

Structure Cristalline du nitro-phosphate mercureux: $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ANDRÉ DURIF, ISAAC TORDJMAN, RENÉ MASSE, ET
JEAN-CLAUDE GUITEL

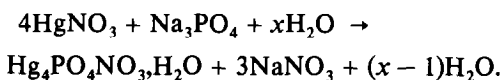
Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

Received August 31, 1977

$\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is monoclinic, $P2_1/n$, with $a = 18.38(9)$, $b = 8.258(3)$, $c = 5.952(2)$ Å, $\beta = 91^\circ 2(1)$, with $Z = 4$. The crystal structure was solved from single-crystal diffractometer data by direct method and refined by a least-squares method. The structure is built of individual PO_4 and NO_3 anions and water molecules bridged by Hg-Hg pairs.

Introduction

Le phosphate $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été préparé accidentellement à partir du nitrate mercureux $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et du mono-phosphate $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ou Li_3PO_4 ou K_3PO_4) en cherchant à obtenir des sels de formule supposée: NaHg_2PO_4 , LiHg_2PO_4 , KHg_2PO_4 . Une solution de $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mole pour $150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ et $10 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$) et une solution de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1 mole pour $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) sont mélangées à froid. Il précipite de belles aiguilles en touffes couleur jaune crème. Elles sont fines et ne peuvent être utilisées pour une détermination de structure. En diluant les solutions dans cinq à six fois leur volume la cristallisation est ralentie et on obtient des aiguilles épaisses de 0.5 à 1 mm de longueur.



La formule chimique d'un tel sel n'a été établie qu'à la détermination de la structure, mais une mesure approximative de la densité a

permis de connaître le nombre d'atomes de mercure et d'oxygène par maille et par suite d'avoir une valeur moyenne acceptable du coefficient d'absorption linéaire.

Données radiocristallographiques

La maille cristalline de $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été déterminée par la méthode de Weissenberg et à l'aide de données obtenues au diffractomètre automatique. Elle a été affinée à partir d'observations recueillies au diffractomètre de poudre à la radiation $\lambda K\alpha\text{Cu} = 1.5418$ Å. Les Tableaux I et II résument les résultats.

TABLEAU I

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Symétrie: monoclinique	
Groupe spatial: $P2_1/n$	
Paramètres:	
$a = 18.38(9)$ Å	
$b = 8.258(3)$	
$c = 5.952(2)$	$Z = 4$
$\beta = 91^\circ 2(1)$	
$d_{\text{mes.}} = 7.1$	$d_{\text{RX}} = 7.19$

TABLEAU II

DEPOUILLEMENT D'UN DIFFRACTOGRAMME DE $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}	hkl	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
200	9.19			420	3.071		
110	7.53	7.51	50	600	3.063	3.066	45
210	6.14			32 $\bar{1}$	2.983	2.983	0.4
10 $\bar{1}$	5.69	5.68	1	002	2.975		
101	5.63	5.61	1.6	321	2.953	2.953	2.6
310	4.92	4.91	3	51 $\bar{1}$	2.949		
				511	2.900		
011	4.83			610	2.872	2.873	2.3
11 $\bar{1}$	4.69			20 $\bar{2}$	2.848	2.849	1.4
11 $\bar{1}$	4.65			202	2.813	2.814	1.4
400	4.59	4.59	37	012	2.799		
30 $\bar{1}$	4.31	4.31	2.3	11 $\bar{2}$	2.775		
21 $\bar{1}$	4.30			112	2.759		
211	4.24	4.24	0.5	520	2.745		
301	4.22			42 $\bar{1}$	2.745	2.747	2.4
020	4.13	4.12	9.5	130	2.722	2.722	3.9
120	4.03	4.02	5.4	421	2.713		
410	4.01			21 $\bar{2}$	2.693		
31 $\bar{1}$	3.824	3.822	3	212	2.663		
220	3.766	3.763	100	230	2.637	2.638	11.4
311	3.760			61 $\bar{1}$	2.607		
320	3.424			611	2.566		
021	3.392	3.394	0.5	31 $\bar{2}$	2.565	2.567	0.7
510	3.358			312	2.527		
41 $\bar{1}$	3.357	3.357	1.7	40 $\bar{2}$	2.522		
12 $\bar{1}$	3.343	3.345	2.0	330	2.510	2.511	4.5
121	3.329			52 $\bar{1}$	2.508		
411	3.300	3.296	1.7	710	2.502	2.505	5.3
22 $\bar{1}$	3.195			031	2.498	2.499	2.6
221	3.170			13 $\bar{1}$	2.478		
50 $\bar{1}$	3.157	3.159	1	521	2.478	2.478	4.4
501	3.098	3.099	10	402	2.474	2.473	3.7

Technique expérimentale

Les intensités diffractées d'un cristal de $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips, à la longueur d'onde de l'argent, $\lambda = 0.5608 \text{ \AA}$, avec monochromateur. Les dimensions du cristal sont: $0.07 \times 0.06 \times 0.06 \text{ mm}^3$. La valeur du coefficient linéaire d'absorption de la substance est $\mu(K\bar{\alpha}\text{Ag}) = 380 \text{ cm}^{-1}$. Il n'a pas été fait de correction d'absorption. Domaine de mesure: $3^\circ\text{--}23^\circ \theta$. Mode de mesure: balayage ω , largeur de balayage $1^\circ 2'$, vitesse de balayage $0^\circ 02 \text{ sec}^{-1}$. Nombre de réflexions

mesurées: 1447. Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement: 1425. La valeur des paramètres de maille mesurés au diffractomètre automatique est:

$$\begin{aligned} a &= 18.43, & b &= 8.281, \\ c &= 5.964 \text{ \AA}, & \beta &= 91^\circ 3'. \end{aligned}$$

Détermination de la structure et affinement

L'interprétation de la sommation tridimensionnelle de Patterson étant très difficile, la détermination a été effectuée par la méthode

TABLEAU III
PARAMETRES ATOMIQUES

Atomes	x/a	y/b	z/c	B (\AA^2)
Hg1	0.77047(7)	0.5398(1)	0.0370(2)	1.49
Hg2	0.43128(8)	0.9171(2)	0.8254(2)	2.04
Hg3	0.54060(8)	0.8011(2)	0.3117(2)	2.22
Hg4	0.76661(7)	-0.0004(2)	0.0648(2)	1.65
P	0.3647(4)	0.7202(9)	0.238(1)	1.02
N	0.373(2)	0.245(4)	0.240(4)	2.4
O1	0.098(1)	0.204(3)	0.496(3)	2.1
O2	0.420(1)	0.717(3)	0.437(4)	2.3
O3	0.186(1)	0.073(2)	0.242(3)	1.7
O4	0.179(1)	0.384(3)	0.259(3)	2.1
O5	0.344(1)	0.246(3)	0.048(4)	2.7
O6	0.340(1)	0.231(3)	0.413(3)	2.1
O7	0.444(1)	0.260(4)	0.239(4)	3.9
H_2O	0.438(2)	0.462(3)	0.712(3)	3.6

directe de la multisolement mise au point par Main *et al.* dans le programme MULTAN (1). Les seize atomes de mercure ont pu être ainsi localisés. Des sommations de Fourier ont

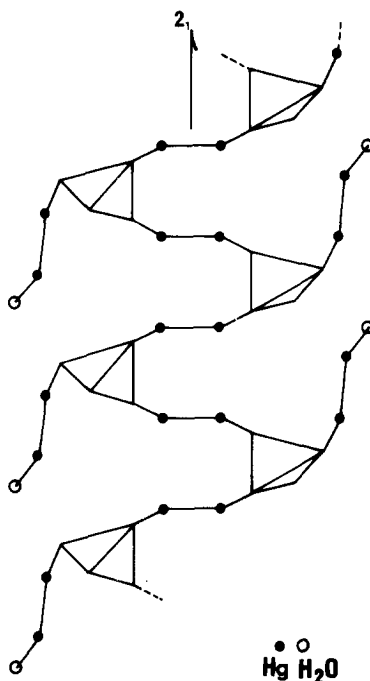


FIG. 1. Configuration simplifiée d'une chaîne tétraèdres-mercure.

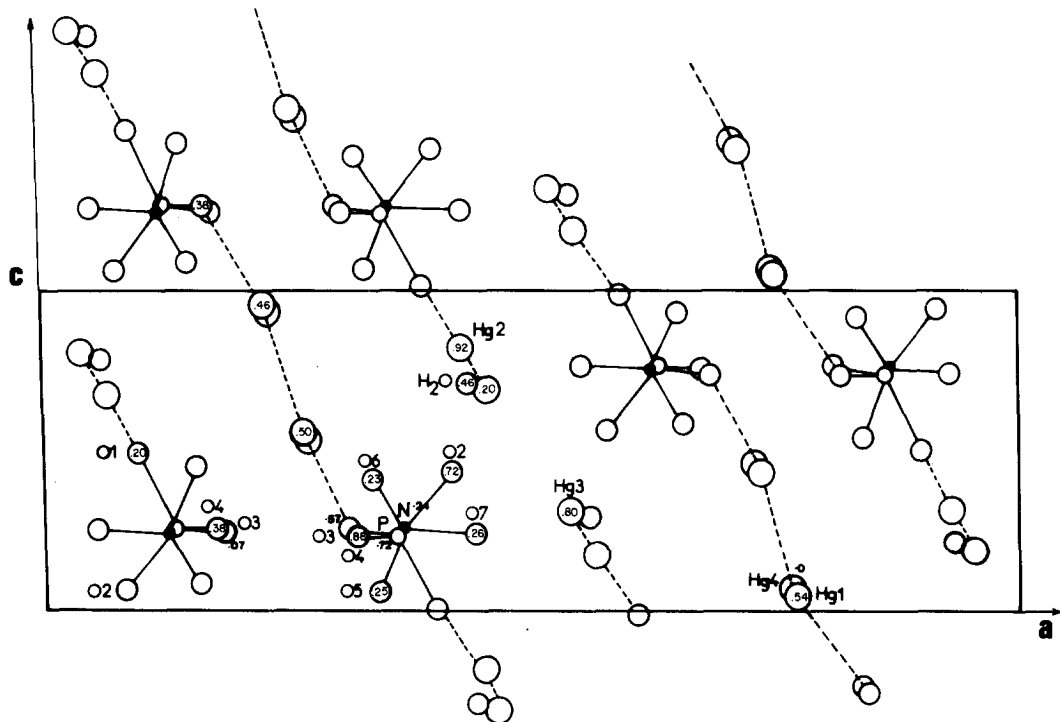


FIG. 2. Projection (a, c) de la structure $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU IV
 COEFFICIENTS THERMIQUES ANISOTROPES

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Hg1	0.00131(4)	0.0066(2)	0.0060(3)	0.00020(7)	0.00005(8)	0.0008(2)
Hg2	0.00163(4)	0.0053(2)	0.0175(4)	-0.00038(7)	0.0002	0.0024(2)
Hg3	0.00177(4)	0.0058(2)	0.0184(4)	-0.00099(7)	0.0018(1)	0.0029(2)
Hg4	0.00152(4)	0.0073(2)	0.0062(3)	-0.00003(7)	0.00045(8)	-0.0007(2)
P	0.0012(2)	0.002(1)	0.006(2)	0.0005(4)	0.0001(5)	0.000(1)
N	0.002(1)	0.008(5)	0.015(9)	0.0006(20)	-0.002(2)	0.003(5)
O1	0.0020(7)	0.008(4)	0.009(6)	-0.001(1)	0.000(2)	0.004(4)
O2	0.0008(6)	0.009(4)	0.023(7)	0.000(1)	0.001(2)	0.007(5)
O3	0.0014(7)	0.003(3)	0.014(6)	0.000(1)	0.000(2)	-0.001(3)
O4	0.0024(8)	0.007(4)	0.008(6)	-0.001(1)	0.000(2)	-0.004(4)
O5	0.0031(9)	0.008(4)	0.012(6)	0.003(1)	-0.001(2)	-0.003(4)
O6	0.0016(7)	0.010(4)	0.007(5)	-0.001(1)	0.000(1)	-0.002(4)
O7	0.0013(8)	0.025(7)	0.022(8)	-0.005(2)	-0.002(2)	0.003(6)
H ₂ O	0.006(1)	0.009(4)	0.004(5)	0.002(2)	0.000(2)	0.002(4)

permis ensuite de trouver les atomes de phosphore et d'oxygène. Une Fourier-différence a fait apparaître l'atome d'azote au centre d'un triangle d'atomes d'oxygène. Ainsi était établie la formule chimique de ce sel: $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

L'affinement du modèle obtenu par une méthode de moindres carrés, effectué au moyen du programme SFLS-5 de Prewitt (2) sur 1425 réflexions conduit à une valeur $R = 5.8\%$. Les Tableaux III et IV donnent les coordonnées cristallographiques et les facteurs thermiques. Les tables des facteurs de structure observés et calculés sont disponibles auprès de ASSIS/NAPS c/o Microfiche Publications.

Description

La structure du nitro phosphate mercurieux $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ est faite de tétraèdres PO_4 et de triangles NO_3 alternant aux cotes $y = 0.25$ et $y = 0.75$.

Les tétraèdres PO_4 sont reliés entre eux et aux molécules d'eau par des ponts Hg-Hg formant un enchaînement représenté Fig. 1. Les triangles NO_3 distribuent leurs atomes d'oxygène comme second voisins des atomes de mercure assurant la cohésion entre plusieurs enchaînements identiques à ceux de la Fig. 1. Il apparaît clairement que le voisinage des atomes de mercure des paires

 TABLEAU V
 DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DE LIAISON

Tétraèdres PO_4	
P-01 = 1.57(2) Å	O1-P-02 = 112°(1)
P-02 = 1.54(2)	O1-P-03 = 106°(1)
P-03 = 1.54(2)	O1-P-04 = 108°(1)
P-04 = 1.57(2)	O2-P-03 = 109°(1)
O1-02 = 2.60(3)	O2-P-04 = 109°(1)
O1-03 = 2.48(3)	O3-P-04 = 112°(1)
O1-04 = 2.55(3)	
O2-04 = 2.54(3)	
O2-03 = 2.51(3)	
O3-04 = 2.58(3)	
Triangle NO_3	
N-05 = 1.25(3) Å	O5-N-06 = 125°(2)
N-06 = 1.21(3)	O5-N-07 = 113°(2)
N-07 = 1.32(3)	O6-N-07 = 122°(2)
O5-06 = 2.18(3)	
O5-07 = 2.15(3)	
O6-07 = 2.21(3)	
Voisinage des paires Hg-Hg	
Hg1-Hg4 = 2.508(2) Å	Hg4-03 = 2.13(2)
Hg1-04 = 2.11(2)	Hg4-04 = 2.59(2)
Hg1-03 = 2.50(2)	Hg4-06 = 2.77(2)
Hg1-05 = 2.70(2)	
Hg4-Hg1-04 = 164°9(6)	
Hg1-Hg4-03 = 167°4(5)	
Hg2-Hg3 = 2.532(2) Å	Hg3-Hg2 = 2.21(2)
Hg2-01 = 2.13(2)	Hg3-02 = 2.45(2)
Hg2-02 = 2.85(2)	Hg3-06 = 2.72(2)
Hg2-07 = 2.76(2)	
Hg2-Hg3-H ₂ O = 147°8(6)	
Hg3-Hg2-01 = 168°1(6)	

Hg–Hg est assuré par trois atomes d'oxygène un premier à une distance courte, les deux autres à une plus longue distance. Les distances Hg–Hg = 2.508 et 2.532 Å sont celles habituellement rencontrées dans les sels mercurieux. On constate aussi qu'il y a une zone de la structure où l'on rencontre une concentration de mercure différenciée de la zone où se trouvent les anions PO_4 et NO_3 , voir Fig. 2. Le Tableau V contient les distances interatomiques et angles des liaisons— $\text{Hg}_4\text{PO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est à notre connaissance le premier type de nitro phosphate dont on a déterminé la structure. Deux sels: $(\text{NH}_4)_4\text{HNO}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaH}_2\text{NO}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été préparés par Frazier *et al.* (3, 4). La Likasite, $\text{Cu}_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_{14}$, cristal naturel, a été

décrite par Schoep et Deliens (5, 6). La structure de ces différents sels n'est pas connue.

Références

1. P. MAIN, M. M. WOOLFSON, ET G. GERMAIN, MULTAN: A computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, University of York (1971).
2. C. T. PREWITT, SFLS-5, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL-TM-305 (1966).
3. A. W. FRAZIER, J. P. SMITH, AND J. R. LEHR, *J. Agr. Food. Chem.* **13**, 316–22 (1965).
4. A. W. FRAZIER AND J. R. LEHR, *J. Agr. Food. Chem.* **16**, 388–90 (1968).
5. A. SCHOEP, W. BORCHERT, ET K. KOHLER, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **78**, 84–88 (1955).
6. M. DIELENS, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **96**, 143–145 (1973).