

Structure du Diséleniate(IV) de Calcium*

PAR CHRISTIANE DELAGE

Laboratoire de Chimie Minérale, UER de Médecine et Pharmacie, Université de Limoges, 2 rue du Dr Marcland, 87000 Limoges, France

ALAIN CARPY†

Laboratoire de Chimie Analytique, ERA 890, CNRS, UER des Sciences Pharmaceutiques, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

ET MICHEL GOURSOLLE

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, UER des Sciences Pharmaceutiques, Université de Bordeaux II, 91 rue Leyteire, 33000 Bordeaux, France

(Reçu le 21 avril 1981, accepté le 3 décembre 1981)

Abstract. CaSe_2O_5 , $M_r = 277.87$, synthesized by solid-state reaction, orthorhombic, $Pbca$, $a = 6.492$ (1), $b = 14.521$ (1), $c = 10.170$ (1) Å, $V = 958.7$ Å³, $Z = 8$, $d_m = 3.85$, $d_x = 3.79$ Mg m⁻³; $R = 0.038$ for 706 independent reflexions. The structure consists of zigzag strings of CaO_6 prisms, sharing two edges and parallel to the c axis. These $(\text{CaO}_4)_n^{6n-}$ strings are linked by $(\text{Se}_2\text{O})^{6+}$ groups. The Se atoms have a threefold coordination; two SeO_3 corner-sharing pyramids form an $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$ ion as already found in previous $A\text{Se}_2\text{O}_5$ structures [$A = \text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , $(\text{VO})^{2+}$].

Introduction. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude dont le but est d'établir une systématique de la cristallographie du sélénium(IV) et notamment d'apprécier l'influence de la paire électronique $4s^2$ non liée sur l'organisation cristalline. Des travaux antérieurs ont décrit des composés oxygénés du sélénium(IV) et des éléments de la première série de transition (Bertaud, 1974; Meunier & Bertaud, 1974; Meunier, Bertaud & Galy, 1974; Meunier, Svensson & Carpy, 1976). La structure cristalline d'une phase originale CaSe_2O_5 est décrite dans cet article.

La phase CaSe_2O_5 a été obtenue par interaction directe à 623 K, du dioxyde de sélénium SeO_2 et de l'oxyde de calcium CaO , en tube scellé de silice. La réaction était totale après deux traitements thermiques de 24 h, séparés par un broyage fin. Des monocristaux incolores ont été obtenus par chauffage prolongé suivi d'un refroidissement lent.

Le monocristal sélectionné est un petit prisme de $0,01 \times 0,08 \times 0,1$ mm.

Tableau 1. Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents, avec écarts types entre parenthèses

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

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Se(1)	0,1420 (1)	0,0851 (1)	0,1220 (1)	0,6 (1)
Se(2)	0,1107 (1)	0,2292 (1)	0,3634 (1)	0,6 (1)
Ca	0,4421 (3)	-0,0926 (1)	0,1406 (2)	0,6 (1)
O(10)	0,3715 (11)	0,0648 (5)	0,0552 (7)	1,0 (2)
O(11)	0,0904 (11)	-0,0206 (5)	0,1762 (7)	1,1 (2)
O(12)	0,2395 (12)	0,1347 (5)	0,2719 (7)	1,0 (2)
O(20)	0,2128 (11)	0,2061 (5)	0,5074 (7)	1,2 (2)
O(21)	0,2495 (12)	0,3190 (5)	0,3071 (7)	1,0 (2)

Les intensités de 974 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique trois cercles Siemens (radiation $\text{Mo } K\alpha$: $\lambda = 0,7107$ Å; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$).

Les 706 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$, retenues pour l'affinement, ont été corrigées par le seul facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion des atomes de calcium, de sélénium et d'oxygène étaient ceux de Cromer & Waber (1974), les deux premiers étant corrigés de la dispersion anormale.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur Iris 80.

Les positions des atomes lourds, Ca et Se, ont été déterminées par méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970) (145 valeurs de $E > 1,3$).

Après quelques cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés, les positions des atomes d'oxygène ont été fournies par les cartes de densité électronique.

* Cristallographie du Sélénium(IV), IV.

† Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

Tableau 2. Distances (Å) et angles interatomiques (°)

Code de symétrie

(i)	$\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z$	(iv)	$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$
(ii)	$\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$	(v)	$1 - x, \bar{y}, \bar{z}$
(iii)	$1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$		

Se(1)—Se(2)	3,232 (1)	O(10)—O(11)	2,52 (1)
Se(1)—O(10)	1,663 (7)	O(10)—O(12)	2,57 (1)
Se(1)—O(11)	1,664 (7)	O(11)—O(12)	2,64 (1)
Se(1)—O(12)	1,800 (7)	O(12)—O(21)	2,70 (1)
Se(2)—O(20)	1,642 (7)	O(12)—O(20)	2,61 (1)
Se(2)—O(21)	1,685 (7)	O(20)—O(21)	2,62 (1)
Se(2)—O(12)	1,856 (7)	Ca—Ca ⁱⁱ	3,935 (3)
O(10)—Se(1)—O(11)	98,8 (3)	O(10 ^{iv})—O(21 ⁱⁱⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	81,1 (3)
O(20)—Se(2)—O(21)	104,2 (4)	O(20 ^{iv})—O(11)—O(21 ⁱ)	57,5 (3)
O(10)—Se(1)—O(12)	95,8 (2)	O(10)—O(11 ⁱⁱ)—O(10 ^{iv})	121,7 (3)
O(11)—Se(1)—O(12)	99,1 (2)	O(10 ^{iv})—O(10)—O(10 ⁱⁱ)	79,6 (3)
O(20)—Se(2)—O(12)	96,6 (2)	O(10 ^{iv})—O(10)—O(11)	107,5 (4)
O(21)—Se(2)—O(12)	99,2 (3)	O(21 ⁱⁱⁱ)—O(11 ⁱⁱ)—O(10)	94,3 (6)
Se(1)—O(12)—Se(2)	124,1 (4)	O(21 ⁱⁱⁱ)—O(11 ⁱⁱ)—O(11)	97,6 (6)
O(20)—O(21)—O(12)	58,8 (4)	O(11)—O(10)—O(11 ⁱⁱ)	74,1 (3)
O(21)—O(12)—O(20)	59,2 (6)	O(11)—O(11 ⁱⁱ)—O(10)	42,7 (6)
O(12)—O(20)—O(21)	62,0 (4)	O(11 ⁱⁱ)—O(11)—O(10)	63,1 (2)
O(10)—O(11)—O(12)	59,7 (2)	O(11 ⁱⁱ)—Ca—O(11)	94,1 (3)
O(11)—O(12)—O(10)	57,9 (3)	O(11)—Ca—O(10)	60,3 (3)
O(12)—O(10)—O(11)	62,3 (3)	O(10)—Ca—O(11 ⁱⁱ)	86,7 (3)
O(20 ^{iv})—O(11)—O(11 ⁱⁱ)	82,6 (3)	O(20 ^{iv})—Ca—O(20 ⁱ)	96,1 (3)
O(20 ^{iv})—O(11)—O(10)	82,7 (2)	O(10 ^{iv})—Ca—O(20 ^{iv})	81,5 (3)
O(20 ^{iv})—O(10 ^{iv})—O(21 ⁱⁱⁱ)	69,9 (3)	O(21 ⁱⁱⁱ)—Ca—O(10 ^{iv})	81,5 (3)
O(20 ^{iv})—O(21 ⁱⁱⁱ)—O(10 ^{iv})	54,3 (4)	O(10)—Ca—O(10 ^{iv})	69,1 (2)
O(21 ⁱⁱⁱ)—O(20 ^{iv})—O(10 ^{iv})	55,6 (4)	O(20 ^{iv})—Ca—O(11)	89,2 (3)
O(20 ^{iv})—O(21 ⁱⁱⁱ)—O(11 ⁱⁱ)	91,3 (6)	O(21 ⁱⁱⁱ)—Ca—O(11 ⁱⁱ)	73,9 (3)
O(20 ^{iv})—O(10 ^{iv})—O(10)	86,2 (4)	O(21 ⁱⁱⁱ)—Ca—O(21 ⁱ)	89,4 (3)
O(21 ⁱⁱⁱ)—O(10 ^{iv})—O(10)	101,1 (3)	O(21 ⁱ)—Ca—O(20 ^{iv})	79,3 (2)
		O(21 ⁱ)—Ca—O(11 ⁱⁱ)	83,8 (2)
		O(21 ⁱ)—Ca—O(11)	70,2 (3)

L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit à un indice $R = 0,051$, l'introduction de paramètres thermiques anisotropes abaissant R à sa valeur finale de 0,038.*

Les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents sont présentés dans le Tableau 1. Les angles et les distances interatomiques sont donnés au Tableau 2.

Discussion. La projection de la structure sur le plan (100) est donnée Fig. 1. Il apparaît des ions $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$ et Ca^{2+} . On peut donc considérer ce composé comme un diséleniate(IV) de calcium. Le réseau cristallin de CaSe_2O_5 peut aussi se décrire comme résultant de l'assemblage:

- de chaînes $(\text{CaO}_4)_n^{6n-}$ indépendantes, centrées sur les atomes de calcium;
- et de groupements $(\text{Se}_2\text{O})^{6+}$ qui assurent la jonction des chaînes entre elles (Fig. 2).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36590: 8 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.

La Fig. 3 montre que la coordination du calcium est égale à sept: en effet, outre les six oxygènes situés aux sommets de chaque prisme, il existe un septième oxygène O(21ⁱ) distant de 2,463 (8) Å du calcium, appartenant au prisme homologue par le plan de glissement.

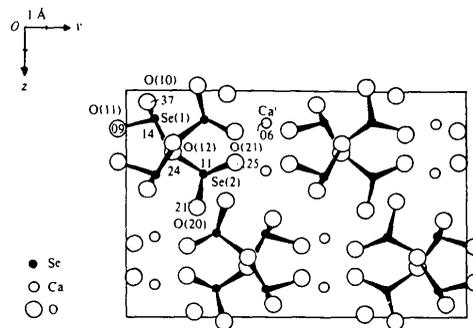


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (100).

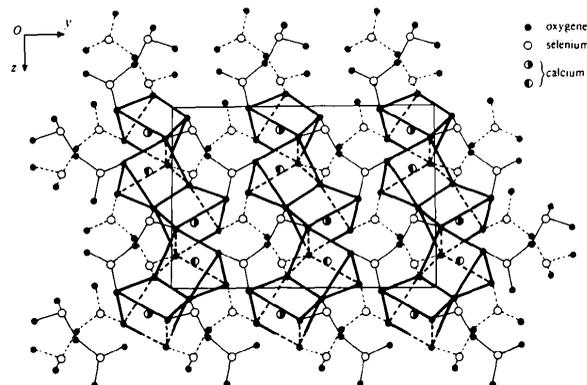


Fig. 2. Schématisation de la structure en projection sur le plan (100).

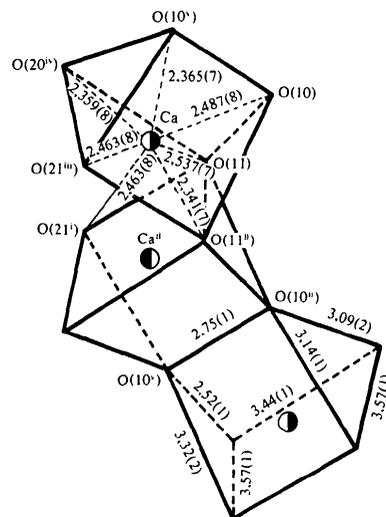


Fig. 3. Environnement du calcium. (Les distances sont en Å.)

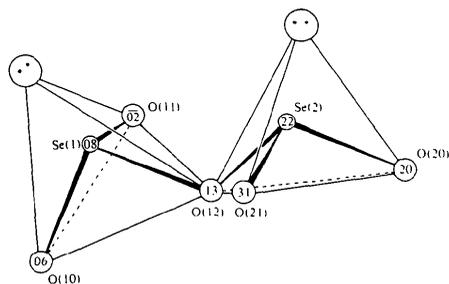


Fig. 4. Environnement du sélénium.

(1) *Chaînes* $(\text{CaO}_4)_n^{6n-}$. Des chaînes infinies en zigzag parallèles à la direction $[001]$ sont formées de prismes CaO_6 à base triangulaire distordus et liés entre eux par mise en commun de deux arêtes. Les deux prismes ayant en commun l'arête $\text{O}(11)\text{--O}(11^{\text{ii}})$ se déduisent l'un de l'autre par le plan de glissement parallèle à (001) , alors que les deux prismes ayant en commun l'arête $\text{O}(10^{\text{v}})\text{--O}(10^{\text{ii}})$ se déduisent par un centre de symétrie. La périodicité le long de ces chaînes correspondant exactement à $c/2$.

(2) *Groupement* $(\text{Se}_2\text{O})^{6+}$. Chaque atome de sélénium $\text{Se}(1)$ et $\text{Se}(2)$ est lié à trois atomes d'oxygène dont deux appartiennent aux chaînes $(\text{CaO}_4)_n^{6n-}$. $\text{O}(10)$ et $\text{O}(11)$ pour $\text{Se}(1)$, $\text{O}(20)$ et $\text{O}(21)$ pour $\text{Se}(2)$, le troisième formant un pont $\text{Se}(1)\text{--O}(12)\text{--Se}(2)$. Ces ponts $(\text{Se}_2\text{O})^{6+}$ lient entre elles les chaînes $(\text{CaO}_4)_n^{6n-}$.

(3) *Coordinnence du sélénium(+IV)*. De même que dans les structures ZnSe_2O_5 (Meunier & Bertaud, 1974), $(\text{VO})\text{Se}_2\text{O}_5$ (Meunier, Bertaud & Galy, 1974), et CuSe_2O_5 (Meunier *et al.*, 1976), l'environnement du sélénium(IV) peut être également décrit par deux pyramides SeO_3 ayant un sommet commun et formant ainsi un groupement $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$. Les distances et les angles à l'intérieur de ce groupement sont en bon

accord avec les valeurs trouvées dans les structures ci-dessus (Tableau 2).

Les plans de base de ces pyramides définis respectivement par $\text{O}(10), \text{O}(11), \text{O}(12)$ et $\text{O}(12), \text{O}(20), \text{O}(21)$ forment un angle de $42 (1)^\circ$.

Par application de la théorie relative au rôle stéréochimique des paires électroniques non liées (Galy, Meunier, Andersson & Åström, 1975), l'environnement du sélénium peut aussi être décrit par un tétraèdre quasi-régulier dont le plan de base est défini par trois oxygènes et l'apex occupé par la paire E . L'atome de sélénium est situé plus près de l'apex que des oxygènes constituant la base.

On peut évaluer la distance moyenne Se--E à $1,30 \text{ \AA}$, et la distance moyenne Se--plan de base à $0,82 \text{ \AA}$.

A la différence de CuSe_2O_5 dans lequel les paires E sont situées dans des plans parallèles et pointent dans des directions opposées, dans CaSe_2O_5 elles sont situées d'un même côté du groupement $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$ et les directions Se--E font entre elles le même angle que les plans de base des tétraèdres, soit $42 (1)^\circ$ (Fig. 4).

Références

- BERTAUD, M. (1974). Thèse de Doctorat en Chimie. Univ. Bordeaux I.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). Dans *International Tables for X-ray Crystallography*. Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 MEUNIER, G. & BERTAUD, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2840–2843.
 MEUNIER, G., BERTAUD, M. & GALY, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2834–2839.
 MEUNIER, G., SVENSSON, C. & CARPY, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2664–2667.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1280–1282

Dithionitryl-tetrachloroaluminat

VON U. THEWALT, K. BERHALTER UND P. MÜLLER

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 8. September 1981; angenommen am 8. Dezember 1981)

Abstract. $\text{NS}_2^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$, orthorhombic, $Pnma$, $a = 10.908 (2)$, $b = 7.291 (2)$, $c = 11.069 (2) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $D_c = 1.863 \text{ g cm}^{-3}$; final $R = 0.073$ for 1036 unique reflections. The compound is obtained from the reaction of S_4N_4 with AlCl_3 in CH_2Cl_2 . It is ionic with linear NS_2^+ cations and tetrahedral AlCl_4^- anions. The

uncorrected S–N bond distances are $1.464 (5)$ and $1.472 (5) \text{ \AA}$.

Einleitung. Die Bildung des isolierbaren Addukts $\text{AlCl}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (Chan & Olsen, 1972) aus S_4N_4 und der Lewis-Säure AlCl_3 entspricht der Erwartung, wenn