

– au niveau des 'têtes carboxyliques'

Les liaisons sont du même ordre de grandeur et assurent une cohésion comparable à celle du reste de la molécule.

Cependant on remarquera la position particulière de l'atome d'oxygène O(2) qui vient se placer, dans le berceau formé par trois atomes d'hydrogène (Fig. 5).

	C ₁₃	C ₁₁	C ₉	C ₇	Moyenne
O(2) _I –H(32) _{IV}	3,0	2,9	2,8	3,0	2,9
O(2) _I –H(42) _{IV}	3,0	2,9	3,1	3,1	3,0
O(2) _I –H(52) _{IV}	3,0	3,0	3,0	2,9	3,0

Conclusion

Dans le plan du feuillet la rigidité de l'assemblage est assurée par les contacts au niveau des têtes carboxyliques. Les atomes C et H des chaînes sont trop éloignés pour apporter une contribution appréciable à la cohésion de l'ensemble. Au contraire entre deux

feuillet les forces de van der Waals entre les atomes de la chaîne carbonée mobilisent une énergie importante et prennent une part prépondérante à la solidité de l'édifice cristallin.

Le coefficient de compacité de ces diacides, normal pour ce type d'assemblage, tend à augmenter à mesure que la chaîne s'allonge. Cet accroissement de *K* est en bon accord avec l'augmentation des points de fusion:

	C ₇	C ₉	C ₁₁	C ₁₃
<i>K</i>	0,68	0,69	0,70	0,71
Point de fusion	105°	107°	111°	113°

Références

- DUPRÉ LA TOUR, F. (1932). *C.r. Acad. Sci. Paris*, p. 622.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1966a). *Acta Cryst.* **21**, 29.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1966b). *Acta Cryst.* **21**, 965.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 289.
 KITAIGORODSKIJ, A. I. (1955). *Organic Chemical Crystallography*.

Acta Cryst. (1968). B24, 494

Structure du Nitrure de Calcium α

PAR Y. LAURENT, J. LANG

Laboratoire de Chimie Minérale C, Avenue du Général Leclerc, Rennes, France

ET M. TH. LEBIHAN

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au C.N.R.S., 1, rue Victor Cousin, Paris 5e, France

(Reçu le 19 juillet 1967)

Debye-Scherrer patterns show that α calcium nitride is isotypic with magnesium phosphide, and is thus cubic with the anti- α -Mn₂O₃ structure. The unit-cell parameter is $a = 11.473 \pm 0.001$ Å and the space group is *Ia3* (*T_h*). The *R* value, calculated for all possible reflexions of the space group, is 0.06.

Introduction

Le nitrure de calcium Ca₃N₂ se présente sous trois variétés allotropiques:

une variété pseudo-hexagonale, β , de densité voisine de 2,67, de couleur noire, préparée à basse température (Hartmann & Fröhlich, 1934; Franck, Bredig & Hoffmann, 1933; Aubry & Streiff, 1966), et encore assez mal définie,

une phase cubique, α , la plus commune, de couleur brune, obtenue à des températures comprises entre 650° et 1050°C environ (von Stackelberg & Paulus, 1933; Moissan, 1898),

une phase de haute température, de couleur jaune, γ , signalée à diverses reprises (Moissan, 1898, 1899; Dutoit & Schnorff, 1928; von Antropoff & Falk, 1930; Juza, 1945), et enfin reconnue récemment (Laurent, 1964), mais dont la structure reste à préciser.

La structure cristalline de la phase cubique a été suggérée par von Stackelberg & Paulus (1933) qui pen-

saient pouvoir la considérer comme isotype de celle de Mg₃P₂ en se basant sur les analogies, limitées d'ailleurs aux plus importantes parmi les premières raies, des spectres Debye-Scherrer. Les données fournies par ces auteurs pour le nitrure de calcium sont donc des plus succinctes, aussi nous a-t-il paru intéressant de reprendre l'étude complète de cette structure en admettant l'hypothèse de l'isotypie avec le phosphure de magnésium.

Partie expérimentale

Préparation

Le nitrure de calcium est préparé par action directe de l'azote pur sur du calcium métallique à 850°C. Aucun des différents essais de préparation, effectués à des températures variables et avec des durées de chauffe différentes, ne nous a permis d'obtenir des monocristaux utilisables pour la diffraction des rayons X; c'est pourquoi toute notre étude a été effectuée à partir de spectres Debye-Scherrer obtenus, avec le rayonne-

ment $K\alpha$ du Cu, par enregistrement photographique ou avec un goniomètre muni d'un compteur proportionnel.

Paramètre et groupe spatial

L'étude complète de la structure nous a permis d'indexer l'ensemble du spectre Debye-Scherrer de Ca_3N_2 , et en particulier les raies extrêmes du spectre en retour pour lesquelles l'angle $\varphi = \pi - 2\theta$ est inférieur à 60° . Les calculs sont effectués selon la méthode analytique de Cohen (1935, 1936) et Hess (1951), et vérifiés par la méthode d'extrapolation de Bradley & Jay (1932). La radiation choisie est la radiation $K\alpha_1$ du cuivre pour laquelle $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$.

Le paramètre ainsi calculé est: $a = 11,473 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Cette valeur diffère légèrement de celle donnée par von Stackelberg & Paulus, $a = 11,40 \pm 0,05 \text{ \AA}$, et qu'ils avaient calculée à partir des premières raies du spectre direct.

La densité du nitrure de calcium a été mesurée par Moissan (1898) et par von Stackelberg & Paulus (1933) selon la méthode densimétrique avec le mélange tétra-bromoéthane-benzène. Les valeurs expérimentales sont respectivement: $d = 2,63 \text{ g.cm}^{-3}$ (Moissan) et $d = 2,61 \text{ g.cm}^{-3}$ (von Stackelberg & Paulus).

Nous en avons déduit un nombre d'unités formulaires Z égal à 16, ce qui correspond à une densité calculée: $d_{\text{calc}} = 2,609 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$.

L'expérience montre que les raies non-éteintes sont telles que l'on ait:

$$\begin{aligned} hkl: h+k+l &= 2n \\ Okl: k(l) &= 2n. \end{aligned}$$

Le groupe de symétrie est donc $Ia3 (T_h^2)$ (no. 206; *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952).

Mesure des intensités

La mesure des intensités a été effectuée au compteur proportionnel. Étant donné l'extrême sensibilité du nitrure de calcium à l'hydrolyse, nous avons dû protéger la poudre, placée dans le porte-échantillon, par une plaque de béryllium de 0,2 mm d'épaisseur. Nous avons ainsi obtenu différents spectres dont les intensités de raies présentent de légères différences dues essentiellement au mode de préparation des échantillons correspondants. Les valeurs des intensités employées

dans nos calculs sont les valeurs moyennes déterminées à partir de plusieurs diagrammes.

Les intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation et il a été tenu compte des facteurs de multiplicité des plans hkl .

Le coefficient de température a été calculé selon la méthode de Wilson et Harker (Wilson, 1942; Harker, 1948). Lorsqu'on ne fait pas de correction d'absorption, la pente de la droite représentant $\log(|F_{\text{obs}}|^2/\Sigma f_j^2)$ en fonction de $\sin^2\theta$ représente le facteur de température ainsi que la contribution due à l'absorption.

La Fig. 1 montre que le produit de ces deux facteurs est sensiblement égal pour tous les plans, et nous n'en tiendrons pas compte dans la suite des calculs.

Structure du nitrure de calcium

Par analogie avec la structure trouvée pour le phosphore de magnésium, nous plaçons 8 atomes d'azote en position (b), 24 atomes d'azote en position (d) et les 48 atomes de calcium en position (e):

Atome	Position	Nombre	Coordonnées		
			x	y	z
N	(b)	8	0,250	0,250	0,250
	(d)	24	u	0	0,250
Ca	(e)	48	x	y	z

avec $u \approx 0$, $x \approx z \approx \frac{3}{8}$, $y \approx \frac{1}{8}$.

Dans ce cas, les atomes de calcium sont au centre de tétraèdres distordus dont les sommets sont occupés par des atomes d'azote et, pour respecter la symétrie de ces tétraèdres, les coordonnées réduites des atomes de calcium ne doivent pas être indépendantes de celles des atomes d'azote en position d, comme l'indiquent Pauling & Shappel (1930).

Nous avons effectué les calculs des facteurs de structure pour différentes valeurs de u comprises entre +0,030 et -0,060 et nous avons comparé l'ensemble des $|F_{\text{obs}}|$ à l'ensemble des $|KF_{\text{calc}}|$ pour chacune des valeurs de u (K étant le facteur de proportionnalité qui permet de relier les valeurs calculées, qui sont des valeurs absolues, aux valeurs observées qui ne sont que des valeurs relatives). Le critère choisi, afin de pouvoir comparer les ensembles obtenus pour les différentes valeurs de u , est le facteur d'incertitude:

$$R = \Sigma \{|F_{\text{obs}}| - |KF_{\text{calc}}|\} / \Sigma |F_{\text{obs}}|.$$

La valeur minimale de R , obtenue en tenant compte de tous les plans hkl possibles pour le groupe spatial, est: $R = 0,06$, et elle est relative aux coordonnées suivantes:

$$\begin{aligned} u &= -0,040 \pm 0,002 \\ x &= 0,389 \pm 0,001 \\ y &= 0,153 \pm 0,001 \\ z &= 0,382 \pm 0,001. \end{aligned}$$

Les résultats sont consignés dans les Tableaux 1 et 2.

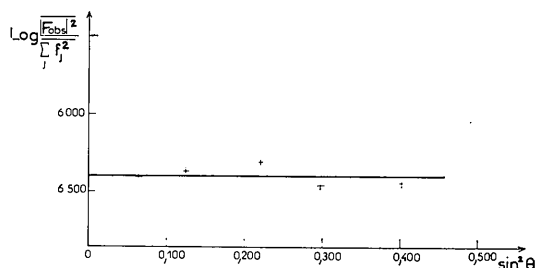


Fig. 1. Résultats du test de Wilson et Harker.

Tableau 1. *Facteurs de structure observés et calculés*

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$ F_{\text{obs}} $	$ KF_{\text{calc}} $
8	220	56	29
12	222	251	235
14	321	334	334
	231		
16	400	709	737
18	411	74	50
20	420	93	61
	240		
22	332	409	398
24	422	58	48
26	431	161	155
	341		
30	521	171	152
	251		
32	440	864	868
34	443	-	7
36	600	47	43
	442		
38	611	165	166
	532		
	352		
40	620	139	93
	260		
42	541	215	199
	451		
44	622	117	97
46	631	222	228
	361		
48	444	475	477
50	543	121	115
	453		
52	640	103	112
	460		
54	721	510	524
	271		
	633		
	552		
56	642	71	66
	462		
62	732	474	464
	372		
	651		
	561		
64	800	512	543
66	811	158	155
	741		
	471		
	554		
68	820	89	76
	280		
	644		
70	653	22	21
	563		
72	822	124	129
	660		
74	831	72	79
	381		
	743		
	473		
76	662	97	88
78	752	253	257
	572		
80	840	386	436
	480		
82	833	48	41
84	842	60	74
	482		
86	921	359	353
	291		
	761		
	671		

Tableau 1 (suite)

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$ F_{\text{obs}} $	$ KF_{\text{calc}} $
	655		
88	664	137	132
90	851	222	210
	581		
	754		
	574		
94	932	322	353
	392		
	763		
	673		
96	844	299	340
98	941	224	242
	491		
	853		
100	1000	117	129
	860		
	680		
102	1011	299	290
	772		

Tableau 2. *Distances interréticulaires et intensités du diagramme Debye-Scherrer de $\text{Ca}_3\text{N}_2\alpha$ (radiation $\text{Cu K}\alpha$)*

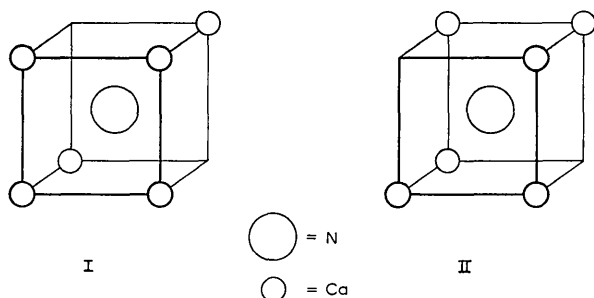
hkl	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	I_{calc}
220	4,06	4,06	2	0,5
222	3,307	3,312	17	15
321	3,062	3,067	77	77
231				
400	2,866	2,868	74	80
411	2,695	2,704	3	1,3
420	2,532	2,565	2	1
240				
332	2,442	2,446	69	65
422	2,349	2,342	1	1
431	2,245	2,250	9	8
341				
521	2,095	2,094	8	7
251				
440	2,025	2,028	100	101
433	-	1,967	-	0,01
600	1,911	1,912	0,5	0,4
442				
611	1,859	1,861	6	6
532				
352				
620	1,802	1,814	2	1
260				
541	1,769	1,770	9	8
451				
622	1,727	1,729	2,5	2
631	1,690	1,691	9	9
361				
444	1,653	1,656	12,5	12,5
543	1,622	1,622	2	2
453				
640	1,589	1,591	1	1
460				
721	1,561	1,561	37	39
271				
633				
552				
642	1,536	1,533	0,7	0,6
462				
732	1,455	1,457	27	26
372				
651				
561				
800	1,432	1,434	8	8,5

Tableau 2 (suite)

<i>hkl</i>	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	I_{calc}
811	1,411	1,412	3	3
741				
471				
554				
820	1,393	1,391	0,5	0,4
280				
644				
653	1,366	1,371	(0,05)	0,04
563				
822	1,349	1,352	1	1
660				
831	1,331	1,333	0,5	0,6
381				
743				
473				
662	1,318	1,316	1	0,7
752	1,299	1,299	6	6
572				
840	1,283	1,282	7	8,5
480				
833	1,267	1,267	0,2	0,1
842	1,252	1,251	0,3	0,4
482				
921	1,237	1,237	10,5	10,5
291				
761				
671				
655				
664	1,225	1,223	1,5	1,4
851	1,209	1,209	4	3,5
581				
754				
574				
932	1,183	1,183	8	9,5
392				
763				
673				
844	1,171	1,171	7	8,5
941	1,159	1,160	4	4
491				
853				
583				
1000	1,147	1,147	0,5	0,6
860				
680				
1011	1,137	1,136	6	6
772				

Description et discussion de la structure

La structure du nitrure de calcium est du type anti- α - Mn_2O_3 (Pauling & Shappel, 1930). Elle peut être aussi

Fig. 2. Les deux types d'environnement de l'azote dans Ca_3N_2 .

comparée à celle de Na_2O (structure anti-fluorine) dans laquelle le quart des positions correspondant aux atomes métalliques serait inoccupé.

Les atomes d'azote forment un empilement cubique à faces centrées dont les atomes de calcium occupent les $\frac{1}{4}$ seulement des sites tétraédriques par suite du déficit d'atomes métalliques imposé par la stoechiométrie. Les atomes d'azote n'ont donc qu'une coordination 6 au lieu de 8 et ces atomes de calcium se trouvent répartis sur six seulement des sommets d'un cube. Cet arrangement permet la coexistence de deux configurations: I et II (Fig. 2) correspondant à la situation des deux vacances respectivement sur la diagonale d'une face et sur la diagonale du cube.

La présence de sites inoccupés conduit à une certaine distorsion manifestée par des valeurs des coordonnées réduites des atomes, différentes de celles correspondant à la structure idéale. On peut admettre que ces forces de déformation sont de deux types: d'une part, une force de pression qui tendra à réduire le volume des sites tétraédriques vacants; d'autre part, une force électrostatique, opposée à la première, due à la répulsion mutuelle des atomes d'azote environnant ces sites.

Considérons, par exemple, l'atome d'azote de coordonnées $u, 0, \frac{1}{4}$ avec $u=0$ dans le cas idéal, et plaçons l'origine du système d'axes de coordonnées en ce point. Les plus proches lacunes de calcium sont alors en: $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, -\frac{1}{8}$ et $\frac{1}{8}, -\frac{1}{8}, \frac{1}{8}$.

Les forces électrostatiques auront donc tendance à repousser cet atome d'azote dans la direction $[\bar{h}00]$, ce que vérifie l'étude structurale précédente.

De même, si nous prenons maintenant comme origine l'atome de calcium de coordonnées idéales: $x = \frac{3}{8}$, $y = \frac{1}{8}$, $z = \frac{3}{8}$.

Les deux lacunes les plus proches se trouvent alors en: $\frac{1}{4}, 0, 0$ et $0, \frac{1}{4}, 0$.

La force électrostatique d'attraction de ces lacunes sur cet atome de calcium s'exercera dans la direction $[hh0]$. Von Stackelberg & Paulus (1933) ont montré que les autres lacunes, plus éloignées, n'intervenaient que dans l'intensité de cette force et non dans sa direction. Il en résulte donc un accroissement des coordonnées x et y de l'atome de calcium tandis que z reste constant. La force de pression due au déplacement des atomes d'azote par rapport à leur position idéale entraîne également un accroissement des coordonnées x , y et z . L'étude radiocristallographique permet de vérifier ces hypothèses et de déterminer les variations de x , y et z respectivement égales à:

$$\begin{aligned}(0,389 - 0,375) &= 0,014, \\ (0,153 - 0,125) &= 0,028 \text{ et} \\ (0,382 - 0,375) &= 0,007.\end{aligned}$$

La Fig. 3 est une vue perspective d'une partie de la maille élémentaire qui représente les positions des différents atomes et leur déplacement à partir de la position idéale correspondante.

Les différentes distances interatomiques sont consignées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Distances interatomiques

Distances	d	Distances	d
N(1)-N(2)	4,40 Å	N(3)-N(5)	3,76 Å
N(1)-N(3)		N(4)-N(5)	
N(2)-N(3)		N(4)-N(6)	
N(1)-N(4)		N(5)-N(6)	
N(2)-N(4)			
N(3)-N(4)		N(3)-N(4)	4,40
		N(3)-N(6)	
N(3)-N(7)	5,81		
Ca(I)-N(3)	2,46	Ca(I)-Ca(II)	3,16
Ca(I)-N(4)		Ca(I)-Ca(III)	
Ca(I)-N(5)		Ca(II)-Ca(IV)	
Ca(I)-N(6)		Ca(III)-Ca(IV)	
		Ca(I)-Ca(IV)	4,64
		Ca(II)-Ca(III)	4,18

Dans un tétraèdre inoccupé les distances N-N (4,40 Å) sont pratiquement égales, aux erreurs d'ex-

périence près, tandis que pour un tétraèdre occupé par un atome de calcium les distances N-N se répartissent en deux groupes. Quatre d'entre elles sont courtes: N-N=3,76 Å, les deux autres, plus longues: N-N=4,40 Å, sont relatives à un même atome d'azote. Les distances Ca-N dans chaque tétraèdre sont égales à 2,46 Å. Chaque calcium est séparé des autres calcium les plus proches par un intervalle de 3,16 Å. Par contre, à cause de la distortion de la structure, les distances Ca(I)-Ca(IV) et Ca(II)-Ca(III) (Fig. 3) sont respectivement égales à 4,64 et 4,18 Å. Les quatre atomes ainsi considérés correspondent à l'une des faces du cube I (Fig. 2) et celle-ci est en réalité un quadrilatère gauche.

Ces distances peuvent être comparées aux distances Ca-N: 2,43 Å et Ca-Ca: 3,23 Å du composé Ca_2N (Keve & Skapski, 1966).

Le nitruure de calcium α fait donc partie d'une famille structurale de composés de type A_3B_2 , A étant un

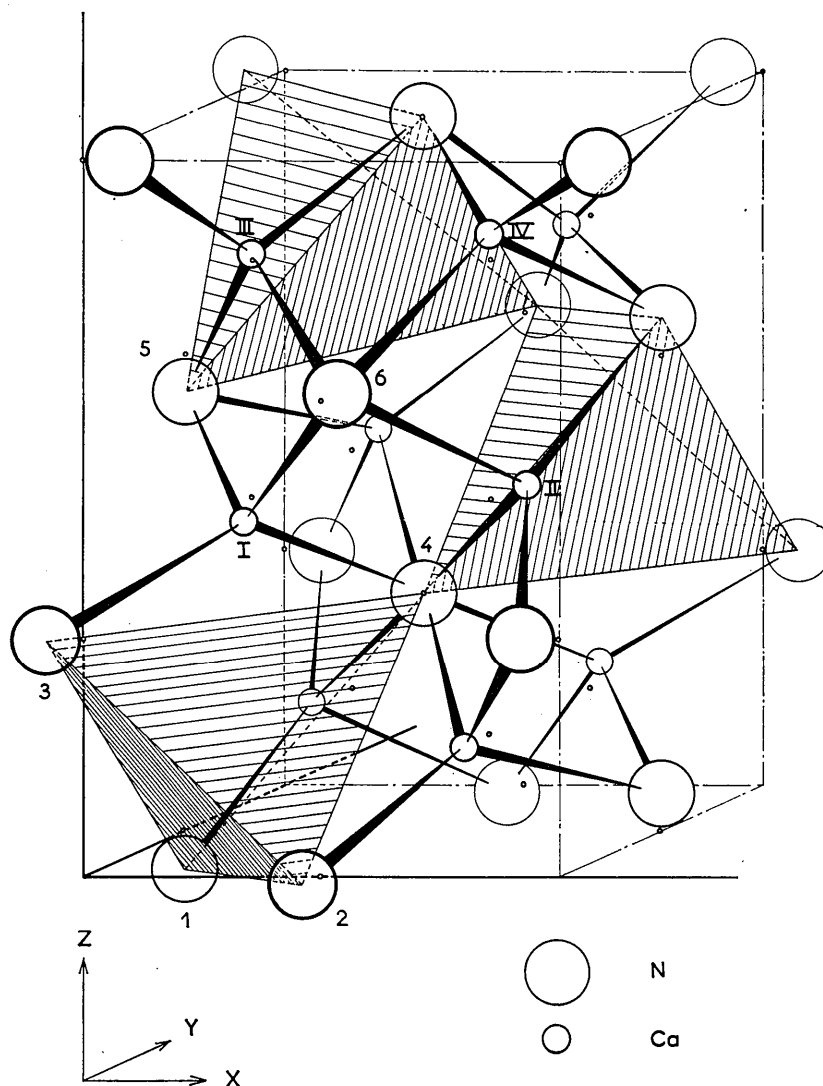


Fig. 3. Vue en perspective d'une partie de la maille de $\text{Ca}_3\text{N}_2\alpha$.

métal du groupe IIa (Be, Mg ou Ca), et B, un métal-
loïde de la colonne V (N ou P). Ces composés possè-
dent une structure anti- α - Mn_2O_3 dont le paramètre
varie avec la grosseur de chacun des types d'atome en
présence, la distorsion de la structure étant principale-
ment due à la différence d'électroaffinité entre A et B.

Références

- ANTROPOFF, A. VON & FALK, E. (1930). *Z. anorg. allgem. Chem.* **187**, 405.
AUBRY, J. & STREIFF, R. (1966). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **263**, 931.
BRADLEY, A. J. & JAY, A. H. (1932). *Proc. Phys. Soc.* **44**, 563.
COHEN, M. U. (1935). *Rev. Sci. Instrum.* **6**, 68.
COHEN, M. U. (1936). *Rev. Sci. Instrum.* **7**, 155.
DUTOIT, P. & SCHNORFF, A. (1928). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **188**, 300.
FRANCK, H. H., BREDIG, M. A. & HOFFMANN, G. (1933). *Naturwissenschaften*, **21**, 330.
HARKER, D. (1948). *Amer. Min.* **33**, 764.
HARTMANN, H. & FRÖHLICH, H. I. (1934). *Z. anorg. allgem. Chem.* **218**, 190.
HESS, J. B. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 209.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
JUZA, R. (1945). *Die Chemie*, **58**, 25.
KEVE, E. T. & SKAPSKI, A. C. (1966). *Chem. Communications*, p.298.
LAURENT, Y., DAVID, J. & LANG, J. (1964). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **259**, 1132.
MOISSAN, H. (1898). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **127**, 497.
MOISSAN, H. (1899). *Ann. Chim. Phys.* **18**, no.7, 318.
PAULING, L. & SHAPPEL, M. D. (1930). *Z. Kristallogr.* **75**, 128.
STACKELBERG, M. VON & PAULUS, R. (1933). *Z. Phys. Chem.* **22**, 305.
WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 499

The Crystal Structure of Monomethylammonium Perchlorate*

BY P.F. ZANAZZI

Istituto di Mineralogia dell'Università di Perugia, Italy

(Received 5 June 1967)

The crystal structure of monomethylammonium perchlorate, $CH_3NH_3^+ClO_4^-$ has been determined by a three-dimensional X-ray analysis. The space group is $P2_1/n$ and the cell dimensions are: $a_0 = 10.59$, $b_0 = 7.67$, $c_0 = 12.87$ Å, $\beta = 101^\circ 26'$; there are two molecules per asymmetric unit. The structure has been solved by the heavy-atom technique and refined by least-squares methods. The average Cl-O and N-C bond lengths are 1.43 and 1.52 Å respectively. Each of the nitrogen atoms has six oxygen neighbours with distances varying from 2.86 to 3.14 Å probably forming bifurcated hydrogen bonds. Each of the two independent $CH_3NH_3^+$ cations in the structure is surrounded by twelve oxygen atoms with distances less than 3.5 Å.

Introduction

Little information is available in the literature on the crystal structure of monomethylammonium salts. Only two of these compounds, namely the tetragonal monomethylammonium chloride (Hughes & Lipscomb, 1946) and the monomethylammonium aluminum sulphate alum in the room temperature cubic phase (Okaya, Ahmed, Pepinsky & Vand, 1957) and in the low temperature orthorhombic phase (Fletcher & Steeple, 1964), have been examined by X-ray methods during the last twenty years.

In the chloride, the C-N axis of the cations lies on the fourfold symmetry axis; since this is physically im-

possible with normal valences, the cations must exhibit either internal rotation or orientation disorder in the crystal. In cubic monomethylammonium alum, the $CH_3NH_3^+$ ions are statistically arranged around the cube body diagonal. Therefore in both structures, the exact coordination around the methylammonium ion is not considered, the only determination being that in orthorhombic 'alum'.

The present crystal structure determination on monomethylammonium perchlorate was undertaken with the purpose of contributing towards a better knowledge of the crystallochemistry of the $CH_3NH_3^+$ ion.

Experimental

Crystals of monomethylammonium perchlorate, prepared by neutralization of an alcoholic solution of methylamine with an aqueous solution of perchloric acid, were kindly supplied by Dr Marzocchi of the

* This investigation was performed at the Centro di Cristallografia del C.N.R., Istituto di Mineralogia dell'Università, Firenze, Italy, with a research grant of the Italian Ministero della Pubblica Istruzione.