

## Les Bronzes de Cobalt $K_xCoO_2$ ( $x < 1$ ) . L'Oxyde $KCoO_2$

CLAUDE DELMAS, CLAUDE FOUASSIER, ET PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, Associé au C.N.R.S., 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received February 19, 1974

The reaction between potassium and cobalt oxides leads to two bronze-type phases with formula  $K_xCoO_2$  ( $x = 0.50$  and  $x = 0.67$ ), and to a  $KCoO_2$  oxide with two allotropic forms. The lattice of  $K_xCoO_2$  is built up by sheets of  $(CoO_2)_n$  octahedra between which potassium ions are inserted with a prismatic coordination; they have a metallic behavior. The structures of both  $KCoO_2$  varieties are related to the cristobalite type. The oxidation state of cobalt is discussed on the basis of structural, optical, and magnetical data.

Nous avons récemment décrit les structures de quatre nouvelles phases de formule  $Na_xCoO_2$  ( $x \leq 1$ ) (1). Elles sont toutes caractérisées par des feuillettes d'octaédres  $(CoO_6)$  à arêtes communes, entre lesquels s'insèrent les atomes de sodium. Les structures diffèrent essentiellement par l'empilement des couches oxygénées. La coordinence du sodium, octaédrique dans les phases peu lacunaires, devient prismatique dans celles à faible teneur en élément alcalin.

Afin de déterminer les modifications structurales qu'entraîne la substitution du sodium par un ion plus volumineux, nous avons étendu cette étude au potassium.

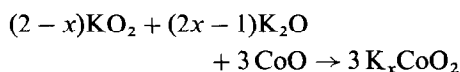
Un oxyde de cobalt ternaire à degré d'oxydation mixte, de formule  $KCo_2O_4$ , avait été isolé par Wahl, Klemm, et Wehrmeyer (2) par action de  $KO_2$  sur l'oxyde  $Co_3O_4$  sous pression d'oxygène.

Cette phase a également été obtenue par Dodero et Desportes (3) par oxydation anodique du cobalt plongé dans la potasse fondue. Aucune donnée cristallographique n'avait été publiée par ces auteurs. Deux composés du cobalt +IV, de formules  $K_2CoO_3$  et  $K_6Co_2O_7$ , ont également été mis en évidence par Jansen et Hoppe (4, 5). Le cobalt y comporte la coordinence 4. Ces auteurs ont signalé d'autre part l'obtention d'une phase qu'ils formulent

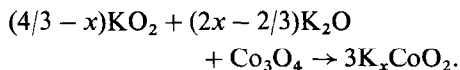
$K_xCo_2O_z$  ( $z \approx 3$ ) dans laquelle le degré d'oxydation moyen du cobalt serait donc inférieur à III.

### I. Etude du Système $K_xCoO_2$ ( $x \leq 1$ )

L'étude a été effectuée à partir de mélanges des oxydes  $K_2O$ ,  $KO_2$ ,  $CoO$ , ou  $Co_3O_4$  introduits dans des tubes scellés d'or. L'action des oxydes de potassium débute vers  $400^\circ C$ . Une pesée avant et après réaction permet de vérifier que ne s'est produit aucun dégagement d'oxygène suivi d'une fissuration. Trois oxydes ternaires correspondant respectivement à  $x = 0.50$ ,  $x = 0.67$ , et 1 ont été mis en évidence. Les réactions s'écrivent:



ou:



L'oxyde  $KCoO_2$  a été mis en évidence sous deux formes allotropiques. Le point de transformation se situe à  $650^\circ C$ . La variété de haute température  $\beta$  peut être conservée à l'état métastable par trempe à température ordin-

aire. Mais elle se transforme rapidement en variété  $\alpha$  par recuit au-delà de 250°C.

Les spectres X des produits obtenus à partir des mélanges présentant un déficit en oxygène vis-à-vis de la composition  $K_xCoO_2$  révèlent la présence d'oxyde  $Co_3O_4$ . Il n'a pas été possible de retrouver l'oxyde  $K_xCo_2O_z$  ( $z \approx 3$ ) précédemment signalé (4). Ses paramètres sont en fait très voisins de ceux mis en évidence par l'étude cristallographique de la phase  $K_{0.67}CoO_2$ .

L'action de l'oxyde  $KO_2$  sur l'oxyde  $Co_3O_4$  sous pression d'oxygène conduit à l'oxyde  $K_{0.50}CoO_2$ , mais pour des rapports K/Co supérieurs à 0.50 celui-ci coexiste avec un cobaltate riche en potassium qui n'a pas été identifié. Nous avons noté cependant que l'oxyde  $K_{0.67}CoO_2$  ne pouvait être converti en ce mélange même sous pression d'oxygène de 1.7 kbar. En revanche l'oxyde  $KCoO_2$  est très réducteur, il s'oxyde dès la pression de 0.2 bar en donnant un mélange de  $K_{0.67}CoO_2$  et du cobaltate précédent.

Nous avons pu obtenir les phases  $K_{0.50}CoO_2$  et  $K_{0.67}CoO_2$  par la méthode électrolytique de Dodero et Desportes (3). Elles se présentent alors sous forme de minces plaquettes hexagonales polycristallines.

## II. Les Bronzes $K_{0.50}CoO_2$ et $K_{0.67}CoO_2$

### Etude Cristallographique

L'étude des spectres de poudre des bronzes  $K_{0.50}CoO_2$  et  $K_{0.67}CoO_2$  montre qu'ils sont isotypes respectivement des phases  $Na_xCoO_2 \beta$  ( $0.55 \leq x \leq 0.60$ ) et  $Na_xCo_yO_z \gamma$  ( $0.55 \leq x/y \leq 0.74$ ). Si on ne tenait pas compte d'un faible dédoublement des raies 10 $l$  et 01 $l$ , décelable lorsque l'indice  $l$  est très grand, le spectre de la phase  $K_{0.50}CoO_2$  s'indexerait dans le système rhomboédrique. L'analogie que comportent les intensités des raies de diffraction avec celles du bronze  $\beta$  permet de lui attribuer le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  et d'écarter  $R\bar{3}m$  qui caractérise  $NaCoO_2$ . Les paramètres de la maille pseudo-hexagonale sont les suivants:  $a = 2.829 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ;  $c = 18.46 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . A l'exception de quelques raies de très faible intensité le spectre de la phase  $K_{0.67}CoO_2$  s'indexe dans le système hexagonal avec les

TABLEAU I  
Spectre X de  $K_{0.50}CoO_2$

$hkl$	$d_{obsd}$ (Å)	$d_{calcul}$ (Å)	$I/I_0$
0 0 3	6.14	6.15	100
0 0 6	3.07	3.07	40
1 0 1	2.428	2.429	18
0 1 2	2.367	2.368	27
0 1 5	2.042	2.041	73
1 0 7	1.796	1.795	18
0 1 8	1.681	1.680	18
1 0 10	1.477	1.474	18
1 1 0	1.416	1.415	36
0 1 11	1.383	1.385	27
1 1 6	1.287	1.285	11
0 0 15	1.231	1.231	15
1 0 13	1.229	1.229	15
0 2 1	1.219	1.222	14
1 1 9	1.165	1.164	11

paramètres:  $a = 2.837 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ;  $c = 12.26 \pm 0.02 \text{ \AA}$ .

Les spectres de poudre sont rassemblés aux Tableaux I et II.

Dans les deux réseaux, les atomes de potassium s'intercalent entre les feuillets  $(CoO_2)_n$

TABLEAU II  
Spectre X de  $K_{0.67}CoO_2$

$hkl$	$d_{obsd}$ (Å)	$d_{calcul}$ (Å)	$I/I_0$
0 0 2	6.08	6.13	100
0 0 4	3.05	3.06	52
1 0 0	2.455	2.457	37
1 0 2	2.279	2.281	57
1 0 3	2.102	2.106	40
1 0 4	1.915	1.917	77
1 0 6	1.571	1.571	45
0 0 8	1.531	1.533	8
1 0 7	1.423	1.426	37
1 1 2	1.385	1.382	23
1 0 8	1.300	1.300	23
1 1 4	1.290	1.287	17
2 0 0	1.232	1.228	8
2 0 2	1.208	1.205	10
2 0 4	1.144	1.140	14
2 0 5	1.098	1.098	11
2 0 6	1.057	1.053	14
1 1 8	1.044	1.041	10
0 0 12	1.022	1.022	10
2 0 8	0.961	0.959	14
1 0 12	0.944	0.943	8

avec une coordinence prismatique. Mais les structures diffèrent par la périodicité des couches oxygénées, AABBC pour  $K_{0.50}\text{CoO}_2$ , AABB pour  $K_{0.67}\text{CoO}_2$ . L'écart entre les feuilletts croît légèrement lorsque le taux en lacunes de potassium s'élève; la distance entre cations au sein des feuilletts, donnée par le paramètre  $a$ , diminue légèrement lorsque le degré d'oxydation du cobalt augmente. La présence de raies de surstructure semble impliquer une répartition ordonnée des atomes de potassium dans les sites disponibles entre les feuilletts.<sup>1</sup>

### Propriétés Physiques

Les phases  $K_{0.50}\text{CoO}_2$  et  $K_{0.67}\text{CoO}_2$  possèdent une coloration violette très sombre. Après exposition à l'air, les spectres X révèlent une dilatation du paramètre  $c$ , due vraisemblablement à l'insertion de molécules d'eau entre les feuilletts.

La variation de la conductivité en fonction de la température, déterminée sur barreaux frittés à 500°C avec une compacité de 85% environ par la méthode des quatre points est donnée à la Fig. 1. Les valeurs élevées observées ( $80\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour  $x = 0.50$  et  $40\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  environ pour  $x = 0.67$  à 300 K), leur décroissance lorsque la température augmente dénotent un comportement métallique. Les distances entre atomes de cobalt voisins au sein des feuilletts sont légèrement inférieures aux

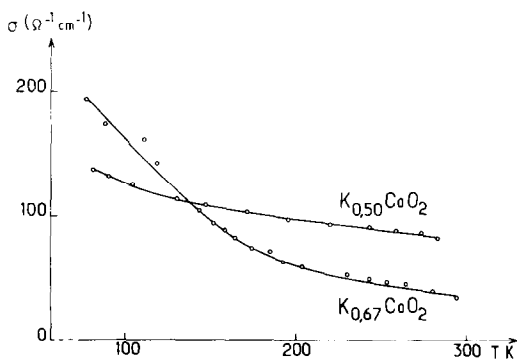


FIG. 1. Variation en fonction de la température de la conductivité des bronzes  $K_x\text{CoO}_2$ .

<sup>1</sup> Au cours de l'impression, une étude structurale du bronze obtenu dans nos conditions expérimentales pour  $x = 0,67$  a été publiée par Jansen et Hoppe (13). Elle est en accord avec nos résultats.

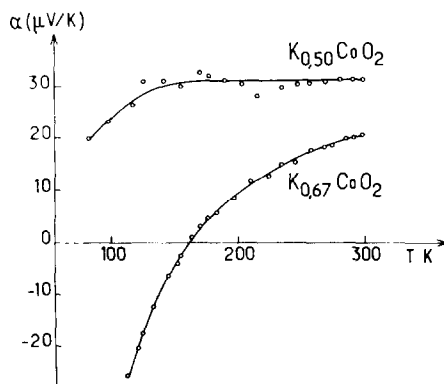


FIG. 2. Variation en fonction de la température du coefficient de Seebeck des bronzes  $K_x\text{CoO}_2$ .

distances critiques données par la formule de Goodenough dans l'hypothèse d'une configuration à spin faible du cobalt, 2.86 Å pour  $x = 0.50$  et 2.845 pour  $x = 0.67$ . Ce comportement métallique distingue les bronzes de cobalt de la phase  $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$  (6) isotype de  $K_{0.67}\text{CoO}_2$ , dans laquelle les électrons sont localisés; la distance critique relative au manganèse (2.735 Å) est alors nettement inférieure à la distance interatomique ( $a = 2.88$  Å).

La faible distance Co-Co permet le recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  qui forment une bande remplie aux 11/12 pour  $x = 1/2$  et aux 17/18 pour  $x = 2/3$ . Ce mécanisme ne permet pas cependant d'expliquer à lui seul la conductivité. En effet, comme le montre la Fig. 2, le coefficient de Seebeck de ces phases, positif à température ambiante conformément au mécanisme proposé, diminue à température décroissante pour devenir négatif dans le cas de  $K_{0.67}\text{CoO}_2$  en dessous de 160 K.

Les mesures magnétiques confirment le caractère métallique des deux phases. Elles dénotent en effet un faible paramagnétisme, pratiquement indépendant de la température entre 4 et 300 K :

$$K_{0.50}\text{CoO}_2: \chi_M = 700 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

$$K_{0.67}\text{CoO}_2: \chi_M = 600 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

### III. L'Oxyde $\text{KCoO}_2$

#### Etude Cristallographique

Comme celles des oxydes  $\text{KMO}_2$  comportant un cation trivalent de faible dimension, aluminium, gallium ou fer, les structures des deux

TABLEAU III  
PARAMÈTRES DES MAILLES PSEUDOCUBIQUES (EN Å)

	KGaO <sub>2</sub> ( $\delta$ )	KFeO <sub>2</sub> ( $\gamma$ )		KCoO <sub>2</sub> $\alpha$	KCoO <sub>2</sub> $\beta$
$a_o\sqrt{2}$	7.799	7.946	$a_q\sqrt{2}$	7.59	8.07
$b_o/\sqrt{2}$	7.832	7.957	$c_q$	7.87	7.29
$c_o/2$	7.909	7.935			

variétés de KCoO<sub>2</sub> dérivent de la cristobalite. L'élément trivalent occupe le site du silicium, le potassium se plaçant dans le site de coordination 12 vacant dans SiO<sub>2</sub>. Dans les trois oxydes KMO<sub>2</sub>, antérieurement étudiés (7, 8) les distorsions du réseau entraînent l'existence d'une maille multiple orthorhombique, dont les paramètres sont liés à ceux de la cristobalite par les relations  $a_o \simeq a_c/\sqrt{2}$ ,  $b_o \simeq a_c/\sqrt{2}$ ,  $c_o \simeq 2a_c$ . Les spectres de poudre des deux variétés de KCoO<sub>2</sub> ne comportent que des raies caractéristiques d'une déformation quadratique de la maille cristobalite. Elles s'indexent avec les paramètres: KCoO<sub>2</sub>  $\alpha$ :

$a = 5.37 \pm 0.01$  Å;  $c = 7.87 \pm 0.01$  Å. KCoO<sub>2</sub>  $\beta$ :  $a = 5.71 \pm 0.01$  Å;  $c = 7.29 \pm 0.01$  Å.

Le paramètre  $a$  dérive de celui de la cristobalite par la relation  $a_q \simeq a_c/\sqrt{2}$ . Comme le montre le Tableau III, les distorsions de la maille cristobalite, en particulier dans le cas de la variété  $\beta$ , sont beaucoup plus importantes que celles que comportent les autres phases KMO<sub>2</sub>.

La comparaison des intensités des raies équivalentes dans les spectres de KFeO<sub>2</sub> et des deux variétés de KCoO<sub>2</sub> montre cependant indubitablement que les trois structures sont étroitement apparentées.

TABLEAU IV  
Spectre X de KCoO<sub>2</sub>  $\beta$

$hkl$	$d_{\text{obsd}}$ (Å)	$d_{\text{calcd}}$ (Å)	$I/I_{0\text{obsd}}$	$I/I_{0\text{calcd}}$
0 1 1	4.47	4.49	15	24
0 2 0	2.845	2.855	32	36
1 1 2	2.698	2.705	100	100
1 2 1	2.403	2.410	4	4
0 2 2	2.242	2.247	1	1
2 2 0	2.016	2.019	18	19
0 0 4	1.820	1.822	1	3
1 2 3	1.757	1.760	1	4
1 3 2	1.616	1.618	41	33
2 3 1	1.546	1.548	1	2
0 2 4	1.535	1.536	18	17
0 4 0	1.428	1.428	6	5
2 2 4	1.354	1.353	10	8
2 4 0	1.278	1.277	11	9
3 3 2	1.265	1.263	8	7
1 1 6	1.164	1.163	6	6
4 0 4	1.125	1.124	8	6
5 1 2	1.073	1.070	15	11
4 2 4	1.047	1.046	9	9
3 1 6	1.010	1.008	12	12

Le spectre de la variété  $\beta$  (Tableau IV) s'indexe avec les extinctions caractéristiques d'un mode centré :

$$hkl: h + k + l = 2n + 1.$$

Cette remarque implique que la déformation quadratique laisse les coordonnées réduites des atomes de cobalt inchangées. La distorsion de la maille cristobalite résulte donc du déplacement des atomes d'oxygène suivant  $a$ , perpendiculairement aux segments Co-Co (Fig. 3). A cette disposition correspond le groupe d'espace  $I\bar{4}2d$  et les positions atomiques :

Co	(4a)	0	0	0
K	(4b)	0	0	1/2
O	(8d)	$u$	3/4	1/8.

Le calcul des intensités effectué sur 20 raies avec une valeur de  $u$  égale à 0.13 et correspondant à une distance Co-O de 1.85 Å et une distance K-O de 2.71 Å donne un coefficient de reliabilité  $R = 0.12$ .

La présence de raies  $00l: l = 2n + 1$  dans le spectre de la variété  $\alpha$  traduit l'existence de déplacements atomiques suivant  $c$ . Le nombre de variables est alors trop élevé pour permettre la détermination de la structure à partir des seules données d'un spectre de poudre (Tableau V).

#### Degré d'Oxydation du Cobalt dans $KCoO_2$

L'obtention de phases dans lesquelles le cobalt trivalent comporte une coordinence

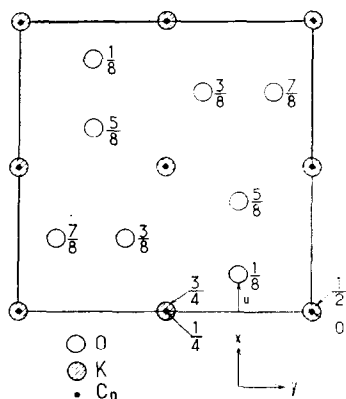


FIG. 3. Projection de la maille de  $KCoO_2 \beta$  sur le plan  $xOy$ .

TABLEAU V  
Spectre X de  $KCoO_2 \alpha$

$h k l$	$d_{\text{obsd}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calcd}} (\text{\AA})$	$I/I_0$
0 0 1	7.90	7.87	65
0 0 2	3.95	3.94	1
1 1 1	3.403	3.420	4
1 1 2	2.727	2.732	100
0 2 0	2.674	2.684	95
0 0 3	2.620	2.623	21
0 2 2	2.213	2.218	5
1 1 3	2.156	2.158	18
0 0 4	1.967	1.968	4
2 2 0	1.897	1.899	37
0 2 3	1.878	1.876	3
2 2 1	1.845	1.846	5
1 1 4	1.747	1.747	4
0 2 4	1.588	1.587	19
0 0 5	1.574	1.574	5
1 3 2	1.559	1.559	34
2 2 3	1.538	1.538	6
1 1 5	1.456	1.454	6
1 3 3	1.426	1.426	6
0 2 5	1.359	1.358	15
0 4 0	1.344	1.343	15

tétraédrique peut sembler surprenante. Dans tous les oxydes antérieurement étudiés, il occupe en effet des sites octaédriques; la stabilisation apportée par le champ des ligandes est alors très importante, puisqu'il s'y trouve généralement avec une configuration à spin faible. Ainsi les oxydes  $LiCoO_2$  et  $NaCoO_2$  possèdent-ils la structure  $NaFeO_2 \alpha$ , caractérisée par une occupation ordonnée des sites octaédriques d'un empilement anionique de type ABCABC.

Hoppe a montré toutefois que l'énergie de réseau de la structure  $NaFeO_2 \alpha$  diminue rapidement lorsque s'accroît l'écart entre les dimensions des cations monovalents et trivalents (9). Or tel est précisément le cas quand on passe de  $NaFeO_2$  ou même de  $NaCoO_2$  à  $KCoO_2$ . Le caractère fortement ionique de la liaison K-O (le potassium plus électropositif est en outre en coordinence 12 et non pas 6 comme le sodium dans  $NaFeO_2 \alpha$ ) explique d'autre part la forte covalence de la liaison Co-O, qui favorise une diminution de la coordinence du cobalt.

On ne pouvait exclure cependant entièrement l'hypothèse que le cobalt pût se trouver simultanément aux degrés d'oxydation +II et +IV. En effet une étude par spectroscopie Mössbauer, a permis récemment à Bhide *et al.* (10) de mettre en évidence l'existence dans  $\text{LaCoO}_3$  d'un équilibre  $2\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$ , déplacé dans le sens de la dismutation par élévation de température. Les différences de structure observées entre  $\text{KCoO}_2$  et les autres oxydes ternaires de type cristobalite pourraient alors résulter d'une répartition ordonnée du cobalt présent dans ces deux degrés d'oxydation. La précision obtenue pour la détermination des positions de l'oxygène à partir de nos spectres de poudre n'était pas suffisante cependant pour que les modifications qui en eussent résultées puissent être décelées. L'étude des solutions solides  $\text{KFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  semblait renforcer l'hypothèse d'une dismutation: à  $850^\circ\text{C}$  80% du fer peut être remplacé par le cobalt, la substitution n'entraînant qu'une légère modification des paramètres; en revanche nous n'avons pu mettre en évidence la moindre substitution du cobalt par le fer dans  $\text{KCoO}_2\beta$ : pour une composition telle que  $0.80 < x < 1$ , cette phase coexiste avec la solution solide limite  $\text{KFe}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ .

Il était donc intéressant de comparer les structures des deux variétés de  $\text{KCoO}_2$  à celles de quelques oxydes  $\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4$ . C'est ainsi que nous avons préparé quelques germanates de formule  $\text{K}_2\text{MGeO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) ainsi que le silicate  $\text{K}_2\text{CoSiO}_4$ . A la différence de leurs homologues du sodium (11) dont les structures dérivent de celle de  $\text{NaFeO}_2\beta$  (caractérisée par un empilement anionique ABAB au sein duquel les cations occupent les sites tétraédriques), ces phases, inconnues jusqu'alors, sont toutes apparentées à la cristobalite. Le silicate  $\text{K}_2\text{CoSiO}_4$  et les germanates de magnésium, de zinc et de cadmium sont isotypes de  $\text{KFeO}_2$ ; seul  $\text{K}_2\text{CoGeO}_4$  possède la structure de  $\text{KCoO}_2\beta$ . La raison de cette différence structurale demeure inconnue: elle ne réside pas dans la taille du cation divalent puisque le rayon du cobalt divalent ( $r = 0.57 \text{ \AA}$ ) (12) est intermédiaire entre celui du magnésium ( $0.49 \text{ \AA}$ ) d'une part, ceux du zinc ( $0.60 \text{ \AA}$ ) et du cadmium ( $0.84 \text{ \AA}$ ) d'autre part.

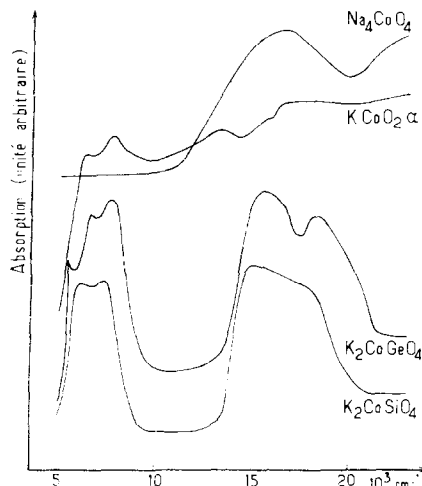


FIG. 4. Spectres de réflexion diffuse de  $\text{KCoO}_2\alpha$  et de composés contenant du cobalt aux degrés d'oxydation +II ou +IV.

Les spectres de réflexion diffuse des phases  $\text{K}_2\text{CoSiO}_4$  et  $\text{K}_2\text{CoGeO}_4$ , représentés à la Fig. 4, comportent les bandes intenses dues aux transitions  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$  et  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  qui caractérisent le cobalt II en site tétraédrique. L'éclatement observé dans le cas du germanate est la conséquence de l'importante distorsion des tétraèdres dans la structure de  $\text{KCoO}_2\beta$ .

Les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{KCoO}_2$  ont respectivement des colorations brune et noire. Elles présentent toutes deux une conductivité très faible, inférieure à  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 300 K. Le spectre de réflexion diffuse de la variété  $\alpha$  révèle une absorption du rayonnement d'énergie supérieure à  $6500 \text{ cm}^{-1}$ . S'il est possible de l'interpréter comme résultant d'une superposition des bandes d'absorption du cobalt aux degrés d'oxydation +II, +III et +IV, il est plus légitime cependant d'admettre qu'elle correspond à des transitions bande de valence  $\rightarrow$  bande de conduction qui seraient séparées par une énergie de l'ordre de 0.8 eV. La faible conductivité observée est en effet difficilement compatible avec la présence du cobalt à des degrés d'oxydation différents; dans  $\text{LaCoO}_3$  précédemment cité (10) la conductivité est beaucoup plus élevée ( $0.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 300 K).

Les mesures de susceptibilité magnétique montrent que malgré les déformations du

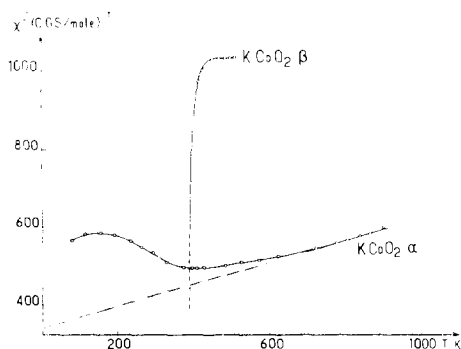


FIG. 5. Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité magnétique des deux variétés de l'oxyde  $KCoO_2$ .

réseau oxygéné les interactions par super-échange sont importantes. L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire corrigée des susceptibilités diamagnétiques des divers atomes est donnée à la Fig. 5.

La variété  $\beta$  comporte une aimantation spontanée jusqu'à 395 K ( $\sigma_0(4.2 \text{ K}) = 0.04 \mu_B$ ). La transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  vers 520 K ne permet pas de déterminer le moment magnétique effectif du cobalt dans  $\beta$ .

Le comportement magnétique de la phase  $\alpha$  est complexe. Le minimum observé pour  $\chi^{-1} = f(T)$  correspond à l'établissement d'un ordre antiferromagnétique. Les couplages sont très forts comme le montrent la température de Néel ( $T_N = 410 \text{ K}$ ) et la température de Curie paramagnétique ( $\theta_p = -1200 \text{ K}$ ). La valeur de la constante de Curie ( $C_m \simeq 3.5$ )

montre que le cobalt en site tétraédrique est bien à l'état de spin élevé, mais elle ne permet pas de confirmer le degré d'oxydation à cause du faible écart entre les constantes de Curie théoriques calculées, en ne tenant compte que de la contribution des spins, pour l'ion  $Co^{3+}$  ( $C_{Co^{3+}} = 3$ ) et pour une répartition  $1/2Co^{2+} + 1/2Co^{4+}$  ( $C_{1/2Co^{2+} + 1/2Co^{4+}} = 3.2$ ).

## Références

1. C. FOUASSIER, G. MATEJKA, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **6**, 532 (1973).
2. K. WAHL, W. KLEMM, ET G. WEHRMEYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **285**, 322 (1956).
3. M. DODERO ET C. DESPORTES, *C.R. Acad. Sci.* **242**, 2939 (1956).
4. M. JANSEN ET R. HOPPE, *Naturwiss.* **59**, 215 (1972).
5. M. JANSEN ET R. HOPPE, *Naturwiss.* **60**, 104 (1973).
6. J. P. PARANT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 1 (1971).
7. C. W. F. T. PISTORIUS ET G. F. DE VRIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **395**, 119 (1973).
8. E. VIELHABER ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 14 (1969).
9. R. HOPPE, *Bull. Soc. Chim. Franc.* 1115 (1965).
10. V. G. BHIDE, D. S. RAJORIA, G. RAMA RAO, ET C. N. R. RAO, *Phys. Rev. B* **6**, 1021 (1972).
11. C. A. JOUBERT-BETTAN, R. LACHENAL, E. F. BERTAUT, ET E. PARTHE, *J. Solid State Chem.* **1**, 1 (1969).
12. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **B26**, 1046 (1970).
13. M. JANSEN ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408**, 97 (1974).