3528 TETRAHEDRAL STRUCTURES RELATED TO THE WURTZITE TYPE (B4)

(longer) bonds and (shorter) non-bonded distances (as in B1), would be favoured over 'one-angle' contacts (as in the six-membered rings of B3 and B4). It is our belief that this will be a more fruitful approach to the understanding of the relative stability of different structure types than current theories utilizing concepts such as radius ratio and/or ionicity.

We are grateful to ZWO (the Dutch Organization for the Support of Pure Scientific Research) for the award of a *Bezoekersbeurs* (to MO'K) which made this work possible. We also thank Dr Z. Barnea for a prepublication copy of his paper with Whiteley and Moss.

References

BROWN, I. D. (1977). Acta Cryst. B33, 1305-1310.

- CALVO, C. & FAGGIANI, R. (1975). Acta Cryst. B31, 603-605.
- CHELIKOWSKY, J. R. (1977). Solid State Commun. 22, 351–354.
- DAVID, J., LAURENT, Y., CHARLOT, J.-P. & LANG, J. (1973). Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. pp. 21–24.
- FLEET, M. E. (1976). Mater. Res. Bull. 11, 1179-1183.

GLIDEWELL, C. (1975). Inorg. Chim. Acta, 12, 219-227.

- HESSE, K.-F. (1977). Acta Cryst. B33, 901-902.
- HILL, R. J. & GIBBS, G. V. (1978). Acta Cryst. A34, 127-129.
- IDRESTEDT, I. & BROSSET, C. (1964). Acta Chem. Scand. 18, 1879-1886.
- JEFFREY, G. A., PARRY, G. S. & MOZZI, R. L. (1956). J. Chem. Phys. 25, 1024–1031.
- KEFFER, C., MIGHELL, A., MAUER, F., SWANSON, H. & BLOCK, S. (1967). *Inorg. Chem.* 6, 119–125.

- KEFFER, C. & PORTIS, A. M. (1957). J. Chem. Phys. 27, 675-682.
- LAWAETZ, P. (1972). Phys. Rev. Sect. B, 5, 4039-4045.
- Löfgren, P. (1971). Acta Chem. Scand. 25, 44-58.
- McDonald, W. S. & Cruickshank, D. W. J. (1967). Acta Cryst. 22, 37–43.
- MAIR, S. L. & BARNEA, Z. (1975). Acta Cryst. A31, 201-202.
- MAREZIO, M. (1965). Acta Cryst. 18, 481-484.
- O'KEEFFE, M. (1977). Acta Cryst. A33, 924-927.
- O'KEEFFE, M. & HYDE, B. G. (1976). Acta Cryst. B32, 2923-2936.
- O'KEEFFE, M. & HYDE, B. G. (1978). Acta Cryst. B34, 27-32.
- PARTHÉ, E. (1972). Cristallochimie des Structures Tétraédriques. Paris: Gordon & Breach.
- PHILLIPS, J. C. (1970). Rev. Mod. Phys. 42, 317-356.
- PREWITT, C. T. & SHANNON, R. D. (1968). Acta Cryst. B24, 869-874.
- SAPOZHNIKOV, YU. P., KONDRASHEV, YU. D., MARKOVISKII, L. YA. & OMEL'CHENKO, YU. A. (1961). Zh. Neorg. Khim. 6, 2550–2557; Russ. J. Inorg. Chem. 6, 1289– 1293.
- SCHULZ, H. & THIEMANN, K. H. (1977). Solid State Commun. 23, 815–819.
- SHANNON, R. D. (1976). Acta Cryst. A32, 751-767.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). Acta Cryst. B25, 925–946.
- Völlenkle, H. & Wittmann, A. (1968). Monatsh. Chem. 99, 244–250.
- Völlenkle, H., WITTMANN, A. & NOWOTNY, H. (1971). Monatsh. Chem. 102, 964–970.
- WESTRIK, R. & MACGILLAVRY, C. H. (1954). Acta Cryst. 7, 764–767.
- WHITELEY, B., MOSS, G. & BARNEA, Z. (1977). Acta Cryst. A 34, 130–136.

Acta Cryst. (1978). B34, 3528-3532

Structure Cristalline de Pb₃Mn₇O₁₅

PAR BERNARD DARRIET, MICHEL DEVALETTE ET BERTRAND LATOURRETTE

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 27 février 1978, accepté le 11 juillet 1978)

The structure of $Pb_3Mn_7O_{15}$ has been determined and refined to an R factor of 0.047 from single-crystal data. The unit-cell parameters are: a = 17.28 (1), b = 9.98 (1), c = 13.55 (1) Å, Z = 8, the space group is $Cmc2_1$. The structure can be described as a succession of layers of octahedra perpendicular to the c axis containing randomly distributed Mn^{III} and Mn^{IV} atoms. The Pb atoms constitute hexagonal close packing with O. The electrostatic repulsion due to the lone pairs gives to half of them fourfold coordination analogous to that observed in the massicot variety of PbO and to the others sixfold coordination never before observed.

Introduction

Le système ternaire PbO-Mn₂O₃-MnO₂ n'avait fait l'objet d'aucune étude systématique avant celle entreprise récemment au laboratoire par Latourrette, Devalette, Guillen & Fouassier (1978).

Un seul composé de ce système avait été préparé antérieurement par Al'shin, Zorin, Drobyshev & Stepanischchev (1972), ces auteurs lui avaient attribué une composition voisine de $PbMn_2O_4$.

L'action de l'oxyde de plomb PbO sur Mn_2O_3 pour un rapport Pb/Mn = 3/7 conduit après deux traitements thermiques séparés par un broyage à 650°C et sous une pression d'oxygène d'un bar à un oxyde double auquel l'analyse chimique permet d'attribuer une composition voisine de Pb_{0.43}MnO_{2.18}.

Au-delà de 840°C le composé obtenu libère de l'oxygène en donnant naissance à un nouvel oxyde ternaire de formule $Pb_{0,43}MnO_{2,14}$ selon l'équilibre:

$$Pb_{0,43}MnO_{2,18} \rightarrow Pb_{0,43}MnO_{2,14} + 0,02O_2^{\uparrow}.$$

Ces deux phases se différencient par leur diagramme X comme l'ont montré Latourrette, Devalette, Guillen & Fouassier (1978).

Nous nous sommes attachés ici à déterminer la structure de cette dernière phase. Cette étude cristallographique révèlera qu'il lui correspond la formule idéale $Pb_3Mn_7O_{15}$.

Etude radiocristallographique

Des monocristaux de $Pb_3Mn_7O_{15}$ ont été obtenus par refroidissement lent (2 °C h⁻¹) à partir de 900 °C d'un mélange de $Pb_3Mn_7O_{15}$ et de PbO utilisé comme fondant. Pour éviter la volatilisation de l'oxyde de plomb, les produits sont contenus dans un tube scellé de platine.

Les cristaux sont séparés de PbO en excès par solubilisation de celui-ci dans une solution chaude d'acide chlorhydrique (5N).

Le monocristal choisi se présente sous la forme d'un bloc sphérique dont le rayon approximatif est r = 0.03 mm.

Les diagrammes de Weissenberg et de Bragg permettaient d'envisager l'existence d'une maille hexagonale de paramètres: a = 9,98 Å et c = 13,55 Å. Cependant l'examen des diagrammes de Laue ne met en évidence que trois miroirs perpendiculaires entre eux, conduisant ainsi à une symétrie orthorhombique. Les paramètres correspondant à cette nouvelle maille sont: a = 17,28 (1), b = 9,98 (1), c = 13,55 (1) Å.

Les conditions d'existence des taches de diffraction observées sur les diagrammes de Weissenberg et de Buerger sont les suivantes: hkl h + k = 2n, h0l l = 2n. Elles imposent les groupes d'espace $Cmc2_1$ et Cmcm. La résolution complète de la structure montre que seul le groupe spatial $Cmc2_1$ doit être retenu.

La densité mesurée par pycnométrie ($d_{exp} = 7,03 \pm 0,02$) en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc} = 7,09$), implique huit groupements formulaires Pb₃Mn₇O₁₅ par maille.

Détermination structurale

L'intensité des réflexions a été mesurée à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles Enraf-Nonius CAD-3. Le rayonnement utilisé est la radiation K_{α} du molybdène. L'angle maximum de diffraction pour la collecte des données est $\theta = 30^{\circ}$.

Seules 904 réflexions (*hkl*) d'intensité $I > 1,5\sigma(I)$ ont été retenues.

Compte tenu des dimensions relativement faibles du cristal (r = 0.03 mm) aucune correction autre que celle du facteur de Lorentz-polarisation n'a été effectuée.

Les facteurs de diffusion utilisés pour le plomb, le manganèse et l'oxygène sont extraits des tables de McMaster, Kerr Del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Les calculs ont été effectués sur CII IRIS 80.

Tableau 1. Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique, les écarts types sont indiqués entre parenthèses

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

	Positions	x	У	Z	B (Å ²)	$\beta_{11} imes 10^5$	$\beta_{22} imes 10^5$	$\beta_{33} imes 10^5$	$\beta_{12} imes 10^5$	$\beta_{13} imes 10^5$	$\beta_{23} imes 10^5$
Pb(1)	8(<i>b</i>)	0,1936 (1)	0,1906 (2)	0,2478 (16)	54 (4)	153 (12)	201 (9)	-8 (7)	-3 (16)	-13 (23)
Pb(2)	8(b)	0,1317 (1)	0,1378 (2)	0,7587 (17)	62 (4)	187 (13)	247 (13)	-6 (6)	-26 (11)	13 (19)
Pb(3)	4(a)	0	0,2617(3)	0,2356 (16)	73 (6)	156 (20)	407 (34)	0	0	18 (18)
Pb(4)	4(a)	0	0,3933 (2)	0,7505 (17)	68 (6)	189 (18)	304 (18)	0	0	65 (36)
Mn(1)	8(<i>b</i>)	0,168 (1)	-0,001 (2)	0,009 (2)	0,45		Desitions			-	D (Å 2)
Mn(2)	8(b)	0,083 (1)	0,251 (2)	0,008 (2)	0,43		Positions	x	y	2	<i>b</i> (A-)
Mn(3)	8(b)	0,166(1)	0,497 (2)	0,152 (2)	0,38	O(6)	4(a)	0	0,316 (6)	0,438 (5	5) 0,97
Mn(4)	8(b)	0.250(1)	0,251 (3)	0,001 (2)	0,34	O(7)	4(a)	0	0,160 (6)	0,569 (5	5) 0,54
Mn(5)	4(a)	0	0,003 (3)	0	0,32	O(8)	4(a)	0	0,348 (5)	0,076 (5	5) 0,61
Mn(6)	4(a)	0	0,504 (2)	0,001 (2)	0,35	O(9)	8(b)	0,335 (3)	0,179 (7)	0,930 (4	0,63
Mn(7)	8(b)	0,085 (1)	0,255 (2)	0,509 (2)	0,33	O(10)	8(b)	0,078 (3)	0,086 (6)	0,079 (4) 0,68
Mn(8)	8(b)	0,168 (1)	0,497 (2)	0,356 (2)	0,39	O(11)	8(b)	0,086 (3)	0,077 (6)	0,429 (4	() 0,80
O(1)	8(<i>b</i>)	0,248 (3)	0,086 (6)	0,083 (4)	0,43	O(12)	8(b)	0,078 (3)	0,428 (4)	0,591 (4	1) 0,85
O(2)	8(b)	0,240 (2)	0,410 (3)	0,261 (6)	0,97	O(13)	8(b)	0,087 (3)	0,428 (3)	0,271 (3	3) 0,75
O(3)	8(b)	0,079 (2)	0,706 (4)	0,933 (3)	0,60	O(14)	8(b)	0,332 (2)	0,176 (7)	0,591 (4) 0,88
O(4)	8(<i>b</i>)	0,240 (3)	0,087 (7)	0,421 (4)	0,87	O(15)	8(b)	0,176 (3)	0,355 (3)	0,769 (3	3) 0,57
O(5)	4(a)	0	0,174 (6)	0,917 (5)	0,63	O(16)	8(b)	0,165 (3)	0,180 (6)	0,936 (4) 0,65
. /	. /					O(17)	8(<i>b</i>)	0.169 (3)	0.163 (6)	0.577 (5	5) 0.99

La déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle P(u,v,w) a permis de déterminer les positions des atomes de plomb et de manganèse. A partir de ces positions des calculs d'affinement permettent d'abaisser le facteur de reliabilité à la valeur R = 0.18.

La localisation des atomes d'oxygène à l'aide d'une fonction différence de densité électronique tridimensionnelle permet de placer 13 atomes d'oxygène en position 8(b) et 4 en 4(a).

Après plusieurs cycles d'affinement le facteur R se stabilise au voisinage de la valeur R = 0.08.

L'examen d'une nouvelle fonction différence de densité électronique incluant tous les atomes laisse apparaître des anomalies caractéristiques d'une agitation thermique anisotrope autour des positions des atomes de plomb.

Compte tenu du nombre élevé d'atomes en positions indépendantes (29) et de la taille du programme utilisé (Busing, Martin & Levy, 1962) l'affinement a porté sur l'ensemble des coordonnées atomiques, mais seulement sur l'agitation thermique anisotrope des atomes de plomb pour lesquels les écarts-type sont précisés (Tableau 1). Pour les atomes de manganèse et d'oxygène nous avons conservé les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotrope. Le facteur R obtenu dans ces conditions est abaissé à la valeur R = 0,047dans le cas du groupe d'espace $Cmc2_1$.*

Description de la structure

La projection de la structure sur le plan (010) est représentée sur la Fig. 1.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33816: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.



Fig. 1. Projection sur le plan (010) de la structure de $Pb_3Mn_7O_{15}$. Les cotes y des atomes sont multipliées par 100.

Les atomes de manganèse aux degrés III et IV occupent statistiquement le centre d'octaèdres distordus. La distance moyenne Mn-O (1,96 Å) est en bon accord avec les données habituelles.

Perpendiculairement à l'axe Oz, le réseau se compose d'une succession de deux types de couches (A) et (B)d'octaèdres (MnO₆). La succession suivant Oz correspondant au paramètre c est: ABBABBA (Fig. 2).

La couche (A) est formée d'octaèdres associés par mise en commun d'arêtes.

La couche (B) est constituée d'octaèdres isolés les uns des autres et situés au-dessus des octaèdres vides de la couche (A) (Fig. 2). Ils sont reliés par trois de leurs sommets à six octaèdres de la couche (A) adjacente et par les trois autres aux trois sommets d'une face d'un octaèdre de la couche suivante de même type (B).

Les atomes d'oxygène et de plomb sont disposés perpendiculairement à Oz suivant un empilement hexagonal compact. Au sein d'une demi-maille de hauteur c/2 12 atomes de plomb et 12 d'oxygène constituent ainsi un plan commun entre deux couches successives de type (B) (Fig. 1).

Les positions idéalisées des atomes de plomb sont représentées sur la Fig. 3. Lorsqu'ils sont proches, les atomes de plomb subissent un déplacement dû à la répulsion des paires inertes conforme à ce qu'indiquent les flèches. Ce déplacement conduit à l'existence de deux types d'environnements oxygénés. Les atomes



Fig. 2. Représentation idéalisée sur le plan (001) des couches A et B.

Pb(1) et Pb(4) comportent six liaisons Pb–O inférieures à 2,85 Å alors que les atomes Pb(2) et Pb(3) n'en possèdent que quatre (Tableau 2). L'environnement de ces derniers est semblable à celui du plomb dans la structure de la variété de type massicot de PbO (Kay, 1961): le plomb constitue le sommet de

Tableau	2	Distances	interatomianes	(Å)
I abiçau	∠.	Distances	interatorniques	(

Pb(1) - O(1)	2,63 (5)	$Mn(3) - O(12^{iii})$	1,89 (4)
Pb(1) - O(2)	2,33 (4)	Mn(3) - O(13)	2,23 (4)
Pb(1) - O(4)	2,69 (6)	$Mn(3) - O(14^{ii})$	1,91 (5)
$Pb(1)-O(9^{ii})$	2,83 (5)	$Mn(3) - O(15^{iii})$	2,18 (4)
$Pb(1) - O(14^{ii})$	2,55 (6)	Mn(4) - O(1)	1,98 (5)
$Pb(1) - O(15^{ii})$	2,32 (3)	$Mn(4) - O(4^{ii})$	1,96 (5)
$Pb(2)-O(2^{ii})$	2,27 (4)	Mn(4)–O(9)	1,90 (5)
Pb(2)-O(15)	2,30 (3)	Mn(4)–O(14 ⁱⁱ)	2,01 (5)
Pb(2)-O(16)	2,51 (5)	Mn(4)–O(16)	1,85 (5)
Pb(2) - O(17)	2,55 (6)	Mn(4)–O(17 ⁱⁱ)	1,93 (5)
Pb(3)-O(6)	2,80 (4)	Mn(5)–O(5)	2,05 (4)
Pb(3)-O(8)	2,33 (4)	Mn(5)–O(7 ⁱⁱⁱ)	1,88 (4)
Pb(3) - O(13)	2,29 (3)	Mn(5)O(10)	1,92 (5)
$Pb(3) - O(13^{i})$	2,29 (3)	Mn(5)–O(10 ⁱ)	1,92 (5)
Pb(4)O(3)	2,82 (4)	Mn(5)–O(11 ^{iv})	1,93 (5)
$Pb(4) - O(3^{i})$	2,82 (4)	Mn(5)–O(11 ⁱⁱⁱ)	1,93 (5)
Pb(4)-O(12)	2,56 (4)	Mn(6)–O(3)	1,92 (4)
Pb(4)O(12 ⁱ)	2,56 (4)	Mn(6)O(3 ⁱ)	1,92 (4)
$Pb(4) - O(13^{iv})$	2,35 (3)	Mn(6)–O(6 ⁱⁱⁱ)	1,99 (4)
Pb(4)–O(13 ⁱⁱⁱ)	2,35 (3)	Mn(6)–O(8)	1,86 (4)
Mn(1)-O(1)	1,91 (5)	Mn(6)O(12 ⁱⁱⁱ)	1,94 (4)
Mn(1)O(4 ⁱⁱⁱ)	1,93 (6)	$Mn(6) - O(12^{i})$	1,94 (4)
Mn(1) - O(10)	2,01 (5)	Mn(7)–O(6)	1,85 (4)
$Mn(1) - O(11^{iii})$	1,94 (5)	Mn(7)–O(7)	1,94 (4)
Mn(1)-O(16)	2,06 (5)	Mn(7)–O(9 ⁱⁱ)	1,86 (5)
$Mn(1) - O(17^{iii})$	1,86 (6)	Mn(7)–O(11)	2,08 (5)
Mn(2)–O(3)	1,83 (4)	Mn(7)–O(12)	2,06 (4)
Mn(2)–O(5)	2,00 (4)	Mn(7)O(17)	1,96 (5)
Mn(2)–O(8)	1,99 (4)	Mn(8)–O(2)	1,99 (4)
Mn(2)–O(10)	1,94 (5)	Mn(8)–O(3 ⁱⁱⁱ)	2,09 (4)
$Mn(2) - O(14^{ii})$	2,01 (5)	Mn(8)–O(4 ^v)	2,03 (5)
Mn(2)–O(16)	1,83 (5)	Mn(8)–O(9 ⁱⁱ)	2,02 (5)
$Mn(3) - O(1^{v})$	1,97 (5)	Mn(8)–O(13)	1,93 (4)
Mn(3) - O(2)	2,14 (4)	Mn(8)–O(15 ⁱⁱⁱ)	1,90 (4)

Code de symétrie

(i)	\bar{x}, y, z	(ii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
(iii)	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	(iv)	$-x, -y, \frac{1}{2} + z$
(v)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$		







Fig. 4. (a) Polyèdres de coordination des atomes de plomb Pb(3) et $Pb(4^{iii})$, (b) groupement Pb_2O_8 .

pyramides fortement aplaties dont la base est un quadrilatère. Comme le montre la Fig. 4(a), les atomes Pb(1) et Pb(4) se situent à l'extérieur du polyèdre de coordination constitué par les six atomes d'oxygène.

Les deux types d'environnement sont associés pour former des groupements mixtes Pb_2O_8 par mise en commun de deux atomes d'oxygène situés sensiblement dans le même plan que les atomes de plomb, donnant ainsi naissance aux quatre liaisons Pb–O les plus courtes (comprises entre 2,27 et 2,35 Å) [Fig. 4(*b*)]. Dans le groupement Pb₂O₈ caractéristique de cette structure, il est intéressant de noter la distance courte de 3,14 Å entre les atomes Pb(3) et Pb(4ⁱⁱⁱ).

Conclusions

La détermination structurale de la phase $Pb_3Mn_7O_{15}$ a permis d'en confirmer sa composition chimique: elle correspond à la formule développée 3PbO, $2Mn_2O_3$, $3MnO_2$ soit $Pb_3Mn_4^{III}Mn_3^{IV}O_{15}$. Les atomes Mn^{III} et Mn^{IV} admettent tous deux la coordinence octaédrique, la nature des octaèdres et les distances Mn-O ne permettent pas en effet de les différencier au sein du réseau.

Les atomes de plomb possèdent deux types d'environnement, l'un correspondant à la coordinence 4 voisine de celle du plomb dans la variété de type massicot de PbO, l'autre de coordinence 6 ne se rattache à aucun environnement du plomb divalent connu à ce jour.

Références

- AL'SHIN, B. I., ZORIN, R. V., DROBYSHEV, L. A. & STEPANISCHCHEV, S. V. (1972). Sov. Phys. Crystallogr. 17(3), 489–491.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

KAY, M. J. (1961). Acta Cryst. 14, 80-86.

- LATOURRETTE, B., DEVALETTE, M., GUILLEN, F. & FOUASSIER, C. (1978). Mater. Res. Bull. 13, 567-574.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). Compilation of X-ray Cross Sections. Natl Bur. Stand. (UCRL-50 174, Sec. II, Rev. 1 TID 4500 UC-34 Physics).

Acta Cryst. (1978). B34, 3532-3535

Structure Cristalline d'Oxydes Doubles de Rhénium. II. L'Oxyde de Lanthane-Rhénium La₆Re₄O₁₈

PAR JEAN-PIERRE BESSE, GILBERT BAUD ET RAYMOND CHEVALIER

Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux, Université de Clermont-Ferrand, BP 45, 63170 Aubière, France

ET MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 28 février 1978, accepté le 5 juillet 1978)

Lanthanum rhenium oxide $La_6Re_4O_{18}$ crystallizes in the triclinic system with a = 6.858 (5), b = 11.189 (7), c = 5.673 (4) Å, $\alpha = 105.32$ (20), $\beta = 111.17$ (20), $\gamma = 92.94$ (15)°, Z = 1 and space group P1. 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 0.059 for 3220 observed reflexions. It can be visualized as composed of isolated Re₂O₈ and Re₂O₁₀ clusters joined together only by La atoms with very short Re–Re distances [respectively 2.235 (6) and 2.456 (5) Å]. The cluster formation can be explained by the existence of (i) a quadruple bond between the rhenium atoms in the Re₂O₈ cluster with an eclipsed rotameric configuration, (ii) a double bond Re–Re across the edge-shared octahedra in the Re₂O₁₀ cluster.

Introduction

Ce travail s'insère dans le cadre plus général de l'étude cristallochimique d'oxydes doubles du système Ln-Re-O (Ln = lanthanides, yttrium) en vue d'en établir une éventuelle filiation structurale. Il fait suite à la détermination de la structure de Sm_3ReO_8 (Besse, Bolte, Baud & Chevalier, 1976).

Si de très nombreux oxydes doubles ont été mis en évidence dans ces systèmes, seules les structures de quatre composés ont pu être établies jusqu'ici: $La_4Re_6O_{19}$ (Morrow & Katz, 1968; Longo & Sleight, 1968), Nd_4Re_2O_{11} (Wilhelmi, Lagervall & Muller, 1970), Sm₃ReO₈ (Besse, Bolte, Baud & Chevalier, 1976) et La₂ReO₅ (Waltersson, 1976).

Ce mémoire concerne la structure cristalline du composé $La_6Re_4O_{18}$ que nous avons préparé précédemment (Baud & Capestan, 1968) et qui est représentatif d'un nouveau type structural.

Partie expérimentale

L'étude du système $\text{ReO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$, par chauffage à 1100 °C en ampoule de quartz scellée sous vide, nous avait permis de mettre en évidence une phase à laquelle nous avions attribué la stoechiométrie $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$.

Le même mélange chauffé à 1400°C pendant 48 h en ampoule de platine conduit à l'obtention de monocristaux, de couleur noire, sensiblement isodiamétriques dont la taille atteint pour certains 1 mm.

L'étude des clichés de cristal tournant, de Weissenberg et de précession conduit à leur attribuer une maille triclinique. Les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés à partir des diagrammes de poudre: a = 6,858 (5), b = 11,189 (7), c = 5,673 (4) Å, a =105,32 (20), $\beta = 111,17$ (20), $\gamma = 92,94$ (15)°, impliquent alors la présence de 1,5 unités formulaires par maille ($D_x = 8,384$, $D_m = 7,97$ g cm⁻³). Ceci nous a conduit alors à reformuler ce composé La₆Re₄O₁₂ (D_x