

Fig. 2. [100] projection of layers of LaO₄S₄ square antiprisms lying at $x = 0.16$ and $x = 0.34$. Thick lines correspond to short S—S distances.

precise, do not differ significantly from those of Dugué (1978); however, the anisotropic thermal parameters are more consistent with the structure. Thermal motion is now almost isotropic in the bc plane while a large discrepancy between U_{22} and U_{33} values was reported by Dugué (1978).

The structure can be described as built up of slightly distorted LaS₄O₄ square antiprisms. These polyhedra share edges in the bc plane and along a . They build infinite (100) layers connected together either by oxygen or disulfide common planes. Short S—S distances [$d = 2.103(2)$ Å] are consistent with the presence of expected disulfide S₂²⁻ groups.

References

- ALVES, R. V., BUCHANAN, R. A., WICKERSHEIM, K. A. & YATES, E. A. C. (1971). *J. Appl. Phys.* **42**, 3043–3048.
 BALLESTRACCI, R. (1967). *Mater. Res. Bull.* **2**, 473–479.
 BORODULENKO, G. P., ELISEEV, A. A., KUZ'MICHEVA, G. M., PEREPELKIN, I. V. & PONOMAREV, N. M. (1984). *Zh. Neorg. Khim.* **29**, 198–201.
 DUGUÉ, J. (1978). Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Paris VI, France.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 KHODADAD, P., TAT TEK, FLAHAUT, J. & DOMANGE, L. (1965). *C. R. Acad. Sci.* **260**, 2235–2238.
 KLAASSEN, D. B. M., VAN LEUKEN, C. M. G. & MAESSEN, K. M. H. (1988). *J. Lumin.* **40–41**, 696–697.
 LEBLANC, M., FERREY, G., DE PAPE, R. & TEILLET, J. (1984). *Acta Cryst.* **C41**, 657–660.
 OSTORÉRO, J., FADLY, M. A. & MAKRAM, H. (1976). Proc. 12th Rare-Earth Research Conference, Vol. 2, pp. 943–952.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 WICHELHAUS, W. (1978). *Naturwissenschaften*, **65**, 593–594.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1378–1381

Structure de Cu(HPO₃H)₂

PAR M. SGHYAR

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Faculté des Sciences, Fès, Maroc

J. DURAND ET L. COT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312 du CNRS), ENSCM, 8 rue de l'École Normale, 34053 Montpellier CEDEX, France

ET M. RAFIQ

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Faculté des Sciences, Fès, Maroc

(Reçu le 28 septembre 1989, accepté le 7 décembre 1989)

Abstract. Copper bis(hydrogenphosphonate), Cu(HPO₃H)₂, $M_r = 225.5$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 7.4748(6)$, $b = 9.9406(7)$, $c = 7.5175(5)$ Å, $\beta =$

$99.722(4)^\circ$, $V = 550.55(8)$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 2.81(1)$ (by pycnometry), $D_x = 2.722$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 4.323$ mm⁻¹, $F(000) = 444$, room

0108-2701/90/081378-04\$03.00

© 1990 International Union of Crystallography

Tableau 1. Paramètres de position atomique ($\times 10^5$ pour Cu, $\times 10^4$ pour P et $\times 10^3$ pour H) et coefficients équivalents d'agitation thermique U_{eq} ($\times 10^3$) et isotrope pour les atomes d'hydrogène ($\times 10^2$): les écarts types sont entre parenthèses

	x	y	z	$U_{eq}(\text{Å}^2)$
Cu	57110 (7)	41837 (5)	69293 (7)	122 (2)
P(1)	2266 (1)	2995 (1)	4631 (1)	139 (5)
P(2)	2693 (1)	4333 (1)	9505 (1)	164 (5)
O(11)	3949 (4)	3869 (3)	4737 (4)	151 (13)
O(12)	2505 (4)	1899 (3)	6035 (4)	189 (15)
O(13)	1814 (6)	2467 (5)	2664 (5)	364 (15)
O(21)	2577 (4)	325 (3)	9024 (4)	181 (14)
O(22)	1211 (4)	9907 (3)	1842 (4)	195 (15)
O(23)	836 (5)	3812 (6)	8508 (6)	491 (29)
H(11)	86 (5)	372 (4)	475 (5)	0 (1)
H(22)	350 (5)	317 (4)	13 (5)	0 (1)
H(1)	503 (12)	68 (9)	838 (5)	12 (4)
H(2)	176 (8)	179 (5)	266 (8)	2 (2)

temperature. Final $R = 0.053$, $wR = 0.044$ for 1677 independent reflections. The structure is built up of HPO_3H^- tetrahedra and CuO_6 octahedra distorted by the Jahn-Teller effect. Two CuO_6 octahedra share one edge. Four hydrogenphosphite anions are hydrogen bonded together and constitute an $(\text{HPO}_3\text{H})_4^-$ anion.

Introduction. Récemment de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude chimique et structurale de phosphites acides. Ces études concernent principalement les sels de cations alcalins (Kratohvil & Podlahova, 1983; Melichar, Kratohvil & Podlahova 1984) et alcalino-terreux (Larbot, Durand & Cot, 1984; Loukili, Durand, Rafiq & Cot, 1988; Tijani, Durand & Cot, 1988). Dans le cadre des éléments de transition, seul le phosphite neutre de cuivre est connu (Handlovic, 1969). Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude générale des phosphites acides et concerne plus particulièrement la résolution structurale du phosphite acide de cuivre de formule $\text{Cu}(\text{HPO}_3\text{H})_2$.

Partie expérimentale. Cristaux de $\text{Cu}(\text{HPO}_3\text{H})_2$ obtenus par évaporation lente à 323 K d'une solution contenant 0,5 g de CuO , 1,5 g de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$ et 20 cm^3 d'eau. Cristaux de couleur bleu précipitant sous forme de bâtonnets parallélépipédiques. Dimensions du cristal $0,0175 \times 0,095 \times 0,019 \text{ mm}$. Etudes préliminaires radiocristallographiques en chambre de Weissenberg. Paramètres de maille cristalline affinés par moindres carrés à partir de 31 réflexions optimisées sur diffractomètre automatique 4 cercles Stoe; monochromateur: cristal de graphite; domaine de mesure $2 < 2\theta < 70^\circ$; balayage $\theta-2\theta$; 5086 réflexions mesurées; 1677 conservées $F > 5\sigma(F)$. Corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption effectuées par programme *SHELX76* (Sheldrick,

1976); valeurs extrêmes des corrections d'absorption déterminées à partir de l'indexation des faces du cristal $0,07 < \mu R < 0,41$.

Trois réflexions contrôles ($\bar{1}21$, 202 , 141) mesurées toutes les 90 min; pas de variation significative; $-12 \leq h \leq +12$, $-15 \leq k \leq +15$, $0 \leq l \leq 12$; structure résolue par la méthode de l'atome lourd; positions des atomes de phosphore, oxygène et hydrogène déterminées à l'aide des écarts de densités électroniques tridimensionnelles; $w(F_o - F_c)^2$ minimisé par méthode des moindres carrés à matrice totale. Affinement isotrope des atomes d'hydrogène, $R = 0.054$, $wR = 0.044$; schéma de pondération $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.000069(F_o)^2]$; résidu final maximum en différence de Fourier 0.3 e \AA^{-3} . Facteur de diffusion atomique à partir des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Calculateur IBM 3083. Programmes *SHELX76* (Sheldrick 1976).

Discussion. Le Tableau 1* rassemble les valeurs finales des positions atomiques avec leurs écarts types ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents.

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan xOz . La structure peut être décrite sur la base de deux octaèdres ayant une arête commune. Le cation Cu^{2+} présente, sous l'effet Jahn-Teller, une déformation quadratique de l'octaèdre. Celui-ci est formé par quatre atomes d'oxygène O(11), O(12), O(21), O(22) avec une distance moyenne de $1,957 \text{ \AA}$ auxquels s'ajoute un cinquième atome d'oxygène O'(11) situé dans une direction perpendiculaire au plan des atomes d'oxygène précédents et distant de

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52851: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

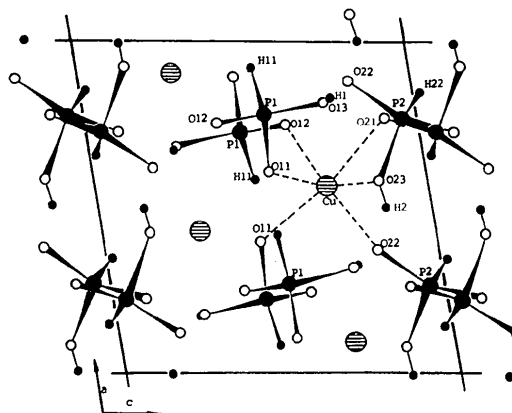


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOz .

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de liaison dans les groupements HPO₃H⁻, CuO₆ et dans le réseau de liaisons hydrogènes

(a) Groupements HPO ₃ H ⁻				
P(1)—O(11)	1,520 (3)	P(2)—O(21)	1,520 (3)	
P(1)—O(12)	1,506 (3)	P(2)—O(22)	1,517 (3)	
P(1)—O(13)	1,552 (4)	P(2)—O(23)	1,551 (4)	
P(1)—H(11)	1,290 (4)	P(2)—H(22)	1,350 (4)	
O(11)—P(1)—O(12)	112,2 (2)	O(21)—P(2)—O(22)	113,2 (2)	
O(11)—P(1)—O(13)	106,8 (2)	O(21)—P(2)—O(23)	110,5 (2)	
O(11)—P(1)—H(11)	111 (2)	O(21)—P(2)—H(22)	114 (2)	
O(12)—P(1)—O(13)	113,8 (2)	O(22)—P(2)—O(23)	110,1 (2)	
O(12)—P(1)—H(11)	111 (2)	O(22)—P(2)—H(22)	107 (2)	
O(13)—P(1)—H(11)	102 (2)	O(23)—P(2)—H(22)	101 (2)	
(b) Groupement CuO ₆				
Cu—O(11)	1,953 (3)	Cu—O(12)	1,927 (3)	
Cu—O(11)	2,343 (3)	Cu—O(22)	1,970 (3)	
Cu—O(2)	1,980 (3)	Cu—O(23)	3,201 (6)	
(c) Liaisons hydrogènes				
	O—H	H...O	O...O	O—H...O
O(23)—H(2)...O(21)	0,77 (9)	2,01 (9)	2,672 (5)	144 (9)
O(13)—H(1)...O(22)	0,67 (6)	2,00 (6)	2,639 (6)	161 (6)

2,343 Å. Un sixième atome d'oxygène O(23) diamétralement opposé à O(11) et situé à une distance de 3,201 Å, complète cet octaèdre très déformé. L'arête O(11)—O'(11) est commune à deux octaèdres identiques déduits l'un de l'autre par le centre de symétrie. Un second groupe de deux octaèdres est obtenu par l'axe hélicoïdal 2₁. Chacun de ces bi-octaèdres est dirigé suivant les directions [101] ou [10 $\bar{1}$].

Les deux atomes de phosphore indépendants P(1) et P(2) possèdent un environnement tétraédrique formé par deux atomes d'oxygène, un groupement hydroxyle OH et un atome d'hydrogène. Les longueurs des liaisons P—O sont assez comparables lorsque l'oxygène n'est pas directement lié à un atome d'hydrogène; la longueur moyenne de ces liaisons est alors de 1,515 Å, ce qui correspond bien aux valeurs habituellement observées. On constate en revanche une sensible augmentation de la longueur de la liaison P—O lorsque l'oxygène: O(13) ou O(23) appartient à un groupement hydroxyle OH, la valeur moyenne observée dans ce cas est de 1,551 Å. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas des hydrogénophosphates Cu[PO₃(OH)].H₂O (Boudjada, 1980) et Zn₃[PO₃(OH)]₃.3H₂O (Riou, Cudennec & Gerault, 1987). Chaque atome d'oxygène est commun entre un octaèdre et un tétraèdre HPO₃H⁻.

Les différents polyèdres précédemment décrits mettent en commun des atomes d'oxygène, contribuant ainsi à l'enchaînement structural tridimensionnel au sein duquel alternent deux octaèdres [CuO₆] entourés de six tétraèdres HPO₃H⁻.

Les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles portés par P(1) et P(2) jouent des rôles différents. L'atome O(23) portant H(2) entre dans la coordination de Cu²⁺ avec une distance Cu—O(23) = 3,201 Å

alors que l'atome O(13) portant H(1) n'est lié qu'au phosphore P(1). Cependant les distances P(1)—O(13) et P(2)—O(23) sont tout à fait équivalentes et relativement courtes (1,552 et 1,551 Å) ce qui peut s'expliquer par la liaison très faible observée pour Cu—O(23).

Les angles P—O—Cu (avec O non lié à H) sont compris entre 125 et 139°. O(11) participe à l'environnement de deux Cu²⁺ par l'intermédiaire de l'arête commune O(11)—O'(11) avec un angle Cu—O(11)—Cu = 101,5°. Les atomes O(12), O(21) et O(22) liés à P(1) ou à P(2) n'ont qu'un seul ion Cu²⁺ dans leur environnement. Pour O(12) un deuxième ion Cu²⁺ est rejeté à 3,3 Å.

Les atomes d'hydrogène H(11) et H(22) ne sont liés qu'aux atomes de phosphore comme on le rencontre toujours dans les ions phosphites.

Un réseau de liaisons hydrogènes met en jeu quatre anions HPO₃H⁻. Ce réseau est constitué de la façon suivante: deux tétraèdres HPO₃H⁻ centrés sur P(2) mettent en jeu deux liaisons hydrogènes entre O(23)—H(2)...O(21), le troisième atome d'oxygène O(22) des deux tétraèdres précédents participe à une liaison hydrogène avec le tétraèdre centré sur P(1) suivant O(13)—H(1)...O(22). Les distances de ces deux types de liaisons hydrogènes sont notées dans le Tableau 2. Ce réseau de liaisons hydrogènes faisant participer quatre anions HPO₃H⁻ permet la constitution de groupements anioniques indépendants de formule (HPO₃H)₄⁴⁻.

La projection de la structure suivant c est donnée dans le Fig. 2.

Nous remercions M. M. Leblanc du Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques (URA 449 du CNRS) de l'Université du Maine au Mans (F) pour

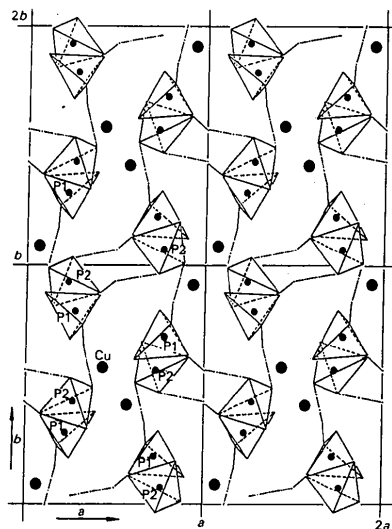


Fig. 2. Projection de la structure suivant c.

son aimable contribution à l'enregistrement des données.

Références

- BOUDJADA, A. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 1083–1090.
 HANDLOVIC, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 227–231.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV.
 Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 KRATOCHVIL, B. & PODLAHOVA, J. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 326–328.

- LARBOT, A., DURAND, J. & COT, L. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 154–158.
 LOUKILI, M., DURAND, J., RAFIQ, M. & COT, L. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 6–8.
 MELICHAR, Z., KRATOCHVIL, B. & PODLAHOVA, J. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 720–722.
 RIOU, A., CUDENNEC, Y. & GERAULT, Y. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 194–197.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
 TUANI, N., DURAND, J. & COT, L. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 2048–2050.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1381–1383

Non-Stoichiometry in the $\text{KM}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -Tunnel Structure: the Oxide $\text{K}_{0.75}\text{MoNbP}_3\text{O}_{12}$

BY A. LECLAIRE, M. M. BOREL, A. GRANDIN AND B. RAVEAU

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux-CRISMAT, ISMRa Boulevard du Maréchal Juin, 14032 Caen CEDEX, France

(Received 26 June 1989; accepted 8 December 1989)

Abstract. $\text{K}_{0.75}\text{MoNbP}_3\text{O}_{12}$, $M_r = 503.009$, orthorhombic, $Pbcm$, $a = 8.8518$ (5), $b = 9.1453$ (11), $c = 12.5174$ (11) Å, $V = 1013.3$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.300$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 3.13$ mm⁻¹, $F(000) = 953$, $T = 294$ K, $R = 0.029$, $wR = 0.033$ for 1235 observed reflections. This compound is isostructural with $\text{KM}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ -type oxides. Its framework is built up from MoO_6 octahedra and PO_4 tetrahedra which delimit tunnels running along **b**. Different from $\text{KM}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, the tunnels are partly occupied by the potassium ions which are distributed at random.

Introduction. Comparison of niobium and molybdenum phosphates shows that the mixed frameworks of these oxides, built up from NbO_6 or MoO_6 octahedra and PO_4 tetrahedra, are very different in spite of the existence of both elements in oxidation states IV and V. The difference observed for the Mo^{V} phosphates is not unexpected, owing to the particular electronic structure of this cation which leads to an abnormally short Mo—O distance as shown, for instance, by α - $\text{KM}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (Leclaire, Monier & Raveau, 1983), α - and β - $\text{CsMo}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (Lii & Haushalter, 1987), β - $\text{RbMo}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (Riou & Goreaud, 1989), γ - $\text{CsMo}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (Chen, Lii & Wang, 1988), δ - $\text{KM}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1989a) and $A\text{Mo}_5\text{P}_8\text{O}_{33}$ ($A = \text{Li, Na, Ag}$) (Lii, Johnston, Goshorn & Haushalter, 1987). But the niobium phosphates differ also from the molybdenum phosphates by the existence of mixed-valence

compounds $\text{Nb}^{\text{V}}\text{—Nb}^{\text{IV}}$ characterized by a delocalization of the electrons as shown for the oxides $\text{KNb}_3\text{P}_3\text{O}_{15}$ (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1989b), $\text{K}_7\text{Nb}_{14}\text{P}_9\text{O}_{60}$ (Leclaire, Benabbas, Borel, Grandin & Raveau, 1989) and $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ (Benabbas, Borel, Grandin, Leclaire & Raveau, 1990). The most surprising feature concerns the comparison of Nb^{IV} and Mo^{IV} . Although MoO_2 and NbO_2 belong to the same rutile-type structure, under the same experimental conditions we obtain different results for the same formulation. For molybdenum, $\text{KM}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (Leclaire & Raveau, 1988) with Mo^{IV} only is obtained whereas, for niobium, we always obtain phases with mixed-valence niobium phosphates: $\text{Nb}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1989c) and $\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (Leclaire, Borel, Grandin & Raveau, 1990). In order to understand this difference, an attempt to substitute niobium for molybdenum in the oxide $\text{KM}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ was made. We report here the crystal structure of the oxide $\text{K}_{0.75}\text{MoNbP}_3\text{O}_{12}$.

Experimental. The synthesis was performed in two steps. First $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, MoO_3 , Nb_2O_5 and K_2CO_3 were mixed in an agate mortar in the molecular ratio to obtain the stoichiometry $\text{KM}_{0.5}\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ and heated in air to decompose the potassium carbonate and the ammonium phosphate. The resulting mixture was then added to the required amount of molybdenum and placed in an evacuated silica ampoule. This mixture was heated for 5 d at 1373 K and then