

## Structure cristalline de $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

J. P. PICARD, J. P. BESSE, ET R. CHEVALIER

*Laboratoire de Cristallographie et Physico-Chimie des Matériaux, U.A. 444, Université de Clermont-Fd-II, B.P. 45, 63170 Aubiere, France*

ET M. GASPERIN

*Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, Associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

Received November 3, 1986; in revised form December 22, 1986

The crystal structure of  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was determined from single-crystal X-ray diffractometer data. The compound is monoclinic, space group  $C2$ , with unit cell parameters  $a = 18.90(4)$ ,  $b = 7.066(3)$ ,  $c = 14.17(2)$  Å,  $\beta = 115.4(4)^\circ$ ,  $Z = 8$ . The structure was solved from 4043 observed reflections and refined to an index  $R$  of 0.057. The rhenium atoms are tetrahedrally coordinated and the calcium atoms with eight coordination give rise to  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{10}$  polyhedra. © 1987 Academic Press, Inc.

### I. Introduction

Un des axes de recherche de notre équipe concerne l'étude cristallographique des oxydes doubles de rhénium et d'un élément bivalent (alcalino-terreux, Cd, Hg et Pb) (1-3). Le présent travail concerne l'étude cristallographique du perrhéate de calcium hydraté: en effet, si ces sels alcalino-terreux sont très connus ils n'ont fait l'objet, jusqu'ici, que de très peu d'études cristallographiques.

### II. Partie expérimentale

Bien que le perrhéate de calcium soit soluble, nous avons obtenu des cristaux par un traitement hydrothermal à 300°C et 1600 bars d'une solution sursaturée. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de prismes transparents de composition  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nous avons utilisé leur so-

lubilité dans l'eau pour les obtenir sous une forme sensiblement sphérique afin d'éviter une correction d'absorption liée à la morphologie.

### III. Détermination structurale

L'étude préliminaire par les méthodes de Weissenberg et de précession conduit aux groupes d'espace  $C2/m$ ,  $C2$  ou  $Cm$ ; les paramètres de maille affinés à partir des clichés de poudre sont  $a = 18,90(4)$ ,  $b = 7,066(3)$ ,  $c = 14,17(2)$  Å,  $\beta = 115,4(4)^\circ$ ,  $Z = 8$ .

L'enregistrement des intensités a été effectué sur le diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 du Centre de Mesures Physiques de Clermont-Fd. L'exploration de l'unité asymétrique conduit à enregistrer 4043 réflexions dans les conditions suivantes: radiation  $\text{MoK}_\alpha$ , monochromateur lame de graphite  $0^\circ < \theta \leq 45^\circ$ , intégration

TABLEAU I

COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS  
D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENTS, LES ÉCARTS  
TYPES SONT DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES

	x	y	z	$B_{eq}^a$
Re(1)	3269(1)	0(0)	1689(2)	0.91(0.04)
Re(2)	5758(1)	2239(4)	4341(2)	0.83(0.04)
Re(3)	1729(1)	1760(1)	3316(2)	0.83(0.04)
Re(4)	4242(1)	4525(4)	663(2)	0.77(0.04)
Ca(1)	6498(6)	1937(12)	2008(7)	0.7(0.2)
Ca(2)	3513(5)	4911(14)	2997(7)	0.7(0.2)
O(1)	4262(15)	194(41)	5252(19)	1.9(0.3)
O(2)	1714(14)	226(37)	2401(17)	0.8(0.2)
O(3)	2618(20)	561(45)	432(26)	2.7(0.4)
O(4)	2380(10)	947(23)	4507(13)	0.6(0.2)
O(5)	3262(21)	1552(56)	2690(25)	2.0(0.4)
O(H <sub>2</sub> O)(6)	2148(11)	2236(32)	6266(14)	0.6(0.2)
O(7)	1956(15)	2932(41)	8195(22)	2.4(0.3)
O(8)	3712(9)	3040(20)	9666(10)	0.2(0.1)
O(9)	3710(21)	4029(51)	4835(26)	2.9(0.5)
O(10)	2076(9)	3996(24)	3075(12)	0.5(0.2)
O(H <sub>2</sub> O)(11)	2233(17)	4662(47)	1387(21)	1.8(0.3)
O(12)	4792(12)	2887(26)	3805(15)	1.1(0.2)
O(13)	4805(14)	3555(32)	8738(19)	1.6(0.3)
O(14)	805(12)	2013(29)	3241(15)	1.1(0.2)
O(H <sub>2</sub> O)(15)	534(12)	2373(29)	6305(15)	1.1(0.2)
O(16)	3893(16)	2279(33)	6606(20)	0.9(0.3)
O(H <sub>2</sub> O)(17)	469(18)	4807(42)	1091(21)	2.4(0.4)
O(18)	3882(25)	4767(49)	1562(31)	2.1(0.5)
O(19)	4149(21)	164(51)	1561(26)	3.6(0.5)
O(20)	9143(12)	1837(32)	75(15)	1.2(0.2)

$$^a B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

TABLEAU II

DISTANCES (Å) ET ANGLES (°)  
CARACTÉRISTIQUES, LES ÉCARTS TYPES  
SONT DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES

Polyèdres du rhénium			
Re(1)–O(7)	1.55(3)		
Re(1)–O(3)	1.72(3)		
Re(1)–O(19)	1.75(4)	$\langle \text{Re–O} \rangle = 1.70_5$	
Re(1)–O(5)	1.80(4)		
O(7)–Re(1)–O(3)	102.7(1.4)		
O(7)–Re(1)–O(19)	112.9(1.7)		

TABLEAU II—Continu

Polyèdres du rhénium			
O(7)–Re(1)–O(5)	113.3(1.8)		
O(3)–Re(1)–O(19)	99.6(1.8)		
O(3)–Re(1)–O(5)	115.5(1.6)		
O(19)–Re(1)–O(5)	111.8(1.7)		
Re(2)–O(1)	1.56(3)		
Re(2)–O(12)	1.71(2)		
Re(2)–O(9)	1.72(3)	$\langle \text{Re–O} \rangle = 1.68$	
Re(2)–O(16)	1.73(3)		
O(1)–Re(2)–O(12)	102.7(1.2)		
O(1)–Re(2)–O(9)	121.9(1.4)		
O(1)–Re(2)–O(16)	112.2(1.4)		
O(12)–Re(2)–O(9)	107.7(1.4)		
O(12)–Re(2)–O(16)	100.0(1.1)		
O(9)–Re(2)–O(16)	102.0(1.7)		
Re(3)–O(2)	1.68(2)		
Re(3)–O(4)	1.705(1)		
Re(3)–O(14)	1.71(2)	$\langle \text{Re–O} \rangle = 1.72$	
Re(3)–O(10)	1.79(2)		
O(2)–Re(3)–O(4)	108.2(0.9)		
O(2)–Re(3)–O(14)	109.9(1.0)		
O(2)–Re(3)–O(10)	107.9(1.1)		
O(4)–Re(3)–O(14)	112.2(1.0)		
O(4)–Re(3)–O(10)	108.5(0.7)		
O(14)–Re(3)–O(10)	109.9(0.9)		
Re(4)–O(18)	1.69(5)		
Re(4)–O(8)	1.70(1)		
Re(4)–O(13)	1.77(2)	$\langle \text{Re–O} \rangle = 1.74$	
Re(4)–O(20)	1.81(2)		
O(18)–Re(4)–O(8)	113.9(1.4)		
O(18)–Re(4)–O(13)	109.5(1.5)		
O(18)–Re(4)–O(20)	105.0(1.4)		
O(8)–Re(4)–O(13)	106.0(0.9)		
O(8)–Re(4)–O(20)	105.5(0.7)		
O(13)–Re(4)–O(20)	117.0(1.1)		

Polyèdres du calcium

Ca(1)–OH <sub>2</sub> (17)	2.36(3)		
Ca(1)–O(8)	2.36(2)		
Ca(1)–O(2)	2.38(3)		
Ca(1)–O(16)	2.39(4)		
Ca(1)–O(13)	2.50(3)	$\langle \text{Ca(1)–O} \rangle = 2.46$	
Ca(1)–OH <sub>2</sub> (11)	2.52(4)		
Ca(1)–O(10)	2.52(2)		
Ca(1)–OH <sub>2</sub> (6)	2.68(2)		
Ca(2)–OH <sub>2</sub> (15)	2.39(2)		
Ca(2)–O(18)	2.42(5)		
Ca(2)–O(5)	2.42(5)		
Ca(2)–OH <sub>2</sub> (11)	2.52(2)	$\langle \text{Ca(2)–O} \rangle = 2.51$	
Ca(2)–OH <sub>2</sub> (6)	2.54(3)		
Ca(2)–O(9)	2.55(4)		
Ca(2)–O(12)	2.61(2)		
Ca(2)–O(3)	2.63(3)		

tion  $\omega-2\theta$  avec  $\Delta\theta(\text{deg}) = 0,80 + 0,35 \tan \theta$ ; contrôle des intensités toutes les heures; contrôle d'orientation toutes les 100 réflexions.

Les intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz en polarisation, les facteurs de diffusion sont extraits des Tables Internationales de Cristallographie et corrigés des coefficients de diffusion anormale  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$ .

La position des atomes de rhénium est donnée par les sections de Patterson tridimensionnelles. Seul le groupe  $C2$  permet d'expliquer les sections de Patterson, les groupes  $Cm$  et  $C2/m$  engendrant des pics qui ne sont pas observés. Il est ainsi possible de positionner les atomes de calcium et d'oxygène à des distances compatibles avec leur taille.

Un affinement effectué en tenant compte de l'anisotropie d'agitation thermique pour les atomes lourds conduit à un facteur final  $R = 0,057$  pour 4043 réflexions.

Le tableau I rend compte des résultats de l'affinement.

Les distances et angles de liaison caractéristiques sont donnés dans le tableau II.

#### IV. Description et discussion de la structure

Les quatre atomes de rhénium indépendants sont au centre de tétraèdres isolés  $\text{ReO}_4$ . Les distances  $\text{Re}-\text{O}$  se situent entre 1,550 et 1,808 Å, la distance moyenne étant 1,713 Å. Les tétraèdres des rhénium (3) et (4) présentent des distances  $\text{Re}-\text{O}$  s'écartant peu de la moyenne, par contre pour les deux autres  $\text{Re}(1)$  et  $\text{Re}(2)$  les distances courtes  $\text{Re}(1)-\text{O}(7)$  et  $\text{Re}(2)-\text{O}(1)$  sont le signe de la présence d'une double liaison.

La valeur moyenne  $\langle \text{Re}-\text{O} \rangle$  est comparable à celle obtenue pour d'autres perrhéates où le rhénium est es coordination tétraédrique (1,72(5) Å dans  $\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2$  par exemple). Les tétraèdres  $\text{ReO}_4$  sont rangés dans les plans (101) (fig. 1).

Les deux atomes de calcium indépendants sont entourés par huit atomes d'oxygène—trois proviennent de molécules d'eau—les cinq autres appartiennent chacun à un tétraèdre différent. Le polyèdre de coordination est très difficilement descriptible.

Ces polyèdres de  $\text{Ca}(1)$  et  $\text{Ca}(2)$  sont reliés entre eux par deux oxygènes appartenant à des molécules d'eau  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6$  et  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{11}$  pour former l'entité  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{10}$  avec une distance  $\text{Ca}-\text{Ca}$  de 3,73 Å.

Il y a donc deux types de molécules d'eau:

— $\text{O}(\text{H}_2\text{O})(6)$  et  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})(11)$  pontent les deux polyèdres de  $\text{Ca}(1)$  et  $\text{Ca}(2)$ .

— $\text{O}(\text{H}_2\text{O})(15)$  et  $\text{O}(\text{H}_2\text{O})(17)$  ne sont liés qu'à un seul atome de calcium respectivement  $\text{Ca}(2)$  et  $\text{Ca}(1)$ .

Les dix atomes d'oxygène de l'entité  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{10}$  appartiennent à huit tétraèdres  $\text{ReO}_4$  différents ce qui assure la cohésion de la structure. Il n'a pas été possible de localiser les atomes d'hydrogène et il est difficile, d'après les distances interatomiques, de mettre en évidence les liaisons hydrogène (celles-ci n'étant pas indispensables à la cohésion de la structure).

La structure de ce perrhéate est très différente de celle  $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4). En effet si dans les deux cas on a l'existence de tétraèdres  $\text{ReO}_4$  le magnésium, contrairement au calcium, est au centre d'un octaèdre  $\text{Mg}(\text{OH}_2)_4\text{O}_2$ , les deux oxygènes appartenant à deux tétraèdres  $\text{ReO}_4$  différents ce qui forme le groupement  $\text{Mg}(\text{OH}_2)_4(\text{ReO}_4)_2$ . Les quatre molécules d'eau jouent donc le même rôle tandis que, dans le perrhéate de calcium, elles interviennent différemment dans l'édifice structural.

En effet, deux molécules d'eau participent à la cohésion de l'édifice par pontage des deux polyèdres  $\text{Ca}(1)$  et  $\text{Ca}(2)$ , les deux autres ne paraissant pas indispensables à la structure.

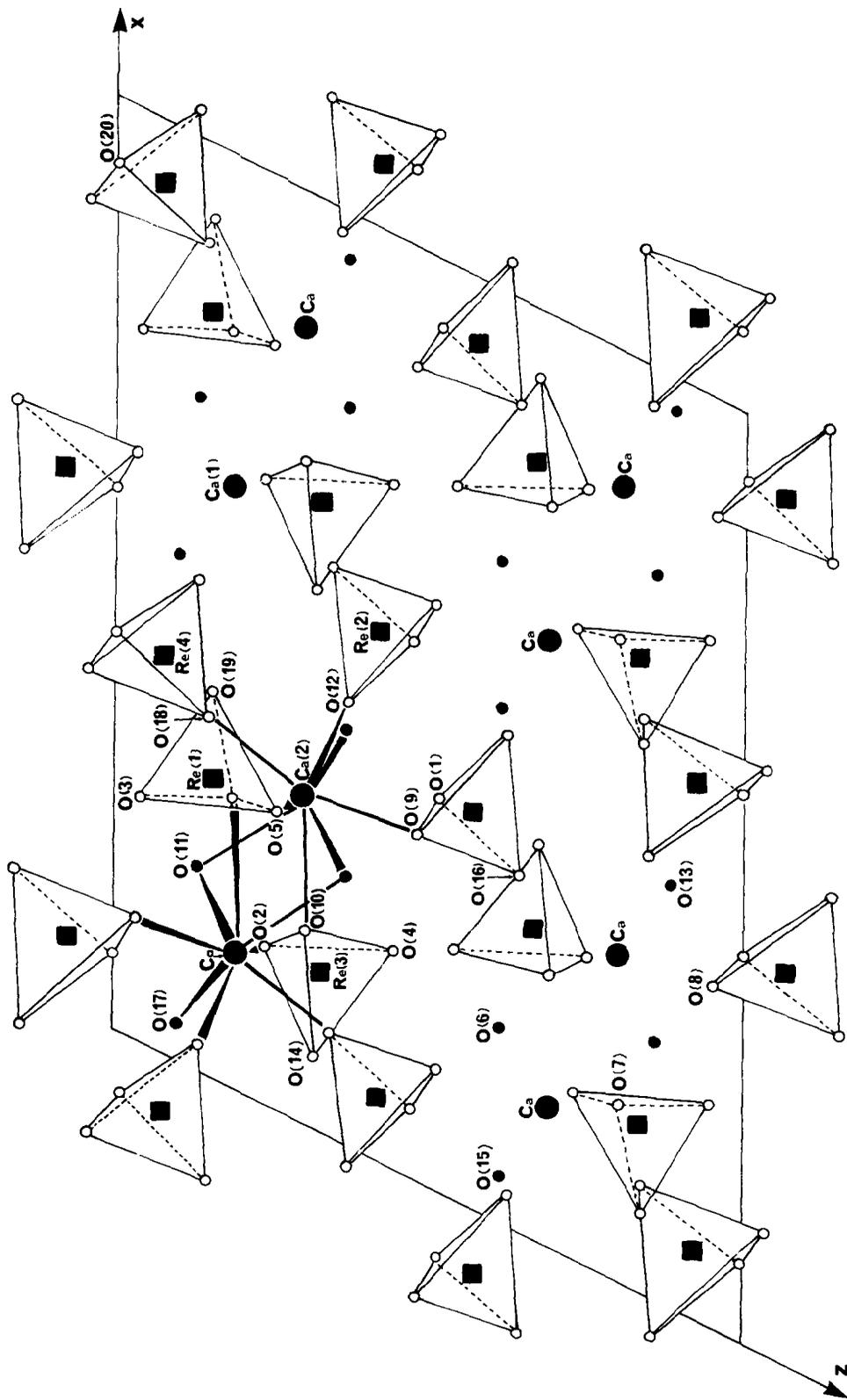


Fig. 1. Projection de la structure dans le plan  $xOz$ . (■) Re, (●) Ca, (○) O, (●)  $O(H_2O)$ .

**Références**

1. G. BAUD, J. P. BESSE, R. CHEVALIER, ET B. L. CHAMBERLAND, *J. Solid State Chem.* **28**, 157 (1979).
2. J. P. PICARD, G. BAUD, J. P. BESSE, R. CHEVALIER, ET M. GASPERIN, *Acta Crystallogr., Sect. B* **38**, 2242 (1982).
3. J. P. PICARD, G. BAUD, J. P. BESSE, R. CHEVALIER, ET M. GASPERIN, *J. Less-Common Met.* **96**, 171 (1984).
4. R. G. MATVEEVA, M. B. VARFOLOMEEV, N. B. SAMRAJ, ET H. J. LUNK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **532**, 193 (1986).