

# Structure cristalline du molybdo-perrhénate de potassium $K_3(MoO_4)(ReO_4)$

JEAN-PAUL SILVESTRE

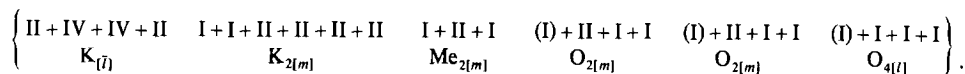
*Université Pierre-et-Marie-Curie, E.R. n°9 C.N.R.S., Laboratoire de Chimie Minérale, Tour 54, 2<sup>e</sup> étage, 4, Place Jussieu 75230 Paris Cédex 05, France*

ET ANDRÉ DURIF

*Laboratoire des Rayons X, C.N.R.S., B.P. 166 Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France*

Received August 29, 1977

Potassium molybdo-perrhenate is monoclinic. Unit cell parameters are  $a = 10.490(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.059(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.892(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.28(5)^\circ$  with  $Z = 2$ . The space group is  $C2/m$ . This structure is characterized by a random distribution of the Mo and Re atoms on the tetrahedral cation site. The coordination formula (1) is:



The final  $R$  value is 0.064.

L'étude des systèmes  $AReO_4-A_2(XO_4)$  où  $A$  est un cation alcalin et  $X = Mo$  ou  $W$  a permis de mettre en évidence l'existence de molybdo- et tungsto-perrhénates pour  $A = K, Rb$  et  $Cs$  (2, 3). Les molybdo- et tungsto-perrhénates de

thallium  $Tl_3(XO_4)(ReO_4)$  ont également pu être obtenus. Tous ces composés sont isotypes (Tableau I). L'étude de leur structure cristalline a été effectuée sur un monocristal de molybdo-perrhénate de potassium

TABLEAU I

CONSTANTES CRISTALLOGRAPHIQUES À 25°C DES MOLYBDO- ET TUNGSTO-PERRHÉNATES DE K, Rb, Cs ET Tl<sup>a</sup>

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$K_3(MoO_4)(ReO_4)$	10.488(4)	6.040(2)	7.880(2)	116.39(2)	447.2
$Rb_3(MoO_4)(ReO_4)$	10.882(4)	6.210(2)	8.236(2)	116.32(2)	496.1
$Cs_3(MoO_4)(ReO_4)$	11.153(4)	6.437(2)	8.569(2)	115.75(2)	554.1
$Tl_3(MoO_4)(ReO_4)$	10.655(4)	6.147(2)	8.153(2)	115.79(2)	480.8
$K_3(WO_4)(ReO_4)$	10.540(4)	6.065(2)	7.904(2)	116.49(2)	452.2
$Rb_3(WO_4)(ReO_4)$	10.830(4)	6.233(2)	8.245(2)	116.47(2)	498.2
$Cs_3(WO_4)(ReO_4)$	11.181(4)	6.456(2)	8.571(2)	115.80(2)	557.1
$Tl_3(WO_4)(ReO_4)$	10.724(4)	6.129(2)	8.191(2)	116.17(2)	486.3

<sup>a</sup> Ces valeurs ont été déterminées par affinement des spectres de poudre; les écarts types sont donnés entre parenthèses.

$K_3(MoO_4)(ReO_4)$  ayant la forme d'une plaque quasi rectangulaire de dimensions  $0.15 \times 0.16 \times 0.04$  mm. 1375 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde  $MoK\alpha = 0.7107$  Å. Les mesures ont été effectuées pour  $3 \leq \theta \leq 40^\circ$  en balayage  $\omega$  à la vitesse de  $0.05^\circ \text{ sec}^{-1}$ . Le fond continu a été mesuré à chaque extrémité du domaine de balayage qui était de  $0.90^\circ + 0.30^\circ \text{ tg } \theta$ . Il n'a pas été effectué de correction d'absorption.

L'interprétation de la fonction de Patterson a permis de localiser immédiatement la position des atomes lourds en un site unique occupé indifféremment par Re ou Mo. De ce

fait, les calculs ont été poursuivis en utilisant une table de facteurs de diffusion affectée à un atome mixte Me dont les valeurs sont les moyennes de celles relatives à Re et Mo.

TABLEAU II  
COORDONNÉES ATOMIQUES ( $\times 10^5$ )<sup>a</sup>

	x	y	z	$B_{eq}$
Me	9773(5)	0	29334(9)	1.30
K(1)	50000	0	50000	4.66
K(2)	69645(24)	0	8856(31)	2.27
O(1)	17397(127)	0	53622(94)	2.99
O(2)	49013(65)	26528(99)	20367(122)	2.56
O(3)	22493(90)	0	20331(156)	2.21

<sup>a</sup> Écart type entre parenthèses.

TABLEAU III  
FACTEURS ANISOTROPES DE TEMPÉRATURE ( $\times 10^5$ )<sup>a</sup>

	$\beta(11)$	$\beta(22)$	$\beta(33)$	$\beta(12)$	$\beta(13)$	$\beta(23)$
Me	420(5)	966(13)	498(9)	0	203(4)	0
K(1)	1269(65)	4856(331)	941(74)	0	370(55)	0
K(2)	748(27)	1707(74)	681(41)	0	238(27)	0
O(1)	1639(143)	1302(214)	66(87)	0	105(87)	0
O(2)	1020(68)	427(101)	1750(137)	-367(64)	615(73)	-194(98)
O(3)	644(72)	1234(183)	1339(171)	0	462(87)	0

<sup>a</sup> Écart type entre parenthèses.

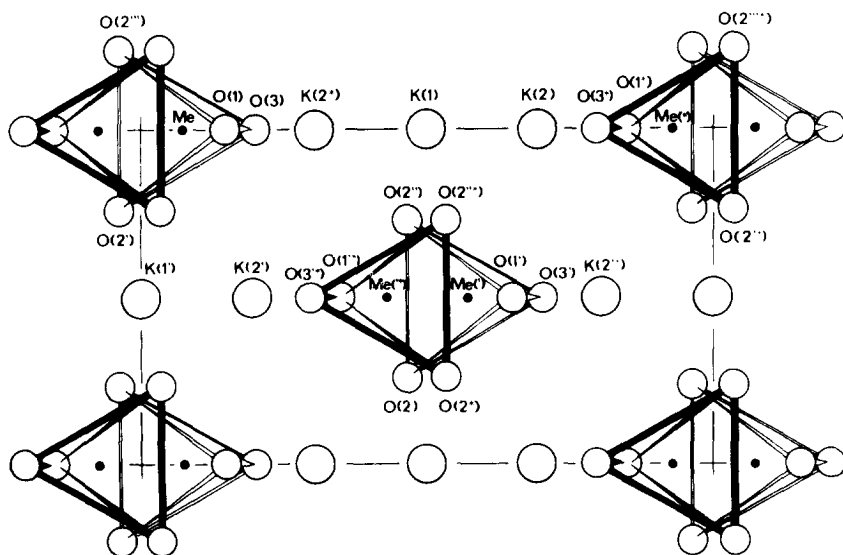


FIG. 1. Projection sur le plan  $xy0$  parallèlement à  $z$ .

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES ENTRE VECTEURS ATOMIQUES (°) DANS LE TÉTRAÈDRE  $MeO_4^a$ 

(1×) <sup>b</sup>	Me-O(1)	1.719(7)	(2×)	O(1)-O(2)	2.854(9)
(2×)	Me-O(2)	1.758(6)	(1×)	O(1)-O(3)	2.904(17)
(1×)	Me-O(3)	1.768(13)	(1×)	O(2)-O(2')	2.844(15)
			(2×)	O(2)-O(3)	2.845(12)
	(2×)	O(1)-Me-O(2)	110.34(34)		
	(1×)	O(1)-Me-O(3)	112.76(33)		
	(1×)	O(2)-Me-O(2')	108.00(35)		
	(2×)	O(2)-Me-O(3)	107.61(34)		

<sup>a</sup> Écart type entre parenthèses.<sup>b</sup> Multiplicité.

A partir de ces positions, des synthèses de Fourier et de Fourier-différence ont permis de localiser les atomes de potassium puis d'oxygène. Les coordonnées atomiques de cet arrangement, obtenues après une série d'affinements conduisant à une valeur finale du facteur  $R$  de 0.064, sont données dans le Tableau II. Le Tableau III comporte les facteurs anisotropes de température. Seules 779 des 1375 réflexions mesurées ont été utilisées pour les derniers cycles d'affinement, les réflexions pour lesquelles  $F_c < 20$  ayant été éliminées.

### Description de la structure

La structure cristalline de  $K_3(MoO_4)(ReO_4)$  est constituée de tétraèdres irréguliers  $MeO_4$  ayant une face parallèle au plan ( $a, b$ ), l'atome lourd tétracoordiné étant situé dans un miroir (Fig. 1). La distance moyenne Me-O est 1.751 Å; le Tableau IV donne les valeurs des distances interatomiques et des angles entre vecteurs dans ces tétraèdres.

Les atomes de potassium occupent deux sites différents: sur un centre d'inversion ou sur un miroir, dans la proportion 1:2. Ils assurent la cohésion de l'ensemble de la structure dans les trois directions de l'espace. Ils admettent respectivement les coordinences 12 et 10. Dans le premier cas la figure de coordination est un polyèdre à 20 faces

triangulaires admettant le plan de symétrie ( $a, c$ ). Ces polyèdres se joignent par des arêtes communes pour former un enchaînement bidimensionnel de plan moyen ( $0\ 0\ \frac{1}{2}$ ). Le Tableau V donne les distances interatomiques, celles entre l'ion potassium et les oxygènes voisins étant comprises entre 2.80 et 3.56 Å. Dans le second cas la figure de coordination est un polyèdre à 13 faces (10 triangulaires, 1 rectangulaire et 2 trapézoïdales) admettant également le plan de symétrie ( $a, c$ ). Ces polyèdres mettent en commun leurs faces tétraogonales pour former un enchaînement bidimensionnel de plan

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS L'ENVIRONNEMENT DU POTASSIUM DODÉCACOORDINÉ<sup>a</sup>

(2×) <sup>b</sup>	K(1)-O(1)	3.556(14)
(4×)	K(1)-O(2)	2.802(9)
(2×)	K(1)-O(3)	2.797(8)
(4×)	K(1)-O(1')	3.483(7)
(4×)	O(1)-O(1'*)	3.586(14)
(4×)	O(1)-O(2*)	3.579(11)
(2×)	O(1)-O(3)	2.904(17)
(4×)	O(1')-O(2*)	3.511(15)
(4×)	O(1')-O(2)	2.854(9)
(2×)	O(1')-O(1'*)	3.435(14)
(4×)	O(1')-O(3*)	3.549(7)
(4×)	O(2)-O(3)	3.212(12)

<sup>a</sup> Écart type entre parenthèses.<sup>b</sup> Multiplicité.

TABLEAU VI

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS L'ENVIRONNEMENT DU POTASSIUM DÉCACOORDINÉ<sup>a</sup>

(1×) <sup>b</sup>	K(2)–O(1*)	2.656(7)
(4×)	K(2)–O(2*)	2.781(7)
(1×)	K(2)–O(3*)	2.769(14)
(2×)	K(2)–O(2')	3.140(7)
(2×)	K(2)–O(3')	3.138(3)
(2×)	O(1*)–O(2)	3.579(11)
(2×)	O(1*)–O(3')	3.549(7)
(2×)	O(1*)–O(2')	2.511(15)
(2×)	O(2)–O(2'')	3.215(15)
(2×)	O(2)–O(2*)	3.312(15)
(2×)	O(2)–O(3')	2.845(12)
(4×)	O(2*)–O(3*)	3.212(12)
(4×)	O(2*)–O(3')	3.318(11)
(1×)	O(2')–O(2''')	2.844(15)

<sup>a</sup> Écart type entre parenthèses.<sup>b</sup> Multiplicité.

moyen (0 0 1). Les distances interatomiques afférentes sont données dans le Tableau VI, la longueur des distances potassium–oxygène variant de 2.66 à 3.14 Å.

Ces deux types d'enchaînements bidimensionnels parallèles mettent en commun les faces ( $x$  0  $z$ ) de leurs polyèdres pour former un réseau tridimensionnel.

### References

1. O. MULLER ET R. ROY, "Major Ternary Structural Families" Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1974).
2. J. THORET ET J.-P. SILVESTRE, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **279**, 103 (1974).
3. J.-P. SILVESTRE ET J. THORET, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **282**, 165 (1976).