

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de liaison dans les groupements HPO₃H⁻, FeO₆ et dans le réseau de liaisons hydrogènes

Groupements HPO₃H⁻

P(1)—O(11)	1,481 (10)	P(2)—O(21)	1,502 (9)	P(3)—O(31)	1,520 (10)
P(1)—O(12)	1,529 (10)	P(2)—O(22)	1,508 (10)	P(3)—O(32)	1,550 (10)
P(1)—O(13)	1,566 (9)	P(2)—O(23)	1,560 (10)	P(3)—O(33)	1,511 (9)
P(1)—H(1)	1,41	P(2)—H(2)	1,40	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 FeO₆

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(23)...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 HPO₃H⁻ ne participe qu'à l'environnement du phosphore. Cette particularité a déjà été constatée dans le cas du Cu(HPO₃H)₂.

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 HPO₃H⁻ 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 hydrogénophosphites, qui, compte tenu de la force des liaisons hydrogènes, se rapproche d'un trimère anionique de formule (H₆P₃O₉)³⁻. Ce type d'arrangement a déjà été observé dans le cas de La(HPO₃H)₃.H₂O (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.
- SHELDRIK, 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: ThB₂O₅

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. ThB₂O₅, *M_r* = 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 Å³, *Z* = 8, *D_x* = 5·5 Mg m⁻³, λ(Cu *Kα*) = 1·5418 Å, *μ* = 120 mm⁻¹, *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 B₂O₅

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

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique ou équivalents (\AA^2)
$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j$$

	x	y	z	B_{eq} ou B_{iso}
Th	1820 (1)	2007 (2)	3066 (1)	1,0 (0,0)
B(1)	232 (24)	2677 (47)	5038 (28)	0,5 (0,4)
B(2)	3656 (32)	1940 (55)	1295 (35)	1,4 (0,5)
O(1)	3162 (16)	290 (38)	1924 (17)	1,4 (0,4)
O(2)	1902 (17)	1371 (36)	8376 (20)	1,3 (0,3)
O(3)	6441 (19)	2463 (35)	343 (21)	1,4 (0,4)
O(4)	271 (20)	1956 (35)	1288 (23)	1,6 (0,4)
O(5)	4660 (22)	1748 (35)	895 (24)	1,8 (0,4)

Tableau 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) dans les polyèdres et distances entre cations $\leq 4 \text{\AA}$

Th—O(1)	2,28 (3)	Th—O(1)	2,43 (2)
Th—O(4)	2,29 (2)	Th—O(3)	2,49 (2)
Th—O(3)	2,34 (2)	Th—O(2)	2,55 (2)
Th—O(2)	2,36 (3)	Th—O(4)	2,63 (3)
O(1)—Th—O(4)	91,4 (7)	O(3)—Th—O(1)	82,1 (7)
O(1)—Th—O(3)	81,7 (7)	O(3)—Th—O(3)	67,2 (9)
O(1)—Th—O(2)	172,1 (6)	O(3)—Th—O(2)	80,2 (7)
O(1)—Th—O(1)	119,0 (6)	O(3)—Th—O(4)	121,9 (8)
O(1)—Th—O(3)	81,5 (7)	O(2)—Th—O(1)	64,3 (8)
O(1)—Th—O(2)	63,6 (7)	O(2)—Th—O(3)	91,7 (8)
O(1)—Th—O(4)	91,2 (7)	O(2)—Th—O(2)	120,2 (6)
O(4)—Th—O(3)	169,5 (9)	O(2)—Th—O(4)	88,1 (7)
O(4)—Th—O(2)	95,5 (7)	O(1)—Th—O(3)	140,6 (7)
O(4)—Th—O(1)	94,6 (7)	O(1)—Th—O(2)	55,8 (8)
O(4)—Th—O(3)	119,8 (8)	O(1)—Th—O(4)	145,1 (7)
O(4)—Th—O(2)	89,7 (8)	O(3)—Th—O(2)	135,2 (7)
O(4)—Th—O(4)	66, (1)	O(3)—Th—O(4)	54,8 (7)
O(3)—Th—O(2)	92,0 (7)	O(2)—Th—O(4)	145,0 (7)
B(1)—O(5)	1,27 (4)	B(2)—O(5)	1,31 (5)
B(1)—O(3)	1,37 (3)	B(2)—O(2)	1,41 (5)
B(1)—O(4)	1,46 (4)	B(2)—O(1)	1,48 (5)
O(5)—B(1)—O(3)	121 (2)	O(5)—B(2)—O(2)	129 (3)
O(5)—B(1)—O(4)	126 (2)	O(5)—B(2)—O(1)	120 (3)
O(3)—B(1)—O(4)	113 (2)	O(2)—B(2)—O(1)	108 (3)
Th—B(1)	3,02 (3)	B(1)—B(2)	2,45 (5)
Th—B(2)	3,06 (4)	B(1)—B(1)	3,27 (7)
Th—B(2)	3,55 (4)	B(1)—B(2)	3,60 (5)
Th—B(1)	3,58 (3)	B(1)—B(2)	3,74 (4)
Th—B(1)	3,60 (3)	B(1)—B(1)	3,75 (7)
Th—B(2)	3,64 (4)	B(2)—B(2)	3,46 (7)
		B(2)—B(2)	3,56 (7)
O(1)—O(2)	2,34 (4)		
O(1)—O(5)	2,42 (3)		
O(2)—O(5)	2,46 (3)		
O(3)—O(5)	2,29 (4)		
O(3)—O(4)	2,36 (3)		
O(4)—O(5)	2,43 (3)		

spectroscopiques des éléments 5f. L'obtention de monocristaux de ThB_2O_5 nous a permis d'en établir la structure. L'existence de ce composé avait été signalée en 1961; mais l'étude cristallographique qui s'arrêtait à la détermination des paramètres de réseau n'avait jamais été poursuivie (Baskin, Harada & Handwerk, 1961).

Partie expérimentale. Chauffage à l'air à 1473 K pendant 15 h de ThO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, B_2O_3 dans les

proportions molaires 1/2/10. Après lavage à l'eau bouillante, produit homogène constitué de prismes transparents incolores très souvent maclés.

Monoclinique $C2/c$ ou Cc (règles d'extinction: hkl présent pour $h+k=2n$, $h0l$ pour $l=2n$) mise en évidence sur films. Allongement $[010]$ 240 μm , largeur $[100]$ 40 μm , épaisseur $[001]$ 34 μm qui oblige à utiliser le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ malgré une très forte absorption. Diffractomètre Philips PW1100, monochromateur en graphite, méthode d'enregistrement par 'Flying Stepscan' avec $0,02^\circ \text{s}^{-1}$. Paramètres affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions entre 10 et 25° . 761 réflexions indépendantes non nulles avec $0 \leq \theta \leq 70^\circ$ et $-14 \leq h \leq 14$; $0 \leq k \leq 8$; $0 \leq l \leq 12$. Trois réflexions de

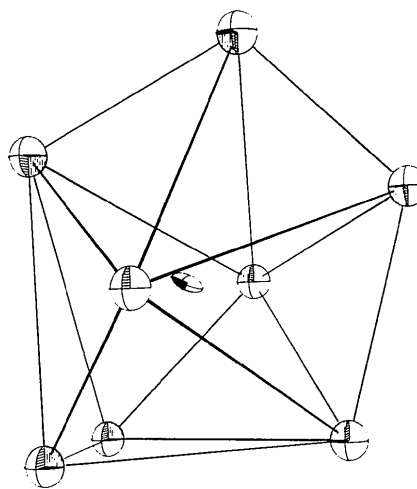
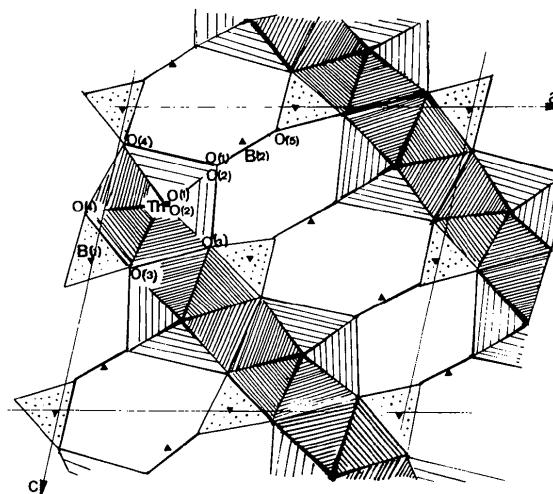


Fig. 1. Environnement du thorium.

Fig. 2. Projection de l'enchaînement des polyèdres selon $[010]$ au voisinage de $y = \frac{1}{4}$.

référence: 404, 511 et $\bar{4}0\bar{4}$ mesurées toutes les heures avec une variation moyenne d'intensité de 0,06. Correction de l'absorption par la méthode analytique de Meulenaer & Tompa (1965). Transmission comprise entre 0,018 et 0,152.

Les sections de Patterson tridimensionnelles montrent que la structure est centrée et donnent les positions du thorium. Les séries-différence de Fourier révèlent peu à peu les autres atomes. Affinements par moindres carrés [*AFINE*, modification du programme Busing, Martin & Levy (1963)] des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotrope, puis anisotrope pour Th. Fonction minimisée $\sum w(\Delta F^2)$ avec $w = 1/\sigma^2$. $R = 0,070$, $wR = 0,101$ pour les 665 réflexions telles que $I \geq 3\sigma(I)$.

Au dernier cycle, $S = 7,37$; $\Delta/\sigma_{\max} = 0,01$; $\Delta\rho_{\max} = 3,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ situés au voisinage de l'atome de thorium. Facteurs de diffusion extraits de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Dispersion anormale prise en compte pour Th. Paramètre d'extinction secondaire $0,183 \times 10^{-5}$. Ordinateur utilisé: MATRA 570/CX.

Discussion. Les paramètres atomiques et les facteurs de température sont reportés dans le Tableau 1.* Les distances et les angles entourant les cations figurent dans le Tableau 2 ainsi que les distances entre cations inférieures à 4 Å et les distances entre les atomes d'oxygène liés au bore.

Les atomes de thorium sont entourés de 8 atomes d'oxygène – 2[O(1), O(2), O(3), O(4)] – qui se placent aux sommets d'un dodécaèdre légèrement déformé

* 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 53309: 7 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) à une distance Th—O moyenne de 2,42 Å. Si l'on projette la structure selon l'axe *b*, ces dodécaèdres apparaissent sous forme de pentagones en raison de la superposition, dans cette direction, des deux paires d'atomes O(1)—O(2). La Fig. 2 représente une telle projection pour les polyèdres entourant les atomes de thorium aux environs du niveau $\frac{1}{4}$. On voit que dans le plan *ac*, les polyèdres sont reliés par les arêtes O(3)—O(3) et O(4)—O(4) en rangées parallèles à [101]. Par le jeu des miroirs *c*, la couche suivante, aux environs de $y = \frac{3}{4}$, s'intercale entre ces files par l'intermédiaire des arêtes O(1)—O(2): chaque atome d'oxygène est donc commun à deux polyèdres Th—O.

Les deux atomes indépendants de bore sont au centre de triangles BO₃ qui se groupent par deux en groupements B₂O₅ par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène O(5). L'originalité de ce groupement, par ailleurs fréquent, est que les deux triangles qui le constituent se trouvent dans deux plans perpendiculaires. Chacun d'eux partage une arête avec une file de dodécaèdres différente, ce qui consolide la structure dans la direction $[\bar{1}01]$. Les distances moyennes B—O, respectivement de 1,36 et 1,40 Å sont conformes aux normes habituelles.

Signalons enfin que, dans ce borate de thorium, tous les atomes d'oxygène reçoivent une charge de 2 ce qui, ajouté à l'arrangement tridimensionnel des dodécaèdres, contribue à sa stabilité.

Références

- BASKIN, Y., HARADA, J. H. & HANDWERK, J. H. (1961). *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 456–460.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 12–14

Pentacalcium Triborate Fluoride and its Relationship to Fluorapatite

BY JAMES G. FLETCHER, FREDERIK P. GLASSER AND R. ALAN HOWIE*

Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Building, Meston Walk, Aberdeen AB9 2UE, Scotland

(Received 27 October 1989; accepted 11 June 1990)

Abstract. Ca₅(BO₃)₃F, $M_r = 395.83$, monoclinic, *Cm*, $a = 8.125$ (3), $b = 16.051$ (5), $c = 3.538$ (2) Å, $\beta =$

100.90 (4)°, $Z = 2$, $D_x = 2.900 \text{ Mg m}^{-3}$, $V = 453.1$ (3) Å³, room temperature, Mo *K*α, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 2.941 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 392$. Single crystals have been prepared and characterized by

* To whom correspondence should be addressed.