

present study, we did not consider 4s electrons and non-localized electrons of the metal and ligand atoms.

For further study of the anharmonic-vibration effect in  $\text{KCuF}_3$  crystals by X-ray diffraction, it is necessary to measure intensities at higher temperature where anharmonic motion is expected to become larger and the peaks on the difference Fourier map due to the anharmonic vibration become prominent.

We are indebted to Dr M. Sano, Dr E. Miyoshi and Professor H. Kashiwagi for supplying the program *JGRAPH*. Our thanks are also due to Mr N. Kijima who wrote the program *FRPLOT* on the basis of *JGRAPH*. All the difference Fourier maps except Fig. 1 were depicted by *FRPLOT*. Discussions with Professor V. W. Maslen are greatly appreciated.

### References

- BENTLEY, J. & STEWART, R. F. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 60–67.
- COOPER, M. J. (1970a). *Acta Cryst.* **A26**, 208–214.
- COOPER, M. J. (1970b). *Acta Cryst.* **A26**, 292–293.
- COOPER, M. J. & ROUSE, K. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 514–520.
- COOPER, M. J. & ROUSE, K. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 171.
- COOPER, M. J., ROUSE, K. D. & WILLIS, B. T. M. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 484–493.
- ISOBE, M. & MARUMO, F. (1975). *Bull. Tokyo Inst. Technol.* No. 126, pp. 1–5.
- KADOTA, S., YAMADA, I., YONEYAMA, S. & HIRAKAWA, K. (1967). *J. Phys. Soc. Jpn.* **23**, 751–756.
- MAIR, S. L., BARNEA, Z., COOPER, M. J. & ROUSE, K. D. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 806–813.
- MATSUBARA, T. (1952). Unpublished.
- MATSUBARA, T. (1975a). *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 1076–1079.
- MATSUBARA, T. (1975b). *Prog. Theor. Phys.* **53**, 1210–1211.
- MIYAKE, S. & HOSHINO, S. (1958). *Rev. Mod. Phys.* **30**, 172–174.
- ROBERTO, J. B. & BATTERMAN, B. W. (1970). *Phys. Rev. B*, **2**, 3220–3226.
- SKELTON, E. F. & KATZ, L. (1968). *Phys. Rev.* **171**, 801–808.
- SKELTON, E. F., LIN, S. T. & ROTHBERG, G. M. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 39–43.
- STROCK, H. B. & BATTERMAN, B. W. (1972). *Phys. Rev. B*, **5**, 2337–2343.
- TANAKA, K., KONISHI, M. & MARUMO, F. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1303–1308.
- TANAKA, K., KONISHI, M. & MARUMO, F. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1264.
- TANAKA, K. & MARUMO, F. (1982). To be published.
- WILLIS, B. T. M. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 277–300.
- YAMATERA, H. (1979). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **33**, 107–111.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 1427–1430

## Structure du Nitruotrioxoosmate(VIII) de Césium, $\text{CsOsO}_3\text{N}$ ; Comparaison avec $\text{BaSO}_4$

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

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

(Reçu le 4 juin 1981, accepté le 3 décembre 1981)

### Abstract

$\text{CsOsO}_3\text{N}$  is orthorhombic, space group *Pnma*, with  $a = 8.409$  (1),  $b = 7.242$  (1),  $c = 8.089$  (1) Å,  $Z = 4$ ,  $V = 492.6$  (2) Å<sup>3</sup>,  $d_x = 5.19$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 34.8$  mm<sup>-1</sup>. The structure was refined to  $R = 0.043$  for 561 unique reflexions. It consists of isolated  $[\text{OsO}_3\text{N}]$  tetrahedra linked together by  $\text{Cs}^+$  ions. The packing is related to the  $\text{BaSO}_4$ -type structure. The ordered arrangement between O and N atoms leads to quite

different axial ratios with respect to the  $\text{BaSO}_4$ -type compounds. The coordination of the  $\text{Cs}^+$  ions has been found to be 10 according to the 'effective coordination number' method.

### I. Introduction

Des travaux antérieurs ont permis de préparer et de déterminer la structure de composés de formule  $M^1\text{OsO}_3\text{N}$ . Lorsque  $M^1$  est le potassium, la structure est de type scheelite  $\text{CaWO}_4$  (Laurent, Pastuszak, L'Haridon & Marchand, 1982); elle est de type

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

CsReO<sub>4</sub> avec le rubidium (L'Haridon, Pastuszak & Laurent, 1982). Dans les deux cas, on observe la formation de tétraèdres [OsO<sub>3</sub>N]<sup>-</sup> avec arrangement désordonné des atomes d'oxygène et d'azote. La cohésion entre ces tétraèdres est assurée par les cations qui ont une coordinence égale à 8. Le composé CsOsO<sub>3</sub>N présente une structure différente de celles déterminées avec K et Rb, aussi nous avons entrepris son étude.

## II. Partie expérimentale

### 1. Préparation

La préparation de CsOsO<sub>3</sub>N s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier stade on traite une solution aqueuse de KOsO<sub>3</sub>N par du nitrate d'argent et on filtre le précipité du sel d'argent obtenu. On dissout ensuite ce composé dans un excès d'eau avant d'ajouter du chlorure de césium. Après séparation du précipité de chlorure d'argent, on obtient des cristaux jaunes de CsOsO<sub>3</sub>N par lente évaporation en dessiccateur.

### 2. Données cristallographiques

Le cristal utilisé est représenté sur la Fig. 1. L'enregistrement des données a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement K $\alpha$  du molybdène (monochromateur de graphite). Les paramètres de la maille ainsi que leurs écarts types ont été calculés à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions obtenues sur le diffractomètre.

Les groupes spatiaux compatibles avec les extinctions systématiques observées sont *Pnma* et *Pna2*<sub>1</sub>. L'étude de la répartition statistique des modules des facteurs de structure normalisés conduit au groupe centrosymétrique qui a été confirmé par la détermination structurale.

Les mesures de 862 réflexions indépendantes ont été faites dans l'intervalle des angles de Bragg  $2 \leq \theta \leq 30^\circ$  avec un balayage  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $S = (1,05 + 0,35 \times \text{tg } \theta)^\circ$  et une ouverture de compteur de  $(2,5 + 0,5 \text{ tg } \theta)$  mm. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les deux heures a permis de vérifier la stabilité de

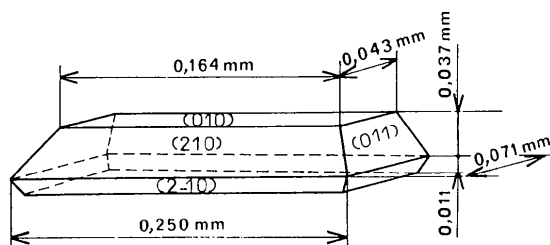


Fig. 1. Représentation du cristal étudié.

l'enregistrement. Les réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation ainsi que des phénomènes d'absorption par application de la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965) à l'aide du programme *AGNOST* (Ahmed, 1976).

La structure a été déterminée et affinée à partir de 561 réflexions satisfaisant au critère  $I \geq \sigma(I)$ .

### 3. Etude structurale

Les atomes d'osmium et de césium ont été localisés par l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle et des synthèses de Fourier des différences ont permis de placer tous les anions.

Tous les calculs ont été effectués grâce à la chaîne de programme *SDP* (Frenz, 1978).

Après quelques cycles d'affinement, il apparaît que l'un des quatre atomes environnant l'osmium se trouve à une distance différente des trois autres. En accord avec la stoechiométrie, nous avons placé l'azote dans cette position.

L'affinement des paramètres de position, des facteurs de température anisotrope pour l'osmium et le césium, isotrope pour l'oxygène et l'azote, en tenant compte des corrections d'extinction secondaire, conduit à la valeur finale de *R* égale à 0,043 (*R*<sub>w</sub> = 0,054).\*

Les coordonnées atomiques obtenues en fin d'affinement sont rassemblées dans le Tableau 1.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36656: 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, *B* équivalents et facteurs d'agitation thermique anisotrope

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>éq</sub> ou <i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
Os	0,12004 (8)	$\frac{1}{4}$	0,84355 (9)	1,90 (1)
Cs	0,1309 (1)	$\frac{1}{4}$	0,3486 (2)	2,64 (2)
O(1)	0,122 (1)	0,054 (2)	0,720 (1)	3,8 (2)
O(2)	-0,042 (2)	$\frac{1}{4}$	0,977 (2)	4,9 (4)
N	0,287 (2)	$\frac{1}{4}$	0,956 (3)	3,6 (3)

La forme du paramètre thermique anisotrope est:

$$\exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2)]. \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0.$$

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$
Os	0,00659 (6)	0,00836 (8)	0,0080 (1)
Cs	0,0071 (1)	0,0155 (2)	0,0101 (2)

### III. Description et discussion de la structure

La Fig. 2 montre la projection selon **b** des structures de  $\text{CsOsO}_3\text{N}$  et  $\text{BaSO}_4$ . Dans les deux cas, la structure est constituée de tétraèdres  $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  reliés entre eux par les cations  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ .

#### 1. Le tétraèdre $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$

Les atomes d'oxygène et d'azote sont répartis sur deux positions particulières 4(c) et une position générale 8(d) du groupe spatial. Au cours de l'affinement, on a remarqué qu'il existait deux types de distance osmium-anion. La première distance correspond à deux atomes indépendants [positions 8(d) et 4(c)], la seconde à un atome en position 4(c). Etant donné la stoechiométrie, on a attribué les deux premières positions à l'oxygène et la dernière à l'azote. On remarque aussi que, dans cette hypothèse, les facteurs de température isotrope des oxygène et azote sont homogènes.

Tableau 2. Valeurs des distances interatomiques (Å) et des angles ( $^\circ$ ) avec leurs écarts types

Tétraèdre de coordination de l'osmium

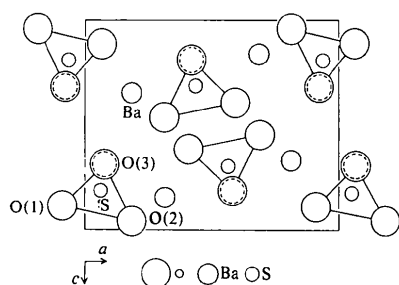
Os—O(1 <sup>i</sup> )	1,739 (8)	O(1 <sup>ii</sup> )—Os—O(1 <sup>ii</sup> )	109,8 (5)
Os—O(1 <sup>ii</sup> )	1,739 (8)	O(1 <sup>i</sup> )—Os—O(2 <sup>i</sup> )	111,4 (3)
Os—O(2 <sup>i</sup> )	1,741 (14)	O(1 <sup>i</sup> )—Os—N <sup>i</sup>	107,7 (4)
Os—N <sup>i</sup>	1,676 (15)	O(1 <sup>ii</sup> )—Os—O(2 <sup>i</sup> )	111,4 (3)
		O(1 <sup>ii</sup> )—Os—N <sup>i</sup>	107,7 (4)
		O(2 <sup>i</sup> )—Os—N <sup>i</sup>	108,8 (7)

Polyèdre de coordination du césium

Cs—O(2 <sup>iii</sup> )	3,088 (14)	Cs—O(1 <sup>i</sup> )	3,324 (8)
Cs—O(1 <sup>iv</sup> )	3,109 (8)	Cs—O(1 <sup>ii</sup> )	3,324 (8)
Cs—O(1 <sup>v</sup> )	3,109 (8)	Cs—O(2 <sup>ix</sup> )	3,342 (14)
Cs—O(1 <sup>vi</sup> )	3,198 (8)	Cs—N <sup>ix</sup>	3,436 (17)
Cs—O(1 <sup>vii</sup> )	3,198 (8)	Cs—N <sup>vi</sup>	3,788 (5)
Cs—N <sup>viii</sup>	3,292 (14)	Cs—N <sup>vii</sup>	3,788 (5)

Code de symétrie

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



L'examen des longueurs de liaison dans le tétraèdre de coordination de l'osmium (Tableau 2) indique que les distances Os—O (1,74 Å) sont supérieures à la distance Os—N (1,68 Å). La distance Os—O est identique à celle qui a été déterminée dans le composé  $\text{OsO}_4$  (Ueki, Zalkin & Templeton, 1965). Par contre, dans les composés  $\text{KOsO}_3\text{N}$  (Laurent *et al.*, 1982) et  $\text{RbOsO}_3\text{N}$  (L'Haridon *et al.*, 1982) où la répartition O—N est désordonnée, on obtient une valeur de la distance Os—(O,N) moyenne entre Os—O et Os—N égale à 1,72 Å dans  $\text{KOsO}_3\text{N}$  et 1,71 Å dans  $\text{RbOsO}_3\text{N}$ .

L'existence d'une liaison plus courte entre l'osmium et l'azote implique une liaison Os—N plus forte que Os—O. Ce phénomène se retrouve dans les composés  $M^{\text{I}}\text{PO}_2\text{F}_2$  qui présentent également des tétraèdres  $[\text{PO}_2\text{F}_2]^-$  dans lesquels oxygène et fluor sont ordonnés (Harrison, Thompson & Trotter, 1966; Trotter & Whitlow, 1967; Harrison & Trotter, 1969). Dans ce cas les distances P—O inférieures aux distances P—F indiquent un caractère  $\pi$  fortement marqué pour les liaisons P—O. Une étude théorique de ce problème est actuellement en cours.

#### 2. Comparaison avec $\text{BaSO}_4$

L'arrangement ordonné des atomes d'oxygène et d'azote conduit à des orientations différentes des tétraèdres ainsi que le montre la Fig. 2. Il en résulte des variations dans les rapports de paramètres cristallins pour les composés présentant la structure de type  $\text{BaSO}_4$ . Le Tableau 3 rassemble les valeurs des rapports  $a/b$ ,  $a/c$  et  $c/b$  pour un certain nombre de composés (Wyckoff, 1965; Muller & Roy, 1974). Les valeurs obtenues dans les cas des tétraèdres  $[\text{AX}_4]$  sont des moyennes calculées pour 32 composés; dans le cas des tétraèdres  $[\text{AX}_3\text{Y}]$ , elles le sont pour sept composés. Les quatre composés possédant des tétraèdres  $[\text{PO}_2\text{F}_2]$  présentent un ordre entre O et F et on remarque que les valeurs extrêmes sont obtenues dans le cas de  $\text{CsOsO}_3\text{N}$ , alors que dans le cas des tétraèdres  $[\text{AX}_3\text{Y}]$  dans lesquels X et Y sont désordonnés ou partiellement ordonnés, on observe des valeurs proches de celles des composés présentant des tétraèdres  $[\text{AX}_4]$ .

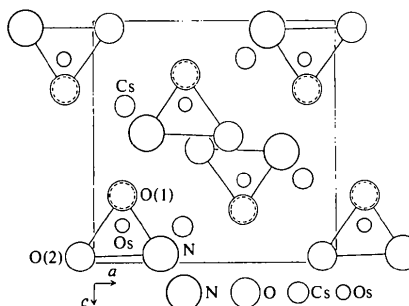


Fig. 2. Projection selon **b** des structures de  $\text{BaSO}_4$  et de  $\text{CsOsO}_3\text{N}$ .

Tableau 3. Comparaison entre les rapports des paramètres de maille de composés ayant une structure de type BaSO<sub>4</sub>

	BaSO <sub>4</sub>	MAX <sub>4</sub>	MAX <sub>3</sub> Y	M <sup>1</sup> PO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CsOsO <sub>3</sub> N
a/b	1,63	1,60	1,53	1,27	1,16
a/c	1,24	1,24	1,20	1,05	1,04
c/b	1,31	1,29	1,28	1,21	1,12

### 3. Coordination du césium

Dans les structures de type BaSO<sub>4</sub>, les cations assurent la cohésion entre sept tétraèdres différents et il est habituellement admis que leur coordinence est égale à 12. Cependant, les longueurs de liaison s'échelonnent dans un domaine de distance important et il est difficile de préciser le nombre de coordination du cation. On peut voir ainsi dans le Tableau 2 que les distances Cs—O ou Cs—N sont comprises entre 3,09 et 3,79 Å. Il en est de même dans BaSO<sub>4</sub> où la distance Ba—O la plus courte est égale à 2,77 Å tandis que les deux distances les plus longues sont égales à 3,32 Å (Colville & Staudhammer, 1967).

Hoppe & Mehlhorn (1976) ont abordé l'étude du problème qui se pose fréquemment lorsqu'on veut définir la coordinence des cations de grande taille, en introduisant la notion de nombre de coordination effectif ou ECoN (=Effective Coordination Number). Dans un premier stade, on calcule les rayons ioniques effectifs  $R_j^*$  en multipliant les distances interatomiques  $d_j$  par un facteur  $f(\text{Cs—O})$  ainsi défini:

$$f(\text{Cs—O}) = \frac{r(\text{Cs}^+)}{r(\text{Cs}^+) + r(\text{O}^{2-})}$$

Les valeurs des rayons qu'on a utilisées sont celles proposées par Shannon (1976). Le rayon ionique moyen effectif  $\bar{R}^*$  ou MEIR (=Mean Effective Ionic Radius) pour l'atome central s'obtient selon la relation:

$$\bar{R}^* = \frac{\sum_{j=1}^n R_j^* \exp [1 - (R_j^*/\bar{R}^*)^6]}{\sum_{j=1}^n \exp [1 - (R_j^*/\bar{R}^*)^6]}$$

Enfin, l'ECoN est calculé selon:

$$\text{ECoN} = \sum_{j=1}^n \exp [1 - (R_j^*/\bar{R}^*)^6]$$

Le Tableau 4 donne les résultats obtenus dans le cas des deux composés CsOsO<sub>3</sub>N et BaSO<sub>4</sub>. Les ECoN calculés pour le césium et pour le baryum sont respectivement égaux à 10,1 et 10,3, soit des nombres proches de 10 déterminés avec les 12 premiers atomes voisins (les atomes suivants, dans le cas de CsOsO<sub>3</sub>N, sont situés à des distances supérieures à 4 Å). On peut donc en déduire que la coordinence du césium est de 10 alors qu'elle est égale à 8 pour le potassium et le rubidium dans les composés homologues KOsO<sub>3</sub>N et

Tableau 4. Nombre de coordination effectif (ECoN) du césium dans CsOsO<sub>3</sub>N et du baryum dans BaSO<sub>4</sub>

CsOsO <sub>3</sub> N			BaSO <sub>4</sub>		
Atome central = Cs			Atome central = Ba		
$\bar{R}^*$ (MEIR) = 1,967 Å			$\bar{R}^*$ (MEIR) = 1,676 Å		
$d_j$ (Å)	$R_j^*$ (Å)	Contribution à ECoN	$d_j$ (Å)	$R_j^*$ (Å)	Contribution à ECoN
3,088	1,884	1,256	2,768	1,620	1,203
3,109	1,896	1,219	2,802	1,640	1,130
3,109	1,896	1,219	2,802	1,640	1,130
3,198	1,951	1,049	2,802	1,640	1,130
3,198	1,951	1,049	2,802	1,640	1,130
3,292	2,008	0,877	2,814	1,647	1,105
3,324	2,028	0,818	2,908	1,702	0,908
3,324	2,028	0,818	2,908	1,702	0,908
3,342	2,039	0,786	3,075	1,800	0,586
3,436	2,096	0,629	3,075	1,800	0,586
3,786	2,309	0,199	3,321	1,944	0,238
3,786	2,309	0,199	3,321	1,944	0,238

ECoN = 10,1

ECoN = 10,3

RbOsO<sub>3</sub>N. Les calculs de l'ECoN effectués dans ces deux cas confirment bien cet environnement.

Les auteurs remercient le Professeur D. Grandjean pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

### Références

- AHMED, F. R. (1976). *Crystallographic Computing Techniques*. Copenhagen: Munksgaard.
- COLVILLE, A. A. & STAUDHAMMER, K. (1967). *Am. Mineral.* **52**, 1877–1880.
- 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 H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- HARRISON, R. W., THOMPSON, R. C. & TROTTER, J. (1966). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1775–1780.
- HARRISON, R. W. & TROTTER, S. (1969). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1783–1787.
- HOPPE, R. & MEHLHORN, B. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 200–208.
- LAURENT, Y., PASTUSZAK, R., L'HARIDON, P. & MARCHAND, R. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 914–916.
- L'HARIDON, P., PASTUSZAK, R. & LAURENT, Y. (1982). *J. Solid State Chem.* Sous presse.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- MULLER, O. & ROY, R. (1974). *The Major Ternary Structural Families*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- TROTTER, J. & WHITLOW, S. H. (1967). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1383–1386.
- UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 157–160.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*, Tome 3, 2<sup>ème</sup> éd., pp. 45–51. New York: Interscience.