

Tabelle 3. *Strukturtypen der Verbindungen AMBr₃*

H = CsNiCl₃-Typ; *H'* = leicht verzerrter CsNiCl₃-Typ; *N* = neue Variante des CsNiCl₃-Typ; *P* = Perowskit-Typ; *S* = verzerrte Stapelvariante zwischen *H* und *P*; *B* = NH₄CdCl₃-Typ; ? = unbekannter Strukturtyp; () = nicht untersucht; – = keine Verbindung gefunden; *r* = Shannon-Radien.

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

* Einkristalluntersuchungen: RbNiBr₃: Asmussen, Larsen & Soling (1969); CsMnBr₃: Goodyear & Kennedy (1972); *H*-RbMnBr₃: Goodyear, Ali & Sutherland (1980); *T*-RbMnBr₃, *T*-RbMgBr₃: diese Arbeit (*T*-RbMgBr₃: hexagonal, *a* = 12,880; *c* = 6,531 Å; *Z* = 6); CsCuBr₃: Li & Stucky (1973a); CsCrBr₃: Li & Stucky (1973b); CsCdBr₃: Møller (1977); RbCdBr₃: Natarajan Iyer, Faggiani & Brown (1977); CsCdBr₃, CsMgBr₃: 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 Nitruetroixooamate(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. KOsO₃N, *I*₄/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.

Introduction. On a montré dans nos précédents travaux qu'il existait un parallèle entre certaines structures de nitrures et d'oxydes. En particulier, les nitrures tétraédriques de formule $A^{II}B^{IV}N_2$ (David, Laurent & Lang, 1970; Maunay, Marchand, Guyader, Laurent & Lang, 1971; Wintenberger, Maunay & Laurent, 1973) et $A^I B_2^{IV} N_3$ (David, Laurent, Charlot & Lang, 1973) sont isostructuraux des oxydes $A^I B^{III} O_2$ et $A_2^{IV} B^{IV} O_3$ qui présentent des surstructures de la wurtzite.

De plus, dans le cas des oxynitrures, il y a formation de polyèdres de coordination mixtes oxygène-azote autour de certains atomes comme le silicium, le germanium ou l'aluminium. On observe par exemple la formation:

– de tétraèdres $SiON_3$ dans Si_2N_2O (Idrestedt & Brosset, 1964) et $LiSiON$ (Laurent, Guyader & Roult, 1981) ou $SiO_{4-x}N_x$ dans les 'sialons' et dans les apatites azotées, avec x (limite) = 0,82 dans le composé $Ln_{8,65}V_{1,65}(SiO_{3,2}N_{0,8})_6O_2$ (Guyader, Grekov, Marchand & Lang, 1978);

– de tétraèdres $GeN_{4-x}O_x$ [avec x (limite) $\neq 1$] dans des oxynitrures de germanium et de manganèse (Maunay, Guyader, Laurent & Lang, 1974) ou de zinc (Maunay, Guyader & Laurent, 1973);

– d'octaèdres AlO_4N_2 dans Al_3O_3N de structure spinelle (Lejus, 1962) et dans les composés Ln_2AlO_3N de structure K_2NiF_4 (Marchand, 1976).

On a étendu l'étude cristallographique à des composés contenant de l'osmium qui peut donner avec l'azote des liaisons fortes. La série des composés de formule $A^I OsO_3N$ ($A^I = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$) est connue depuis longtemps (Fritsche & Struve, 1847; Joly, 1891; Brizard, 1899). A la différence des autres oxynitrures qui sont préparés par réaction à l'état solide à haute température, ceux-ci peuvent être synthétisés par voie aqueuse. $KOsO_3N$ est obtenu en traitant une solution aqueuse de OsO_4 dans KOH (200 mg de OsO_4 et 500 mg de KOH dans 4 ml d'eau) par de l'ammoniaque (1 ml de NH_4OH , 6M). Les monocristaux croissent par évaporation lente en dessiccateur.

La structure de $KOsO_3N$ déterminée par Jaeger & Zanstra (1932) est très imprécise. En particulier les positions des anions sont déterminées empiriquement et non affinées. Il en résulte que les distances $Os-O(N)$ égales à 1,62 Å sont très éloignées de la distance $Os-O$ (1,74 Å) déterminée dans OsO_4 (Ueki, Zalkin & Templeton, 1965).

Les paramètres de la maille ont été déterminés et affinés à partir des données obtenues grâce à un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius. L'enregistrement des pics de diffraction a été réalisé avec un cristal de dimensions 0,20 × 0,26 × 0,19 mm, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du Mo (monochromateur de graphite). Les mesures ont été faites pour des valeurs de θ comprises entre 2 et 30° avec un balayage $\omega-2\theta$ d'amplitude $(1 + 0,38 \text{ tg } \theta)^\circ$ et une ouverture $(2,20 +$

0,50 $\text{tg } \theta)$ mm. Les réflexions avec $\sigma(I)/I > 0,04$ ont été remesurées avec un temps de mesure limité à 60 s. Après avoir effectué la moyenne des facteurs de structure des réflexions équivalentes, 256 réflexions telles que $\sigma(I)/I < 1$ ont été utilisées pour l'affinement de la structure. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. On n'a pas effectué de correction d'absorption.

Les calculs ont été effectués grâce à la chaîne de programmes *SDP* (Frenz, 1978).

L'affinement par moindres carrés avec une matrice complète des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'oxygène et d'azote et anisotrope pour les atomes de potassium et d'osmium conduit en tenant compte de l'extinction secondaire à $R = 0,036$ et $R_w = 0,045$.*

Les coordonnées finales rapportées à l'origine sur le centre de symétrie sont rassemblées dans le Tableau 1 et les longueurs et angles de liaison dans le Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure et de température anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36433: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et B équivalents (Å²)*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	B_{eq}
Os	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	1,071 (9)
K	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	1,73 (6)
O,N	-0,104 (1)	0,479 (1)	0,6997 (5)	2,2 (1)

Tableau 2. *Valeurs des distances interatomiques (Å) et des angles (°) avec leurs écarts-type*

$Os-O, N^I$	1,722 (4)	O, N^I-Os-O, N^{II}	111,2 (3)
$Os-O, N^{II}$	1,722 (4)	O, N^I-Os-O, N^{III}	108,6 (1)
$Os-O, N^{III}$	1,722 (4)	O, N^I-Os-O, N^{IV}	108,6 (1)
$Os-O, N^{IV}$	1,722 (4)	$O, N^{II}-Os-O, N^{III}$	108,6 (1)
		$O, N^{II}-Os-O, N^{IV}$	108,6 (1)
		$O, N^{III}-Os-O, N^{IV}$	111,2 (3)
$K-O, N^V$	2,810 (4)	$K-O, N^{IX}$	2,810 (4)
$K-O, N^{VI}$	2,879 (5)	$K-O, N^X$	2,810 (4)
$K-O, N^{VII}$	2,810 (4)	$K-O, N^{XI}$	2,879 (5)
$K-O, N^{VIII}$	2,879 (5)	$K-O, N^{XII}$	2,879 (5)

Code de symétrie

(i) x, y, z	(vii) $x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$
(ii) $-x, \frac{1}{2} - y, z$	(viii) $-\frac{1}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$
(iii) $-\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - z$	(ix) $\frac{3}{4} - y, \frac{1}{4} + x, -\frac{3}{4} + z$
(iv) $\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{3}{4} - z$	(x) $-\frac{3}{4} + y, \frac{1}{4} - x, -\frac{3}{4} + z$
(v) $-x, 1 - y, 1 - z$	(xi) $\frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - z$
(vi) $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$	(xii) $-\frac{3}{4} + y, -\frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - z$

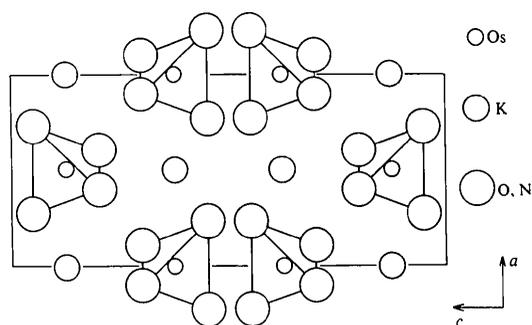


Fig. 1. Projection de la structure selon *b*.

Discussion. La Fig. 1 représente une projection de la structure selon l'axe *b*. KOsO_3N possède une structure de type scheelite dont on peut comparer les paramètres de la maille cristalline avec ceux des composés de formule $\text{KM}^{\text{VII}}\text{O}_4$ possédant le même type structural:

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
KOsO_3N	5,646	13,027	415
KIO_4	5,730	12,604	414
KReO_4	5,675	12,700	409
KTcO_4	5,630	12,87	408.

Les atomes d'oxygène et d'azote sont répartis statistiquement sur une seule position du groupe spatial. Cet arrangement désordonné est analogue à celui des oxygène et des fluor dans le composé KCrO_3F (Ketelaar & Wegerif, 1938) alors que chlore et oxygène sont ordonnés dans KCrO_3Cl (Helmholz & Foster, 1950): la maille est monoclinique mais la structure peut être toutefois rattachée à la structure scheelite.

Les atomes d'osmium se trouvent au centre de tétraèdres presque réguliers formés par trois oxygène et un azote et les distances Os–O(N) déterminées dans cette étude (1,72 Å) sont proches de celles qui ont été observées dans OsO_4 (1,74 Å).

Les atomes de potassium relient entre eux ces tétraèdres en formant des liaisons avec huit O(N) à des distances égales à 2,81 et 2,88 Å.

Références

- BRIZARD, L. (1899). *Ann. Chim. Phys.* **21**(7), 369–383.
- DAVID, J., LAURENT, Y., CHARLOT, J. P. & LANG, J. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 21–24.
- DAVID, J., LAURENT, Y. & LANG, J. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 153–159.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf–Nonius CAD-4 SDP. A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination. Computing in Crystallography*, édité par M. SCHENK, R. OLFHOFF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- FRITSCHÉ, J. & STRUVE, H. (1847). *Z. Prakt. Chem.* **41**, 97–100.
- GUYADER, J., GREKOV, F. F., MARCHAND, R. & LANG, J. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**, 431–438.
- HELMHOLZ, L. & FOSTER, W. R. (1950). *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4971–4974.
- IDRESTEDT, I. & BROSSET, C. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 1879–1886.
- JAEGER, F. M. & ZANSTRA, J. E. (1932). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **51**, 1013–1053.
- JOLY, A. (1891). *C. R. Acad. Sci.* **112**, 1442–1444.
- KETELAAR, J. A. A. & WEGERIF, F. E. (1938). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **57**, 1269–1275.
- LAURENT, Y., GUYADER, J. & ROULT, G. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 911–913.
- LEJUS, A. M. (1962). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2123–2126.
- MARCHAND, R. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 329–331.
- MAUNAYE, M., GUYADER, J. & LAURENT, Y. (1973). *Journées d'Etude sur les Nitrures – JENI I*. Univ. de Rennes.
- MAUNAYE, M., GUYADER, J., LAURENT, Y. & LANG, J. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 92–96.
- MAUNAYE, M., MARCHAND, R., GUYADER, J., LAURENT, Y. & LANG, J. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 561–564.
- UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 157–160.
- WINTENBERGER, M., MAUNAYE, M. & LAURENT, Y. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 1049–1054.