

superposable, les deux sels obtenus ne pouvant synthétiser sont facilement séparables.

Nous remercions M. Leclercq et J. Jacques du Laboratoire de Chimie Organique des Hormones, Collège de France, qui nous ont proposé ce travail et participé à la discussion des résultats.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *MULTAN*. Laboratoire de Chimie physique, Univ. de Louvain, 39 Schapenstraat, Louvain, Belgique.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- LECLERCQ, M. & JACQUES, J. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2052–2056.
- MORNON, J.-P., DELETTRE, J., LEPICARD, G. & BALLY, R. (1973). Programme *AFFINE*. Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris 5, France.
- PÉRUCAUD, M. C. (1973). Thèse d'état, CNRS n° A.O. 8779.
- PÉRUCAUD, M. C., CANCEILL, J. & JACQUES, J. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1011–1014.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 3045

Structure Cristalline d'Oxydes Doubles de Rhénium. I. Sm_3ReO_8

PAR JEAN-PIERRE BESSE, MICHÈLE BOLTE ET GILBERT BAUD

Equipe de Physico-chimie des Matériaux, Université de Clermont-Ferrand, B.P. 45, 63170 Aubière, France

ET R. CHEVALIER*

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 18 septembre 1975, accepté le 18 mai 1976)

Samarium rhenium oxide, Sm_3ReO_8 , crystallizes in the monoclinic system with $a=14.765$ (10), $b=7.383$ (5), $c=6.076$ (5) Å, $\gamma=110.95^\circ$, $Z=4$ and space group $P2_1/a$. Single-crystal diffraction data were collected on an automatic four-circle diffractometer. The structure, determined by Patterson and Fourier methods, has been refined by least-squares procedures to an R of 0.031 for 1906 observed reflexions. It can be visualized as composed of ReO_6 octahedra, joined together in pairs by a shorter O–O distance, defining tunnels parallel to the c axis which are occupied by a double chain of edge-shared Sm_4O tetrahedra.

Introduction

Ce travail s'insère dans le cadre plus général de l'étude cristallographique d'oxydes doubles de rhénium.

L'étude du système La–Re–O a révélé l'existence d'un composé de type nouveau de formule La_3ReO_8 (Baud, 1969). Nous avons par la suite préparé les composés analogues Ln_3ReO_8 avec tous les éléments des lanthanides et l'yttrium (Baud & Besse, 1974).

Ce mémoire concerne la structure cristalline du composé Sm_3ReO_8 qui est représentatif de l'un des trois types structuraux observés.

Partie expérimentale

On obtient des monocristaux de Sm_3ReO_8 par action directe à 900°C de Re_2O_7 gazeux en excès sur Sm_2O_3 .

Ils présentent l'aspect d'aiguilles prismatiques de couleur jaune-orangé, allongées suivant l'axe c , leur plus grande dimension pouvant atteindre 2 mm.

L'étude des clichés de cristal tournant, de Weissenberg et de précession conduit à leur attribuer une maille monoclinique. Les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés à partir des diagrammes de poudre : $a=14,765 \pm 0,010$, $b=7,383 \pm 0,005$, $c=6,076 \pm 0,005$ Å, $\gamma=110,95 \pm 0,05^\circ$, impliquent la présence de quatre unités formulaires par maille ($D_x=8,277$, $D_m=8,09$ g cm^{-3}).

Les conditions d'existence des réflexions $h0l$, $h=2n$ et $0k0$, $k=2n$ sont compatibles avec le groupe d'espace $P2_1/a$.

Il est à noter que la valeur du paramètre a est exactement le double de celle du paramètre b . Cette coïncidence ainsi que les positions particulières des atomes lourds et de certains atomes d'oxygène expliquent l'existence d'une pseudo-maille de symétrie orthorhombique (Baud & Besse, 1974) reliée à la précédente maille par la matrice de transformation

* Adresse actuelle: Université de Clermont-Fd, Laboratoire de Physique des Matériaux, B.P. 45, 63170 Aubière, France.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Détermination de la structure

Le monocristal choisi pour l'étude structurale se présente sous forme d'un prisme à base trapézoïdale (base $B=0,24$, $b=0,18$, $h=0,10$ mm; épaisseur 0,10 mm).

Les intensités des réflexions hkl et $\bar{h}kl$ sont mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips type PW1100 (radiation $\text{Mo K}\alpha$, monochromateur à lame de graphite). Nous avons enregistré, selon la technique d'intégration en $\omega-2\theta$, 2705 réflexions pour $0^\circ < \theta \leq 35^\circ$, la vitesse d'enregistrement constante étant de $2,4^\circ \text{ min}^{-1}$. Trois réflexions de référence, 800, 040 et 004, enregistrées toutes les heures permettent de vérifier l'orientation et la stabilité du cristal.

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Etant donné l'importance du coefficient d'absorption linéaire ($\mu=492 \text{ cm}^{-1}$), nous avons effectué une correction d'absorption suivant les valeurs données dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Nous avons, pour cela, assimilé le cristal à une sphère de même volume ($R=0,10$ mm).

Les facteurs de diffusion sont tirés des tables de Cromer & Waber (1965) et corrigés, pour les atomes lourds, des coefficients de diffusion anormale $\Delta f'$ et $\Delta f''$.

Les coordonnées x et y des atomes de rhénium et samarium ont été déterminées par l'application de la 'fonction minimum' au sens de Buerger (1959) à la projection de la fonction de Patterson perpendiculairement à l'axe binaire. Pour cette projection, nous avons utilisé la pseudo-maille orthorhombique.

Les cotes z ont été déterminées par l'étude des sections de la fonction de Patterson le long de l'axe binaire. L'introduction de ces coordonnées ainsi que des facteurs d'agitation thermique isotropes dans le programme d'affinement *AFINE 73* [version modifiée du programme Busing, Martin & Levy (1962)] nous permet, dès les deux premiers cycles, d'abaisser R à 0,171 pour 1399 réflexions. Le passage aux facteurs d'agitation thermique anisotropes ajouté à la prise en compte de 706 plans supplémentaires conduit alors après quatre nouveaux cycles à un R de 0,129.

La fonction 'différence' de densité électronique cal-

culée en introduisant les phases déterminées par la contribution aux facteurs de structure des seuls atomes de samarium et rhénium permet de positionner les huit atomes d'oxygène indépendants.

Un nouveau cycle d'affinement faisant intervenir la matrice complète a alors été entrepris. Pour 1986 réflexions correspondant à un seuil de rejet $F_o(\text{min}) > F_o(\text{max})/20$ après élimination des quatre raies les plus intenses qui étaient notamment sous-estimées du fait d'extinctions secondaires, nous obtenons un R de 0,099. A ce stade de l'affinement, nous avons constaté une grande imprécision sur les coordonnées de l'atome d'oxygène O(8) et une valeur élevée de son facteur d'agitation thermique. Ces anomalies se sont traduites par une distance O(8)-O(8) (atomes reliés par un centre de symétrie) très courte: 2,12 Å. Etant donné, par ailleurs, la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire ($\mu=492 \text{ cm}^{-1}$) et du R , nous avons été amenés à effectuer un nouvel enregistrement sur un diffractomètre automatique Stoe, type STADI-4, pour lequel nous disposons d'une adaptation du programme de correction d'absorption de Busing & Levy (1957) tenant compte de la morphologie du cristal.

Le cristal utilisé, pour cette étude, peut être décrit comme un prisme droit de base pentagonale (ses caractéristiques sont données dans le Tableau 1).

Tableau 1. *Caractéristiques du cristal utilisé*

Notation des faces	Distance des faces au centre de gravité du cristal (mm)
001	0,196
00 $\bar{1}$	0,196
010	0,023
0 $\bar{1}$ 0	0,023
100	0,027
$\bar{1}$ 20	0,019
$\bar{1}$ 20	0,012

Nous avons ainsi enregistré 2714 réflexions selon la technique d'intégration en $\omega-2\theta$. L'introduction de ces données dans deux nouveaux cycles d'affinement conduit alors, pour les 1906 réflexions conservées (selon des critères identiques au premier affinement) à un R plus satisfaisant ($R=0,031$) et à une distance O(8)-O(8) beaucoup plus acceptable (2,465 Å).

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation

Tableau 2. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope ($\times 10^4$)*

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{13}	$\langle B \rangle_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Sm(1)	0,1678 (1)	0,1064 (1)	0,3082 (1)	6 (1)	16 (1)	22 (1)	4 (1)	-2 (1)	-3 (1)	0,3
Sm(2)	0,2991 (1)	0,4023 (1)	0,7574 (1)	5 (1)	21 (1)	19 (1)	4 (1)	1 (1)	0 (1)	0,4
Sm(3)	0,0545 (1)	0,3408 (1)	0,7943 (1)	4 (1)	26 (1)	18 (1)	4 (1)	1 (1)	-2 (1)	0,3
Re	0,0898 (1)	0,8209 (1)	0,7552 (1)	4 (1)	19 (1)	11 (1)	3 (1)	1 (1)	1 (1)	0,3
	x	y	z	$\beta (\text{Å}^2)$			$\beta (\text{Å}^2)$			
O(1)	0,3269 (6)	0,6840 (12)	0,5248 (14)	0,3 (0,1)	O(5)	0,0915 (7)	0,8755 (15)	0,0521 (17)		0,8 (0,1)
O(2)	0,1591 (6)	0,3504 (12)	0,5251 (14)	0,2 (0,1)	O(6)	0,1683 (6)	0,6690 (13)	0,8466 (15)		0,4 (0,1)
O(3)	0,9823 (6)	0,5926 (12)	0,8012 (14)	0,4 (0,3)	O(7)	0,0966 (7)	0,7505 (13)	0,4579 (15)		0,5 (0,1)
O(4)	0,2105 (6)	0,0302 (12)	0,7076 (14)	0,3 (0,1)	O(8)	0,0206 (8)	0,9738 (15)	0,6910 (18)		0,9 (0,1)

thermique des différents atomes, ainsi obtenus, sont donnés dans le Tableau 2.*

Description de la structure et discussion

L'atome de rhénium est entouré de six oxygènes qui dessinent un octaèdre très peu déformé (paramètres caractéristiques donnés dans le Tableau 3). Cette co-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31904: 17 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Octaèdres ReO ₆			
Re—O(8)	1,815 (15)	O(4)—Re—O(7)	87,2 (4)
Re—O(5)	1,848 (11)	O(3)—Re—O(5)	89,3 (4)
Re—O(3)	1,878 (8)	O(3)—Re—O(7)	90,4 (4)
Re—O(7)	1,893 (10)	O(6)—Re—O(7)	90,7 (5)
Re—O(4)	1,918 (9)	O(4)—Re—O(8)	92,0 (4)
Re—O(6)	1,960 (11)	O(5)—Re—O(8)	92,0 (5)
O(5)—Re—O(6)	83,7 (5)	O(4)—Re—O(5)	92,3 (4)
O(3)—Re—O(6)	85,8 (4)	O(7)—Re—O(8)	93,6 (5)
O(4)—Re—O(6)	86,2 (4)	O(3)—Re—O(8)	96,2 (4)
Tétraèdres Sm ₄ O			
O(1)—Sm(1)	2,298 (9)	Sm(3)—O(1)—Sm(2)	100,8 (4)
O(1)—Sm(3)	2,300 (10)	Sm(2)—O(1)—Sm(2)	107,0 (3)
O(1)—Sm(2)	2,379 (9)	Sm(1)—O(1)—Sm(2)	121,8 (5)
O(1)—Sm(2)	2,425 (9)	Sm(3)—O(1)—Sm(1)	131,8 (4)
O(2)—Sm(3)	2,234 (9)	Sm(3)—O(2)—Sm(2)	96,9 (3)
O(2)—Sm(1)	2,273 (10)	Sm(1)—O(2)—Sm(2)	98,1 (3)
O(2)—Sm(2)	2,357 (9)	Sm(1)—O(2)—Sm(2)	100,2 (4)
O(2)—Sm(2)	2,417 (9)	Sm(2)—O(2)—Sm(2)	107,9 (3)
Sm(1)—O(1)—Sm(2)	95,5 (3)	Sm(3)—O(2)—Sm(2)	121,1 (5)
Sm(3)—O(1)—Sm(2)	96,2 (3)	Sm(3)—O(2)—Sm(1)	129,3 (4)
Polyèdres SmO ₈			
Sm(1)—O(2)	2,273 (10)	Sm(1)—O(4)	2,432 (11)
Sm(1)—O(5)	2,289 (10)	Sm(1)—O(4)	2,618 (9)
Sm(1)—O(1)	2,298 (9)	Sm(1)—O(7)	2,619 (10)
Sm(1)—O(6)	2,407 (10)	Sm(1)—O(8)	2,629 (13)
Sm(2)—O(2)	2,357 (9)	Sm(2)—O(7)	2,524 (12)
Sm(2)—O(1)	2,379 (9)	Sm(2)—O(3)	2,589 (9)
Sm(2)—O(2)	2,417 (9)	Sm(2)—O(6)	2,631 (10)
Sm(2)—O(1)	2,425 (9)	Sm(2)—O(4)	2,604 (9)
Sm(3)—O(2)	2,234 (9)	Sm(3)—O(3)	2,452 (11)
Sm(3)—O(1)	2,300 (10)	Sm(3)—O(3)	2,602 (10)
Sm(3)—O(5)	2,357 (11)	Sm(3)—O(7)	2,589 (10)
Sm(3)—O(6)	2,426 (10)	Sm(3)—O(8)	2,649 (13)
Distances oxygène—oxygène			
O(1)—O(2)	2,801 (12)	O(4)—O(7)	2,629 (12)
O(1)—O(3)	2,818 (14)	O(4)—O(6)	2,650 (13)
O(1)—O(6)	2,847 (14)	O(4)—O(8)	2,685 (16)
O(2)—O(6)	2,820 (14)	O(4)—O(5)	2,717 (13)
O(2)—O(4)	2,946 (14)	O(4)—O(5)	2,924 (14)
O(2)—O(8)	2,978 (14)	O(5)—O(6)	2,541 (17)
O(3)—O(6)	2,613 (13)	O(5)—O(8)	2,635 (17)
O(3)—O(5)	2,618 (13)	O(5)—O(7)	2,645 (15)
O(3)—O(7)	2,674 (13)	O(5)—O(8)	2,769 (19)
O(3)—O(8)	2,748 (15)	O(6)—O(7)	2,742 (14)
O(3)—O(7)	2,853 (13)	O(7)—O(8)	2,703 (18)
O(3)—O(3)	2,914 (18)	O(8)—O(8)	2,465 (25)

ordinance octaédrique du rhénium heptavalent a déjà été observée dans les pérovskites oxygénées du type Ba₂M^IRe^{VII}O₆ (Sleight & Ward, 1961) et Ba₄M₃^{II}Re^{VII}O₁₂ (Baud, Picaud & Besse, 1975).

Les distances Re—O comprises entre 1,815 et 1,960 Å sont toutes sensiblement inférieures à la somme des rayons ioniques de Re⁷⁺ (0,57 Å) et O²⁻ (1,38 Å) ce qui dénote, pour ces liaisons, un caractère covalent marqué.

Les trois atomes de samarium indépendants présentent tous une coordinence de huit; seul le polyèdre de coordination de Sm(2) qui peut être décrit comme un antiprisme à base carrée, possède une forme géométrique simple. Les distances interatomiques relatives à ces polyèdres sont rassemblées dans le Tableau 3. La valeur moyenne des distances Sm—O est sensiblement égale à la somme des rayons ioniques.

La coordinence huit observée pour le samarium est la même que celle possédée par les éléments des lanthanides dans les composés oxygénés dérivés de la fluorine. Nous retrouvons également ici le tétraèdre Sm₄O caractéristique de ces composés. Ces observations, ajoutées à la disposition des cations, particulièrement dans la pseudomaille orthorhombique, montre que cette structure est apparentée à la fluorine.

Elle peut être visualisée en considérant les paires de deux octaèdres ReO₆ reliés par une distance O—O relativement courte (2,465 Å) et disposés en spirale autour de l'axe Oz. Ces paires d'octaèdres délimitent des tunnels occupés par une double chaîne de tétraèdres Sm₄O reliés par des arêtes (Fig. 1).

Cette distance O(8)—O(8) légèrement plus courte que les autres et sensiblement inférieure à la somme des rayons ioniques est peut-être l'indice d'une liaison O—O présentant un certain caractère covalent. Conformément à cette description de la structure nous pouvons reformuler notre composé Sm₆O₄ (Re₂O₁₂).

Cette structure peut être comparée aux trois autres structures connues d'oxydes mixtes de rhénium et de lanthanides: La₄Re₆O₁₉ (Longo & Sleight, 1968; Morrow & Katz, 1968), Nd₄Re₂O₁₁ (Wilhelmi, Lagervall & Muller, 1970) et La₂ReO₅ (Waltersson, 1976); le nombre d'oxydation présenté par le rhénium est toutefois différent, respectivement 4½, 5 et 4. Dans La₄Re₆O₁₉, les octaèdres ReO₆ s'associent deux à deux par une arête, les paires Re₂O₁₀ étant reliées entre elles par des sommets pour former un réseau tridimensionnel délimitant de vastes cages contenant des tétraèdres isolés La₄O. Dans Nd₄Re₂O₁₁, on observe toujours le même groupement Re₂O₁₀ mais cette fois les paires d'octaèdres sont isolées et délimitent des tunnels occupés par des chaînes de tétraèdres Nd₄O reliés par des arêtes.

La structure de La₂ReO₅ diffère sensiblement des deux autres: on n'observe plus d'octaèdres ReO₆ mais des paires Re—Re reliées par une distance très courte (2,259 Å) qui occupent la place d'un lanthane dans un réseau tridimensionnel de type fluorine. On remarque donc une certaine évolution structurale de La₄Re₆O₁₉ jusqu'à Sm₃ReO₈ en passant par Nd₄Re₂O₁₁; par contre

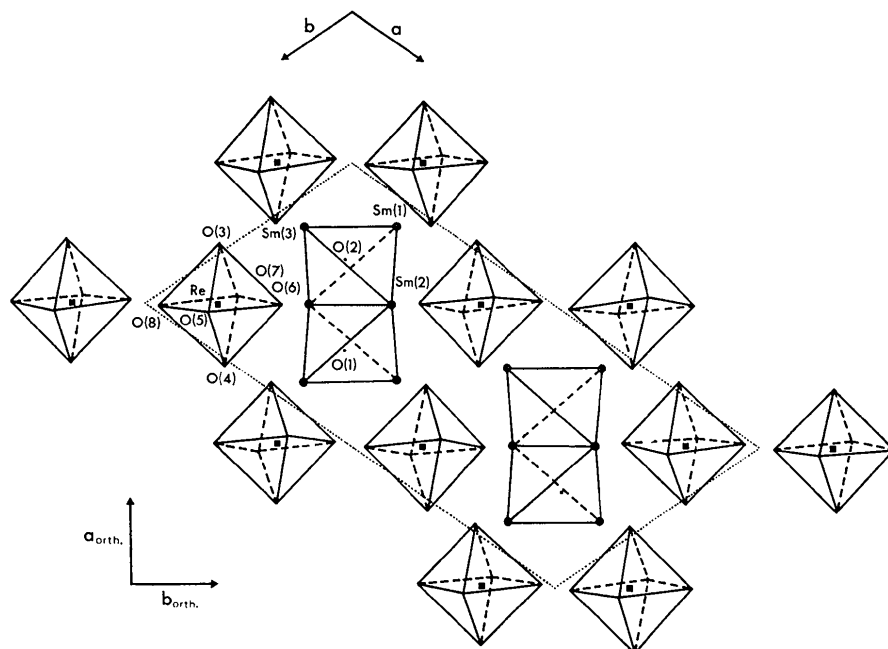


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan ab .

la structure de La_2ReO_5 diffère sensiblement des précédentes.

Références

- BAUD, G. (1969). Thèse, Clermont-Ferrand.
- BAUD, G. & BESSE, J. P. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 1499–1502.
- BAUD, G., PICAUD, B. & BESSE, J. P. (1975). *J. Amer. Ceram. Soc.* **8**, 259.
- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space*. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- LONGO, J. M. & SLEIGHT, A. W. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 108–111.
- MORROW, N. L. & KATZ, L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1466–1471.
- SLEIGHT, A. W. & WARD, R. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1088–1090.
- WALTERSSON, K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1485–1489.
- WILHELMI, K. A., LAGERVALL, E. & MULLER, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3406–3408.