

Nouvelle Détermination de la Structure Cristalline du μ -Oxo-bis[pentachlororuthénate(IV)] de Potassium, $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$, et Affinement de la Structure de l'Hexachlororuthénate de Potassium, $K_2[RuCl_6]$

PAR JEAN-PIERRE DELOUME, RENÉ FAURE ET GERMAINE THOMAS-DAVID

Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 7 juillet 1978, accepté le 30 octobre 1978)

Abstract

Crystals of $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ are tetragonal, space group $I4/mmm$ with $a = 7.097$ (2), $c = 17.015$ (3) Å and $Z = 2$. The structure was first determined by Mathieson, Mellor & Stephenson [*Acta Cryst.* (1952). 5, 185–186] from a zero-level Weissenberg photograph for the formula $K_4[Ru_2Cl_{10}O].H_2O$. New intensities were collected on an automatic four-circle diffractometer with Mo $K\bar{\alpha}$ radiation, and anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed. The final R was 0.034 for the 245 measured reflexions. This refinement shows that there is no water molecule in the structure. The correct formula is therefore $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$. The $4/mmm$ symmetry of the $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$ anion is confirmed. Each Ru atom is surrounded by five Cl atoms [with four equatorial Ru–Cl bonds of 2.363 (2) Å and one axial of 2.317 (7) Å] and one O atom [Ru–O = 1.801 (2) Å]. The $K_2[RuCl_6]$ structure was determined by Adams & Mellor [*Aust. J. Sci. Res.* (1952). 5, 577–578]. To compare the Ru–Cl distances in the two compounds, a new refinement of the $K_2[RuCl_6]$ structure was also performed. $K_2[RuCl_6]$ crystallizes in the space group $Fm\bar{3}m$ with $a = 9.737$ (4) Å and $Z = 4$. The final R is 0.033 for the 113 measured Mo $K\bar{\alpha}$ reflexions. The six Ru–Cl bonds are of 2.318 (2) Å.

I. Introduction

Les chlorocomplexes du ruthénium(IV) sont actuellement étudiés au laboratoire par spectrométrie Raman. Seuls deux chlorocomplexes du ruthénium(IV) ont été isolés à l'état solide et leurs structures cristallines ont été déterminées en 1952. Ce sont les composés $K_2[RuCl_6]$ (Adams & Mellor, 1952) et $K_4[Ru_2Cl_{10}O].H_2O$ (Mathieson, Mellor & Stephenson, 1952) dont la formule est d'ailleurs contestable puisque ces auteurs admettent *a priori* la présence d'eau. L'interprétation des spectres Raman pouvant être facilitée par une

connaissance plus précise des paramètres structuraux, nous avons procédé à un nouvel affinement de la structure de ces deux composés.

II. Structure cristalline du μ -oxo-bis[pentachlororuthénate(IV)] de potassium

Ce composé a été isolé pour la première fois par Antony & Lucchesi (1899). Au terme d'une longue série de travaux tentant d'établir la composition de ce solide, différentes formules restaient possibles d'après la mesure des pourcentages pondéraux portant sur les éléments Ru, K et Cl. Charonnet (1931) a rejeté la formule $K_2RuCl_5.H_2O$ pour du ruthénium(III) et a imposé la formule K_2RuCl_5OH plutôt que $K_4Ru_2Cl_{10}O$ proposée par Remy & Luhrs (1928).

La détermination de la structure cristalline par Mathieson, Mellor & Stephenson (1952) prouve l'existence de l'ion $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$ qui conduit ces auteurs à supposer une dimérisation du composé K_2RuCl_5OH qu'ils formulent $K_4[Ru_2Cl_{10}O].H_2O$. Ces auteurs admettant d'emblée l'existence de la molécule d'eau, situent l'atome d'oxygène aqueux sur la position spéciale 2(b) de coordonnées $(0,0,\frac{1}{2})$ et de symétrie $4/mmm$ du groupe d'espace $I4/mmm$. Leur résultat a été obtenu à partir de 40 réflexions $h0l$ dont les intensités ont été estimées visuellement sur film. Il est donc impossible, à partir de ce travail, de savoir si la molécule d'eau existe réellement. De fait, les publications postérieures sont contradictoires quant à la présence d'une molécule d'eau. Woodhead & Fletcher (1962) n'observent pas de bande d'absorption dans l'infrarouge correspondant à la présence d'eau. Bol'shakov, Sinitsyn & Borisov (1972) expliquent l'absence de bande infrarouge par une liaison très forte entre l'eau et les atomes de ruthénium. Enfin, San Filippo, Grayson & Sniadoch (1976) et Clark, Franks & Turtle (1977) donnent des résultats de dosage du chlore qui correspondent à un composé anhydre.

II.1. Résultats expérimentaux

Les monocristaux de $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ ont été obtenus selon le mode de préparation de Clark, Franks & Turtle (1977) à partir du trichlorure de ruthénium commercial. On peut remarquer que San Filippo, Grayson & Sniadoch (1976) ont préparé ce composé par réduction du tétr oxyde de ruthénium par l'acide chlorhydrique puis addition du chlorure de potassium. Cette méthode très voisine de celle utilisée lors de premières préparations conduit à des résultats d'analyse pondérale identiques à ceux de Clark, Franks & Turtle (1977).

Un cristal parallélépipédique de dimensions $0,025 \times 0,100 \times 0,100$ mm a été examiné sur diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de diffractométrie de l'Université Claude Bernard) en radiation $Mo K\alpha$. L'affinement des paramètres cristallins de la maille tétragonale a fourni des valeurs en accord avec celles publiées par Mathieson, Mellor & Stephenson (1952): $a = 7,097$ (2), $c = 17,015$ (3) Å au lieu de $a = 7,10$ et $c = 16,95$ Å.

Les autres paramètres usuels ont pour valeur: $V = 857$ Å³, $M_r = 729$, $D_c = 2,82$ Mg m⁻³, $Z = 2$, $F(000) = 684$, $\mu = 4,2$ mm⁻¹ pour $\lambda(Mo K\alpha)$.

Les intensités de 1544 réflexions d'un octant ont été examinées en balayage $\omega-\theta$ et pour $1 < \theta < 34^\circ$. L'extinction systématique des ordres hkl pour $h + k + l = 2n + 1$ est confirmée.

Le groupement des réflexions équivalentes réduit l'espace à 417 réflexions indépendantes dont 245 ayant une intensité émergeant de plus de 30% du fond continu ont été retenues pour l'affinement. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées.

II.2. Affinement de la structure et recherche de la molécule d'eau

D'après les extinctions systématiques constatées, cinq groupes d'espace: $I4mm$, $I4m2$, $I42m$, $I422$ et $I4/mmm$, peuvent être envisagés. Nous avons testé ces différents groupes d'espace et nous avons constaté que l'anion $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$ présentait la symétrie D_{4h} même lorsque la structure était traitée dans un groupe d'espace qui ne l'impose pas. Ainsi le groupe d'espace $I4/mmm$ convient parfaitement.

En plaçant les atomes, autres que celui d'oxygène aqueux, sur les positions déterminées pour le groupe d'espace $I4/mmm$ par Mathieson, Mellor & Stephenson (1952) et en leur affectant un facteur d'agitation thermique isotope égal à $1,0$ Å², l'indice de coïncidence $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$ vaut $0,127$. Un affinement avec paramètres thermiques isotropes conduit en huit itérations à $R = 0,049$, la pondération utilisée étant du type $W = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2F_o^2/|F_o|_{\max})^{-1}$.

La série 'différence' consécutive fait apparaître des résidus maxima de $0,3$ e Å⁻³ sur les positions des

Tableau 1. Coordonnées relatives et déviations standard des atomes du composé $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$

Position de Wyckoff	Mathieson, Mellor & Stephenson (1952)			Ce travail		
	x	y	z	x	y	z
O	2(a)	0	0	0	0	0
K(1)	4(c)	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0
K(2)	4(d)	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Ru	4(e)	0	0	0,106	0	0,1058 (1)
Cl(1)	4(e)	0	0	0,245	0	0,2420 (4)
Cl(2)	16(m)	0,235	0,235	0,111	0,2350 (4)	0,1129 (2)

atomes de ruthénium et de potassium. La densité calculée pour la position de l'atome d'oxygène aqueux choisie par Mathieson, Mellor & Stephenson (1952) est égale au fond continu soit $0,1$ e Å⁻³. Il est donc évident qu'il n'y a pas de molécule d'eau.

Un affinement avec paramètres thermiques anisotropes (matrice complète) aboutit en quatre itérations à un indice R de $0,034$ et à un indice pondéré $[\sum W(F_o - F_c)^2 / \sum WF_o^2]^{1/2}$ de $0,052$. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques figurent dans le Tableau 1 où sont également rassemblées celles déterminées par Mathieson, Mellor & Stephenson (1952).*

II.3. Description de la structure

La description de l'anion $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$ reste identique à celle de la précédente détermination: sa symétrie est D_{4h} . La Fig. 1 indique la numérotation des atomes. L'atome de ruthénium se trouve à une distance de $0,121$ Å du plan défini par les quatre atomes de chlore équatoriaux Cl(2), Cl(2^I), Cl(2^{II}), Cl(2^{III}).

Les deux atomes de potassium du motif asymétrique ont des entourages différents. L'atome de potassium K(1) ($0, \frac{1}{2}, 0$) est au centre d'un parallélépipède rectangle dont les sommets sont occupés par huit atomes de chlore provenant de deux anions $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$. Les huit

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les deux structures ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34072: 5 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.

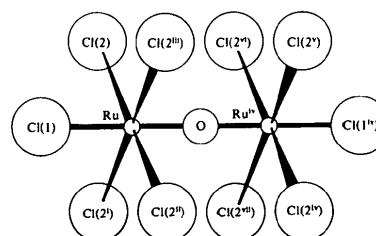


Fig. 1. Schéma de l'anion $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) pour $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$

Ru—O	1,801 (2)	Cl(1)···Cl(2 ^{viii})	3,629 (6)
Ru—Cl(1)	2,317 (7)	Cl(2)···Cl(2 ^{viii})	4,676 (7)
Ru—Cl(2)	2,362 (2)	Cl(2)···Cl(2 ^{ix})	3,762 (4)
O···Cl(2)	3,042 (4)	K(1)···Cl(2)	3,164 (2)
Cl(1)···Cl(2)	3,223 (6)	K(1)···O	3,549 (0)
Cl(1)···Cl(2 ^{vi})	3,842 (7)	K(2)···Cl(2)	3,430 (2)
Cl(2)···Cl(2 ⁱ)	3,336 (3)	K(2)···Cl(1)	3,5513 (3)

Tableau 3. Angles de liaison (°) pour $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$

Cl(2)—Ru—Cl(2 ⁱⁱ)	174,2 (2)
Cl(1)—Ru—Cl(2)	87,10 (9)
Cl(2)—Ru—Cl(2 ⁱ)	89,853 (9)

Tableau 4. Code de symétrie

(i)	\bar{x}, y, z	(vii)	\bar{x}, y, \bar{z}
(ii)	\bar{x}, \bar{y}, z	(viii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$
(iii)	x, \bar{y}, z	(ix)	$x, 1 - y, z$
(iv)	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(x)	$\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
(v)	x, \bar{y}, \bar{z}	(xi)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$
(vi)	x, y, \bar{z}	(xii)	$x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$

distances K···Cl sont courtes [K(1)···Cl(2) = 3,164 (2) Å]. L'atome de potassium K(2) ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$) est entouré de huit atomes de chlore provenant de quatre anions $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$: K(2)···Cl(2) = 3,430 (3) Å.

L'atome de chlore Cl(1), hormis l'atome de ruthénium, possède huit voisins proches qui sont quatre atomes de chlore Cl(2), Cl(2ⁱ), Cl(2ⁱⁱ), Cl(2ⁱⁱⁱ) de l'anion auquel il appartient [Cl(1)···Cl(2) = 3,224 (6) Å] et quatre atomes de chlore Cl(2^{viii}), Cl(2^{ix}), Cl(2^x), Cl(2^{xii}) appartenant à quatre anions différents [Cl(1)···Cl(2^{ix}) = 3,629 (6) Å].

Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau 2. Les angles de liaison sont donnés dans le Tableau 3. Le code de symétrie est explicité par le Tableau 4.

III. Structure de l'hexachlororuthénate(IV) de potassium

Le composé $K_2[RuCl_6]$ a été préparé selon la méthode de Woodhead & Fletcher (1962).

Un cristal parallélépipédique ($0,05 \times 0,10 \times 0,10$ mm) a été examiné sur diffractomètre CAD-4 Nonius en radiation Mo $K\bar{\alpha}$. Les paramètres ont pour valeur: $a = 9,737$ (4) Å, $V = 923,2$ Å³, $M_r = 391,8$, $D_c = 2,82$ Mg m⁻³, $Z = 4$, $F(000) = 736$, $\mu = 4,6$ mm⁻¹ pour $\lambda(\text{Mo } K\bar{\alpha})$, groupe $Fm\bar{3}m$.

Les intensités de 579 réflexions d'un octant ont été examinées en balayage ω - θ et pour $1 < \theta < 35^\circ$. Les extinctions systématiques du groupe $Fm\bar{3}m$ ont été confirmées.

Tableau 5. Coordonnées relatives, coefficients d'agitation thermique anisotrope et déviations standard des atomes du composé $K_2[RuCl_6]$

Position de Wyckoff	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}
Ru	4(a)	0	0	0,0030 (2)	0,0030 (2)	0,0030 (2)
K	8(c)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,0078 (5)	0,0078 (5)	0,0078 (5)
Cl	24(e)	0,2381 (2)	0	0,0032 (2)	0,0085 (3)	0,0085 (3)

Le groupement des réflexions équivalentes réduit l'espace à 135 réflexions indépendantes dont 113 ayant une intensité émergeant de plus de 30% du fond continu ont été retenues pour l'affinement. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées.

En plaçant les atomes sur les positions déterminées par Adams & Mellor (1952) et en leur affectant un facteur d'agitation thermique isotope égal à 1,0, l'indice de coïncidence $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ vaut 0,24. Un affinement avec paramètres thermiques isotropes conduit en huit itérations à $R = 0,07$, la pondération utilisée étant du type $W = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2F_o^2/|F_o|_{\max})^{-1}$. Un affinement avec paramètres thermiques anisotropes aboutit en six itérations à un indice R de 0,033 et à un indice pondéré $[\sum W(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum W F_o^2]^{1/2}$ de 0,049. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale ont été pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les coordonnées atomiques figurent dans le Tableau 5.

L'atome de ruthénium est au centre d'un octaèdre régulier dont les sommets sont occupés par six atomes de chlore [Ru—Cl = 2,318 (2) Å].

L'atome de potassium a 12 atomes de chlore voisins: K···Cl = 3,446 (1) Å. La plus courte distance entre deux atomes de chlore est de 3,179 Å.

IV. Discussion

Les distances de liaisons calculées à partir des paramètres déterminées par Mathieson, Mellor & Stephenson (1952) sont comparées aux nôtres dans le Tableau 6. L'atome de chlore Cl(1) se trouve plus près de l'atome de ruthénium que ne laissait prévoir le précédent travail où les distances Ru—Cl(1) et Ru—Cl(2) étaient pratiquement égales.

Tableau 6. Distances de liaisons (Å) comparées pour $K_4[Ru_2Cl_{10}O]$ entre ce travail et celui de Mathieson, Mellor & Stephenson (1952)

	Mathieson <i>et al.</i> (1952)	Ce travail
Ru—Cl(2)	2,361	2,362 (2)
Ru—Cl(1)	2,356	2,317 (7)
Ru—O	1,80	1,801 (2)

Nos résultats montrent que la liaison Ru—Cl(1) = 2,317 (7) Å n'est pas affectée par la formation des liaisons Ru—O—Ru puisqu'on mesure la même longueur que dans le composé $K_2[RuCl_6]$ [2,318 (2) Å]. Toutes les autres liaisons sont plus longues [Ru—Cl(2) = 2,362 (2) Å]. La distance de l'atome de chlore Cl(1) au plan défini par les quatre atomes de chlore Cl(2), Cl(2ⁱ), Cl(2ⁱⁱ), Cl(2ⁱⁱⁱ) est plus courte [2,196 (2) Å] que dans l'ion $[RuCl_6]^{2-}$ [2,318 (2) Å]. En outre la plus courte distance mesurée entre deux atomes de chlore [Cl(1)···Cl(2) = 3,223 (6) Å] est comparable à celle observée dans $K_2[RuCl_6]$ [3,279 (3) Å].

Morrow (1962) a montré que le composé $K_4[Re_2Cl_{10}O].H_2O$ était isotype de $K_4[Ru_2Cl_{10}O].H_2O$. Cet auteur ayant opéré de la même manière que Mathieson, Mellor & Stephenson (1952), nos résultats permettent de penser que pour ce composé il n'y a pas non plus de molécule d'eau et que sa formule est $K_4[Re_2Cl_{10}O]$.

Tebbe & Schnering (1973) ont trouvé pour le composé $Cs_4[Os_2Cl_{10}O]$ une géométrie comparable bien que le groupe d'espace (*Pcab*) n'impose pas la symétrie D_{4h} pour l'ion $[Os_2Cl_{10}O]^{4-}$. L'homologue de la liaison Ru—Cl(1) a une longueur de 2,433 (7) Å et on mesure pour les homologues des liaisons Ru—Cl(2), Ru—Cl(2ⁱ), Ru—Cl(2ⁱⁱ), Ru—Cl(2ⁱⁱⁱ): 2,375 (6), 2,370 (6), 2,367 (6), 2,371 (6) Å soit en moyenne Os—Cl(2)_{moyen} = 2,371 (6) Å. On constate donc une déformation différente pour les liaisons ruthénium—chlore et osmium—chlore:

$$Ru-Cl(1) = 2,317 (7) \text{ \AA} \quad Os-Cl(1) = 2,433 (7) \text{ \AA}$$

$$Ru-Cl(2) = 2,362 (2) \quad Os-Cl(2)_{\text{moyen}} = 2,371 (6)$$

Outre la précision apportée aux paramètres structuraux nous avons donc pu montrer que les sels de potassium des ions $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$ et $[Re_2Cl_{10}O]^{4-}$

cristallisent sans molécule d'eau. Les différences constatées entre le sel de césium de l'ion $[Os_2Cl_{10}O]^{4-}$ et le sel de potassium de l'ion $[Ru_2Cl_{10}O]^{4-}$ rendent intéressante une étude comparative des sels alcalins des chlorocomplexes des métaux qui forment des ions du type $[M_2Cl_{10}O]^{4-}$.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 370-168 à Orsay (CIRCE) par l'intermédiaire du Terminal de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon et à l'aide d'une bibliothèque de programmes classiques organisée par H. Loiseleur au laboratoire de Chimie Analytique II (Quaglieri, Loiseleur & Thomas, 1972).

Références

- ADAMS, C. S. & MELLOR, D. P. (1952). *Aust. J. Sci. Res.* **5**, 577–578.
- ANTHONY, U. & LUCCHESI, A. (1899). *Gazz. Chim. Ital.* pp. 312–318.
- BOL'SHAKOV, K. A., SINITSYN, N. M. & BORISOV, V. V. (1972). *Russ. J. Inorg. Chem.* **17**, 1731–1734.
- CHARONNAT, R. (1931). *Ann. Chim. Phys.* **16**, 5–121.
- CLARK, R. J. H., FRANKS, M. L. & TURTLE, P. C. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2473–2480.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MATHIESON, A. McL., MELLOR, D. P. & STEPHENSON, N. C. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 185–186.
- MORROW, J. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 851–855.
- QUAGLIERI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583–2590.
- REMY, H. & LUHRS, A. (1928). *Chem. Ber.* **61**(B), 917–925.
- SAN FILIPPO, J., GRAYSON, R. L. & SNIADACH, H. J. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 269–274.
- TEBBE, K. F. & SCHNERING, H. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 66–80.
- WOODHEAD, J. L. & FLETCHER, J. M. (1962). Atomic Energy Research Establishment, R 4123, Harwell, England.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 561–564

Structure Image of $Yb_3Fe_4O_{10}$ by a 1 MV High-Resolution Electron Microscope

BY YOSHIO MATSUI, KATSUO KATO, NOBORU KIMIZUKA AND SHIGEO HORIUCHI

National Institute for Researches in Inorganic Materials, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki, Japan 330-31

(Received 19 July 1978; accepted 8 November 1978)

Abstract

1 MV high-resolution electron microscope images of a crystal of $Yb_3Fe_4O_{10}$ have been taken to elucidate its crystal structure. The structure consists of the alternate stacking of three different types of layers. Positions of individual Yb and Fe ions are resolved within each

layer as giving spots having dark and gray contrasts respectively. The crystal is often intergrown on a unit-cell scale with other phases, which belong to the same series of homologous compounds in an Fe— Fe_2O_3 — Yb_2O_3 system.

0567-7408/79/030561-04\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography