

**Ein Orthoperrhenat mit flächenverknüpften  $\text{ReO}_6$ -Oktaedern: Hochdrucksynthese und Kristallstruktur von  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$**

An Orthoperrhenate with Face-Sharing  $\text{ReO}_6$  Octahedra:  
High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$

Klaus-Jürgen Range\* und  
Alexandra Atzesdorfer

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

Z. Naturforsch. **48b**, 237–239 (1993);  
eingegangen am 30. September 1992

Tripotassium Sodium Diorthoperrhenate,  
High-Pressure Synthesis, Crystal Structure

The title compound was prepared by high-pressure reaction of rhenium metal with technical grade (i.e., Na containing)  $\text{KO}_3$  in a modified Belt-type apparatus (20 kbar, 1000 °C, 60 min, Au capsule). The amber-coloured crystals are very hygroscopic and decompose rapidly when exposed to air.  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$  crystallizes hexagonally, space group  $P6_3/mmc$ , with  $a = 6.012(1)$ ,  $c = 14.342(14)$  Å,  $c/a = 2.386$  and  $Z = 2$ . The structure was refined to  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.023$  for 422 independent, absorption-corrected reflections with  $I > \sigma(I)$ .  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$  is isostructural with  $6\text{H}-\text{BaTiO}_3$ , a perovskite variant, and contains Na and Re in octahedral coordination. Two  $\text{ReO}_6$  octahedra are face-sharing, thus creating a  $\text{Re}_2\text{O}_9$  double octahedron with a Re–Re distance of 2.92 Å.

Die Strukturchemie der Alkaliperrhenate wird ganz überwiegend durch das tetraedrische Anion  $\text{ReO}_4^-$  („Metaperrhenate“) bestimmt [1–6]. Wenig ist über die Verbindungen mit den Anionen  $\text{ReO}_3^{3-}$  („Mesoperrhenate“) [7] oder  $\text{ReO}_6^{2-}$  („Orthoperrhenate“) [8] bekannt. Strukturell eindeutig charakterisierte Alkalimetallorthoperrhenate sind  $\text{Li}_3\text{ReO}_6$  und  $\text{Na}_5\text{ReO}_6$ . Hoppe und Betz [8] fanden, daß diese Verbindungen in einer monoklin verzerrten Ordnungsvariante der NaCl-Struktur kristallisieren, und wiesen zugleich auf Schwierigkeiten bei der Darstellung gemischter Orthoperrhenate  $\text{A}_x\text{A}'_y\text{ReO}_6$  ( $\text{A}, \text{A}' = \text{Li}-\text{Cs}$ ;  $x + y = 5$ ) hin. Bei – bisher erfolglosen – Versuchen zur

Darstellung von  $\text{K}_2\text{ReO}_4$  aus Rheniummetall und  $\text{KO}_2$  erhielten wir nun unter Hochdruckbedingungen das erste Di-Orthoperrhenat,  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$ .

Nach der Umsetzung eines Gemisches aus  $\text{Re} + 2\text{KO}_2$  bei 20 kbar, 1000 °C (modifizierte Belt-Apparatur [9], Goldtiegel, 60 min) bestand das Produkt aus bernsteinfarbenen Kristallen, eingebettet in eine Matrix aus schwarzen (Re) und farblosen (bisher nicht identifizierten) Bestandteilen. Die Kristalle erwiesen sich als stark hygroskopisch und zerliefen an der Laborluft rasch zu einer farblosen, viskosen Flüssigkeit. Ein in der Glovebox ausgesuchter Kristall ( $120 \times 120 \times 120 \mu\text{m}$ ) wurde unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen und zur Datensammlung am Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD-4, MoK $\alpha$ , Graphitmonochromator) verwendet. Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturanalyse finden sich in Tab. I.

Die Struktur konnte in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  gelöst werden. Aus einer Pattersonsynthese wurden die Positionen der Re-Atome in der Punktlage 4f ermittelt, anschließende Differenz-Fouriersynthesen zeigten die Alkalimetalle in 2a, 2b und 4f, sowie den Sauerstoff in 6h und 12k.

Tab. I. Kristallographische Daten und Daten zur Strukturanalyse von  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$ . (Standardabweichungen der letzten Stelle sind wie in allen Tabellen in Klammern angegeben).

Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Meßtemperatur [K]	298
Gitterkonstanten	
$a$ [Å]	6,012(1)
$c$ [Å]	14,342(14)
$c/a$	2,386
Volumen der EZ [Å <sup>3</sup> ]	450,0(8)
Formeleinheiten/EZ	2
Kristallgröße [ $\mu\text{m}$ ]	$120 \times 120 \times 120$
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung,	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ Å),
Monochromator	Graphit
Meßgeometrie	$\omega/2\theta$ -scan
Abtastwinkel [°]	$0,75 + 0,35 \tan \theta$
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}}$ [Å <sup>-1</sup> ]	0,807
$hkl$ -Grenzen	$-9 \leq h \leq +9$ $-9 \leq k \leq 0$ $-23 \leq l \leq +23$
Gemessene Reflexe	4239
Beobachtete Reflexe mit $I > \sigma(I)$	3487
Absorptionskorrektur	DIFABS
Korrekturfaktoren (min, max)	0,765, 1,534
Unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}}$	422, 0,033
Variable, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	21, 0,001
$R, R_w$	0,031, 0,023
$(\Delta \rho)_{\text{max}}$ [ $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	+4,35, -3,65

\* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. K.-J. Range.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-W-7400 Tübingen  
0932-0776/93/0200-0237/\$ 01.00/0



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.

Atom	Punktlage	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}^*$
K(1)	2b	0	0	1/4	0,025(2)
K(2)	4f	1/3	2/3	0,1139(1)	0,029(2)
Na	2a	0	0	0	0,022(4)
Re	4f	1/3	2/3	0,8518(1)	0,0136(3)
O(1)	6h	0,5319(8)	0,064(2)	1/4	0,016(5)
O(2)	12k	0,368(1)	0,1840(7)	0,0919(5)	0,021(5)

Tab. II. Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$ .

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

Nach Abschluß der isotropen Verfeinerung (Programm SHELX-76 [10]) fielen ein sehr hoher Temperaturfaktor für K in der Punktlage 2a, sowie zu kurze K–O-Abstände auf. Die Vermutung, daß die Punktlage 2a nicht mit K, sondern mit Na besetzt ist, konnte bestätigt werden: EDX-Analysen des vermessenen Kristalls zeigten das Vorhandensein von K und Na im Verhältnis von etwa 3:1 an. Offenbar stammte das Na aus dem zur Umsetzung verwendeten technischen  $\text{KO}_2$ , das, wie später ermittelt wurde, merkliche Mengen an Na enthält. Nach Einsetzen von Na in die Punktlage 2a und erneuter isotroper Verfeinerung wurde eine numerische Absorptionskorrektur gerechnet (Programm DIFABS [11]). Die abschließende anisotrope Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0,031$ ,  $R_w = 0,023$  für 422 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I > \sigma(I)$ . Restelextronendichten in der Nähe der Schweratome sind auf eine ungenügende Absorptionskorrektur zurückzuführen. Die resultierenden Ortsparameter und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. II, wichtige Atomabstände in Tab. III zusammengestellt\*.

Tab. III. Ausgewählte Atomabstände [ $\text{\AA}$ ].

Re–O(2)	1,752(6)	3×	Na–O(2)	2,326(6)	6×
–O(1)	2,053(4)	3×			
K(1)–O(2)	2,969(6)	6×	K(2)–O(1)	2,843(5)	3×
–O(1)	3,024(7)	6×	–O(2)	3,028(5)	6×
			–O(2)	3,336(8)	3×

Die Kristallstruktur von  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$  (Abb. 1) schließt sich eng an die einer hexagonalen Perows-

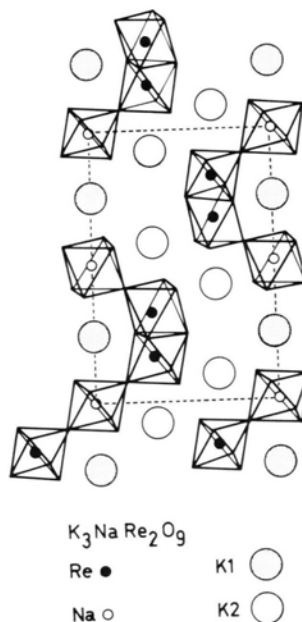


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$ .

kitvariante,  $6\text{H}-\text{BaTiO}_3$  [12], an. Rhenium und Natrium sind oktaedrisch durch Sauerstoff koordiniert (Tab. III). Auffallendstes Strukturmerkmal sind  $\text{Re}_2\text{O}_9$ -Doppeloktaeder, die durch Flächenverknüpfung zweier  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder gebildet werden. Die Re-Atome sind deutlich aus den Schwerpunkten der Oktaeder herausgerückt, ihr Abstand beträgt  $d(\text{Re}-\text{Re}) = 2,92 \text{\AA}$ .

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Kristallstrukturen von  $\text{K}_3\text{NaRe}_2\text{O}_9$  und  $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$  [13] nahezu identisch sind – ein weiteres Beispiel für die häufig beobachtete Analogie zwischen Perrhenaten und Periodaten.

Herrn Dr. U. Klement danken wir für die Sammlung der Diffraktometerdaten, dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung auch dieser Arbeit.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56850, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] J. Beintema, *Z. Kristallogr.* **97**, 300 (1937).
- [2] T. Betz und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **500**, 23 (1983).
- [3] B. J. Morrow, *Acta Crystallogr.* **13**, 443 (1960).
- [4] B. Krebs und K. D. Hasse, *Acta Crystallogr.* **B32**, 1334 (1976).
- [5] K.-J. Range, P. Rögner, A. M. Heyns und L. C. Prinsloo, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1513 (1992).
- [6] P. Rögner und K.-J. Range, *Z. Naturforsch.* **48b**, 233 (1993).
- [8] T. Betz und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **512**, 19 (1984).
- [9] K.-J. Range und R. Leeb, *Z. Naturforsch.* **30b**, 889 (1975).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (1976).
- [11] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 159 (1983).
- [12] R. D. Burbank und H. T. Evans, *Acta Crystallogr.* **1**, 330 (1948).
- [13] B. Brehler, H. Jacobi und H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 301 (1968).