

## Références

- ANTINELLI, J. P. (1970). Thèse, Université de Lyon.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 260. New York: Benjamin.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 STEWART, J. M. (1964). *X-RAY 63 Program System. Technical Report TR-64-6, N56-398*, Computer Science Centre, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, U.S.A.  
 TROUGHTON P. G. H. (1969). *Practical Experience in Working with a Siemens Automatic Single-Crystal Diffractometer*. Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London, SW7, England.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1115

## Nouvelle Détermination de la Structure Cristalline de l'Hypophosphite de Magnésium Hexahydraté $\text{Mg}(\text{PO}_2\text{H}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

PAR J. L. GALIGNÉ ET Y. DUMAS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 20 décembre 1972, accepté le 24 janvier 1973)

The structure of the title compound has been determined from X-ray diffraction data collected on an automatic single-crystal diffractometer with monochromated Cu  $K\alpha$  radiation. The crystals are quadratic with  $a = b = 10.33 \pm 0.01$  and  $c = 20.38 \pm 0.02$  Å; space group  $I4_1/acd$  with  $Z = 8$ . The structure has been refined by least-squares methods to  $R = 0.058$ . The  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  cations have 222 symmetry and the  $\text{PO}_2\text{H}_2^-$  anion has symmetry 2, with P–O bond lengths of 1.507 (3) Å and an O–P–O angle of  $116.2$  (3)°. The two independent Mg–O bond lengths are 2.044 (3) and 2.066 (5) Å. All the water molecules are hydrogen-bonded with hypophosphite oxygen and their oxygens are  $sp^2$  hybridized. The three O–H...O independent bond lengths are 2.75<sub>2</sub>, 2.749 and 2.76<sub>2</sub> Å and the O...O...O angles are 119.5 and 117°.

Une solution de la structure cristalline de l'hypophosphite de magnésium hexahydraté  $\text{Mg}(\text{PO}_2\text{H}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été proposée par Pédrázuela, García-Blanco & Rivoir (1953). Cette étude effectuée sur les projections principales donnait des résultats vraisemblables en ce qui concerne le cation  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  et l'anion  $\text{PO}_2\text{H}_2^-$ ; Cependant les positions relatives des 2 ions paraissaient douteuses. Nous avons repris cette étude par diffraction des rayons X et nos résultats montrent effectivement que les 2 ions en présence n'étaient pas en position relative correcte.

### Etude expérimentale

#### Données cristallographiques

$$a = b = 10,33 \pm 0,01, \quad c = 20,38 \pm 0,02 \text{ \AA.}$$

Groupe spatial  $I4_1/acd$  d'après les extinctions systématiques,

$$Z = 8,$$

$$D_c = 1,60 \text{ g cm}^{-3}.$$

Coefficient linéaire d'absorption  $\mu = 52 \text{ cm}^{-1}$  (pour Cu  $K\alpha$ ).

Les cristaux sont obtenus facilement à partir de la solution aqueuse. Le cristal utilisé était une sphère de 0,4 mm de diamètre. Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre CAD 3 Enraf-Nonius par la méthode de balayage  $\theta/2\theta$  avec la radiation Cu  $K\alpha$  monochromatisée. Toutes les réflexions correspondant

à  $h, k, l \geq 0$  et à  $\theta < 68^\circ$  ont été mesurées; nous avons ensuite conservé les 465 réflexions indépendantes ( $h \geq k$ ) possibles compte tenu des extinctions du groupe spatial. Les corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption pour un cristal sphérique ont été effectuées.

### Détermination de la structure

L'hypothèse de Pédrázuela *et al.* (1953) a donné un indice d'accord  $R = \sum ||F_c| - F_o| / \sum F_o = 0,30$ , mais on peut noter immédiatement un bon accord pour les réflexions ayant  $h, k$  et  $l$  pairs et un très mauvais accord lorsque  $h$  et/ou  $k$  étaient impairs: ceci suggère une translation du motif ou d'une partie du motif. L'étude de la fonction de Patterson ne fournit pas d'information supplémentaire mais confirme l'environnement octaédrique de Mg et la distance Mg–P ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ). Seule l'orientation de l'ion hypophosphite reste à déterminer.

La considération des liaisons possibles entre  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  et  $\text{PO}_2\text{H}_2^-$  montre que la solution de Pédrázuela est inexacte car elle aboutit à une configuration impossible pour les molécules d'eau; en effet, chaque molécule d'eau serait liée à un cation  $\text{Mg}^{2+}$  et à deux oxygènes d'anion hypophosphite par 3 liaisons coplanaires dont les angles seraient  $\text{Mg}-\text{O}(\text{H}) \cdots \text{O} = 80^\circ$  et  $\text{O} \cdots (\text{H})-\text{O}-(\text{H}) \cdots \text{O} = 160^\circ$ , toutes ces liaisons se trouvant dans le même demi-plan. Par contre, si l'on décale Mg et son octaèdre de molécules d'eau de

$c/4$ , on voit apparaître un empilement compatible avec l'existence de liaisons hydrogène entre molécules d'eau et hypophosphite. Effectivement, cette hypothèse a pu être affinée par la méthode des moindres carrés. Après deux cycles d'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des atomes de Mg, P et O, les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été introduits aux positions calculées en prenant  $O-H=1 \text{ \AA}$  dans la direction des liaisons hydrogène possibles; ceux liés au phosphore ont été placés dans leurs positions théoriques en prenant  $P-H=1,40 \text{ \AA}$ . Les 6 réflexions les plus intenses, manifestement affectées

par les phénomènes d'extinction, n'ont pas été utilisées au cours des affinements ultérieurs. Après 2 cycles d'affinement avec agitation thermique anisotrope pour les atomes de Mg, O, et P (compte tenu des restrictions imposées par les positions particulières) et isotrope pour les atomes d'hydrogène, nous avons poursuivi l'affinement en tenant compte de la diffusion anormale des atomes de P et Mg. L'indice d'accord final est  $R=0,058$  pour l'ensemble des réflexions, y compris les nulles. Le programme d'affinement utilisait la matrice complète et minimisait la quantité  $\sum w(F_o - |F_c|)^2$ . Les tables de facteurs de diffusion

Tableau 1. *Hypophosphite de magnésium hexahydrate; paramètres de position, d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) et écarts types*

Le facteur de température est de la forme  $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

O(1) et H(1) appartiennent à la molécule d'eau située sur l'axe  $\bar{4}$ .

O(2), H(2) et H(3) appartiennent à l'autre molécule d'eau.

O(3) et H(4) appartiennent à l'anion hypophosphite.

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Mg	0	-0,250	-0,125	42 (3)	42 (3)	12 (1)	0	0	0
P	0,2401 (2)	0	0,250	53 (2)	37 (2)	13 (1)	0	7 (1)	0
O(1)	0	-0,250	-0,2356 (2)	93 (7)	84 (6)	10 (1)	38 (5)	0	0
O(2)	0,1978 (3)	-0,2525 (4)	-0,1267 (2)	39 (3)	79 (4)	23 (1)	-9 (3)	1 (1)	24 (2)
O(3)	0,1630 (3)	-0,0875 (3)	0,2055 (2)	46 (3)	45 (3)	11 (1)	-5 (2)	-1 (1)	7 (1)
H(1)	0,056 (6)	-0,191 (6)	0,248 (3)	3,8					
H(2)	0,245 (7)	-0,190 (7)	0,147 (3)	4,0					
H(3)	0,250 (7)	-0,323 (8)	0,104 (4)	5,6					
H(4)	0,329 (8)	-0,095 (8)	0,291 (4)	7,2					

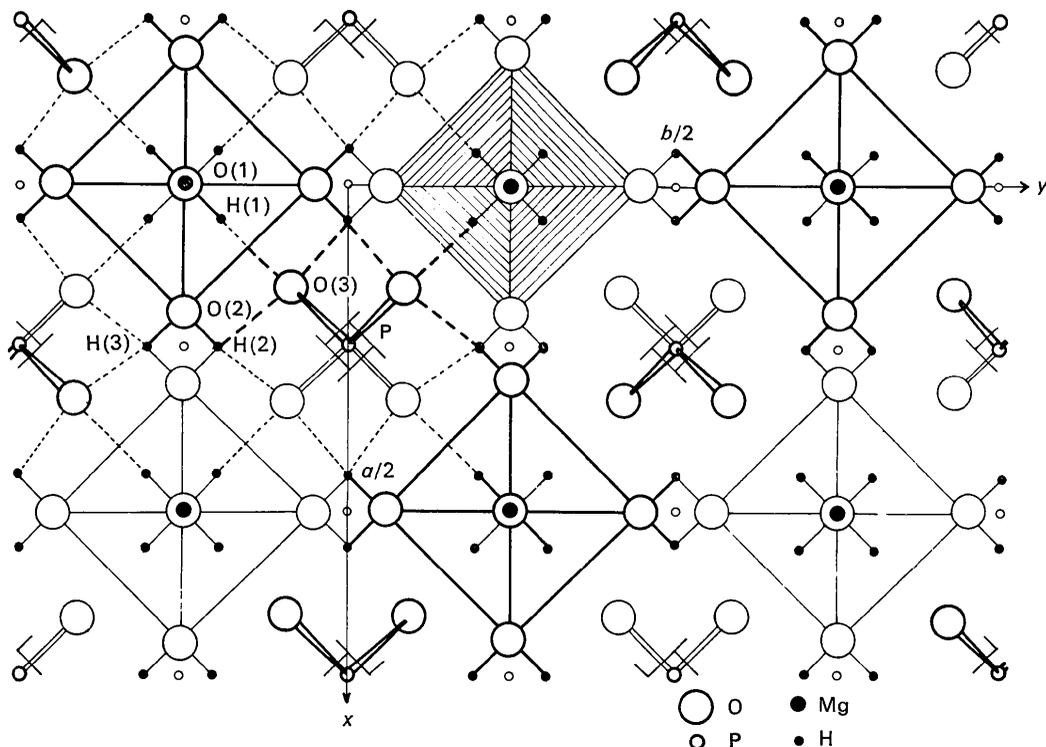


Fig. 1. Hypophosphite de Mg hexahydraté. Projection de la structure sur (001). En trait gras les octaèdres centrés à la cote  $Z=0,125$  et les  $PO_2H_2^-$  dont le phosphore a pour cote  $Z=0,250$ .

utilisées sont celles de Doyle & Turner (1968) pour Mg, P et O et celles de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour H.

Les paramètres de position (origine en  $\bar{1}$ ) et d'agitation thermique sont donnés par le Tableau 1. Le Tableau 2 contient les valeurs des facteurs observés et calculés (en raison de l'utilisation de la diffusion anormale, *A* et *B* apparaissent bien que le groupe  $I4_1/acd$  soit centré.)

Tableau 2. Hypophosphite de Mg hexahydraté; facteurs de structures observés et calculés (compte tenu de la diffusion anormale des atomes de P et Mg)

Les 6 dernières réflexions n'ont pas été utilisées au cours des affinements.

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B
1 0 0	9127	9228	0.989	0.989	1 1 0	8421	8421	0.989	0.989	2 0 0	18254	18254	0.989	0.989					
2 0 0	18254	18254	0.989	0.989	1 1 1	7578	7578	0.989	0.989	2 1 0	16437	16437	0.989	0.989					
3 0 0	27381	27381	0.989	0.989	1 1 2	6735	6735	0.989	0.989	2 1 1	14620	14620	0.989	0.989					
4 0 0	36508	36508	0.989	0.989	1 1 3	5892	5892	0.989	0.989	2 1 2	12803	12803	0.989	0.989					
5 0 0	45635	45635	0.989	0.989	1 1 4	5049	5049	0.989	0.989	2 1 3	10986	10986	0.989	0.989					
6 0 0	54762	54762	0.989	0.989	1 1 5	4206	4206	0.989	0.989	2 1 4	9169	9169	0.989	0.989					
7 0 0	63889	63889	0.989	0.989	1 1 6	3363	3363	0.989	0.989	2 1 5	7352	7352	0.989	0.989					
8 0 0	73016	73016	0.989	0.989	1 1 7	2520	2520	0.989	0.989	2 1 6	5535	5535	0.989	0.989					
9 0 0	82143	82143	0.989	0.989	1 1 8	1677	1677	0.989	0.989	2 1 7	3718	3718	0.989	0.989					
10 0 0	91270	91270	0.989	0.989	1 1 9	834	834	0.989	0.989	2 1 8	1901	1901	0.989	0.989					
11 0 0	100397	100397	0.989	0.989	1 1 10	-10	-10	0.989	0.989	2 1 9	1084	1084	0.989	0.989					
12 0 0	109524	109524	0.989	0.989	1 1 11	-109	-109	0.989	0.989	2 1 10	267	267	0.989	0.989					
13 0 0	118651	118651	0.989	0.989	1 1 12	-219	-219	0.989	0.989	2 1 11	-111	-111	0.989	0.989					
14 0 0	127778	127778	0.989	0.989	1 1 13	-329	-329	0.989	0.989	2 1 12	-221	-221	0.989	0.989					
15 0 0	136905	136905	0.989	0.989	1 1 14	-439	-439	0.989	0.989	2 1 13	-331	-331	0.989	0.989					
16 0 0	146032	146032	0.989	0.989	1 1 15	-549	-549	0.989	0.989	2 1 14	-441	-441	0.989	0.989					
17 0 0	155159	155159	0.989	0.989	1 1 16	-659	-659	0.989	0.989	2 1 15	-551	-551	0.989	0.989					
18 0 0	164286	164286	0.989	0.989	1 1 17	-769	-769	0.989	0.989	2 1 16	-661	-661	0.989	0.989					
19 0 0	173413	173413	0.989	0.989	1 1 18	-879	-879	0.989	0.989	2 1 17	-771	-771	0.989	0.989					
20 0 0	182540	182540	0.989	0.989	1 1 19	-989	-989	0.989	0.989	2 1 18	-881	-881	0.989	0.989					
21 0 0	191667	191667	0.989	0.989	1 1 20	-1099	-1099	0.989	0.989	2 1 19	-991	-991	0.989	0.989					
22 0 0	200794	200794	0.989	0.989	1 1 21	-1209	-1209	0.989	0.989	2 1 20	-1101	-1101	0.989	0.989					
23 0 0	209921	209921	0.989	0.989	1 1 22	-1319	-1319	0.989	0.989	2 1 21	-1211	-1211	0.989	0.989					
24 0 0	219048	219048	0.989	0.989	1 1 23	-1429	-1429	0.989	0.989	2 1 22	-1321	-1321	0.989	0.989					
25 0 0	228175	228175	0.989	0.989	1 1 24	-1539	-1539	0.989	0.989	2 1 23	-1431	-1431	0.989	0.989					
26 0 0	237302	237302	0.989	0.989	1 1 25	-1649	-1649	0.989	0.989	2 1 24	-1541	-1541	0.989	0.989					
27 0 0	246429	246429	0.989	0.989	1 1 26	-1759	-1759	0.989	0.989	2 1 25	-1651	-1651	0.989	0.989					
28 0 0	255556	255556	0.989	0.989	1 1 27	-1869	-1869	0.989	0.989	2 1 26	-1761	-1761	0.989	0.989					
29 0 0	264683	264683	0.989	0.989	1 1 28	-1979	-1979	0.989	0.989	2 1 27	-1871	-1871	0.989	0.989					
30 0 0	273810	273810	0.989	0.989	1 1 29	-2089	-2089	0.989	0.989	2 1 28	-1981	-1981	0.989	0.989					
31 0 0	282937	282937	0.989	0.989	1 1 30	-2199	-2199	0.989	0.989	2 1 29	-2091	-2091	0.989	0.989					
32 0 0	292064	292064	0.989	0.989	1 1 31	-2309	-2309	0.989	0.989	2 1 30	-2201	-2201	0.989	0.989					
33 0 0	301191	301191	0.989	0.989	1 1 32	-2419	-2419	0.989	0.989	2 1 31	-2311	-2311	0.989	0.989					
34 0 0	310318	310318	0.989	0.989	1 1 33	-2529	-2529	0.989	0.989	2 1 32	-2421	-2421	0.989	0.989					
35 0 0	319445	319445	0.989	0.989	1 1 34	-2639	-2639	0.989	0.989	2 1 33	-2531	-2531	0.989	0.989					
36 0 0	328572	328572	0.989	0.989	1 1 35	-2749	-2749	0.989	0.989	2 1 34	-2641	-2641	0.989	0.989					
37 0 0	337699	337699	0.989	0.989	1 1 36	-2859	-2859	0.989	0.989	2 1 35	-2751	-2751	0.989	0.989					
38 0 0	346826	346826	0.989	0.989	1 1 37	-2969	-2969	0.989	0.989	2 1 36	-2861	-2861	0.989	0.989					
39 0 0	355953	355953	0.989	0.989	1 1 38	-3079	-3079	0.989	0.989	2 1 37	-2971	-2971	0.989	0.989					
40 0 0	365080	365080	0.989	0.989	1 1 39	-3189	-3189	0.989	0.989	2 1 38	-3081	-3081	0.989	0.989					
41 0 0	374207	374207	0.989	0.989	1 1 40	-3299	-3299	0.989	0.989	2 1 39	-3191	-3191	0.989	0.989					
42 0 0	383334	383334	0.989	0.989	1 1 41	-3409	-3409	0.989	0.989	2 1 40	-3301	-3301	0.989	0.989					
43 0 0	392461	392461	0.989	0.989	1 1 42	-3519	-3519	0.989	0.989	2 1 41	-3411	-3411	0.989	0.989					
44 0 0	401588	401588	0.989	0.989	1 1 43	-3629	-3629	0.989	0.989	2 1 42	-3521	-3521	0.989	0.989					
45 0 0	410715	410715	0.989	0.989	1 1 44	-3739	-3739	0.989	0.989	2 1 43	-3631	-3631	0.989	0.989					
46 0 0	419842	419842	0.989	0.989	1 1 45	-3849	-3849	0.989	0.989	2 1 44	-3741	-3741	0.989	0.989					
47 0 0	428969	428969	0.989	0.989	1 1 46	-3959	-3959	0.989	0.989	2 1 45	-3851	-3851	0.989	0.989					
48 0 0	438096	438096	0.989	0.989	1 1 47	-4069	-4069	0.989	0.989	2 1 46	-3961	-3961	0.989	0.989					
49 0 0	447223	447223	0.989	0.989	1 1 48	-4179	-4179	0.989	0.989	2 1 47	-4071	-4071	0.989	0.989					
50 0 0	456350	456350	0.989	0.989	1 1 49	-4289	-4289	0.989	0.989	2 1 48	-4181	-4181	0.989	0.989					
51 0 0	465477	465477	0.989	0.989	1 1 50	-4399	-4399	0.989	0.989	2 1 49	-4291	-4291	0.989	0.989					
52 0 0	474604	474604	0.989	0.989	1 1 51	-4509	-4509	0.989	0.989	2 1 50	-4401	-4401	0.989	0.989					
53 0 0	483731	483731	0.989	0.989	1 1 52	-4619	-4619	0.989	0.989	2 1 51	-4511	-4511	0.989	0.989					
54 0 0	492858	492858	0.989	0.989	1 1 53	-4729	-4729	0.989	0.989	2 1 52	-4621	-4621	0.989	0.989					
55 0 0	501985	501985	0.989	0.989	1 1 54	-4839	-4839	0.989	0.989	2 1 53	-4731	-4731	0.989	0.989					
56 0 0	511112	511112	0.989	0.989	1 1 55	-4949	-4949	0.989	0.989	2 1 54	-4841	-4841	0.989	0.989					
57 0 0	520239	520239	0.989	0.989	1 1 56	-5059	-5059	0.989	0.989	2 1 55	-4951	-4951	0.989	0.989					
58 0 0	529366	529366	0.989	0.989	1 1 57	-5169	-5169	0.989	0.989	2 1 56	-5061	-5061	0.989	0.989					
59 0 0	538493	538493	0.989	0.989	1 1 58	-5279	-5279	0.989	0.989	2 1 57	-5171	-5171	0.989	0.989					
60 0 0	547620	547620	0.989	0.989	1 1 59	-5389	-5389	0.989	0.989	2 1 58	-5281	-5281	0.989	0.989					
61 0 0	556747	556747	0.989	0.989	1 1 60	-5499	-5499	0.989	0.989	2 1 59	-5391	-5391	0.989	0.989					
62 0 0	565874	565874	0.989	0.989	1 1 61	-5609	-5609	0.989	0.989	2 1 60	-5501	-5501	0.989	0.989					
63 0 0	575001	575001	0.989	0.989	1 1 62	-5719	-5719	0.989	0.989	2 1 61	-5611	-5611	0.989	0.989					
64 0 0	584128	584128	0.989	0.989	1 1 63	-5829	-5829	0.989	0.989	2 1 62	-5721	-5721	0.989	0.989					
65 0 0	593255	593255	0.989	0.989	1 1 64	-5939	-5939	0.989	0.989	2 1 63	-5831	-5831	0.989	0.989					
66 0 0	602382	602382	0.989	0.989	1 1 65	-6049	-6049	0.989	0.989	2 1 64	-5941	-5941	0.989	0.989					
67 0 0	611509	611509	0.989	0.989	1 1 66	-6159	-6159	0.989	0.989	2 1 65	-6051	-6051	0.989	0.989					
68 0 0	620636	620636	0.989	0.989	1 1 67	-6269	-6269	0.989	0.989	2 1 66	-6161	-6161	0.989	0.989					
69 0 0	629763	629763	0.989	0.989	1 1 68	-6379	-6379	0.989	0.989	2 1 67	-6271	-6271	0.989	0.989					
70 0 0	638890	638890	0.989	0.989	1 1 69	-6489	-6489	0.989	0.989	2 1 68	-6381	-6381	0.989	0.989					
71 0 0	648017	648017	0.989	0.989	1 1 70	-6599	-6599	0.989	0.989	2 1 69	-6491	-6491	0.989	0.989					
72 0 0	657144	657144	0.989	0.989	1 1 71	-6709	-6709	0.989	0.989	2 1 70	-6601	-6601	0.989	0.989					
73 0 0	666271	666271	0.989	0.989	1 1 72	-6819	-6819	0.989	0.989	2 1 71	-6711	-6711	0.989	0.989					
74 0 0	675398	675398	0.989	0.989	1 1 73	-6929	-6929	0.989	0.989	2 1 72	-6821	-6821	0.989	0.989					
75 0 0	684525	684525	0.989	0.989	1 1 74	-7039	-7039	0.989	0.989	2 1 73	-6931	-6931	0.989	0.989					
76 0 0	693652	693652	0.989	0.989	1 1 75	-7149	-7149	0.989	0.989	2 1 74									

### Environnement de Mg

Chaque Mg est coordiné à 6 oxygènes de molécules d'eau formant un octaèdre presque régulier [Fig. 2(a)] avec  $Mg-O = 2,044$  (3) Å et  $2,066$  (5) Å; 2 des oxygènes sont situés sur l'axe 4, les 4 autres s'écartent seulement de  $0,03$  Å d'un plan perpendiculaire à cet axe. Les angles O-Mg, sont compris entre  $88,6^\circ$  et  $91,4$  (3); les distances O-O, arêtes de l'octaèdre sont comprises entre  $2,85_4$  et  $2,93_0$  Å. Les distances Mg-O sont tout-à-fait comparables à celles rencontrées par ailleurs pour  $Mg(OH_2)_6^{2+}$  (Baur, 1964) et dont la moyenne est  $2,06$  Å (Braibanti, Tiripicchio, Manotti-Lanfredi & Bigoli, 1969);  $2,044$  est cependant parmi les plus courtes des distances rencontrées. L'octaèdre est très sensiblement régulier car toutes les molécules d'eau jouent le même rôle comme nous le verrons plus loin.

### Anion hypophosphite

L'anion  $PO_2H_2^-$  est tétraédrique et a la symétrie 2 [Fig. 2(b)]. Les deux liaisons P-O sont égales à  $1,507$  (3) Å, l'angle O-P-O est de  $116,2$  (3) $^\circ$ . Ces valeurs sont comparables à celles rencontrées pour  $CaNa(H_2PO_2)_3$   $1,485$ ,  $1,487$  Å et  $118,6^\circ$  (Matsuzaki & Iitaka, 1969), pour  $K_2H_2PO_2$   $1,50$  Å et  $115,7^\circ$  (Akumoto, 1965), pour  $Ca(H_2PO_2)_2$  (Loopstra, 1958)  $1,49$ ,  $1,52$  Å et  $117,3^\circ$ . L'angle H-P-H égal à  $109^\circ$  correspond bien à un tétraèdre, par contre les distances P-H trouvées égales à  $1,59$  (8) Å sont nettement supérieures à celles citées par Loopstra (1958)  $1,40$  Å, et nous devons faire certaines réserves concernant la position de cet atome d'hydrogène obtenue par diffraction X.

### Liaisons hydrogène

Chaque molécule d'eau est liée par liaisons hydrogène à 2 anions hypophosphite et chaque oxygène d'un hypophosphite est lié de même à 3 molécules d'eau de 3 octaèdres différents; ainsi, chaque  $PO_2H_2^-$  se trouve lié aux 4 octaèdres qui l'entourent par 6 liaisons hydrogène ( $2+2+1+1$ ). Le schéma des liaisons hydrogène est représenté sur la Fig. 3. On peut constater que toutes les molécules d'eau ont le même type de coordination, type D selon la classification de Hamilton & Ibers (1968).

Toutes les liaisons sont externes à l'octaèdre et non internes comme l'indique Guillermet (1970), il nous paraît d'ailleurs impossible d'envisager des liaisons hydrogène selon les côtés d'un octaèdre de coordination quel qu'il soit. En effet, une liaison  $O(H) \cdots O$  dirigée suivant un côté de l'octaèdre ferait un angle anormalement faible avec la liaison O-M (M étant le cation). Cet angle serait de  $45^\circ$  pour un octaèdre régulier et n'atteindrait que  $56^\circ$  si le rapport des longueurs de deux liaisons M-O de l'octaèdre était  $1,5$ .

Les longueurs  $O \cdots O$  sont très voisines  $2,752$  (4) (2 fois),  $2,749$  (5) et  $2,762$  (5) Å. Les angles H-O-H ( $115,6$  et  $116^\circ$ ) proches de  $120^\circ$  et la planéité de l'ensemble des atomes représentés sur la Fig. 3(a) ou (b),

montrent que l'hybridation des orbitales des molécules d'eau tend vers  $sp^2$ .

Le Fig. 3(c) montre les directions des liaisons hydrogène par rapport à l'anion hypophosphite; ces directions définissent, avec celle de la liaison P-O un tétraèdre presque régulier (hybridation  $sp^3$ ).

### Agitation thermique

Le Tableau 4 contient les longueurs et cosinus directeurs des axes principaux d'agitation thermique des atomes de Mg, P et O. On peut constater que l'atome de Mg est pratiquement isotrope; par contre, les atomes d'oxygène des molécules d'eau paraissent fortement anisotropes; l'axe d'agitation thermique le plus grand est perpendiculaire au plan des liaisons hydrogène et ceci pour les 2 types de molécules d'eau. En fait, il est probable que l'agitation thermique n'est pas seule responsable de l'anisotropie électronique constatée; en effet, nous avons vu que l'oxygène des molécules d'eau a une hybridation  $sp^2$ , ce qui laisse deux orbitales libres perpendiculaires au plan des 3 liaisons.

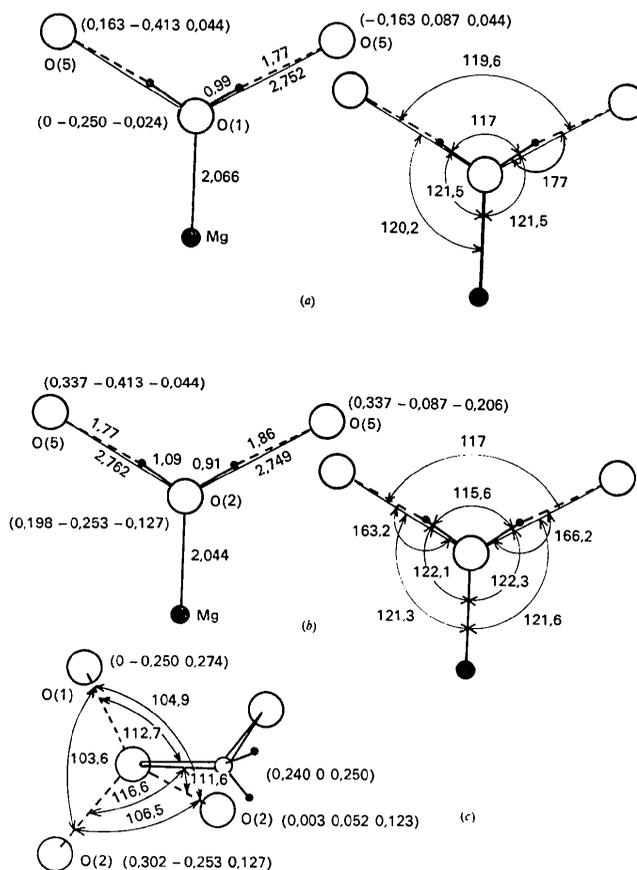


Fig. 3. Liaisons hydrogène. (a) Molécule d'eau située sur l'axe 4. (b) Deuxième molécule d'eau. (c) Liaisons hydrogène impliquant un oxygène de l'hypophosphite. Entre parenthèses coordonnées des atomes impliqués dans les liaisons hydrogène.

Tableau 4. *Hypophosphite de magnésium hexahydraté. Longueurs et cosinus directeurs des axes principaux d'agitation thermique des atomes de Mg, P, et O*

	<i>j</i>	$\sqrt{u_j^2}$	Cosinus directeurs par rapport à		
			<i>ox</i>	<i>oy</i>	<i>oz</i>
Mg	1	0,160	0,755	0,656	0
	2	0,160	0,638	-0,770	0
	3	0,158	0	0	-1
P	1	0,188	0,749	0	-0,663
	2	0,142	0	1	0
	3	0,142	0,663	0	0,749
O(1)	1	0,262	0,747	0,665	0
	2	0,164	0,665	-0,747	0
	3	0,143	0	0	1
O(2)	1	0,132	0,629	0,608	-0,485
	2	0,152	0,773	-0,425	0,470
	3	0,267	0,080	-0,671	-0,737
O(3)	1	0,179	0,213	-0,727	0,652
	2	0,160	0,926	-0,064	-0,373
	3	0,126	0,313	0,684	0,659

### Conclusion

Nous avons donc obtenu un empilement très différent de celui admis jusqu'ici. Il apparaît un réseau de liai-

sons hydrogène, pratiquement de même longueur, entre les molécules d'eau du cation  $[\text{Mg}(\text{OH})_6]^{2+}$  et l'anion  $\text{PO}_2\text{H}_2^-$ . Ces nombreuses liaisons réparties entre un anion et tous les cations l'entourant assurent la cohésion de l'édifice cristallin et expliquent la stabilité de ce composé. De plus, il apparaît que l'oxygène des molécules d'eau est hybridé  $sp^2$ .

### Références

- AKUMOTO, Y. (1965). Thesis, Univ. of Tokyo.  
 BAUR, W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1361-1369.  
 BRAIBANTI, A., TIRIPICCHIO, A., MANOTTI-LANFREDI, A. M. & BIGOLI, F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 354-361.  
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.  
 GUILLERMET, J. (1970). Thèse, Paris.  
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.  
 LOOPSTRA, B. O. (1958). *Joint Estab. Nucl. Energy Res. Rep. Publ. n° 15*, 64.  
 MATSUZAKI, T. & IITAKA, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1933-1938.  
 PÉDRAZUELA, A. R., GARCÍA-BLANCO, S. & RIVOIR, L. (1953). *An. Soc. esp. Fis. Quím.* **49**, 255-262.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1119

## Structure Moléculaire de la Bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline)

PAR ERIKA MILER-SRENGER

Laboratoire de Cristallographie, Tour 44, 11 Quai Saint Bernard, Paris 5e, France

(Reçu le 29 juin 1972, accepté le 23 novembre 1972)

Crystals of bis-(2,3-dimethylbenzothiazoline) are monoclinic, space group  $P2_1/a$ , with two molecules in a unit cell of dimensions  $a=17.67$ ,  $b=6.16$  and  $c=7.66$  Å,  $\beta=105.4^\circ$ . The crystal structure was solved by three-dimensional Patterson and Fourier syntheses using the heavy-atom technique. The atomic parameters were refined by full-matrix least-squares calculations. Hydrogen atoms were located by a difference Fourier synthesis and their positional parameters refined. The final  $R$  index was 8.3% for 1321 observed reflexions collected by the multiple-film method using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. An S-C bond of 1.86 Å is observed. The molecular geometry around the central C-C bond compares well with that observed in hexamethylethane. The dihedral angle between the benzene and the five-membered ring is  $15^\circ$ .

### Introduction

L'étude radiocristallographique de l'anhydrobase du diméthyl-2,3 benzothiazole a révélé une liaison S(II)-C( $sp^3$ ) anormalement longue (1,86 Å) dans la partie benzothiazoline de la molécule (Miler-Srenger, 1969). Ces résultats semblaient expliquer une des hypothèses émises sur la réactivité de ce composé (Larivé & Denilauler, 1961). Afin de savoir si cette distance inhabituelle est propre à la molécule de la diméthyl-2,3 benzothiazoline, ou si elle ne représente qu'une exception,

nous avons entrepris l'analyse structurale de la bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline).

### Partie expérimentale

Les cristaux ont été synthétisés par C. Goumont dans les laboratoires de recherches de Kodak-Pathé (Goumont, 1969).

La bis(diméthyl-2,3 benzothiazoline) cristallise sous forme de prismes aplatis, incolores, dans l'ensemble presque tous maclés.