

La_{3,5}Ru₄O₁₃: Un nouveau composé à feuillets de type pérovskite

FRANCIS ABRAHAM, JACQUES TREHOUX, ET DANIEL THOMAS

Laboratoire de Crystallochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Received February 2, 1979; in revised form June 25, 1979

The title compound formula, La_{3,5}Ru₄O₁₃, has been established by means of crystal structure determination. The orthorhombic unit cell has the following dimensions: $a = 11.994$, $b = 5.609$, $c = 3.856$ Å. Least-squares refinement using single-crystal intensity data corrected for absorption reached $R = 0.029$ for 777 measured independent reflections. La_{3,5}Ru₄O₁₃ is built up from perovskite-type slabs parallel to (100) which are running throughout the crystal; these three octahedra slabs are linked together by either La atoms or RuO₆ octahedra. The latter are also joined together by opposite edges to form one-dimensional infinite strings parallel to the b -axis. The doubling of the c parameter can be caused by the ordering of these RuO₆ chains and La atoms.

Introduction

Certaines phases du système La-Ru-O ont fait très récemment l'objet d'investigations: c'est ainsi que les auteurs ont préparé et étudié La₄Ru₆O₁₉ (1) et La₃Ru₃O₁₁ (2), cette dernière faisant l'objet d'un travail indépendant de Cotton et Rice (3). Elles sont caractérisées par une structure dérivée de celle de KSbO₃ cubique: les cavités laissées libres par l'enchaînement tridimensionnel Ru₁₂O₃₆ (où le ruthénium est au degré d'oxydation formel 4,33) sont occupées soit par des tétraèdres La₄O, soit par des groupements La₈O₄. Par ailleurs, Cotton et Rice (4) ont isolé, dans le domaine riche en La₂O₃, des monocristaux dont la formule, La₈Ru₄O₂₁, a été déterminée au cours de l'étude structurale par diffraction X: le ruthénium s'y trouve au degré d'oxydation 4,5. Pour le rapport La:Ru = 1, outre La₃Ru₃O₁₁ précédemment cité, Bouchard et Weiher (5) ont étudié une phase pérovskite LaRuO₃ du type GdFeO₃. D'autre part,

Bertaut *et al.* (6) ont préparé une série de composés de structure pyrochlore Ln₂Ru₂O₇ où Ln est un élément des terres rares (excepté le lanthane) ou l'yttrium; les essais de préparation d'un pyrochlore La₂Ru₂O₇ n'ont pas abouti. De même, alors que le chauffage vers 975°C de Bi₃Ru₃O₁₁, dont la structure est isotype de La₃Ru₃O₁₁ (7) conduit à la formation d'un pyrochlore Bi₂Ru₂O₇ (8), le chauffage de La₃Ru₃O₁₁, dans les mêmes conditions, ne permet pas l'obtention d'une telle phase, ce dernier se décomposant par volatilisation de RuO₄. L'absence d'oxyde mixte de lanthane et de ruthénium où celui-ci se trouve au degré d'oxydation 4, pourtant très stable dans le dioxyde, les pérovskites ARuO₃ (A = Sr, Ca), BaRuO₃ et les pyrochlores A₂Ru₂O₇, nous a incités à reprendre l'étude du système La₂O₃-RuO₂ sous vide. Des monocristaux d'une nouvelle phase ayant été isolés, leur étude structurale par diffraction X, qui fait l'objet de cet article, a permis de préciser sa formule.

Partie expérimentale

Des mélanges de différentes compositions d'oxyde de lanthane (Johnson-Matthey, préalablement porté plusieurs heures à l'air à 900°C) et de dioxyde de ruthénium (Fluka) 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 atmosphériques 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 par diffraction X pour un rapport La:Ru voisin de 1. Sa formule est donc proche de $\text{La}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Les phases de formulation $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ adoptent généralement l'un des trois types structuraux suivants: pyrochlore, wébérite, structure dérivée de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ comme par exemple $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (9-11). La structure pyrochlore est à exclure étant donné la complexité du diffractogramme X; de même, celui-ci ne peut être interprété à l'aide du modèle wébérite; par contre, son indexation a pu être menée à bien en utilisant comme base le dernier type structural cité. C'est ainsi que les vingt-cinq premières raies du diagramme de poudre effectué sur chambre de Guinier (étalon KCl) ont été indicées sans ambiguïté (Tableau I) et 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 paraissent correspondre à des feuilletts pérovskite du type de ceux rencontrés dans $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; par contre, la symétrie primitive de la maille et la valeur du paramètre a ne sont pas en accord avec une structure de ce type.

L'obtention de monocristaux nous a incités à entreprendre la détermination de la structure de cette phase. Ces derniers ont été

TABLEAU I
DIAGRAMME DE POUDRE DE $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ ^a

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal}	<i>d</i> _{obs}	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal}	<i>d</i> _{obs}
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			

^a $a = 11,994(5)$, $b = 5,609(2)$, $c = 3,856(2)$ Å.

isolés lors d'une tentative de préparation de $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ dans les conditions suivantes: 99,8 mg de La_2O_3 , 61,9 mg de Ru et 70,0 mg de KClO_3 sont broyés, introduits dans une nacelle de platine, elle même placée dans un tube de silice scellé; l'ensemble est porté à 300°C/hr jusque 1200°C, maintenu 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, par les méthodes 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 $P222$. 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, dont la présence conduit à doubler le paramètre c . L'examen de ces strates 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 plus loin.

Le cristal retenu pour la collecte des intensités est un prisme à section quasi carrée, allongé parallèlement à c de dimensions $0,045 \times 0,045 \times 0,091 \text{ mm}^3$. Les intensités ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Phillips PW 1100 en utilisant la radiation MoK α . L'exploration d'un quart d'espace réciproque pour $\theta < 40^\circ$ a permis d'isoler 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 polarisation puis de l'absorption en supposant la présence de deux unités formulaires par maille. D'autre part, les intensités de 343 "réflexions" 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.

Les programmes utilisés sont des adaptations locales pour ordinateur CII-HB 10070 des programmes de Alcock (12) pour les corrections d'absorption et de Prewitt (13) pour les affinements. Les facteurs de diffusion atomiques sont ceux de Cromer et Waber (14) pour La³⁺ et Ru⁴⁺ et ceux de Tokonami (15) pour O²⁻; ils sont corrigés de la dispersion anormale selon les données de Cromer et Liberman (16).

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.

Les maximums les plus importants de la fonction de Patterson calculée à partir des 1577 intensités dues à la maille s'interprètent dans le groupe spatial $Pmmm$ en supposant que Ru occupe les positions $1a$ (0, 0, 0) et $2k$ ($x, \frac{1}{2}, 0$; $x \approx 0,25$) et La les positions $1g$ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) et $2j$ ($x, 0, \frac{1}{2}$, $x \approx 0,25$).

Nous avons, cependant, effectué une première tentative d'affinement dans le groupe $P2mm$, dans lequel, par exemple, le site $2k$ est remplacé par les deux sites $1c$ ($x, \frac{1}{2}, 0$) avec $x \approx 0,25$ et $-0,25$; après affinement, les deux valeurs de x restent égales en valeur absolue et les facteurs de température des deux sites varient en sens inverse, comportement caractéristique observé au cours de l'affinement de deux positions reliées par un élément de symétrie. La détermination structurale a donc été poursuivie dans le groupe centrosymétrique $Pmmm$. Dans celui-ci, les réflexions hkl et $\bar{h}k\bar{l}$ sont équivalentes (ce qui n'était pas le cas dans $P2mm$ à cause de la dispersion anormale); après réalisation de la moyenne (les intensités observées sont d'ailleurs égales dans l'intervalle 3σ) subsistent 777 plans indépendants. A la suite de l'affinement des positions précédentes ($R = 0,26$), une série-différence révèle la présence de deux maximums de coordonnées (0,5; 0,25; 0) et (0,5; 0,75; 0) correspondant à une position $2o$ ($\frac{1}{2}, y, 0$; $y \approx 0,25$) et d'un maximum de coordonnées (0,5; 0,5; 0) correspondant à un site $1f$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$). La proximité de ces trois sites interdit leur occupation simultanée; une hypothèse raisonnable consiste à supposer qu'ils sont occupés alternativement une maille sur deux dans la direction $[0\ 0\ 1]$ (Fig. 1c), ce qui revient à situer, dans la maille moyenne (Fig. 1a), $\frac{1}{2}$ La en $1f$ et $\frac{1}{2}$ Ru en $2o$. La totalité de la fonction de Patterson peut être alors interprétée, y compris l'absence d'un maximum en (0; 0,25; 0) (Fig. 1b) qui confirme l'impossibilité, dans une même maille, de

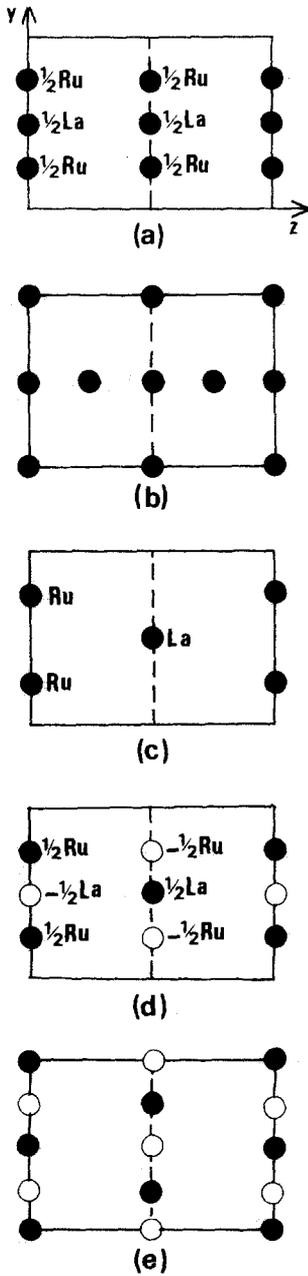


FIG. 1. Représentation schématisée de la section $x = \frac{1}{2}$ de: (a) maille moyenne, (c) maille de surstructure, (d) densité électronique différence ((c)-(a)) et de la section $u = 0$ de: (b) Patterson dans la maille moyenne et (e) Patterson partielle (produit de convolution de (d)). Les cercles pleins représentent une densité électronique ou un pic dans les fonctions de Patterson positifs alors que les cercles vides représentent des valeurs négatives.

l'occupation des sites $1f$ et $2o$. Frueh (17) a montré qu'une synthèse de Patterson calculée en utilisant uniquement les intensités des réflexions de surstructure rendait compte des vecteurs interatomiques entre les atomes qui sont responsables de l'ordre donnant naissance à la surstructure. Une telle synthèse a été calculée en utilisant les 343 réflexions de surstructure: elle révèle la présence de maximums dans la maille M' en $(0; 0,5; 0)$ et $(0; 0,25; 0,5)$ confirmant l'occupation possible de deux sites $2o$ dans une même maille et celle des sites $2o$ et $1f$ une maille sur deux.

La vraisemblance de cette hypothèse est encore confirmée par l'existence de pics négatifs en $(0; 0,5; 0,5)$, $(0; 0; 0,5)$ et $(0; 0,25; 0)$ qui traduisent les distances entre sites ne pouvant être occupés simultanément (Fig. 1e). L'affinement des coordonnées de l'ensemble des atomes et de leur facteur de température isotrope converge ($R = 0,14$); l'introduction de coefficients anisotropes améliore sensiblement les résultats ($R = 0,095$). Les atomes d'oxygène sont alors localisés au moyen d'une série-différence. Certains des maximums apparus sont éclatés, ce phénomène est dû au fait que certaines files sont constituées d'octaédres dont l'axe s'écarte sensiblement de la direction Oz . Les coordonnées de l'ensemble des sites oxygénés sont alors affinées, en affectant à chacun un taux d'occupation ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ ou 1) en rapport avec l'intensité du maximum observé sur la série-différence; l'affinement, mené avec des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les métaux et isotrope pour les atomes d'oxygène, converge jusqu'à la valeur $R = 0,04$. L'application de corrections d'absorption calculées pour la composition obtenue à l'aide de ces résultats ne les modifie nullement. Le rejet de quelques réflexions telles que $|F_{obs} - F_{cal}| > 10$ permet d'abaisser R à la valeur 0,034. La série-différence montre alors la présence de deux pics symétriques par rapport au miroir xOy , de part et d'autre de $La(1)$ et de coord-

TABLEAU II

COORDONNÉES RÉDUITES ($\times 10^5$) ET COEFFICIENT D'AGITATION THERMIQUE ($\times 10^2 \text{ \AA}^2$) ISOTROPE (ATOMES D'OXYGÈNE) OU ISOTROPE ÉQUIVALENT (ATOMES MÉTALLIQUES)

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

données $(0; \frac{1}{2}; 0,46)$ et $(0; \frac{1}{2}; 0,54)$: l'affinement du paramètre z diminue sensiblement $R(0,029)$; la répartition de l'atome de lanthane entre deux sites le long de z paraît donc vraisemblable. Le Tableau II rassemble le taux d'occupation des sites, les coordonnées fractionnaires des atomes, les coefficients d'agitation thermique isotrope (atomes d'oxygène) ou isotrope équivalent (atomes métalliques); les coefficients anisotropes sont répertoriés dans le Tableau III. La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée dans le Tableau IV¹; les réflexions marquées d'un astérisque ont été rejetées lors des derniers cycles d'affinement. Enfin, l'application des corrections d'extinction suivant la formule $F_{\text{corr}} = F_c / (1 + sI_c)$ (s

est affiné à la valeur $6,7(3) \times 10^{-7}$) ne modifie pas les résultats précédents; seules les réflexions les plus intenses (400, 420, 402 et 002) ne sont plus rejetées de l'affinement.

Description de la structure

L'étude structurale précédente permet donc d'attribuer au composé étudié la formule La_{3,5}Ru₄O₁₃. La Fig. 2 représente des vues schématisées de la structure en projection sur les plans $(0\ 0\ 1)$ et $(0\ 1\ 0)$. Les octaèdres Ru(1)O₆ et Ru(2)O₆ mettent en commun des sommets pour former un

TABLEAU III

COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE POUR LES ATOMES MÉTALLIQUES ($\times 10^5$) ($\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$)

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)

¹ See NAPS document No. 03607 for 6 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513 Grand Central Station, New York, New York 10017. Remit in advance for each NAPS Accession number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering, however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies are \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy or \$1.50 for a fiche.

TABLEAU V
DISTANCES (EN Å) ET ANGLES (EN°) SIGNIFICATIFS

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) } O(4')-O(6') }	2,76(1)	Ru(2)-O(7)(1x)	2,09(1)
O(4)-O(6') } O(4'1)-O(6) }	2,94(1)	O(5)-O(1) } O(5')-O(1') }	2,631(7)
O(4)-O(7) } O(4')-O(7') }	2,82(1)	O(5)-O(1') } O(5')-O(1) }	3,015(8)
O(4)-O(7') } O(4')-O(7) }	2,87(2)	O(5)-O(6)	2,74(1)
O(6)-O(7) } O(6')-O(7') }	2,86(2)	O(5)-O(7)	2,94(1)
O(6)-O(7) } O(6')-O(7') }	2,76(2)	O(5')-O(6)	2,76(1)
O(6)-Ru(1)-O(7) } O(6')-Ru(1)-O(7') }	92,1(8)	O(5')-O(7)	2,70(1)
O(6)-Ru(1)-O(7') } O(6')-Ru(1)-O(7) }	87,9(8)	O(1)-O(1')	2,89(1)
O(4)-Ru(1)-O(6)	86,3(6)	O(6)-O(7)	2,93(2)
O(4)-Ru(1)-O(7)	89,0(6)	O(1)-O(7)	2,55(1)
		O(1')-O(6)	2,99(1)
		O(1)-Ru(2)-O(1')	94,7(5)
		O(1)-Ru(2)-O(7)	78,2(5)
		O(6)-Ru(2)-O(7)	91,4(8)
		O(1')-Ru(2)-O(6)	97,6(7)
		O(5)-Ru(2)-O(1')	100,2(4)
		O(5)-Ru(2)-O(1)	84,0(3)
		O(5)-Ru(2)-O(6)	87,2(6)
		O(5)-Ru(2)-O(7)	93,0(6)
		O(5')-Ru(2)-O(7)	83,6(6)
		O(5')-Ru(2)-O(6)	87,9(6)

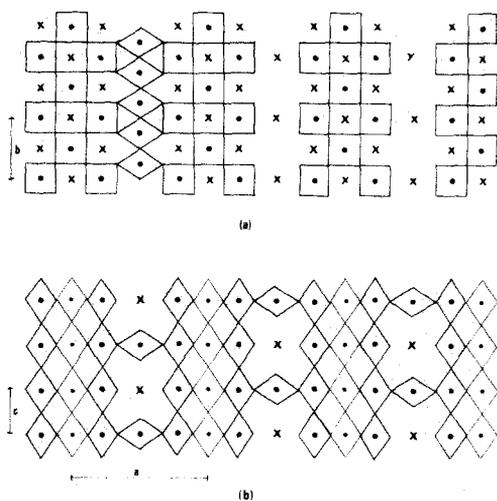


FIG. 2. Représentation simplifiée de la projection de la structure suivant les directions (001) (a) et (010) (b).

feuillet de type pérovskite ayant une épaisseur de trois octaèdres le long de Ox et s'étendant parallèlement au plan (1 0 0). Comme dans les pérovskites ABO_3 , les interstices laissés libres par cet enchaînement sont occupés par les atomes La(1) et La(2). Ces feuillets sont reliés entre eux par des octaèdres $Ru(3)O_6$ ou par les atomes La(3) (Fig. 2a). Dans la direction [0 0 1] (Fig. 2b), pour des raisons évidentes d'encombrement, deux octaèdres $Ru(3)O_6$ ne peuvent se succéder: le doublement du paramètre c indique l'alternance, dans cette direction, 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

TABLEAU V (suite)

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'') } La(1)-O(6''') }	2,43
O(1)-O(3)	2,80(1)	La(1)-O(7) } La(1)-O(7') }	2,59
O(2)-O(3)	2,80(1)	La(1)-O(7'') } La(1)-O(7''') }	3,44
O(2)-O(2)	2,83(3)		
O(3)-O(3)	2,77(3)		
O(2)-Ru(3)-O(2)	89,1(1,3)		
O(3)-Ru(3)-O(3)	90,7(1,5)		
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)		

feuillets dans la direction $[1\ 0\ 0]$: si deux feuillets sont reliés par $\text{Ru}(3)\text{O}_6$, les deux feuillets suivants peuvent être reliés, à la même côte z , soit par $\text{Ru}(3)\text{O}_6$, soit par $\text{La}(3)$ (Fig. 2a). La présence de maximums pour des valeurs de h entières ou demi-entières peut être expliquée par la formation de domaines où se succèderaient le long de Ox , à une même côte z , des octaèdres $\text{Ru}(3)\text{O}_6$ d'une part et alternativement des octaèdres $\text{Ru}(3)\text{O}_6$ et des ions La^{3+} d'autre part. Enfin, les octaèdres $\text{Ru}(3)\text{O}_6$ sont reliés par une arête pour former des chaînes unidimensionnelles $(\text{RuO}_2)_n$ dans la direction $[0\ 1\ 0]$, analogues à celles existant dans le dioxyde RuO_2 de structure rutile.

La formule cristallographique du composé s'écrit alors $\text{La}_{0,5}\text{RuO}_2(\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11})$.

Discussion

Les atomes de ruthénium possèdent une coordination octaédrique (Fig. 3); l'environnement de $\text{Ru}(2)$ est légèrement plus déformé que ceux de $\text{Ru}(1)$ et $\text{Ru}(3)$; les distances correspondantes sont rassemblées dans le Tableau V. 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 $\text{Ru}(1)$, situé à l'origine, par exemple $\text{O}(4)$ et $\text{O}(6)$, implique, par le biais de l'élimination des sites conduisant à des distances $\text{O}-\text{O}$ 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 II, pour obtenir

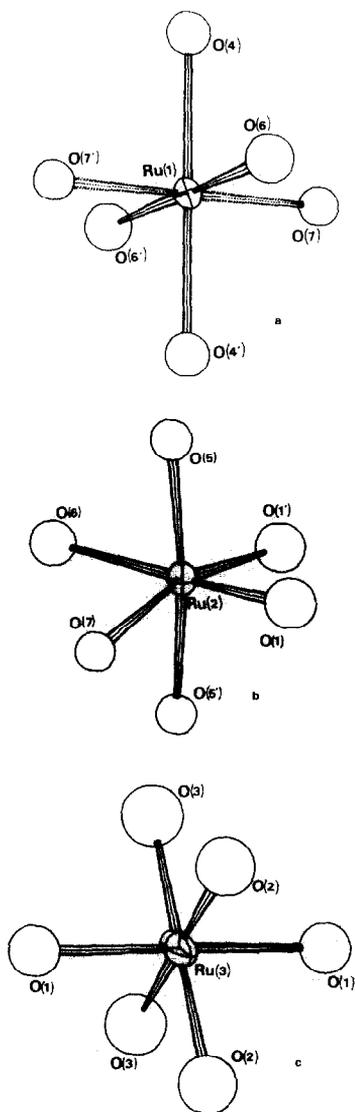


FIG. 3. L'environnement octaédrique des atomes de ruthénium.

l'enchaînement octaédrique représenté par la Fig. 4. Celle-ci montre en particulier la déformation importante de la chaîne $\text{Ru}(1)\text{O}_3$, dont les octaèdres sont inclinés autour de O_y . Si l'on suppose que le lanthane est trivalent, le degré d'oxydation moyen du ruthénium est 3,875; il ne peut être expliqué par l'attribution de degrés d'oxydation entiers aux différents atomes de ruthénium.

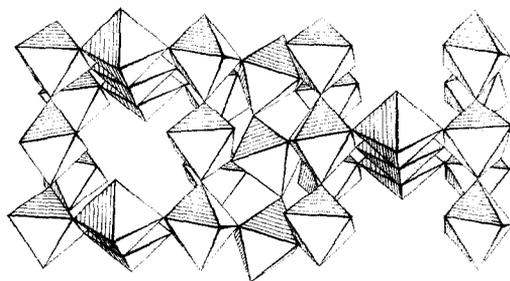


FIG. 4. L'enchaînement octaédrique dans $\text{La}_{3.5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$.

Une solution raisonnable consiste à attribuer aux atomes du feuillet pérovskite le même degré +4, les atomes de la chaîne rutile $(\text{RuO}_2)_n$ 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. La moyenne des distances $\text{Ru}(3)-\text{Ru}(3)$ (2,805 Å), beaucoup plus faible que dans RuO_2 (3,107 Å), justifie une telle hypothèse. Les distances $\text{Ru}(3)-\text{Ru}(3)$ s'écartent peu de cette 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 MO_2 de structure rutile déformée.

Les distances moyennes $\text{Ru}(1)-\text{O}$ et $\text{Ru}(2)-\text{O}$ (respectivement 2,01 et 1,99 Å) sont compatibles avec le degré d'oxydation +4. La moyenne $\text{Ru}(3)-\text{O}$ est très légèrement plus courte (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 (18).

L'éclatement de la position $\text{La}(1)$, observée en fin de détermination structurale, se trouve également justifié: suivant les sites occupés par les atomes $\text{O}(6)$ et $\text{O}(7)$ qui limitent la cavité disponible pour $\text{La}(1)$, celui-ci ne peut occuper que l'une des deux positions $(0, \frac{1}{2}, z)$ ou $(0, \frac{1}{2}, 1-z)$, l'autre conduisant à des distances $\text{La}-\text{O}$ de 2,19 Å inacceptables. Dans la pérovskite cubique,

l'environnement oxygéné autour du cation occupant les trous du squelette octaédrique est régulier et l'indice de coordination égal à 12. Dans ces des phases pérovskites orthorhombiques du type GdFeO₃ telle que LaRuO₃, l'environnement est beaucoup plus déformé et l'examen des distances conduit à exclure certains atomes d'oxygène de la sphère de coordination. Dans le présent cas, le Tableau V montre que le polyèdre autour de La(1) est constitué de 10 atomes d'oxy-

gène (Fig. 5a), les deux plus proches voisins se trouvant à plus de 3,4 Å.

Le polyèdre de coordination autour de La(2) est différent suivant la position occupée par l'atome de lanthane ($x, 0, \frac{1}{2}$ ou $\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$); les deux possibilités sont représentées sur les Figs. 5b et 5c. Si on exclut les distances La-O 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 (Fig. 5d).

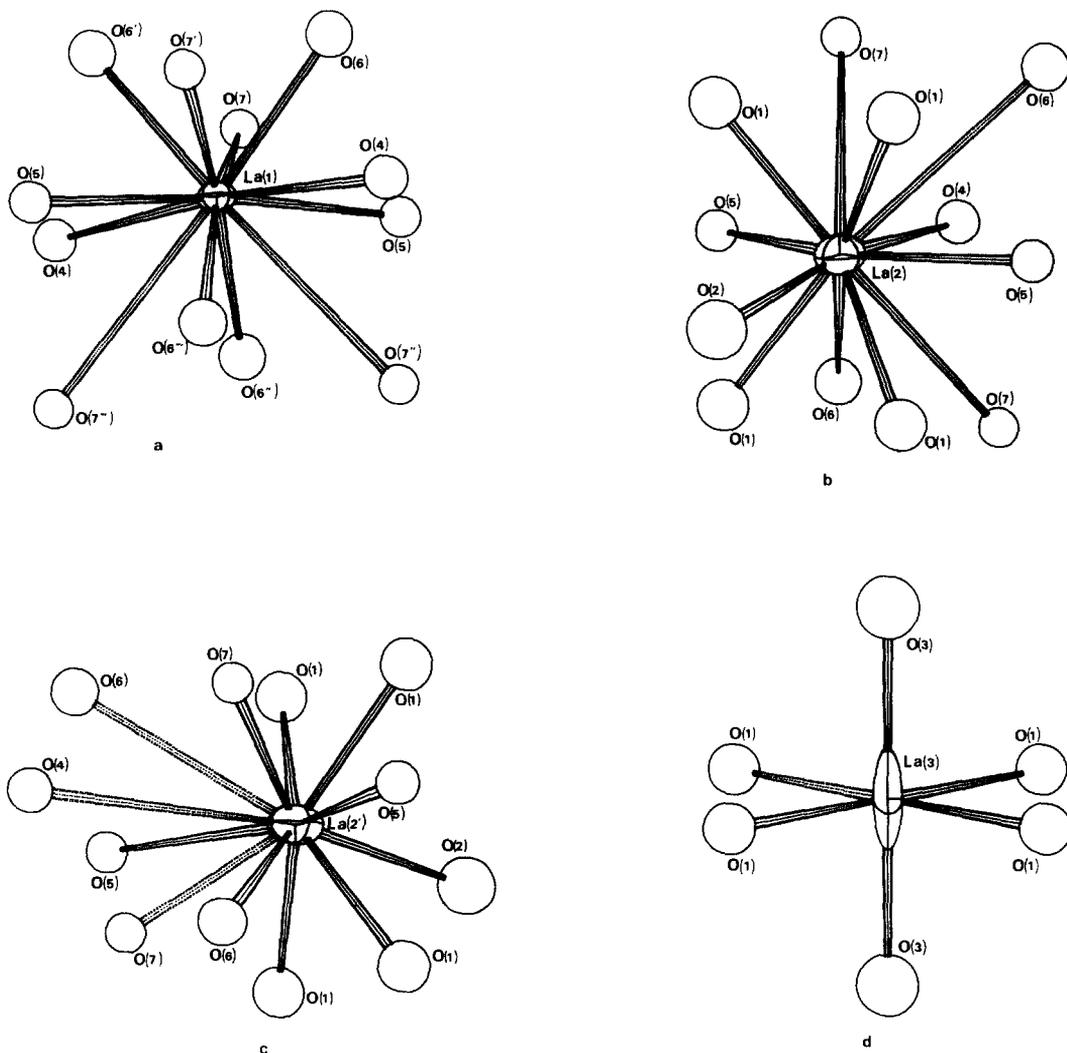


FIG. 5. L'environnement des atomes de lanthane.

Conclusion

A la suite de cette étude structurale, des essais de préparation de $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ ont été effectués par chauffage du mélange approprié de La_2O_3 , Ru et RuO_2 sous vide, à différentes températures. Les produits obtenus apparaissent purs par diffraction X et identiques à celui obtenu par chauffage sous vide du mélange La_2O_3 , 2RuO_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, indiquant que la réaction n'est pas complète. 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 des phases de la série $\text{La}_{0,5}(\text{La}_3\text{M}_{n-3}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+2})\text{RuO}_2$ où l'enchaînement pérovskite aurait pour épaisseur n octaèdres et dont le paramètre vaudrait $a \approx (a_0/2^{1/2})n + a_0$ avec $a_0 = 3,85 \text{ \AA}$. $\text{La}_{3,5}\text{Ru}_4\text{O}_{13}$ constituerait alors le premier terme de cette série.

References

1. F. ABRAHAM, J. TREHOUX, ET D. THOMAS, *Mater. Res. Bull.* **12**, 43 (1977).
2. F. ABRAHAM, J. TREHOUX, ET D. THOMAS, *Mater. Res. Bull.* **13**, 805 (1978).
3. F. A. COTTON ET C. E. RICE, *J. Solid State Chem.* **25**, 137 (1978).
4. F. A. COTTON ET C. E. RICE, *J. Solid State Chem.* **24**, 359 (1978).
5. R. J. BOUCHARD ET J. F. WEIHER, *J. Solid State Chem.* **4**, 80 (1972).
6. E. F. BERTAUT, F. FORRAT, ET M. C. MONTMORY, *C.R. Acad. Sci. Paris* **249**, 829 (1959).
7. F. ABRAHAM, D. THOMAS, ET G. NOWOGROCKI, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **98**, 25 (1975).
8. F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, ET D. THOMAS, *C.R. Acad. Sci. Paris* **278**, 421 (1974).
9. F. QUEYROUX, M. HUBER, ET R. COLLONGUES, *C.R. Acad. Sci. Paris* **270**, 806 (1970).
10. M. GASPERIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2129 (1975).
11. K. SCHEUNEMANN ET HK. MULLER-BUSCHBAUM, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1879 (1975).
12. N. W. ALCOCK, *Acta Crystallogr. Sect. A* **25**, 518 (1969).
13. C. T. PREWITT, SFLS-5, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM 305 (1966).
14. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
15. M. TOKONAMI, *Acta Crystallogr.* **19**, 486 (1965).
16. D. T. CROMER ET P. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
17. A. J. FRUEH, JR., *Acta Crystallogr.* **6**, 454 (1953).
18. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).