

## Etude Structurale de Ca<sub>2</sub>Sb

PAR CHRISTIAN HAMON, ROGER MARCHAND, PAUL L'HARIDON ET YVES LAURENT

Laboratoire de Chimie Minérale C, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière', Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France

(Reçu le 11 janvier 1974, accepté le 11 septembre 1974)

Ca<sub>2</sub>Sb is obtained by thermal decomposition of Ca<sub>2</sub>Sb<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>. It crystallizes in the tetragonal system with  $a = 4.69$  (1) and  $c = 16.39$  (4) Å, space group  $I4mm$ . The structure can be described as an arrangement of cubes with antimony atoms at each corner; the faces are centred by calcium atoms. These cubes build infinite layers along the  $x$  and  $y$  axes. A glide appears in the sequence of these layers along the  $z$  axis: the corners of the upper cubes project at the centre of the faces of the lower cubes.

### Introduction

Au cours de l'étude du système Ca-Sb-I, on a mis en évidence le composé Ca<sub>2</sub>SbI et la phase Ca<sub>3+x</sub>Sb<sub>1+x</sub>I<sub>3-x</sub>, isotypes des dérivés analogues des systèmes M-Y-I (M = Ca, Sr, Ba-Y = P, As, Sb) (Hamon, Marchand & Lang, 1972, 1973, 1974). Leur structure dérive de celle de NaCl (Hamon, Marchand, Laurent & Lang, 1974).

Dans ce système existe aussi un composé de formule Ca<sub>2</sub>Sb<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>. Sa dégradation thermique avec départ d'iode et de calcium permet d'obtenir Ca<sub>2</sub>Sb dont on a déterminé la structure.

### Partie expérimentale

#### Préparation

Le chauffage des éléments, à la température de 800 °C en tubes de silice scellés sous vide, donne naissance aux dérivés Ca<sub>2</sub>SbI ou Ca<sub>3+x</sub>Sb<sub>1+x</sub>I<sub>3-x</sub> qu'accompagnent toujours, quelle que soit la composition des mixtes de départ, des agglomérats de cristaux en lamelles brun-rouge facilement hydrolysables.

On a pu en isoler une quantité suffisante pour poursuivre leur étude.

L'analyse chimique d'un échantillon conduit à la formule Ca<sub>2</sub>Sb<sub>0,83</sub>I<sub>0,17</sub>. La dégradation thermique sous vide entretenu de 10<sup>-5</sup> torr commence vers 550 °C et mène, après plusieurs jours à 800 °C, à Ca<sub>2</sub>Sb par perte totale de l'iode et d'une partie du calcium qui se condense sur les parties froides de l'appareil. Le diagramme de diffraction X du composé Ca<sub>2</sub>Sb qu'on obtient sous forme de monocristaux est identique à celui du produit de départ.

On n'a jamais pu préparer Ca<sub>2</sub>Sb par synthèse directe; la présence d'iode semble indispensable à sa formation.

#### Etude cristallographique

L'examen des clichés obtenus selon les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession de

Buerger révèle une maille quadratique de paramètres  $a = 4,69$  (1),  $c = 16,39$  (4) Å.

Les extinctions systématiques relevées sur les diagrammes portent sur les réflexions  $hkl$  avec  $h+k+l = 2n+1$ , ce qui implique un groupe  $I$ . Le diagramme de Laue obtenu en plaçant l'axe 4 parallèlement au faisceau de rayons X montre l'existence de deux miroirs contenant l'axe quaternaire. Le groupe de Laue est donc  $4/mmm$  et les groupes spatiaux compatibles sont  $I422$ ,  $I4m2$ ,  $I\bar{4}2m$ ,  $I4/mmm$  et  $I4mm$ . Les quatre premiers sont, dans notre cas, équivalents puisque tous les atomes se trouvent en position particulière  $4(e)$  et  $4(c)$  [ou  $4(f)$ ] dans le groupe  $I4m2$ . L'analyse structurale a permis de conclure au groupe  $I4mm$  non centrosymétrique.

La mesure de la densité par la méthode de la poussée d'Archimède dans le tétrachlorométhane donne  $d_{\text{obs}} = 3,65$  g cm<sup>-3</sup>. Le nombre d'unités formulaires par maille est  $Z = 4$  ( $d_{\text{calc}} = 3,719$  g cm<sup>-3</sup>).

Les intensités de 559 pics de diffraction ont été enregistrées avec un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 jusqu'à un angle  $\theta = 40^\circ$  (radiation  $K\alpha$  du molybdène, monochromateur de graphite). On a utilisé un balayage sur  $\omega - 2\theta$  dont l'amplitude  $s$  est fonction de l'angle  $\theta$  selon:  $s = 1,20 + 0,50 \text{ tg } \theta(^{\circ})$ .

Une fois effectuée la moyenne des plans équivalents, l'affinement de la structure a été réalisé sur 244 réflexions indépendantes pour lesquelles on a  $I \geq \sigma(I)$  avec  $\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)]$  où  $\tau$  est le rapport du temps de comptage de la réflexion  $I_M$  au temps de comptage du fond continu ( $F_1 + F_2$ ) mesuré de part et d'autre de la réflexion; dans le cas présent  $\tau = 2$ .

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le calcul des facteurs de diffusion atomique a été effectué suivant la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959), avec utilisation des valeurs tabulées par Moore (1963). On a tenu compte de la dispersion anormale en prenant les valeurs indiquées par *International Tables for X-ray Crystallography* (1952).

### Etude structurale

Le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle  $P(u, v, w)$  entre  $w=0$  et  $w=0,50$  permet de situer les atomes de calcium en  $0, \frac{1}{2}, 0$  et  $0, 0, \sim 0,34$  et ceux d'antimoine en  $0, 0, \sim 0,14$  d'après les intensités relatives des pics.

L'affinement a été mené sur ordinateur CH 10070 avec le programme *SFLS5* (Prewitt, 1962). On a utilisé le schéma de pondération de Hughes (1941) avec les bornes suivantes  $F_1=10$ ,  $F_2=30$ ,  $F_3=160$  et  $F_4=220$ .

Dans un premier essai on a placé les atomes dans les positions suivantes du groupe spatial  $I4/mmm$

	Position	x	y	z
Sb	4(e)	0	0	0,14
Ca(1)	4(a)	0	0	0,34
Ca(2)	4(c)	0	0,5	0

mais la valeur du facteur  $R$  se stabilise à 0,33.

On a donc été conduit à utiliser le groupe  $I4mm$ . Un atome en position 4(e)  $(0, 0, z$  et  $0, 0, \bar{z})$  dans le groupe  $I4/mmm$  se retrouve ici dans deux positions 2(a) de coordonnées  $0, 0, z$  et  $0, 0, z'$  avec  $z' \simeq -z$ .

Après quelques cycles d'affinement, la valeur du facteur  $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o|$  s'est abaissée à 0,083. On a tenu compte des corrélations qui existent entre les coordonnées  $z$  et  $z'$  d'un atome de même nature en ne les affinant pas simultanément. La valeur finale  $R=0,069$  est obtenue pour les coordonnées rassemblées dans le Tableau 1. L'introduction des facteurs de température anisotropes ne modifie pas de façon significative les valeurs des coordonnées atomiques ni celle des facteurs de structure calculés.\*

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Position	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	
Sb(1)	2(a)	0	0	0,1322 (2)	0,73 (5)
Sb(2)	2(a)	0	0	0,8549 (2)	0,49 (5)
Ca(1)	2(a)	0	0	0,3238 (7)	1,14 (14)
Ca(2)	2(a)	0	0	0,6580 (6)	0,52 (11)
Ca(3)	4(b)	0	0,5	0	0,50 (6)

### Description et discussion

La Fig. 1 représente une vue perspective de la structure.

Les atomes d'antimoine Sb(1) et Sb(2) possèdent le même environnement. Celui-ci, schématisé sur la Fig. 2, est formé par 9 atomes de calcium qui se répartissent en trois groupes  $a$ ,  $b$  et  $c$ . L'atome d'antimoine n'est

pas exactement situé dans le plan du carré formé par les calcium  $a$  mais du même côté que les 4 atomes  $b$  qui définissent aussi un carré. L'écart par rapport au plan  $a$  des atomes Sb(1) et Sb(2) est respectivement 0,42 et 0,51 Å.

Le polyèdre de coordination est complété par un atome de calcium  $c$  situé à l'opposé de  $b$  par rapport à  $a$ .

Les distances interatomiques concernant les deux atomes d'antimoine cristallographiquement indépendants sont rassemblés dans le Tableau 2.

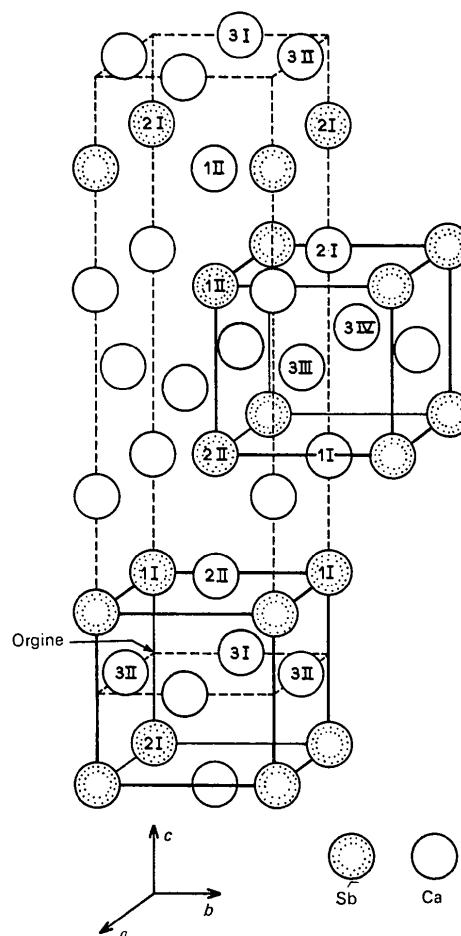


Fig. 1. Vue perspective de la structure de  $\text{Ca}_2\text{Sb}$ . L'origine de la maille se trouve au niveau des Ca(3).

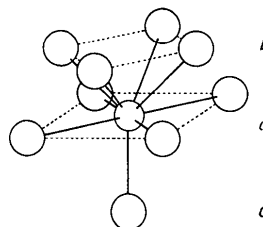


Fig. 2. Environnement schématisé des atomes d'antimoine.

\* La liste des facteurs de structure est disponible à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30666: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances relatives (Å) aux atomes d'antimoine et de calcium indépendants

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Sb(1 <sup>I</sup> )-4 Ca(2 <sup>II</sup> )	3,343 (1)	Ca(1 <sup>I</sup> )-2 Ca(3 <sup>III</sup> )	3,720 (8)
Sb(1 <sup>I</sup> )-2 Ca(3 <sup>I</sup> )	3,193 (2)	Ca(1 <sup>I</sup> )-2 Ca(3 <sup>IV</sup> )	3,720 (8)
Sb(1 <sup>I</sup> )-2 Ca(3 <sup>II</sup> )	3,140 (11)	Ca(2 <sup>I</sup> )-4 Sb(1 <sup>I</sup> )	3,343 (1)
Sb(1 <sup>I</sup> )-1 Ca(1 <sup>I</sup> )	3,140 (11)	Ca(2 <sup>I</sup> )-1 Sb(2 <sup>I</sup> )	3,277 (10)
Sb(2 <sup>I</sup> )-4 Ca(1 <sup>I</sup> )	3,355 (1)	Ca(2 <sup>I</sup> )-2 Ca(3 <sup>III</sup> )	3,494 (7)
Sb(2 <sup>I</sup> )-2 Ca(3 <sup>I</sup> )	3,340 (2)	Ca(2 <sup>I</sup> )-2 Ca(3 <sup>IV</sup> )	3,494 (7)
Sb(2 <sup>I</sup> )-2 Ca(3 <sup>II</sup> )	3,340 (2)	Ca(3 <sup>I</sup> )-2 Sb(1 <sup>I</sup> )	3,340 (2)
Sb(2 <sup>I</sup> )-1 Ca(2 <sup>I</sup> )	3,227 (10)	Ca(3 <sup>I</sup> )-2 Sb(2 <sup>I</sup> )	3,193 (2)
Ca(1 <sup>I</sup> )-4 Sb(2 <sup>II</sup> )	3,355 (1)	Ca(3 <sup>I</sup> )-4 Ca(3 <sup>II</sup> )	3,316
Ca(1 <sup>I</sup> )-1 Sb(1 <sup>I</sup> )	3,140 (11)	Ca(3 <sup>I</sup> )-4 Ca(2 <sup>II</sup> )	3,494 (7)

Les atomes Ca(1) et Ca(2) présentent le même type d'environnement que les atomes d'antimoine; il est réalisé ici par 4 calcium (*b*) et 5 antimoine (*a* et *c*). Cependant la cote *z* est telle que Ca(1) [ou Ca(2)] est plus proche des atomes *c* que des atomes *b*. Il est donc à l'intérieur d'une pyramide à base carrée formée par cinq antimoine. La distance au plan *a* formé par cette base est pour Ca(1)=0,51 Å et pour Ca(2)=0,42 Å.

L'atome Ca(3) possède la coordination 12 (4Sb+8Ca) de l'empilement cubique à faces centrées.

Le Tableau 2 donne les distances interatomiques relatives aux trois sortes d'atomes de calcium.

Les distances Ca-Ca trouvées ici sont comprises entre 3,32 Å et 3,72 Å. Elles sont notablement plus courtes que dans le métal: 3,947 (c.f.c.) et 3,877 Å (c.c.), mais sont intermédiaires entre ces dernières et celles qu'on observe dans les composés binaires du calcium et de l'azote: Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (Laurent, Lang & Le Bihan, 1968) 3,16 Å; Ca<sub>2</sub>N (Keve & Skapski, 1968) 3,23 Å; Ca<sub>11</sub>N<sub>8</sub> (Laurent, Lang & Le Bihan, 1969) entre 3,114 et 3,394 Å.

Les distances Ca-Sb (comprises entre 3,14 et 3,36 Å) sont comparables à celle qu'on calcule dans les composés Ca<sub>2</sub>SbI et Ca<sub>3</sub>SbI<sub>3</sub>: 3,18 Å (Hamon, Marchand, Laurent & Lang, 1974).

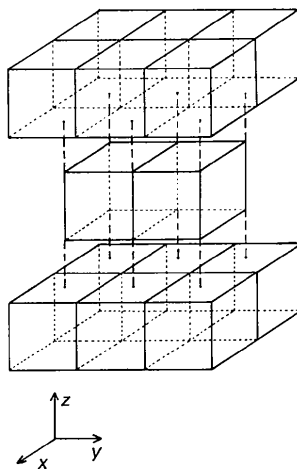


Fig. 3. Représentation idéalisée de l'enchaînement des 'plans' de cubes formés par les atomes d'antimoine.

La structure de Ca<sub>2</sub>Sb peut être décrite comme constituée de cubes d'antimoine légèrement déformés dont les faces sont centrées par des atomes de calcium. Ces cubes accolés forment des arrangements infinis selon *xy* et l'empilement selon *z* se fait avec glissement. L'origine du cube supérieur est située au-dessus du milieu de la face du cube inférieur. Les distances Ca-Sb entre 'plans' sont voisines de celles qu'on observe à l'intérieur des cubes. La Fig. 3 est une représentation idéalisée de la structure.

Cette description rend compte de l'environnement des différents atomes. Ca(3) se trouve à l'intérieur d'un 'plan' de cubes et possède donc la coordination 12. Celles des autres atomes est intermédiaire entre celle-ci et la coordination octaédrique.

Il serait intéressant de comparer la structure que nous venons d'étudier avec celle, encore inconnue, du composé Ca<sub>1,75</sub>Sb que Brauer & Müller (1961) ont préparé par fusion mutuelle des deux éléments. Le diagramme de poudre en est indexé dans le système orthorhombique: *a*=8,32, *b*=9,57, *c*=12,50 Å, *V*=995 Å<sup>3</sup>, *Z*=12.

Lors de l'étude du système Sr-Sb-I, nous avons retrouvé des résultats identiques à ceux qui sont décrits ici pour le système Ca-Sb-I. En particulier, il existe Sr<sub>2</sub>Sb analogue à Ca<sub>2</sub>Sb. Alors que cette détermination structurale était achevée, Martinez-Ripoll, Haase & Brauer (1973) ont publié la structure de Sr<sub>2</sub>Sb. Ce composé avait pu être préparé par synthèse directe (Brauer & Müller, 1961). Nous avons vérifié, à l'aide des données de Martinez-Ripoll *et al.* (1973) que Sr<sub>2</sub>Sb possède bien le groupe spatial *I4/mmm* annoncé par ces auteurs. En effet, l'affinement dans le groupe *I4mm* conduit à des valeurs *z'* qui ne diffèrent pas de façon significative de *-z* pour un atome de même nature et la valeur du facteur *R*, égale à 0,095, ne varie pas.

L'isotypie entre Sr<sub>2</sub>Sb et Ca<sub>2</sub>Sb n'est donc pas véritable.

Remarquons enfin que dans Ca<sub>2</sub>Sb l'environnement des atomes est très différent de celui qu'on a observé dans Ca<sub>2</sub>N (Keve & Skapski, 1968) et Sr<sub>2</sub>N (Gaudé, L'Haridon, Laurent & Lang, 1972). Ces composés, de même stoechiométrie, mais faisant intervenir l'azote comme élément V, présentent en effet une structure de type *anti*-CdCl<sub>2</sub>.

#### Références

- BRAUER, G. & MÜLLER, O. (1961). *Angew. Chem.* **73**, 169.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.  
 GAUDÉ, J., L'HARIDON, P., LAURENT, Y. & LANG, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 56-60.  
 HAMON, C., MARCHAND, R. & LANG, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **175**, 1511-1514.  
 HAMON, C., MARCHAND, R. & LANG, J. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **277**, 639-641.  
 HAMON, C., MARCHAND, R. & LANG, J. (1974). *Rev. Chim. Min.* **11**, 287-301.

- HAMON, C., MARCHAND, R., LAURENT, Y. & LANG, J. (1974). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **97**, 6–12.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- KEVE, E. T. & SKAPSKI, A. C. (1968). *Inorg. Chem.* **2**, 1757–1761.
- LAURENT, Y., LANG, J. & LE BIHAN, M. T. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 494–499.
- LAURENT, Y., LANG, J. & LE BIHAN, M. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 199–203.
- MARTINEZ-RIPOLL, M., HAASE, A. & BRAUER, G. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1715–1717.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
- PREWITT, C. T. (1962). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.

*Acta Cryst.* (1975). **B31**, 430

## A Liquid-Nitrogen Temperature Study of the Pyrene-d<sub>8</sub>-Tetracyanoethylene Charge-Transfer Complex

BY F. KREBS LARSEN,\* R. G. LITTLE† AND P. COPPENS

*Department of Chemistry, State University of New York at Buffalo, Buffalo, New York 14214, U.S.A.*

(Received 1 March 1974; accepted 30 July 1974)

A liquid-nitrogen temperature diffraction analysis of the charge-transfer complex pyrene-d<sub>8</sub>-tetracyanoethylene is described. The cell dimensions at 105 K are  $a = 14.136$  (5),  $b = 7.169$  (2),  $c = 7.866$  (2) Å,  $\beta = 91.73$  (2)°. Although the data refine easily to  $R(F) = 5.1\%$  and  $R_w(F) = 3.8\%$ , difference maps indicate disorder in the plane of the tetracyanoethylene molecule. Subsequent refinement with two superimposed TCNE molecules, whose geometries were constrained to be equal and whose thermal motion was restricted to rigid-body motion, converged at  $R(F) = 4.7\%$  and  $R_w(F) = 3.6\%$ , showing an arrangement of TCNE molecules in two orientations with a relative rotation of 90° around the center of the molecule in the molecular plane. 7% of the molecules are in the alternative orientation which corresponds to an energy difference of at least 0.54 kcal mole<sup>-1</sup>. Comparison of the geometries of the component molecules with those in the non-complexed crystals indicates effects of complexing on bond lengths to be at, or smaller than, the limit of the experimental accuracy. Integration of the charge density over the volume of the TCNE molecule shows the transfer of charge between the molecules in the crystal to be very small (<0.15e). This conclusion is confirmed by a refinement of the occupancy of the spherical valence shells of the constituent atoms.

### Introduction

Charge-transfer complexes between tetracyanoethylene (TCNE) and aromatic hydrocarbons have been the subject of many experimental studies. The general feature that the TCNE and the hydrocarbon molecules are alternately stacked with parallel molecular planes is well established in several complexes: naphthalene-TCNE (Williams & Wallwork, 1967); ferrocene-TCNE (Adman, Rosenblum, Sullivan & Margulis, 1967); pyrene-TCNE (Ikemoto & Kuroda, 1968); perylene-TCNE (Ikemoto, Yakushi & Kuroda, 1970); paracyclophane-TCNE (Bernstein & Trueblood, 1971).

The effect of complexing on the geometry of the constituents is smaller than the experimental accuracy achieved in most of these studies. However, a better accuracy can be obtained with present diffractometer and data-processing techniques and accurate studies on

crystals of the pure compounds and their complexes could lead to improved understanding of the interactions between the molecules. Recently results of precise studies of molecular pyrene by X-ray diffraction (Allmann, 1970) and neutron diffraction (Hazell, Larsen & Lehmann, 1972) became available. The molecular geometry of TCNE is also well known for the pure compound. A monoclinic modification was described by Bekoe & Trueblood (1960, 1964). The cubic modification has been studied with X-rays by Coulter (1960) and Little, Pautler & Coppens (1971), and with neutrons by Becker, Coppens & Ross (1973), while Hope (1968) performed an electron diffraction analysis of the molecule in the gas phase. Here we report a low-temperature study of pyrene-d<sub>8</sub>-TCNE and a comparison of the molecular geometry in the charge-transfer complexed state with the geometry of the individual molecules in the non-complexed state.

The nature of the bonding and the electron distribution in charge-transfer complexes have been the subject of a great many studies [for a survey see Foster (1969), chap. 2]. A second aim of the present study was to test the accepted theoretical concepts against the in-

\* Present address: Department of Chemistry, University of Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Denmark.

† Present address: Department of Chemistry and Materials Research Center, Northwestern University, Evanston, Illinois 60201, U.S.A.