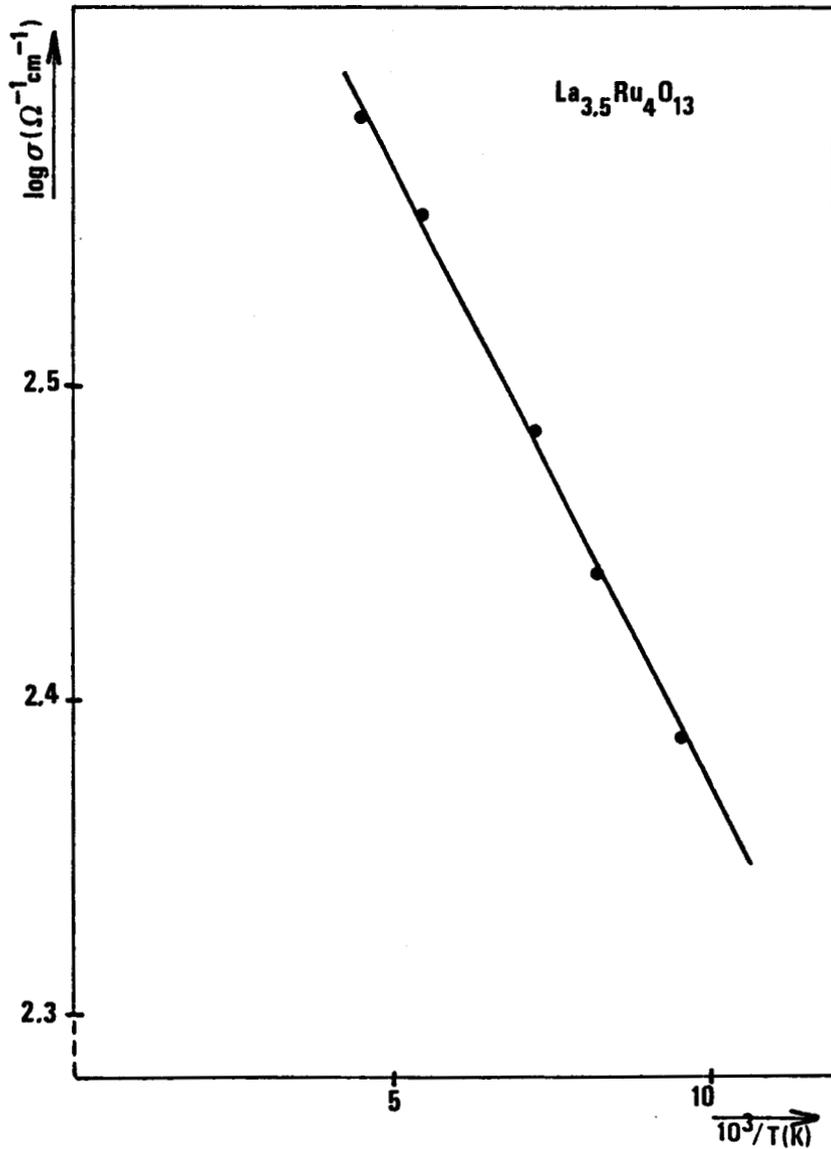


Figure 49

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T (\text{K})$ pour $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$



IV.6. - PROPRIETES ELECTRIQUES DE NdOsO₄

Les mesures effectuées sur un monocristal indiquent que NdOsO₄ est semi-conducteur dans la direction des aiguilles, c'est-à-dire de l'axe b (Figure 50), correspondant aux chaînes d'octaèdres OsO₆ reliés par des sommets. L'énergie d'activation vaut 0,06 eV.

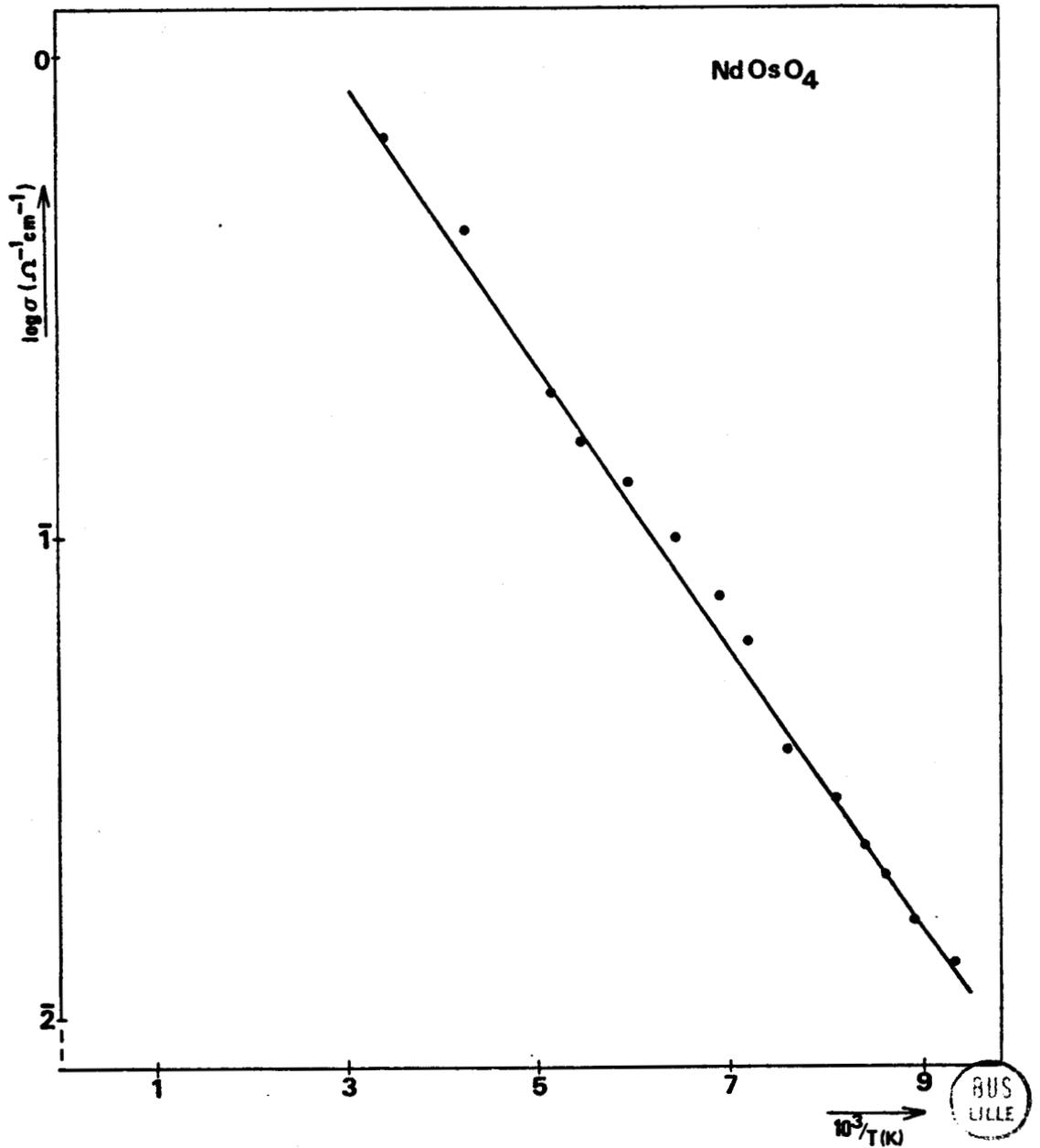
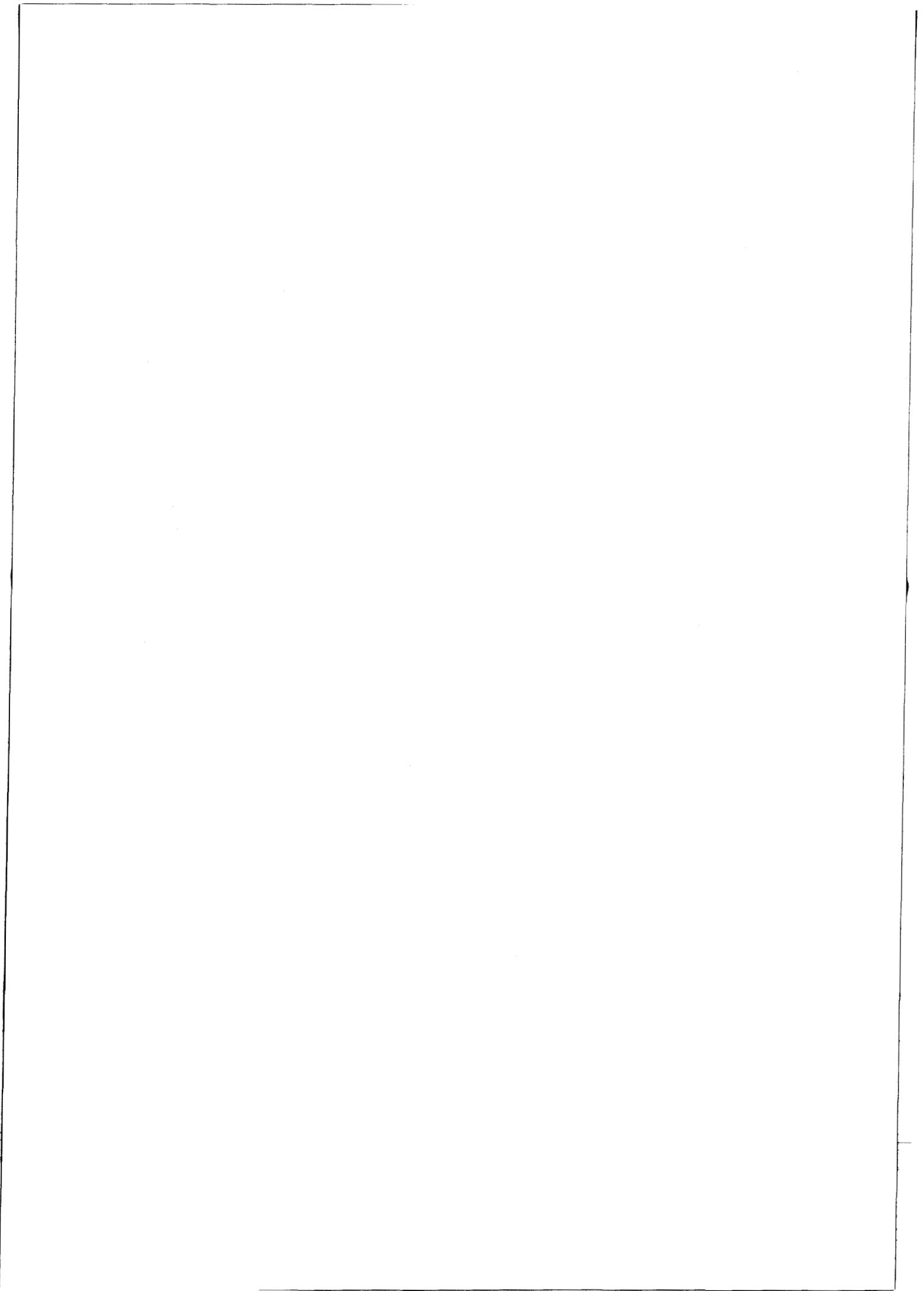


Figure 50
Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T(K)$ pour NdOsO₄

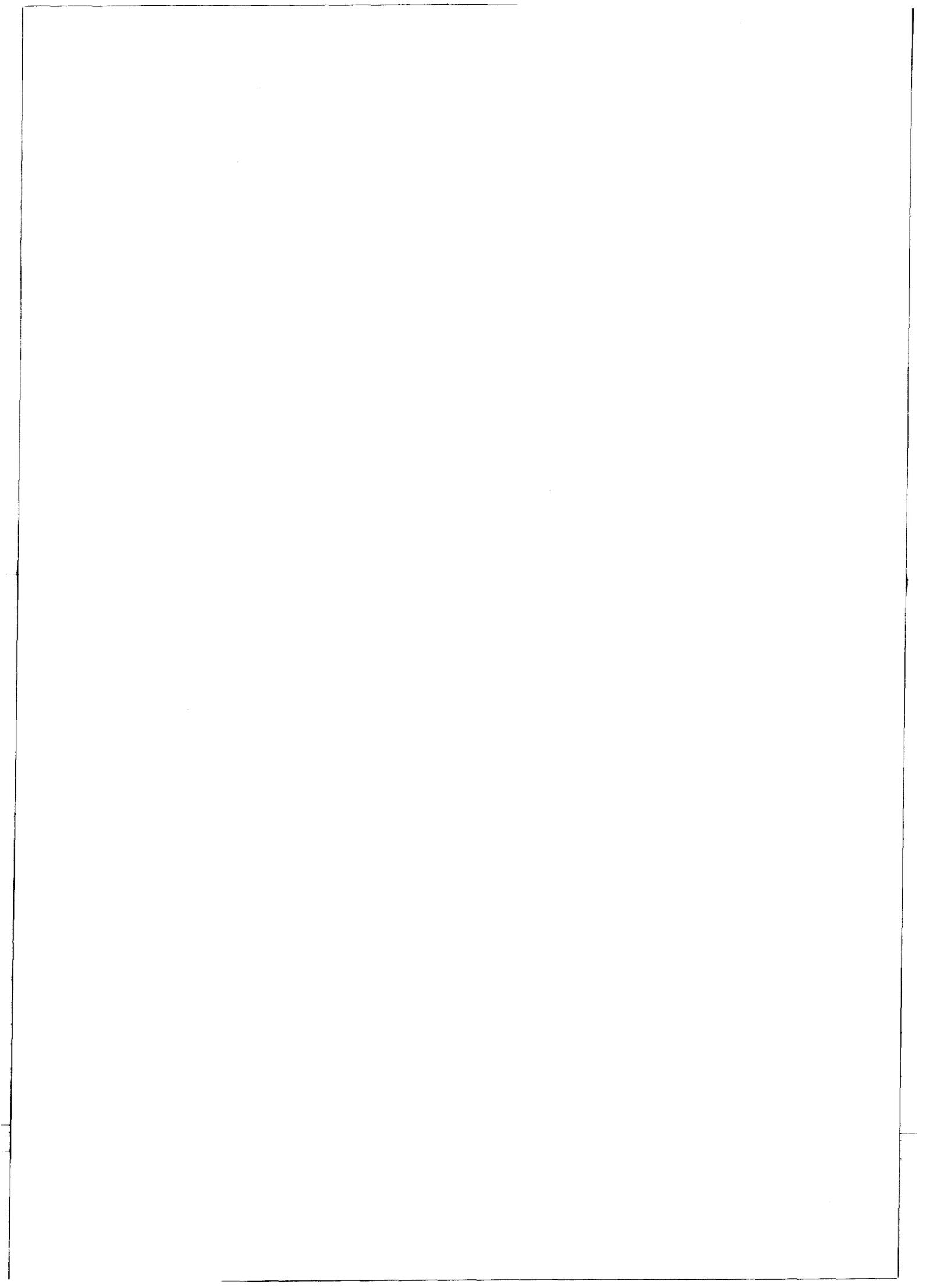
Ce résultat est assez surprenant; en effet, les oxydes mixtes connus contenant Os(V) sont métalliques; c'est le cas des phases $A_2Os_2O_7$ (A = Ca, Cd, Pb) (26). Cependant, l'identité entre les propriétés électriques d'oxydes d'un métal de transition à un même degré d'oxydation n'est pas formelle; citons, à titre d'exemple, l'oxyde mixte d'osmium (IV) (de configuration d^4) et de baryum $BaOsO_3$; d'après les observations de V.B. LAZAREV et I.S. SHAPLYGIN (112), il devrait être métallique; $BaOsO_3$ adopte trois formes différentes : cubique centré ($a = 9,373 \text{ \AA}$), hexagonal type $BaTiO_3$ ($a = 10,031, c = 4,632 \text{ \AA}$), cubique centré sous haute pression ($a = 8,158 \text{ \AA}$), alors que les deux premières sont effectivement métalliques, la troisième est semi-conductrice.

CONCLUSION

Bien que les résultats obtenus pour l'ensemble des phases dérivées du type KSbO_3 -cubique soient délicats à interpréter, on peut cependant émettre l'hypothèse d'un état délocalisé pour les composés $\text{La}_4\text{M}_6\text{O}_{19}$ et $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, caractérisé par une conduction métallique et un paramagnétisme de PAULI et d'un état localisé pour les phases $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et $\text{La}_3\text{Ir}_3\text{O}_{11}$, caractérisé par une semi-conduction et un paramagnétisme de LANGEVIN, tout au moins à haute température. Cette hypothèse traduit, dans le cas des deux dernières phases, l'écartement des atomes métalliques qui conduit à un recouvrement des orbitales atomiques moindre, sinon nul; de plus, leur interaction par l'intermédiaire d'une orbitale p_π de l'oxygène O(3) commun à deux dimères semble également exclue; en effet, celui-ci engage ses quatre orbitales atomiques dans des liaisons avec des atomes métalliques, le second atome de lanthane ne pouvant être, cette fois, rejeté du polyèdre de coordination de O(3) comme le révèle l'examen des distances du tableau 11; à cet égard, la comparaison des distances A(2)-O(3) entre $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ est particulièrement significative puisqu'elle vaut respectivement 2,81 et 2,67 Å. Cette différence fondamentale entre les structures électroniques de $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ fournit, par ailleurs, une raison à l'échec de préparation de composés intermédiaires $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{Ru}_3\text{O}_{11}$.



CONCLUSION GENERALE



Au cours de ce travail, nous avons été amenés à étudier partiellement les systèmes Bi-Ru-O, La-Ru-O, La-Os-O et Nd-Os-O. Un grand nombre de phases apparaissent dans ces systèmes; il est souvent difficile de les obtenir pures, leur caractérisation a alors nécessité une détermination structurale. Ces dernières ont, d'une façon générale, démontré que des degrés d'oxydation inusuels sont stabilisés à l'intérieur des oxydes mixtes obtenus.

Un trait commun à l'ensemble de ces systèmes est la présence de phases dont la structure contient l'enchaînement tridimensionnel octaédrique $M_{12}O_{36}$ dans lequel le métal de transition M adopte un degré d'oxydation formel non-entier de $4 \frac{1}{3}$. Cet enchaînement se révèle un excellent réseau d'accueil puisque les cavités laissées disponibles peuvent être occupées par des groupements La_4O dans $La_4Ru_6O_{19}$ et $La_4Os_6O_{19}$ ou Nd_4O dans $Nd_4Os_6O_{19}$ ou des groupements plus volumineux La_8O_4 dans $La_3Ru_3O_{11}$ ou Bi_8O_4 dans $Bi_3Ru_3O_{11}$. Des phases isotypes ont été préparées par d'autres auteurs avec divers métaux 5d : $La_4Re_6O_{19}$, $Bi_3Os_3O_{11}$, $Bi_3Pt_3O_{11}$, auxquelles nous avons ajouté $La_3Ir_3O_{11}$. Ainsi, alors que les quatre métaux 5d : Re, Os, Ir et Pt sont susceptibles, au degré formel $4 \frac{1}{3}$, de constituer le réseau hôte $M_{12}O_{36}$, seul, parmi les métaux 4d, le ruthénium possède une telle qualité. La particularité du ruthénium se renforce encore par son aptitude à présenter, à l'intérieur de ce squelette $M_{12}O_{36}$, des interactions métal-métal M-M très variées : la distance Ru-Ru varie de 2,488 Å dans $La_4Ru_6O_{19}$ à 2,599 Å dans $Bi_3Ru_3O_{11}$ et 2,997 Å dans $La_3Ru_3O_{11}$.

Les mesures de la conductivité électronique et de la susceptibilité magnétique de $La_4Ru_6O_{19}$, $Bi_3Ru_3O_{11}$ et $La_3Ir_3O_{11}$ ont montré que ces phases peuvent être classées en deux catégories :

- celles où les atomes du métal de transition établissent une liaison directe, les propriétés reflètent un schéma d'électrons délocalisés, c'est le cas des phases $La_4M_6O_{19}$ (M = Re, Ru, Os) et de $Bi_3Ru_3O_{11}$;

- celles où les atomes du métal de transition s'éloignent l'un de l'autre; les propriétés physiques correspondent alors à un schéma d'électrons localisés, c'est le cas des phases $La_3M_3O_{11}$ (M = Ru, Ir). Ces études devront être complétées par des mesures de susceptibilité à basse

température et, si nous pouvons préparer des monocristaux de taille suffisante, par des mesures électriques sur monocristal.

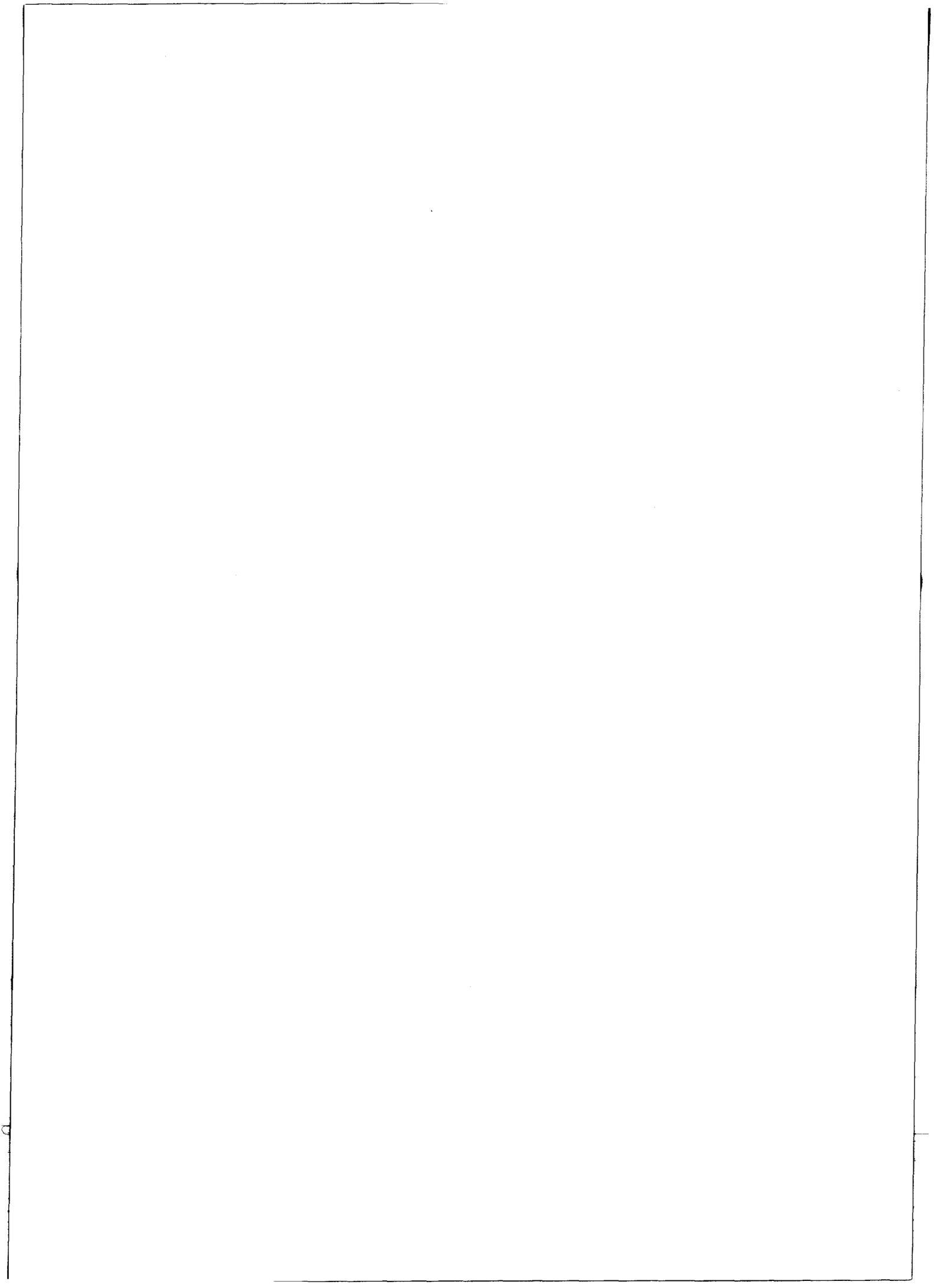
Des études de résonance Mössbauer du ^{99}Ru sont également prévues, en collaboration avec F.E. WAGNER, sur les phases $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ et $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$.

Dans le système Bi-Ru-O, la seule autre phase présente est le pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$; par contre, le ternaire La-Ru-O se révèle beaucoup plus riche puisque nous avons mis en évidence $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ et $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ qui s'ajoutent aux phases LaRuO_3 et $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$ étudiées par d'autres auteurs. Les essais de stabilisation du degré 4 du ruthénium ont échoué; par contre, nous avons pu isoler un autre composé de formule $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ où le ruthénium se trouve au degré moyen 3,875. Sa structure originale est réalisée par des feuillets du type pérovskite d'épaisseur trois octaèdres reliés par des chaînes unidimensionnelles du type rutile et par des ions La^{3+} ; cette phase pourrait être le terme $n = 3$ d'une série $\text{La}_{0,5}\text{La}_n\text{Ru}_n\text{O}_{3n+2}\text{RuO}_2$ dont la pérovskite LaRuO_3 constituerait le terme $n = \infty$.

Les degrés d'oxydation supérieurs de l'osmium se sont révélés plus stables : nous avons caractérisé une phase de formule $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$ où l'osmium est stabilisé au degré moyen 5,5 à l'intérieur d'anions complexes $(\text{Os}_2\text{O}_{10})^{9-}$; $\text{La}_3\text{Os}_2\text{O}_{10}$ constitue le premier exemple, avec $\text{La}_8\text{Ru}_4\text{O}_{21}$, d'anion complexe où le métal de transition est à un degré d'oxydation non-entier. Les atomes d'osmium échangent une liaison directe d'ordre comparable à celle mise en évidence à l'intérieur du dimère Os_2O_{10} dans l'enchaînement octaédrique de $\text{La}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$.

Enfin, dans le système Nd-Os-O dont l'étude est abordée, ont été caractérisés, outre le pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, deux composés originaux : une phase de type KSbO_3 , $\text{Nd}_4\text{Os}_6\text{O}_{19}$, et un composé de structure type BaZnF_4 , c'est-à-dire constitué de feuillets de type pérovskite d'épaisseur deux octaèdres, formulé NdOsO_4 . Contrairement au baryum dans BaZnF_4 , le néodyme occupe deux sites cristallographiques différents. La mesure de la résistivité électrique suivant la direction des chaînes d'octaèdres OsO_6 révèle un comportement semi-conducteur. Contrairement aux autres oxydes dérivés de ce type structural, NdOsO_4 adopte une structure non-centrosymétrique et l'on peut s'attendre, à l'image de BaZnF_4 , à des propriétés intéressantes dont l'étude est envisagée et notamment à un caractère ferroélectrique.

Ainsi que nous l'avons signalé dès l'introduction, la stabilité des oxydes supérieurs de ruthénium et d'osmium, ainsi que les difficultés de leur manipulation, ne nous ont pas permis d'aborder l'étude de leurs combinaisons oxygénées avec d'autres métaux par les voies classiques, c'est-à-dire par réaction du mélange approprié des oxydes. Nous pensons néanmoins que c'est dans cette voie que pourrait s'orienter la suite des études portant sur ces systèmes; une amélioration sensible résiderait sans doute dans l'utilisation des hautes pressions qui permettrait de stabiliser les plus hauts degrés d'oxydation et il est vraisemblable que pourraient alors être mises en évidence de nouvelles phases dont nous ne soupçonnons pas l'existence, tant paraissent nombreuses les possibilités de combinaisons obtenues en utilisant comme variables la composition et le degré d'oxydation du métal de transition. La recherche d'une méthode de préparation conduisant à des phases pures paraît, à l'heure actuelle, la tâche la plus urgente car cela permettrait, en cas de succès, de développer l'étude de leurs propriétés physiques, seule susceptible de conduire à une meilleure compréhension de certains phénomènes fondamentaux comme la liaison métal-métal si fréquemment rencontrée dans ces oxydes.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C.E. BOMAN, *Acta Chem. Scand.* 24, p. 116, 1970.
- 2 - C.E. BOMAN, *Acta Chem. Scand.* 24, p. 123, 1970.
- 3 - D.B. ROGERS, R.D. SHANNON, A.W. SLEIGHT et J.L. GILLSON, *Inorg. Chem.* 8(4), p. 841, 1969.
- 4 - F.A. COTTON et J.T. MAGUE, *Inorg. Chem.* 5(2), p. 317, 1966.
- 5 - J.M. FLETCHER, W.E. GARDNER, B.F. GREENFIELD, M.J. HOLDOWAY et M.H. RAND, *J. Chem. Soc. A*, p. 653, 1968.
- 6 - F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, S. SUEUR, C. BREMARD, *Acta Crystallogr. B* 34, p. 1466, 1978.
- 7 - R.J. BOUCHARD et J.F. WEIHER, *J. Solid State Chem.* 4, p. 80, 1972.
- 8 - J.F. DULAC, *C. R. Acad. Sci. Paris* 270, p. 224, 1970.
- 9 - A. VIDAL, *Thèse 3ème cycle, Bordeaux*, 1973.
- 10 - J.J. RANDAL et R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, p. 2629, 1959.
- 11 - P.C. DONOHUE, L. KATZ et R. WARD, *Inorg. Chem.* 4(3), p. 306, 1965.
- 12 - F. BERTAUT, F. FORRAT et M.C. MONTMORY, *C.R. Acad. Sci. Paris* 249, p. 829, 1959.
- 13 - R.J. BOUCHARD et J.L. GILLSON, *Mater. Res. Bull.* 6, p. 669, 1971.
- 14 - F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI et D. THOMAS, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C* 280, p. 279, 1975.
- 15 - A.W. SLEIGHT et J.L. GILLSON, *Mater. Res. Bull.* 6, p. 775, 1971.
- 16 - A.W. SLEIGHT, *Mat. Res. Bull.* 6, p. 775, 1971.
- 17 - A. CALLAGHAN, C.W. MOELLER et R. WARD, *Inorg. Chem.* 5(9), p. 1572, 1966.
- 18 - R.C. BYRNE et C.W. MOELLER, *J. Solid. State Chem.* 2, p. 228, 1970.
- 19 - P.C. DONOHUE et E.L. Mc CANN, *Mater. Res. Bull.* 12, p. 519, 1977.
- 20 - M. DRILLON, J. DARRIET et R. GEORGES, *J. Phys. Chem. Solids* 38, p. 411, 1977.
- 21 - G. NOWOGROCKI, *Thèse d'Etat, Lille*, 1967.

- 22 - G. NOWOGROCKI, F. ABRAHAM, J. TREHOUX et D. THOMAS, *Acta Crystallogr. B* 32, p. 2413, 1976.
- 23 - M.D. SILVERMAN et H.A. LEVY, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, p. 3317, 1954.
- 24 - J. DARRIETT, *Acta Crystallogr. B* 30, p. 1459, 1974.
- 25 - I.S. SHAPLYGIN et V.B. LAZAREV, *Mater. Res. Bull.* 8, p. 761, 1973.
- 26 - B.L. CHAMBERLAND, *Mater. Res. Bull.* 13, p. 1273, 1978.
- 27 - F. SARKOZI et B.L. CHAMBERLAND, *Mater. Res. Bull.* 8, p. 1351, 1973.
- 28 - I.S. SHAPLYGIN et V.B. LAZAREV, *Thermochimica Acta* 20, p. 381, 1977.
- 29 - A.W. SLEIGHT, J.L. GILLSON, J.F. WEIHER et W. BINDLOSS, *Solid State Comm.* 14, p. 357, 1974.
- 30 - F. ABRAHAM, *Thèse 3ème cycle, Lille*, 1975.
- 31 - F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI et D. THOMAS, *C.R. Acad. Sci. Paris* 278, p. 421, 1974.
- 32 - F.A. COTTON et C.E. RICE, *J. Solid State Chem.* 24, p. 359, 1978.
- 33 - W.W. BARKER, *J. Appl. Crystallogr.* 5, p. 433, 1972.
- 34 - G. MAGNIEZ, *Thèse de Docteur-Ingénieur, Bordeaux*, 1976.
- 35 - J. LEWIS et R.S. NYHOLM, *Sci. Progr.* 52, p. 557, 1964.
- 36 - J. LEWIS, *Pure Appl. Chem.* 10, p. 11, 1965.
- 37 - F.A. COTTON, *Quart. Revs.* 20, p. 389, 1966.
- 38 - F.A. COTTON, *Rev. Pure and Appl. Chem.* 17, p. 25, 1967.
- 39 - F.A. COTTON, *Accounts Chem. Res.* 2, p. 240, 1963.
- 40 - P. SPIEGELBERG, *Arkiv. Kemi, Min. Geol.* 14 A, p. 15, 1940.
- 41 - W.S. BROWER, D.B. MINOR, H.S. PARKER, R.S. ROTH et J.L. WARING, *Mater. Res. Bull.* 9, p. 1045, 1974.
- 42 - H.Y. HONG, J.A. KAFALAS et J.B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* 9, p. 345, 1974.
- 43 - R. SCHOLDER et H. STOBBE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 247, p. 392, 1941.
- 44 - J. TREHOUX, F. ABRAHAM et D. THOMAS, *J. Solid State Chem.* 21, p. 203, 1977.

- 45 - J. ZEMANN, *Anz. Osterr. Akad. Wiss.* 85, p. 85, 1948.
- 46 - R.D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* 32, p. 751, 1976.
- 47 - A.W. SLEIGHT, *Mater. Res. Bull.* 9, p. 1177, 1974.
- 48 - W. ALCOCK, *Acta Crystallogr. A* 25, p. 518, 1969.
- 49 - J. DE MEULENAER et H. TOMPA, *Acta Crystallogr.* 19, p. 1014, 1965.
- 50 - G. NOWOGROCKI et J. TREHOUX, programme non publié, 1972.
- 51 - C.T. PREWITT, SFLS-5, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM 305, 1966.
- 52 - D.T. CROMER et J.B. WABER, *Acta Crystallogr.* 18, p. 104, 1965.
- 53 - D.T. CROMER et P. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* 53, p. 1891, 1970.
- 54 - M. TOKONAMI, *Acta Crystallogr.* 19, p. 486, 1965.
- 55 - H.A. LEVY, *Acta Crystallogr.* 9, p. 679, 1956.
- 56 - W.J.A.M. PETERSE et J.H. PALM, *Acta Crystallogr.* 20, p. 147, 1966.
- 57 - A.W. SLEIGHT et R.J. BOUCHARD, *Inorg. Chem.* 12 (10), p. 2314, 1973.
- 58 - F.A. COTTON et G. WILKINSON in "Advanced Inorganic Chemistry", ed. Interscience Publishers, p. 548, 1972.
- 59 - R. HOPPE et K. CLAES, *J. Less-Common Metals* 43, p. 129, 1975.
- 60 - J. PANNETIER, Communication privée.
- 61 - E.F. BERTAUT, *J. Phys. Radium* 13, p. 499, 1952.
- 62 - O. MULLER et R. ROY, "The Major Ternary Structural Families" édité par R. ROY, Springer-Verlag, 1974.
- 63 - F.A. COTTON et C.E. RICE, *J. Solid State Chem.* 25, p. 137, 1978.
- 64 - J.M. LONGO, Ph. Thesis, University of Connecticut, 1964.
- 65 - G. BAUD et M. CAPESTAN, *Bull. Soc. Chim. France* 12, p. 685, 1967.
- 66 - G. BAUD et M. CAPESTAN, *Bull. Soc. Chim. France* 10, p. 3999, 1968.
- 67 - J.M. LONGO et A.W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* 7(1), p. 108, 1968.
- 68 - N.L. MORROW et L. KATZ, *Acta Crystallogr. B* 24, p. 1466, 1968.
- 69 - T.P. SLEIGHT, C.R. HARE et A.W. SLEIGHT, *Mater. Res. Bull.* 3, p. 437, 1968.

- 70 - J.B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond", Editeurs Inter-Science, 1963.
- 71 - K.A. WILHELMI, E. LARGEVALL et O. MULLER, *Acta Chem. Scand.* 24, p. 3406, 1970.
- 72 - K. WALTERSON, *Acta Crystallogr. B* 32, p. 1485, 1976.
- 73 - F.A. COTTON et C.B. HARRIS, *Inorg. Chem.* 4(3), p. 330, 1965.
- 74 - J.P. BESSE, G. BAUD, R. CHEVALIER et M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. B* 34, p. 3532, 1978.
- 75 - G. MEUNIER, B. FRIT et J. GALY, *Acta Crystallogr. B* 32, p. 175, 1976.
- 76 - A. ZALKIN et D.E. SANDS, *Acta Crystallogr.* 11, p. 615, 1958.
- 77 - M. MARIZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER, *Acta Crystallogr. B* 26, p. 2008, 1970.
- 78 - R. DE PAPE et J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Franc.* 10, p. 3283, 1966.
- 79 - J.C. COUSSEINS et M. SAMOUEL, *C.R. Acad. Sci. Paris série C* 265, p. 1121, 1967.
- 80 - J.C. COUSSEINS et M. SAMOUEL, *C.R. Acad. Sci. Paris série C* 266, p. 915, 1968.
- 81 - M. EIBSCHUTZ et H.J. GUGGENHEIM, *Solid State Comm.* 6, p. 737, 1968.
- 82 - M. EIBSCHUTZ, H.J. GUGGENHEIM, S.H. WEMPLE, I. CAMIBEL et M. DI DOMENICO Jr, *Phys. Letters A* 29, p. 409, 1968.
- 83 - L.M. HOLMES, M. EIBSCHUTZ et H.J. GUGGENHEIM, *Solid State Comm.* 7, p. 973, 1969.
- 84 - M. DI DOMENICO, M. EIBSCHUTZ, H.J. GUGGENHEIM et I. CAMIBEL, *Solid State Comm.* 7, p. 1119, 1969.
- 85 - H.G. VON SCHNERING et P. BLECKMANN, *Z. Naturwiss.* 55, p. 342, 1968.
- 86 - G.M. MOLTEN et A.B. CHASE, *Inorg. Chem.* 5(3), p. 484, 1966.
- 87 - T.A. KUROVA et V.B. ALEKSANDROV, *Sov. Phys. Doklady* 16(12), p. 1023, 1972.
- 88 - E.T. KEVE et A.C. SKAPSKI, *Chem. Comm.*, p. 281, 1967.
- 89 - S. ANDERSON et J. GALY, *Acta Crystallogr. B* 23, p. 847, 1969.
- 90 - M. QUEYROUX, M. HUBER et R. COLLONGUES, *C.R. Acad. Sci. Paris série C* 270, p. 806, 1970.

- 91 - M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. B* 31, p. 2129, 1975.
- 92 - K. SCHEUNEMANN et HK. MULLER-BUSCHBAUM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, p. 1879, 1975.
- 93 - K. SCHEUNEMANN et HK. MULLER-BUSCHBAUM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, p. 2261, 1975.
- 94 - S. NANAMATSU, M. KIMURA, S. MATSUHITA et N. YAMADA, *Ferroelectrics* 8, p. 511, 1974.
- 95 - J.K. BRANDON et H.D. MEGAW, *Phil. Mag.* 21, p. 189, 1970.
- 96 - A. CARPY, P. AMESTOY et J. GALY, *C.R. Acad. Sci. Paris série C* 275, p. 833, 1972.
- 97 - K. SCHEUNEMANN et HK. MULLER-BUSCHBAUM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, p. 1965, 1974.
- 98 - K. SCHEUNEMANN et HK. MULLER-BUSCHBAUM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, p. 1679, 1975.
- 99 - N. ISHIZAWA, F. MARUMO, T. KAWAMURA et M. KIMURA, *Acta Crystallogr. B* 31, p. 1912, 1975.
- 100 - M. NANOT, F. QUEYROUX et J.C. GILLES, *C.R. Acad. Sci. Paris série C* 277, p. 505, 1973.
- 101 - M. NANOT, F. QUEYROUX et J.C. GILLES, *Mater. Res. Bull.* 12, p. 915, 1977.
- 102 - M. NANOT, F. QUEYROUX, J.C. GILLES, A. CARPY et J. GALY, *J. Solid State Chem.* 11, p. 272, 1974.
- 103 - M. NANOT, F. QUEYROUX, J.C. GILLES, P. PORTIER et M. FAYARD, *Mater. Res. Bull.* 10, p. 313, 1975.
- 104 - A. CARPY, P. AMESTOY et J. GALY, *C.R. Acad. Sci. Paris série C* 277, p. 501, 1973.
- 105 - R. PORTIER, A. CARPY, M. FAYARD et J. GALY, *Phys. State Solid.* 30, p. 683, 1975.
- 106 - M. HERVIEU, F. STUDER et B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* 22, p. 273, 1977.
- 107 - O. MULLER et R. ROY, *Mater. Res. Bull.* 4, p. 349, 1969.
- 108 - A.J. FRUEH, *Acta Crystallogr.* 6, p. 454, 1953.

- 109 - Y. TAKEUCHI, *Z. Kristallogr.* 135, p. 120, 1972.
- 110 - K. KOTO et N. MORIMOTO, *Acta Crystallogr. B* 31, p. 2268, 1975.
- 111 - G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT et P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* 6, p. 119, 1971.
- 112 - V.B. LAZAREV et I.S. SHAPLYGIN, *Mater. Res. Bull.* 13, p. 229, 1978.
- 113 - M. POUCHARD, *Thèse d'Etat, Bordeaux*, 1967.
- 114 - A. CASALOT et P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* 30, p. 1341, 1969.
- 115 - F. WAGNER et U. ZAHN, *Z. Physik* 233, p. 1, 1970.

