

(Fig. 1) sont coordonnés chacun à deux atomes de cadmium. Les atomes d'oxygène reliés à S(2) et S(3), dans l'une ou l'autre orientation, notés O(3–6) sont reliés respectivement à aucun, un, deux et deux atomes de cadmium. On peut penser que des liaisons hydrogène sont établies entre les deux groupements hydroxyle OH(1) et OH(2) et l'atome O(3) non relié au cadmium (Tableau 2). Contrairement à ce que nous avons décrit pour les structures cristallines des variétés β et γ de $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, il n'existe pas de relations évidentes entre la structure de la phase α et le type structural brucite.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 912–914

Die Kristallstruktur des Raumtemperatur-Rubidium-Tribromomanganats(II)

VON H. FINK UND H.-J. SEIFERT

Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Kassel, D-3500 Kassel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 5. Juli 1980; angenommen am 25. September 1981)

Abstract. $T\text{-RbMnBr}_3$, hexagonal, $P6_3cm$, $a = 12.924$ (2), $c = 6.547$ (3) Å, $D_o = 4.00$, $D_x = 4.00$ g cm^{-3} , $F(000) = 1002$, $\mu = 2814$ cm^{-1} ; 327 symmetry-independent reflexions; $R = 0.065$. The compound is isotypic with KNiCl_3 .

Einleitung. Vor kurzem veröffentlichten Goodyear, Ali & Sutherland (1980) eine Strukturbeschreibung des RbMnBr_3 , nach der dieses im CsNiCl_3 -Typ ($P6_3/mmc$, $a = 7.56$, $c = 6.35$ Å, $Z = 2$) kristallisiert. Wir hatten nun bei der Untersuchung des Systems RbBr/MgBr_2 gefunden, dass die Verbindung RbMgBr_3 neben einer Hochtemperaturmodifikation im CsNiCl_3 -Typ eine Tieftemperaturform mit dreifacher Elementarzelle besitzt (Seifert & Wasel-Nielen, 1977). Eine systematische Suche nach weiteren solchen Verzerrungsvarianten ergab, dass auch RbMnBr_3 unterhalb ~ 470 K mit der vergrößerten Zelle kristallisiert, wie schon eine Pulveraufnahme durch zusätzliche Reflexe erkennen lässt (Fig. 1). [Der Umwandlungspunkt liess sich aufgrund des zu kleinen enthalpischen Effekts mittels DTA nicht nachweisen, wohl aber durch Hochtemperaturröntgenaufnahmen nach Simon (1970).]

RbMnBr_3 (F.p. 725 K) wurde präpariert durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen von getrocknetem RbBr und wasserfreiem MnBr_2 in einer evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampulle und anschliessendes langsames Abkühlen. Die hygroskopischen Kristalle wurden unter Argon in Glaskapillaren abgefüllt.

Références

- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1744.
International Tables for X-ray Crystallography (1962).
 Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
 LABARRE, J., LOUËR, D., LOUËR, M. & GRANDJEAN, D. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 3250–3253.
 LABARRE, J., LOUËR, D., LOUËR, M. & GRANDJEAN, D. (1976b). *Acta Cryst.* **B32**, 3253–3257.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
 WALTER-LÉVY, L., GROULT, D. & VISSER, J. W. (1974). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 67–71.

De Jong–Boumann- und Präzessionsaufnahmen zeigen, dass die Elementarzelle des $T\text{-RbMnBr}_3$, die gleiche c -Achse wie die Hochtemperaturmodifikation im CsNiCl_3 -Typ besitzt, jedoch können sehr schwache zusätzliche Reflexe in der a^*, b^* -Ebene nur durch Vergrößerung der a -Achse ($a' = a\sqrt{3}$) indiziert werden. Die systematischen Auslöschungen $hh0l$, $l = 2n$ führen zu den Raumgruppen $P6_3/mcm$, $P6c2$, $P6_3cm$, $P3cl$ und $P3cl$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Die Gitterkonstanten wurden aus mit Quarz geeichten Guinier-Aufnahmen ermittelt.

Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte an einem nadelförmigen Kristall ($0,09 \times 0,06 \times 1,2$ mm), der auf einem von einem PDP 8/M-Rechner ge-

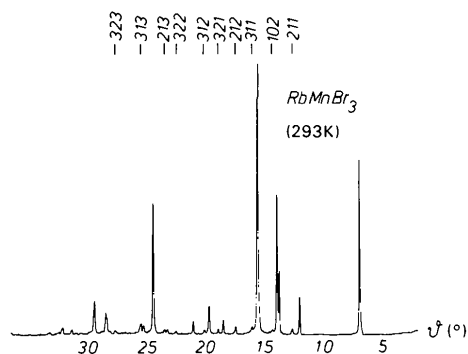


Fig. 1. Pulveraufnahme von $T\text{-RbMnBr}_3$; die zusätzlichen Reflexe sind markiert durch die Indizes hkl .

steuerten Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe (Darmstadt) nach [001] in Richtung der Nadelachse justiert war (Weissenberg-Äquiklinationsverfahren, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator). Registriert wurden 6089 Reflexe der 0. bis 5. Schicht im Bereich $6 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ in ω -Abtastung, von denen sich 1878 mit $|I_o| > 3\sigma(I_o)$ vom Untergrund abhoben. Nach Untergrund- sowie Absorptions- und LP-Faktor-korrektur wurden die Strukturformfaktoren zu 327 symmetrie-unabhängigen Reflexen gemittelt. Die Strukturverfeinerung basierte auf einem kristallchemisch fundierten Modell versetzter Oktaedersäulen der CsNiCl_3 -Struktur und erwies sich als identisch mit der gleichzeitig von Visser, Verschoor & IJdo (1980) für KNiCl_3 gefundenen Struktur. Sie führte nach der Methode der kleinsten Quadrate (Blockmatrix-Verfahren) in der Raumgruppe $P6_3cm$ unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren zu $R = 0,065$ ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$) bezogen auf 327 symmetrieunabhängige Reflexe bzw. $R = 0,108$ mit den Reflexen $F_o = 0$. Eine Überprüfung in anderen Raumgruppen ergab keine Verbesserung. Speziell führte eine Rechnung ohne die Überstrukturreflexe (2070, davon 780 verschieden von Null, 143 symmetrieunabhängig) mit den idealen Lagen in der CsNiCl_3 -Zelle [$z(\text{Rb}) = z(\text{Br}) = \frac{1}{2}$] zu einem R -Wert von 0,16 bzw. 0,19 mit allen Reflexen ($F_o = 0$).

Die Ortskoordinaten* sind in Tabelle 1, die interatomaren Abstände in Tabelle 2 zusammengestellt.

* Listen der anisotropen Temperatur- und der Strukturformfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36452: 3 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Ortskoordinaten von RbMnBr_3 bei Zimmertemperatur in $P6_3cm$; isotrope Temperaturfaktoren

$$B = \frac{1}{2}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

		x	y	z	B (Å ²)
Rb	6(c)	0,3340 (4)	0	0,2985 (10)	3,6
Mn(1)	2(a)	0	0	0	2,0
Mn(2)	4(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,1088 (16)	1,9
Br(1)	6(c)	0,8370 (3)	0	0,2517 (9)	2,1
Br(2)	12(d)	0,3335 (4)	0,5037 (2)	0,3615 (6)	2,3

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) in RbMnBr_3

Mn(1)–Br(1) (3×)	2,662 (4)	Rb–Br(1) (1×)	3,70 (1)
Mn(1)–Br(1') (3×)	2,675 (4)	Rb–Br(1') (2×)	3,751 (6)
Mn(2)–Br(2) (3×)	2,657 (8)	Rb–Br(2) (2×)	3,61 (1)
Mn(2)–Br(2') (3×)	2,679 (8)	Rb–Br(2') (4×)	3,75 (1)

Kürzeste Br–Br–Abstände

Br(1')–Br(1') (2×)	3,650 (4)
Br(2')–Br(2') (2×)	3,650 (7)

Die benötigten Werte (Atomformfaktoren, anomale Dispersion, Absorptionskoeffizienten, thermische Schwingungskoeffizienten) wurden sämtlich den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Zur Durchführung der Berechnungen (Programm *SHELX*; Sheldrick, 1976) stand uns die Anlage TR 440 der GH Kassel zur Verfügung.

Die Struktur des T-RbMnBr_3 unterscheidet sich dadurch vom CsNiCl_3 -Typ, dass von je drei Oktaedersäulen eine in z -Richtung verschoben ist. Dadurch werden auch die Rb^+ -Ionen aus der Idealposition $z = \frac{1}{2}$ so verschoben, dass sie neun Br^- -Ionen als nächste Nachbarn erhalten. (Die Oktaedersäulen sind nicht verdreht.)

Diskussion. Betrachtet man die Verbindung AMX_3 nach dem Modell harter Ionenkugeln, so lassen sich die auftretenden Strukturen in Abhängigkeit von den Ionenradien der beteiligten Bausteine nach dem Goldschmidt'schen Toleranzfaktor $t = (1/\sqrt{2}) \{ [r(A) + r(X)] / [r(M) + r(X)] \}$ klassifizieren. Für $t = 1,00 - 0,82$ resultiert im Falle ternärer Fluoride AMF_3 (Babel, 1967) der Perowskit-Typ: es liegen allseitig-eckenverknüpfte $\text{MX}_{6/2}$ -Oktaeder vor; jedes X^- -Ion ist symmetrisch von zwei M^{2+} -Ionen umgeben. Mit kleiner werdendem t resultieren Verzerrungsvarianten ('tilted octahedra'); mit grösser werdendem $r(A)$ wird die Eckenverknüpfung sukzessive durch Flächenverknüpfung ersetzt, bis schliesslich im CsNiCl_3 nur flächenverknüpfte Oktaedersäulen vorliegen, die durch die A^+ -Ionen zusammengehalten werden. Hier sind die M^{2+} -Ionen linear zueinander angeordnet und beeinflussen die X^- -Ionen stark asymmetrisch.

Ersetzt man das Fluor in den AMX_3 -Verbindungen durch die grösseren Halogene, muss in dem gewählten Bindungsmodell zusätzlich der Energiegewinn berücksichtigt werden, der auf Anionenpolarisation und den damit zusammenhängenden Wechselwirkungen beruht.

Diese Polarisationseffekte sind in CsNiCl_3 maximal, im Perowskit-Typ praktisch gleich Null: Der CsNiCl_3 -Typ überwiegt daher bei den ternären Chloriden, Bromiden und Iodiden. Werden nun die A^+ -Ionen verkleinert, wird zur Erhaltung der 'Polarisationsenergie' die perowskitische Verknüpfung vermieden; es tritt vielmehr der RbMnBr_3 -Typ auf und schliesslich der NH_4CdCl_3 -Typ, in dem zwei Oktaedersäulen zu Doppelsäulen verknüpft sind, wodurch die A^+ -Ionen die KZ 9 erhalten.

Diese Mittelstellung der RbMnBr_3 -Struktur wird auch durch die Zusammenstellung aller AMBr_3 -Strukturen in Tabelle 3 bestätigt. Hier wäre eine Neubearbeitung der Systeme des TiBr_2 und CaBr_2 notwendig.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Tabelle 3. Strukturtypen der Verbindungen $A\text{MBr}_3$

H = CsNiCl_3 -Typ; H' = leicht verzerrter CsNiCl_3 -Typ; N = neue Variante des CsNiCl_3 -Typ; P = Perowskit-Typ; S = verzerrte Stapelvariante zwischen H und P ; B = NH_4CdCl_3 -Typ; ? = unbekannter Strukturtyp; () = nicht untersucht; – = keine Verbindung gefunden; r = Shannon-Radien.

M	$r(M^{2+})$	$A = \text{Cs}$	Rb	K	M	$r(M^{2+})$	$A = \text{Cs}$	Rb	K
$(M = \text{Übergangs-}/d^{10}\text{-Element})$					$(M = \text{Hauptgruppenelement})$				
Ni	0,69	H	H^*	–	Mg	0,72	H^*	N^*/H	K
Co	0,745	H	H	–	Ca	1,00	P	?	?
Fe	0,78	H	H	B	Sr	1,18	P	P	–
V	0,79	H	H	?/N/H	Pb	1,19	P	P	–
Mn	0,83	H^*	N^*/H^*	B	Ba	1,35	–	–	–
Ti	0,86	H	$H(?)$	()					
Cd	0,95	H^*	B^*	B					
$(M = \text{Jahn-Teller-Labiles Übergangselement})$									
			Cu	0,73	S^*	?	?		
			Cr	0,80	H'^*	()	()		

* Einkristalluntersuchungen: RbNiBr_3 : Asmussen, Larsen & Soling (1969); CsMnBr_3 : Goodyear & Kennedy (1972); $H\text{-RbMnBr}_3$: Goodyear, Ali & Sutherland (1980); $T\text{-RbMnBr}_3$, $T\text{-RbMgBr}_3$: diese Arbeit ($T\text{-RbMgBr}_3$: hexagonal, $a = 12,880$; $c = 6,531$ Å; $Z = 6$); CsCuBr_3 : Li & Stucky (1973a); CsCrBr_3 : Li & Stucky (1973b); CsCdBr_3 : Møller (1977); RbCdBr_3 : Natarajan Iyer, Faggiani & Brown (1977); CsCdBr_3 , CsMgBr_3 : McPherson, McPherson & Atwood (1980).

Literatur

- ASMUSSEN, R. W., LARSEN, T. K. & SOLING, H. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 2055–2060.
- BABEL, D. (1967). *Struct. Bonding (Berlin)*, **3**, 1–87.
- GOODYEAR, J., ALI, E. M. & SUTHERLAND, H. H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 671–672.
- GOODYEAR, J. & KENNEDY, D. J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1640–1641.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Bd. I. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LI, T. & STUCKY, G. D. (1973a). *Inorg. Chem.* **12**, 441–445.
- LI, T. & STUCKY, G. D. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 1529–1532.
- MCPHERSON, G. L., MCPHERSON, A. M. & ATWOOD, J. L. (1980). *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 495–499.
- MØLLER, C. K. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 669–672.
- NATARAJAN IYER, M., FAGGIANI, R. & BROWN, I. D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 127–128.
- SEIFERT, H.-J. & WASEL-NIELEN, J. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 503–513.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- SIMON, A. (1970). *J. Appl. Cryst.* **3**, 11–18.
- VISSER, D., VERSCHOOR, G. C. & IJDO, D. W. J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 28–34.
- Acta Cryst.* (1982). **B38**, 914–916

Etude du Nitruetroixooxsmate(VIII) de Potassium: Une Structure de Type Scheelite

PAR YVES LAURENT, RYSZARD PASTUSZAK,* PAUL L'HARIDON ET ROGER MARCHAND

Laboratoire de Chimie Minérale C, LA 254, UER 'SPM', Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 2 février 1981, accepté le 25 septembre 1981)

Abstract. KOsO_3N , $I4_1/a$, $a = 5.646$ (2), $c = 13.027$ (4) Å, $V = 415$ Å³, $Z = 4$, $d_x = 4.66$ Mg m⁻³.

The structure was refined to $R = 0.036$ ($R_w = 0.045$) for 256 reflexions. The Os atom is tetrahedrally surrounded by three O atoms and one N atom at 1.72 Å. The tetrahedra are connected by the K atoms and the structure is related to the scheelite type.

* Adresse permanente: Institut de Chimie et de Technologie Inorganique, Ecole Polytechnique, Gdansk, Pologne.