

Structure cristalline du monophosphate AgHg_2PO_4 . Données cristallographiques sur $\text{AgHg}_2\text{AsO}_4$

RENÉ MASSE, JEAN-CLAUDE GUITEL ET ANDRÉ DURIF

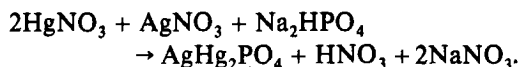
Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

Received June 10, 1977; in final form August 22, 1977

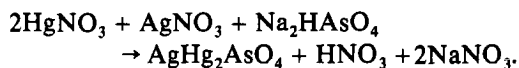
Crystal structure of AgHg_2PO_4 has been determined by single crystal X-ray diffraction methods. The unit cell is orthorhombic with $a = 9.256(2)$, $b = 8.614(2)$, $c = 6.152(2)$ Å, $Z = 4$. The space group is *Pbam*. The structure is built of individual tetraedra PO_4 bridged with a pair of atoms Hg–Hg and Ag–Ag. $\text{AgHg}_2\text{AsO}_4$ is isostructural with AgHg_2PO_4 . Crystal data are given for this last salt.

Introduction

Le phosphate et l'arséniate dimercuro-argentique ont été identifiés en 1909 par Jacobsen (1) qui en donne une méthode détaillée de préparation. Cette dernière demande quelques précautions pour l'obtention de monocristaux. AgNO_3 et HgNO_3 , H_2O sont dissous en proportions stoechiométriques dans 150 cm^3 d'eau et 10 cm^3 de HNO_3 . Une autre solution contenant Na_2HPO_4 ou Na_3PO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$, 10 cm^3 de HNO_3 et 100 cm^3 d'eau est préparée. Les deux solutions sont mélangées à froid afin d'éviter la précipitation instantanée de AgHg_2PO_4 . Après réchauffement il apparaît des cristaux maclés de AgHg_2PO_4 . Il s'agit d'une macle par accollement.



De la même manière, on peut préparer des monocristaux de $\text{AgHg}_2\text{AsO}_4$:



Données radiocristallographiques

Les mailles cristallines de AgHg_2PO_4 et de

$\text{AgHg}_2\text{AsO}_4$ ont été déterminées par la méthode de Weissenberg et affinées à partir de données enregistrées au diffractomètre de poudre à la radiation $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,5418$ Å. Les Tableaux I, II, et III résument les résultats obtenus.

Technique expérimentale

Les intensités diffractées d'un cristal de AgHg_2PO_4 ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips, à la longueur d'onde de l'argent ($\lambda = 0,5608$ Å) avec monochromateur. Les dimensions du cristal sont: $0,04 \times 0,04 \times 0,04 \text{ mm}^3$. La valeur du coefficient linéaire d'absorption de la substance est $\mu(\text{K}\alpha\text{Ag}) = 372 \text{ cm}^{-1}$.

Domaine de mesure: $2\text{--}26^\circ$ (θ). Mode de mesure: balayage ω ; largeur de balayage $1,6^\circ$; vitesse de balayage $0,02^\circ \text{ sec}^{-1}$. Nombre de réflexions mesurées: 532. Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement: 480 ($F_o > 10$). Il n'a pas été effectué de correction d'absorption. La valeur des paramètres de maille mesurés au diffractomètre automatique est:

$$a = 9,270, \quad b = 8,615, \quad c = 6,157 \text{ Å.}$$

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Symétrie: orthorhombique

Groupe spatial: *Pbam*

Paramètres:

$$\text{AgHg}_2\text{PO}_4 \begin{cases} a = 9,256(2) \text{ \AA} \\ b = 8,614(2) \\ c = 6,152(2) \end{cases} \quad \text{AgHg}_2\text{AsO}_4 \begin{cases} a = 9,598(3) \text{ \AA} \\ b = 8,709(3) \\ c = 6,260(3) \end{cases}$$

Détermination et affinement de la structure

Une sommation de Patterson tridimensionnelle a permis de localiser les atomes de mercure en position 8(*i*) du groupe spatial *Pbam*. A partir de cette position une série de Fourier-différences révèle les positions des atomes d'argent, de phosphore et d'oxygène. Un affinement du modèle obtenu dans le

groupe spatial *Pbam*, par une méthode de moindres carrés, effectué au moyen du programme SFLS-5 de Prewitt (2) sur 480 réflexions, conduit à une valeur de $R = 4,6\%$. Les Tableaux IV et V donnent les coordonnées cristallographiques et les facteurs thermiques. Nous n'avons pas affiné les facteurs thermiques anisotropes des sites d'oxygène, à cause de leur contribution réduite au facteur de

TABLEAU II
DISTANCES RÉTICULAIRES DE AgHg_2PO_4

<i>h k l</i>	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	<i>h k l</i>	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1 1 0	6,29	6,31	7,5	3 2 1		2,323	
0 0 1	6,14	6,15	19	4 0 0	2,314	2,314	3
2 0 0	4,62	4,63	36,5	2 3 1	2,267	2,268	3,5
1 1 1	4,40	4,40	14,5	4 1 0	2,235	2,234	7,5
0 2 0	4,30	4,31	36,5	2 2 2	2,201	2,202	34
2 1 0	4,07	4,08	13	4 0 1		2,166	
1 2 0		3,906		0 4 0	2,152	2,154	18
2 0 1	3,694	3,698	5,5	3 1 2		2,112	
0 2 1		3,529		3 3 0		2,102	
2 1 1		3,398		4 1 1		2,100	
1 2 1	3,291	3,297	7,5	1 4 0		2,098	
2 2 0	3,150	3,153	100	0 0 3		2,050	
0 0 2	3,076	3,076	10	1 3 2		2,047	
3 1 0	2,906	2,905	2	4 2 0	2,040	2,038	12
2 2 1	2,805	2,806	6,5	0 4 1	2,033	2,033	11
1 1 2	2,763	2,765	3,5	3 3 1		1,989	
1 3 0		2,743		1 4 1	1,987	1,986	3,5
3 1 1	2,626	2,627	7,5	2 4 0	1,952	1,953	12
2 0 2	2,562	2,562	38	1 1 3		1,950	
3 2 0		2,508		3 2 2		1,944	
1 3 1		2,505		4 2 1	1,934	1,935	4,5
0 2 2	2,503	2,503	62	2 3 2		1,912	
2 1 2	2,455	2,455	12	2 0 3	1,875	1,875	10
2 3 0	2,438	2,440	9	2 4 1		1,861	
1 2 2		2,417		0 2 3	1,852	1,852	20

TABLEAU III
DISTANCES RÉTICULAIRES DE $\text{AgHg}_2\text{AsO}_4$

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	hkl	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1 1 0	6,47	6,45	5	2 0 2	2,622	2,622	12,5
0 0 1	6,28	6,26	2	3 2 0		2,578	
2 0 0	4,80	4,80	22	0 2 2		2,541	
1 1 1	4,49	4,49	5	1 3 1	2,539	2,539	24
0 2 0	4,36	4,35	15	2 1 2	2,510	2,510	4
2 1 0	4,21	4,20	5,5	2 3 0	2,485	2,484	4
1 2 0		3,965		1 2 2		2,457	
2 0 1	3,816	3,808	5	4 0 0	2,398	2,399	4
0 2 1	3,578	3,574	1	3 2 1		2,384	
2 1 1		3,489		4 1 0	2,312	2,313	4,5
1 2 1	3,351	3,349	3	2 3 1		2,309	
2 2 0	3,229	3,224	100	2 2 2	2,245	2,246	9
0 0 2	3,130	3,130	2	4 0 1		2,240	
3 1 0		3,003		0 4 0	2,176	2,177	15,5
2 2 1	2,868	2,867	1	4 1 1		2,169	
1 1 2		2,816		3 1 2		2,167	
1 3 0		2,778		3 3 0		2,150	
3 1 1	2,708	2,708	8	1 4 0		2,123	
				4 2 0	2,101	2,101	6,5

TABLEAU IV
PARAMÈTRES ATOMIQUES

Atome	Position	x/a	y/b	z/c	$B(\text{Å}^2)$
Hg	8(<i>i</i>)	0,03050(8)	0,25148(15)	0,21180(11)	1,13(08)
Ag	4(<i>g</i>)	0,3501(3)	0,0292(3)	0,0	1,51(10)
P	4(<i>h</i>)	0,2857(9)	0,4556(8)	0,5	0,62(15)
O1	8(<i>i</i>)	0,194(1)	0,050(1)	0,286(2)	0,88(19)
O2	4(<i>h</i>)	0,132(2)	0,384(2)	0,5	0,58(27)
O3	4(<i>h</i>)	0,405(2)	0,326(2)	0,5	0,74(28)

TABLEAU V
COEFFICIENTS THERMIQUES ANISOTROPES

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Hg	0,00439(7)	0,00425(7)	0,00398(12)	0,00078(13)	0,00012(11)	0,00120(21)
Ag	0,0032(2)	0,0076(3)	0,0076(5)	0,0000(3)	0	0
P	0,0022(6)	0,0013(6)	0,0047(14)	-0,0002(7)	0	0

structure et du nombre limité de réflexions.

Les tables des facteurs de structure observés et calculés sont disponibles auprès de ASSIS/NAPS c/o Microfiche Publications (1).

Description de la structure

La charpente de ce monophosphate est constituée de tétraèdres PO_4 reliés entre eux

TABLEAU VI

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DES LIAISONS

Tétraèdre PO ₄	
P-01 = 1,56(1) Å	01-01 = 2,63(3) Å
P-02 = 1,54(2)	01-02 = 2,52(2)
P-03 = 1,57(2)	01-03 = 2,51(2)
	02-03 = 2,57(3)
Angles:	
01-P-01 = 115,3(7)°	
01-P-02 = 108,7(7)°	
01-P-03 = 106,5(7)°	
02-P-03 = 111,1(7)°	
Voisinage de la paire Hg-Hg	
Hg-Hg = 2,608(2) Å	Hg-Hg-01 = 101,2(3)°
Hg-01 = 2,348(12)	Hg-Hg-02 = 140,1(3)
Hg-02 = 2,313(11)	Hg-Hg-03 = 142,9(3)
Hg-03 = 2,224(11)	01-Hg-02 = 87,2(4)
	02-Hg-03 = 75,5(4)
	03-Hg-01 = 87,7(5)
Voisinage de la paire Ag-Ag	
Ag-Ag = 2,824(4) Å	Ag-Ag-01 = 129,6(3)°
Ag-01 = 2,289(13)	01-Ag-01 = 100,6(4)°
Distances métal-métal	
Hg-Ag = 2,840(3) Å	
Hg-Ag = 2,941(3) Å	

par des paires Hg-Hg et Ag-Ag. Le tétraèdre PO₄ admet un miroir en $z = 0,5$. Les paires Hg-Hg sont parallèles à l'axe c de la maille. Chaque atome de mercure a trois voisins oxygène: 01, 02, 03, appartenant à trois tétraèdres distincts. La distance Hg-Hg est 2,608(2) Å. Elle est plus grande que toutes les distances Hg-Hg décrites dans les nombreux sels de mercure monovalent de structure connue. Kamenar et Kaitner (3) trouvent dans (Hg₂)₃(AsO₄)₂, Hg-Hg = 2,535(4) Å. Nilsson (4) dans Hg₂(H₂PO₄)₂ a montré que Hg-Hg = 2,499(1) Å. Ces auteurs donnent les références complètes sur d'autres sels de mercure monovalent dont les structures sont établies. En moyenne, la distance Hg-Hg est de 2,53 Å. Dans tous ces sels nous avons toujours un seul

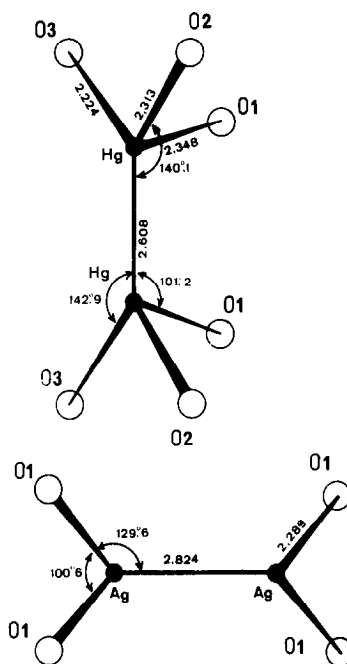
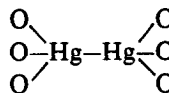
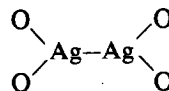


FIG. 1. Configuration des paires Ag-Ag et Hg-Hg.

atome d'oxygène voisin du mercure: -O-Hg-Hg-O-. Dans AgHg₂PO₄ nous en avons trois:



Les paires Ag-Ag sont situées dans le plan (a, b) de la maille. Chaque atome d'argent a deux voisins oxygène 01 appartenant à deux tétraèdres distincts. Ils forment la configuration suivante:



La distance Ag-Ag est 2,824(4) Å.

Le Tableau VI donne les distances interatomiques et les angles des liaisons qui permettent de reconstituer les configurations PO₄, O3-Hg-Hg-O3 et O2-Ag-Ag-O2, en tenant compte des éléments de symétrie locaux de ces configurations, centre de symétrie ou

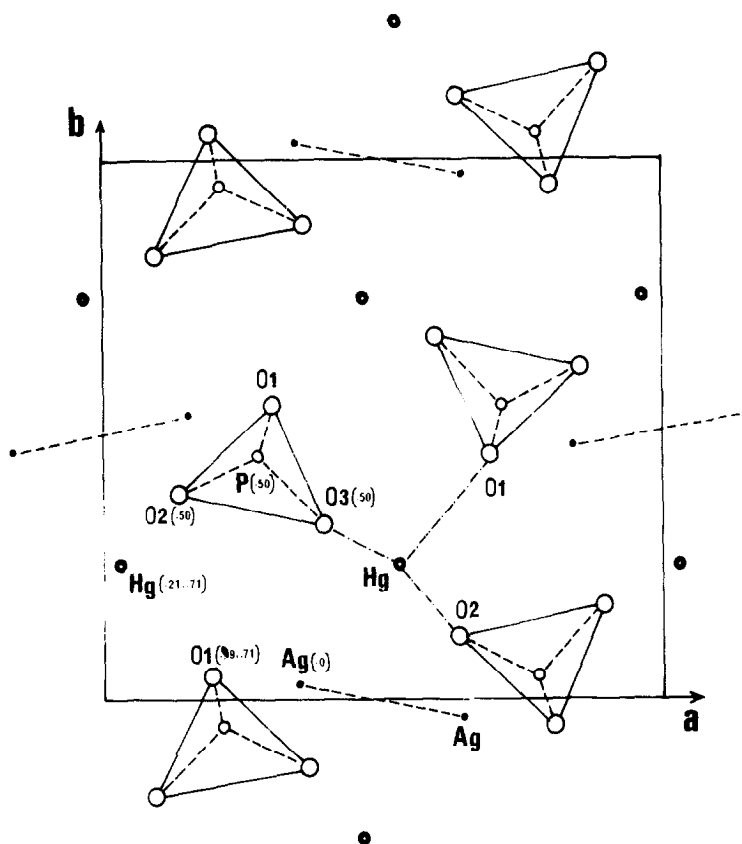


FIG. 2. Projection (a, b) de la structure AgHg_2PO_4 .

miroir. La Fig. 1 représente de façon détaillée les configurations autour du mercure et de l'argent. La Fig. 2 représente une projection (a, b) de la structure de AgHg_2PO_4 . Les distances Hg–Ag sont: 2,840(3) et 2,941(3) Å.

Du point de vue du caractère de la liaison chimique, une étude détaillée serait intéressante à entreprendre sur ce composé. A notre connaissance, c'est la première fois que

l'on met en évidence une liaison: Ag–Ag dans un composé contenant de l'argent.

References

1. J. JACOBSEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 947 (1909).
2. C. T. PREWITT, SFLS-5, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL-TM-305 (1966).
3. B. KAMENAR AND B. KAITNER, *Acta Crystallogr. B* **29**, 1666, (1973).
4. A. NILSSON, *Z. Kristallogr.* **141**, 321 (1975).