

WQ thanks the College of Mathematical and Physical Sciences of The Ohio State University for a postdoctoral fellowship.

#### References

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, USA.
- COOK, N., SMART, L. & WOODWARD, P. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1744–1746.
- HALES, L. A. W. & IRVING, R. J. (1967). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1932–1935.
- JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J., NELSON, W. S. H., VARGAS, M., BRAGA, D. & MCPARTLIN, M. (1983). *J. Organomet. Chem.* **249**, C21–C24.
- JOHNSON, B. F. G., LEWIS, J., RAITHY, P. R., SHELDRIK, G. M., WONG, K. & MCPARTLIN, M. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 673–676.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MOSS, J. R., NIVEN, M. L. & SUTTON, E. E. (1988). *Inorg. Chim. Acta*, **147**, 251–256.
- PSARO, R., UGO, R., ZANDERIGHI, G. M., BESSON, B., SMITH, A. K. & BASSET, J. M. (1981). *J. Organomet. Chem.* **213**, 215–247.
- RIVERA, A. V., SHELDRIK, G. M. & HURSTHOUSE, M. B. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3376–3379.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 8–10

## Structure Cristalline du Phosphite Acide de Fe<sup>III</sup>, Fe(HPO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>

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, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX 2, France*

ET M. RAFIQ

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

(Reçu le 28 septembre 1989, accepté le 7 juin 1990)

**Abstract.** Fe(HPO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>,  $M_r = 298.8$ , monoclinic,  $Cc$ ,  $a = 13.619$  (4),  $b = 6.422$  (1),  $c = 9.699$  (3) Å,  $\beta = 106.27$  (2)°,  $V = 814.3$  (7) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 2.507$  (by picnometry),  $D_x = 2.438$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 2.21$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 428$ , room temperature. Final  $R = 0.051$ ,  $wR = 0.035$  for 642 independent reflections. Fe(HPO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub> has been studied by single-crystal X-ray analysis with an automatic diffractometer. The structure is built up of a three-dimensional network of FeO<sub>6</sub> octahedra and HPO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> tetrahedra. Three hydrogenphosphite anions are hydrogen bonded and constitute an (HPO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub><sup>-</sup> anion.

**Introduction.** Cette étude structurale s'inscrit dans le cadre de l'étude générale des phosphites acides réalisée au laboratoire (Larbot, Durand & Cot, 1984; Loukili, Durand, Rafiq & Cot, 1988; Tijani, Durand & Cot, 1988). Une précédente étude nous a permis de décrire la structure du phosphite acide de cuivre divalent Cu(HPO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> et de montrer la présence de groupements (HPO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub><sup>-</sup> obtenus par mise en jeu de

liaisons hydrogènes entre quatre anions HPO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> (Sghyar, Durand, Cot & Rafiq, 1990).

La structure cristalline de Fe(HPO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub> est un nouvel exemple d'arrangement dans cette famille de sels acides de métaux de transition 3d.

**Partie expérimentale.** Cristaux de Fe(HPO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub> obtenus par évaporation lente à 363 K d'une solution contenant de l'acide phosphoreux et de l'oxyde ferrique dans un rapport molaire de 4 pour 1. Cristaux précipitant sous forme de bâtonnets parallélépipédiques (0,015 × 0,015 × 0,120 mm). Etudes préliminaires radiocristallographiques en chambre de Weissenberg (symétrie monoclinique  $C2/c$  ou  $Cc$ ). Paramètres de maille cristalline affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions ( $10 < \theta < 20^\circ$ ) optimisées sur diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4; mesures d'intensités effectuées au minimum d'absorption avec balayage  $\omega$ - $\theta$ ;  $0 \leq l \leq 11$ ,  $0 \leq k \leq 7$ ,  $-14 \leq h \leq 14$ ;  $\theta < 25^\circ$ ; largeur de balayage  $1.20^\circ$ ; trois réflexions contrôles (013, 204, 020) mesurées toutes les heures; pas de variation d'intensité supé-

ieuse à 0,3%; 1666 réflexions mesurées et 642 réflexions indépendantes conservées avec  $(F) > 5\sigma(F)$ ;  $R_{\text{int}} = 0,035$ ; correction de Lorentz et de polarisation mais pas d'absorption; groupe non centrosymétrique  $Cc$  choisi par test de génération de second harmonique positif; structure résolue par la méthode de l'atome lourd; positions des atomes de phosphore et d'oxygène 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; positions des atomes d'hydrogène déterminées en tenant compte des distances P—O et O...O permettant l'établissement de liaisons hydrogènes par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène acide et des distances classiques P—H  $\sim 1,40$  Å pour les atomes d'hydrogène portés par le phosphore de l'anion phosphite; affinement anisotrope des atomes (mais pas des atomes d'hydrogène);  $R = 0,051$ ,  $wR = 0,035$ ; schéma de pondération  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0,000047F_o^2]$ ;  $\Delta/\sigma_{\text{moyen}} = 0,001$ ,  $\Delta/\sigma_{\text{max}} = 0,018$  {pour  $y[\text{O}(32)]$ }; résidu final maximum en différence de Fourier  $0,8$  e Å<sup>-3</sup>;  $S = 1,92$ ; facteurs de diffusion atomique à partir des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV); calculateur IBM 3083; programme *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.\*

Conformément à la formule proposée, la structure de  $\text{Fe}(\text{HPO}_3\text{H})_3$  (Fig. 1) contient un atome de fer et trois anions phosphites indépendants.

Le Tableau 2 donne les valeurs des principaux angles et distances de liaisons dans les divers polyèdres. Chacun des atomes de phosphore indépendants P(1), P(2) et P(3) est entouré par deux atomes d'oxygène, un groupement hydroxyle OH et un atome d'hydrogène. La longueur moyenne de la liaison P—O est de 1,508 Å lorsque l'oxygène n'est pas lié à un atome d'hydrogène. En revanche, lorsque l'oxygène: O(13), O(23) ou O(32) appartient à un groupement hydroxyle OH, la valeur moyenne observée dans ce cas est de 1,558 Å. Ces valeurs sont compatibles à celles habituellement observées (Larbot *et al.*, 1984; Loukili *et al.*, 1988; Tijani *et al.*, 1988) et peuvent être considérées comme valeurs moyennes pour le groupement  $\text{HPO}_3\text{H}^-$ .

L'ion métallique  $\text{Fe}^{3+}$  est au centre d'un octaèdre régulier formé par six atomes d'oxygène de six ions  $\text{HPO}_3\text{H}^-$  différents. Les octaèdres  $\text{FeO}_6$  sont liés

Tableau 1. Paramètres de positions atomiques ( $\times 10^4$ ) et coefficient équivalent d'agitation thermique  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^3$ ) et isotrope pour les atomes d'hydrogène ( $\times 10^2$ ), les écarts types sont entre parenthèses

$$U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$ ou $U_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Fe	1940	997 (3)	1380	10 (1)
P(1)	1996 (3)	4108 (6)	5658 (4)	13 (2)
P(2)	434 (2)	966 (6)	8162 (3)	13 (2)
P(3)	3574 (2)	349 (5)	9439 (4)	13 (2)
O(11)	2063 (7)	2078 (12)	6403 (13)	15 (5)
O(12)	1913 (8)	4057 (13)	1623 (10)	16 (5)
O(13)	1049 (6)	4218 (14)	4299 (8)	16 (5)
O(21)	640 (7)	1110 (14)	9764 (9)	13 (5)
O(22)	971 (7)	823 (16)	2674 (9)	17 (5)
O(23)	4266 (7)	4395 (19)	2474 (12)	34 (6)
O(31)	3174 (7)	1132 (16)	3184 (10)	13 (5)
O(32)	4359 (7)	791 (19)	5678 (9)	24 (5)
O(33)	2783 (7)	1299 (12)	74 (9)	14 (5)
H(1)	2860	4620	5200	4
H(2)	777	2710	7578	4
H(3)	4233	1896	9201	4
H(13)	1020	2970	3710	4
H(23)	3810	3770	2850	4
H(32)	4780	1830	5390	4

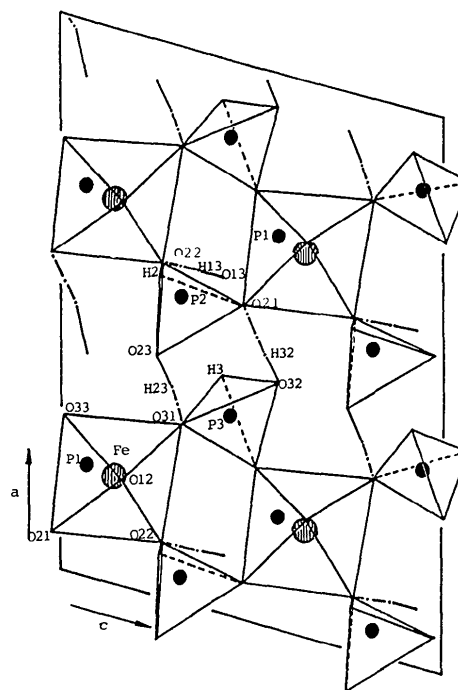


Fig. 1. Projection de la maille sur le plan  $x0z$ .

entre eux par l'intermédiaire de deux tétraèdres, centrés sur P(2) et P(3), suivant la direction  $[001]$ , alors que le tétraèdre centré sur P(1) assure la liaison des octaèdres suivant la direction  $[010]$  formant ainsi des couches parallèles au plan  $bc$ . La cohésion de l'édifice structural est assurée par des liaisons hydrogènes. Ces liaisons sont soit:

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53284: 6 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.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de liaison dans les groupements HPO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>, FeO<sub>6</sub> et dans le réseau de liaisons hydrogènes

Groupements HPO <sub>3</sub> H <sup>-</sup>			
P(1)—O(11)	1,481 (10)	P(2)—O(21)	1,502 (9)
P(1)—O(12)	1,529 (10)	P(2)—O(22)	1,508 (10)
P(1)—O(13)	1,566 (9)	P(2)—O(23)	1,560 (10)
P(1)—H(1)	1,41	P(2)—H(2)	1,40
P(3)—O(31)	1,520 (10)	P(3)—O(32)	1,550 (10)
P(3)—O(33)	1,511 (9)	P(3)—H(3)	1,40
O(11)—P(1)—O(12)	112,6 (6)	O(21)—P(2)—O(22)	113,9 (5)
O(11)—P(1)—O(13)	112,6 (6)	O(21)—P(2)—O(23)	108,9 (6)
O(12)—P(1)—O(13)	107,2 (5)	O(22)—P(2)—O(23)	106,2 (6)
O(11)—P(1)—H(1)	114	O(21)—P(2)—H(2)	112
O(12)—P(1)—H(1)	103	O(22)—P(2)—H(2)	103
O(13)—P(1)—H(1)	106	O(23)—P(2)—H(2)	111
O(31)—P(3)—O(32)	109,9 (6)	O(31)—P(3)—H(3)	114
O(31)—P(3)—O(33)	116,3 (5)	O(32)—P(3)—H(3)	97
O(32)—P(3)—O(33)	106,9 (5)	O(33)—P(3)—H(3)	110
Groupement FeO <sub>6</sub>			
Fe—O(11)	1,981 (8)	Fe—O(21)	2,010 (9)
Fe—O(12)	1,981 (9)	Fe—O(22)	2,063 (9)
Fe—O(33)	1,943 (9)	Fe—O(31)	2,061 (9)

Liaisons hydrogènes				
O—H...O	OH (Å)	H...O (Å)	O...O (Å)	O—H...O (°)
O(13)—H(13)...O(22)	0,98	1,69	2,675 (13)	179
O(23)—H(23)...O(31)	0,90	1,97	2,766 (15)	146
O(32)—H(32)...O(21)	0,97	1,97	2,942 (14)	178

de type intracouche: O(13)—H(13)...O(22);  
de type intercouche: O(23)—H(23)...O(31) et  
O(32)—H(32)...O(21).

Les liaisons hydrogènes O(13)—H(13)...O(22) et  
O(32)—H(32)...O(21) sont linéaires alors que

O(23)—H(23)...O(31) fait un angle de 146°. L'atome d'hydrogène non acide du groupement HPO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> ne participe qu'à l'environnement du phosphore. Cette particularité a déjà été constatée dans le cas du Cu(HPO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>.

Les tétraèdres centrés sur P(2) et P(3) sont liés par deux liaisons hydrogènes: O(23)—H(23)...O(31) et O(32)—H(32)...O(21). Le troisième tétraèdre centré sur P(1) est lié à P(2) par la liaison hydrogène O(13)—H(13)...O(22). Ces trois anions HPO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> ne sont pas en chaîne linéaire, mais l'angle P(1)—P(2)—P(3) est de 98,5°. Il existe donc au sein de cette structure un groupement privilégié de trois hydrogénéophosphites, qui, compte tenu de la force des liaisons hydrogènes, se rapproche d'un trimère anionique de formule (H<sub>6</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sup>3-</sup>. Ce type d'arrangement a déjà été observé dans le cas de La(HPO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (Tijani *et al.*, 1988).

#### Références

- 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.  
SGHYAR, M., DURAND, J., COT, L. & RAFIQ, M. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 1378–1381.  
SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.  
TIJANI, N., DURAND, J. & COT, L. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 2048–2050.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 10–12

## Synthèse et Structure du Borate de Thorium: ThB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

PAR ALAIN COUSSON

*Institut Curie, Section de Physique et Chimie, UA CNRS 448, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris, CEDEX 05, France*

ET MADELEINE GASPERIN

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris, CEDEX 05, France*

(Reçu le 25 septembre 1989, accepté le 18 juin 1990)

**Abstract.** ThB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *M<sub>r</sub>* = 333·66, monoclinic, *C2/c*, *a* = 11·545 (3), *b* = 6·937 (2), *c* = 10·263 (3) Å, *β* = 101·5 (3)°, *V* = 805·44 Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *D<sub>x</sub>* = 5·5 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Cu *Kα*) = 1·5418 Å, *μ* = 120 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1120, *T* = 290 K, *R* = 0·070, *wR* = 0·101 for 665 reflexions with *I* ≥ 3σ(*I*). Th atoms are surrounded by distorted edge sharing dodecahedra, forming a three-dimensional network. B atoms form B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

groups in which the triangles are tilted in two perpendicular planes. They link the dodecahedra in the direction [101].

**Introduction.** Le système Th—Na—B—O a été exploré dans le but de préparer de nouvelles matrices de thorium, transparentes. Après dopage, ces composés pourraient en effet conduire à des études