

## Structure de l'Hexachlorure de Dicalcium et de Magnésium Dodécahydraté

PAR M. LEDÉSERT ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 8 décembre 1980, accepté le 18 juin 1981)

**Abstract.**  $\text{Cd}_2\text{MgCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , *Fdd2*,  $a = 24.5870$  (25),  $b = 22.4229$  (42),  $c = 7.5640$  (19) Å,  $V = 4170$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_m = 2.14$  (1),  $D_c = 2.16$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was refined by least-squares calculations to a final  $R$  of 0.043 ( $R_w = 0.041$ ) for 2322 independent reflections. This compound, isomorphous to  $\text{Cd}_2\text{NiCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , consists of infinite chains of  $\text{Cd}(\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O})$  octahedra running along [001],  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  octahedra and free water. The hydrogen-bond system is proposed.

**Introduction.** Poursuivant l'étude sur les hydrates des chlorures mixtes de cadmium et de magnésium, après la détermination de la structure cristalline de  $\text{CdMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Ledésert & Monier, 1981), nous avons entrepris l'étude du composé de formule  $\text{Cd}_2\text{MgCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  isolé par divers auteurs dont Bassett & Strain (1952). Les cristaux s'obtiennent par évaporation, à température ordinaire, d'une solution aqueuse contenant du chlorure de cadmium et du chlorure de magnésium dans le rapport de 2 à 1 mol. En accord avec la morphologie mentionnée par Groth (1906), les cristaux, allongés suivant  $c$ , ont pour formes les plus développées le prisme {110}, les pinacoides {100} et {010} et les pyramides {111} et  $\{11\bar{1}\}$ . Les prismes {120} et {210} apparaissent rarement et sont peu développés.

Les paramètres de la maille ont été obtenus avec un affinement par moindres carrés de 25 réflexions choisies dans l'espace réciproque. Le groupe spatial *Fdd2* est le même que pour le composé  $\text{Cd}_2\text{NiCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dont la structure a été déterminée par Leclaire & Borel (1980). Ces caractéristiques sont en faveur d'une isomorphie des composés  $\text{Cd}_2\text{MgCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cd}_2\text{NiCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Un cristal en aiguille, allongé suivant  $c$ , a été scellé dans un tube capillaire en verre de Lindemann contenant de l'huile de paraffine. La plus grande dimension de sa section est 0,18 mm.

L'enregistrement du spectre de diffraction a été effectué sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures des intensités ont été réalisées jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 40^\circ$  avec un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $(1,00 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$  et une ouverture

de compteur de  $(3,00 + 0,80 \text{ tg } \theta)$  mm. Les réflexions ayant un  $\sigma(I)/I > 0,018$  ont été mesurées à nouveau avec une vitesse de balayage ajustée de façon à avoir  $\sigma(I)/I < 0,018$  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 5400 s a permis de constater que le cristal utilisé n'était pas altéré par le rayonnement X.

2322 réflexions pour lesquelles  $I > 3\sigma(I)$  et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation furent utilisées pour affiner la structure.

Les coordonnées atomiques du composé  $\text{Cd}_2\text{NiCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Leclaire & Borel, 1980) ont été choisies pour la structure d'essai. Un affinement de ces coordonnées et des facteurs d'agitation thermique anisotropes à l'aide du programme *LINUS* (Coppens & Hamilton, 1970) a conduit aux facteurs  $R = 0,072$  et  $R_w = 0,128$ . Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Cromer & Waber (1965). Nous avons tenu compte de la dispersion anormale pour Cd, Cl et Mg (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

L'affinement a été poursuivi en faisant la correction d'absorption [ $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 2,86 \text{ mm}^{-1}$ ] à l'aide du programme *AGNOSTC* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965; de Meulenaer & Tompa, 1965), la correction d'extinction secondaire et en appliquant une pondération en fonction de  $|F_o|$  déterminée à l'aide du programme *NANOVA* de W. C. Hamilton (non publié). Le schéma de la pondération appliquée a été le suivant:  $w = 3$  pour  $|F_o| < 98$ ,  $w = 0,024|F_o| + 0,628$  pour  $98 \leq |F_o| \leq 255$  et  $w = 0,123|F_o| - 24,561$  pour  $|F_o| > 255$ . Après affinement de tous les paramètres, y compris le facteur d'extinction secondaire,  $g$ , les indices  $R = (\sum | |F_o| - |F_c| | ) / \sum |F_o|$ ,  $R_w = [ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 ]^{1/2} / (\sum w|F_o|^2)^{1/2}$ ,  $S = [ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 ]^{1/2} / (N_o - N_v)^{1/2}$  et  $g$  ont pour valeurs respectives: 0,043; 0,041; 1,07 et  $2,8 (2) \times 10^4$ . Les coordonnées obtenues en fin d'affinement sont données dans le Tableau 1.\*

\* 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 36240: 15 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.

Tableau 1. Paramètres atomiques ( $\times 10^5$ ) et paramètres thermiques isotropes équivalents avec écarts types

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta^{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Cd	24617 (1)	370 (1)	0	1,88 (1)
Mg	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	21620 (31)	2,03 (4)
Cl(1)	30441 (4)	5507 (4)	24850 (23)	2,16 (2)
Cl(2)	28995 (4)	6774 (4)	-25233 (24)	2,36 (2)
Cl(3)	16809 (5)	7947 (5)	4803 (21)	2,51 (2)
O(1)	31920 (15)	-6333 (17)	-4264 (49)	2,84 (8)
O(2)	16938 (17)	22173 (20)	21929 (79)	4,16 (12)
O(3)	26501 (22)	18850 (17)	2139 (63)	3,83 (10)
O(4)	27073 (18)	18839 (18)	40518 (60)	3,18 (9)
O(5)	34470 (19)	-15250 (19)	18864 (59)	3,58 (10)
O(6)	31879 (19)	22543 (18)	-28009 (58)	3,41 (9)

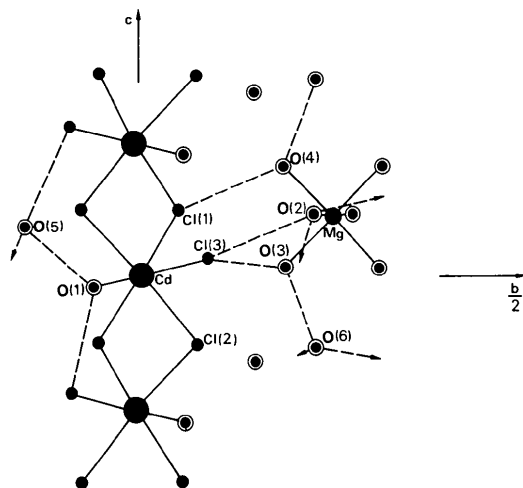


Fig. 1. Projection partielle de la structure selon *a*. Les liaisons hydrogène sont indiquées par des tirets issus des oxygènes indépendants. Ces tirets sont terminés par une flèche lorsque l'atome accepteur (Tableau 4) ne figure pas sur la projection.

Tableau 2. Entourage du cadmium avec distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ )

Cd—Cl(1)	2,629 (1)	Cd—Cl(2 <sup>ii</sup> )	2,620 (2)
Cd—Cl(1 <sup>i</sup> )	2,627 (1)	Cd—Cl(3)	2,589 (1)
Cd—Cl(2)	2,620 (2)	Cd—O(1)	2,364 (4)
Cl(1)—Cd—Cl(1 <sup>i</sup> )	174,51 (4)	Cl(2)—Cd—Cl(2 <sup>ii</sup> )	174,46 (4)
—Cl(2)	93,26 (4)	—Cl(3)	92,70 (4)
—Cl(2 <sup>ii</sup> )	86,63 (4)	—O(1)	86,39 (9)
—Cl(3)	90,92 (4)	Cl(2 <sup>ii</sup> )—Cd—Cl(3)	92,84 (4)
—O(1)	87,85 (9)	—O(1)	88,07 (9)
Cl(1 <sup>i</sup> )—Cd—Cl(2)	86,67 (4)	Cl(3)—Cd—O(1)	178,43 (10)
—Cl(2 <sup>ii</sup> )	92,90 (4)		
—Cl(3)	94,57 (4)		
—O(1)	86,67 (9)		

Code des notations: (i)  $\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, -y, z + \frac{1}{2}$ .

L'étude de l'entourage des molécules d'eau et des sections de Fourier différence a permis le choix de positions de départ pour l'affinement des coordonnées des atomes d'hydrogène. Cet affinement conduit à des positions satisfaisantes pour les hydrogènes des molécules d'eau d'oxygène O(2), O(5) et O(6), mais aberrantes pour ceux de la molécule d'eau d'oxygène O(1) et pour un hydrogène sur deux des molécules d'eau d'oxygène O(3) et O(4).

**Discussion.** La disposition des atomes (Fig. 1) est semblable à celle observée dans le composé  $\text{Cd}_2\text{NiCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Les octaèdres  $\text{Cd}(\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O})$  (Tableau 2) mettant en commun deux arêtes avec deux octaèdres voisins équivalents forment des chaînes infinies suivant *c*, direction d'allongement du cristal. Les octaèdres  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  (Tableau 3) sont isolés. Les

Tableau 3. Entourage du magnésium avec distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ )

Mg—O(2)	2,081 (4) $\times 2$		
Mg—O(3)	2,052 (5) $\times 2$		
Mg—O(4)	2,052 (5) $\times 2$		
O(2)—Mg—O(2 <sup>iii</sup> )	178,7 (2)	O(3)—Mg—O(3 <sup>iii</sup> )	88,2 (2)
—O(3)	88,5 (2) $\times 2$	—O(4)	90,2 (2) $\times 2$
—O(3 <sup>iii</sup> )	92,4 (2) $\times 2$	—O(4 <sup>iii</sup> )	175,9 (2) $\times 2$
—O(4)	91,4 (2) $\times 2$	O(4)—Mg—O(4 <sup>iii</sup> )	91,7 (2)
—O(4 <sup>iii</sup> )	87,7 (2) $\times 2$		

Code des notations: (iii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$ .

Tableau 4. Entourage des molécules d'eau avec distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ )

O(1)—Cd	2,364 (4)	O(4)—Mg	2,052 (5)
O(1)—Cl(3 <sup>i</sup> )	3,133 (4)	O(4)—Cl(1)	3,321 (4)
<u>O(1)—O(5)</u>	<u>2,730 (6)</u>	<u>O(4)—O(6<sup>iii</sup>)</u>	<u>2,785 (6)</u>
O(1)—O(6 <sup>b</sup> )	2,890 (6)	O(5)—Cl(2 <sup>ii</sup> )	3,252 (5)
		<u>O(5)—Cl(3<sup>iii</sup>)</u>	<u>3,189 (5)</u>
O(2)—Mg	2,081 (4)	O(5)—O(1 <sup>i</sup> )	2,730 (6)
<u>O(2)—Cl(1<sup>i</sup>)</u>	<u>3,338 (5)</u>	O(5)—O(6 <sup>iii</sup> )	2,820 (6)
O(2)—Cl(3)	3,443 (5)	O(6)—O(1 <sup>iiii</sup> )	2,890 (6)
<u>O(2)—Cl(3<sup>i</sup>)</u>	<u>3,289 (5)</u>	<u>O(6)—O(5<sup>ii</sup>)</u>	<u>2,820 (6)</u>
O(3)—Mg	2,052 (5)	O(6)—O(3)	2,763 (7)
<u>O(3)—Cl(3)</u>	<u>3,420 (5)</u>	O(6)—O(4 <sup>i</sup> )	2,785 (6)
<u>O(3)—O(6)</u>	<u>2,763 (7)</u>		
Cd—O(1)—Cl(3 <sup>i</sup> )	106,5 (1)	Mg—O(4)—Cl(1)	114,8 (2)
—O(5)	123,6 (2)	—O(6 <sup>iii</sup> )	120,0 (2)
—O(6 <sup>b</sup> )	121,9 (2)	Cl(1)—O(4)—O(6 <sup>iii</sup> )	117,9 (2)
Cl(3 <sup>i</sup> )—O(1)—O(5)	121,7 (2)	Cl(2 <sup>ii</sup> )—O(5)—Cl(3 <sup>iii</sup> )	124,7 (1)
—O(6 <sup>b</sup> )	88,4 (1)	—O(1)	93,8 (2)
O(5)—O(1)—O(6 <sup>b</sup> )	88,9 (2)	—O(6 <sup>iii</sup> )	92,0 (2)
Mg—O(2)—Cl(1 <sup>i</sup> )	148,9 (2)	Cl(3 <sup>iii</sup> )—O(5)—O(1)	98,5 (2)
—Cl(3)	106,7 (2)	—O(6 <sup>iii</sup> )	113,9 (2)
Cl(3 <sup>i</sup> )	113,6 (2)	O(1)—O(5)—O(6 <sup>iii</sup> )	135,5 (2)
Cl(1 <sup>i</sup> )—O(2)—Cl(3)	68,7 (1)	O(1 <sup>iiii</sup> )—O(6)—O(5 <sup>ii</sup> )	94,2 (2)
—Cl(3 <sup>i</sup> )	70,7 (1)	—O(3)	113,1 (2)
Cl(3)—O(2)—Cl(3 <sup>i</sup> )	138,0 (2)	—O(4 <sup>i</sup> )	106,7 (2)
Mg—O(3)—Cl(3)	108,2 (2)	O(5 <sup>ii</sup> )—O(6)—O(3)	117,9 (2)
—O(6)	118,5 (2)	—O(4 <sup>i</sup> )	108,3 (2)
Cl(3)—O(3)—O(6)	126,6 (2)	O(3)—O(6)	114,4 (2)

Code des notations: (i)  $\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, -y, z + \frac{1}{2}$ ; (iii)  $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$ ; (v)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ ; (vi)  $x, y, z + 1$ ; (vii)  $x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$ ; (viii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z - \frac{1}{2}$ ; (ix)  $x, \frac{1}{2} + y, z - \frac{1}{2}$ ; (x)  $x, y, z - 1$ ; (xi)  $x - \frac{1}{2}, y, z - 1$ . Les distances soulignées correspondent aux liaisons hydrogène réalisées par les H liés à l'oxygène cité en tête, les tirets indiquent une liaison bifurquée.

molécules d'eau comportant les oxygènes de type O(5) et O(6) ne sont liées à aucun cation. La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène.

Dans le Tableau 4, figurent les atomes d'oxygène et de chlore qui se trouvent à des distances inférieures à 3,45 Å des oxygènes des molécules d'eau et qui, dans le cas des oxygènes O(1), O(2), O(3) et O(4), ne sont pas liés au même cation. Pour les oxygènes O(1), O(3), O(4), O(5) et O(6), les entourages permettent de prévoir sans ambiguïté les liaisons hydrogène. L'oxygène O(2) a pour plus proches voisins trois atomes de chlore. En se référant aux critères angulaires de Baur & Khan (1970), la molécule H<sub>2</sub>O(2) ne peut réaliser de liaisons hydrogène qu'avec Cl(3<sup>v</sup>) et Cl(3) bien que la distance O(2)—Cl(1<sup>xl</sup>) soit inférieure à la distance O(2)—Cl(3). Or l'affinement des coordonnées de l'hydrogène, qu'elles soient au départ données pour diriger O—H vers Cl(3) ou vers Cl(1<sup>xl</sup>), converge vers les mêmes valeurs qui placent l'hydrogène en position intermédiaire et fournissent une distance O(2)—H = 0,82 (7) Å. Ce résultat est en faveur de l'existence d'une liaison hydrogène bifurquée que l'on peut admettre d'après les valeurs angulaires trouvées dans d'autres structures (Falk & Knop, 1973). On rencontre une situation similaire dans le composé CdMg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O

(Ledésert & Monier, 1981) pour l'oxygène O(2) et les chlorures Cl(2<sup>x</sup>) et Cl(1<sup>xl</sup>).

#### Références

- BASSETT, H. & STRAIN, R. N. C. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 1795–1806.  
 BAUR, W. H. & KHAN, A. A. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1584–1596.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* A26, 71–83.  
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* 18, 1035–1038.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104–109.  
 FALK, M. & KNOP, O. (1973). *Water: A Comprehensive Treatise*, édité par F. FRANKS, Tome 2, pp. 55–113. New York, London: Plenum.  
 GROTH, P. (1906). *Chemische Kristallographie*, Tome 1, p. 409. Leipzig: Engelmann.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 LECLAIRE, A. & BOREL, M. M. (1980). *Acta Cryst.* B36, 3088–3090.  
 LEDÉSSERT, M. & MONIER, J. C. (1981). *Acta Cryst.* B37, 652–654.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1982). B38, 239–241

## Structure of Mercury Sodium Phosphate

BY MAYUMI HATA AND FUMIYUKI MARUMO

*Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta 4259, Midori-ku, Yokohama 227, Japan*

(Received 6 May 1981; accepted 22 June 1981)

**Abstract.** HgNaPO<sub>4</sub>, orthorhombic, *Cmcm*,  $a = 5.883$  (1),  $b = 9.401$  (3),  $c = 6.448$  (1) Å,  $Z = 4$ . Crystals were grown by hydrothermal reaction of Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and NaOH solution at 473 K for 2 weeks. Structure refinement was carried out by the full-matrix least-squares method to  $R = 0.054$  with 722 independent X-ray reflection data. The structure is similar to that of olivine except for the arrangement of the PO<sub>4</sub> tetrahedra.

**Introduction.** Mercury, a member of Group IIb, has chemical properties somewhat different from those of the remaining elements of the same group. This

suggests the possibility that mercury can show different crystal chemical behavior from cadmium in formation of phosphates. However, there are few reports on the crystal structure of mercury phosphates to date. In the course of studies on divalent metal phosphates, we obtained single crystals of HgNaPO<sub>4</sub> and determined its crystal structure. Although the structure is similar to that of CdNaPO<sub>4</sub> (Ivanov, Simonov & Belov, 1974; Hata, Okada, Aoki, Akao & Iwai, 1979), they are not isomorphous, as shown later.

Single crystals of HgNaPO<sub>4</sub> were prepared by hydrothermal reaction of Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and NaOH solution with initial pH values in the range 6–8