

Structure du Phosphite de Fer: $\text{Fe}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$

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'École Normale, 34053 Montpellier CEDEX 1, France

ET M. RAFIQ

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

(Reçu le 20 février 1991, accepté le 21 juin 1991)

Abstract. $M_r = 351.7$, hexagonal, $P6_3/m$, $a = 8.037$ (2), $c = 7.352$ (2) Å, $V = 411.3$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_m = 5.664$ (by pycnometry), $D_x = 5.682$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 39.79$ mm⁻¹, $F(000) = 292$, room temperature, final $R = 0.028$, $wR = 0.035$ for 397 independent reflections. $\text{Fe}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$ has been studied by single-crystal X-ray analysis with an automatic diffractometer. The structure is built from one pair of face-sharing octahedra perpendicular to the c axis. PO_3H^{2-} tetrahedra and FeO_6 octahedra only share vertices. Hydrogen atoms of the PO_3H^{2-} anions are in the 3 Å diameter channel around the 6_3 axis.

Introduction. Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la connaissance de la stéréochimie et de l'environnement des anions HPO_3^{2-} et HPO_3H^- . Ces environnements ont été précisés dans quelques phosphites monovalents: $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{H} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (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, Battou, Durand & Cot, 1982), de métaux de transition divalents: $\text{CuPO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Handlovic, 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). Dans une étude précédente nous avons décrit les structures des phosphites acides de cuivre $\text{Cu}(\text{HPO}_3\text{H})_2$ et de fer(III) $\text{Fe}(\text{HPO}_3\text{H})_3$ (Sghyar, Durand, Cot & Rafiq, 1991). La structure cristalline de $\text{Fe}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$ présente un nouvel arrangement par rapport à ce qui a été observé dans la famille de composés de métaux de transition $3d$.

Partie expérimentale. Les cristaux de $\text{Fe}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$ sont obtenus par une évaporation très lente à 363 K

d'une solution contenant 20% de Fe_2O_3 , 30% de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$ et 50% d'eau. Les cristaux ont la forme de bipyramide à base hexagonale (0,05 × 0,05 × 0,10 mm). Les paramètres de maille ont été déterminés par enregistrement en chambre de Weissenberg (symétrie hexagonale $P6_3/m$, $P6_3$ ou $P6_322$), affinés par la méthode des moindres carrés à partir du spectre de poudre. Les enregistrements ont été effectués sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. Les intensités ont été mesurées au minimum d'absorption avec un balayage ω - θ ; $\theta < 30^\circ$; la largeur de balayage était de $1,20^\circ$, $0 \leq h \leq 9$; $0 \leq k \leq 9$; $0 \leq l \leq 10$; trois réflexions contrôles mesurées toutes les heures; pas de variations d'intensité supérieure à 0,3%. Parmi les 405 réflexions mesurées, 397 réflexions indépendantes ont été conservées [avec $\sigma(I)/I < 0,3$]. Nous avons procédé aux corrections de Lorentz et de polarisation mais pas d'absorption; l'affinement de la structure a été conduit dans le groupe $P6_3/m$, le seul à permettre l'obtention de résultats satisfaisants. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, les positions des atomes de phosphore, d'oxygène et d'hydrogène ont été déterminées à l'aide de synthèse de Fourier différence; $w(F_o - |F_c|)^2$ minimisé par la méthode des moindres carrés à matrice totale; cycles finals d'affinement anisotrope pour tous les atomes sauf ceux d'hydrogène $R = 0,028$, $wR = 0,035$, schéma de pondération $w = 1/[\sigma^2(F) + 0,000094(F)^2]$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,21$ pour z O(2); $S = 1,13$; résidu final maximum en différence de Fourier 0,83 e Å⁻³. Facteur 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 thermiques isotropes

Tableau 1. Paramètres de positions atomiques et coefficient équivalent d'agitation thermique U_{eq} (les écarts types sont entre parenthèses)

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

	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Fe	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,54826 (9)	0,0190 (14)
P	0,6458 (1)	0,9536 (1)	$\frac{1}{3}$	0,0097 (4)
O(1)	0,5124 (4)	0,3829 (4)	$\frac{1}{3}$	0,0142 (12)
O(2)	0,5676 (3)	0,8370 (3)	0,0784 (3)	0,0164 (9)
H	0,1826 (10)	0,156 (10)	$\frac{1}{3}$	0,032 (16)

équivalents.* La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan $x0y$.

L'arrangement structural est caractérisé par un réseau tridimensionnel d'octaèdres FeO₆ et de tétraèdres PO₃H²⁻ ménageant des canaux autour de l'axe hélicoïdal 6₃ passant par l'origine et parallèle à l'axe c délimité par les tétraèdres PO₃H²⁻. Les canaux ont un diamètre d'environ 3 Å et ont une section en forme d'hexagone régulier. Les octaèdres FeO₆ et les tétraèdres PO₃H²⁻ s'enchaînent suivant l'axe c. Les octaèdres FeO₆ sont liés par paires en mettant en commun leur face perpendiculaire à l'axe c. Les tétraèdres PO₃H²⁻, isolés les uns des autres, partagent trois de leurs sommets avec trois octaèdres voisins différents. Il se développe ainsi des chaînes parallèles à l'axe c où alternent une paire d'octaèdres FeO₆ et trois tétraèdres PO₃H²⁻. Le quatrième sommet du tétraèdre contient l'atome d'hydrogène dirigé vers le centre des canaux.

L'atome de phosphore [site 6(h)] possède un environnement tétraédrique formé par trois atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène. Les distances et angles de liaisons dans le groupement PO₃H²⁻ de symétrie proche de C_{3v}, sont identiques à ceux déjà rencontrés dans le cas d'autres phosphites connus (P—O moyen = 1,52 Å, O—P—O moyen = 109,45°) (Tableau 2). Cependant, les différences entre les longueurs P—O et les angles O—P—O peuvent être expliquées en considérant l'environnement des atomes d'oxygène. P—O(1) est la liaison la plus longue (1,542 Å), ceci peut s'expliquer par le fait que O(1) participe à l'environnement de deux atomes de fer. L'oxygène O(1) est donc sollicité par deux atomes de fer et un atome de phosphore. Les deux liaisons P—O(2) sont les deux liaisons les plus courtes (1,509 Å) et ceci peut s'expliquer par le fait que seuls un atome de fer et un atome de phosphore sollicitent l'atome d'oxygène O(2).

Les atomes de fer trivalents occupent la position de Wyckoff 4(f). Leur environnement est constitué

* Les listes des facteurs et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54367: 4pp.). 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 (°)

Groupement FeO ₆			
3Fe—O(1)	2,095 (2)	3Fe—O(2)	1,926 (2)
3O(1)—Fe—O(1)	75,5 (9)	3O(1)—Fe—O(2)	92,9 (9)
3O(2)—Fe—O(2)	98,5 (9)	3O(1)—Fe—O(2)	164,9 (9)
3O(1)—Fe—O(2)	90,9 (9)		
Groupement PO ₃ H ²⁻			
P—O(1)	1,542 (3)	P—H	1,395 (70)
2P—O(2)	1,509 (2)		
2O(1)—P—O(2)	111,3 (1)	O(2)—P—O(2)	113,5 (2)
2O(1)—P—H	106 (3)	O(2)—P—H	107 (1)

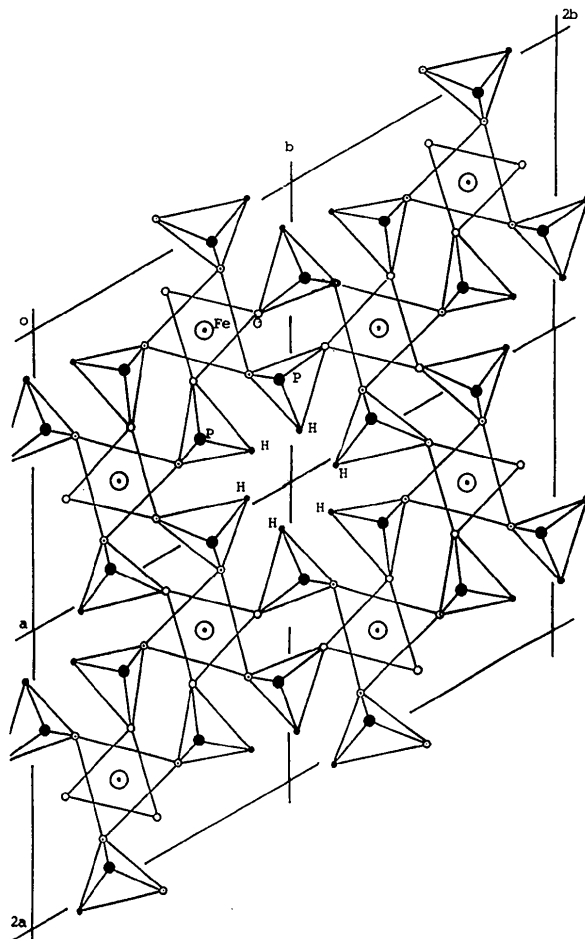


Fig. 1. Projection de la structure de Fe₂(PO₃H)₃ sur le plan $x0y$ montrant les canaux parallèles à l'axe z.

par six atomes d'oxygène de six tétraèdres différents. Les octaèdres sont liés par paires en mettant en commun une face triangulaire perpendiculaire à l'axe [001]. Chacun de ces ensembles est ensuite lié par ions PO₃H²⁻ aux autres paires d'octaèdres assurant ainsi la rigidité du motif. On distingue deux types de liaisons Fe—O dans l'octaèdre; trois de 2,095 Å et trois autres plus courtes de 1,926 Å.

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.
- HANDLOVIC, 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.
- 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.
- SGHYAR, M., DURAND, J., COT, L. & RAFIQ, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 8–10.
- 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**, 2517–2519

Structure of Dicaesium Tetrachlorodioxouranium(VI)

BY DAVID J. WATKIN,* ROBERT G. DENNING AND KEITH PROUT

Department of Chemical Crystallography, 9 Parks Road, Oxford OX1 3PD, England

(Received 6 February 1991; accepted 11 June 1991)

Abstract. $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, $M_r = 667.65$, monoclinic, $C2/m$, $a = 11.929(2)$, $b = 7.704(2)$, $c = 5.816(2)$ Å, $\beta = 100.02(4)^\circ$, $V = 525.98$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 4.27$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7109$ Å, $\mu = 223.7$ cm⁻¹, $F(000) = 568$, $T = 293$ K, $R = 0.0237$, $wR = 0.0355$ for 1131 reflections. The structure was redetermined in order to rectify some ambiguities and errors in an earlier determination. While the structure is essentially similar to that previously reported, there are small differences in the cell and atomic parameters, and hence in the interatomic distances.

Introduction. The structure of $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ was originally determined by Hall, Rae & Waters (1966). There are some obvious errors in this paper. First, the table of atom coordinates almost superimposes the caesium and oxygen atoms. Second, the bond lengths and bond angles are only reported as labels in a diagram, without indications of precision. None of these values are consistent with the table of atomic coordinates, but can be obtained if it is assumed that the authors used a monoclinic angle $\beta = 94.67^\circ$, rather than the reported experimental value $\beta = 99.67^\circ$.

$\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ provides one of the simplest examples of the structure of the uranyl ion UO_2^{2+} . The linearity of this species and its remarkable chemical stability has excited considerable theoretical and experimental work (Denning, 1991), aimed at understanding the nature of the bonding. In particular it is clear that the length of the U—O bond is sensitive to the nature of the ligands bound in the equatorial

plane. A structural survey (Denning, 1982) shows reported U—O distances between 1.52 and 2.00 Å. In most examples of the complex anion $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ the distance appears to be about 1.75 Å, but reported values range from 1.58 to 1.94 Å. Several structures contain organic cations, some of which can form hydrogen bonds, so the relative simplicity of $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ should provide the best guide to the bond length. The value reported by Hall *et al.* (1966), 1.81 Å, is unusually long, while the value of 1.73 Å obtained from their table of atom coordinates appears short. Neither of these is consistent with an estimate based on vibrational frequencies and Badger's rule (Bartlett & Cooney, 1989), using data from 31 compounds, which predicts 1.78 Å.

According to Hall *et al.* $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ has only one molecule per primitive unit cell and it is this feature which is responsible for its use in comprehensive studies of the optical spectrum (Barker, Denning & Thorne, 1987) of the uranyl ion, and as the basis for measurements of the electronic energy transfer between these ions (Thorne, Denning, Barker & Grimley, 1985). The structural data are vital to the arguments used in the development of both of these areas of study, and it is in this light that we have undertaken a redetermination of the structure.

Experimental. Single crystals of $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ were grown by adding stoichiometric quantities of caesium chloride to an aqueous solution of uranyl chloride, and recrystallizing the precipitate from dilute hydrochloric acid. The larger crystals required for optical work (Barker *et al.*, 1987) were grown by slow evaporation of the same solutions. Fine acicular

* To whom all correspondence should be addressed.