

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 KIERKEGAARD, P. (1962a). *Ark. Kemi*, **18**, 553–575.
 KIERKEGAARD, P. (1962b). *Ark. Kemi*, **18**, 521–532.

KIERKEGAARD, P. & HOLMIN, S. (1965). *Ark. Kemi*, **23**, 213–221.
 MASSE, R., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & DURIF, A. (1985). *J. Solid State Chem.* **58**, 157–163.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. M. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 2048–2050

Le Phosphite Acide de Lanthane Monohydraté

PAR N. TIJANI, J. DURAND ET L. COT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, URA 999, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 7 mars 1988, accepté le 7 juillet 1988)

Abstract. $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 399.81$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.054$ (2), $b = 9.672$ (3), $c = 7.224$ (2) Å, $V = 458.15$ Å³, $\alpha = 111.35$ (2), $\beta = 75.77$ (2), $\gamma = 118.66$ (2)°, $Z = 2$, $D_m = 2.88$ (1), $D_x = 2.906$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 7.14$ mm⁻¹, $F(000) = 380$, $T = 293$ K, $R = 0.038$ for 868 independent reflexions. The structure consists of three phosphite anions connected by a strong hydrogen bond. The La^{3+} cation is coordinated by seven O atoms of phosphite anions and one O atom of the water molecule.

Introduction. Une précédente étude nous a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs types de sels acides ou neutres d'éléments de terres rares. Ces composés sont différents de par leur degré d'hydratation ou le nombre d'atomes d'hydrogène acide (Larbot, Battou, Durand & Cot, 1982). Les phases déjà isolées sont du type: $\text{MH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ avec $M = \text{La}$ ou Ce ; $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec $M = \text{La}$, Ce , Pr , Nd , Pm , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb ou Lu . L'étude structurale de $\text{NdH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ montre la présence de groupements $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ obtenus par la mise en jeu d'une liaison hydrogène entre deux anions PO_3H^{2-} (Loukili, Durand, Rafiq & Cot, 1988).

La structure cristalline de $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est un nouvel exemple d'arrangement dans cette famille de sels acides de terres rares.

Partie expérimentale. Les cristaux en fines aiguilles se forment par évaporation lente d'une solution obtenue par dissolution de l'oxyde La_2O_3 dans l'acide phosphoreux $\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$. En respectant la stoechiométrie, la phase que l'on obtient, de structure triclinique, correspond à la formule $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Paramètres de maille déterminés par enregistrement en chambre de

Weissenberg (symétrie triclinique $P\bar{1}$) affinés par la méthode des moindres carrés à partir du spectre de poudre, densité mesurée par pycnométrie dans le benzène à 293 K, axe d'allongement c , dimensions du cristal $0,2 \times 0,015 \times 0,015$ mm, diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, mesures d'intensité effectuées au minimum d'absorption (mode aiguille) avec balayage ω - θ , $\theta < 30^\circ$, largeur de balayage $1,20^\circ$; trois réflexions contrôlées mesurées toutes les heures, pas de variation d'intensité supérieure à 0,3%; 3130 réflexions mesurées, 868 réflexions indépendantes conservées avec $\sigma(I)/I < 0,3$; corrections de Lorentz et de polarisation mais pas d'absorption; structure résolue par la méthode de Patterson tridimensionnelle; affinement des paramètres atomiques (sauf pour les atomes d'hydrogène) par la méthode des moindres carrés basée sur F ; facteurs de diffusion atomique de Doyle & Turner (1968) et de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène de PO_3H positionnés par synthèse différence de Fourier, mais non affinés; autres atomes d'hydrogène non observés; cycles finals d'affinement anisotrope pour tous les atomes sauf ceux d'hydrogène; pas de pondération, résidu final de la synthèse de Fourier = $1,36 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; R final 0,038; ordinateur utilisé IBM 3081.

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les valeurs des paramètres atomiques de position en fin d'affinement.* La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan yOz . Cette structure peut être décrite à partir de trois tétraèdres HPO_3H^- centrés en P(1), P(2) et P(3).

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51223: 7 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 1. Paramètres de positions atomique ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique B_{eq} ; les écarts types sont entre parenthèses

Les atomes H(1), H(2) et H(3) ne sont pas affïnés.

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{\AA}^2)$
La	4475 (1)	1209 (1)	3299 (3)	0,78 (1)
P(1)	9086 (5)	1866 (4)	423 (11)	1,31 (5)
P(2)	5748 (5)	2636 (4)	8546 (11)	1,18 (5)
P(3)	2321 (6)	4179 (4)	5496 (11)	1,67 (6)
O(11)	8480 (14)	776 (13)	8373 (25)	1,66 (15)
O(12)	7802 (15)	1411 (13)	2207 (26)	1,97 (16)
OH(1)	1095 (15)	2037 (15)	555 (26)	2,30 (18)
O(21)	5721 (13)	1471 (11)	6457 (25)	1,29 (14)
O(22)	5354 (15)	1792 (15)	49 (28)	2,38 (18)
OH(2)	4512 (32)	3529 (29)	8912 (53)	1,64 (32)
O(31)	2540 (15)	2797 (12)	3803 (24)	1,61 (15)
OH(3)	180 (16)	3859 (17)	5805 (34)	4,24 (26)
O(33)	6502 (15)	4127 (11)	4685 (26)	2,14 (18)
W	1732 (14)	359 (15)	5963 (25)	2,35 (18)
H(1)	9840	3526	751	4
H(2)	7150	4180	8730	4
H(3)	2402	2890	7156	4

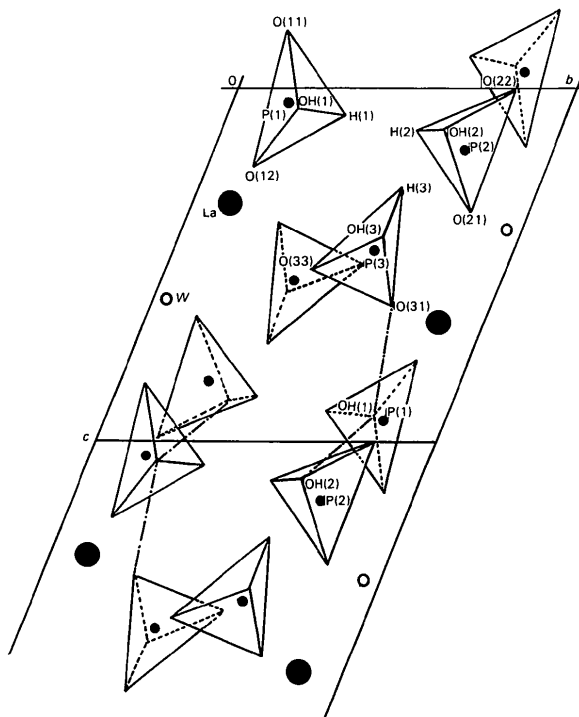


Fig. 1. Représentation de la structure de $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur le plan yOz .

On obtient ainsi des groupements $\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$. Les liaisons hydrogène fortes intervenant dans ces groupements sont courtes, et dirigées de la manière suivante: $(\text{OH})(1) \cdots \text{O}(31) = 2,58$ et $(\text{OH})(2) \cdots \text{OH}(1) = 2,62 \text{ \AA}$. L'angle entre ces deux directions est proche de 90° . Les distances et angles de liaisons dans les anions HPO_3H sont tout à fait comparables avec les valeurs déjà déterminées (Loub, Podlahova & Jecny, 1978; Larbot, Durand & Cot, 1984; Loukili *et al.*, 1988): Tableau 2.

Tableau 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) interatomiques

Groupement HPO_3H^-			
P(1)—O(11)	1,50 (2)	P(2)—OH(2)	1,52 (2)
P(1)—O(12)	1,49 (2)	P(2)—H(2)	1,35 (0)
P(1)—OH(1)	1,56 (1)	P(3)—O(31)	1,49 (1)
P(1)—H(1)	1,36 (0)	P(3)—O(33)	1,48 (1)
P(2)—O(21)	1,51 (2)	P(3)—OH(3)	1,57 (1)
P(2)—O(22)	1,47 (2)	P(3)—H(3)	1,35 (0)
O(11)—P(1)—O(12)	118,8 (7)	O(21)—P(2)—H(2)	113,7 (6)
O(11)—P(1)—OH(1)	107,8 (9)	O(22)—P(2)—H(2)	120,8 (7)
O(12)—P(1)—OH(1)	109,2 (9)	OH(2)—P(2)—H(2)	81,6 (9)
O(11)—P(1)—H(1)	117,5 (7)	O(31)—P(3)—OH(3)	108,4 (8)
O(12)—P(1)—H(1)	109,6 (6)	O(33)—P(3)—O(33)	117,3 (9)
OH(1)—P(1)—H(1)	89,6 (5)	OH(3)—P(3)—O(33)	107,8 (7)
O(21)—P(2)—O(22)	110,5 (8)	O(31)—P(3)—H(3)	105,1 (6)
O(21)—P(2)—OH(2)	113,6 (9)	OH(3)—P(3)—H(3)	98,9 (9)
O(22)—P(2)—OH(2)	113,8 (9)	O(33)—P(3)—H(3)	117,5 (8)
Groupement LaO_8			
La—O(11)	2,48 (1)	La—O(22)	2,46 (2)
La—O(12)	2,53 (1)	La—O(31)	2,55 (1)
La—O(21)	2,58 (1)	La—O(33)	2,44 (1)
La—OH(2)	2,59 (1)	La—W	2,56 (1)

Liaisons hydrogène			
Distance: W—O (\AA)		Distance: OH—O (\AA)	
W—O(11)	2,88 (1)	OH(1)—O(31)	2,58 (2)
W—O(11)	2,93 (2)	OH(2)—OH(1)	2,62 (3)
W—O(12)	2,70 (1)	OH(3)—OH(3)	2,99 (3)
W—O(21)	2,92 (1)		
W—O(31)	3,02 (1)		

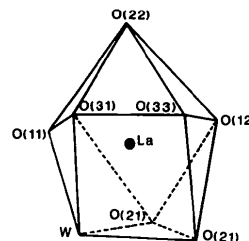


Fig. 2. Schéma représentant l'environnement du lanthane.

L'ion La^{3+} est situé au centre d'un antiprisme (Fig. 2) à base carrée constitué par sept atomes d'oxygène de sept anions HPO_3H différents et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. Les distances La—O varient entre 2,44 et 2,59 \AA (Tableau 2); les plus courtes distances La—La sont de 4,396 \AA .

La molécule d'eau assure, par un réseau complexe de liaisons hydrogène faibles, la cohésion de l'édifice cristallin. En effet cinq atomes d'oxygène de cinq anions HPO_3H^- sont à des distances variant entre 2,70 et 3,02 \AA de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (Tableau 2).

La structure de ce phosphite acide de lanthane peut donc être décrite à partir de groupement $\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ individualisés reliés entre eux par des polyères de coordination autour de La^{3+} et un réseau complexe de liaisons hydrogène. Ces groupements $\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ sont décrits pour la première fois.

Il semble qu'avec l'anion phosphite acide on ait la formation d'anions isolés HPO_3H^- comme dans Ca-

(HPO₃H)₂·H₂O (Larbot *et al.*, 1984) ou complexes tels que HP₂O₆H₂²⁻ dans Cd(HPO₃H)₂·H₂O (Loub *et al.*, 1978) ou H₃P₃O₉H₃³⁻ dans La(HPO₃H)₃·H₂O. Par contre dans le cas des phosphites neutres seul le groupement PO₃H²⁻ isolé a pu être mis en évidence comme dans (NH₄)₂PO₃H·H₂O (Rafiq, Durand & Cot, 1982).

Références

DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.

LARBOT, A., BAITOU, N., DURAND, J. & COT, L. (1982). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. II*, 294, 1073–1076.

LARBOT, A., DURAND, J. & COT, L. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 508, 154–158.

LOUB, J., PODLAHOVA, J. & JECNY, J. (1978). *Acta Cryst.* B34, 32–34.

LOUKILI, M., DURAND, J., RAFIQ, M. & COT, L. (1988). *Acta Cryst.* C44, 6–8.

RAFIQ, M., DURAND, J. & COT, L. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 484, 187–194.

STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.

Acta Cryst. (1988). C44, 2050–2051

Diammonium Hexafluorozirconate

BY ALLAN ZALKIN

Materials and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720, USA

AND DAVID EIMERL AND STEPHAN P. VELSKO

Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California 94550, USA

(Received 3 May 1988; accepted 29 June 1988)

Abstract. (NH₄)₂ZrF₆, $M_r = 241.29$, orthorhombic, $Pca2_1$, $a = 13.398$ (8), $b = 7.739$ (3), $c = 11.680$ (4) Å, $V = 1211.1$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 2.65$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 18.36$ cm⁻¹, $F(000) = 928$, $T = 296$ K, $R = 0.026$ for 6359 [$F^2 > \sigma(F^2)$] of 7225 total unique data. Zr₂F₁₂ units extend in an infinite chain along the c axis. Each Zr has 8 fluorine neighbors with distances ranging from 2.02 to 2.34 Å.

Experimental. Diammonium hexafluorozirconate was investigated for its second-harmonic generating properties, and a crystal structure was determined to study the relationship of the structure to the optical properties. Crystals of the title compound were purchased from Cleveland Crystals Inc. Colorless crystal, 0.16 × 0.19 × 0.34 mm; modified Picker automatic diffractometer, graphite monochromator; cell dimensions from 35 reflections, $20 < 2\theta < 33^\circ$; analytical absorption correction, range 1.29 to 1.44; max. $(\sin\theta)/\lambda = 1.00$ Å⁻¹, h 0 to 26, k 0 to 15, l -23 to 16; four standard reflections, $\sigma = 2.3, 3.1, 1.7, 3.8\%$, data corrected for variations; 7237 data, 7225 unique (Friedel pairs not combined), $R_{\text{int}} = 0.026$, 33 data [$(\sin\theta)/\lambda < 0.15$ Å⁻¹] given zero weight; Zr positions from Patterson function, remaining atomic positions from ΔF maps; refinement on F , 6359 $F > \sigma(F^2)$ data, non-hydrogen atoms anisotropic, H atoms included with distance constraints (Waser, 1963), tetrahedral geometry, and isotropic thermal parameters (thermal

parameters of H atoms of the same ammonium group constrained to the same value); 215 parameters [one scale factor, 18 anisotropic atoms (z parameter of Zr is fixed), 16 H atoms with four isotropic thermal parameters, and a Rogers (1981) parameter η]; $R = 0.026$ (non-zero weighted data); R (all data) = 0.035; $wR = 0.034$; $S = 1.10$; $w = 4F^2/[\sigma^2(F^2) + (0.04F^2)^2]$; $\eta = 1.22$ (6); max. $\Delta/\sigma < 0.002$; max. empirical isotropic correction for extinction 30% of F ; max. and min. of ΔF synthesis 0.8 and -0.6 e Å⁻³; scattering factors from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); local unpublished programs and ORTEP (Johnson, 1965). Atomic coordinates are listed in Table 1,* with the atomic numbering scheme shown in Fig. 1. Selected distances and angles are given in Table 2.

Discussion. The structure consists of Zr₂F₁₂ units extended in infinite chains along the c axis and ammonium ions hydrogen bonded in a complex three-dimensional network to these chains. The Zr atoms are each coordinated to eight F atoms. A triangle

* Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters, H-atom parameters, distance restraints, interatomic distances and angles have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 51198 (18 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.