



HAL
open science

Les composés NaRu_2O_4 et NaFeRuO_4 . Structure cristalline de NaFeRuO_4

Jacques Darriet, Alain Vidal

► **To cite this version:**

Jacques Darriet, Alain Vidal. Les composés NaRu_2O_4 et NaFeRuO_4 . Structure cristalline de NaFeRuO_4 . Bulletin de liaison de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, 1975, 98, pp.374-377. hal-00131275

HAL Id: hal-00131275

<https://hal.science/hal-00131275v1>

Submitted on 12 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

COURTES NOTES

Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.

(1975), 98, 374-377.

Les composés NaRu_2O_4 et NaFeRuO_4 . Structure cristalline de NaFeRuO_4

par JACQUES DARRIET et ALAIN VIDAL,
Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S., Université de Bordeaux I (1).

Résumé. — Les phases NaRu_2O_4 et NaFeRuO_4 cristallisent dans le système orthorhombique (NaRu_2O_4 : $a = 9,265 \text{ \AA}$, $b = 2,821 \text{ \AA}$, $c = 11,159 \text{ \AA}$; NaFeRuO_4 : $a = 9,218 \text{ \AA}$, $b = 2,956 \text{ \AA}$, $c = 10,848 \text{ \AA}$); elles sont isotypes du ferrite de calcium CaFe_2O_4 . La structure cristalline de NaFeRuO_4 a été déterminée sur monocristal. La répartition statistique des atomes de fer et de ruthénium dans les deux types de sites cristallographiques indépendants est clairement démontrée, R étant abaissé jusqu'à la valeur 0,074.

NaRu₂O₄ and NaFeRuO₄ phases. Crystal structure of NaFeRuO₄.

Abstract. — NaRu_2O_4 and NaFeRuO_4 crystallize in the orthorhombic system with the CaFe_2O_4 type (NaRu_2O_4 : $a = 9.265 \text{ \AA}$, $b = 2.821 \text{ \AA}$, $c = 11.159 \text{ \AA}$; NaFeRuO_4 : $a = 9.218 \text{ \AA}$, $b = 2.956 \text{ \AA}$, $c = 10.848 \text{ \AA}$); Single crystal X-ray structure determination on NaFeRuO_4 shows that iron and ruthenium atoms are randomly distributed between both independent crystallographic sites. Least squares refinement techniques brought the conventional agreement factor R down to 0.074.

Dans le cadre de recherches effectuées au laboratoire sur de nouveaux composés du ruthénium (de degrés d'oxydation compris entre + III et + VI) un certain nombre de composés ont été mis en évidence dans le système sodium-ruthénium-oxygène (Darriet, 1974, Darriet *et al.*, 1973, Darriet *et al.*, 1974).

Dans ce mémoire, nous porterons notre attention sur la phase NaRu_2O_4 dans laquelle le ruthénium est formellement aux degrés d'oxydation + III et + IV et à son homologue NaFeRuO_4 qui résulte de la substitution formelle de Fe^{3+} à Ru^{3+} .

Étude chimique et radiocristallographique.

— NaRu_2O_4 a été préparé par action du ruthénate Na_2RuO_4 sur l'oxyde RuO_2 et le ruthénium métallique. Le schéma réactionnel est le suivant :



Na_2RuO_4 utilisé s'obtient à 600°C par action du peroxyde de sodium ou du carbonate de sodium sur RuO_2 en nacelle d'or sous courant d'oxygène.

NaFeRuO_4 est préparé à partir d'un mélange équimolaire de ferrite NaFeO_2 et de dioxyde de ruthénium RuO_2 .

Les réactions de synthèse de NaRu_2O_4 et de NaFeRuO_4 s'effectuent en tube d'or scellé sous vide. La température est progressivement portée de 500 à 800°C. Après un broyage intermédiaire, les produits sont maintenus 48 h à 950°C.

Des monocristaux de NaRu_2O_4 ont pu être isolés des produits de réaction. Ils se présentent sous forme de fines aiguilles dont l'axe de croissance correspond à l'axe Oy.

L'étude des clichés de Bragg et de Weissenberg a permis de déterminer l'ensemble des données cristallographiques (tableau I). L'indexation des diagrammes X des deux phases est donnée au tableau II. Comme le montre le tableau I, NaRu_2O_4 et NaFeRuO_4 présentent une très grande analogie avec le ferrite de calcium CaFe_2O_4 (Bertaut *et al.*, 1956, Decker *et al.*, 1957 et Hill *et al.*, 1956).

Dans la structure cristalline de CaFe_2O_4 , les atomes de fer se répartissent dans deux types de sites de coordination 6. Les octaèdres FeO_6 associés par arêtes et sommets communs forment un réseau $(\text{FeO}_6)_n^{2n}$ au sein duquel apparaissent des tunnels, parallèles à

(1) 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

TABLEAU I.

Données cristallographiques relatives aux composés NaRu₂O₄, NaFeRuO₄ et CaFe₂O₄.

	NaRu ₂ O ₄	NaFeRuO ₄	CaFe ₂ O ₄
Paramètres (Å)	a = 9,265 ± 0,005 b = 2,821 ± 0,003 c = 11,159 ± 0,005	a = 9,218 ± 0,005 b = 2,956 ± 0,003 c = 10,848 ± 0,005	a = 9,18 b = 3,02 c = 10,62
Groupe spatial	Pnma	Pnma	Pnma
Densité	d _{obs.} = 6,57 ± 0,02 d _{calc.} = 6,59	d _{obs.} = 5,46 ± 0,02 d _{calc.} = 5,48	d _{calc.} = 4,87
Z	4	4	4

TABLEAU II.

Diagrammes de poudre de NaRu₂O₄ et NaFeRuO₄.

NaRu ₂ O ₄				NaFeRuO ₄			
h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I	h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I
0 0 2	5,60	5,58	m	0 0 2	5,42	5,42	m
1 0 2	4,79	4,78	F	1 0 2	4,69	4,67	TF
2 0 0	4,63	4,63	F	2 0 0	4,62	4,61	TF
2 0 2	3,57	3,56	m	2 0 2	3,51	3,51	f
1 0 3	3,45	3,45	f	1 0 3	3,36	3,37	f
3 0 1	2,979	2,976	m	3 0 1	2,957	2,956	f
2 0 3	2,898	2,900	tf	0 0 4	2,716	2,712	TF
0 0 4	2,792	2,790	TF	1 1 2	2,498	2,498	TF
3 0 2	2,703	2,702	F	2 1 0	2,486	2,488	TF
1 1 2	2,427	2,429	TF	2 1 1	2,427	2,425	f
2 1 0	2,412	2,409	m	2 0 4	2,336	2,337	m
2 0 4	2,391	2,390	m	0 1 3	2,287	2,288	m
0 1 3	2,246	2,247	m	2 1 2	2,262	2,261	f
1 1 3	2,184	2,184	m	1 1 3	2,222	2,221	m
4 0 2	2,138	2,139	m	4 0 2	2,119	2,121	f
2 0 5	2,011	2,011	tf	3 1 1	2,090	2,090	f
1 1 4	1,937	1,939	m	3 1 2	1,983	1,983	m
0 0 6	1,860	1,860	m	1 1 4	1,953	1,953	F
1 0 6	1,822	1,823	TF	3 1 3	1,834	1,835	TF
2 1 4	1,822	1,823	TF	2 1 4	1,834	1,833	F
4 1 0	1,791	1,790	F	5 0 1	1,816	1,818	F
5 0 2	1,758	1,758	m	4 1 0	1,816	1,817	f
0 1 5	1,749	1,750	f	4 1 1	1,793	1,793	m
2 0 6	1,725	1,726	m	1 0 6	1,774	1,774	m
3 0 6	1,594	1,593	m	3 0 5	1,775	1,772	m
6 0 0	1,545	1,544	m	0 1 5	1,747	1,749	m
5 0 4	1,545	1,543	m	5 0 2	1,747	1,746	m
1 1 6	1,530	1,531	F	4 1 2	1,723	1,723	tf
6 0 1	1,530	1,530	F	2 0 6	1,683	1,683	m
2 0 7	1,506	1,507	m	4 1 3	1,623	1,624	m
4 1 4	1,506	1,507	m	3 0 6	1,558	1,558	m
5 1 2	1,492	1,492	m	6 0 0	1,537	1,537	m
6 0 2	1,488	1,488	m	3 1 5	1,520	1,520	F
2 1 6	1,471	1,472	m	4 1 4	1,510	1,510	F
4 0 6	1,450	1,450	m	5 1 2	1,503	1,503	F
6 0 3	1,426	1,426	f	2 1 6	1,462	1,463	m
5 0 5	1,409	1,426	m	3 1 6	1,377	1,378	f
0 2 0	1,409	1,410	m	1 2 3	1,354	1,353	m
4 1 5	1,395	1,396	f	6 0 4	1,337	1,337	f
0 0 8	1,387	1,388	f				
0 1 7	1,387	1,379	f				
3 1 6	1,379	1,379	m				
1 0 8	1,379	1,379	m				
6 0 4	1,350	1,351	m				

la direction $[010]$, à l'intérieur desquels s'insèrent les atomes de calcium (fig. 1). De nombreuses phases $\text{NaA}^3+\text{B}^4+\text{O}_4$ (A = Al, Fe, Sc et B = Ge, Ti, Sn, Zr et Hf) isotopes de CaFe_2O_4 ont été étudiées tant sur le plan cristallographique que physique (Reid *et al.*, 1968 *a* et 1968 *b*). L'étude cristallographique a montré que dans toutes ces phases les atomes A et B se répartissaient statistiquement dans les deux types de sites.

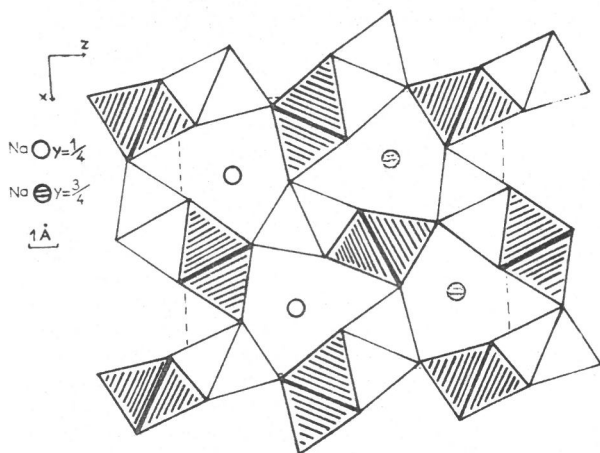


FIG. 1. — Représentation idéalisée de la structure cristalline de CaFe_2O_4 .

Nous avons donc entrepris de déterminer la structure cristalline de NaFeRuO_4 afin de vérifier le cas échéant ce résultat.

Étude structurale.

L'étude structurale a été conduite à partir des clichés de diffraction X (radiation $\text{CuK}\alpha$), obtenus à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration. Les intensités des 144 taches des plans $(h\ 0\ l)$ et $(h\ 1\ l)$ ont été mesurées visuellement par comparaison avec une échelle photographique préalablement étalonnée. Elles ont été uniquement corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Les deux sites cristallographiques attribuables aux atomes les plus lourds pouvaient comporter des taux en fer et en ruthénium compris entre 0 et 100 %. Nous avons donc défini un facteur de diffusion f_M tel que :

$$f_M = f_{\text{Fe}} + \mathcal{C}(f_{\text{Ru}} - f_{\text{Fe}}); \quad 0 \leq \mathcal{C} \leq 1$$

où \mathcal{C} représente le taux d'occupation en ruthénium d'un site donné.

Les calculs ont été entrepris avec le groupe spatial $Pnma$ les coordonnées réduites des divers atomes de CaFe_2O_4 ont servi de base pour l'élaboration d'une première hypothèse de structure.

Comme le montre la figure 2, R a pu être abaissé jusqu'à la valeur 0,074 pour une répartition statistique prévisible du fer et du ruthénium entre les deux sites M_1 et M_2 (fig. 3).

Pour une répartition parfaitement ordonnée, R est nettement plus élevé ($R = 0,126$ et $R = 0,130$). De plus, dans ces deux hypothèses, les facteurs d'agitation thermique isotropes sont anormalement forts ou faibles suivant que le site est occupé par le ruthénium ou le fer seuls.

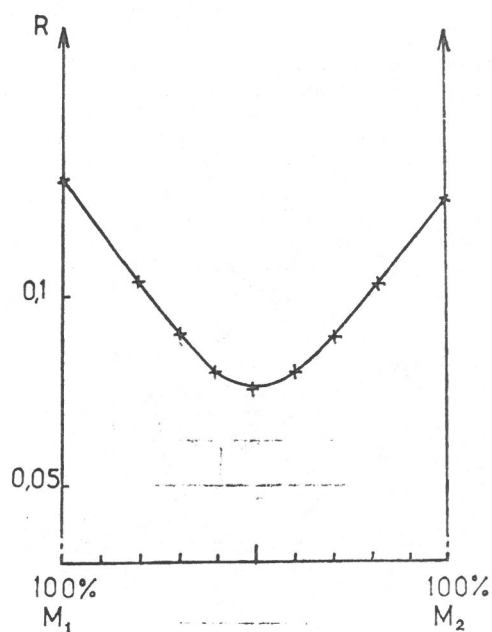


FIG. 2. — Variation de R en fonction du facteur de distribution du fer et du ruthénium dans les sites. Les positions M_1 et M_2 sont celles données à la figure 3.

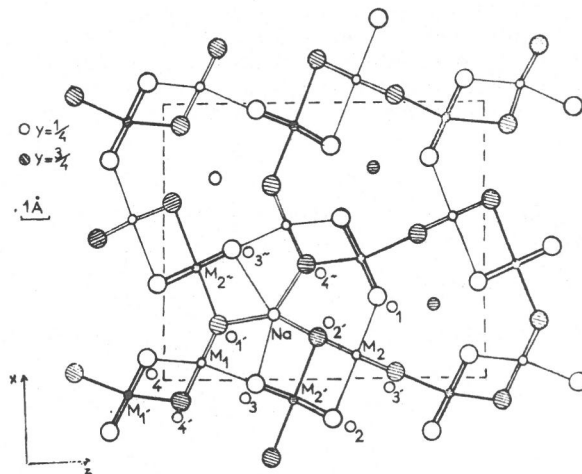


FIG. 3. — Projection de la structure cristalline de NaFeRuO_4 sur le plan (001) .

Les positions et les paramètres d'agitation thermique des divers atomes après affinement sont donnés au tableau III. Les distances interatomiques figurent au tableau IV ; les facteurs de structure observés et calculés peuvent être communiqués par l'auteur.

Discussion.

La projection de la structure cristalline sur le plan xOz est représentée à la figure 3. Les atomes de ruthénium et de fer se trouvent à l'intérieur d'octaèdres oxygénés déformés ; les distances M-O (M = Fe, Ru) sont comprises entre 1,84 Å et 2,16 Å. Les octaèdres MO_6 constituent, par mise en commun d'arêtes (O_1O_4 et O_2O_3), des chaînes doubles qui se développent parallèlement à la distance Oy. Elles sont reliées entre

TABLEAU III.

Positions atomiques et paramètres d'agitation thermique dans NaFeRuO_4 .

Atomes	x	$\sigma(x)$	y	z	$\sigma(z)$	$B(\text{\AA}^2)\sigma(B)$	Position
M_1	0,0584	(1)	1/4	0,1158	(1)	0,60 (3)	4 (c)
M_2	0,0854	(1)	1/4	0,6004	(1)	0,68 (3)	4 (c)
O_1	0,3005	(12)	1/4	0,6649	(10)	1,89 (28)	4 (c)
O_2	-0,1283	(13)	1/4	0,5194	(12)	2,78 (31)	4 (c)
O_3	-0,0246	(11)	1/4	0,2786	(9)	1,06 (23)	4 (c)
O_4	0,0813	(13)	1/4	-0,0526	(11)	2,72 (30)	4 (c)
Na	0,2438	(8)	1/4	0,3415	(6)	2,47 (17)	4 (c)

TABLEAU IV.

Distances interatomiques (en \AA) dans NaFeRuO_4 .

$2 \times M_1 - O_1$	2,04 (7)	$2 \times M_2 - O_2$	2,01 (8)	$2 \times \text{Na} - O_2$	2,37 (9)	$M_1 - M_1$	3,11 (1)
$2 \times M_1 - O_4$	2,08 (8)	$2 \times M_2 - O_3$	2,06 (7)	$2 \times \text{Na} - O_1$	2,46 (9)	$M_2 - M_2$	3,07 (1)
$1 \times M_1 - O_4$	1,84 (8)	$1 \times M_2 - O_1$	2,10 (7)	$2 \times \text{Na} - O_4$	2,47 (9)	$M_1 - M_2$	3,66 (1)
$1 \times M_1 - O_3$	1,92 (7)	$1 \times M_2 - O_2$	2,16 (8)			$M_1 - M_2$	3,60 (1)
$2 \times O_1 - O_4$	2,86 (1)	$2 \times O_2 - O_3$	2,78 (1)	$1 \times \text{Na} - O_3$	2,50 (8)	Na - M_1	2,99 (8)
$2 \times O_1 - O_4$	2,99 (1)	$2 \times O_2 - O_1$	2,95 (1)	$1 \times \text{Na} - O_3$	2,57 (8)	Na - M_2	3,43 (8)
$2 \times O_1 - O_3$	2,82 (1)	$2 \times O_2 - O_2$	2,82 (1)	$2 \times O_1 - O_2$	3,49 (1)	Na - M_2	3,39 (8)
$2 \times O_4 - O_4$	2,40 (1)	$2 \times O_3 - O_1$	3,01 (1)	$2 \times O_1 - O_4$	3,67 (1)	Na - M_2	3,20 (8)
$2 \times O_4 - O_3$	2,91 (1)	$2 \times O_3 - O_2$	3,00 (1)	$2 \times O_2 - O_4$	2,70 (1)		

elles par des sommets communs, forment un réseau $[(\text{FeRuO}_4)_n]^{n-}$ qui laisse apparaître en son sein des tunnels à l'intérieur desquels se situent les atomes de sodium. L'atome de sodium possède la coordinence 8 : il se trouve à l'intérieur d'un prisme à base triangulaire (O_1, O_2, O_4) ; deux oxygènes supplémentaires O_3 et O_3' situés comme le sodium dans le plan médian du prisme oxygéné participent au polyèdre de coordinence.

Les plus courtes distances cation-cation sont égales au paramètre b . On peut remarquer que le remplacement du fer par le ruthénium, c'est-à-dire le passage de CaFe_2O_4 à NaRu_2O_4 , entraîne une diminution très nette de ces distances de 3,02 à 2,821 \AA . Pour NaRu_2O_4 ces distances sont nettement plus faibles d'ailleurs que l'oxyde RuO_2 ($\text{Ru-Ru} = 3,107 \text{\AA}$) (Boman, 1970) qui comporte un agencement iden-

tique des octaèdres selon l'axe c . Un résultat analogue a été observé pour la phase de type « bronze » $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ (Darriet, 1974) : pour cette dernière les distances Ru-Ru sont également à 2,83 \AA , valeurs très voisines de celles observées dans le réseau de NaRu_2O_4 . L'oxyde RuO_2 (Rogers *et al.*, 1969) et la phase $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_2\text{O}_4$ (Darriet, 1974) comportent une conductivité métallique le long de l'axe correspondant à l'association des octaèdres selon des arêtes communes. La phase NaRu_2O_4 a bien entendu un comportement identique. Des mesures magnétiques en fonction de la température témoignent en effet d'une susceptibilité magnétique indépendante de la température du type Pauli.

Reçu le 21 janvier 1975.
Accepté le 29 janvier 1976.

BIBLIOGRAPHIE

- BERTAUT, E. F. et BLUM, P. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 121.
 BOMAN, C. E. (1970). — *Acta Chem. Scand.*, 24, 116.
 DARRIET, J. (1974). — *Acta Cryst.*, 30, 1459.
 DARRIET, J. et GALY, J. (1974). — *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 97, 3.
 DARRIET, J. et VIDAL, A. (1973). — *C. R. Acad. Sc.*, 287, 1235.
 DECKER, B. F. et KASPER, J. S. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 332.
 HILL, P. M., PEISER, H. S. et RAIT, J. S. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 981.
 REID, A. F., PERKINS, H. K. et SIENKO, M. J. (1968 a). — *Inorg. Chem.*, 7, 119.
 REID, A. F., WADSLEY, A. D. et SIENKO, M. J. (1968 b). — *Inorg. Chem.*, 7, 112.
 ROGERS, D. B., SHANNON, R. D., SLEIGHT, A. W. et GILLSON, J. L. (1969). — *Inorg. Chem.*, 8, 841.