

Strukturverfeinerung von Rubidumperrhenat bei 297 und 159 K

Structure Refinement of Rubidium Perrhenate at 297 and 159 K

Peter Rögner und Klaus-Jürgen Range*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-W-8400 Regensburg

Z. Naturforsch. **48b**, 233–234 (1993); eingegangen am 30. September 1992

Rubidium Perrhenate, Structure Refinement, Scheelite-Type Structure

The scheelite-type structure of rubidium perrhenate, RbReO_4 , has been confirmed and refined from single-crystal X-ray data at two temperatures. The compound crystallizes tetragonally, space group $I4_1/a$, with $a = 5,8401(5)$, $c = 13,265(2)$ Å at 297(1) K, and $a = 5,8289(7)$, $c = 13,109(2)$ Å at 159(3) K, respectively. Except for a significant decrease in the anisotropic displacement factors, the changes in the structural parameters at low temperature are rather small.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zu temperaturinduzierten Phasenumwandlungen

gen von CsReO_4 [1] und TlReO_4 [2] interessierte uns zu Vergleichszwecken auch die Temperaturabhängigkeit der Strukturparameter von RbReO_4 . Für diese Verbindung war die Strukturtypzuordnung (Scheelit-Typ, Raumgruppe $I4_1/a$) bereits 1937 von Beintema [3] korrekt vorgenommen worden, strukturelle Details waren aber bis jetzt unbekannt. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Strukturverfeinerung von RbReO_4 bei 297 und 159 K.

Rubidumperrhenat wurde durch Neutralisation von Perrheniumsäure mit Rubidiumcarbonat dargestellt und mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Einkristalle erhielt man durch langsames Verdunsten des Wassers einer gesättigten RbReO_4 -Lösung bei R.T. Dabei bilden sich pseudooktaedrische Kristalle, an denen nur die Formen $\{112\}$ und $\{101\}$ beobachtet werden konnten. Beim Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung entstanden dendritische Aggregate von RbReO_4 .

Datensätze wurden bei 297 und 129 K am Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD-4, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) gesammelt. Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturanalyse finden sich in Tab. I.

Strukturtyp	Scheelit	
Raumgruppe	$I4_1/a$	
Meßtemperatur [K]	297(1)	129(3)
Gitterkonstanten		
a [Å]	5,8401(5)	5,8289(7)
c [Å]	13,265(2)	13,109(2)
c/a	2,2713(4)	2,2490(4)
Volumen der EZ [Å ³]	452,42(7)	445,4(1)
Formeleinheiten/EZ		4
Kristallgröße [µm]	150 × 140 × 120	165 × 135 × 150
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4	
Strahlung, Monochromator	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073$ Å), Graphit	
Meßgeometrie	$\omega/2\theta$ -scan	
Abtastwinkel [°]	0,55 + 0,35 tan θ	0,50 + 0,35 tan θ
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ [Å ⁻¹]	0,807	0,904
hkl -Grenzen	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $0 \leq l \leq 21$	$-10 \leq h \leq 10$ $0 \leq k \leq 10$ $-23 \leq l \leq 0$
Gemessene Reflexe	1715	1479
Unabhängige Reflexe, R_{int}	496, 0,032	679, 0,026
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	37,5	38,1
Absorptionskorrektur	DIFABS	
Korrekturfaktoren (min, max)	0,776, 1,181	0,894, 1,132
Variable, $(\Delta/\sigma)_{\max}$	16, 0,002	16, 0,001
Extinktionskoeffizient	4,0(1) · 10 ⁻⁷	1,60(4) · 10 ⁻⁷
R, R_w	0,059, 0,067	0,030, 0,023
$(\Delta\rho)_{\max}$ [e · Å ⁻³]	4,0	2,3

Tab. I. Kristallographische Daten und Daten zur Strukturanalyse von RbReO_4 bei 297 und 159 K. (Standardabweichungen der letzten Stelle sind wie in allen Tabellen in Klammern angegeben.)

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/93/0200-0233/\$ 01.00/0

* Sonderdruckenforderungen an Prof. Dr. K.-J. Range.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Besetzte Punktlagen (Ursprung in $\bar{1}$)					
Atom	Punktlage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^*
Re	4a	0	1/4	1/8	0,0141(2)
		0	1/4	1/8	0,00583(5)
Rb	4b	0	1/4	5/8	0,0239(5)
		0	1/4	5/8	0,0089(1)
O	16f	0,1059(11)	0,0320(11)	0,1989(5)	0,026(2)
		0,1125(4)	0,0341(4)	0,2004(2)	0,0129(6)

Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Re	0,0138(3)	U_{11}	0,0145(4)	0	0	0
	0,00573(8)	U_{11}	0,00604(9)	0	0	0
Rb	0,0261(6)	U_{11}	0,0196(9)	0	0	0
	0,0096(1)	U_{11}	0,0076(2)	0	0	0
O	0,024(3)	0,029(3)	0,027(3)	0,0062(2)	0,002(2)	0,007(2)
	0,013(1)	0,013(1)	0,012(1)	0,0043(8)	-0,0013(8)	0,0045(8)

Tab. II. Ortsparameter und Temperaturfaktoren [\AA^2] für RbReO_4 bei 297 (erste Zeile) und 159 K (zweite Zeile).

* U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Aus einer Pattersonsynthese wurden die Positionen der Schweratome in den speziellen Punktlagen 4a und 4b ermittelt, eine anschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte den Sauerstoff in der allgemeinen Punktlage 16f. Nach Abschluß der isotropen Verfeinerung (Programm SHELX-76 [4]) wurde eine numerische Absorptionskorrektur gerechnet (Programm DIFABS [5]). Die abschließende anisotrope Verfeinerung unter Einschluß eines Extinktionsparameters konvergierte bei $R = 0,059$, $R_w = 0,067$ (297 K) bzw. $R = 0,030$, $R_w = 0,023$ (159 K). Restelektronendichten in der Nähe der Schweratome sind auf eine ungenügende Absorptionskorrektur zurückzuführen. Die resultierenden Atompositionen und anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. II, wichtige Atomabstände und Winkel in Tab. III zusammengestellt*.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung bestätigen die von Beintema [3] für RbReO_4 vorgeschlagene Scheelit-Struktur. Insgesamt sind die temperaturabhängigen Änderungen der Strukturparameter relativ gering. Die für RbReO_4 angedeutete geringfügige Zunahme des Re-O-Abstandes im

Tab. III. Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$].

		297 K	159 K
1. ReO_4 -Tetraeder			
Re-O	(4 \times)	1,722(6) \AA	1,729(2) \AA
O-O	(4 \times)	2,802(9) \AA	2,817(3) \AA
O-O	(2 \times)	2,831(9) \AA	2,838(3) \AA
O-Re-O	(2 \times)	110,6(3) $^\circ$	110,3(1) $^\circ$
O-Re-O	(4 \times)	108,9(3) $^\circ$	109,1(1) $^\circ$
2. RbO_8 -Dodekaeder			
Rb-O	(4 \times)	2,924(6) \AA	2,900(2) \AA
Rb-O	(4 \times)	2,995(6) \AA	2,970(2) \AA
3. Schweratomabstände			
Re-Rb		4,130 \AA	4,122 \AA
Rb-Rb, Re-Re		4,419 \AA	4,386 \AA

tetraedrischen ReO_4 -Anion bei tiefen Temperaturen wurde auch für NH_4ReO_4 [6] gefunden und dürfte daher signifikant sein.

Herrn Dr. U. Klement und Frau U. Schiebl danken wir für ihre Hilfe bei der Sammlung der Diffraktometerdaten. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Graduiererkolleg „Komplexität in Festkörpern: Phononen, Elektronen und Strukturen“) und der Fonds der Chemischen Industrie förderten unsere Arbeiten durch eine Forschungsbeihilfe.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56848, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] K.-J. Range, P. Rögner, A. M. Heyns und L. C. Prinsloo, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1513 (1992).
 [2] P. Rögner und K.-J. Range, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, erscheint demnächst.
 [3] J. Beintema, *Z. Kristallogr.* **97**, 300 (1937).
 [4] G. M. Sheldrick, SHELX-76. Program for Crystal

- Structure Determination. University of Cambridge, England (1976).
 [5] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A 39**, 159 (1983).
 [6] G. J. Kruger und E. C. Reynhardt, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 259 (1978).