

ROBERTSON, B. E. & CALVO, C. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 120–133.

STEFANIDIS, T. & NORD, A. G. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1995–1999.

STEWART, J. M. (1978). The *XRAY76* system. Version of 1978. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA.

WEBB, N. C. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 942–948.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 477–479

Structure de $\text{LaH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PAR M. LOUKILI

Ecole Supérieure de Technologie, Département Génie Chimique, BP 2427 Fès, Maroc

J. DURAND, A. LARBOT ET L. COT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312), ENSCM, 8, Rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX 02, France

ET M. RAFIQ

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

(Reçu le 28 septembre 1989, accepté le 13 juli 1990)

Abstract. Lanthanum hydrogen bis(hydrogenphosphite) trihydrate, $\text{LaH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 353.8$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.687$ (3), $b = 7.138$ (2), $c = 13.518$ (5) Å, $\beta = 104.48$ (3)°, $V = 905.0$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_m = 2.56$ (2), $D_x = 2.598$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 5.103$ mm⁻¹, $F(000) = 672$, $T = 300$ K, $R = 0.032$ for 1018 independent observed reflections. The structure contains two phosphite anions connected by a hydrogen bond. The La^{3+} cation is eight coordinated by seven O atoms from phosphite anions and one O atom of a water molecule.

Introduction. Une étude récente nous a permis de mettre en évidence plusieurs types de sels acides de phosphites de terres rares. Ces composés sont différents par leur degré d'hydratation ou le nombre d'hydrogène acide.

Quelques phosphites alcalins: $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{H} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Colton & Henn, 1971), $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Rafiq, Durand & Cot, 1982), alcalinoterreux: $\text{MgPO}_3\text{H} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Corbridge, 1956), $\text{Ca}(\text{HPO}_3\text{H})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Larbot, Durand & Cot, 1984), de métaux de transition divalents: $\text{CuPO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Handlovič, 1969) et $\text{Cd}(\text{HPO}_3\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Loub, Podlahova & Jecny, 1978) et de métaux trivalents de lanthanides: $\text{NdH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Loukili, Durand, Cot & Rafiq, 1988) et $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tijani, Durand & Cot, 1988), ont fait l'objet de déterminations structurales.

Les phases déjà isolées sont du type: $\text{MH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ avec $M = \text{La}, \text{Ce}$; $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Larbot, Battou,

Durand & Cot, 1982) ou $\text{MH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec $M = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ou Lu (Durand, Loukili, Tijani, Rafiq & Cot, 1988).

La structure de $\text{LaH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est un nouvel exemple d'arrangement dans cette famille de composés de terres rares.

Partie expérimentale. L'oxyde de lanthane La_2O_3 est dissous dans un excès d'acide phosphoreux. La solution obtenue est diluée puis conservée dans un dessiccateur. Des cristaux en forme de fines aiguilles se forment à température ambiante à partir de la solution. Paramètres de maille déterminés par enregistrement en chambre de Weissenberg (symétrie monoclinique $P2_1/c$) affinés par la méthode des moindres carrés à partir du spectre de poudre; densité mesurée par pycnométrie dans le benzène à 393 K; axe d'allongement c ; dimensions du cristal $0,02 \times 0,02 \times 0,2$ mm; diffractomètre Nicolet $R3m/V$. Mesures d'intensité effectuées avec balayage $\theta - 2\theta$; $\theta < 50^\circ$; largeur de balayage $1,20^\circ$; $0 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 8$, $-16 \leq l \leq 15$; trois réflexions contrôles mesurées toutes les 500 réflexions; pas de variation d'intensité supérieure à 0,3%, 1853 réflexions mesurées, 1603 réflexions indépendantes et 1018 observées [$F > 6\sigma(F)$]; correction d'absorption; structure résolue par méthodes directes; affinement des paramètres atomiques (sauf pour les atomes d'hydrogène) par la méthode des moindres carrés basée sur F ; atomes d'hydrogène de PO_3H^{2-} positionnés par synthèse différence de Fourier, mais non affinés, autres

Tableau 1. Paramètres de position atomique ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), avec les écarts types entre parenthèses

Les atomes H(1) et H(2) ne sont pas affinés.

	x	y	z	U_{eq}
La	0680 (1)	2382 (1)	3310 (1)	13 (1)
P(1)	-3016 (3)	0654 (4)	2673 (2)	27 (1)
O(11)	-2699 (8)	-672 (11)	1896 (6)	38 (3)
O(12)	-4465 (9)	1685 (12)	2259 (8)	50 (4)
O(13)	-1937 (7)	2158 (9)	3045 (6)	29 (3)
H(1)	-3124	-0416	3527	80
P(2)	-0170 (3)	2286 (3)	0837 (2)	15 (1)
O(21)	0185 (8)	0638 (9)	1596 (5)	20 (2)
O(22)	-0132 (9)	4018 (9)	1474 (5)	22 (2)
O(23)	0810 (7)	2347 (10)	0122 (5)	25 (2)
H(2)	-1577	2044	0242	80
W(1)	-5668 (9)	-2400 (13)	-0023 (7)	53 (3)
W(2)	-6787 (8)	0114 (11)	1222 (6)	36 (3)
W(3)	3083 (8)	0803 (12)	4078 (7)	46 (3)

atomes d'hydrogène non observés; cycle final d'affinement anisotrope pour tous les atomes sauf ceux d'hydrogène; schéma de pondération $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0008F^2$; résidu final de la synthèse de Fourier = 0,84 e \AA^{-3} ; R final 0,032, $wR = 0,041$. $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,003$. Calculateur utilisé MicroVAX II, programme utilisé *SHELXTL-Plus*.

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les valeurs des paramètres de position atomique en fin d'affinement.*

Les Figs. 1 et 2 représentent les projections de la structure, sur les plans xOz et yOz . Cette structure peut être décrite à partir de deux tétraédres PO_3H^{2-} reliés par l'hydrogène acide délocalisé. Ces groupements anioniques $H_3P_2O_6^{3-}$ sont reliés entre eux par un réseau de liaisons hydrogènes faibles. L'ion La^{3+} est situé au centre d'un antiprisme à base carrée, constitué par sept atomes d'oxygène de cinq groupements PO_3H^{2-} et l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau $W(3)$. L'arête $O(21)\cdots O(22)$ est commune entre cet antiprisme et un tétraèdre PO_3H^{2-} . Ce type d'environnement est couramment rencontré avec les éléments des terres rares (Loukili *et al.*, 1988; Tijani *et al.*, 1988). Les distances $La-O$ varient entre 2,439 et 2,677 \AA (Tableau 2b); les plus courtes distances $La-La$ sont de 4,222 \AA .

On observe dans le Tableau 2(a) que les distances et angles de liaison dans les groupements PO_3H^{2-} sont identiques à ceux rencontrés dans le cas des autres phosphites connus ($P-O_{moyen}$ 1,52 \AA et $P-H_{moyen}$ 1,41 \AA). Deux groupements PO_3H différents sont reliés entre eux par l'intermédiaire de l'atome

* Les listes des facteurs de structures et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53433: 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.

d'hydrogène acide. La distance entre les deux atomes d'oxygène est $O(13)\cdots O(21) = 2,979 \text{\AA}$. Les distances $P-H$ (1,410 et 1,409 \AA) sont en accord avec les valeurs déjà trouvées (Loub *et al.*, 1978; Rafiq *et al.*, 1982; Larbot *et al.*, 1984; Loukili *et al.*, 1988; Tijani *et al.*, 1988).

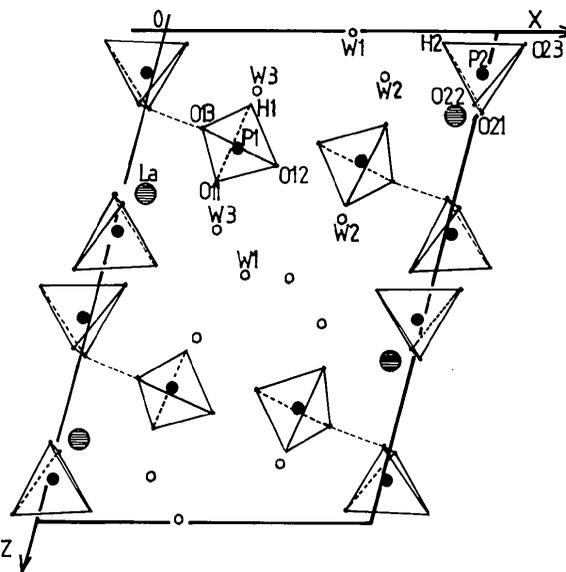


Fig. 1. Représentation de la structure de $LaH(PO_3H)_2 \cdot 3H_2O$ sur le plan xOz .

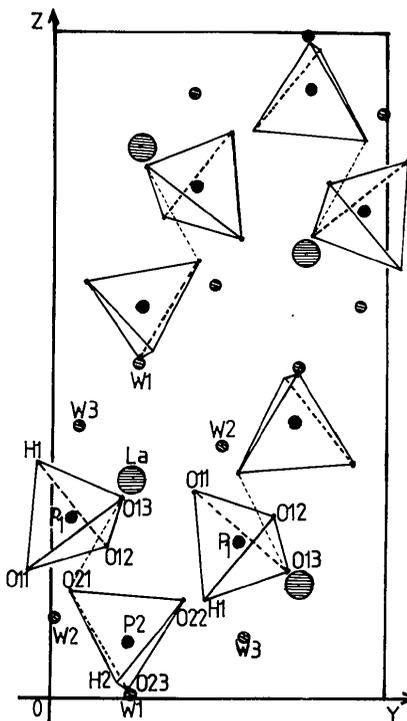


Fig. 2. Représentation de la structure de $LaH(PO_3H)_2 \cdot 3H_2O$ sur le plan yOz .

Tableau 2. Distances (Å) et angles interatomiques (°) avec les écarts types entre parenthèses

Groupements PO_3H^{2-}			
P(1)—O(11)	1,501 (9)	P(2)—O(21)	1,542 (7)
P(1)—O(12)	1,560 (9)	P(2)—O(22)	1,502 (7)
P(1)—O(13)	1,495 (7)	P(2)—O(23)	1,516 (8)
P(1)—H(1)	1,41	P(2)—H(2)	1,41
O(11)—P(1)—O(12)	111,7 (5)	O(21)—P(2)—O(22)	106,1 (4)
O(11)—P(1)—O(13)	116,1 (5)	O(21)—P(2)—O(23)	112,0 (4)
O(12)—P(1)—O(13)	105,8 (4)	O(22)—P(2)—O(23)	114,3 (5)
O(11)—P(1)—H(1)	107,5	O(21)—P(2)—H(2)	108,0
O(12)—P(1)—H(1)	107,7	O(22)—P(2)—H(2)	108,0
O(13)—P(1)—H(1)	107,6	O(23)—P(2)—H(2)	108,0
Groupement LaO_8			
La—O(11)	2,471 (8)	La—O(13)	2,475 (7)
La—O(13)	2,568 (7)	La—O(21)	2,485 (7)
La—O(22)	2,677 (7)	La—O(22)	2,492 (7)
La—O(23)	2,429 (7)	La—W(3)	2,561 (8)
Molécules d'eau			
W(1)···W(3)	2,82 (1)	W(2)···O(12)	2,59 (1)
W(1)···W(3)	2,85 (1)	W(2)···O(13)	2,75 (1)
W(1)···W(2)	2,85 (1)	W(2)···O(23)	2,90 (1)
W(3)···O(11)	2,82 (1)		

Les molécules d'eau assurent avec le cation La^{3+} , la cohésion de l'édifice structural. Les atomes d'hydrogène de ces molécules n'ont pas été positionnés et les plus courtes distances $W\cdots O$ ne permet-

tent pas de prédire la direction de ces liaisons (Tableau 2c). On observe pour $W(1)$ trois distances longues (2,82 et 2,85 Å) révélatrices d'un réseau complexe de liaisons hydrogène faibles. Pour $W(2)$ mise à part la distance courte $W(2)\cdots O(12)$, deux atomes d'oxygène se trouvent à des distances de 2,75 et 2,90 Å. Alors que $W(3)$ se trouve à une distance de 2,82 Å de O(11). Ici aussi ces liaisons hydrogènes sont faibles.

Références

- COLTON, R. H. & HENN, D. E. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1207–1209.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 991–994.
- DURAND, J., LOUKILI, M., TIJANI, N., RAFIQ, M. & COT, L. (1988). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 297–307.
- HANDLOVIČ, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 227–231.
- LARBOT, A., BATTOU, N., DURAND, J. & COT, L. (1982). *C.R. Acad. Sci. Sér. B*, **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., COT, L. & RAFIQ, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 6–8.
- RAFIQ, M., DURAND, J. & COT, L. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **484**, 187–194.
- TIJANI, N., DURAND, J. & COT, L. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 2048–2050.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 479–483

Structure Refinement of Monoclinic 12-Layer TaNi_3 with $\beta\text{-NbPt}_3$ Type. New Crystallographic Descriptions of this Type and of the Nb_3Rh_5 Type Based on Smaller Unit Cells

BY JING-TAI ZHAO, LOUISE GELATO AND ERWIN PARTHÉ

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Geneva 4, Switzerland

(Received 26 July 1989; accepted 31 August 1990)

Abstract. The atom arrangements in the $\beta\text{-NbPt}_3$ and Nb_3Rh_5 [$=(\text{Nb}_{0.75}\text{Rh}_{0.25})\text{Rh}$] structures can be described with unit cells having only one third of the original volumes. $\beta\text{-NbPt}_3$: $mP16$, $P2_1/m$, $a = 4.870$, $b = 5.537$, $c = 9.268$ Å, $\beta = 100.62^\circ$. Nb_3Rh_5 : $mP6$, $P2/m$, $a = 4.772$, $b = 2.806$, $c = 6.949$ Å, $\beta = 103.76^\circ$. According to the new description ($\text{Nb}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}$)Rh is isotypic to LiSn. Structure refinement of 12-layer TaNi_3 with $\beta\text{-NbPt}_3$ type, $M_r = 357.078$, $mP16$, $P2_1/m - f^2e^4$, $a = 4.5319$ (6), $b = 5.1253$ (8), $c = 8.632$ (1) Å, $\beta = 100.79$ (1)°, $V = 196.96$ (4) Å³, $Z = 4$, $D_x = 12.038$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$ Å, μ

$= 82.661$ mm⁻¹, $F(000) = 628$, $T = 300$ K, $R = 0.068$, $wR = 0.062$ for 309 contributing unique reflections. The new description of the structure type is confirmed.

Introduction. The $\beta\text{-NbPt}_3$ and Nb_3Rh_5 structures are substitution variants of close-packed structures with stackings $hhcc$ and hhc , respectively (Giessen & Grant, 1964). The results of the application of *MISSYM* (Le Page, 1988) to the $\beta\text{-NbPt}_3$ and Nb_3Rh_5 data suggest a non-space-group translation in both structures. This means that the unit cells in