

## 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 $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$

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  $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$  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  $\text{Re}_2\text{O}_8$  and  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$  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  $\text{Re}_2\text{O}_8$  cluster with an eclipsed rotameric configuration, (ii) a double bond Re–Re across the edge-shared octahedra in the  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$  cluster.

## Introduction

Ce travail s'insère dans le cadre plus général de l'étude cristallographique 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  $\text{Sm}_3\text{ReO}_8$  (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:  $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$  (Morrow & Katz, 1968; Longo & Sleight, 1968),  $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$  (Wilhelmi, Lagervall & Muller, 1970),  $\text{Sm}_3\text{ReO}_8$  (Besse, Bolte, Baud & Chevalier, 1976) et  $\text{La}_2\text{ReO}_5$  (Waltersson, 1976).

Ce mémoire concerne la structure cristalline du composé  $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$  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 avons 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,  $\alpha = 105.32$  (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<sup>-3</sup>). Ceci nous a conduit alors à reformuler ce composé  $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{17}$  ( $D_x$

= 7,912,  $D_m = 7,97 \text{ g cm}^{-3}$ ) avec une unité formulaire par maille.

### Détermination de la structure

Les intensités des réflexions sont mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Syntex  $P2_1$  (radiation  $\text{Mo K}\alpha$ , monochromateur à lame de graphite). Nous avons enregistré, selon la technique d'intégration en  $\omega-2\theta$ , 3630 réflexions pour  $0^\circ < \theta \leq 35^\circ$ .

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le cristal étant sensiblement isodiamétrique, nous avons effectué une correction d'absorption sphérique ( $\mu r = 4$ ) suivant les valeurs données dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1959).

Les facteurs de diffusion sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) et corrigés pour les atomes lourds des coefficients de diffusion anormale  $f'$  et  $f''$ .

L'interprétation des sections de la fonction de Patterson a permis dans un premier temps, de localiser les quatre atomes de rhénium contenus dans la maille. Après un premier cycle d'affinement prenant en compte la contribution de ces atomes dans le groupe non centrosymétrique  $P1$  ( $R = 0,32$  pour 2735 réflexions) l'étude des sections de densité électronique nous a permis de localiser les six atomes de lanthane. De plus l'examen de ces sections de Fourier a mis en évidence l'existence d'un centre de symétrie. Un nouveau cycle d'affinement effectué alors dans le groupe  $P\bar{1}$  en introduisant la contribution de tous les atomes lourds indépendants (deux Re et trois La) donne un  $R = 0,094$  pour 2735 réflexions indépendantes. A ce stade les sections de la 'fonction différence' de densité électronique ont permis de localiser neuf atomes d'oxygène indépendants. Un dernier cycle d'affinement effectué

sans pondération et en tenant compte de l'anisotropie des atomes lourds conduit à une valeur de  $R = 0,059$  pour 3220 réflexions ( $F_{o,\min} \geq F_{o,\max}/20$ )\*.

A la suite de cet affinement une dernière 'série différence' n'a mis en évidence que des résidus de densité électronique inférieur au cinquième du poids d'un oxygène, principalement localisés sur le centre de symétrie  $00\frac{1}{2}$  entre les deux atomes Re(1).

Cette détermination structurale nous oblige à reformuler ce composé  $\text{La}_6\text{Re}_4\text{O}_{18}$ , le rhénium n'étant pas dans l'état d'oxydation +4 mais présentant la valence formelle 4,5 ( $D_x = 7,980$ ,  $D_m = 7,97 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents atomes, ainsi obtenus, sont donnés dans le Tableau 1.

### Description de la structure et discussion

Pour visualiser cette structure nous en avons représentée la projection orthogonale suivant l'axe  $c$  en utilisant les repères  $a \sin \beta$  et  $b \sin \alpha$  (Fig. 1). Les seules entités qui apparaissent clairement sont les 'clusters' isolés

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33812: 17 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope (isotrope équivalent pour les atomes lourds)

	x	y	z	$B_i$ ( $\text{Å}^2$ )
Re(1)	0,1122 (1)	0,0909 (1)	0,6003 (1)	0,4
Re(2)	0,6219 (1)	0,4283 (1)	0,0730 (1)	0,4
La(1)	0,9055 (2)	0,3804 (1)	0,6622 (2)	0,5
La(2)	0,7248 (2)	0,7295 (1)	0,7274 (2)	0,5
La(3)	0,6659 (2)	0,1178 (1)	0,8972 (2)	0,6
O(1)	0,3218 (21)	0,4264 (12)	0,0475 (27)	0,6 (0,2)
O(2)	0,6909 (21)	0,9346 (12)	0,0856 (27)	0,6 (0,2)
O(3)	0,9155 (21)	0,4073 (12)	0,1103 (27)	0,5 (0,2)
O(4)	0,0207 (22)	0,8160 (13)	0,1787 (29)	0,8 (0,2)
O(5)	0,6151 (21)	0,2887 (12)	0,2235 (27)	0,5 (0,2)
O(6)	0,4442 (21)	0,6869 (13)	0,2697 (28)	0,7 (0,2)
O(7)	0,9904 (21)	0,1872 (13)	0,3698 (28)	0,6 (0,2)
O(8)	0,7492 (23)	0,5367 (13)	0,4224 (30)	0,8 (0,2)
O(9)	0,3264 (22)	0,0726 (13)	0,4555 (29)	0,8 (0,2)

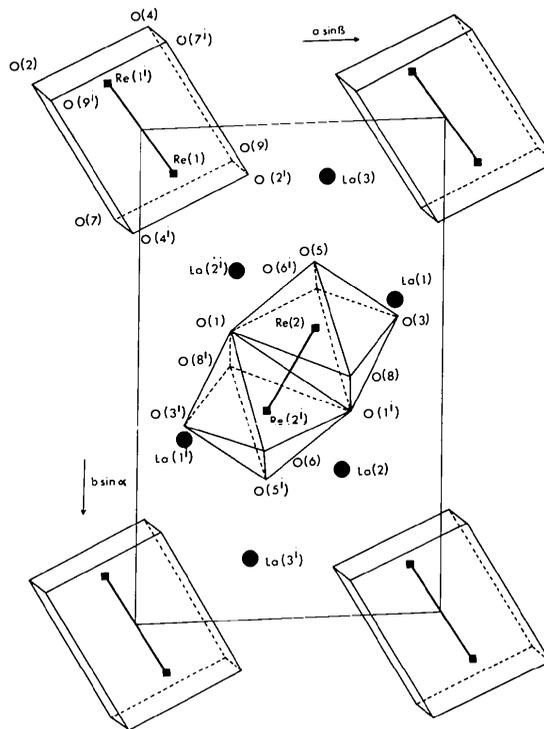


Fig. 1. Projection orthogonale de la structure sur le plan  $a \sin \beta$ ,  $b \sin \alpha$ .

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Les groupements  $\text{Re}_2\text{O}_8$  et  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$  étant centrosymétriques, seules sont données les distances caractéristiques indépendantes.

Groupements $\text{Re}_2\text{O}_8$			
Re(1)—Re(1')	2,235 (2)	Re(1)—O(9)	1,919 (17)
Re(1)—O(7)	1,901 (16)	Re(1)—O(4')	1,926 (16)
Re(1)—O(2')	1,910 (15)		
	$\langle \text{Re}(1)—\text{O} \rangle$	1,914 (16)	
O(2)—O(4')	2,640 (20)	O(7)—Re(1)—O(2')	154,6 (5)
O(2)—O(9)	2,666 (24)	O(7)—Re(1)—O(9)	87,8 (6)
O(4')—O(7)	2,594 (24)	O(7)—Re(1)—O(4')	85,3 (7)
O(7)—O(9)	2,649 (20)	O(2')—Re(1)—O(9)	88,3 (6)
O(2)—O(7)	3,068 (17)	O(2')—Re(1)—O(4')	87,0 (6)
O(9)—O(4')	3,119 (17)	O(9)—Re(1)—O(4')	153,4 (5)
Groupements $\text{Re}_2\text{O}_{10}$			
Re(2)—Re(2')	2,456 (5)	Re(2)—O(3)	1,978 (15)
Re(2)—O(8)	1,881 (12)	Re(2)—O(1)	1,997 (16)
Re(2)—O(6')	1,907 (13)	Re(2)—O(1')	2,009 (15)
Re(2)—O(5)	1,974 (16)		
	$\langle \text{Re}(2)—\text{O} \rangle$	1,958 (14)	
O(1)—O(1')	3,165 (33)	O(8)—Re(2)—O(6')	167,3 (6)
O(5)—O(5)	2,662 (20)	O(8)—Re(2)—O(5)	87,9 (6)
O(1)—O(3)	2,940 (23)	O(8)—Re(2)—O(3)	85,2 (6)
O(1')—O(3)	2,661 (20)	O(8)—Re(2)—O(1)	87,5 (6)
O(1')—O(6')	2,919 (23)	O(8)—Re(2)—O(1')	96,1 (6)
O(1)—O(6')	2,801 (17)	O(6')—Re(2)—O(5)	91,1 (6)
O(1')—O(8)	2,684 (23)	O(6')—Re(2)—O(3)	82,1 (6)
O(1)—O(8)	2,895 (16)	O(6')—Re(2)—O(1)	91,7 (6)
O(3)—O(5)	2,740 (23)	O(6')—Re(2)—O(1')	96,4 (6)
O(3)—O(6')	2,552 (16)	O(5)—Re(2)—O(3')	87,8 (6)
O(3)—O(8)	2,613 (22)	O(5)—Re(2)—O(1)	171,0 (5)
O(5)—O(6')	2,770 (24)	O(5)—Re(2)—O(1')	83,9 (6)
O(5)—O(8)	2,675 (17)	O(3)—Re(2)—O(1')	84,1 (6)
O(8)—O(6')	2,787 (19)	O(3)—Re(2)—O(1)	171,5 (6)
		O(1)—Re(2)—O(1')	104,4 (6)
Environnement du La(1)			
La(1)—O(3)	2,407 (12)	La(1)—O(4')	2,593 (15)
La(1)—O(3')	2,453 (17)	La(1)—O(6')	2,664 (16)
La(1)—O(5)	2,464 (11)	La(1)—O(8')	2,745 (17)
La(1)—O(8)	2,540 (15)	La(1)—O(1')	2,820 (12)
La(1)—O(7)	2,586 (14)		
	$\langle \text{La}(1)—\text{O} \rangle$	2,586 (14)	
Environnement du La(2)			
La(2)—O(7')	2,420 (17)	La(2)—O(6)	2,510 (13)
La(2)—O(8)	2,437 (13)	La(2)—O(4)	2,521 (12)
La(2)—O(5')	2,451 (16)	La(2)—O(9')	2,672 (15)
La(2)—O(1')	2,484 (17)	La(2)—O(2)	2,718 (14)
	$\langle \text{La}(2)—\text{O} \rangle$	2,527 (15)	
Environnement du La(3)			
La(3)—O(5)	2,421 (14)	La(3)—O(2')	2,537 (16)
La(3)—O(4')	2,457 (19)	La(3)—O(9')	2,634 (12)
La(3)—O(9)	2,528 (13)	La(3)—O(6')	2,644 (15)
La(3)—O(2)	2,529 (16)	La(3)—O(7)	2,676 (12)
	$\langle \text{La}(3)—\text{O} \rangle$	2,553 (15)	

L'exposant (i) se rapporte à la position centrosymétrique de l'atome correspondant.

$\text{Re}_2\text{O}_8$  et  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$  qui sont reliés entre eux par des atomes de lanthane. Le Tableau 2 consigne les distances interatomiques et les angles de liaisons caractéristiques.

Les polyèdres de coordination des atomes de lanthane [coordination 9 pour La(1), coordination 8 pour La(2) et La(3)] ne présentent pas de formes géométriques simples et sont difficilement descriptibles. La valeur moyenne des distances interatomiques La—O [La(1)—O = 2,586; La(2)—O = 2,527; La(3)—O = 2,553 Å] correspond sensiblement à la somme des rayons ioniques.

Dans les 'clusters'  $\text{Re}_2\text{O}_8$  les deux entités  $\text{ReO}_4$  ont la forme de pyramides à base carrée très aplaties (distances O—O variant de 2,594 à 2,666 Å) dont le rhénium occupe le sommet (distance Re—plan moyen des oxygènes = 0,432 Å). Ces deux groupements sont reliés entre eux par un centre de symétrie ce qui implique une configuration éclipsée, le polyèdre de coordination étant ainsi un prisme à base carrée.

La très courte distance Re—Re (2,235 Å) comparable à celle observée dans l'ion  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  (2,241 Å) (Cotton, 1965, 1966; Cotton & Harris, 1965) s'explique d'après ces auteurs par l'existence d'une quadruple liaison excessivement forte.

Un 'cluster' du même type a été mis en évidence par Waltersson (1976) pour le composé  $\text{La}_2\text{ReO}_5$ .

Le 'cluster'  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$  peut être visualisé par deux octaèdres  $\text{ReO}_6$  liés par une arête, la distance Re—Re de 2,456 Å étant due à l'existence d'une double liaison. Un tel groupement a été mis en évidence dans  $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$  et  $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ .

Dans ce composé le rhénium présente une valence formelle de 4,5. Compte tenu des longueurs de liaisons Re—Re dans les deux types de 'clusters' on peut penser que le rhénium occupant les entités  $\text{Re}_2\text{O}_8$  est dans un état d'oxydation +4, ce type de 'cluster' impliquant l'existence d'orbitales *d* très étendues ce qui est favorisé par une charge peu élevée. La double liaison Re—Re dans les groupements  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$  est beaucoup moins contraignante quant au recouvrement des orbitales et peut parfaitement s'accommoder avec la présence de rhénium +5, c'est en particulier le cas pour le composé  $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$ .

Si la présence de 'clusters'  $\text{Re}_2\text{O}_8$  et  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$  a déjà été signalée dans des oxydes doubles de rhénium ( $\text{Re}_2\text{O}_8$  dans  $\text{La}_2\text{ReO}_5$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_{10}$  dans  $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$  et  $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ ) l'originalité de la présente structure réside dans la présence simultanée de ces deux types de 'clusters' dans le même composé. La formule  $\text{La}_6[\text{Re}_2\text{O}_8][\text{Re}_2\text{O}_{10}]$  serait ainsi beaucoup plus représentative de la structure de cet oxyde double.

#### Références

BAUD, G. & CAPESTAN, M. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3999–4004.

BESSE, J.-P., BOLTE, M., BAUD, G. & CHEVALIER, R. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3045–3048.  
 COTTON, F. A. (1965). *Inorg. Chem.* **3**, 334–336.  
 COTTON, F. A. (1966). *Q. Rev. Chem. Soc.* **20**, 389–401.  
 COTTON, F. A. & HARRIS, C. B. (1965). *Inorg. Chem.* **3**, 330–333.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.

*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 LONGO, J. M. & SLEIGHT, A. W. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 108–111.  
 MORROW, N. L. & KATZ, L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1466–1471.  
 WALTERSSON, K. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1485–1489.  
 WILHELMI, K. A., LAGERVALL, E. & MULLER, O. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3406–3408.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 3535–3542

## Electron-Density Distribution in Crystals of $K_2Na[Co(NO_2)_6]$

BY S. OHBA, K. TORIUMI,\* S. SATO AND Y. SAITO

*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Roppongi-7, Minato-ku, Tokyo 106, Japan*

(Received 14 April 1978; accepted 4 July 1978)

The electron-density distribution in crystals of  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$  has been determined by the single-crystal X-ray diffraction method. The residual electron density around the Co atom in the octahedral complex ion,  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ , comprises the eight positive peaks arranged at the corners of a cube [ $1.69(14) e \text{ \AA}^{-3}$  at  $0.43 \text{ \AA}$  from Co] and the six negative peaks on the Co–N bond [ $-0.79(13) e \text{ \AA}^{-3}$  at  $0.62 \text{ \AA}$  from Co]. The central Co atom is largely neutralized, the number of electrons within a sphere of radius  $1.22 \text{ \AA}$  (octahedral covalent radius of Co) being  $26.3(1)$ . The valence-electron populations of the atoms were refined and the net charges of Co, N and O atoms were estimated to be  $+0.06(6)$ ,  $-0.07$  and  $-0.22(2) e$ , respectively. A bonding peak with height  $0.32(10) e \text{ \AA}^{-3}$  is observed between the N and O atoms. The bonding electron in the N–O bond is largely extended perpendicularly to the plane of the nitro group, showing some  $\pi$ -bond character.

### Introduction

The asphericity of non-bonding  $3d$  electrons around the octahedrally coordinated transition-metal atoms has been observed for a number of compounds. All their coordination geometries are, however, more or less deformed from a regular octahedron, as shown in Table 1. Crystals of  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$  are cubic and the Co atoms lie on sites of  $T_h$  symmetry. Thus it may be possible to observe the asphericity of non-bonding  $d$  electrons in an exact cubic field. Another interest lies in the electron-density distribution in a nitro group. An attempt has been made to analyse the hybridization and

the bond nature of the coordinated  $NO_2^-$  group in this compound.

### Experimental

Single crystals of  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$  were grown by the diffusion method at  $5^\circ C$ . Two small beakers, one containing  $0.7 \text{ g}$  of  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  and the other  $3.0 \text{ g}$  of KCl crystals, were placed side by side in a  $50 \text{ ml}$  beaker and distilled water was poured very carefully down the walls of the beakers until the level was about  $3 \text{ cm}$  above the tops of the two small beakers. To prevent the evaporation of water, the large beaker was covered with a piece of paper, and kept in a

\* Present address: The Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444, Japan.

Table 1. *Symmetries of the complex ions and their first neighbours*

Complex ion	$[Co(NH_3)_6][Co(CN)_6]^{(1)}$	$M_2^{II}SiO_2^{(2)}$	$TiO_2^{(3)}$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]^{(4)}$
	$C_{3i}$ $C_{3i}$	$C_{3v}$	$D_{2h}$	$T_h$
First neighbours	$CoN_6$ $CoC_6$	$M^{II}O_6$	$TiO_6$	$CoN_6$
	$D_{3d}$ $D_{3d}$	$D_{3d}$	$D_{2h}$	$O_h$

(1) Iwata & Saito (1973); for other references see Iwata (1977). (2)  $M^{II} = Ni, Fe$  and  $Co$ . (3)  $Ti^{4+}(d^0)$ . (4) Present study.