

Structure d'un Nouveau Nitrure de Calcium : Ca_{11}N_8

PAR Y. LAURENT ET J. LANG

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

ET M. TH. LE BIHAN

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

(Reçu le 28 février 1968)

The crystal structure of Ca_{11}N_8 has been determined by X-ray diffraction study. Ca_{11}N_8 crystallizes in space group $P4_2nm$ of the tetragonal system with a unit cell of dimensions $a=14.45$, $c=3.60$ Å $V=751.7$ Å³. The experimental density of 2.439 ± 0.005 g.cm⁻³ is in good agreement with the calculated value of 2.442 g.cm⁻³ for two formulae in the unit cell ($Z=2$). The structure has been refined by least-squares methods to a conventional R value of 0.13. It has been shown that the structure is composed of infinite chains extended parallel to the c axis.

Introduction

Parmi les composés binaires contenant de l'azote et du calcium, le nitrure normal Ca_3N_2 existe sous trois formes allotropiques. La variété α , obtenue à des températures supérieures à 650°C environ, est seule bien connue. Nous avons décrit sa structure dans un précédent mémoire (Laurent, Lang & Le Bihan, 1968). Outre cette combinaison identifiée depuis très longtemps, Juza (1945) a signalé l'existence d'un perritrure de calcium Ca_3N_4 obtenu par décomposition sous vide de l'amidure de calcium. Enfin, récemment, Keve & Skapski (1966) ont décrit la structure d'un nouveau nitrure de formule Ca_2N .

Dans le présent travail nous étudions la structure d'une combinaison nouvelle entre le calcium et l'azote : Ca_{11}N_8 . Etant donné les faibles quantités de produit que nous avons obtenues, il n'a pas été possible d'en déterminer la composition par analyse chimique. La formule a été déduite de l'analyse structurale et confirmée par la mesure de la densité des cristaux.

Préparation

Lors de la préparation de Ca_3N_2 par chauffage de calcium sous atmosphère d'azote, pendant 24 heures, à des températures supérieures à 1050°C, on observe toujours, à la surface du produit, la formation de petits amas d'aiguilles généralement monocristallines. Leur nombre et leur taille croissent très lentement avec la durée de l'expérience. Ces cristaux possèdent un allongement selon l'axe c . Leur longueur est de l'ordre de 5 mm tandis que leur largeur et épaisseur, mesurées à l'aide d'un micromètre, sont voisines de 0,01 mm.

La couleur de ces aiguilles, généralement brun rougeâtre, peut varier du jaune au bleu selon l'angle d'observation. L'action de l'oxygène sur ce produit, à haute température, donne facilement de l'oxyde CaO comme le révèle l'analyse radiocristallographique.

La réaction avec la vapeur d'eau atmosphérique est immédiate et laisse un résidu de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La facilité de cette hydrolyse rend difficile la préparation des échantillons. Nous avons scellé les cristaux dans des tubes capillaires en verre de Lindemann préalablement desséchés par étuvage à 40°C sous vide. Les tubes sont ensuite remplis d'huile de vaseline qui évite la diffusion de la vapeur d'eau atmosphérique à travers les parois du tube de verre. Malgré ces précautions, les monocristaux finissent par s'hydrolyser après un certain temps d'où la difficulté d'obtenir avec un même cristal différents clichés de Weissenberg.

Etude cristallographique

Diagramme Debye-Scherrer

Nous avons obtenu le diagramme Debye-Scherrer de Ca_{11}N_8 par enregistrement photographique avec la radiation $K\alpha$ -Cu. Les résultats concernant les distances interréticulaires et l'intensité des raies, estimée visuellement, sont consignés dans le Tableau 1.

Paramètre et groupe spatial

Les paramètres de la maille ont été déterminés sur cliché de cristal tournant et sur cliché de Weissenberg obtenus avec la radiation $K\alpha$ -Cu, le cristal étant réglé parallèlement à la direction d'allongement [001].

Ca_{11}N_8 appartient au système quadratique. Ses paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 14,45 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 3,60 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \text{Volume de la maille} &= 751,7 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Il n'y a pas de condition d'extinction systématique pour les taches hkl . Pour les plans $h00$ et $0kl$, on doit avoir respectivement $h=2n$ et $k+l=2n$, pour qu'il y ait réflexion.

Les groupes spatiaux compatibles avec ces règles d'extinction, sont alors : $P4n2$ ($n^\circ 118$) ou $P4_2nm$

sur les miroirs diagonaux. Au total, la maille élémentaire contient donc 22 atomes de calcium (Fig. 1).

Les atomes d'azote apparaissent bien résolus sur la série-différence projetée sur le plan (001). Un atome d'azote se trouve en position générale et deux autres se situent sur les miroirs diagonaux. La maille contient ainsi 16 atomes d'azote. Cette étude nous a permis de conclure à la formule Ca_{11}N_8 , qui se trouve confirmée par la densité expérimentale. En outre, toutes nos tentatives pour essayer de placer 24 atomes de calcium dans la maille, se sont révélées infructueuses.

La faible valeur du paramètre c (3,60 Å) ne permet pas de superpositions, aussi les cotes des atomes de calcium ont-elles pu être estimées d'après l'aspect de la projection de Patterson généralisée effectuée avec les facteurs de structure $F^2(hk1)$.

L'ensemble des atomes de la maille se répartit aux niveaux $z=0$ et $z=\frac{1}{2}$. Ceci a été vérifié sur les facteurs de structure $F(hk1)$.

Affinement de la structure.

L'affinement a été mené, selon la méthode des moindres carrés, sur ordinateur CDC 3,600.

Au cours de l'affinement, le facteur d'incertitude R s'est abaissé, en cinq cycles, de 0,233 à 0,136 pour l'ensemble des 117 réflexions $hk0$ indépendantes (le facteur R est égal 0,134 si on néglige les réflexions invisibles sur les clichés).

L'affinement effectué sur la strate 1 confirme les cotes des atomes en 0 et $\frac{1}{2}$.

Description de la structure

Les paramètres atomiques sont indiqués dans le Tableau 2

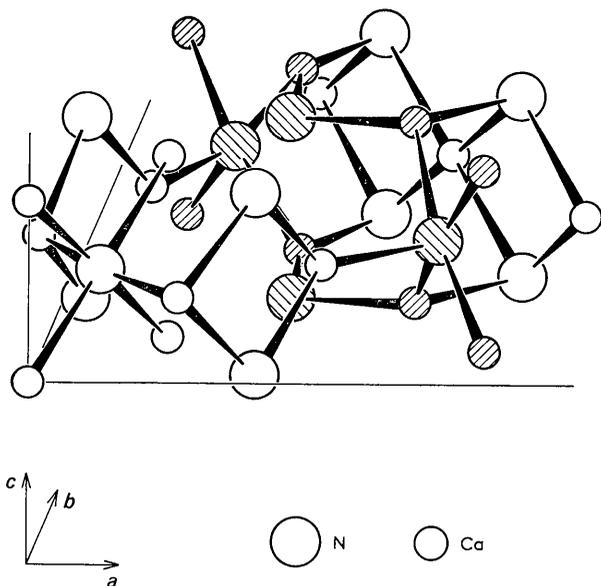


Fig. 2. Vue perspective d'une partie de la maille élémentaire. Les atomes hachurés représentent une portion d'une chaîne Ca_4N_3 .

Tableau 2. Paramètres atomiques exprimés en fraction de maille

	x	y	z
Ca(1)	0,2058	-0,0193	0,500
Ca(2)	0,3821	0,1046	0,500
Ca(3)	0,0000	0,0000	0,000
Ca(4)	0,1661	0,1661	0,000
N(1)	0,3050	0,0290	0,000
N(2)	0,084	0,084	0,500
N(3)	0,308	0,308	0,000

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (001). Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Principales distances interatomiques exprimées en Å.

	d (Å)		d (Å)
Ca(1)-N(1)	2,405	Ca(2)-N(1'')	2,492
Ca(2)-N(1)	2,382	Ca(1')-N(3)	2,503
Ca(1)-N(2)	2,308	Ca(4)-N(3)	2,900
Ca(3)-N(2)	2,487	Ca(1)-Ca(2)	3,114
Ca(4)-N(2)	2,461	Ca(1)-Ca(4)	3,278
Ca(4)-N(1)	2,820	Ca(3)-Ca(4)	3,394

On remarque que les distances Ca-N sont comprises entre les valeurs 2,31 et 2,50 Å; certaines de ces distances sont plus courtes que celles qui ont été trouvées dans le nitrure de calcium cubique (2,46 Å) par Laurent, Lang & Le Bihan (1968) et dans le nitrure Ca_2N (2,43 Å) par Keve & Skapski (1966).

La plus courte distance Ca-Ca = 3,11 Å, comparable à celle qui a été observée dans le nitrure cubique (3,16 Å) est par contre assez inférieure à celle qui a été trouvée pour Ca_2N (3,23 Å).

Configuration:

On peut reconnaître dans cette structure deux sortes de chaînes infinies s'étendant parallèlement à l'axe [001]:

(a) Les chaînes $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$, contenues dans les plans (110) sont constituées par des atomes tels que Ca(4'), N(2'), Ca(3'), N(2''), Ca(4''). Chacune d'elles peut être considérée comme formée par la réunion, avec mise en commun d'atomes de calcium, de deux chaînes infinies semblables à celles que l'on trouve dans Ca_2N .

(b) Les chaînes $(\text{Ca}_4\text{N}_3)_n$ sont constituées par des atomes tels que Ca(2'), N(1'), Ca(1'), N(3), Ca(1''), N(1''), Ca(2''). Chacune d'elles est formée par deux chaînes (Ca_2N) distinctes reliées par des atomes d'azote tels que N(3). Elles se placent de part et d'autre des chaînes précédentes auxquelles elles sont reliées par des liaisons Ca-N très fortes (2,31 Å).

En sorte que:

- Chaque atome d'azote des chaînes $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$ se trouve lié très fortement (Ca-N = 2,31 Å) à deux atomes de calcium des deux chaînes voisines $(\text{Ca}_4\text{N}_3)_n$ et moins fortement (Ca-N = 2,49 Å et 2,46 Å) à quatre atomes de calcium de sa propre chaîne; il présente donc une coordination octaédrique légèrement déformée.

– Les chaînes $(\text{Ca}_4\text{N}_3)_n$ sont reliées entre elles par des liaisons Ca–N relativement faibles (2,49 Å); chaque chaîne $(\text{Ca}_4\text{N}_3)_n$ se trouve ainsi liée à quatre chaînes de même type et à une chaîne $(\text{Ca}_3\text{N}_2)_n$.

– Chaque élément Ca_2N des chaînes $(\text{Ca}_4\text{N}_3)_n$ comprend deux types d'atomes de calcium. Ceux du premier type, par exemple Ca(2), se trouvent entourés de trois atomes d'azote formant une configuration triangulaire presque plane analogue à celle que Keve & Skapski (1966) ont décrite dans le composé Ca_2N . Ceux du second type, par exemple Ca(1) admettent une coordination tétraédrique légèrement déformée analogue à celle qui a été décrite à propos de la structure du nitrure de calcium cubique (Laurent, Lang & Le Bihan, 1968).

Un atome d'azote tel que N(1) est entouré de cinq atomes de calcium formant une pyramide à base rectangulaire.

Une vue perspective d'une partie de la maille élémentaire est représentée sur la Fig. 2.

L'existence de chaînes possédant des liaisons fortes dans des plans parallèles à [001] explique le faciès des cristaux ainsi que leur clivage facile selon des plans parallèles à $[hk0]$.

Tableau 4. *Facteurs de structure observés et calculés*

Les colonnes donnent respectivement $h k l$, $|F_{\text{obs}}|$ et F_{calc}

h	k	l	F_{obs}	F_{calc}
1	1	0	14,1	+11,9
2	0	0	20,0	+24,4
2	1	0	25,0	–28,7
2	2	0	43,3	–60,0
3	1	0	10,0	+20,0
3	2	0	5,0	–3,8
4	0	0	28,3	–18,3
4	1	0	5,0	+5,5
3	3	0	32,0	+21,7
4	2	0	25,1	–7,4
4	3	0	49,8	–50,8
5	1	0	129,0	+136,7
5	2	0	63,4	+69,9
4	4	0	166,0	+161,2
5	3	0	32,7	–45,2
6	0	0	64,0	+70,8
6	1	0	30,6	+32,0
6	2	0	28,6	–41,2
5	4	0	49,2	–53,4
6	3	0	20,7	–10,4
7	1	0	15,0	–15,8
5	5	0	35,9	+34,9
6	4	0	55,5	+68,1
7	2	0	0,0	+0,5
7	3	0	44,7	–36,1
6	5	0	37,8	+24,4
8	0	0	49,7	+31,6
8	1	0	5,0	+3,2
7	4	0	0,0	–0,9
8	2	0	5,0	–6,9
6	6	0	84,8	+95,9
8	3	0	5,0	–4,9
7	5	0	40,6	+41,2
8	4	0	45,4	–37,7
9	1	0	25,0	–26,2
9	2	0	5,0	–5,4
7	6	0	53,9	+56,4

Tableau 4 (suite)

h	k	l	F_{obs}	F_{calc}
8	5	0	5,0	+5,5
9	3	0	94,2	+94,8
9	4	0	53,1	–34,4
7	7	0	0,0	+0,6
10	0	0	102,0	+110,3
8	6	0	54,4	–44,3
10	1	0	61,9	+60,9
10	2	0	62,0	+59,3
9	5	0	89,0	+89,0
10	3	0	15,0	+15,8
8	7	0	52,2	–63,1
10	4	0	15,0	+18,3
9	6	0	43,1	+39,3
11	1	0	20,0	+21,1
11	2	0	60,2	+53,7
10	5	0	5,0	–7,5
8	8	0	50,0	+39,6
11	3	0	10,0	–11,7
9	7	0	10,0	–11,9
10	6	0	5,0	+6,7
11	4	0	59,4	–58,6
12	0	0	10,0	–11,2
12	1	0	15,0	+21,4
9	8	0	25,0	–28,7
11	5	0	43,1	+32,8
12	2	0	46,6	–32,7
10	7	0	10,0	+6,8
12	3	0	20,0	–24,6
11	6	0	55,2	+48,8
12	4	0	10,0	–8,9
9	9	0	10,0	+9,5
10	8	0	58,1	+57,8
12	5	0	20,0	+24,0
13	1	0	54,8	+55,6
11	7	0	5,0	–6,5
13	2	0	15,0	+15,9
13	3	0	30,0	–27,0
12	6	0	25,0	+27,2
10	9	0	15,0	–21,4
13	4	0	20,0	–16,6
11	8	0	25,0	+26,7
12	7	0	30,0	+31,8
13	5	0	30,0	–33,2
14	0	0	25,0	–30,5
14	1	0	25,0	–27,7
14	2	0	40,0	+42,1
10	10	0	68,3	+65,0
11	9	0	0,0	–3,8
14	3	0	62,9	–54,0
13	6	0	5,0	–7,4
12	8	0	35,0	–26,7
14	4	0	75,7	+71,1
13	7	0	15,0	+15,5
14	5	0	15,0	+15,7
11	10	0	15,0	+15,3
12	9	0	25,0	–26,2
15	1	0	30,0	+33,2
15	2	0	20,0	+23,9
14	6	0	25,0	+25,5
13	8	0	71,7	–67,6
15	3	0	35,0	+37,9
15	4	0	5,0	–5,8
11	11	0	41,3	+37,1
12	10	0	30,0	–29,2
14	7	0	5,0	–7,4
15	5	0	5,0	+2,1
13	9	0	35,0	+32,4
16	0	0	10,0	–9,0
16	1	0	40,0	+48,0
16	2	0	20,0	+27,0
14	8	0	5,0	+5,1

Tableau 4 (*suite*)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_{obs}	F_{calc}
15	6	0	30,0	+26,3
16	3	0	5,0	-7,5
12	11	0	20,0	+19,1
13	10	0	25,0	+26,9
16	4	0	5,0	+8,7
15	7	0	20,0	+22,6
14	9	0	20,0	-22,1
16	5	0	10,0	-9,1
12	12	0	49,5	+41,7
1	1	1	54,1	-33,1
2	2	1	147,2	-175,1
3	3	1	163,8	+145,7
6	6	1	103,6	-118,2
1	2	1	38,3	+35,0
1	3	1	44,3	+65,5
1	4	1	26,5	-12,2
1	6	1	41,0	+38,3
1	7	1	129,7	-172,7
2	3	1	155,7	+140,9
2	5	1	35,8	-11,3

Tableau 4 (*suite*)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	F_{obs}	F_{calc}
2	6	1	41,8	+64,0
2	7	1	93,5	+100,5
3	4	1	142,6	+99,3
3	7	1	62,0	-63,5
3	8	1	74,8	+75,7
4	5	1	77,9	-85,3
4	8	1	77,2	+74,6
3	0	1	25,5	-2,6
7	0	1	110,6	+132,7
9	0	1	54,6	-72,4

Références

- JUZA, R. (1945). *Die Chemie*, **58**, 25.
 KEVE, E. T. & SKAPSKI, A. C. (1966). *Chem. Comm.* **22**, 829.
 LAURENT, Y., LANG, J. & LE BIHAN, M. TH. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 494.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 203

The Crystal and Molecular Structure of Tetra(thiourea)nickel(II) Thiosulphate Monohydrate

BY GIOVANNA FAVA GASPARRI, ALESSANDRO MANGIA, AMOS MUSATTI AND MARIO NARDELLI
Istituti di Chimica Generale e di Strutturistica Chimica della Università degli Studi, Parma, Italy

(Received 28 February 1968)

Tetra(thiourea)nickel(II) thiosulphate monohydrate is orthorhombic, $P2_12_12_1$: $a = 19.07(2)$, $b = 10.42(1)$, $c = 8.91(1)$ Å, $Z = 4$. The crystal structure has been determined at room temperature from three-dimensional X-ray photographic data and refined by differential methods using anisotropic thermal parameters; final $R = 8.9\%$. Ni coordinates to four sulphur atoms from four thiourea molecules, and to a sulphur and to an oxygen atom from a thiosulphate group; this represents a distorted octahedral environment, with the $S_2O_3^{2-}$ group behaving as a bidentate ligand. Coordination does not seem to influence the shape and dimensions of thiourea ligands. The water molecule is hydrogen-bonded to two oxygen atoms from two thiosulphate groups ($OH \cdots O = 2.82$ and 2.89 Å) and to two nitrogen atoms from a thiourea molecule ($NH \cdots O = 2.97$ and 2.95 Å).

Introduction

Thiourea and ethylenethiourea adducts with thiosulphates of divalent metals have been prepared and described by Nardelli & Chierici (1958). An X-ray study of these compounds should give the type of metal coordination and, in particular, should define the structural situation of the $S_2O_3^{2-}$ group, which can coordinate as a mono or bidentate ligand or can form bridges between different metal atoms. Also it should be possible to examine whether coordination influences the bond distances and angles in the molecule. In the present paper the results obtained from the crystal structure analysis of tetra(thiourea)nickel(II) thiosulphate monohydrate, $Ni(tu)_4S_2O_3 \cdot H_2O$ ($tu =$ thiourea) are reported and discussed. As already published in a short account of this study (Fava Gasparri, Musatti & Nardelli, 1966), the thiosulphate group behaves as a bidentate ligand; this is the first direct confirmation of the chelating properties of this ligand. The infrared spec-

trum, observed by Newman (1967), can be interpreted satisfactorily on the basis of this evidence. The anhydrous formula previously assigned to this compound is incorrect: the water molecule, which was overlooked in the chemical analysis, was found from the electron-density distribution, determined in the present study.

Experimental

Cell constants, refined by a least-squares analysis of powder diffractometer data, are the same as those reported by Nardelli & Chierici (1958) (standard deviations are given in parentheses):

$$Ni[SC(NH_2)_2]_4S_2O_3 \cdot H_2O. \quad M = 493.35$$

$$a = 19.07(2), \quad b = 10.42(1), \quad c = 8.98(1) \text{ Å}$$

$$V = 1784 \text{ Å}^3, \quad Z = 4, \quad D_m = 1.77, \quad D_x = 1.82 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\mu = 82 \text{ cm}^{-1} (\text{Cu } K\alpha),$$

$$F(000) = 1016.$$