

As far as the sandwich-sheet relationships between the title compound and salt *X* are concerned, we notice that two Fe<sup>3+</sup> clusters belonging to two adjacent sandwich sheets are differently related. In fact, in our compound they are opposite and rotated with respect to each other by about 30°; in salt *X* the same clusters are shifted with respect to each other by  $\pm (\frac{1}{3} \mathbf{a} - \frac{1}{3} \mathbf{b})$  and are rotated by about 60°.

The last question concerns the decrease of stability with the lowering of the Na/K ratio. Briefly, this effect is connected with the shortening of the distance between opposite Fe<sup>3+</sup> clusters caused by the replacement

Na → (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, K), which in turn causes an increase in the potential energy.

#### References

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 GIACOVAZZO, C., SCORDARI, F. & MENCHETTI, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2171–2173.  
 GIACOVAZZO, C., SCORDARI, F., TODISCO, A. & MENCHETTI, S. (1976). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **23**, 155–166.  
 SCORDARI, F. (1977). *Mineral. Mag.* **41**, 371–374.  
 SCORDARI, F. (1980a). *Acta Cryst.* **B36**, 1733–1738.  
 SCORDARI, F. (1980b). *Mineral. Mag.* **43**, 669–673.  
 SCORDARI, F. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 312–317.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 1493–1494

## Diphosphure de Trirhodium, Rh<sub>3</sub>P<sub>2</sub>: Premier Exemple d'une Structure Lacunaire Ordonnée de Type *anti*-PbFCl

PAR EL HOUSSINE EL GHADRAOUI, ROLAND GUERIN ET MARCEL SERGENT

Laboratoire de Chimie Minérale B, Associé au CNRS n° 254, Université de Rennes-Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 8 novembre 1982, accepté 5 juillet 1983)

**Abstract.**  $M_r = 370.7$ , tetragonal,  $P\bar{4}m2$ ,  $a = 3.327$  (1),  $c = 6.151$  (3) Å,  $V = 68.1$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 9.04$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 18.6$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 165$ ,  $T = 291$  K,  $R = 0.044$  for 181 reflections. The structure shows for the first time ordered vacancies in an *anti*-PbFCl-type structure; indeed, Rh(1) atoms occupy all the square-pyramidal phosphorus sites and Rh(2) atoms only half of the regular tetrahedral phosphorus sites. The structural relationship with Cr<sub>2</sub>As (*anti*-PbFCl type) is also discussed.

**Introduction.** Nos travaux sur les phosphures ternaires de rhodium et d'éléments de transition 3d nous ont conduits, en étude préliminaire, à reprendre le système binaire rhodium–phosphore dans lequel seuls trois composés ont fait antérieurement l'objet d'études structurales satisfaisantes: Rh<sub>2</sub>P (Zumbusch, 1940), Rh<sub>4</sub>P<sub>3</sub> (Rundqvist & Hede, 1960), RhP<sub>3</sub> (Rundqvist & Ersson, 1968).

Nous avons pour notre part redéterminé sur monocristal la structure du binaire RhP<sub>2</sub> qui n'avait été qu'amorcée précédemment (Kjekshus, 1971) et isolé deux nouveaux phosphures, l'un RhP de structure type MnP (El Ghadraoui, 1982), l'autre Rh<sub>3</sub>P<sub>2</sub> dont la structure fait l'objet du présent travail.

**Partie expérimentale.** Monocristaux de Rh<sub>3</sub>P<sub>2</sub> obtenus par technique de flux à l'étain dans un rapport atomique Rh:P:Sn de 3:2:20. Ampoule de silice scellée sous vide, portée à 1423 K une semaine et refroidie lentement (5 K h<sup>-1</sup>) jusqu'à l'ambiante. Excès d'étain dissous dans HCl dilué qui n'affecte pas les monocristaux formés. Forme parallélépipédique, monocristal étudié: 0.05 × 0.03 × 0.01 mm, paramètres cristallins affinés sur Nonius CAD-4 à l'aide de 25 réflexions indépendantes, monochromateur de graphite; réflexions de référence: 003 et 111; 248 réflexions avec  $\theta < 40^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 5$ ,  $0 \leq k \leq 5$ ,  $0 \leq l \leq 11$ , 181 réflexions indépendantes avec  $I > 3\sigma(I)$ , correction de Lp, absorption ignorée, méthode de Patterson pour Rh(1) et P, synthèse-différence pour Rh(2), affinement basé sur  $F$ , facteurs de température anisotropes, extinction secondaire ( $2 \times 10^{-6}$ ),  $R:0.044$ ,  $R_w:0.046$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ . Les facteurs de diffusion sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les programmes *SDP* (Frenz, 1978)\* ont été utilisés.

\* 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 38730: 4 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.

**Discussion.** Les résultats structuraux de  $Rh_3P_2$ , rassemblés dans le Tableau 1, peuvent être comparés à ceux de  $Cr_2As$  de structure *anti*-PbFCl (Yamaguchi, Watanabe, Yamauchi & Tomiyoshi, 1972).

Les différences entre les deux structures  $Cr_2As$  (groupe spatial  $P4/nmm$ ) et  $Rh_3P_2$  (groupe spatial  $P4m2$ ) proviennent du dédoublement de la position cristallographique 2(a) du groupe  $P4/nmm$  en deux positions 1(a) et 1(b) dans le groupe  $P4m2$ , les autres positions 2(c) ( $P4/nmm$ ) ou 2(g) ( $P4m2$ ) restant équivalentes:  $0, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}$ , avec des valeurs de  $z$  voisines. La position 2(a) est occupée par deux atomes Cr(2) dans  $Cr_2As$ , alors que seule la position 1(a) l'est par un atome Rh(2) dans  $Rh_3P_2$ , l'autre position 1(b) étant lacunaire; aussi, par analogie avec la formule développée de  $Cr_2As$ :  $[Cr(2)]_2 [Cr(1)]_2 As_2$ , celle de  $Rh_3P_2$  doit s'écrire:  $[\square Rh(2)] [Rh(1)]_2 P_2$ ; à notre connaissance,  $Rh_3P_2$  est le premier composé à présenter une structure lacunaire et ordonnée de type *anti*-PbFCl; seuls ont été précédemment mentionnés dans la littérature, quelques chalcogénures d'éléments de transition tels  $Cu_{2-x}Te$  (Forman & Peacock, 1949) ou  $Ni_{2-x}Te$  (Barstadt, Gronvold, Rost & Vestersjo, 1966), avec  $x$  voisin de 0,5, de structure *anti*-PbFCl lacunaire, mais désordonnée: il y a en effet, dans ces composés, maintien du groupe spatial  $P4/nmm$ , les sites partiellement occupés correspondant à la position 2(c) de ce groupe spatial.

Le rhodium occupe dans la structure  $Rh_3P_2$  tous les sites pyramidaux à base carrée de phosphore [Rh(1)] et seulement la moitié des sites tétraédriques [Rh(2)], comme le montre la Fig. 1. L'existence d'une lacune en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  modifie dans la structure la coordinence globale des atomes par rapport à la structure *anti*-PbFCl (Tableau 2): l'atome en site tétraédrique voit sa coordinence diminuer (12 dans  $Cr_2As$ , 8 dans  $Rh_3P_2$ ), de même celle du métalloïde passe de 9-prismatique dans  $Cr_2As$  à 7-prismatique dans  $Rh_3P_2$ ; paradoxalement, l'atome en site pyramidal voit croître sa coordinence (9 dans  $Cr_2As$ , 11 dans  $Rh_3P_2$ ), bien que le nombre de liaisons Me(1)—Me(2) (Me = Cr ou Rh) soit plus faible dans  $Rh_3P_2$ . Ce résultat provient de l'existence dans le phosphure de fortes liaisons Rh(1)—Rh(1) [2,850 (2) Å], alors qu'il n'y a pas de liaisons similaires Cr(1)—Cr(1) dans l'arséniure, la distance chrome—chrome y étant trop longue (3,38 Å).

En conclusion, puisque l'étude des phosphures de rhodium  $Rh_2P$  et  $Rh_4P_3$  a montré, pour le premier, le rhodium en site tétraédrique, pour le second, le rhodium en site pyramidal de phosphore, il était prévisible de rechercher dans le système Rh—P un nouveau binaire dans lequel le rhodium occupe simultanément site pyramidal et site tétraédrique de phosphore; ce phosphure est donc  $Rh_3P_2$  dont le rapport Rh/P = 1,5 s'intercale parfaitement entre ceux de  $Rh_2P$ : 2 et de  $Rh_4P_3$ : 1,33.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents (Å<sup>2</sup>) avec écarts-types

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

	x	y	z	$B_{eq}$
Rh(1)	0	$\frac{1}{2}$	0,3692 (3)	0,76 (2)
Rh(2)	0	0	0	0,73 (2)
□	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	
P	0	$\frac{1}{2}$	0,7470 (8)	0,44 (8)

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å), écarts-types entre parenthèses

Rh(1)—P	2,323 (5)	Rh(2)—4P	2,278 (3)
Rh(1)—4P	2,459 (1)	Rh(2)—4Rh(1)	2,815 (1)
Rh(1)—2Rh(2)	2,815 (1)	P—2Rh(2)	2,278 (3)
Rh(1)—4Rh(1)	2,850 (2)	P—Rh(1)	2,323 (5)
		P—4Rh(1)	2,459 (1)

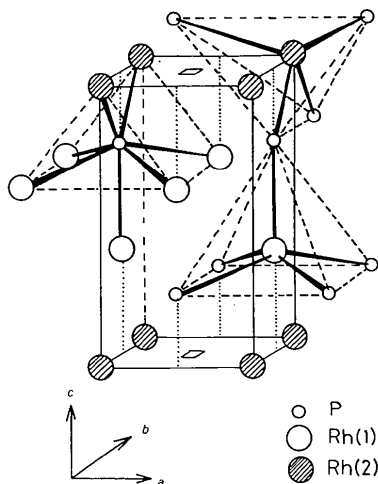


Fig. 1. Représentation de la structure dans l'espace et polyèdres de coordination.

#### Références

- BARSTADT, J., GRONVOLD, F., ROST, E. & VESTERSJO, E. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2865–2879.
- EL GHADRAOUI, E. H. (1982). Thèse 3ème cycle, Rennes.
- FORMAN, S. A. & PEACOCK, M. A. (1949). *Am. Mineral.* **34**, 441–451.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP. A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. ÖLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI. Delft Univ. Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KJEKSHUS, A. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 411–422.
- RUNDQVIST, S. & ERSSON, N. O. (1968). *Ark. Kem.* **30**, 10, 103.
- RUNDQVIST, S. & HEDE, A. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 893–902.
- YAMAGUSCHI, Y., WATANABE, H., YAMAUCHI, M. & TOMIYOSHI, S. (1972). *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 4, 958–963.
- ZUMBUSCH, M. (1940). *Z. Anorg. Chem.* **244**, 317–322.