

Structure Cristalline de $Ba_5(ReO_3)_3Cl$: une Nouvelle Apatite Contenant l'Ion $(ReO_3)^{3-}$

PAR JEAN-PIERRE BESSE, GILBERT BAUD, GENEVIÈVE LEVASSEUR ET RAYMOND CHEVALIER

Equipe de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux, Université de Clermont-Ferrand II, BP 45, 63170 Aubière, France

(Reçu le 2 novembre 1978, accepté le 10 avril 1979)

Abstract

The compound $Ba_5(ReO_3)_3Cl$, $M_r = 1520.6$, crystallizes in the hexagonal system with $a = 10.935$ (7), $c = 7.795$ (5) Å, $Z = 2$, space group $P6_3cm$. 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 0.068 for 730 observed reflexions. The framework is approximately similar to that in standard chlorapatite in which PO_4 tetrahedra are substituted by pyramidal ReO_3 groups. The substitution of Re by ^{99}Tc seems very interesting for medical applications.

Introduction

Dans une note récente (Baud, Besse, Levasseur & Chevalier, 1978) nous donnions les premiers résultats relatifs à la cristallogenèse des composés $A_3Re_2O_{10}$ ($A = Ba, Sr$).

Les cristaux de ces composés, obtenus dans un bain de chlorure alcalino-terreux, présentaient des diffractogrammes X identiques à ceux des produits pulvérulents préparés par chauffage, en ampoule scellée sous vide, du mélange stoechiométrique des oxydes. Nous avons donc entrepris la détermination structurale des composés ainsi obtenus, en choisissant le composé au baryum dont les cristaux sont de meilleure qualité.

Partie expérimentale

Les cristaux obtenus sont toujours mélangés à une gangue blanchâtre d'oxyde de baryum provenant de l'excès de chlorure utilisé lors de la croissance cristalline. Cette gangue est facilement éliminée par lavage avec une solution chlorhydrique 1 M . Cependant au cours de ce lavage on ne peut éviter une légère hydrolyse du composé, aussi les résultats de l'analyse ne nous ont-ils pas permis de préciser exactement le rapport Ba/Re. Les multiples essais effectués ont cependant montré que ce rapport est compris entre 1,5

et 1,75. Par ailleurs une analyse qualitative a clairement mis en évidence la présence d'ions chlorure au sein du composé.

L'étude préliminaire de ces cristaux par les méthodes de Weissenberg et de précession conduit à leur attribuer une maille hexagonale, groupe de Laue $6/mmm$. Les conditions d'existence (hkl , $l = 2n$) sont compatibles avec l'un des trois groupes d'espace $P6_3/mcm$, $P6\bar{c}2$ et $P6_3cm$.

Le monocristal choisi pour l'étude structurale se présente sous forme d'une aiguille allongée suivant l'axe c . Ses caractéristiques sont données dans le Tableau 1.

L'enregistrement des intensités a été effectué sur le diffractomètre automatique Nonius CAD-4 du Centre de Mesures Physiques de Clermont-Ferrand.

L'exploration de l'unité asymétrique de l'espace réciproque nous a conduit à enregistrer 890 réflexions indépendantes non nulles, dans les conditions suivantes: radiation $Mo K\alpha$, monochromateur à lame de graphite; $0 \leq \theta \leq 40^\circ$; intégration en $\omega - 2\theta$ avec vitesse d'intégration variable comprise entre 5 et 1° min^{-1} ; amplitude de balayage de la forme $(0,8 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$; contrôle des intensités toutes les heures et d'orientation toutes les 100 réflexions (réflexions de référence 300, 030, 0,0,16).

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Etant donné l'importance du coefficient d'absorption linéaire ($35,1 \text{ mm}^{-1}$) nous avons effectué une correction d'absorption en utilisant la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965) (programme *AGNOST*) (Ahmed, 1974). Les facteurs

Tableau 1. Caractéristiques du cristal utilisé

Notation des faces	Distances des faces au centre de gravité du cristal (mm)
0 1 0	0,018
1 0 0	0,034
0 1 0	0,018
1 0 0	0,026
1 1 0	0,026
0 0 1	0,150
0 0 1	0,150

de diffusion sont tirés des tables de Cromer & Waber (1965) et corrigés pour les atomes lourds des coefficients de diffusion anormale f' et f'' .

Détermination de la structure

L'interprétation des sections de la fonction de Patterson a permis de localiser dans un premier temps les atomes de rhénium dans les sites 6(g) ($x \simeq 0,4$) et les atomes de baryum dans les sites 6(g) ($x \simeq 0,75$) et 4(d) du groupe centrosymétrique $P6_3/mcm$.

L'introduction de ces coordonnées ainsi que des facteurs d'agitation thermique isotropes dans le programme d'affinement *AFFINE* [version modifiée du programme de Busing, Martin & Levy (1962)] conduit à un indice résiduel $R = 0,292$.

Cette valeur élevée nous a conduit à effectuer des affinements dans les deux groupes non centrosymétriques $P6c2$ et $P6_3cm$, où les sites de multiplicité 6 présentent un degré de liberté supplémentaire respectivement suivant Oy et Oz . Seul l'affinement effectué dans le groupe $P6_3cm$ [le rhénium occupant le site 6(c), le baryum les sites 6(c) et 4(b)] permet d'abaisser le facteur R (0,132).

L'étude des sections de la 'fonction différence' de densité électronique nous a permis de localiser les atomes d'oxygène dans les positions 12(d) (occupées deux fois) et 6(c).

Un cycle d'affinement faisant intervenir l'ensemble des atomes conduit alors à une valeur de R de 0,081.

A ce stade nous avons effectué un nouvel affinement afin de vérifier le taux d'occupation du site 6(c) du baryum dont l'agitation thermique est importante. Nous n'avons pas observé de variation notable du multiplicateur, ce qui implique la présence de dix atomes de baryum dans la maille.

Une nouvelle 'série différence' montre alors l'existence de trois pics de densité électronique d'un poids voisin de celui d'un atome d'oxygène. Ces pics relativement allongés sur l'axe Oz présentent des renforcements aux cotes $-0,07$, $0,0$ et $0,10$.

L'équilibre électrostatique des ions présents dans la maille implique obligatoirement la présence d'une seule charge négative pour l'ensemble des pics. Nous avons de ce fait attribué les deux pics situés de part et d'autre de l'origine à des atomes de chlore [site 2(a)] s'excluant mutuellement, le troisième pic situé à l'origine pouvant provenir du recouvrement des deux pics précédents du fait de leur étalement et de leur proximité.

Deux derniers cycles d'affinement prenant en compte l'ensemble des paramètres variables de tous les atomes lourds (coordonnées et facteurs d'agitation thermique anisotropes) effectués en faisant varier successivement les positions des deux atomes de chlore situés de part et d'autre de l'origine (facteur de température isotrope fixé à $1,5 \text{ \AA}^2$ et taux de remplissage à 0,5), conduisent alors

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ou isotropes équivalents pour les atomes lourds

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$ ou B (\AA^2)
Re	0,3919 (1)	0	0,2875 (5)	0,2
Ba(1)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	0,2
Ba(2)	0,2618 (2)	0	0,7385 (6)	0,5
O(1)	0,298 (4)	0	0,109 (6)	0,7 (0,5)
O(2)	0,577 (2)	0,129 (2)	0,259 (3)	0,4 (0,3)
O(3)	0,390 (3)	0,132 (4)	0,460 (4)	1,2 (0,4)
Cl(1)	0	0	0,076 (6)	1,5*
Cl(2)	0	0	0,943 (6)	1,5*

* Facteur de température non affiné.

à une valeur de R de 0,068 pour 730 réflexions [$F_o(\text{min.}) \geq F_o(\text{max.})/20$].*

A la suite de cet affinement une dernière 'série différence' n'a mis en évidence que des résidus de densité électronique inférieurs au cinquième du poids d'un atome d'oxygène, principalement localisés à l'origine du fait de l'imprécision sur la position des ions chlorure.

Cette détermination structurale nous oblige à reformuler ce composé: $\text{Ba}_{10}\text{Re}_6\text{O}_{30}\text{Cl}_2$, où le rhénium présente bien le nombre d'oxydation +7. La valeur de la densité calculée pour cette formule ($D_x = 6,256 \text{ Mg m}^{-3}$) nettement supérieure à la densité expérimentale ($D_m = 5,79 \text{ Mg m}^{-3}$) doit être attribuée à l'hydrolyse observée lors du lavage des cristaux.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique des différents atomes sont consignés dans le Tableau 2.

Description de la structure

Le polyèdre de coordination du rhénium est constitué d'une pyramide à base carrée sensiblement régulière. La base est en effet rigoureusement plane avec des distances oxygène-oxygène voisines (2,43 à 2,60 \AA) et des angles très proches de 90° (89 et 91°). Une telle coordinence n'a jamais été observée jusqu'ici pour le rhénium. Les distances et angles caractéristiques de ce polyèdre sont donnés dans le Tableau 3.

Il est à noter que le rhénium ne se trouve pas au centre de gravité de la pyramide, la distance $\text{Re}-\text{O}(1)$ [O(1) sommet de la pyramide] étant nettement plus courte que les autres distances $\text{Re}-\text{O}$.

La distance $\langle \text{Re}-\text{O} \rangle_p = 1,86 \text{ \AA}$ observée pour cette coordinence pyramidale est intermédiaire entre les

* 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 34396: 6 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 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison caractéristiques (°)

		Environnement du rhénium						
Re—O(1)	1,73 (4)	Re—O(2) Re—O(2 ^{III})	1,81 (3)	Re—O(3) Re—O(3 ^{III})	1,98 (4)			
⟨Re—O⟩ = 1,86 Å; distance Re—plan des oxygènes = 1,42 Å.								
O(1)—O(2) O(1)—O(2 ^{III})	2,89 (4)	O(1)—Re—O(2) O(1)—Re—O(2 ^{III})	110 (1)	O(2)—O(1)—O(3) O(2 ^{III})—O(1)—O(3 ^{III})	52 (1)			
O(1)—O(3) O(1)—O(3 ^{III})		O(1)—Re—O(3) O(1)—Re—O(3 ^{III})		109 (2)		O(2)—O(1)—O(2 ^{III}) O(3)—O(1)—O(3 ^{III})	49 (1)	
O(2)—O(2 ^{VIII})	2,43 (6)	O(2)—Re—O(2 ^{III})	84 (2)	O(2 ^{III})—O(2)—O(3)	91 (1)			
O(2)—O(3) O(2 ^{III})—O(3 ^{III})	2,60 (4)	O(2)—Re—O(3) O(2 ^{III})—Re—O(3 ^{III})	86 (1)	O(3 ^{III})—O(2 ^{III})—O(2)				
O(3)—O(3 ^{III})		2,50 (7)		O(2)—Re—O(3 ^{III}) O(2 ^{III})—Re—O(3)	141 (1)	O(2)—O(3)—O(3 ^{III}) O(2 ^{III})—O(3 ^{III})—O(3)	89 (1)	
		Environnement du baryum (1)		Environnement du baryum (2)				
Ba(1)—O(2) Ba(1)—O(2 ^I) Ba(1)—O(2 ^{II})	2,70 (3)	O(2)—Ba(1)—O(2 ^I) O(2)—Ba(1)—O(2 ^{II}) O(2 ^I)—Ba(1)—O(2 ^{II})	77 (1)	Ba(2)—O(1) Ba(2)—O(2 ^{VI}) Ba(2)—O(2 ^{VIII})	2,74 (2)			
Ba(1)—O(3) Ba(1)—O(3 ^I) Ba(1)—O(3 ^{II})		2,73 (3)		O(3)—Ba(1)—O(3 ^I) O(3)—Ba(1)—O(3 ^{II}) O(3 ^I)—Ba(1)—O(3 ^{II})		118,7 (3)	Ba(2)—O(3) Ba(2)—O(3 ^{VI}) Ba(2)—O(3 ^V)	2,59 (3)
Ba(1)—O(2 ^{VI}) Ba(1)—O(2 ^{VII}) Ba(1)—O(2 ^{VIII})				2,80 (3)			O(2 ^{VI})—Ba(1)—O(2 ^{VII}) O(2 ^{VI})—Ba(1)—O(2 ^{VIII}) O(2 ^{VII})—Ba(1)—O(2 ^{VIII})	
⟨Ba(1)—O⟩	2,74							
Code de symétrie								
(i)	$\bar{y}, x - y, z$	(iii)	$x - y, \bar{y}, z$	(v)	$y, y - x, \frac{1}{2} + z$			
(ii)	$y - z, \bar{x}, z$	(iv)	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	(vi)	$\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$			
				(vii)	$x, x - y, \frac{1}{2} + z$			
				(viii)	$y - x, y, \frac{1}{2} + z$			

distances caractéristiques en coordinences tétraédrique ($\langle Re-O \rangle_T = 1,735 \text{ \AA}$) et octaédrique ($\langle Re-O \rangle_O = 1,885 \text{ \AA}$).

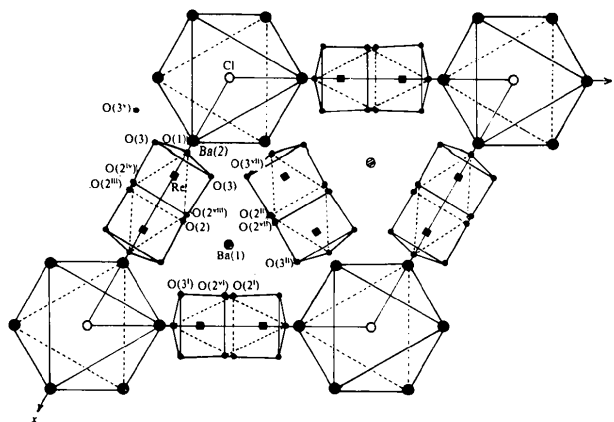
L'atome de baryum Ba(1) situé sur l'axe ternaire est entouré de neuf atomes d'oxygène qui dessinent un prisme à bases triangulaires tricapé. Les oxygènes sont distribués trois par trois autour de cet axe, les faces supérieure et inférieure du prisme étant légèrement décalées l'une par rapport à l'autre. Les distances baryum—oxygène (Tableau 3) ($\langle Ba-O \rangle = 2,74 \text{ \AA}$) sont très légèrement inférieures à ce que l'on pourrait attendre compte tenu de la coordinence neuf du baryum.

Le polyèdre de coordination du baryum Ba(2) qui est entouré de sept atomes d'oxygène et de deux atomes de chlore (ces deux derniers s'excluant mutuellement) est difficilement descriptible. Ces atomes de baryum sont distribués de façon octaédrique par l'axe sénaire 6_3 autour des atomes de chlore. Les principales distances caractéristiques relatives à cet atome Ba(2) sont consignées dans le Tableau 3.

La charpente de cette structure est constituée des chaînes formées par les polyèdres de coordination des atomes de baryum Ba(1), suivant l'axe Oz , associés deux à deux par leurs bases triangulaires. Ces chaînes sont reliées entre elles par les groupements ReO_5 isolés. Les atomes de baryum Ba(2) délimitent quant à eux des tunnels, également parallèles à l'axe Oz , constitués par

des chaînes d'octaèdres $ClBa_6$ accolés par des faces. Tous les atomes d'oxygène étant liés aux atomes de rhénium il est possible de formuler ce composé: $Ba_{10}(ReO_5)_6Cl_2$.

Cette visualisation de la structure (Fig. 1) rappelle la structure des apatites (Berry, 1968; Montel, 1968, 1971, 1976; Mackie, Elliott & Young, 1972; Sudarsanan & Young, 1974, 1978; Sudarsanan, Young & Donnay, 1973), les groupements tétraédriques PO_4 étant remplacés par des groupements pyramidaux ReO_5 . Ces entités beaucoup plus volumineuses entraî-

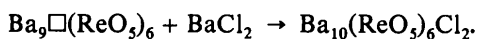
Fig. 1. Projection de la structure dans le plan xOy .

nent une nette augmentation des paramètres de maille. La position particulière des atomes de rhénium (0,392;0;0,287) ainsi que la géométrie des polyèdres ReO_5 , conduisent à un groupe d'espace plus symétrique ($P6_3cm$) que celui des apatites classiques ($P6_3/m$).

Les deux positions trouvées pour les atomes de chlore ($z = 0,076$ et $z = -0,057$) sont, comme dans les chlorapatites, situées sensiblement au $\frac{1}{3}$ et au $\frac{2}{3}$ de la distance entre les plans de baryum $\text{Ba}(2)$.

La similitude des spectres de poudre entre les cristaux broyés de $\text{Ba}_5(\text{ReO}_5)_3\text{Cl}$ et la phase $\text{Ba}_5\text{Re}_2\text{O}_{10}$ obtenue en ampoule scellée sous vide permet de penser que ce deuxième composé est une apatite lacunaire en baryum de formule $\text{Ba}_9\Box(\text{ReO}_5)_6$. Il est possible que ce composé renferme quelques ions hydroxyle, l'oxyde de baryum étant très hygroscopique.

La cristallogénèse de la chlorapatite dans un flux de chlorure de baryum peut ainsi s'expliquer par le processus réactionnel suivant:



La section relativement importante des tunnels parallèles à l'axe c , due à la présence des groupements ReO_5 , devrait nous permettre de préparer des composés analogues contenant des halogènes volumineux tels que le brome et l'iode.

Dans ces apatites il est également possible de substituer le rhénium par le technétium 99 dont les

propriétés chimiques sont très voisines. La présence de ce radioélément dans les apatites semble susceptible d'applications pour le dépistage de métastases cancéreuses dans les tissus osseux.

Références

- AHMED, F. R. (1974). *Crystallographic Computing Methods*. Copenhagen: Munksgaard.
- BAUD, G., BESSE, J. P., LEVASSEUR, G. & CHEVALIER, R. (1978). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**(8), 1605–1606.
- BERRY, E. E. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1765–1770.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- MACKIE, P. E., ELLIOTT, J. C. & YOUNG, R. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1840–1848.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- MONTEL, G. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1693–1700.
- MONTEL, G. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 300–313.
- MONTEL, G. (1976). *Ann. Chim. (Paris)*, **1**, 177–186.
- SUDARSANAN, K. & YOUNG, R. A. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1381–1386.
- SUDARSANAN, K. & YOUNG, R. A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1401–1407.
- SUDARSANAN, K., YOUNG, R. A. & DONNAY, J. D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 808–814.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1759–1762

Neutron Profile Refinement and Deuterium Positions in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{D}_2\text{O}_2$

By J. M. ADAMS AND R. G. PRITCHARD

Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales, Aberystwyth SY23 1NE, Wales

AND A. W. HEWAT

Institut Laue-Langevin, 156 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 22 March 1979; accepted 1 May 1979)

Abstract

Data obtained at 300 K with 1.9 Å radiation have been refined to $R_1 = 5.8\%$ with isotropic temperature factors. It has been confirmed that there are two disordered D_2O_2 orientations at each deuterium peroxide site. The e.s.d.'s of the heavy-atom positions are comparable with the best X-ray determination but the D atom positions are much more accurate and the definition of the hydrogen-bonding geometry has been improved considerably. In contrast to the X-ray structure, the dihedral angles within the three distinct types

of D_2O_2 molecules have been found to be very similar at 157, 158 and 164°.

Introduction

Sodium percarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$) is an industrial bleach, the structure of which was determined simultaneously by Adams & Pritchard (1977) and Carrondo, Griffith, Jones & Skapski (1977), hereafter AP and CGJS, although the latter diffractometer-data refinement was more accurate. The main interest in the