



HAL
open science

Structure cristalline de la phase type bronze de ruthénium $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$

Jacques Darriet

► **To cite this version:**

Jacques Darriet. Structure cristalline de la phase type bronze de ruthénium $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$. Acta crystallographica Section B: Structural crystallography and crystal chemistry, 1974, 30 (6), pp.1459-1462. 10.1107/S0567740874005073 . hal-00149690

HAL Id: hal-00149690

<https://hal.science/hal-00149690>

Submitted on 28 May 2007

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.

Acta Crystallographica Section B

**Structural
Science**

ISSN 0108-7681

Editor: **Carolyn P. Brock**

Structure cristalline de la phase type 'bronze de ruthénium' $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$

J. Darriet

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

with the samples and for many valuable discussions. Thanks are also due to Century Research Center for the use of a CDC 6600 computer.

References

- CHOTHIA, C. (1973). *J. Mol. Biol.* **75**, 295–302.
 CRICK, F. H. C. & RICH, A. (1955). *Nature, Lond.* **176**, 780–781.
 HARADA, Y. & IITAKA, Y. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 726–730.
 ICHIKAWA, T. & IITAKA, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1824–1833.
 IWASAKI, F. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, S13.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
 KOYAMA, Y., SHIMANOCHI, T., SATO, M. & TATSUNO, T. (1971). *Biopolymers*, **10**, 1059–1074.
 MARSH, R. E., COREY, R. B. & PAULING, L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 710–715.
 MARSH, R. E. & GLUSKER, J. P. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1110–1116.
 PAULING, L. & COREY, R. B. (1951). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **37**, 235–240.
 PAULING, L. & COREY, R. B. (1953). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **39**, 253–256.
 RAMACHANDRAN, G. N., RAMAKRISHNAN, C. & SASISEKHARAN, V. (1963). *J. Mol. Biol.* **7**, 95–99.
 SASISEKHARAN, V. (1962). *Collagen*, edited by N. RAMANATHAN, pp. 39–78. New York: Interscience.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1459

Structure Cristalline de la Phase Type 'Bronze de Ruthénium' $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$

PAR JACQUES DARRIET

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 cours de la Libération, 33405-Talence, France

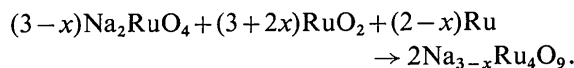
(Reçu le 30 novembre 1973, accepté le 14 février 1974)

The $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ ($x \approx 0.9$) phase crystallizes in the monoclinic system. The space group is $C2/m$, with $a = 23.180 \pm 0.006$, $b = 2.832 \pm 0.002$, $c = 10.990 \pm 0.004$ Å, $\beta = 104.50^\circ$. The $[\text{Ru}_4\text{O}_9]_n^{(3-x)n-}$ network is formed by single, double and triple chains of $[\text{RuO}_6]$ octahedra sharing edges. These chains are linked together parallel to the b axis by their corners. The sodium ions are inserted in three different sites in the tunnels.

La synthèse et l'étude structurale de phases oxygénées à base de ruthénium ont été entreprises au laboratoire. Dans le système ternaire sodium–ruthénium–oxygène, de nombreux composés inédits ont été mis en évidence et leurs caractères cristallographiques précisés (Darriet & Galy, 1974; Darriet & Vidal, 1974). C'est ainsi que nous avons mis en évidence, dans le système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{RuO}_2-\text{Ru}_2\text{O}_3$, à côté de la phase NaRu_2O_4 isotype du ferrite CaFe_2O_4 , une autre phase originale de formule $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$.

Préparation et données cristallographiques

$\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ était obtenu à partir de mélanges de Na_2RuO_4 , de RuO_2 et de ruthénium métallique:



Les préparations étaient effectuées en tubes scellés d'or, la montée en température se faisant progressivement par paliers successifs à 500 et 600°C. Le produit de réaction était finalement broyé et maintenu 24 h à 950°C. La phase $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ comporte un domaine d'existence correspondant à $0,25 \geq x \geq 0$. La poudre bien cristallisée est de couleur bleu acier. Le traitement à

1100°C de la poudre obtenue pour $x = 0,25$ suivi d'un refroidissement lent entraîne la formation de belles aiguilles monocristallines douées d'éclat métallique dont l'axe de croissance correspond à l'axe Oy .

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de préciser, pour l'une d'entre elles, les paramètres a , b , c et l'angle β de la maille monoclinique (dimensions: $0,08 \times 0,01 \times 0,02$ mm). Une seule règle d'extinction a été relevée:

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

Elle correspond aux groupes spatiaux $C2$, Cm ou $C2/m$. L'ensemble de ces constantes cristallographiques est rassemblé au Tableau 1. Le spectre X de la poudre obtenue après broyage des cristaux a été indexé (Tableau 2).

Tableau 1. Constantes cristallographiques de $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$

$a = 23,180 \pm 0,006$ Å
$b = 2,832 \pm 0,002$
$c = 10,990 \pm 0,004$
$\beta = 104,50 \pm 0,03^\circ$
$C2/m$
$d_{\text{calc}} = 5,67$
$Z = 4$

Reid & Watts (1970) semblent avoir obtenu des monocristaux d'une phase homologue du titane, celle-ci contiendrait une faible quantité d'aluminium provenant d'une préparation par voie électrolytique.

Détermination de la structure cristalline

Les intensités des réflexions *hkl* ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 3 (radiation Mo K α , monochromateur à lame de graphite). Seules ont été retenues les réflexions *hkl* dont l'intensité corrigée du fond continu satisfait au test $I_{hkl} > 2\sigma(I_{hkl})$. 506 réflexions indépendantes des plans (*h0l*), (*h1l*) et (*h2l*) ont ainsi été sélectionnées. Ces intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les calculs ont été effectués sur I.B.M. 360-44 à l'aide des programmes mis au point au laboratoire par Saux.

Les positions atomiques des cinq atomes de ruthénium ont été obtenues à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle $P(u,v,w)$. Un premier calcul d'affinement utilisant les blocs diagonaux dans le cas du groupe spatial $C2/m$ permet d'abaisser l'indice R jusqu'à la valeur 0,20. Les calculs ont été poursuivis avec ce groupe spatial.

Une synthèse de Fourier $\rho(x,y,z)$ a permis de déduire les coordonnées atomiques des neuf atomes d'oxygène et des atomes de sodium. Ces derniers se répartissent dans trois types de sites que nous appellerons Na₁, Na₂ et Na₃. Compte tenu de l'intensité relative des amas de densité électronique, ces sites sont occupés de manière inégale.

Si on suppose que le site Na₁ (celui qui donne la densité électronique la plus élevée par synthèse de Fourier) est occupé à 100%, on peut en déduire les taux d'occupation de Na₂ et de Na₃ qui sont respec-

Tableau 2. Spectre X de poudre de Na_{3-x}Ru₄O₉

<i>I</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>h k l</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{calc} (Å)	<i>h k l</i>
<i>f</i>	10,63	10,64	0 0 1	<i>m</i>	1,803	1,801	9 1 3
<i>m</i>	8,92	8,92	2 0 1			1,799	3 1 4
<i>m</i>	6,92	6,91	2 0 1			1,787	9 1 1
<i>TF</i>	5,62	5,61	4 0 0	<i>m</i>	1,786	1,785	6 0 6
<i>f</i>	5,37	5,35	2 0 2			1,783	10 0 5
<i>m</i>	4,51	4,52	4 0 1			1,672	5 1 4
<i>m</i>	4,46	4,46	4 0 2	<i>m</i>	1,673	1,671	1 1 5
<i>m</i>	4,41	4,40	2 0 2			1,670	9 1 2
<i>f</i>	3,85	3,84	6 0 1	<i>m</i>	1,655	1,655	11 1 0
<i>f</i>	3,66	3,65	2 0 3			1,653	14 0 2
<i>m</i>	3,51	3,50	6 0 2	<i>f</i>	1,647	1,647	14 0 1
<i>m</i>	3,29	3,28	6 0 1			1,645	7 1 5
<i>f</i>	2,898	2,897	8 0 1	<i>m</i>	1,602	1,603	14 0 0
<i>F</i>	2,787	2,786	8 0 2			1,600	10 0 6
<i>F</i>	2,754	{ 2,753	6 0 2	<i>f</i>	1,560	1,559	2 0 7
		2,747	2 0 4			1,558	9 1 5
<i>m</i>	2,658	2,660	0 0 4	<i>f</i>	1,552	1,554	11 1 4
<i>m</i>	2,517	2,517	1 1 2			1,550	6 0 7
<i>m</i>	2,482	2,481	6 0 4			1,540	9 1 3
<i>f</i>	2,456	2,454	2 0 4	<i>m</i>	1,539	1,539	7 1 4
<i>F</i>	2,303	{ 2,302	5 1 2			1,538	3 1 6
		2,301	6 0 3			1,536	10 0 4
<i>F</i>	2,293	2,291	3 1 2			1,506	12 0 3
<i>m</i>	2,172	2,170	1 1 3	<i>f</i>	1,506	1,506	13 1 2
<i>F</i>	2,122	{ 2,122	7 1 0			1,504	13 1 1
		2,121	5 1 3	<i>f</i>	1,424	1,503	8 0 7
<i>f</i>	2,019	2,018	7 1 1			1,425	13 1 4
<i>F</i>	1,924	{ 1,926	12 0 1	<i>f</i>	1,375	1,374	4 0 8
		1,921	12 0 2			1,373	4 2 0
		1,905	9 1 1			1,372	4 2 1
<i>F</i>	1,904	1,904	10 0 2				
		1,902	1 1 4				
<i>m</i>	1,824	{ 1,827	4 0 6				
		1,823	2 0 6				

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique du sodium selon le taux d'occupation

Hypothèse 1: Na ₂ Ru ₄ O ₉ R=0,074	$\tau(\text{Na}_1) = 91\%$ $B = 2,25 \text{ \AA}^2$	$\tau(\text{Na}_2) = 73\%$ $B = 2,35 \text{ \AA}^2$	$\tau(\text{Na}_3) = 37\%$ $B = 2,35 \text{ \AA}^2$
Hypothèse 2: Na _{2,1} Ru ₄ O ₉ R=0,074	$\tau(\text{Na}_1) = 95\%$ $B = 2,53 \text{ \AA}^2$	$\tau(\text{Na}_2) = 76\%$ $B = 2,60 \text{ \AA}^2$	$\tau(\text{Na}_3) = 39\%$ $B = 2,63 \text{ \AA}^2$
Hypothèse 3: Na _{2,2} Ru ₄ O ₉ R=0,074	$\tau(\text{Na}_1) = 100\%$ $B = 2,88 \text{ \AA}^2$	$\tau(\text{Na}_2) = 80\%$ $B = 2,88 \text{ \AA}^2$	$\tau(\text{Na}_3) = 41\%$ $B = 2,99 \text{ \AA}^2$
Hypothèse 4: Na _{2,75} Ru ₄ O ₉ R=0,074	$\tau(\text{Na}_1) = 92\%$ $B = 2,28 \text{ \AA}^2$	$\tau(\text{Na}_2) = 92\%$ $B = 3,86 \text{ \AA}^2$	$\tau(\text{Na}_3) = 92\%$ $B = 11,42 \text{ \AA}^2$

tivement de 80 et de 40 % environ. Cette hypothèse entraîne, pour le monocristal étudié, une formule proche de $\text{Na}_{2,2}\text{Ru}_4\text{O}_9$. Les calculs montrent que l'indice R est alors abaissé jusqu'à la valeur $R=0,074$ (Tableau 3).

Nous avons alors envisagé une variation des divers taux d'occupation des sites Na_1 , Na_2 et Na_3 en respectant les proportions définies par la synthèse de Fourier. Les divers résultats après affinements systématiques sont donnés au Tableau 3. Il semble difficile de choisir de manière tranchée entre les hypothèses 1, 2 et 3. Cependant, le très bon accord obtenu dans ces trois cas avec les données expérimentales montre que la formule du monocristal étudié est comprise entre $\text{Na}_2\text{Ru}_4\text{O}_9$ et $\text{Na}_{2,2}\text{Ru}_4\text{O}_9$.

Un calcul effectué sur la base de la formule $\text{Na}_{2,75}\text{Ru}_4\text{O}_9$ qui est celle de la poudre de départ ayant permis de préparer le monocristal, conduit à un résultat qui ne peut être raisonnablement retenu (Tableau 3).

La chauffe à 1100°C lors de l'obtention des monocristaux entraîne une volatilisation partielle du sodium, qui explique cette augmentation de x par rapport à sa valeur initiale.

Des calculs d'affinement, dans le cadre des groupes spatiaux Cm et $C2$, n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants. Les affinements divergent dès les premiers cycles avec comme corollaire une augmentation de l'indice R .

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique des atomes sont rassemblés au Tableau 4. Les distances interatomiques figurent au Tableau 5.*

* Les facteurs de structure ont été déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30375). 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 4. Coordonnées réduites des atomes de la phase $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$

		x	y	z	B (\AA^2)
Ru(1)	2(a)	0	0	0	0,77 (2)
Ru(2)	2(c)	0	0	$\frac{1}{2}$	0,93 (2)
Ru(3)	4(i)	0,05824 (4)	$\frac{1}{2}$	0,31121 (9)	0,71 (2)
Ru(4)	4(i)	0,21423 (4)	$\frac{1}{2}$	0,37837 (8)	0,76 (2)
Ru(5)	4(i)	0,27111 (4)	0	0,12923 (8)	0,81 (2)
O(1)	4(i)	-0,0561 (4)	$\frac{1}{2}$	0,0145 (9)	1,68 (18)
O(2)	4(i)	0,0274 (4)	0	0,1835 (8)	0,98 (15)
O(3)	4(i)	0,1343 (4)	$\frac{1}{2}$	0,2869 (8)	1,44 (17)
O(4)	4(i)	0,0766 (4)	0	0,4461 (8)	0,93 (15)
O(5)	4(i)	-0,0221 (4)	$\frac{1}{2}$	0,3673 (8)	1,12 (15)
O(6)	4(i)	0,2040 (4)	0	0,5008 (8)	1,09 (15)
O(7)	4(i)	0,2378 (4)	0	0,2743 (9)	1,93 (19)
O(8)	4(i)	0,2131 (4)	$\frac{1}{2}$	0,0430 (8)	0,81 (14)
O(9)	4(i)	0,3273 (4)	$\frac{1}{2}$	0,1982 (8)	1,13 (15)
Na(1)	4(i)	0,1362 (3)	0	0,1050 (6)	2,53 (14)
Na(2)	4(i)	0,1437 (4)	$\frac{1}{2}$	0,6028 (8)	2,60 (16)
Na(3)	4(i)	0,0804 (7)	0	0,8207 (15)	2,63 (33)

Description de la structure

La projection de la structure de la phase $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ est donnée à la Fig. 1. La structure de cette phase est du type 'structure à tunnels' (Fig. 2).

Les octaèdres $[\text{RuO}_6]$ constituent un réseau tridimensionnel au sein duquel se trouvent des tunnels parallèles à l'axe Oy ; le sodium s'insère à l'intérieur de ceux-ci, occupant trois types de sites différents. Le réseau tridimensionnel $[\text{Ru}_4\text{O}_9]_n^{(3-x)n-}$ comporte trois types de chaînes:

- Simples chaînes parallèles à Oy , constituées d'octaèdres $[\text{RuO}_6]$ $[\text{Ru}(1)]$ liés par une arête perpendiculaire à l'enchaînement comme dans la structure rutile.

- Chaînes doubles $[\text{Ru}(4)-\text{Ru}(4')]$ et $[\text{Ru}(5)-\text{Ru}(5')]$ d'octaèdres liés par leurs arêtes et connectées les unes aux autres par des sommets communs $[\text{O}(7), \text{O}(7')]$, constituant ainsi des feuillettes parallèles au plan γOz .

Tableau 5. Distances interatomiques (\AA) au sein de la phase $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$

L'erreur est indiquée entre parenthèses.

$4 \times \text{Ru}(1)-\text{O}(1)$	1,955 (7)	$2 \times \text{O}(3)-\text{O}(4)$	2,833 (8)	$2 \times \text{O}(8')-\text{O}(9)$	2,944 (8)	$2 \times \text{O}(6)-\text{O}(9')$	3,561 (8)
$2 \times \text{Ru}(1)-\text{O}(2)$	1,958 (6)	$2 \times \text{Ru}(4)-\text{O}(7)$	1,982 (7)	$2 \times \text{O}(9)-\text{O}(7)$	2,807 (9)	$2 \times \text{Na}(3)-\text{O}(1'')$	2,48 (1)
$4 \times \text{O}(1)-\text{O}(2)$	2,723 (9)	$1 \times \text{Ru}(4)-\text{O}(6')$	2,025 (6)	$2 \times \text{Na}(1)-\text{O}(1')$	2,440 (8)	$2 \times \text{Na}(3)-\text{O}(5')$	2,59 (1)
$4 \times \text{O}(1')-\text{O}(2)$	2,810 (9)	$1 \times \text{Ru}(4)-\text{O}(3)$	1,871 (6)	$2 \times \text{Na}(1)-\text{O}(3)$	2,459 (8)	$1 \times \text{Na}(3)-\text{O}(9')$	2,20 (1)
$2 \times \text{O}(1)-\text{O}(1')$	2,697 (9)	$2 \times \text{Ru}(4)-\text{O}(6)$	2,007 (6)	$2 \times \text{Na}(1)-\text{O}(8)$	2,501 (7)	$1 \times \text{Na}(3)-\text{O}(2')$	2,49 (1)
$4 \times \text{Ru}(2)-\text{O}(5)$	2,005 (6)	$2 \times \text{O}(6)-\text{O}(7)$	2,789 (9)	$1 \times \text{Na}(1)-\text{O}(7)$	2,610 (8)	$2 \times \text{O}(1'')-\text{O}(5')$	3,760 (8)
$2 \times \text{Ru}(2)-\text{O}(4)$	2,010 (6)	$2 \times \text{O}(6)-\text{O}(3)$	2,869 (9)	$1 \times \text{Na}(1)-\text{O}(2)$	2,861 (7)	$2 \times \text{O}(9')-\text{O}(5')$	3,794 (8)
$4 \times \text{O}(4)-\text{O}(5)$	2,647 (8)	$2 \times \text{O}(6)-\text{O}(6')$	2,563 (8)	$2 \times \text{O}(1')-\text{O}(3)$	3,353 (9)	$2 \times \text{O}(9')-\text{O}(1'')$	4,016 (9)
$4 \times \text{O}(4)-\text{O}(5')$	3,019 (8)	$2 \times \text{O}(3)-\text{O}(7)$	2,817 (9)	$2 \times \text{O}(3)-\text{O}(8)$	3,600 (8)		
$2 \times \text{O}(5)-\text{O}(5')$	2,839 (8)	$2 \times \text{O}(6')-\text{O}(7)$	2,876 (9)	$2 \times \text{O}(1')-\text{O}(8)$	3,534 (9)		
$2 \times \text{Ru}(3)-\text{O}(2)$	1,995 (6)	$2 \times \text{Ru}(5)-\text{O}(8)$	2,018 (6)	$2 \times \text{Na}(2)-\text{O}(4)$	2,457 (8)	$\text{Ru}(1)-\text{Ru}(3)$	3,635 (1)
$2 \times \text{Ru}(3)-\text{O}(4)$	2,017 (6)	$2 \times \text{Ru}(5)-\text{O}(9)$	1,945 (6)	$2 \times \text{Na}(2)-\text{O}(9')$	2,551 (8)	$\text{Ru}(3)-\text{Ru}(2)$	3,087 (1)
$1 \times \text{Ru}(3)-\text{O}(3)$	1,851 (6)	$1 \times \text{Ru}(5)-\text{O}(7)$	1,938 (7)	$2 \times \text{Na}(2)-\text{O}(6)$	2,451 (8)	$\text{Ru}(3)-\text{Ru}(4)$	3,505 (1)
$1 \times \text{Ru}(3)-\text{O}(5)$	2,102 (6)	$1 \times \text{Ru}(5)-\text{O}(8')$	2,016 (6)	$1 \times \text{Na}(2)-\text{O}(7')$	2,743 (9)	$\text{Ru}(4)-\text{Ru}(4')$	3,112 (1)
$2 \times \text{O}(2)-\text{O}(4)$	2,824 (8)	$2 \times \text{O}(8)-\text{O}(9)$	2,767 (8)	$1 \times \text{Na}(2)-\text{O}(5')$	2,916 (8)	$\text{Ru}(4)-\text{Ru}(5)$	3,613 (1)
$2 \times \text{O}(2)-\text{O}(3)$	2,833 (8)	$2 \times \text{O}(8)-\text{O}(7)$	2,840 (9)	$2 \times \text{O}(4)-\text{O}(6)$	2,860 (8)	$\text{Ru}(5)-\text{Ru}(5')$	3,104 (1)
$2 \times \text{O}(2)-\text{O}(5)$	2,927 (8)	$2 \times \text{O}(8)-\text{O}(8')$	2,576 (8)	$2 \times \text{O}(4)-\text{O}(9')$	3,985 (8)	$\text{Na}(1)-\text{Na}(3')$	3,07 (1)
						$\text{Na}(3)-\text{Na}(2)$	3,41 (1)

Ces chaînes sont semblables à celles qui constituent le réseau des phases CaFe_2O_4 (Hill, Peiser & Rait, 1956; Bertaut, Blum & Magnano, 1956; Decker & Kasper, 1957) et CaTi_2O_4 (Bertaut & Blum, 1956).

– Chaînes triples analogues aux précédentes [Ru(3)–Ru(2)–Ru(3')] et semblables à celles que l'on rencontre dans la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (Mumme, 1968).

Les feuillets de chaînes doubles sont associés par l'intermédiaire des chaînes triples, elles-mêmes reliées entre elles par les chaînes simples; entre les feuillets il y a donc selon l'axe Oz une alternance de chaînes triples et simples. Ce réseau laisse apparaître ces tunnels oxygénés, dont la section présente une géométrie relativement complexe. Pour les sites Na_1 et Na_2 , la coordinence du sodium est huit; les atomes de sodium se trouvent à l'intérieur d'un prisme oxygéné à base triangulaire, deux oxygènes supplémentaires situés dans le plan médian participant au polyèdre de coordination. Le dernier atome de sodium indépendant [Na(3)] se trouve à l'intérieur d'un octaèdre très déformé; ce site est analogue à celui observé dans la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ décrite par Mumme (1968).

Les liaisons Ru–O varient de 1,851 à 2,102 Å. Deux liaisons sont nettement plus courtes que les autres: Ru(3)–O(3)=1,851 et Ru(4)–O(3)=1,871 Å; ces liaisons correspondent à la connexion [en O(3)] en V très fermé des chaînes triples et des chaînes doubles. La coordinence de l'oxygène O(3) est tétraédrique [2Na(1), Ru(3), Ru(4)], alors que pour les autres atomes d'oxygène la coordinence est au moins égale à 5. On peut donc penser que le raccourcissement des liaisons Ru–O constaté est dû essentiellement à la géométrie du réseau moins dense autour de O(3) qui entraîne un raccourcissement des distances interatomiques.

La valeur moyenne de la liaison Ru–O est de 1,985 Å, elle est très légèrement supérieure à celle observée dans l'oxyde RuO_2 de type rutile: Ru–O=1,970 Å (Boman, 1970). Par contre, les distances Ru–Ru ($b=2,832$ Å) sont nettement plus courtes que dans RuO_2 (Ru–Ru = $c=3,107$ Å) (Boman, 1970). L'oxyde RuO_2 comportant une conductivité métallique le long de l'axe c (Rogers, Shannon, Sleight & Gillson, 1969), il était raisonnable de penser, du fait de cette diminution des distances Ru–Ru, que la phase $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ avait un comportement analogue. Des mesures de conductivité électrique sur monocristal ont d'ailleurs permis de vérifier cette hypothèse.

Références

- BERTAUT, E. F. & BLUM, P. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 121–126.
 BERTAUT, E. F., BLUM, P. & MAGNANO, G. (1956). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **129**, 536–561.
 BOMAN, C. E. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 116–122.
 DARRIET, J. & GALY, J. (1974). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* Sous presse.
 DARRIET, J. & VIDAL, A. (1974). *C. R. Acad. Sci.* Sous presse.

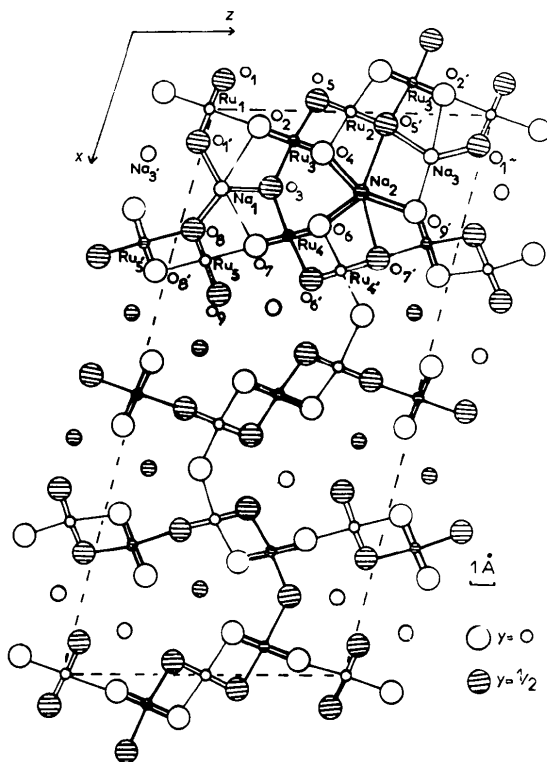


Fig. 1. Projection de la structure cristalline de $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$.

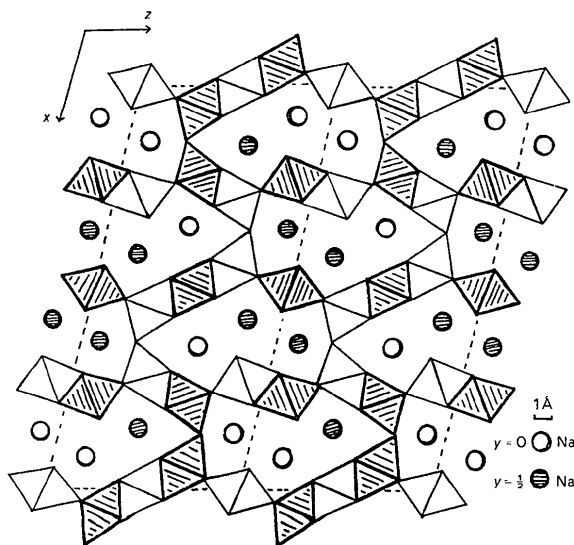


Fig. 2. Projection idéalisée du réseau cristallin de $\text{Na}_{3-x}\text{Ru}_4\text{O}_9$ sur le plan xOz .

- DECKER, B. F. & KASPER, J. S. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 332–337.
 HILL, P. M., PEISER, H. S. & RAIT, J. R. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 981–986.
 MUMME, W. G. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1114–1120.
 REID, A. F. & WATTS, J. A. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 310–318.
 ROGERS, D. B., SHANNON, R. D., SLEIGHT, A. W. & GILLSON, J. L. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 841–849.