

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978), A34, 143–157.

Acta Cryst. (1980), B36, 2734–2735

Structure de la Tachydrite

PAR A. LECLAIRE, M. M. BOREL ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide associé au CNRS n° 251, Laboratoires de Cristallographie–Minéralogie et de Chimie Minérale B, UER des Sciences, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 26 novembre 1979, accepté le 1 avril 1980)

Abstract. $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $R\bar{3}$, $a = 8.215$ (2) Å, $\alpha = 76.04$ (2)°, $V = 512$ Å³, $Z = 1$, $D_m = 1.63$ Mg m⁻³, $\mu_{\text{MolK}\alpha} = 1.14$ mm⁻¹; $R = 0.021$, $R_w = 0.023$. The Ca atoms are surrounded by six Cl atoms and the Mg atoms are bonded to six water molecules. The crystal

cohesion is assured by hydrogen bonds between the Cl atoms and the water molecules.

Introduction. La détermination de la structure de la tachydrite de formule pondérale $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a été effectuée, dans le cadre d'une étude des hydrates, pour comparer le comportement structural de chacun des deux cations en présence de l'autre. Le domaine d'existence de ce composé dans le diagramme ternaire $\text{CaCl}_2\text{--MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ a été déterminé par Lee & Egerton (1923) ainsi que par Lightfoot & Prutton (1946, 1947).

Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution contenant 16,5% en poids de CaCl_2 , 28,5% de MgCl_2 et 55% de H_2O , maintenue à 348 K. Ils ont une forme à peu près isométrique. De plus ils sont très hygroscopiques et doivent être conservés dans de l'huile de paraffine. Les dosages du calcium, du magnésium et du chlore sont en accord avec la composition $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Les caractéristiques du spectre de diffraction sont compatibles avec les groupes spatiaux $R\bar{3}$ et $R\bar{3}$. La résolution et l'affinement de la structure n'ont pu être menés à bien que dans le groupe $R\bar{3}$.

Les paramètres de la maille ont été déduits à partir de coordonnées angulaires de 25 réflexions soigneusement centrées sur le diffractomètre. L'enregistrement

Tableau 1. Comparaison des paramètres structuraux de la tachydrite obtenus par Leclaire, Borel & Monier (1) avec ceux obtenus par Clark, Evans & Erd (2)

Les valeurs de (2) sont transformées dans notre système d'axes rhomboédrique à un équivalent près au moyen de la matrice:

$$(1, 0, 1/0, -1, 1/-1, 1, 1).$$

A la ligne au dessous des valeurs obtenues par les auteurs (1) et (2) sont mentionnées les valeurs t de Student.

Maille	a (Å)	α (°)	V (Å ³)	
(1)	8,215 (2)	76,04 (2)	512	
(2)	8,220 (1)	76,13 (1)	514	
t	2,24	4		
Structure	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Ca (1)	0	0	0	2,24 (1)
(2)	0	0	0	
t	0	0	0	
Cl (1)	0,27068 (4)	0,16138 (4)	-0,15443 (4)	3,03 (1)
(2)	0,27060 (14)	0,16140 (14)	-0,15420 (17)	
t	0,55	0,14	1,32	
Mg (1)	0,32405 (4)	0,32405 (4)	0,32405 (4)	2,27 (1)
(2)	0,32430 (10)	0,32430 (10)	0,32430 (10)	
t	2,32	2,32	2,32	
O(1) (1)	-0,48186 (15)	0,20142 (18)	0,45471 (16)	3,95 (3)
O(2) (2)	-0,48110 (52)	0,20230 (42)	0,45480 (42)	
t	1,40	1,93	0,20	
O(2) (1)	0,44369 (14)	0,18449 (15)	0,13688 (15)	3,53 (3)
O(1) (2)	0,44300 (32)	0,18480 (32)	0,13660 (44)	
t	1,98	0,88	0,60	
H(11) (1)	0,504 (6)	0,155 (6)	0,541 (6)	5,4 (9)
H(4) (2)	0,487 (15)	0,187 (12)	0,577 (12)	
t	1,02	2,40	2,75	
H(12) (1)	-0,386 (6)	0,193 (6)	0,401 (6)	5,3 (9)
H(3) (2)	-0,364 (15)	0,216 (10)	0,396 (10)	
t	1,37	1,92	0,43	
H(21) (1)	0,388 (3)	0,172 (3)	0,061 (3)	2,1 (4)
H(1) (2)	0,386 (12)	0,166 (12)	0,066 (15)	
t	0,17	0,51	0,34	
H(22) (1)	0,525 (5)	0,104 (5)	0,137 (5)	3,7 (6)
H(2) (2)	0,533 (11)	0,083 (11)	0,173 (15)	
t	0,64	1,68	2,30	

Pour une comparaison des longueurs de liaisons voir le Tableau 2 de Clark, Evans & Erd (1980).

Tableau 2. Géométrie des octaèdres CaCl_6 et $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$

Ca–Cl	2,7497 (7) Å × 6
Mg–O(1)	2,059 (1) × 3
Mg–O(2)	2,055 (1) × 3
Cl–Ca–Cl type I	180,00 (1)° × 3
Cl–Ca–Cl type II	89,43 (1) × 6
Cl–Ca–Cl type III	90,57 (1) × 6
O(1)–Mg–O(1)	91,02 (5)° × 3
O(2)–Mg–O(2)	89,53 (5) × 3
O(1)–Mg–O(2) type I	88,22 (5) × 3
O(1)–Mg–O(2) type II	177,61 (5) × 3
O(1)–Mg–O(2) type III	91,26 (5) × 3

Tableau 3. Géométrie des molécules d'eau et liaisons hydrogène

A	H	B	A-H	H...A H	A...B	H...B	$\angle A-H...B$
O(1)	H(11 ⁱ)	Cl ⁱⁱ	0,71 (4) Å	118 (5)°	3,349 (1) Å	2,76 (4) Å	141 (5)°
O(1)	H(12)	Cl ⁱⁱⁱ	0,80 (4)		3,212 (1)	2,46 (4)	156 (5)
O(2)	H(21)	Cl	0,89 (3)	104 (3)	3,126 (2)	2,24 (3)	173 (3)
O(2)	H(22)	Cl ^{iv}	0,82 (3)		3,217 (1)	2,40 (3)	171 (4)

Code de symétrie: (i) $1-x, y, z$; (ii) $x-1, y, 1+z$; (iii) z, x, y ; (iv) $1-x, -y, z$.

des intensités correspondant à un demi espace réciproque a été réalisé sur un diffractomètre CAD-4 Nonius avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069$ Å), un balayage $\omega-2\theta$ d'amplitude $(1,20 + 0,35 \operatorname{tg} \theta)^\circ$ et une ouverture de compteur de $(3,00 + 0,80 \operatorname{tg} \theta)$ mm. La vitesse de balayage fut ajustée de façon à avoir ou à approcher $\sigma(I)/I \leq 0,018$ pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu a été déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% de part et d'autre de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 6000 s a permis de constater que le cristal utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X. 2744 réflexions répondant au critère $I > 3\sigma(I)$ ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation mais nous avons négligé l'absorption ($\mu R = 0,34$; cristal isométrique). Ces réflexions correspondent à trois espaces équivalents. L'espace réciproque indépendant utilisé pour la résolution et l'affinement de la structure contient 930 réflexions hkl auxquelles nous avons affecté des intensités que sont les moyennes des intensités mesurées dans les trois espaces équivalents.

Les positions des atomes de calcium, magnésium, chlore et oxygène ont été déterminées par la déconvolution de la fonction de Patterson et par la méthode de l'atome lourd. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique anisotrope conduisit aux facteurs $R = 0,031$ et $R_w = 0,042$.

Les sections de Fourier 'différence' calculées ensuite permirent de localiser tous les atomes d'hydrogène. L'affinement de tous les paramètres atomiques, avec une pondération en fonction de $\sin \theta/\lambda$ déterminée à l'aide du programme *NANOVA* de W. C. Hamilton (non publié), donna les valeurs répertoriées dans le Tableau 1 ainsi que les facteurs $R = 0,021$ et $R_w = 0,023$.*

Discussion. Chaque atome de calcium est entouré par six atomes de chlore et chaque atome de magnésium est lié à six atomes d'oxygène des molécules d'eau, formant respectivement des octaèdres CaCl_6 et $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$, presque réguliers (Tableau 2). Ces octaèdres con-

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35242: 7 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.

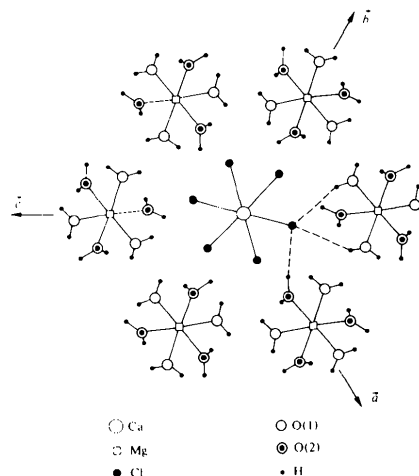


Fig. 1. Projection, parallèlement à $[111]$, d'atomes appartenant à une couche d'octaèdres CaCl_6 et $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$. Trois des quatre liaisons hydrogène reçues par un atome de chlore sont indiquées par des tirés, quatrième provient d'une molécule d'eau située hors de la couche.

stituent des couches de composition $\text{CaCl}_6 \cdot 2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$, perpendiculaires à la rangée $[111]$ (Fig. 1). Des liaisons hydrogène entre molécules d'eau et atomes de chlore (Tableau 3) relient les octaèdres CaCl_6 et $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$.

Note ajoutée sous presse: Au dernier stade de l'impression de notre article il a été découvert que la structure de la tachydrite était déterminée indépendamment par Clark, Evans & Erd (1980) (article suivant). La structure obtenue par Clark *et al.*, pour laquelle $R = 0,042$ et $R_w = 0,051$, est en bon accord avec celle que nous avons déterminée. Le Tableau 1 mentionne les valeurs t de Student qui ne sont pas significativement différentes ($t < 2,8$), en ce qui concerne les paramètres atomiques et les distances interatomiques.

Références

- CLARK, J. R., EVANS, H. T. JR & ERD, R. C. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2736-2739.
 LEE, W. B. & EGERTON, A. C. (1923). *J. Chem. Soc.* pp. 706-716.
 LIGHTFOOT, W. J. & PRUTTON, C. F. (1946). *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1001-1002.
 LIGHTFOOT, W. J. & PRUTTON, C. F. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2098-2100.