

Synthèse et structures cristallines de $Cs_3MI_4NO_3$ ($M = Zn, Co, Cd$): Un exemple de substitution sélective

MICHÈLE LOUËR ET DANIEL LOUËR

*Université de Rennes I, Laboratoire de Cristallogénie,
(U.A. 254), Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France*

Received December 2, 1985; in revised form January 27, 1986

The compounds Cs_3MX_5 (M is a bivalent metal, and X an halogen) consist of Cs^+ , I^- , and distorted $(MI_4)^{2-}$ ions. The separate X^- ion suggests a possible substitution by another monovalent anion. The new compounds $Cs_3MI_4NO_3$ ($M = Zn, Co, Cd$) have been synthesized and characterized by X-ray diffraction. They are orthorhombic $Pnma$, $a = 10.114(4)$, $b = 11.601(5)$, $c = 14.290(9)$ Å for $Cs_3ZnI_4NO_3$; $a = 10.078(8)$, $b = 11.621(4)$, $c = 14.262(6)$ Å for $Cs_3CoI_4NO_3$; $a = 10.177(4)$, $b = 11.784(5)$, $c = 14.336(7)$ Å for $Cs_3CdI_4NO_3$; $Z = 4$. The crystal structures are described. The NO_3 groups surrounded by six Cs^+ cations occupy the same sites as the separate I^- ion in the Cs_3MI_5 compounds.

© 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Les composés de formule Cs_3MX_5 (M représentant un métal bivalent et X un halogène) se classent en deux types structuraux, l'un de groupe spatial $I4/mcm$ et l'autre de groupe spatial $Pnma$. On peut citer, dans le premier groupe, Cs_3CoCl_5 (1, 2), Cs_3CoBr_5 (3), Cs_3MgI_5 (4), Cs_3CdBr_5 (5), Cs_3MnCl_5 (6) et dans le second groupe Cs_3HgCl_5 (7), Cs_3CoI_5 (8). Dans tous les cas, ils sont constitués d'ions $(MX_4)^{2-}$, Cs^+ et X^- . Ils présentent donc la particularité de posséder un atome d'halogène différencié X^- qui permet d'envisager une substitution sélective de cet atome par des anions monovalents A^- , conduisant ainsi à des composés à cations et anions mixtes Cs_3MX_4A . Le groupement NO_3^- apparaît, *a priori*, favorable pour un tel remplacement au niveau structural dans le cas des iodures

mixtes. Son encombrement moyen est de 1,97 Å si l'on tient compte d'un rayon covalent de l'oxygène de 0,73 Å et d'une distance moyenne N—O de 1,24 Å (9). Il est donc légèrement inférieur au rayon ionique de I^- qui est de 2,20 Å (10). L'objet de la présente étude est de décrire la synthèse de trois composés $Cs_3MI_4NO_3$ ($M = Co, Zn, Cd$) ainsi que leur structure cristalline; celle-ci permet de préciser la position du groupement nitrate par rapport à celle de l'halogène dans les solides Cs_3MI_5 .

Partie expérimentale

Préparation et données structurales. De l'iodure de césium CsI^1 est mélangé, en solution aqueuse, à du nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,¹ du nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$

¹ Merck, "pro analysi."

TABLEAU I
DIAGRAMME DE POUDRE DE $Cs_3ZnI_4NO_3$,
 $F_{30} = 35,7 (0,019; 45)$

$h k l$	$2\theta_{obs} (^\circ)$	$2\theta_{calc} (^\circ)$	d_{obs}	I
0 1 1	9,780	9,807	9,036	6
1 0 1	10,700	10,707	8,261	4
0 0 2	12,340	12,377	7,167	4
1 1 1	13,140	13,147	6,732	3
1 0 2	15,160	15,169	5,839	5
1 1 2	16,960	16,990	5,223	4
2 0 1	18,560	18,596	4,776	5
2 1 0	19,100	19,126	4,643	11
0 2 2	19,680	19,687	4,507	6
2 1 1	20,100	20,117	4,414	4
0 1 3		20,132		
1 0 3	20,580	20,592	4,312	5
2 0 2	21,540	21,509	4,122	4
1 2 2		21,573		
2 1 2	22,840	22,845	3,8902	5
2 2 0	23,280	23,308	3,8176	9
2 2 1	24,100	24,135	3,6896	45
0 0 4	24,920	24,901	3,5700	9
1 3 1	25,380	25,396	3,5063	28
2 0 3	25,720	25,669	3,4607	35
1 2 3		25,724		
2 2 2	26,480	26,472	3,3631	100
1 0 4		26,436		
2 1 3	26,820	28,810	3,3212	11
3 0 1	27,180	27,152	3,2780	5
1 3 2	27,640	27,633	3,2245	18
3 1 1	28,240	28,238	3,1574	21
2 3 0	29,020	29,028	3,0743	16
3 0 2	29,320	29,265	3,0435	18
0 2 4		29,329		
2 3 1	29,740	29,707	3,0014	18
0 3 3		29,717		
2 2 3	30,000	29,976	2,9760	5
0 4 0	30,780	30,778	2,9024	26
1 3 3	31,080	31,031	2,8750	5
3 2 1	31,340	31,286	2,8518	3
2 3 2	31,640	31,664	2,8215	3
3 0 3	32,500	32,508	2,7526	19
1 0 5		32,526		
1 4 1	32,700	32,674	2,7362	8
3 2 2	33,140	33,159	2,7009	21
3 1 3	33,500	33,435	2,6727	8
1 1 5		33,453		
2 2 4	34,400	34,368	2,6048	6
2 4 0	35,660	35,633	2,5156	5
2 4 1	36,240	36,201	2,4776	7
0 4 3		36,208		
3 0 4	36,640	36,617	2,4505	8
3 1 4	37,480	37,454	2,4062	4
3 3 2		37,520		

TABLEAU II
DIAGRAMME DE POUDRE DE $Cs_3CdI_4NO_3$,
 $F_{30} = 44,1 (0,015; 46)$

$h k l$	$2\theta_{obs} (^\circ)$	$2\theta_{calc} (^\circ)$	d_{obs}	I
0 1 1	9,700	9,707	9,110	10
0 0 2	12,330	12,339	7,190	8
1 0 2	15,100	15,106	5,862	13
1 1 2	16,880	16,883	5,248	6
2 0 1	18,460	18,485	4,802	5
1 2 1		18,450		
2 1 0	18,960	18,979	4,681	13
0 2 2	19,460	19,485	4,562	7
2 1 1	19,980	19,973	4,440	8
1 0 3	20,500	20,515	4,239	9
1 2 2	21,350	21,367	4,158	8
2 1 2	22,700	22,701	3,9138	10
2 2 0	23,080	23,075	3,8503	11
2 2 1	23,900	23,905	3,7200	87
0 0 4	24,840	24,821	3,5813	15
1 3 1	25,060	25,061	3,5503	24
2 0 3	25,560	25,550	3,4820	59
1 2 3		25,525		
2 2 2	26,270	26,247	3,3895	100
2 1 3	26,640	26,663	3,3433	29
3 0 1	26,960	26,986	3,3043	8
3 1 0	27,340	27,334	3,2592	17
1 3 2		27,310		
3 1 1	28,060	28,046	3,1772	27
2 3 0	28,660	28,686	3,1120	19
3 0 2	29,100	29,097	3,0660	17
2 3 1	29,380	29,368	3,0374	17
3 1 2	30,120	30,089	2,9644	19
0 4 0	30,300	30,314	2,9472	29
2 0 4	30,520	30,481	2,9265	10
1 2 4		30,460		
1 3 3	30,740	30,720	2,9060	7
3 2 1	31,000	31,026	2,8823	9
1 4 0		30,963		
5 2 3 2	31,360	31,332	2,8500	6
3 1 0 5	32,380	32,413	2,7597	13
3 0 3		32,336		
3 2 2	32,920	32,901	2,7199	22
3 1 3	33,280	33,240	2,6898	20
1 1 5		33,316		
2 1 4 2	34,100	34,032	2,6270	13
2 2 4		34,146		
1 3 4	34,980	34,990	2,5629	13
4 0 0	35,280	35,245	2,5418	11
3 3 1	35,480	35,491	2,5279	13
2 0 5	35,920	35,920	2,4979	18
3 0 4	36,440	36,437	2,4635	14
2 1 5	36,780	36,747	2,4415	7

TABLEAU III
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CARACTÉRISTIQUES DE L'AFFINEMENT

	Cs ₃ ZnI ₄ NO ₃	Cs ₃ CoI ₄ NO ₃	Cs ₃ CdI ₄ NO ₃	Cs ₃ CoI ₅ (8)
Masse moléculaire	1033,71	1027,27	1080,73	
Groupe spatial	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> (Å)	10,114 (4)	10,078 (8)	10,177 (4)	9,966
<i>b</i> (Å)	11,610 (5)	11,621 (4)	11,784 (5)	11,624
<i>c</i> (Å)	14,290 (9)	14,262 (6)	14,336 (7)	14,698
<i>V</i> (Å ³)	1678 (2)	1670 (3)	1719 (2)	1702
$\lambda\text{MoK}\alpha$ (Å)	0,71069	0,71069		
<i>Z</i>	4	4	4	4
Dimensions du cristal (mm)	0,4 × 0,05 × 0,03	0,5 × 0,05 × 0,05		
<i>d</i> _{calc}	4,099	4,079	4,194	
Mode de balayage	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$		
Angle de balayage (°)	1,0 + 0,35 tan θ	1,0 + 0,35 tan θ		
Distance cristal-compteur (mm)	173	173		
Ouverture du compteur	2,8 + 0,50 tan θ	2,8 + 0,50 tan θ		
Facteur de transmission mini et maxi	0,25 - 1	0,18 - 1		
Nombre de réflexions non nulles	2106	1385		
Nombre <i>n</i> de variables	62	62		
<i>R</i>	0,051	0,049		
<i>R</i> ω	0,065	0,056		
<i>S</i> = $[\sum\omega\Delta F^2/(M - n)]^{1/2}$	2,1	1,93		

· 4H₂O¹ ou du nitrate de cadmium Cd(NO₃)₂ · 4H₂O¹; la solution est ensuite refroidie à 5°C. Plusieurs proportions ont été essayées; dans tous les cas CsNO₃ ou CsI précipitent d'abord, puis apparaissent des cristaux des phases Cs₃MI₄NO₃ après trois ou quatre semaines. Ils sont jaunâtres pour les sels de cadmium et de zinc, bleu-verts pour celui de cobalt. Le comportement thermique de l'iodonitrate mixte Cs₃ZnI₄NO₃ a été analysé à l'aide d'un microcalorimètre "Thermanalyse" (vitesse: 100°C · hr⁻¹). Aucun effet thermique n'est détecté avant 250°C, température qui correspond au début de la décomposition du solide. L'analyse radiocristallographique du résidu obtenu en fin d'expérience met en évidence un mélange d'iodure de césium et d'oxyde de zinc.

Les diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre des sels de zinc et de cadmium ont été obtenus à partir de cristaux sélectionnés réduits à l'état pulvéru-

lent. Les enregistrements ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre C.G.R. équipé d'un monochromateur en quartz placé dans le faisceau incident ($\lambda\text{K}\alpha_1$ Cu = 1.5405 Å). Les diagrammes de diffraction indexés pour les sels de zinc et de cadmium sont donnés dans les Tableaux I et II; celui qui est relatif à Cs₃CoI₄NO₃ n'est pas présenté en raison du rayonnement de fluorescence observé dans les conditions expérimentales décrites précédemment. Ces diagrammes sont affectés d'un facteur de qualité F_{30} ($\Delta(2\theta)$; N_{poss}) (11) défini pour les trente premières raies observées du diagramme; N_{poss} est le nombre de raies permises par le groupe d'espace jusqu'à la trentième réflexion observée et $\Delta(2\theta)$ est la valeur moyenne des écarts $|2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}}|$ en degrés.

Les caractéristiques structurales relatives aux mailles élémentaires des trois solides, déterminées à partir de l'étude de monocristaux, sont rassemblées dans le Tableau III. La comparaison de ces para-

TABLEAU IV
 PARAMÈTRES ATOMIQUES ET LEURS DÉVIATIONS STANDARDS

$Cs_3ZnI_4NO_3$				
Atome	X	Y	Z	B (Å ²)
Cs ₁	0.5773 (2)	0.250	0.9482 (1)	2.84 (3)
Cs ₂	-0.0983 (1)	-0.0114 (1)	0.18004 (9)	3.54 (2)
Zn	0.1760 (3)	0.250	0.0990 (2)	2.55 (6)
I ₁	0.3016 (1)	0.0613 (1)	0.05665 (9)	3.28 (2)
I ₂	-0.0427 (2)	0.250	-0.0018 (1)	3.36 (4)
I ₃	0.1250 (2)	0.250	0.2781 (1)	3.86 (4)
O ₁	0.791 (2)	0.750	0.253 (2)	4.3 (5)
O ₂	0.622 (1)	0.665 (1)	0.214 (1)	5.9 (4)
N	0.676 (1)	0.750	0.2322 (8)	0.8 (2)*

$Cs_3CoI_4NO_3$				
Atome	X	Y	Z	B (Å ²)
Cs ₁	0.5777 (2) [0.5887]	0.250	0.9490 (1) [0.9538]	2.85 (3)
Cs ₂	-0.0982 (1) [-0.0825]	-0.0116 (1) [-0.0159]	0.18050 (8) [0.1726]	3.48 (2)
Co	0.1762 (3) [0.1888]	0.250	0.0985 (2) [0.1061]	2.29 (6)
I ₁	0.3005 (1) [0.3900]	0.0612 (1) [0.0660]	0.0569 (9) [0.0636]	3.23 (2)
I ₂	-0.0410 (2) [-0.0330]	0.250	-0.0017 (1) [-0.0118]	3.31 (4)
I ₃	0.1267 (2) [0.1676]	0.250	0.2271 (1) [0.2625]	3.76 (4)
O ₁	0.784 (2)	0.750	0.250 (2)	4.9 (5)
O ₂	0.620 (1)	0.660 (1)	0.213 (1)	5.4 (4)
N	0.675 (1) [0.6603]	0.750	0.2317 (8) [0.2801]	0.5 (2)*

Note. Les atomes marqués d'un * ont été affectés d'un facteur de température isotrope. Pour les autres atomes, le facteur B équivalent est de la forme: $\frac{1}{3}(a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ab \cos \gamma\beta_{12} + ac \cos \beta\beta_{13} + bc \cos \alpha\beta_{23})$. (Les valeurs entre crochets correspondent aux positions atomiques dans Cs_3CoI_5 .)

mètres avec ceux de la phase Cs_3CoI_5 laisse apparaître les relations isostructurales entre les iodonitrates mixtes décrits dans ce travail et l'iodure de cobalt et de césium isolé par Seifert et Staüdel (8).

Détermination et affinement des structures. Les structures cristallines de $Cs_3ZnI_4NO_3$ et $Cs_3CoI_4NO_3$ ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4. La structure de la phase $Cs_3CdI_4NO_3$ n'a pas été déterminée en raison de la qualité médiocre des cristaux. Les caractéristiques de l'enregistrement et les résultats de l'affinement sont donnés dans le Tableau III. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Des corrections d'absorption ont été réali-

sées selon la procédure décrite par Cop-pens *et al.* (12). Les atomes de césium, zinc, cobalt et iode ont été localisés par les méthodes directes et les groupements nitrate par une synthèse de Fourier différence. L'affinement a été conduit selon une méthode de moindres carrés et matrice totale, avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, puis anisotrope. Le schéma de pondération utilisé tient compte de la statistique de comptage (13): $1/\omega = \sigma_F^2 = \frac{1}{4}(\sigma(I)/I + (0.04)^2I)$. L'ensemble des calculs cristallographiques a été effectué sur un ordinateur PDP 11/60, avec les programmes SDP délivrés par Enraf Nonius (14). Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique des neuf atomes indépen-

TABLEAU V

FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE (DE LA FORME $\exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + k^2b^*U_{22} + l^2c^*U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$)

Cs ₃ ZnI ₄ NO ₃						
Atomes	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Cs(1)	0.0354 (8)	0.0322 (8)	0.0404 (8)	0.	-0.0000 (8)	0.
Cs(2)	0.0543 (7)	0.0376 (6)	0.0428 (6)	-0.0025 (6)	-0.0023 (7)	0.0018 (6)
Zn(1)	0.034 (2)	0.027 (1)	0.036 (2)	0.	-0.000 (1)	0.
I(1)	0.0489 (7)	0.0253 (5)	0.0505 (7)	0.0074 (6)	-0.0028 (7)	-0.0026 (6)
I(2)	0.0324 (8)	0.046 (1)	0.050 (1)	0	-0.0076 (9)	0
I(3)	0.056 (1)	0.054 (1)	0.0359 (9)	0	0.008 (1)	0
O(1)	0.07 (1)	0.035 (9)	0.06 (1)	0	-0.01 (1)	0
O(2)	0.062 (9)	0.09 (1)	0.07 (1)	0.033 (9)	0.006 (8)	0.035 (9)

Cs ₃ CoI ₄ NO ₃						
Atomes	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Cs(1)	0.0360 (8)	0.0332 (8)	0.0391 (8)	0	-0.0008 (8)	0
Cs(2)	0.0536 (7)	0.0361 (6)	0.0424 (6)	-0.0022 (6)	-0.0014 (6)	0.0018 (6)
Co	0.032 (2)	0.024 (2)	0.031 (2)	0	-0.000 (2)	0
I(1)	0.0491 (6)	0.0257 (5)	0.0481 (6)	0.0079 (6)	-0.0025 (7)	-0.027 (6)
I(2)	0.0349 (9)	0.0439 (9)	0.047 (1)	0	-0.0062 (9)	0
I(3)	0.061 (1)	0.053 (1)	0.0292 (8)	0	0.0051 (9)	0
O(1)	0.08 (1)	0.04 (1)	0.06 (1)	0	0.01 (1)	0
O(2)	0.065 (9)	0.053 (8)	0.09 (1)	0.006 (8)	-0.006 (9)	0.016 (8)

dants, pour chaque composé, sont indiqués dans le Tableau IV. Dans la partie relative à Cs₃CoI₄NO₃ figurent également, entre crochets, les coordonnées des atomes correspondants de Cs₃CoI₅ (8) affectées de la translation ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) afin de faire coïncider les origines des deux mailles. Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène sont relativement élevés, tandis que celui de l'atome d'azote est faible et a dû être maintenu dans sa forme isotrope. Ceci pourrait s'expliquer par une substitution non totale de l'atome d'iode par le groupement nitrate. Les atomes I et N seraient répartis statistiquement sur le site. Un essai d'affinement dans ces conditions montre cependant que le taux d'occupation de l'iode tend vers zéro, et ceux des atomes N et O vers 1, montrant une occupation exclusive du site par le groupement nitrate. Les facteurs d'agitation thermique U_{ij} sont rassemblés dans le Tableau V. Le Tableau VI

regroupe les principales valeurs des distances et angles de liaison.²

Discussion

La Fig. 1 représente une projection de la structure parallèlement à [0 1 0]; celle-ci est constituée de tétraèdres irréguliers $(MI_4)^{2-}$, d'ions Cs⁺ et NO₃⁻. La moitié des atomes sont situés sur le miroir du groupe *Pnma*, à la cote $y = 0,25$ (tétraèdres et atomes Cs₁, N et O₁ hachurés) ou à la cote $y = 0,75$ (tétraèdres et atomes non hachurés). Les tétraèdres ont deux sommets sur le miroir et les deux autres (correspondant à I₁ et

² See NAPS Document No. 04384 for 14 pages of supplementary materials from ASIS/NAPS, Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, New York 10163. Remit in advance \$4.00 for microfiche copy or for photocopy, \$7.75 up to 20 pages plus \$.30 for each additional page. All orders must be prepaid.

TABLEAU VI
PRINCIPALES VALEURS DES DISTANCES
ET ANGLES DE LIAISON

Zn—I(1 ^{II})	2,602 (2)	Co—I(1 ^{II})	2,597 (2)
Zn—I(2 ¹)	2,636 (3)	Co—I(2 ¹)	2,636 (3)
Zn—I(3 ¹)	2,613 (2)	Co—I(3 ¹)	2,636 (3)
I(1 ¹)—Zn—I(1 ^{II})	114,65 (9)	I(1 ¹)—Co—I(1 ^{II})	115,45 (8)
I(1 ^{II})—Zn—I(2 ¹)	106,28 (6)	I(1 ^{II})—Co—I(2 ¹)	106,21 (7)
I(1 ¹)—Zn—I(3 ¹)	108,93 (6)	I(1 ¹)—Co—I(3 ¹)	108,48 (6)
Cs(1)—I(1 ^{III} ,VI)	3,866 (1)		3,878 (1)
Cs(1)—I(1 ^{IV} ,V)	3,815 (1)		3,821 (1)
Cs(1)—I(2 ^{VII})	3,900 (2)		3,907 (2)
Cs(1)—I(3 ^{VIII})	3,944 (2)		3,939 (2)
Cs(1)—O(1 ^{IX})	3,084 (15)		3,166 (8)
Cs(1)—O(2 ^{X,XI})	3,224 (11)		3,228 (11)
Cs(2)—I(1 ¹)	4,484 (1)		4,471 (1)
Cs(2)—I(1 ^{XII})	4,000 (1)		3,996 (1)
Cs(2)—I(1 ^{XIII})	3,989 (1)		3,976 (1)
Cs(2)—I(2 ¹)	4,035 (1)		4,044 (1)
Cs(2)—I(2 ^{XII})	4,024 (1)		4,020 (1)
Cs(2)—I(3 ¹)	4,031 (1)		4,037 (1)
Cs(2)—I(3 ^{XIII})	4,167 (1)		4,160 (1)
Cs(2)—O(1 ^{XIV})	3,164 (8)		3,175 (7)
Cs(2)—O(2 ^{XV})	3,231 (11)		3,188 (11)
Cs(2)—O(2 ^{XVI})	3,372 (10)		3,354 (11)
N—O(1 ¹)	1,203 (17)		1,130 (20)
N—O(2 ^{1,XVII})	1,155 (14)		1,207 (12)
O(1 ¹)—N—O(2 ^{1,XVII})	120,8 (7)		119,6 (6)
O(2 ¹)—N—O(2 ^{XVII})	117 (1)		119 (1)

Code de Symétrie

- I: X, Y, Z; II: X, 0,5 - Y, Z; III: X, Y, 1 + Z;
IV: 1 - X, -Y, 1 - Z; V: 1 - X, 0,5 + Y, 1 - Z;
VI: X, 0,5 - Y, 1 + Z; VII: 1 + X, Y, 1 + Z;
VIII: 0,5 + X, Y, 1,5 - Z; IX: 1,5 - X, 1 - Y, 0,5 + Z;
X: 1 - X, 1 - Y, 1 - Z; XI: 1 - X, Y - 0,5, 1 - Z;
XII: -X, -Y, -Z; XIII: X - 0,5, Y, 0,5 - Z;
XIV: X - 1, Y - 1, Z; XV: X - 0,5, 0,5 - Y, 0,5 - Z;
XVI: X - 1, 0,5 - Y, Z; XVII: X, 1,5 - Y, Z.

notés □) de part et d'autre. Les coordonnées atomiques subissent très peu de variations par rapport au composé Cs_3CoI_5 (8), en particulier, l'atome d'azote occupe la même place que l'ion I^- isolé de Cs_3CoI_5 . Ces groupements nitrate ont aussi deux atomes sur le miroir (N et O₁) et les deux autres (O₂) de part et d'autre.

La coordination de l'atome de césium est 8 dans Cs_3CoI_5 ; elle devient 9 pour l'atome Cs₁ dans les solides $Cs_3MI_4NO_3$, puisqu'un ion NO_3^- intervient par deux atomes d'oxygène dans la sphère de coordination. L'atome Cs₁ est donc entouré de six atomes d'iode provenant de cinq tétraèdres MI_4 différents et de trois atomes d'oxygène appartenant à deux groupements nitrate différents (Fig. 2 et Tableau VI). La distance moyenne Cs₁—I est de 3,86 Å et la distance moyenne Cs₁—O est de 3,18 Å. Ces valeurs sont en accord avec les rayons ioniques publiés par Shannon (9, 10). La coordination de Cs₂ (Fig. 2 et Tableau VI) est aussi de 9: 6 atomes d'iode provenant de 3 tétraèdres MI_4 différents et 3 atomes d'oxygène dont 2 proviennent du même groupement NO_3^- . La distance moyenne Cs₂—I est de 4,041 Å et la distance moyenne Cs₂—O de 3,256 Å. Mais il faut noter qu'un septième atome d'iode (I₁) est situé à 4,484

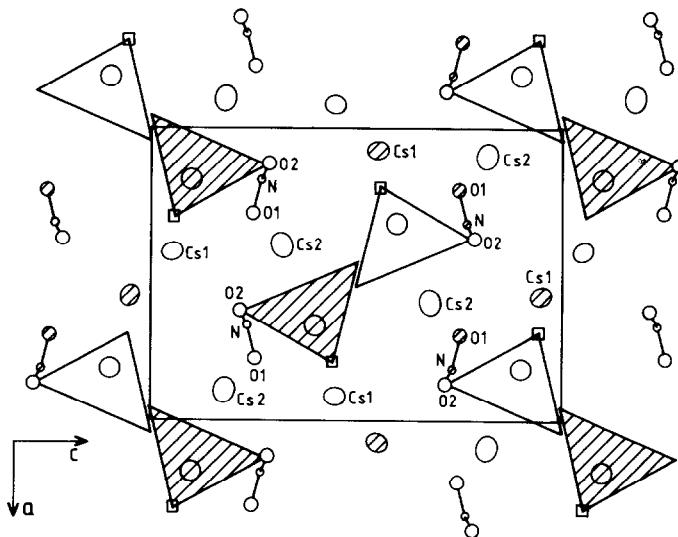


FIG. 1. Projection de la structure parallèlement à [0 1 0].

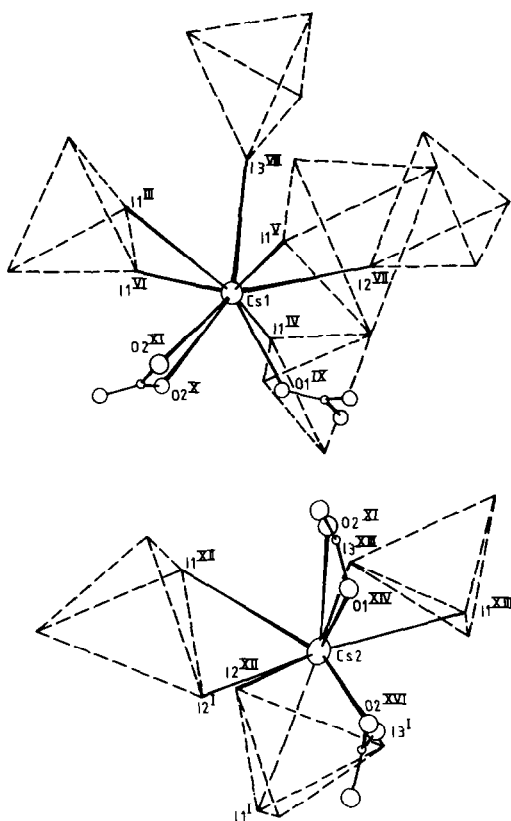


FIG. 2. Environnement des ions Cs^+ . La numérotation des atomes correspond au code de symétrie indiqué dans le Tableau V.

Å de Cs_2 (distance en pointillés sur la Fig. 2). La littérature concernant l'ion Cs^+ évoque des nombres de coordination très variés (compris entre 6 et 12). Dans les iodures mixtes de césium et d'un métal bivalent, Cs^+ est en coordination 8 et 9 et la distance moyenne $\text{Cs}-\text{I}$ est de 3,959 Å (15). Les distances trouvées dans les iodonitrates $\text{Cs}_3\text{MI}_4\text{NO}_3$ ne diffèrent pas significativement de cette moyenne.

En ce qui concerne le groupement nitrate (Fig. 3), chaque atome d'oxygène est relié à 3 atomes de césium. L'ion NO_3^- , ainsi entouré de 6 ions Cs^+ , appartient à la catégorie VI₁ de la classification élaborée par Leclaire (16). Les représentants de cette

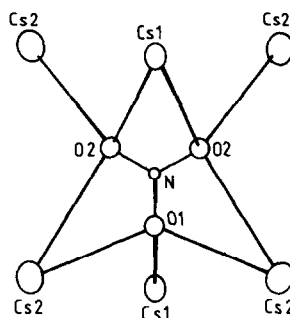


FIG. 3. Environnement du groupement nitrate.

catégorie constituent seulement 3% des nitrates recensés, les groupements reliés à un seul cation étant les plus répandus (45%). Un tel environnement de l'ion nitrate par six cations (nombre maximum connu) se rencontre exclusivement lorsque les distances cation-oxygène sont supérieures à 3 Å, ce qui est le cas, en général, des sels d'argent, de césium et de potassium.

En conclusion, le présent travail sur les iodonitrates mixtes de césium et d'un métal bivalent, montre que la substitution structurale de l'atome d'iode distinct observé dans Cs_3CoI_5 par un groupement nitrate ne modifie pas les caractéristiques cristallographiques. Il est intéressant de noter que la conservation de la structure lors de la substitution de l'atome d'iode différencié par le groupement nitrate dans les iodures mixtes de groupe *Pnma*, ne devrait pas être possible dans les halogénures mixtes de groupe *I4/mcm*. En effet dans ce dernier cas un groupement nitrate, de symétrie ternaire, ne peut occuper le même site que l'halogène différencié situé sur un axe quaternaire. La substitution iode-nitrate observée dans la présente étude se traduit par une diminution du volume de la maille élémentaire de 1,88% conformément à l'encombrement stérique moindre de l'ion nitrate. Cette propriété qui est vérifiée pour différents métaux bivalents (Zn, Cd, Co) permet également d'envisager d'autres types de changements anioniques.

Références

1. B. N. FIGGIS, M. GERLOCH, ET R. MASON, *Acta Crystallogr.* **17**, 506 (1974).
2. G. S. CHANDLER, B. N. FIGGIS, R. A. PHILLIPS, P. A. REYNOLDS, R. MASON, ET G. A. WILLIAMS, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **384**, 31 (1982).
3. B. N. FIGGIS, P. A. REYNOLDS, ET R. MASON, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **384**, 49 (1982).
4. H. J. SEIFERT, B. MÜLLER, ET E. STÖTZEL, *Rev. Chim. Minér.* **17**, 147 (1980).
5. H. J. SEIFERT, G. THIEL, ET R. SCHMITT, in "Proceedings, 6th International Conference on Thermal Analysis," p. 81, Birkhäuser Verlag, Basel (1980).
6. J. GOODYEAR ET D. J. KENNEDY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 631 (1976).
7. W. CLEGG, M. L. BROWN, ET L. J. A. WILSON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 2905 (1976).
8. H. J. SEIFERT ET L. STAÜDEL, *J. Solid State Chem.* **26**, 397 (1978).
9. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
10. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
11. G. S. SMITH ET R. L. SNYDER, *J. Appl. Crystallogr.* **12**, 60 (1979).
12. P. COPPENS, L. LEISEROWITZ, ET D. RABINOVICH, *Acta Crystallogr.* **18**, 1035 (1965).
13. L. E. MCCAULISH, G. H. STOUT, ET L. C. ANDREWS, *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, 245 (1975).
14. B. A. FRENZ, "The Enraf-Nonius CAD4 SDP," p. 64, Delft Univ. Press (1978).
15. G. MEYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 127 (1984).
16. A. LECLAIRE, *J. Solid State Chem.* **28**, 235 (1979).