

- HIBST, H. & GRUEHN, R. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 137–154.
- JANSEN, M. (1977). *Angew. Chem.* **89**, 326–327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 314–315.
- JANSEN, M. (1978a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 5–12.
- JANSEN, M. (1978b). *Angew. Chem.* **90**, 141–142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 137.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LAVES, F., PETTER, W. & WULF, H. (1964). *Naturwissenschaften*, **51**, 633–634.
- RUMPEL, H., BERNDT, W., ADAM, K. & SCHWARZMANN, E. (1978). *Z. Naturforsch. Teil B*, **33**, 39–42.
- SCHÄFER, H., GRUEHN, R. & SCHULTE, F. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 28–41.
- SCHWARZMANN, E., RUMPEL, H. & BERNDT, W. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 617–618.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. of Cambridge, England.
- STEWART, D. J., KNOP, O., AYASSE, C. & WOODHAMS, F. W. D. (1972). *Can. J. Chem.* **50**, 690–700.
- SWANSON, H. E., COOK, M. I., EVANS, E. H. & DE GROOT, J. H. (1960). *Natl Bur. Stand. US Circ.* No. 539, Vol. 10.
- WADSLEY, A. D. & ANDERSSON, S. (1970). *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. III, pp. 1–58, Herausgeber J. D. DUNITZ & J. A. IBERS. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 542–546

Structure d'Hydrogéoorthophosphates de Thallium(I). II. Structure du Dihydrogéoorthophosphate de Thallium(I), TlH_2PO_4

PAR YVES ODDON ET AYMOND TRANQUARD

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale III, Université Claude Bernard Lyon I,
43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

ET GÉRARD PÈPE

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397 Marseille
CEDEX 4, France

(Reçu le 24 mars 1978, accepté le 20 novembre 1978)

Abstract

Crystals of TlH_2PO_4 are monoclinic with cell parameters $a = 14.191$ (3), $b = 4.477$ (2), $c = 6.456$ (2) Å and $\beta = 91.70$ (3)°. The lattice seems to be C with the apparent symmetry group $C2$. The refinement of the structure in this space group leads to significant anomalies in the phosphate-ion geometry. The hydrogen-bond orientations involve disorder of the hydrogen-atom positions; crystals do not have the piezoelectric or ferroelectric properties which would imply a centrosymmetric structure. The refinement of the structure in space group $P2_1/a$ gives $R = 0.040$ for 614 independently measured reflections. The parameters obtained in this way agree with those for isotopic compounds.

Introduction

La détermination de la structure cristalline du dihydrogéoorthophosphate de thallium(I) par diffraction de rayons X a été entreprise afin de compléter les

analyses physico-chimiques effectuées sur ce composé (Huong, Couzi, Vignalou & Tranquard, 1975; Vignalou, Couzi, Tranquard & Huong, 1976) et en particulier de comprendre pourquoi ce composé est paraélectrique à température ambiante et ne présente pas de phase ferroélectrique comme KH_2PO_4 (Bacon & Pease, 1955) ou CsH_2PO_4 (Uesu & Kobayashi, 1976).

Le sel étudié est obtenu par action d'acide orthophosphorique sur du thallium très pur, en présence d'eau oxygénée (Tranquard, 1967). Les monocristaux utilisés pour les mesures de diffraction sont préparés par évaporation lente à température ambiante d'une solution aqueuse saturée en sel (des cristaux en forme d'aiguilles de cinq à six mm de long, 0,1 mm de diamètre se forment au bout de quelques jours).

Données radiocristallographiques

Les études radiocristallographiques préliminaires effectuées sur chambre de précession indiquent que la maille est monoclinique et des extinctions du type $h + k = 2n + 1$ sur hkl laissaient supposer un mode de réseau C .

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude-Bernard) à l'aide de la raie Mo $K\alpha$ issue d'un monochromateur de graphite. Le cristal utilisé était approximativement taillé en sphère de 0,1 mm de diamètre (les mesures ont été faites en balayage $\theta-2\theta$). La maille a été affinée sur ce diffractomètre à l'aide de 25 réflexions ce qui conduit aux paramètres cristallins suivants; $a = 14,191(3)$, $b = 4,477(2)$, $c = 6,456(2)$ Å et $\beta = 91,70(3)^\circ$. La densité mesurée par flottaison est $d = 4,75 \text{ Mg m}^{-3}$ ce qui implique la présence de quatre formules TiH_2PO_4 dans la maille. Les mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Il a été tenu compte de l'absorption (approximation sphérique, $\mu R = 2$), 614 réflexions indépendantes d'intensité $I > 3\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ étant l'erreur due au comptage statistique] ont été retenues pour la résolution et l'affinement de la structure.

Résolution de la structure et affinement

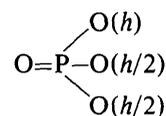
Aucune restriction sur les indices n'a été imposée au cours des mesures; nous avons constaté qu'aucune réflexion du type $h0l$ avec $h = 2n + 1$ et $0k0$ avec $k = 2n + 1$ n'a pu être mesurée. Concernant les réflexions pour lesquelles $h + k = 2n + 1$ non visibles sur les clichés photographiques, quelques unes d'entr'elles sont cependant mesurables à faible angle θ . Il s'agit vraisemblablement d'un pseudo centrage C de la face (001). En conséquence le groupe d'espace à considérer est $P2_1/a$. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd dans le cadre de ce groupe de symétrie. Les atomes de thallium et de phosphore sont ainsi localisés. L'analyse de la fonction de Patterson montre que les atomes Ti et P sont à la même côte y . Des sections de Fourier-différence font apparaître les atomes d'oxygène.

Les affinements effectués par moindres carrés à l'aide du programme SFLS-5 de Prewitt (1966) (il a été tenu compte dans les calculs de la dispersion anormale des atomes de thallium et de phosphore, *International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) conduisent à un facteur résiduel: $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0,040$, $R_2 = [\sum W(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2} = 0,062$ pour un facteur statistique $S = [\sum W(|F_o| - |F_c|)^2 / (M - N)]^{1/2}$ de 0,084 sur les 614 réflexions indépendantes mesurées [les mesures ont été pondérées à l'aide du schéma: $W = 1/[\sigma^2(I) + (kI)^2]$ avec $k = 0,02$]. Les paramètres atomiques ainsi obtenus et les écarts type correspondants ont été groupés sur 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 34033: 5 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.

Résultats et discussion

L'étude de la structure de TiH_2PO_4 est faite en comparaison avec celles de CsH_2PO_4 (Uesu & Kobayashi, 1976) et de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Dickens, Prince, Schroeder & Brown, 1973) en particulier au niveau des ions phosphates et au niveau des liaisons hydrogène intertétraédriques. En effet il est observé dans ces composés des ions phosphates du type $[\text{O}(h)]$ pour un groupement hydroxyle, $\text{O}(h/2)$ lorsque le proton est équipartagé entre deux atomes d'oxygène]:



Alors que dans les autres composés MH_2PO_4 [phases paraélectriques de KH_2PO_4 et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Bacon & Pease, 1955; Baur, 1973) ainsi que $\text{N}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{PO}_4$ (Liminga, 1965) et $\text{N}_2\text{H}_6\text{H}_2\text{PO}_4$ (Liminga, 1966)] les ions phosphates sont du type $\text{O}_2\text{P}[\text{O}(h)]_2$.

Tableau 1. Paramètres atomiques et écarts-type correspondants obtenus en fin d'affinement

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Ti	0,12848 (2)	-0,00201 (10)	0,25895 (5)	2,16
P	0,3756 (1)	-0,0033 (6)	0,2395 (3)	1,28
O(1)	0,4200 (8)	-0,0833 (22)	0,0390 (18)	4,05
O(2)	0,4501 (8)	0,1621 (22)	0,3909 (16)	3,35
O(3)	0,3121 (7)	0,2769 (16)	0,1723 (12)	2,75
O(4)	0,3184 (6)	-0,2335 (20)	0,3312 (12)	3,49

Tableau 2. Entourage de l'ion thallium

Les angles mettent en évidence la non stéréospécificité de cet ion. (Convention de notation des points asymétriques I = x,y,z; II = 1/2 - x, 1/2 + y, 1 - z; III = 1 - x, 1 - y, 1 - z; IV = 1/2 + x, 1/2 - y, z.)

ATOMES	NOTATION ORIGINALE DE L'ATOME 2	MAILLE	UNITE ASYMETRIQUE	DISTANCE
1 - 2				
Ti - O(1)	0(3)	000	I	2,958(16)
Ti - O(2)	0(4)	000	I	2,912(13)
Ti - O(3)	0(1)	000	II	2,758(20)
Ti - O(4)	0(2)	001	IV	3,094(21)
Ti - O(5)	0(3)	010	II	3,095(15)
Ti - O(6)	0(2)	011	II	2,961(19)
Ti - O(7)	0(4)	001	II	2,983(16)
Moyenne				2,966(17)
O(1) - Ti - O(2)	50,5(0,5)	O(3) - Ti - O(4)	70,6(0,6)	
O(1) - Ti - O(3)	77,5(0,5)	O(3) - Ti - O(5)	70,1(0,5)	
O(1) - Ti - O(4)	125,2(0,5)	O(3) - Ti - O(6)	141,8(0,6)	
O(1) - Ti - O(5)	72,5(0,4)	O(3) - Ti - O(7)	113,3(0,5)	
O(1) - Ti - O(6)	135,5(0,5)	O(4) - Ti - O(5)	130,7(0,4)	
O(1) - Ti - O(7)	78,3(0,4)	O(4) - Ti - O(6)	73,1(0,6)	
O(2) - Ti - O(3)	124,3(0,5)	O(4) - Ti - O(7)	75,2(0,5)	
O(2) - Ti - O(4)	153,1(0,5)	O(5) - Ti - O(6)	130,0(0,5)	
O(2) - Ti - O(5)	75,8(0,4)	O(5) - Ti - O(7)	149,1(0,4)	
O(2) - Ti - O(6)	93,7(0,5)	O(6) - Ti - O(7)	67,6(0,5)	
O(2) - Ti - O(7)	78,1(0,4)	Moyenne	99,3(0,5)	

La structure de TlH_2PO_4 est, à une légère modification près sur l'orientation de l'ion phosphate, identique à celle de CsH_2PO_4 . Le réseau de liaison hydrogène, ainsi que la position du cation métallique sont parfaitement similaires.

Entourage de l'ion Tl^+

Sur le Tableau 2 nous avons groupé les paramètres géométriques relatifs à la position des atomes d'oxygène autour de l'ion Tl^+ , la distance $\text{Tl}-\text{O}$ moyenne est de 2,966 (17) au lieu de 3,048 (2) Å observée dans $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$ (Oddon, Pépe, Vignalou & Tranquard, 1978). On note également une densité plus grande d'atomes d'oxygène autour de l'ion Tl^+ , en effet cet ion est dans le cas de ce composé entouré par sept atomes d'oxygène alors qu'il est hexacoordiné dans $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$ (Oddon, Pépe, Vignalou & Tranquard, 1978), du fait de la densité moins grande de protons dans le composé présentement étudié.

L'analyse des angles de liaisons relatives à l'entourage de l'ion Tl^+ montre comme dans $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$ (Oddon, Pépe, Vignalou & Tranquard, 1978) la non stéréospécificité de cet ion.

L'ion phosphate

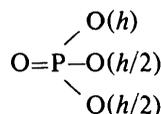
Les géométries de l'ion phosphate dans CsH_2PO_4 (Uesu & Kobayashi, 1976) et celles de l'ion phosphate

dans $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Dickens, Prince, Schroeder & Brown, 1973) ont été juxtaposées à celles de cet anion observées dans TlH_2PO_4 sur le Tableau 3. On note que la liaison $\text{P}-\text{O}(2)$ qui est du type $\text{P}-\text{O}(h/2)$ est plus longue que celle observée dans les deux autres composés, 1,60 au lieu de 1,54 Å. En revanche la distance $\text{P}-\text{O}(4)$ (qui correspond à une liaison $\text{P}=\text{O}$) vaut 1,449 (18) Å, elle est de l'ordre de grandeur de celle observée dans CsH_2PO_4 , 1,464 (4) Å, mais plus courte que celle observée dans $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 1,496 (1) Å, ce qui est en général la valeur habituelle de la longueur de cette liaison (Baur, 1974). On note dans les trois composés que les valeurs de l'angle correspondant aux liaisons $(h/2)\text{O}-\text{P}-\text{O}(h/2)$ sont très proches (la différence maximale étant de $2,1^\circ$) tandis que les différences angulaires relatives aux autres liaisons oscillent entre $0,9$ et $6,9^\circ$.

Les liaisons hydrogène

Il est possible à partir des distances intertétraédriques et de l'orientation relative des ions phosphates de déduire la position probable des atomes d'hydrogène dans TlH_2PO_4 (Tableau 4). Sur le Tableau 3 nous avons porté les distances intertétraédriques les plus courtes et la direction des liaisons hydrogène donnée par l'angle $\text{P}-\text{O}-\text{O}$, on constate que la valeur de cet angle dans TlH_2PO_4 , CsH_2PO_4 et $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ est

Tableau 3. Comparaison de la géométrie de l'ion phosphate



et des directions des liaisons hydrogène avec celles de CsH_2PO_4 (Uesu & Kobayashi, 1976) et celles de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (Dickens et al., 1973)

I TlH_2PO_4		II CsH_2PO_4		III $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$		TYPE DE L'ATOME D'OXYGENE
NOTATION	DISTANCE	NOTATION	DISTANCE	NOTATION	DISTANCE	
P - O(1)	1,500(18)	P - O(3)	1,539(4)	P(2) - O(7)	1,527(1)	P - O (h/2)
P - O(2)	1,600(18)	P - O(4)	1,539(4)	P(2) - O(8)	1,540(1)	P - O (h/2)
P - O(3)	1,597(14)	P - O(1)	1,607(4)	P(2) - O(6)	1,600(1)	P - O (h)
P - O(4)	1,449(18)	P - O(2)	1,464(4)	P(2) - O(5)	1,496(1)	P = O
Moyenne	1,537(17)		1,537(4)		1,540(1)	
O(1)-P-O(2)	110,5(1,1)	O(3)-P-O(4)	109,7(0,2)	O(7)-P(2)-O(8)	108,4(0,1)	(h/2)O-P(h/2)
O(1)-P-O(3)	101,6(0,9)	O(3)-P-O(1)	106,1(0,2)	O(8)-P(2)-O(6)	108,4(0,1)	(h/2)O-P-O(h)
O(1)-P-O(4)	116,0(1,0)	O(3)-P-O(2)	115,1(0,2)	O(7)-P(2)-O(5)	114,0(0,1)	(h/2)O-P=O
O(2)-P-O(3)	99,2(0,9)	O(4)-P-O(1)	106,1(0,2)	O(7)-P(2)-O(6)	102,4(0,4)	(h/2)O-P-O(h)
O(2)-P-O(4)	116,6(1,0)	O(4)-P-O(2)	115,1(0,2)	O(8)-P(2)-O(5)	113,5(0,1)	(h/2)O-P=O
O(3)-P-O(4)	110,6(0,9)	O(1)-P-O(2)	103,7(0,2)	O(6)-P(2)-O(5)	108,5(0,1)	(h)O-P=O
Moyenne	109,1(1,0)		109,3(0,2)		109,4(0,1)	
LES LIAISONS HYDROGENE						SYMETRIE DE LA LIAISON HYDROGENE
	1 - 2 - 3	1 - 2	2 - 3	1 - 2 - 3		
I	P-O(1)-O(1)	1,500(18)	2,456(30)	121,3(1,5)	}	Symétrique
II	P-O(3)-O(4)	1,539(4)	2,427(5)	115,9(0,2)		
III	P(2)-O(7)-O(7)	1,527(1)	2,435(1)	113,8(0,1)		
I	P-O(2)-O(2)	1,600(18)	2,445(39)	116,0(1,1)	}	Symétrique
II	P-O(4)-O(3)	1,539(4)	2,427(5)	115,9(0,2)		
III	P(2)-O(8)-O(8)	1,540(1)	2,424(1)	121,6(0,1)		
I	P-O(3)-O(4)	1,597(14)	2,421(30)	125,6(0,9)	}	Non symétrique
II	P-O(1)-O(2)	1,607(4)	2,562(6)	132,3(0,3)		
III	P(2)-O(6)-O(3)	1,600(1)	2,810(1)	127,3(0,1)		

proche de la valeur d'un angle tétraédrique. Il est donc probable que les protons H(1) et H(2) se trouvent en position centrosymétrique, comme dans les deux autres composés. Quant au proton H(3) bien que la liaison O(3)–O(4) soit très courte, 2,421 (30) Å, il est probablement localisé sur l'atome O(3) du fait de la différenciation très nette des atomes O(3) et O(4), mise en évidence par les valeurs respectives des longueurs de liaisons P–O(3), P–O(4), 1,597 (14) et 1,449 (18) Å. Le fait que les cristaux de TiH_2PO_4 ne soient ni piézo-électriques ni ferroélectriques renforce cette hypothèse.

Sur les Figs. 1 et 2 nous avons matérialisé les positions probables des atomes d'hydrogène. On note que dans le cas de ce composé comme dans CsH_2PO_4 les ions phosphates sont liés par liaisons hydrogène sous forme d'anneaux parallèles à l'axe *b* (Fig. 1), ces anneaux étant reliés par liaisons hydrogène parallèlement à l'axe *c*, les ions Ti^+ assurant les jonctions interannulaires dans la direction *a* (Fig. 2, Tableau 2).

Tableau 4. Positions des atomes d'hydrogène déduites des directions de liaisons H (Tableau 3)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	0,5	0,0	0,0
H(2)	0,5	0,0	0,5
H(3)	0,347	0,477	0,238

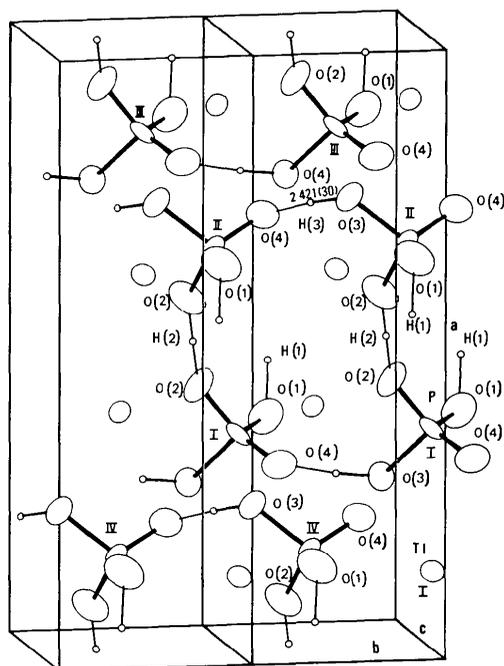


Fig. 1. Disposition des atomes dans la maille cristalline donnée par ORTEP (Johnson, 1965) (les ellipsoïdes ayant une probabilité de 50%) mettant en évidence les anneaux formés par les ions phosphates parallèles à l'axe *b*.

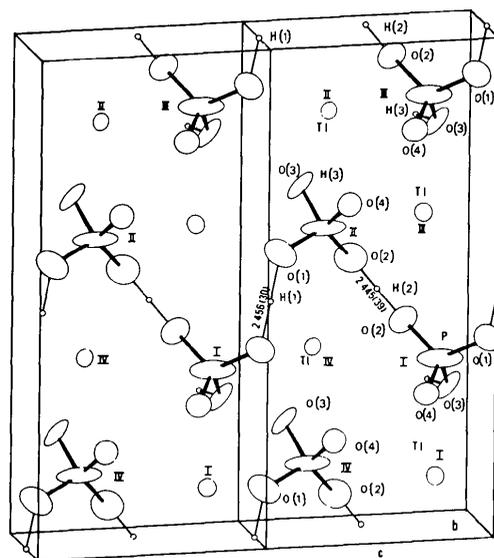


Fig. 2. Mise en évidence des liaisons interannulaires parallèlement à l'axe *c*.

Conclusion

L'étude structurale du TiH_2PO_4 a montré que ce composé avait une structure très analogue à la phase paraélectrique de CsH_2PO_4 (Uesu & Kobayashi, 1976), mais contrairement à ce composé, TiH_2PO_4 ne présente pas de phase ferroélectrique; en effet les mesures de ferroélectricité effectuées dans le domaine de température (4 à 380 K) se sont révélées négatives.

L'étude comparative de la structure de $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$ et celle de $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ (Oddon, Pépe, Vignalou & Tranquard, 1978) ainsi que l'étude présentement effectuée indiquent qu'au fur et à mesure que le numéro atomique du cation augmente les protons acquièrent une stabilité de position de plus en plus grande; cela met en évidence le rôle d'écran joué par les électrons autour du cation métallique qui permet le renforcement du réseau de liaison hydrogène ce qui est matérialisé par les distances intertétraédriques de plus en plus courtes lorsque le numéro atomique de cation augmente (Oddon, Pépe, Vignalou & Tranquard, 1978) et permet de comprendre l'absence de propriétés ferroélectriques des phosphates acides de thallium.

Références

- BACON, G. E. & PEASE, R. S. (1955). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **230**, 359–381.
 BAUR, W. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2726–2731.
 BAUR, W. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1195–1215.
 DICKENS, B., PRINCE, E., SCHROEDER, L. W. & BROWN, W. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2057–2069.

- HUONG, P. V., COUZI, M., VIGNALOU, J. R. & TRANQUARD, A. (1975). Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids, edited by M. BALKANSKI, R. C. C. LEITE & S. P. S. PORTO, pp. 845–849.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LIMINGA, R. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1629–1642.
- LIMINGA, R. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2483–2496.
- ODDON, Y., PÈPE, G., VIGNALOU, J. R. & TRANQUARD, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3510–3514.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- TRANQUARD, A. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2578–2579.
- UESU, Y. & KOBAYASHI, J. (1976). *Phys. Status Solidi*, **34**, 475–481.
- VIGNALOU, J. R., COUZI, M., TRANQUARD, A. & HUONG, P. V. (1976). Proceedings of the Fifth International Conference on Raman Spectroscopy, edited by E. D. SCHMID, J. BRANDMÜLLER, W. KIEFER, B. SCHRADER & H. W. SCHRÖTTER, pp. 594–595.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 546–550

Structure Cristalline du Tribromure de Phosphore à 193 K

PAR RENÉE ENJALBERT ET JEAN GALY

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 4142, 31 030 Toulouse CEDEX, France

(Reçu le 6 juin 1978, accepté le 16 novembre 1978)

Abstract

Low-temperature techniques adapted for an automatic X-ray diffractometer have permitted an investigation of the structure of PBr_3 , which is a liquid at room temperature, to be made. PBr_3 crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pnma$, with $a = 8.014$ (4), $b = 10.026$ (8), and $c = 6.444$ (4) Å at 193 K. Details of the trigonal-pyramidal PBr_3 molecules and the stereochemical influence of the lone-pair E of P^{III} are discussed and compared with those of other trihalides of column Va and the isostructural oxyhalide POBr_3 .

Introduction

Dans un travail d'ensemble sur l'activité stéréochimique des paires non liées portées par des éléments des groupes IVa à $VIIa$ de configuration ns^2 , une étude sur quelques trihalogénures des éléments de la colonne Va a été entreprise. C'est ainsi que les trihalogénures AsCl_3 et PBr_3 ont fait l'objet d'une étude approfondie, le présent mémoire rapportant la détermination de la structure cristalline de ce dernier.

Obtention d'un monocristal

Le tribromure de phosphore liquide est placé, sous atmosphère d'argon, dans un tube de Lindemann

(diamètre 0,3 mm) à l'aide d'une seringue; ce dernier, après avoir été scellé, est placé sur la tête goniométrique du diffractomètre automatique CAD-4 Nonius. La germination et la croissance du monocristal sont effectuées *in situ* selon le principe de la zone fondue. Dans leurs travaux, Renaud & Fourme (1966) ont défini les conditions les plus adéquates de cette cristallogénèse très particulière aux basses températures. Un dispositif de fusion de zone adaptable sur diffractomètre CAD-4 Nonius a été construit au laboratoire selon le modèle réalisé par Fauvet (1977).

Pour l'obtention du monocristal, le jet d'azote froid enrobant le capillaire est maintenu à la température constante de 213 K, la spire chauffante du dispositif étant déplacée à la vitesse de 4 mm h^{-1} . Le monocristal est ensuite analysé à la température de 193 K.

Etude radiocristallographique

Cette analyse a été conduite de manière entièrement automatique à l'aide du diffractomètre. Les paramètres cristallins et les conditions d'enregistrement des données sont rassemblés dans le Tableau 1. Les extinctions systématiques observées ($h + l = 2n + 1$ pour $0kl$, et $h = 2n + 1$ pour $hk0$) impliquent deux groupes spatiaux possibles: $Pnma$ et $Pn2_1a$. Les intensités mesurées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.