

## Structures des Amidoaluminates Alcalins $MAl(NH_2)_4$ ( $M=Na, K, Cs$ ). Structure de l'Amidogallate de Sodium $NaGa(NH_2)_4$

PAR PHILIPPE MOLINIE, RAYMOND BREC ET JEAN ROUXEL

*Laboratoire de Chimie Minérale A, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes Cedex, France*

ET PAULETTE HERPIN

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S., Université  
Paris VI, Tour 16, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

(Reçu le 4 décembre 1972, accepté le 21 décembre 1972)

Alkaline tetra-amidoaluminate and tetra-amidogallate hygroscopic crystals are prepared by means of ammonothermal synthesis. In the series with formula  $MAl(NH_2)_4$ , all the structures are built up of  $[Al(NH_2)_4]^-$  tetrahedra and  $M^+$  ions ( $M=Na, K, Cs$ ). The tetra-amidogallate  $NaGa(NH_2)_4$  is isotopic with  $NaAl(NH_2)_4$ . The refinement of the positions of the hydrogen atoms in these structures was carried out: it led to acceptable results for the N-H lengths and H-N-H angles.

### Partie expérimentale

#### *Préparation des échantillons*

Les amidoaluminates et amidogallates sont obtenus par action d'une solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide sur l'aluminium ou le gallium métallique, en tubes scellés et à température ambiante (Brec & Rouxel, 1967). La méthode de préparation utilisée (Guarino & Rouxel, 1967; Brec & Rouxel, 1968) conduit à l'obtention de petits monocristaux translucides. Selon le rapport atomique métal alcalin-Al ou -Ga métallique, les cristaux obtenus sont soit des tétra-amidométallates  $M(I)M'(III)(NH_2)_4$ , soit des penta-amidométallates  $M_2(I)M'(III)(NH_2)_5$  (Brec & Rouxel, 1970; Molinie & Brec, 1972). Nos premières études structurales ont porté sur les tétra-amidométallates.

L'évaporation très lente (24 à 48 h) des solutions limpides obtenues dans les tubes réactionnels peut se faire à la température ordinaire, grâce à l'établissement de gradients de température appropriés et à l'utilisation de tubes scellés comportant deux ou plusieurs branches (Brec & Rouxel, 1967, 1968; Guarino & Rouxel, 1967): des cristaux de bonne qualité sont ainsi obtenus directement pour  $CsAl(NH_2)_4$  et  $NaGa(NH_2)_4$ . Par contre, la température de la solution à évaporer doit être abaissée à  $-10^\circ C$  dans le cas de  $NaAl(NH_2)_4$  pour obtenir de bons échantillons.  $KAl(NH_2)_4$  présente deux variétés allotropiques: la forme étudiée est la variété basse température,  $KAl(NH_2)_4\alpha$ , obtenue par évaporation des solutions à  $-30^\circ C$ .

#### *Techniques de mesures et de calculs*

Au cours des mesures, les cristaux, très hygroscopiques, sont placés dans des tubes de Lindemann ( $\varnothing = 0,3$  mm). Tous les échantillons se présentent sous la forme de bâtonnets de section moyenne  $0,2 \times 0,3$  mm, aucune correction d'absorption n'est effectuée. Les

mesures d'intensité, à l'exception de celles de  $CsAl(NH_2)_4$  faites sur diffractomètre manuel General Electric (Mo  $K\alpha$ ), sont conduites à partir de films de Weissenberg intégrés (Cu  $K\alpha$ ), en utilisant la méthode des films superposés. Les structures sont déterminées à l'aide des projections de Patterson selon au moins deux axes principaux. L'affinement tridimensionnel des structures a été mené sur ordinateurs IBM 360-50-75 et 370-165, selon la méthode des moindres carrés, grâce au programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1959). En ce qui concerne les atomes alcalins, aluminium et gallium, on a introduit les facteurs de diffusion anormale.

Après l'obtention d'un indice de fiabilité suffisamment faible, ne tenant compte que des atomes alcalins, des atomes d'aluminium ou de gallium, et des atomes d'azote, nous avons introduit dans chaque cas des atomes d'hydrogène. Les calculs d'affinement sont alors repris, d'abord en considérant les facteurs de diffusion  $f_{Al}^{3+}$ ,  $f_{Ga}^{3+}$ ,  $f_M^+$ ,  $f_N^{-1}$  et  $f_H$  correspondant à une liaison M(III)-N ionique, puis en considérant les facteurs de diffusion  $f_{Al}$ ,  $f_{Ga}$ ,  $f_M^+$ ,  $f_N^{-1/4}$  et  $f_H$  correspondant à une liaison M(III)-N purement covalente. Les calculs sont effectués en fixant le facteur d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène à  $3,5 \text{ \AA}^2$ . Lorsque l'indice de fiabilité a atteint son minimum, les atomes d'hydrogène sont alors largement écartés de leur position et le calcul est repris comme précédemment. On vérifie alors qu'ils reviennent à leur position d'origine.

Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus dans l'hypothèse d'une liaison métal-azote covalente: ce sont donc ces résultats que nous présentons dans ce travail.

La prise en considération des atomes d'hydrogène par diffraction X n'est valable qu'à titre indicatif du fait de la précision des mesures et du faible facteur de

diffusion des atomes d'hydrogène. Nos résultats restent cependant cohérents dans leur ensemble et recourent des travaux déjà publiés sur d'autres amidures (Jacobs, 1971; Guemas-Briseau, Drew & Goulter, 1972).

### Paramètres et résultats expérimentaux

#### (a) CsAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Ce composé appartient au système quadratique, groupe de Laue  $P4/m$  avec les paramètres:  $a = 7,579 \pm 0,007$ ,  $c = 5,375 \pm 0,005$  Å. Les conditions de réflexion  $h+k=2n$  pour les tâches  $hk0$  conduisent aux deux groupes d'espace  $P\bar{4}$  et  $P4/n$ . Cependant, la densité mesurée, en bon accord avec la densité calculée pour une maille contenant deux motifs CsAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, nous oblige à rejeter le groupe  $P\bar{4}$ , car dans ce cas, les conditions de réflexion sont réalisées uniquement pour une position spéciale de multiplicité 2 du groupe. Les résultats obtenus en fin de travail montrent bien que le groupe  $P4/n$  est celui de notre composé.

Les synthèses de Fourier obtenues en plaçant les atomes de césium et d'aluminium en position 2(a) et 2(c) (origine à  $\bar{1}$ ), nous ont permis de déterminer les positions des atomes d'azote en 8(g). L'affinement de ces positions établit la valeur de l'indice de reliabilité à 6% avec prise en considération des facteurs de température anisotropes et l'utilisation de 283 réflexions

indépendantes non nulles. Une section différence de la densité électronique au niveau 0 permet d'envisager les positions des atomes d'hydrogène. Leur introduction dans le calcul d'affinement mène ensuite à la valeur  $R = 5,6\%$ . Le Tableau 1 résume les résultats obtenus pour les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes.\*

#### (b) KAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>α

KAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>α cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants:  $a = 10,00 \pm 0,01$ ,  $b = 5,80 \pm 0,01$ ,  $c = 10,14 \pm 0,01$  Å.

Les règles d'extinction observées conduisent au groupe spatial non centré  $C22_1$ . Il y a quatre groupements formulaires par maille ( $d_{\text{calc}} = 1,47$ ,  $d_{\text{obs}} = 1,45 \pm 0,02$ ). Les mesures effectuées sur films de Weissenberg intégrés pour les plans  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$ ,  $hk3$ ,  $hk4$  et  $hk5$ , fournissent 164 réflexions indépendantes non nulles. L'imprécision sur les mesures de certaines réflexions très intenses nous conduit à ne pas prendre en considération dix mesures.

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30052). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH 1 1 NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques dans CsAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Les déviations standard sont indiqués entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cs(1)	0,250	0,250	0,2697 (2)	—	0,0116	0,116	0,0439	0,0	0,0	0,0
Al(1)	0,750	0,250	0,0	—	0,0094	0,0094	0,0267	0,0	0,0	0,0
N(1)	0,0818 (9)	0,665 (1)	0,215 (1)	—	0,0145	0,0234	0,0327	-0,0066	0,0016	0,0047
H(1)	0,04 (2)	0,65 (2)	0,42 (2)	3,5						
H(2)	-0,03 (1)	0,54 (1)	0,16 (1)	3,5						

Tableau 2. Coordonnées atomiques dans KAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>α

Les déviations standard sont indiqués entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
K	0,2398 (3)	0,0	0,0	—	0,0045	0,033	-0,008	0,0	0,0	0,002
Al	0,0	0,4436 (7)	0,250	—	0,0046	0,010	-0,015	0,0	-0,001	0,0
N(1)	-0,009 (1)	0,247 (1)	0,102 (2)	—	0,007	0,016	0,0004	-0,000	-0,0006	-0,003
N(2)	0,362 (1)	0,137 (1)	0,278 (2)	—	0,004	0,023	-0,006	0,002	-0,0003	-0,005
H(1)	0,17 (1)	0,71 (2)	0,26 (2)	3,5						
H(2)	0,12 (1)	0,92 (2)	0,17 (2)	3,5						
H(3)	0,45 (1)	0,38 (2)	0,89 (2)	3,5						
H(4)	0,50 (1)	0,20 (2)	0,98 (2)	3,5						

Tableau 3. Coordonnées atomiques dans NaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Les déviations standard sont indiqués entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Na	0,7275 (5)	0,1604 (1)	0,1913 (3)	0,0113	0,0277	0,0053	-0,0000	-0,0001	0,0009
Al	0,2374 (3)	0,1483 (7)	0,1550 (2)	0,0061	0,0206	0,0033	-0,0002	0,0002	0,0011
N(1)	0,437 (1)	0,250 (2)	0,0861 (7)	0,0069	0,0228	0,0067	-0,0014	0,0017	0,0004
N(2)	0,282 (1)	0,249 (2)	0,2865 (7)	0,0180	0,0058	0,0040	-0,0029	-0,0007	0,0007
N(3)	0,010 (1)	0,261 (2)	0,1125 (7)	0,0057	0,0272	0,0082	0,0005	0,0001	0,0044
N(4)	0,769 (1)	0,350 (2)	0,3578 (7)	0,0127	0,0040	0,0047	0,0042	0,0005	0,0021

Tableau 3 (suite)

	x	y	z	B
H(1)	0,25 (1)	0,34 (2)	0,83 (1)	3,43
H(2)	0,27 (1)	0,12 (2)	0,80 (1)	3,43
H(3)	0,99 (1)	0,14 (2)	0,58 (1)	3,43
H(4)	0,94 (1)	0,36 (2)	0,57 (1)	3,43
H(5)	0,26 (1)	0,70 (2)	0,56 (1)	3,43
H(6)	0,19 (1)	0,74 (2)	0,62 (1)	3,43
H(7)	0,43 (1)	0,36 (2)	0,53 (1)	3,43
H(8)*	0,48 (1)	0,26 (2)	0,61 (1)	3,43

L'interprétation des projections de Patterson généralisées permet de placer l'atome de potassium en 4(a), l'atome d'aluminium en 4(b) et deux atomes d'azote en 8(c). Un calcul d'affinement à partir de ces positions fournit un facteur de confiance de 6%. L'introduction des atomes d'hydrogène dans le processus d'affinement a pour effet d'abaisser l'indice de reliabilité qui passe à 5,5%. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

(c) NaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Ce composé présente le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c du système monoclinique avec les paramètres: a = 7,324 ± 0,006, b = 6,050 ± 0,005, c = 13,18 ± 0,01 Å, β = 94° ± 15'.

La maille contient quatre groupements formulaires. Les plans h0l, h1l, h2l, h3l correspondant à 387 réflexions indépendantes non nulles ont été considérés.

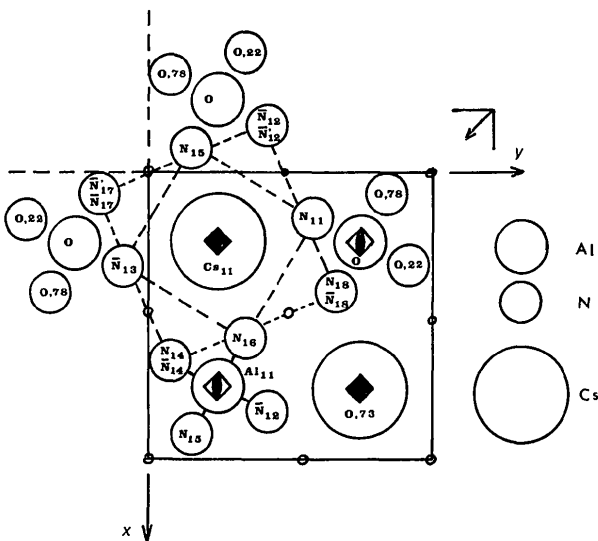


Fig. 1. Projection selon [001] de la structure de CsAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

L'examen des diagrammes de Patterson généralisés ne permet pas d'envisager en toute certitude les positions atomiques pour les différents types d'atomes. La difficulté d'interprétation est une conséquence directe du fait que le sodium et l'aluminium ont des facteurs de diffusion atomique très proches. Afin de préciser la nature des sites occupés par l'aluminium dans la structure, nous avons dû avoir recours à la méthode de l'atome lourd. Ceci nous a donc conduit à étudier NaGa(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

En effet, le tétra-amidogallate possède également la symétrie monoclinique, groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c, avec les paramètres: a = 7,423 ± 0,006, b = 6,107 ± 0,005, c = 12,85 ± 0,01 Å, β = 92° 15' ± 15'.

Il y a quatre groupements formulaires par maille élémentaire. Les plans 0kl, 1kl, 2kl, 3kl et 4kl, correspondant à 364 réflexions indépendantes non nulles, ont été considérés pour NaGa(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. La localisation des atomes de gallium en 4(e) permet l'affinement jusqu'à l'obtention d'un indice de reliabilité de 32%. Les projections de densité électronique suivant les axes [100] et [001], réalisées avec le photosommateur harmonique de von Eller, permettent de localiser l'atome de sodium en 4(e) et deux atomes d'azote également en 4(e). Les deux atomes d'azote restant sont introduits dans le calcul, leurs coordonnées étant déduites à partir d'une construction géométrique considérant un environnement tétraédrique du gallium. On obtient alors un indice de reliabilité de 6,7% avec les facteurs de température anisotropes. L'introduction des atomes d'hydrogène mène à la valeur de R = 6,4%.

Gardant alors les mêmes coordonnées réduites, nous avons effectué un calcul d'affinement portant sur NaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Le calcul converge rapidement et, au bout de six cycles, conduit à l'indice R = 5,3%. Dans les Tableaux 3 et 4 sont consignés les résultats relatifs aux facteurs de structure et aux coordonnées pour les deux isotopes.

Description des structures

Toutes les structures peuvent être décrites sur la base de tétraèdres [Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Ga(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> et d'ions M<sup>+</sup> isolés. Les Figs. 1 à 4 en rendent compte. Des composés similaires, tels MAl(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, MGa(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, (M = K, Rb, Cs), (Wolfrum, Sauermann & Weiss, 1969), possèdent une structure formée également d'ions M<sup>+</sup> et de groupements tétraédriques [Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ou [Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> isolés. Ceci reste également vrai pour un composé tel que LiAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, (Gerteis, Dickerson &

Tableau 4. Coordonnées atomiques dans NaGa(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Les déviations standard sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	β <sub>11</sub>	β <sub>22</sub>	β <sub>33</sub>	β <sub>12</sub>	β <sub>13</sub>	β <sub>23</sub>
Na	0,763 (3)	0,144 (3)	0,180 (1)	-0,0130	0,0171	0,0046	0,0002	-0,0008	0,0007
Ga	0,2550 (8)	0,1359 (7)	0,1579 (3)	-0,0138	0,0120	0,0028	0,0000	-0,0003	0,0002
N(1)	0,494 (3)	0,257 (3)	0,109 (1)	-0,0128	0,0225	0,0059	-0,0087	0,0022	0,0021
N(2)	0,219 (3)	0,243 (3)	0,298 (1)	0,0027	0,0208	0,0042	-0,0045	0,0018	-0,0060
N(3)	0,053 (3)	0,240 (3)	0,089 (1)	-0,0192	0,0266	0,0053	0,0031	-0,0040	-0,0000
N(4)	0,734 (3)	0,330 (3)	0,352 (1)	-0,0080	0,0171	0,0040	0,0048	-0,0003	0,0002

Tableau 4 (suite)

	x	y	z	B
H(1)	0,23 (3)	0,32 (4)	0,86 (1)	3,32
H(2)	0,19 (3)	0,13 (4)	0,82 (1)	3,32
H(3)	0,02 (3)	0,13 (4)	0,57 (1)	3,32
H(4)	0,06 (3)	0,35 (4)	0,51 (1)	3,32
H(5)	0,30 (3)	0,71 (4)	0,58 (1)	3,32
H(6)	0,10 (3)	0,71 (4)	0,64 (1)	3,32
H(7)	0,58 (3)	0,05 (4)	0,59 (1)	3,32
H(8)	0,56 (3)	0,28 (4)	0,53 (1)	3,32

Brown, 1964), qui, en première approximation, peut être décrit selon des files alternées d'ions  $\text{Li}^+$  et  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$ . L'analyse de ces structures doit prendre en considération les quatre points essentiels suivants:

- la coordinence de l'aluminium et du gallium,
- la coordinence de l'alcalin,
- la comparaison des groupements  $(\text{NH}_2)$  entre eux et dans des structures déjà étudiées,
- l'orientation respective des ellipsoïdes de vibration thermique.

(a) Il apparaît clairement que les tétraèdres formés par les atomes d'azote autour de l'atome d'aluminium ne sont pas réguliers. Dans  $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$  (Tableau 5), la position de l'aluminium en site  $S_4$  entraîne l'identité des distances Al-N (1,843 Å), tandis que l'on trouve deux angles N-Al-N différents ( $101,5^\circ$  et  $113^\circ$ ) en accord avec la symétrie du groupe de site. La symétrie  $S_4$  du groupement  $[\text{AlN}_4]$  est donc inférieure à celle d'un même groupement tétraédrique régulier (symétrie  $T_d$ ). Dans le cas de  $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$  (Tableau 6), la distorsion du modèle tétraédrique régulier atteint les angles et les distances. La position de l'aluminium en site  $C_2$ , implique, pour le tétraèdre  $[\text{AlN}_4]$ , deux dis-

Tableau 5. Distances et angles le tétraèdre  $[\text{AlN}_4]$  de  $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ 

	Distances (Å)	Déviations (Å)
Al(11) $\bar{\text{N}}$ (14)	1,837	0,007
$\bar{\text{N}}$ (14) $\bar{\text{N}}$ (12)	2,84	0,01
$\bar{\text{N}}$ (14)N(15)	3,07	0,01
Angles ( $^\circ$ )		Déviations ( $^\circ$ )
$\bar{\text{N}}$ (14)Al(11) $\bar{\text{N}}$ (12)	101	2
$\bar{\text{N}}$ (14)Al(11)N(15)	113	2

Tableau 6. Distances et angles dans le tétraèdre  $[\text{AlN}_4]$  de  $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ 

	Distances (Å)	Déviations (Å)
Al(11)N(14)	1,89	0,02
Al(11)N(28)	1,80	0,02
N(11)N(14)	3,00	0,02
N(14) $\bar{\text{N}}$ (25)	2,96	0,02
N(14)N(28)	3,16	0,03
N(28) $\bar{\text{N}}$ (25)	2,82	0,03
Angles ( $^\circ$ )		Déviations ( $^\circ$ )
N(28)Al(11) $\bar{\text{N}}$ (25)	102	2
N(11)Al(11)N(14)	106	2
N(14)Al(11) $\bar{\text{N}}$ (25)	107	2
N(14)Al(11)N(28)	118	2

tances Al-N (1,89 et 1,80 Å) et l'existence de quatre angles N-Al-N respectivement égaux à  $102^\circ$ ,  $106^\circ$ ,  $107^\circ$  (deux fois) et  $118^\circ$  (deux fois). On remarque cette fois l'abaissement de symétrie de  $[\text{AlN}_4]$ , qui passe de  $S_4$  dans  $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$  à  $C_2$  dans  $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ . L'examen de la structure de  $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$  (Tableau 7) fait apparaître quatre distances Al-N [1,81, 1,84, 1,85 (deux fois) et 1,88 Å], tandis que les six angles du tétraèdre sont différents. Ceci correspond bien à la symétrie du groupe de site qui est ici  $C_1$ . Il en est de même dans  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$  pour lequel la symétrie du groupement tétraédrique  $[\text{GaN}_4]$  est  $C_1$ , avec cependant des écarts sur les distances métal-azote et les angles encore plus marqués (Tableau 8). Il ressort de cette étude que les groupements  $[\text{AlN}_4]$  sont d'autant plus symétriques que l'atome alcalin est plus gros. Leur symétrie reste cependant inférieure, dans tous les cas, à celle du motif tétraédrique régulier.

Tableau 7. Distances et angles dans le tétraèdre  $[\text{AlN}_4]$  de  $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ 

	Distances (Å)	Déviations (Å)
Al(14)N(42)	1,81	0,02
Al(14)N(34)	1,85	0,02
Al(14)N(24)	1,88	0,02
Al(14)N(14)	1,84	0,03
N(14)N(24)	2,95	0,02
N(14)N(34)	3,17	0,03
N(14)N(42)	2,97	0,02
N(24)N(34)	2,93	0,03
N(24)N(42)	3,08	0,04
N(34)N(42)	2,98	0,04
Angles ( $^\circ$ )		Déviations ( $^\circ$ )
N(14)Al(14)N(24)	105	2
N(14)Al(14)N(34)	115	2
N(14)Al(14)N(42)	109	3
N(24)Al(14)N(34)	104	2
N(24)Al(14)N(42)	116	2
N(34)Al(14)N(42)	107	3

Tableau 8. Distances et angles dans le tétraèdre  $[\text{AlN}_4]$  de  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ 

	Distance (Å)	Déviations (Å)
Ga(14)N(42)	1,87	0,05
Ga(14)N(34)	1,83	0,04
Ga(14)N(24)	1,94	0,02
Ga(14)N(14)	2,04	0,05
N(14)N(24)	3,23	0,05
N(14)N(34)	3,27	0,07
N(14)N(42)	3,16	0,07
N(24)N(34)	2,91	0,04
N(24)N(42)	3,20	0,06
N(34)N(42)	3,04	0,07
Angles ( $^\circ$ )		Déviations ( $^\circ$ )
N(14)Ga(14)N(24)	108	2
N(14)Ga(14)N(34)	115	2
N(14)Ga(14)N(42)	107	3
N(24)Ga(14)N(34)	101	2
N(24)Ga(14)N(42)	113	2
N(34)Ga(14)N(42)	110	3

D'autre part, si nous considérons la moyenne des distances Al-N de chacun des trois amidoaluminates étudiés, nous pouvons voir qu'elles sont pratiquement égales à 1,84 Å, alors que dans le dérivé du gallium, la moyenne est de 1,93 Å. On constate qu'il existe certains écarts entre les distances observées et celles obtenues par l'addition pure et simple des rayons covalents

qui conduisent à 1,98 Å pour les dérivés de l'aluminium et du gallium.

Schomaker & Stevenson (1941) ont suggéré que ces déviations résultent du caractère partiellement ionique des liaisons entre atomes différents. Ils ont proposé que le rayon d'un atome, par exemple d'azote, soit celui obtenu à partir de la molécule N<sub>2</sub> et que, pour une

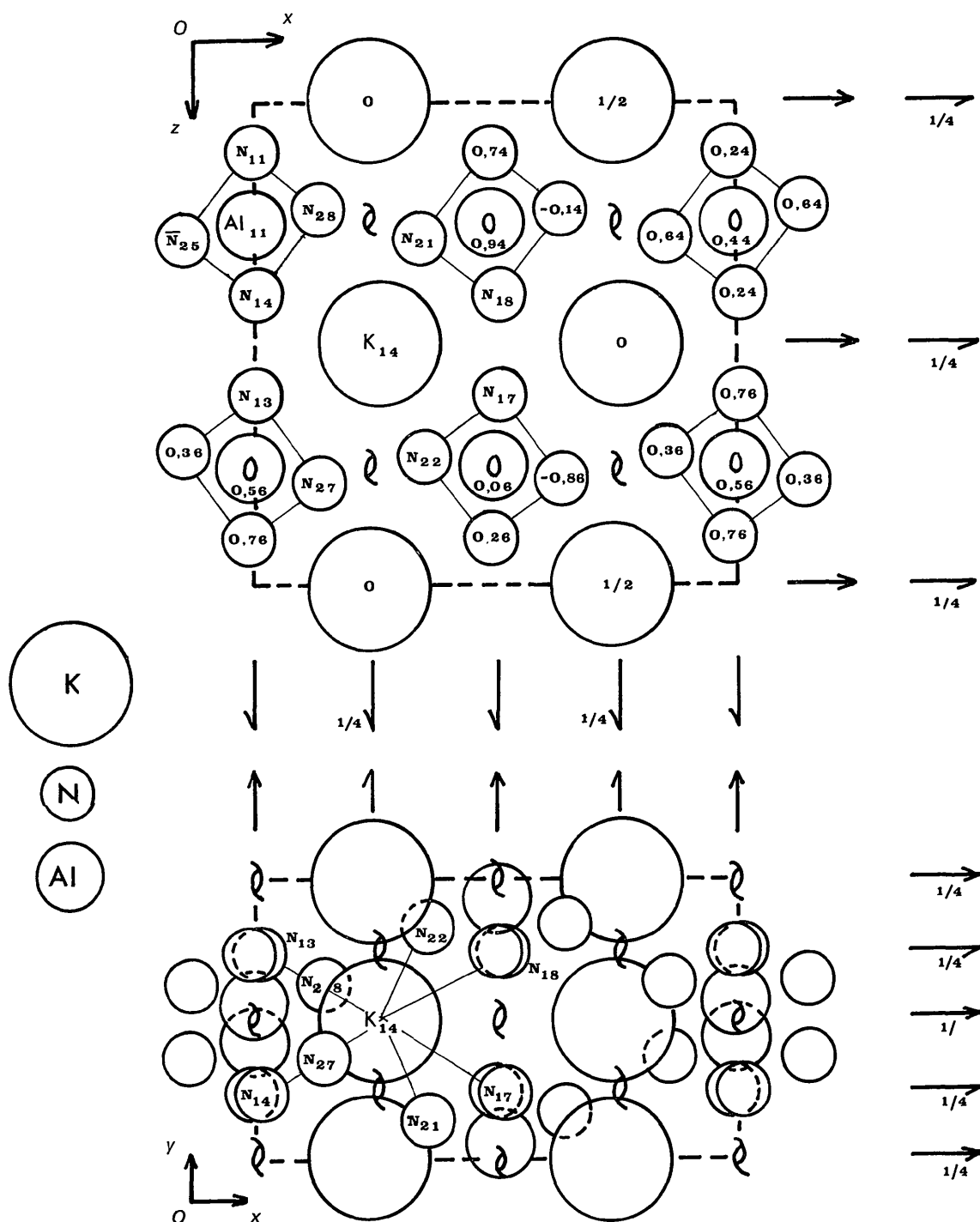


Fig. 2. Projection selon  $[010]$  et  $[001]$  de la structure de  $KAl(NH_2)_4 \cdot \alpha$ .

distance M-N, on prend la somme des rayons covalents  $r_N+r_M$ , corrigée d'un terme  $-C|x_M-x_N|$ ,  $[x_M-x_N]$  étant la différence absolue de l'électronégativité entre les deux atomes. En nous appuyant sur les

tables publiées par Pauling (1960), nous obtenons alors:

$$D(\text{Al}-\text{N}) = 1,26 + 0,72 - 0,08(3-1,5) = 1,86 \text{ \AA}$$

$$D(\text{Ga}-\text{N}) = 1,26 + 0,72 - 0,04(3-1,5) = 1,92 \text{ \AA}$$

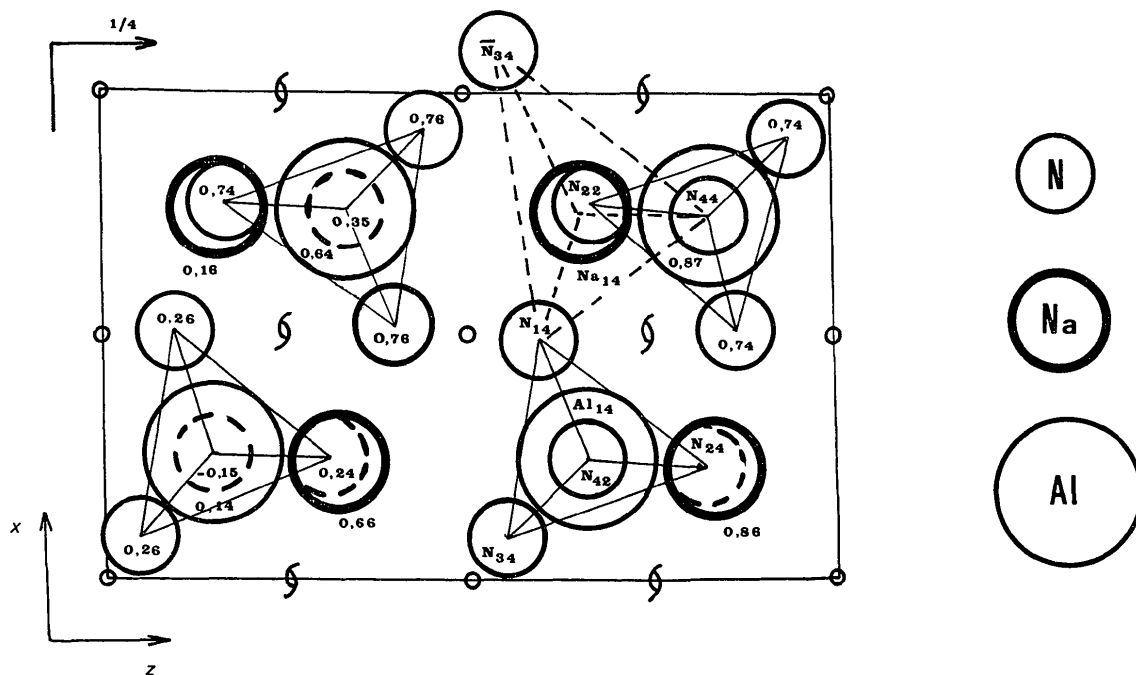


Fig. 3. Projection selon [010] de la structure de  $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ .

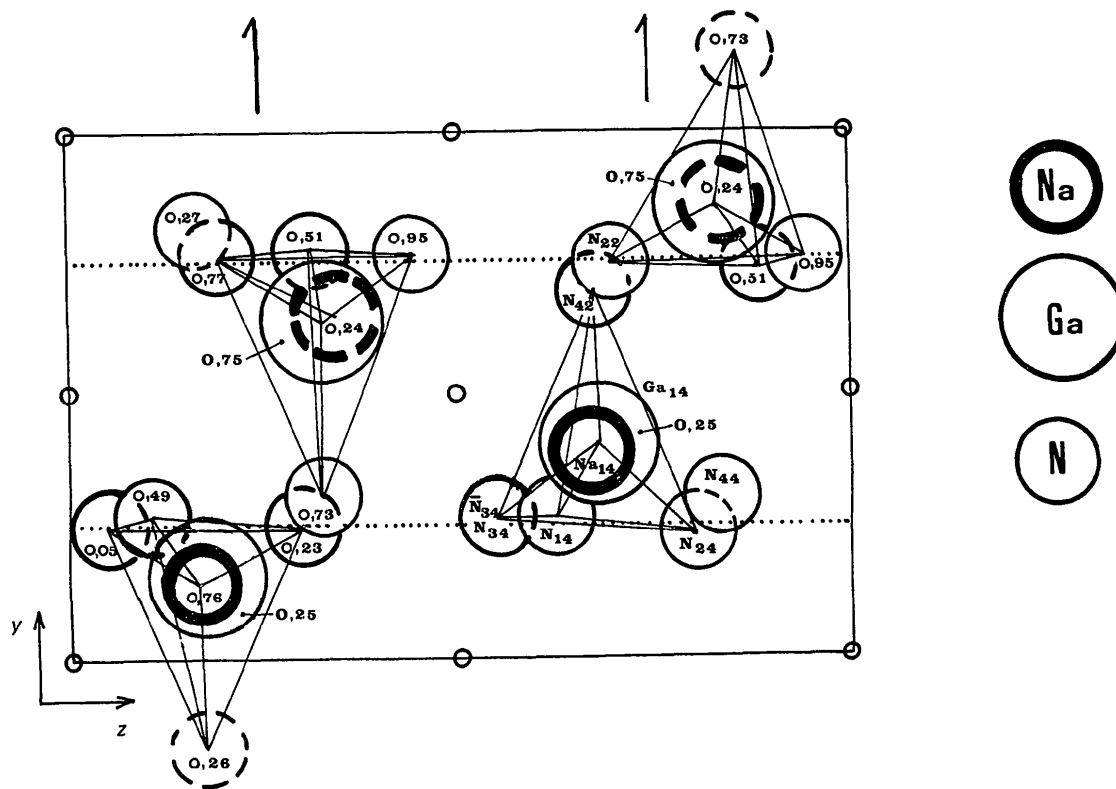


Fig. 4. Projection selon [100] de la structure de  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ .

ce qui est en bon accord avec les distances observées et met en évidence le caractère covalent mais partiellement ionique de la liaison M-N. Cela justifie également le choix des facteurs de diffusion introduits dans nos calculs pour  $f_{Al}$  et  $f_N$ .

(b) Chaque ion  $Cs^+$  est entouré de douze groupements  $NH_2$ , situés à une distance moyenne  $Cs-N=3,62 \text{ \AA}$  (Fig. 1). Les quatre plus proches à  $3,406 \text{ \AA}$  sont placés selon un carré autour de  $Cs^+$ , quatre autres à  $3,678 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $3,756 \text{ \AA}$ , également selon un carré de part et d'autre de cet ion.  $K^+$  ne possède que huit plus proches voisins à une distance moyenne  $K-N=3,14 \text{ \AA}$  (Fig. 2). Avant l'introduction des facteurs de température anisotropes, l'examen des facteurs de température isotropes montre que les deux ions alcalins  $Cs^+$  et  $K^+$  possèdent un fort coefficient d'agitation thermique. Leur comparaison avec ceux des autres éléments de la structure est, à cet égard, révélateur:

$$CsAl(NH_2)_4: B_{Cs} = 2,17, B_{Al} = 1,70, B_N = 2,26 \text{ \AA}^2$$

$$KAl(NH_2)_4: B_K = 2,65, B_{Al} = 1,19, B_N = 2,15 \text{ \AA}^2.$$

Ceci semble indiquer que l'ensemble des groupements forme un squelette relativement rigide, déterminant

des cavités à l'intérieur desquelles les ions alcalins peuvent se déplacer.

Ces conclusions s'appliquent également aux dérivés  $NaAl(NH_2)_4$  et  $NaGa(NH_2)_4$ , dans lesquels le sodium a la coordinence 4 avec les distances moyennes  $\overline{Na-N}$  respectivement égales à  $2,49$  et  $2,45 \text{ \AA}$  (Fig. 3). On trouve en effet dans ces structures, les valeurs suivantes pour les facteurs de température isotropes:

$$NaAl(NH_2)_4: B_{Na} = 2,89, B_{Al} = 1,77, B_N = 2,70 \text{ \AA}^2$$

$$NaGa(NH_2)_4: B_{Na} = 3,05, B_{Ga} = 2,22, B_N = 2,41 \text{ \AA}^2.$$

Un phénomène semblable est également observé dans un composé tel que  $KBe(NH_2)_3$ , (Guemas-Brisseau, Drew & Goulter, 1972), dont la structure est construite sur la base de groupements  $[Be(NH_2)_3]^-$  plans et d'ion  $K^+$  isolés et où  $K^+$  a un très fort coefficient  $B$ . Ceci peut être lié à la géométrie des groupements anioniques complexes et au fait tous ces composés sont, à  $20^\circ C$  (température d'étude), très près de leur point de décomposition thermique ( $\sim 60^\circ C$ ). L'inégalité des distances entre les atomes alcalins et les atomes d'azote peut expliquer également l'agitation des atomes alcalins qui tendraient ainsi à posséder une longueur de liaison métal-azote moyenne.

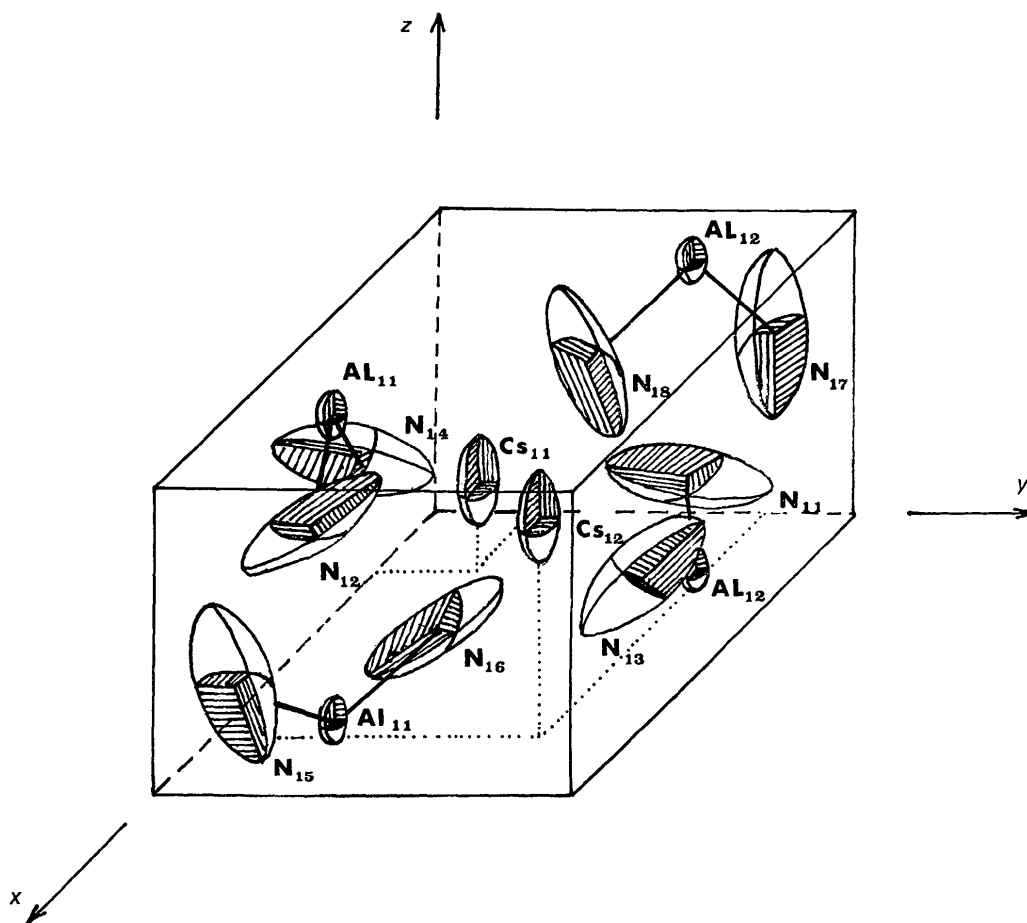
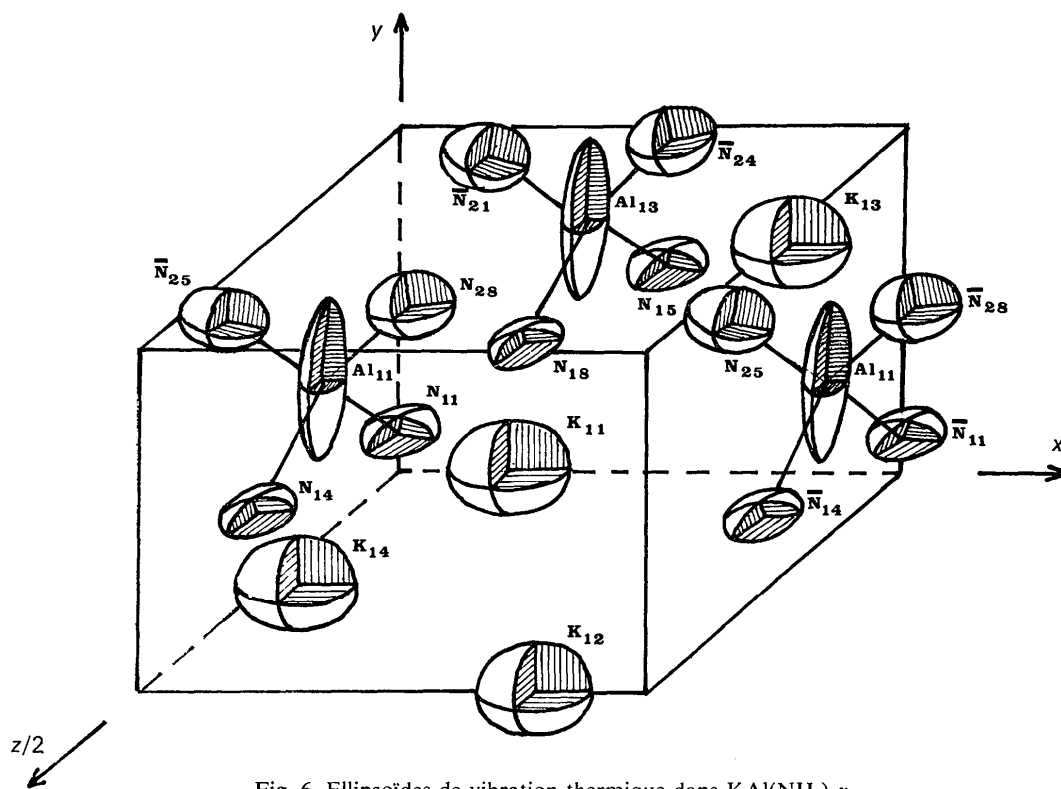
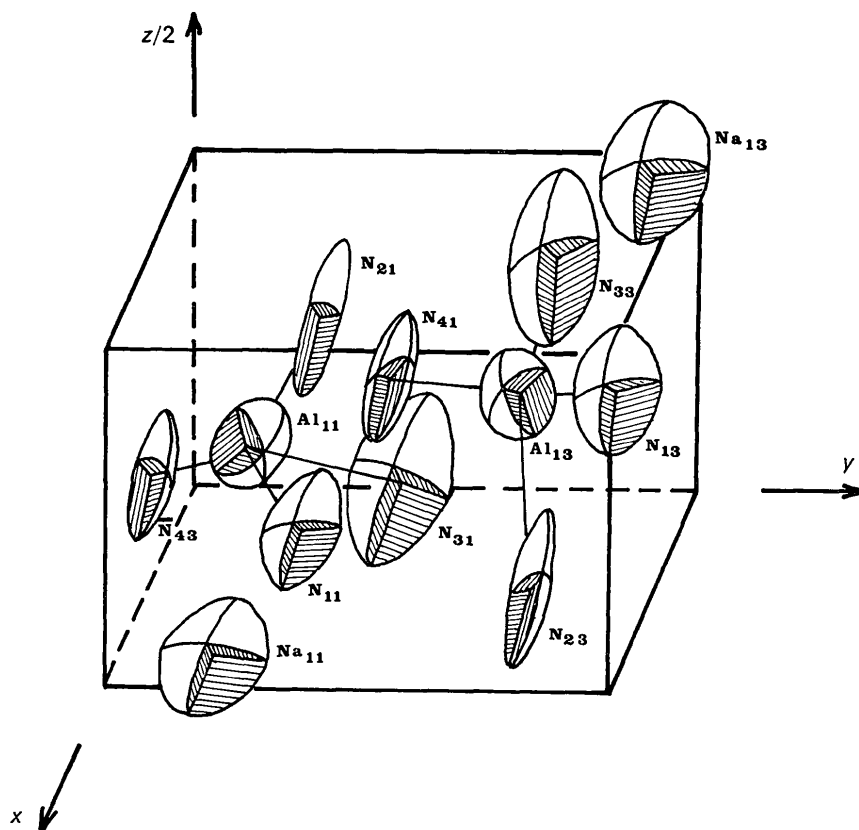


Fig. 5. Ellipsoïdes de vibration thermique dans  $CsAl(NH_2)_4$ .

Fig. 6. Ellipsoïdes de vibration thermique dans  $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4 \cdot \alpha$ .Fig. 7. Ellipsoïdes de vibration thermique dans  $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ .



Dans le cas de  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ , les distances N–Ga et N–Na observées, autorisent une description originale de la structure. On peut décrire l'édifice comme un empilement de groupements  $\text{NH}_2$  en feuillets parallèles et équidistants, perpendiculaires à l'axe  $Oy$  (Fig. 4). Cet empilement fait apparaître des sites tétraédriques assez semblables, dans lesquels sont localisés le sodium et le gallium.

Les coordinences exercées par les ions  $M^+$  dans les structures sont celles que nous pouvions attendre. Elles sont les mêmes que celles rencontrées pour les amidures alcalins, (Juza, Jacobs & Klose, 1955; Juza & Schumacker, 1959), et les organo-métalliques signalés plus haut.

(c) Sauf dans le cas de  $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$  pour lequel deux positions d'atomes d'hydrogène ne conduisent pas à un résultat satisfaisant du point de vue de la grandeur de l'angle HNH, tous les autres calculs d'affinement ont conduit à des distances N–H et des angles HNH compatibles avec les résultats attendus (Tableau 9). Les moyennes des distances  $\overline{\text{N-H}}$  (0,99 Å) et des angles HNH ( $94^\circ$ ), effectuées sur l'ensemble des résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus pour  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ , (Jacobs, 1971),  $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ , (Guemas-Brisseau, Drew & Goulter, 1972), et  $\text{Ca}[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]_2 \cdot \text{NH}_3$  (Palvadeau, Drew, Charlesworth & Rouxel, 1972). Les positions des atomes d'hydrogène excluent toute possibilité de liaison hydrogène dans nos structures.

Une étude infrarouge préliminaire effectuée sur la famille des amidoaluminates (Brec *et al.*, 1967) nous avait déjà conduit à une telle conclusion. En effet, toutes les bandes de vibration  $\nu\text{NH}$  sont situées entre 3420 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ , avec une largeur à mi-hauteur de 20  $\text{cm}^{-1}$ . Dans une structure telle que celle du 2-amino-3-chloropyrazine  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{ClNH}_2$ , (Morrow, Benjamin & Huddle, 1972) dans laquelle une liaison  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  a été mise en évidence (distance N–N de 3,20 Å et angle N–H $\cdots$ N de  $165^\circ$ ), les bandes  $\nu\text{NH}$  situées entre 3400 et 3175  $\text{cm}^{-1}$  ont une largeur à mi-hauteur de 400  $\text{cm}^{-1}$ . Ce composé, dilué dans  $\text{CHCl}_3$  présente alors des pics entre 3500 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  avec des largeurs de même ordre que celles de nos produits.

Un spectre Raman (Molinie, Lucazeau, Novak & Rouxel, 1973) effectué sur  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$  à partir d'un monocristal a été interprété en attribuant au groupement  $[\text{Ga}(\text{NH}_2)_4]^-$  isolé la symétrie  $T_d$  à température ordinaire, ce qui entraîne l'hypothèse d'une rotation du groupement  $\text{NH}_2$  autour de l'axe de la liaison Ga–N. La très faible anisotropie des ellipsoïdes de vibration de l'atome de gallium et des atomes d'azote pourrait conduire à une telle hypothèse. Il est cependant bien évident que seule une étude par diffraction de neutrons permettrait de mettre en évidence les positions des atomes d'hydrogène et de vérifier s'ils sont localisés ou s'ils peuvent effectuer une certaine rotation autour des liaisons Ga–N.

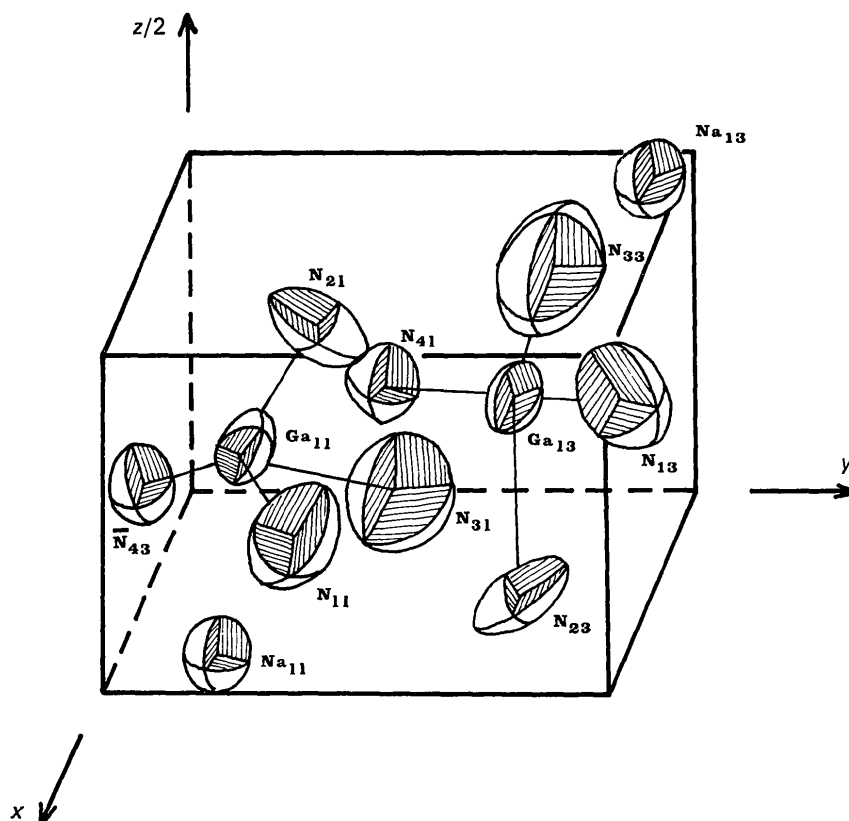


Fig. 8. Ellipsoïdes de vibration thermique dans  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ .

Tableau 9. Distances et angles du groupement  $[\text{NH}_2]$  dans les différents composés

$\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$			
N(11)H(11)	1,15 (15) Å	H(11)N(11)H(21)	88 (3)°
N(11)H(21)	1,25 (15)	H(11)N(11)Al(12)	133 (3)
H(11)H(21)	1,70 (20)	H(22)N(11)Al(12)	133 (4)
$\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$			
N(28)H(11)	0,7 (2)	H(11)N(28)H(21)	67 (4)
N(28)H(21)	1,7 (3)	Al(11)N(28)H(21)	123 (4)
H(11)H(21)	1,6 (3)	Al(11)N(28)H(11)	133 (4)
N(16)H(31)	0,8 (3)	H(41)N(16)H(31)	116 (4)
N(16)H(41)	0,9 (3)	Al(14)N(16)H(41)	130 (4)
H(31)H(41)	1,5 (3)	Al(14)N(16)H(31)	123 (4)
$\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$			
N(14)H(71)	1,0 (3)	Al(14)N(14)H(71)	98 (2)
N(14)H(81)	0,4 (4)	Al(14)N(14)H(81)	—
H(71)H(81)	1,3 (3)	H(71)N(14)H(81)	116 (2)
N(34)H(31)	0,7 (3)	Al(14)N(34)H(31)	140 (2)
N(34)H(41)	1,0 (4)	Al(14)N(34)H(41)	110 (3)
H(31)H(41)	1,4 (3)	H(31)N(34)H(41)	100 (3)
N(24)H(11)	0,8 (3)	Al(14)N(24)H(11)	113 (3)
N(24)H(21)	0,8 (4)	Al(14)N(24)H(21)	120 (2)
H(11)H(21)	1,4 (3)	H(11)N(24)H(21)	116 (3)
N(42)H(51)	1,2 (3)	Al(14)N(42)H(51)	110 (3)
N(42)H(61)	0,7 (4)	Al(14)N(42)H(61)	148 (3)
H(51)H(61)	1,0 (3)	H(51)N(42)H(61)	60 (2)
$\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$			
N(14)H(71)	1,4 (6)	Ga(14)N(14)H(71)	141 (2)
N(14)H(81)	1,2 (6)	Ga(14)N(14)H(81)	126 (3)
H(71)H(81)	1,6 (6)	H(71)N(14)H(81)	78 (2)
N(34)H(31)	0,9 (6)	Ga(14)N(34)H(31)	132 (3)
N(34)H(41)	1,1 (4)	Ga(14)N(34)H(41)	101 (2)
H(31)H(41)	1,6 (8)	H(31)N(34)H(41)	102 (2)
N(24)H(11)	0,9 (4)	Ga(14)N(24)H(11)	132 (4)
N(24)H(21)	0,9 (6)	Ga(14)N(24)H(21)	131 (4)
H(11)H(21)	1,3 (8)	H(11)N(24)H(21)	96 (2)
N(42)H(51)	1,2 (6)	Ga(14)N(42)H(51)	109 (2)
N(42)H(61)	1,0 (4)	Ga(14)N(42)H(61)	99 (2)
H(51)H(61)	1,7 (6)	H(51)N(42)H(61)	100 (3)

## (d) Ellipsoïdes de vibration thermique

Les Figs. 5 à 8 représentent dans l'espace les formes et les directions des ellipsoïdes de vibration thermique. En ce qui concerne les atomes d'azote, ceux-ci possèdent dans les 3 amidoaluminates une assez forte anisotropie, le plus grand axe de l'ellipsoïde étant orienté généralement dans une direction perpendiculaire à l'axe de la liaison Al-N. Il est à noter que pour  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ , les atomes d'azote, de même que les gallium, sont cependant beaucoup plus isotropes. Ceci pourrait être rapproché de l'hypothèse d'une rotation des groupements  $\text{NH}_2$  autour de la liaison Ga-N, hypothèse suggérée par l'interprétation des spectres Raman de  $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$  (Molinie *et al.*, 1973).

Les atomes d'aluminium, quant à eux, présentent le plus grand axe de leur ellipsoïde dans un plan qui est bissecteur de deux angles N-Al-N opposés.

Nous avons déjà signalé la forte valeur du coefficient  $B$  d'agitation thermique isotrope des ions alcalins. Le passage des coefficients isotropes aux coefficients anisotropes d'agitation thermique est particulièrement intéressant dans le cas de  $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ . En effet, l'ion  $\text{Cs}^+$ , entouré de 12 atomes d'azote, dont les 4 plus

proches sont répartis selon un carré, présente une vibration thermique qui tend à le rapprocher des 8 autres atomes situés de part et d'autre du plan des 4 premiers. Il vibre donc surtout selon un axe perpendiculaire à ce plan. Quant à l'ion  $\text{K}^+$  qui est entouré de 8 azotes, soit 4 à des distances différentes, répétés par symétrie, il a tendance à vibrer d'une façon beaucoup plus isotrope.

## Conclusion

De cette étude, il ressort que tous les édifices sont construits à partir de tétraèdres  $[\text{M}(\text{NH}_2)_4]^-$  et d'ions alcalins isolés; chacun de ces tétraèdres est d'autant plus symétrique que l'atome alcalin est plus gros; et les atomes alcalins possèdent un fort facteur d'agitation thermique correspondant aux possibilités de déplacement à l'intérieur d'un polyèdre rigide formé par les atomes d'azote.

Dans tous les cas, l'introduction des atomes d'hydrogène a amélioré les résultats obtenus et les distances (N-H) et les angles (HNH) trouvés sont en accord avec ceux figurant dans les études antérieures (Jacobs, 1971; Guemas-Brisseau, Drew & Goulter, 1972).

## Références

- BREC, R. & ROUXEL, J. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, **264**, 512-515.
- BREC, R. & ROUXEL, J. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2721-2726.
- BREC, R. & ROUXEL, J. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **270**, 491-493.
- BREC, R., ROUXEL, J. & NOVAK, A. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2432-2465.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*, ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- GERTEIS, R. L., DICKERSON, R. E. & BROWN, T. I. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 872-874.
- GUARINO, R. & ROUXEL, J. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, **264**, 1488-1491.
- GUEMAS-BRISSEAU, L., DREW, M. & GOULTER, J. E. (1972). *Chem. Commun.* pp. 916-917.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- JACOBS, H. (1971). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* pp. 382-397.
- JUZA, R., JACOBS, H. & KLOSE, W. (1955). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **338**, 171-172.
- JUZA, R. & SCHUMACKER, H. (1959). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **299**, 41-44.
- MOLINIE, P. & BREC, R. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, **274**, 1388-1391.
- MOLINIE, P., LUCAZEAU, H., NOVAK, A. & ROUXEL, J. (1973). *J. Chem. Phys.* Sous presse.
- MORROW, J. C., BENJAMIN, A. & HUDDLE, P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1748-1752.
- PALVADEAU, P., DREW, M., CHARLESWORTH, G. & ROUXEL, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, **275**, 881-884.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SCHOMAKER, U. & STEVENSON, D. P. (1941). *S.A.C.C.*, **G3**, pp. 37-39.
- WOLFRUM, R., SAUERMAN, G. & WEISS, E. (1969). *J. Organometal. Chem.* **18**, 27-47.