

Fig. 2. Projection of a unit cell on the (010) plane of the  $\beta$ - $K_2SO_4$  lattice.

The structure can be most easily described as a superstructure of  $\beta$ - $K_2SO_4$ . It is made up of two types of strings along the  $a$  axis. String  $A$  consists of alternating  $[PO_4]$  tetrahedra and Na atoms. String  $B$  is made up of only Ca atoms. The major difference between  $NaCaPO_4$  and  $\beta$ - $K_2SO_4$  is the occurrence of three different orientations adopted here by the three independent  $[PO_4]$  tetrahedra. This gives rise to different coordination polyhedra for the three Ca and Na atoms and leads to the tripling of the  $a_{\beta-K_2SO_4}$  parameter.

The Ca atoms are found in an eightfold coordination, while the Na atoms are sixfold-coordinated if we consider distances less than  $2.8 \text{ \AA}$  or tenfold-coordinated if distances up to  $3.3 \text{ \AA}$  are taken into account.

*Acta Cryst.* (1983). C39, 1485–1488

## Structure d'une Deuxième Variété d'Hexathiodiphosphate(IV) d'Argent, $Ag_4P_2S_6$ . Comparaison des Structures des Deux Variétés

PAR P. TOFFOLI, P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 6 septembre 1982, accepté 5 juillet 1983)

**Abstract.**  $M_r = 685.8$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 9.1 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1256$ ,  $T = 13.901(7)$ ,  $b = 11.073(6)$ ,  $c = 6.303(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 294(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 4.69 \text{ Mg m}^{-3}$ , Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $R = 0.051$  for 1048 independent reflections [ $I > 2\sigma(I)$ ]. This variety is isostructural with  $Ag_4P_2Se_6$ .

0108-2701/83/111485-04\$01.50

The average P—O distances in the  $[PO_4]$  tetrahedra fall between  $1.533$  and  $1.545 \text{ \AA}$ . They are in good agreement with those found for  $NaCd_4(PO_4)_3$  (Ben Amara, Olazcuaga, Le Flem & Vlasse, 1979),  $NaMg_4(PO_4)_3$  (Ben Amara, Vlasse, Olazcuaga, Le Flem & Hagenmuller, 1983),  $NaBaPO_4$  (Kolsi *et al.*, 1981), which range from  $1.522$  to  $1.549 \text{ \AA}$ . The average tetrahedral angles are in the range  $109.4$  to  $109.5^\circ$ .

The structural determination of  $NaCaPO_4$  provides one more link in the chain of structures derived from the  $\beta$ - $K_2SO_4$  or the glaserite type and having the general formula  $A_xB_y(XO_4)_{(x+y)/2}$ . This shows the ability of the  $[XO_4]$  tetrahedra to change their orientation so as to accommodate the coordination requirements of the cations.

This structural type is certainly isotypic with the orthorhombic paraelectric phase of  $K_2SeO_4$ , which exists between  $93$  and  $129.5 \text{ K}$  (Ohama, 1974). As a consequence ferroelectric properties may be expected.

### References

- BEN AMARA, M., OLAZCUAGA, R., LE FLEM, G. & VLASSE, M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1567–1569.  
 BEN AMARA, M., VLASSE, M., OLAZCUAGA, R., LE FLEM, G. & HAGENMULLER, P. (1983). *Acta Cryst.* C39, 936–939.  
 BREDIG, M. A. (1942). *J. Phys. Chem.* 46, 747–764.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 ENGEL, G. & AALEN, A. (1976). *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 127, 197–211.  
 JERPAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 95, 262–267.  
 KLEMENT, R. & KRESSE, P. (1961). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 310, 53–68.  
 KOLSI, A. W., QUARTON, M. & FREUNDLICH, W. (1981). *J. Solid State Chem.* 36, 107–111.  
 MCMASTER, W. H., KER DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross-sections*. Natl. Bur. Stand. UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.  
 OHAMA, N. (1974). *Mater. Res. Bull.* 9, 283–288.  
 PAQUES-LEDENT, M. T. (1972). *C. R. Acad. Sci.* 274, 1998–2000.  
 VLASSE, M., PARENT, C., SALMON, R., LE FLEM, G. & HAGENMULLER, P. (1980). *J. Solid State Chem.* 35, 318–324.

© 1983 International Union of Crystallography

The S atoms adopt an approximately hexagonal close-packed arrangement and the  $P_2S_6^{4-}$  groups form almost planar layers which alternate with double layers of  $Ag^+$  ions. In the first variety, monoclinic,  $P2_1/b$ , both types of  $P_2S_6^{4-}$  group also constitute planar layers, but the orientation is not the same for each type. The  $Ag^+$  ion distribution is less regular than in the orthorhombic variety. In both structures, the  $P_2S_6^{4-}$  groups have approximate  $3m$  symmetry and each  $Ag^+$  ion is surrounded by four S atoms which constitute an irregular tetrahedron.

**Introduction.** La variété d'hexathiodiphosphate(IV) d'argent précédemment décrite (Toffoli & Khodadad, 1980; Toffoli, Michelet, Khodadad & Rodier, 1982) cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial  $P2_1/b$ . Sa maille, de dimensions  $a = 6,522$  (4),  $b = 19,616$  (8),  $c = 11,797$  (6) Å et  $\gamma = 93,58$  (2)°, contient six unités formulaires. On peut l'obtenir à partir des éléments en utilisant un excès de phosphore et de soufre de l'ordre de 20% par rapport aux quantités théoriquement nécessaires. La préparation, portée progressivement à 800 K dans une ampoule de silice vidée d'air et scellée, est maintenue à cette température pendant deux semaines, puis refroidie lentement. Elle contient alors, outre les cristaux aciculaires de la variété déjà décrite, une faible proportion de cristaux parallélépipédiques. L'étude de ces derniers a été entreprise dans le but de déterminer leur composition et d'identifier l'espèce chimique correspondante.

**Partie expérimentale.** Pas de mesure de la masse volumique (peu de produit, mélange des deux variétés). Cristal parallélépipédique,  $0,100 \times 0,075 \times 0,050$  mm. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 15 réflexions pour lesquelles  $6,9 \leq \theta \leq 13,6^\circ$ . Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4.  $0 \leq 2\theta \leq 56^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 18$ ,  $0 \leq k \leq 14$ ,  $0 \leq l \leq 8$ . Affinement de la forme et des dimensions du cristal: programme *FACIES* (Rigout, Tomas & Guidi-Morosini, 1979).

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives ( $\times 10^4$ ), facteurs de température équivalents et écarts-type

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Ag(1)	3622 (2)	1125 (2)	8479 (3)	3,37 (8)
Ag(2)	3735 (2)	3873 (2)	8481 (3)	4,2 (1)
Ag(3)	1294 (1)	609 (1)	7504 (3)	3,17 (7)
Ag(4)	6182 (2)	502 (2)	779 (4)	3,85 (8)
P(1)	2901 (3)	2520 (4)	3350 (7)	0,9 (1)
P(2)	4510 (3)	2291 (4)	3782 (6)	0,8 (1)
S(1)	2316 (3)	2597 (4)	6261 (6)	1,4 (2)
S(2)	2434 (3)	1092 (4)	1614 (8)	1,5 (1)
S(3)	2740 (3)	4143 (3)	1801 (7)	1,3 (2)
S(4)	4975 (3)	3736 (4)	5518 (8)	1,7 (2)
S(5)	5094 (3)	2331 (4)	818 (7)	1,5 (2)
S(6)	4697 (3)	699 (4)	5281 (7)	1,6 (2)

Correction d'absorption: méthode de de Meulenaer & Tompa (1965), valeurs maximale et minimale du coefficient de transmission: 0,631 et 0,583. Réflexions de contrôle des intensités:  $0\bar{6}0$ , 420 et  $\bar{8}00$ ;  $\sigma(I)/I = 0,029$ . 1414 réflexions indépendantes mesurées; 366 réflexions inobservées [ $I \leq 2\sigma(I)$ ]. Positions atomiques: celles trouvées pour  $Ag_4P_2Se_6$  (Toffoli & Khodadad, 1977; Toffoli, Khodadad & Rodier, 1978a). Affinement basé sur les  $F$ , programme de Busing (1971), facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés des  $f'$  et  $f''$ . Paramètres affinés:  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et  $\beta_{ij}$  de tous les atomes.  $R_w = 0,044$ ,  $S = 0,78$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ . \* Valeurs maximale et minimale de la densité électronique dans la différence Fourier finale: 0,92 et  $-0,80$  e Å<sup>-3</sup>. Valeur maximale du rapport variation/écart-type: 0,88.

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1, les distances et les angles dans le Tableau 2.

\* Les listes des facteurs de structure calculés et observés des paramètres thermiques anisotropes et des angles valenciaux dans les polyèdres de coordination des atomes d'argent ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38713: 9 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 2. Distances interatomiques (Å), angles valenciaux (°) et écarts-type

P(1)–P(2)	2,267 (5)	Ag(1)–S(1)	2,812 (5)
		Ag(1)–S(2 <sup>h</sup> )	2,575 (5)
P(1)–S(1)	2,009 (6)	Ag(1)–S(5 <sup>h</sup> )	2,854 (5)
P(1)–S(2)	2,029 (6)	Ag(1)–S(6)	2,553 (5)
P(1)–S(3)	2,057 (6)	Moyenne	2,699
P(2)–S(4)	2,043 (6)		
P(2)–S(5)	2,037 (6)	Ag(2)–S(1)	2,800 (5)
P(2)–S(6)	2,018 (6)	Ag(2)–S(3 <sup>h</sup> )	2,526 (5)
Moyenne	2,032	Ag(2)–S(4)	2,547 (5)
		Ag(2)–S(5 <sup>h</sup> )	2,942 (5)
S(1)–S(2)	3,374 (7)	Moyenne	2,704
S(1)–S(3)	3,343 (6)		
S(2)–S(3)	3,407 (6)	Ag(3)–S(1)	2,735 (5)
S(4)–S(5)	3,350 (7)	Ag(3)–S(2 <sup>h</sup> )	2,643 (5)
S(4)–S(6)	3,388 (7)	Ag(3)–S(4 <sup>h</sup> )	2,742 (5)
S(5)–S(6)	3,389 (6)	Ag(3)–S(6 <sup>h</sup> )	2,657 (5)
		Moyenne	2,694
S(1)–S(4)	3,933 (7)		
S(1)–S(6)	3,968 (6)	Ag(4)–S(3 <sup>h</sup> )	2,615 (5)
S(2)–S(5)	3,975 (7)	Ag(4)–S(3 <sup>h</sup> )	2,736 (5)
S(2)–S(6)	3,928 (7)	Ag(4)–S(4 <sup>h</sup> )	2,662 (5)
S(3)–S(4)	3,917 (7)	Ag(4)–S(5)	2,528 (5)
S(3)–S(5)	3,888 (6)	Moyenne	2,635
P(2)–P(1)–S(1)	107,1 (2)	P(1)–P(2)–S(4)	106,8 (2)
P(2)–P(1)–S(2)	107,0 (2)	P(1)–P(2)–S(5)	106,3 (2)
P(2)–P(1)–S(3)	105,2 (2)	P(1)–P(2)–S(6)	106,3 (2)
S(1)–P(1)–S(2)	113,3 (3)	S(4)–P(2)–S(5)	110,4 (3)
S(1)–P(1)–S(3)	110,6 (3)	S(4)–P(2)–S(6)	113,1 (3)
S(2)–P(1)–S(3)	113,0 (3)	S(5)–P(2)–S(6)	113,4 (3)

Code de symétrie: (i)  $x, y, 1+z$ ; (ii)  $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$ ; (iii)  $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (iv)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$ ; (v)  $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$ .

Les atomes de soufre sont tous situés au voisinage des plans  $x = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{4}$ . La Fig. 1 représente la projection sur la face (100) des atomes de soufre dont la coordonnée  $x$  est voisine de 0 ou de  $\frac{1}{4}$ . Dans chacun des feuillet, on a un arrangement hexagonal relativement régulier. Le schéma que l'on obtiendrait en projetant sur la même face les atomes proches des plans  $x = \frac{1}{2}$  et  $x = \frac{3}{4}$  serait peu différent de celui de la Fig. 1. Compte tenu des positions relatives des feuillet successifs, l'empilement des atomes de soufre est voisin de l'empilement hexagonal compact. Dans ce réseau, les atomes d'argent occupent des cavités tétraédriques et les paires P—P d'atomes de phosphore des cavités octaédriques. L'axe P—P des groupements  $P_2S_6^{4-}$  fait avec l'axe  $a$  un angle de  $9,4^\circ$  (Fig. 2b).

La Fig. 2(a) représente les groupements  $P_2S_6^{4-}$  de la variété monoclinique vus parallèlement à l'axe  $a$ . Elle montre qu'à l'intérieur d'une couche, deux groupements dont l'axe P—P est peu incliné par rapport au plan (001) alternent avec un groupement dont l'axe est presque parallèle au plan (010). Dans cette variété, les atomes de soufre ne s'organisent pas en feuillet quasi-plans comme dans la variété orthorhombique et, par suite, ne réalisent pas, même de façon approchée, un empilement hexagonal compact.

Sur les Fig. 2(a) et 2(b), des traits en pointillé joignent les milieux des segments P—P de certains groupements hexathiodiphosphate de façon à mettre en évidence un arrangement hexagonal de ces derniers. Les nombres indiquent (en centièmes) les coordonnées  $x$  (variété monoclinique) ou  $z$  (variété orthorhombique) des milieux des segments P—P et montrent que les hexagones possèdent la forme chaise dans le composé monoclinique et la forme sofa dans le composé orthorhombique. Leurs côtés mesurent  $8,4 \text{ \AA}$  dans le premier cas et ils sont compris entre  $7,0$  et  $7,4 \text{ \AA}$  dans le second. Les groupements  $P_2S_6^{4-}$  représentés au milieu des hexagones sont situés entre les couches formées par ces derniers.

Dans la variété orthorhombique, le groupement hexathiodiphosphate adopte, comme dans la variété monoclinique, la configuration décalée et possède, en première approximation, la symétrie  $\bar{3}m$ . La distance P—P ( $2,267 \text{ \AA}$ ) est comparable aux distances citées dans la littérature pour ses homologues. On trouve, par exemple,  $2,268$  et  $2,247 \text{ \AA}$  dans  $Ag_4P_2S_6$  monoclinique,  $2,207 \text{ \AA}$  dans  $TiP_2S_6$  (Jandali, Eulenberger & Hahn, 1980) et  $2,165 \text{ \AA}$  dans  $CuCrP_2S_6$  (Colombet, Leblanc, Danot & Rouxel, 1982). La moyenne des distances P—S ( $2,032 \text{ \AA}$ ) est aussi très proche des valeurs trouvées dans  $Ag_4P_2S_6$  monoclinique ( $2,025$  et  $2,030 \text{ \AA}$ ), dans  $Hg_2P_2S_6$  (Jandali, Eulenberger & Hahn, 1978) ( $2,033 \text{ \AA}$ ) ou dans  $Pb_2P_2S_6$  (Carpentier, 1974) ( $2,026 \text{ \AA}$ ). Selon que les atomes de soufre d'un même groupement  $P_2S_6^{4-}$  sont liés au même atome de phosphore ou non, les distances S—S sont comprises entre  $3,34$  et  $3,41 \text{ \AA}$  ou entre  $3,89$  et  $3,97 \text{ \AA}$ .

Comme dans la variété monoclinique, les sites occupés par les atomes d'argent ont tous un environnement tétraédrique très irrégulier. Dans le cas de  $Ag(1)$ , par exemple, les valeurs extrêmes des angles S—Ag—S sont de  $88,6$  et de  $168,1^\circ$ . Les distances Ag—S

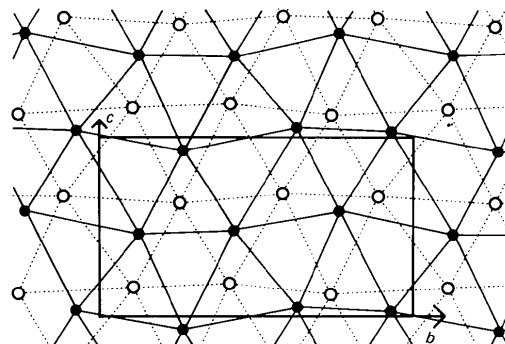


Fig. 1. Variété orthorhombique: projection sur la face (100) des atomes de soufre dont la coordonnée  $x$  est voisine de 0 (cercles noirs) ou de  $\frac{1}{4}$  (cercles clairs).

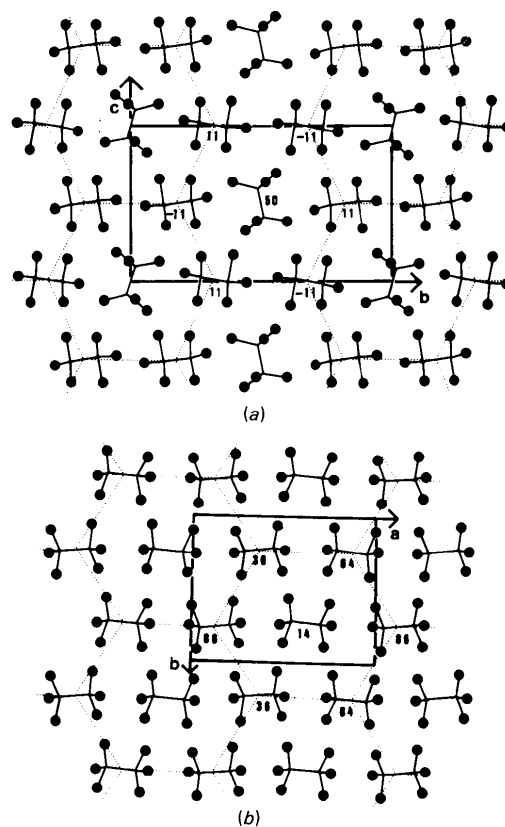


Fig. 2. (a) Groupements  $P_2S_6^{4-}$  de la variété monoclinique vus parallèlement à l'axe  $a$ . (b) Groupements  $P_2S_6^{4-}$  de la variété orthorhombique vus parallèlement à l'axe  $c$ . Les nombres indiquent les cotes  $x$  ou  $z$  en centièmes des milieux des segments P—P.

vont de 2,53 à 2,94 Å. Leur longueur moyenne (2,68 Å) ne diffère pas de façon significative de la longueur moyenne de leurs homologues dans  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$  monoclinique (2,63 Å), dans  $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1978b) (2,66 Å) ou dans  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977) (2,64 Å).

#### Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 CARPENTIER, C. D. (1974). Thèse de Doctorat, Univ. Albert-Ludwig, Freiburg im Breisgau, République Fédérale d'Allemagne.  
 COLOMBET, P., LEBLANC, A., DANOT, M. & ROUXEL, J. (1982). *J. Solid State Chem.* **41**, 174–184.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 JANDALI, M. Z., EULENBERGER, G. & HAHN, H. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447**, 105–118.  
 JANDALI, M. Z., EULENBERGER, G. & HAHN, H. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 39–44.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI-MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 587–590.  
 TOFFOLI, P. & KHODADAD, P. (1977). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **285**, 559–561.  
 TOFFOLI, P. & KHODADAD, P. (1980). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **291**, 275–277.  
 TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1492–1494.  
 TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1978a). *Acta Cryst.* **B34**, 1779–1781.  
 TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 3561–3564.  
 TOFFOLI, P., MICHELET, A., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 706–710.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 1488–1490

## Crystal Form and Structure of Ammonium Hexaaquamagnesium Trichloride, $\text{NH}_4[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

BY X. SOLANS AND M. FONT-ALTABA

*Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona, Gran Via 585, Barcelona 7, Spain*

M. AGUILÓ

*Cristalografía, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, P. Imperial Tarraco s/n, Tarragona, Spain*

AND J. SOLANS\* AND V. DOMENECH

*Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Oviedo, Arias de Velasco s/n, Oviedo, Spain*

(Received 28 December 1982; accepted 5 July 1983)

**Abstract.**  $M_r = 256.8$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 9.320$  (3),  $b = 9.582$  (3),  $c = 13.327$  (4) Å,  $\beta = 90.12$  (4)°,  $V = 1190$  (1) Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.43$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.812$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 536$ , room temperature. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares to an  $R$  of 0.075 for all observed reflections. The  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  ions display an octahedral coordination of water molecules and  $\text{Cl}^-$  ions, respectively, while the  $\text{Cl}^-$  ions are coordinated to six water molecules and two  $\text{NH}_4^+$  ions. In general, the crystal shows the faces  $\{001\}$  and  $\{110\}$ . A qualitative and quantitative morphological analysis has been carried out. The main periodic bond-chain (PBC) directions are  $[001]$ ,  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ ,  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $\frac{1}{2}\langle 112 \rangle$  and  $\frac{1}{2}\langle \bar{1}12 \rangle$ . The main  $F$  faces are  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{112\}$ ,  $\{\bar{1}12\}$  from minor to major attachment energy.

**Introduction.** The crystallization of the  $\beta$ -phase of ammonium pentaborate tetrahydrate by slow evaporation at room temperature (Domenech, 1981) is linked to the presence in the solution of  $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A structural and morphological study of the title compound has been carried out in order to obtain crystallographic data to determine the possible influence of this compound on the obtention of different phases of ammonium pentaborate tetrahydrate.

**Experimental.** Colourless hygroscopic crystals were obtained by fractional crystallization and slow evaporation from a solution of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in water. In the first crystallization crystals of the  $\beta$ -phase of ammonium pentaborate tetrahydrate were separated. In the second, crystals of the title compound were obtained.

Equidimensional crystals,  $0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm, Philips PW 1100 diffractometer,  $\text{Mo } K\alpha$ , graphite

\* Present address: Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona, Barcelona, Spain.