

Preparation et Etude Structurale d'un Triarseniure de Calcium: CaAs₃

JEAN-FRANÇOIS BRICE,* ALAIN COURTOIS,† JEAN PROTAS† ET JACQUES AUBRY*

*Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au C.N.R.S. No. 158, Service de Chimie Minérale A, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140 54037 Nancy Cédex, France

†Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe Associée au C.N.R.S. No. 162, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140 54037 Nancy Cédex, France

Received September 12, 1975; in revised form, November 22, 1975

CaAs₃ is prepared through reaction of gaseous arsenic with calcium metal at 800–900°C in a sealed silica tube. X-ray powder diffraction is indexed by analogy with CaP₃. The triclinic cell of CaAs₃ is refined by applying the least-squares method: $a = 5.854(5) \text{ \AA}$; $b = 5.832(5) \text{ \AA}$; $c = 5.901(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 70.2(1)^\circ$, $\beta = 80.3(1)^\circ$, $\gamma = 75.7(1)^\circ$. The compound is isotypic with CaP₃ (space group $P\bar{1}$). Its structure is refined with X-ray powder intensities. The CaAs₃ structure can be interpreted as formed of layers of arsenic, between which we can find the calcium atoms. The chains of As atoms are reminiscent of those existing in the orthorhombic As structure.

Introduction

L'étude des systèmes binaires $M-X$ ($M =$ métal II A; $X = P, As, Sb$) a permis dans le cas du béryllium et du magnésium la mise en évidence de phases riches en élément V B: BeP₂, BeAs₂, BeSb₂, MgP₄, et MgAs₄ (1 à 4). Nous complétons cette série en étudiant les composés faisant intervenir le calcium, de formules CaP₃ et CaAs₃. Dans un travail récent, Dahlmann et Schnering ont exposé les résultats concernant la synthèse et les caractères structuraux de CaP₃ (5). L'étude du système Ca-As nous a permis de mettre en évidence la phase définie riche en arsenic, de formule CaAs₃. A notre connaissance, les seuls arséniures de calcium signalés dans la littérature sont: Ca₃As₂, Ca₂As, Ca₅As₃, CaAs, et CaAs₄ (6-9, 4).

1. Préparation de CaAs₃

CaAs₃ est préparé en ampoule scellée de quartz par action de l'arsenic sur le calcium

métal. L'arsenic utilisé titre 99.9995% (Fluka); le calcium est bisublimé suivant le procédé Chaudron-Herenguel (10). La température du mélange des deux éléments (dans le rapport atomique As/Ca = 3) est montée progressivement à 800–900°C. Après broyage intermédiaire, le mélange subit un nouveau recuit à 900°C. La diffraction des rayons X sur poudre indique alors la seule présence de la phase nouvelle. Pour des mélanges de rapport atomique As/Ca > 3, il est nécessaire de condenser l'arsenic vapeur en excès au sommet de l'ampoule par chauffage de celle-ci dans un gradient de température 600–400°C. On isole ainsi le composé pur CaAs₃.

Celui-ci apparaît sous la loupe binoculaire comme une poudre microcristalline noire à reflets métalliques. Cette poudre est insensible à l'humidité et résiste aux attaques à froid par les acides non oxydants.

La mise en solution de CaAs₃ est effectuée à chaud par l'acide nitrique concentré, en présence d'acide perchlorique. Après attaque, le calcium est dosé par complexométrie. Les

résultats observés (Ca: 15.05%; As: 84.95%) permettent d'attribuer au composé la formule CaAs_3 (Ca_{calc} : 15.13%; As_{calc} : 84.87%).

2. Etude Structurale de CaAs_3

Le diagramme de diffraction X de la poudre CaAs_3 est analogue à celui de CaP_3 et

rend probable une isotypie structurale entre les deux composés. La structure cristalline de CaAs_3 étant résolue à partir de diagrammes de poudres, nous avons indexé le diagramme de CaP_3 à partir des constantes réticulaires proposées par Dahlmann et Schnering (5) et indexé par analogie les raies correspondant à CaAs_3 (Tableau I). Un affinement des

TABLEAU I

CaP_3			CaAs_3		
$d_{\text{mes}} \text{ \AA}$	$d_{\text{calc}} \text{ \AA}$	hkl	hkl	$d_{\text{calc}} \text{ \AA}$	$d_{\text{mes}} \text{ \AA}$
5.34	5.366	100	100	5.648	5.65
—	—	—	001	5.528	5.52
—	—	—	010	5.371	5.37
4.192	4.198	110	110	—	—
3.993	{ 3.977	101	101	4.148	4.139
	{ 4.002	111	111	4.141	
—	—	—	$\bar{1}01$	3.779	3.783
3.380	3.370	1 $\bar{1}0$	1 $\bar{1}0$	3.546	3.543
3.233	3.225	0 $\bar{1}1$	0 $\bar{1}1$	3.364	3.370
3.050	3.041	$\bar{1}11$	$\bar{1}11$	3.207	3.210
2.861	2.859	$\bar{1}\bar{1}1$	$\bar{1}\bar{1}1$	2.986	2.983
2.721	2.723	012	012	2.844	2.836
			200	2.824	
2.700	2.702	121			
	{ 2.683	200	1 $\bar{1}1$	2.803	2.805
2.678	{ 2.679	1 $\bar{1}1$	121	2.797	2.796
	{ 2.677	112			
2.645	2.647	002	002	2.764	2.765
—	—	—	211	2.743	2.742
2.624	2.624	210	210	2.741	
2.575	2.576	020	020	2.686	2.683
2.495	2.498	201	201	2.615	2.616
2.471	2.476	102	102	2.579	2.583
2.296	{ 2.300	$\bar{2}01$	$\bar{2}01$	2.425	2.428
	{ 2.286	122	102	2.396	2.395
	{ 2.223	022	022	2.320	2.317
2.220	{ 2.221	221	2 $\bar{1}0$	2.312	
2.189	2.193	2 $\bar{1}0$	221	2.301	2.302
—	—	—	$\bar{1}21$	2.272	2.272
	{ 2.148	1 $\bar{2}0$	1 $\bar{2}0$	2.253	2.250
2.144	{ —	—	212	2.246	
	{ 2.141	2 $\bar{1}1$	2 $\bar{1}1$	2.444	
	{ 2.104	0 $\bar{1}2$	0 $\bar{1}2$	2.195	2.194
2.099	{ 2.099	220	220	2.182	2.184
2.074	2.077	0 $\bar{2}1$	211	2.178	
2.059	2.062	211	0 $\bar{2}1$	2.165	2.166
1.998	2.001	222	202	2.074	2.072
1.992	{ 1.992	2 $\bar{1}1$	222	2.070	
	{ 1.988	202			

TABLEAU II

Atome	Site	x	y	z
Ca	2i	0.301(7)	0.378(8)	0.369(8)
As(1)	2i	0.003(2)	0.200(3)	0.996(3)
As(2)	2i	0.138(3)	0.814(4)	0.583(5)
As(3)	2i	0.407(3)	0.206(4)	0.909(5)

paramètres cristallins de CaAs_3 par une méthode de moindres carrés (11) conduit à : $a = 5.854(5) \text{ \AA}$; $b = 5.832(5) \text{ \AA}$; $c = 5.901(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 70.2(1)^\circ$; $\beta = 80.3(1)^\circ$; $\gamma = 75.7(1)^\circ$. La masse volumique mesurée implique, comme dans CaP_3 , deux motifs formulaires par maille ($\rho_{\text{mes}} = 4.77 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{calc}} = 4.81 \text{ g/cm}^3$). Si CaP_3 et CaAs_3 sont isotypes, les atomes de calcium et d'arsenic se placent

respectivement dans les sites Ca et P de CaP_3 (positions 2 i du groupe d'espace $P\bar{1}$ (5)). Un calcul de facteurs de structure effectué sur 56 réflexions donne à l'indice de confiance $R = \sum |I_0 - I_c| / \sum I_0$ la valeur 0.21.

A l'aide d'un programme d'affinement par une méthode de moindres carrés minimisant la fonction $U = \sum (I_0 - I_c)^2$ (12), nous avons abaissé l'indice de confiance R à 0.13. Les coordonnées atomiques résultantes sont consignées dans le Tableau II. Les écarts type sont évalués par la formule de Cruickshank (13). Les intensités observées et les intensités calculées sont consignées dans le Tableau III.

Remarques. Les intensités observées ont été évaluées en déterminant par planimétrie la surface des raies obtenues à l'aide d'enregistrements de films photographiques sur microdensitomètre (montage Seemann-Bohlin,

TABLEAU III

h k l	I_{mes}	I_{calc}	h k l	I_{mes}	I_{calc}
1 0 0	260	257	$\bar{1}$ 1 2	0	10
0 0 1	216	203	0 2 2	202	169
0 1 0	150	174	2 $\bar{1}$ 0		
0 1 1	0	31	2 2 1	145	94
1 1 0	0	19	$\bar{1}$ 2 1	70	90
1 0 1	404	375	1 $\bar{2}$ 0	180	142
1 1 1			2 1 2		
$\bar{1}$ 0 1	40	42	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1	140	116
1 $\bar{1}$ 0	50	100	0 $\bar{1}$ 2		
0 $\bar{1}$ 1	40	86	2 2 0	80	68
$\bar{1}$ 1 1	50	41	$\bar{2}$ 1 1		
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	98	109	0 2 1	80	85
0 1 2	1000	950	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1	0	2
2 0 0			2 $\bar{1}$ 1	0	1
1 $\bar{1}$ 1	406	342	2 0 2	135	144
1 2 1	476	455	2 2 2		
0 2 1	0	35	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2	50	70
1 1 2	0	11	1 $\bar{1}$ 2	0	0
0 0 2	445	374	$\bar{1}$ 2 2	0	19
2 1 1	778	765	1 $\bar{2}$ 1	75	92
2 1 0			1 1 3		
0 2 0	490	538	0 1 3	0	1
1 2 0	0	5	1 3 1		
2 0 1	359	369	3 9 1	0	12
1 0 2	163	165	3 9 0	0	
$\bar{2}$ 0 1	236	172	$\bar{2}$ 0 2	457	419
$\bar{1}$ 0 2	30	27	0 3 1		
1 2 2	0	10	3 0 0		

CoK α). Lorsqu'il y a chevauchement des raies de diffraction, la somme des intensités se rapportant à chacune d'elles est traitée comme une information unique.

3. Description de la Structure

Les structures de CaP₃ et CaAs₃ sont isotypes. Les distances interatomiques les plus courtes observées dans CaAs₃ sont indiquées au Tableau IV. Les atomes d'arsenic sont situés dans des couches parallèles au plan (010). Dans une couche, leurs centres de gravité sont approximativement placés dans des plans parallèles distants d'environ 2 Å. Entre deux couches, cette distance est de de l'ordre de 3 Å. Une couche est formée de deux systèmes de chaînes infinies: une première chaîne en vilebrequin, à liaisons As-As très régulières est parallèle à [100] (Fig. 1). Une seconde, de même nature, mais moins régulière, est parallèle à [001] (Fig. 2). Ces chaînes sont analogues à celles que l'on trouve dans la variété orthorhombique de l'arsenic (14). Les atomes de calcium se placent entre les couches.

Les atomes d'arsenic As(1) possèdent trois voisins arsenic à courte distance (2.33; 2.34; 2.47 Å). Trois atomes de calcium à 3.06, 3.56 et 3.73 Å complètent son entourage. Les atomes As(2) et As(3) possèdent deux proches voisins arsenic (respectivement 2.38, 2.47 et 2.34 Å, 2.34 Å). Leur entourage est complété

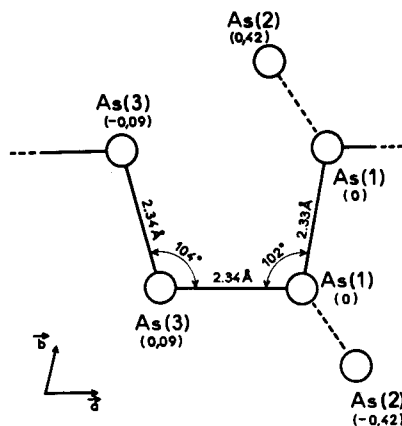


FIG. 1. Schéma des chaînes infinies parallèles à [100] (coordonnée z entre parenthèses).

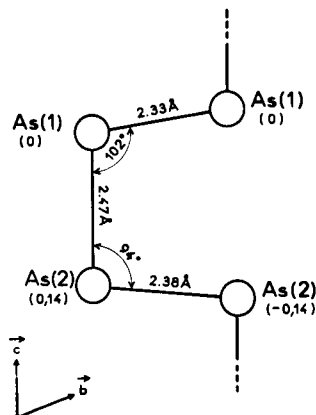


FIG. 2. Schéma des chaînes infinies parallèles à [001] (coordonnée x entre parenthèses).

TABLEAU IV

	Å	(Å)
Ca-As(1)	3.06(5)	As(1)-As(1) 2.33(3)
	3.56(5)	3.51(3)
	3.73(5)	
Ca-As(2)	2.98(5)	As(1)-As(2) 2.47(3)
	3.09(5)	3.53(3)
	3.23(5)	As(1)-As(3) 2.34(3)
	3.41(5)	3.60(3)
Ca-As(3)	3.12(5)	As(2)-As(2) 2.38(5)
	3.12(5)	As(2)-As(3) 3.52(3)
	3.15(5)	3.60(3)
Ca-Ca	3.74(9)	As(3)-As(3) 2.34(4)
	3.77(9)	

respectivement par quatre et trois atomes de calcium (Tableau IV).

Les distances As-As les plus courtes sont comprises entre 2.33 et 2.47 Å. Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs moyennes trouvées dans les autres polyarséniures: ZnAs₂, NiAs₂, CoAs₃, RhAs₃, IrAs₃ (respectivement 2.42, 2.43, 2.48, 2.47, 2.46 Å) (15 à 17) et avec la somme des rayons covalents de l'arsenic ($r_c = 1.18$ Å). Les liaisons As-As peuvent donc être considérées comme covalentes.

La valeur moyenne (3.08 Å des distances Ca-As les plus courtes (2.98 à 3.15 Å) est proche de celles trouvées par Iandelli et al.

dans l'étude de CaAs (3.02 Å) et par Hamon et al. dans celle des phases $\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{As}_{16}$ (3.03 Å) (9, 18). Il est cependant plus délicat de préciser la nature des liaisons Ca-As, les distances étant distribuées entre 2.98 Å, valeur proche de la somme des rayons covalents des deux éléments (2.92 Å) et 3.73 Å, valeur supérieure à la somme des rayons atomiques Ca-As (3.36 Å). Il est cependant remarquable que les atomes de calcium s'approchent à des distances Ca-Ca (3.74 et 3.77 Å) inférieures à la somme des rayons métalliques (3.94 Å).

Bibliographie

1. J. F. BRICE, R. GÉRARDIN, M. ZANNE, C. GLEITZER, ET J. AUBRY, à paraître.
2. R. GÉRARDIN ET J. AUBRY, à paraître.
3. A. EL MASLOUT, M. ZANNE, F. JEANNOT, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **14**, 85 (1975); GIBINSKI et al., *Kristall u Tech.* **9**, 161 (1974).
4. K. PIGON, *Helvetica Chim. Acta* **44**, 30 (1961).
5. W. DAHLMANN ET H. G. V. SCHNERING, *Naturwissenschaften* **60**, (11) 518 (1973).
6. P. LEBEAU, *Ann. Chim. et Phys.* **25**, 477 (1902).
7. A. HÜTZ ET G. NAGORSEN, *Zeit. für Metallkunde* **65**, (9), 618 (1974).
8. A. HÜTZ ET G. NAGORSEN, *Zeit. für Metallkunde*, **66**, (5), 314 (1975).
9. A. IANDELLI ET E. FRANCESCHI, *J. of the Less-Common Metals* **30**, 211 (1973).
10. G. CHAUDRON ET J. HERENGUEL, *C.R. Acad. Sc. Paris* **193**, 771 (1931).
11. A. COURTOIS ET J. PROTAS, "Recueil de Programmes Cristallographie", Vol. I, Publication interne au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy (1971).
12. A. COURTOIS ET J. PROTAS, "Recueil de Programmes Cristallographie", Vol. II, Publication interne au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy (1973).
13. D. W. J. CRUIKSHANK, *Acta Cryst.* **2**, 154 (1949).
14. H. KREBS, W. HOLZ, ET K. H. WORMS, *Chem. Ber.* **90**, 1031 (1957); Z. JOHAN, *Chem. Erde* **20**, 71 (1959).
15. M. E. FLEET, *Acta Cryst.* **30**, 122 (1974).
16. M. E. FLEET, *Amer. Min.* **57**, 1 (1972).
17. A. KJEKSHUS ET T. RAKKE, *Acta Chem. Scand.* **A28**, 99 (1974).
18. M. HAMON, J. GUYADER, P. L'HARIDON, ET Y. LAURENT, *Acta Cryst.* **B31**, 445 (1975).