

Structure de $\text{Eu}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

PAR J.-D. FOULON

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312 du CNRS), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier CEDEX 1, France

N. TIJANI

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

J. DURAND

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (URA 1312 du CNRS), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier CEDEX 1, France

M. RAFIQ

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

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, 34053 Montpellier CEDEX 1, France

(Reçu le 18 mai 1992, accepté le 30 novembre 1992)

Abstract. Dieuropium trisphosphate 2.5-hydrate, $\text{Eu}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 588,9$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6,608$ (1), $b = 6,899$ (1), $c = 12,977$ (2) Å, $\alpha = 82,66$ (1), $\beta = 80,64$ (1), $\gamma = 73,97$ (1)°, $V = 558,9$ (2) Å³, $Z = 2$, $D_m = 3,48$ (1), $D_x = 3,500$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,71073$ Å, $\mu = 11,60$ mm⁻¹, $F(000) = 542$, $T = 293$ K, $R = 0,0279$ for 1807 independent reflections. The structure contains three independent phosphonate anions. One Eu^{3+} is eight-coordinated but the other is either eight-coordinated or seven-coordinated owing to the half occupancy of one water molecule. Three $[\text{EuO}_8]$ dodecahedra and one $[\text{EuO}_7]$ monocapped trigonal prism alternate so that, by sharing one edge, infinite chains are formed parallel to the $[011]$ direction. The chains are held together by PO_3H^{2-} anions and water molecules.

Introduction. Une étude récente nous a permis de mettre en évidence et de caractériser le sel neutre de phosphite de terres rares $M_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec $M = \text{Pr}$ ou Nd (Foulon, Tijani, Durand, Rafiq & Cot, 1993). En suivant les mêmes conditions opératoires que pour $M_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, une nouvelle phase, de degré d'hydratation plus élevé, a pu être isolée dans laquelle l'euprotium peut être substitué par le gadolinium.

Dans la famille des sels acides de phosphites de lanthanide, plusieurs phases différentes par leur

degré d'hydratation ont déjà été isolées. Ces phases sont du type: $\text{MH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{La}, \text{Ce}$), $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Larbot, Battou, Durand & Cot, 1982), $\text{MH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ou Lu) (Durand, Loukili, Tijani, Rafiq & Cot, 1988) et $\text{LaH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Loukili, Durand, Larbot, Cot & Rafiq, 1991). On remarque que, s'agissant de sels acides, ces phases diffèrent également par leur nombre d'hydrogène acide.

L'étude structurale du composé $\text{Eu}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ s'inscrit dans le cadre d'une étude générale des phosphites neutres de terres rares visant à mieux connaître les différents arrangements structuraux possibles dans cette famille.

Partie expérimentale. L'oxyde de lanthanide Eu_2O_3 est dissous dans un excès d'acide phosphoreux. La solution obtenue est diluée puis placée dans un autoclave. Celui-ci est porté à 423 K pendant 72 h. On obtient des cristaux en forme d'aiguilles. Densité mesurée par pycnométrie dans le benzène à 293 K. Dimensions du cristal $0,16 \times 0,08 \times 0,06$ mm. Diffractomètre Siemens de type P3. Paramètres de maille calculés à partir de 20 réflexions ($5 < \theta < 10^\circ$). Mesures d'intensité effectuées avec balayage $\omega - 2\theta$; $3 \leq 2\theta \leq 55^\circ$, largeur de balayage $1,0^\circ + 0,035\text{tg}\theta$; $-8 \leq h \leq 8$, $-9 \leq k \leq 9$, $-1 \leq l \leq 16$. Trois réflexions contrôles mesurées toutes les 50 réflexions; pas de

variation d'intensité supérieure à 3%. 2262 réflexions mesurées, 1964 réflexions uniques ($R_{\text{int}} = 2,1\%$) et 1827 observées [$F > 5\sigma(F)$]. Corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption ($0,338 < \text{transmission} < 0,530$). 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; atomes d'hydrogène des groupements phosphites observés par synthèse différence de Fourier puis placés en positions calculées (P—H = 1,35 Å) non affinées par la suite mais recalculées après chaque cycle; atomes d'hydrogène de la molécule d'eau non observés. $w(F_o - F_c)^2$ minimisé par méthode des moindres carrés à matrice totale; cycles finals d'affinement anisotrope pour tous les atomes sauf ceux d'hydrogène, schéma de pondération $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,000090F^2$. Résidu final de la synthèse de Fourier = -2,80 à 1,10 e Å⁻³; R final 0,028, wR final 0,039, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ au cours du dernier cycle 0,02. Une fois l'affinement fini dans le groupe d'espace centrosymétrique $P\bar{1}$, le groupe non-centrosymétrique $P1$ a été testé afin de vérifier si le taux d'occupation de 50% de la molécule d'eau $O(W3)$ ne serait pas dû à un choix erroné du groupe d'espace, avec peut-être de légères déviations de la centrosymétrie pour les autres atomes. L'affinement avec uniquement les quatre atomes d'euporium indépendants ne converge pas, ce qui confirme le choix initial de $P\bar{1}$. Toutefois, la position de la demi-molécule d'eau $O(W3)$ a pu être déterminée de façon non équivoque puisque pour l'un des deux sites possibles une distance $O(W3)$ —O courte est observée (2,436 Å). Facteurs de diffusion atomique à partir des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Calculateur utilisé VAX 3100, programme utilisé *SHELX76* (Sheldrick, 1976).

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les valeurs des paramètres atomiques de position en fin d'affinement.* La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan $y0z$. Cette structure peut être décrite à partir de trois tétraèdres $PO_3H_2^-$ indépendants centrés en P(1), P(2) et P(3). Ces groupements phosphites sont reliés entre-eux par un réseau de liaisons hydrogène. L'impossibilité de déterminer la position des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ne nous permet pas de décrire précisément ce réseau. En effet, les plus courtes distances $O(W)$ —O ne permettent pas de prédire la direction de ces

Tableau 1. Paramètres de position atomique ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique (Å² $\times 10^3$)

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

	x	y	z	U_{eq}
Eu(1)	1508 (1)	3631 (1)	1225 (0,3)	20 (0,2)
Eu(2)	8377 (1)	2161 (1)	3997 (0,3)	11 (0,2)
P(1)	3281 (2)	1389 (2)	3793 (1)	12 (1)
P(2)	6489 (3)	4632 (2)	1448 (1)	26 (1)
P(3)	9936 (2)	9032 (3)	1861 (2)	27 (1)
O(11)	4745 (8)	2480 (8)	4136 (4)	17 (3)
O(12)	1825 (8)	682 (7)	4715 (4)	15 (3)
O(13)	1783 (8)	2735 (9)	3061 (4)	24 (3)
O(21)	7925 (8)	3557 (9)	2280 (4)	27 (3)
O(22)	4972 (8)	3484 (10)	1262 (4)	30 (3)
O(23)	8049 (9)	5006 (11)	484 (4)	41 (4)
O(31)	9474 (9)	9346 (8)	3029 (4)	26 (3)
O(32)	764 (12)	6799 (10)	1740 (5)	48 (4)
O(33)	1393 (10)	293 (10)	1264 (5)	38 (4)
O(W1)	7637 (9)	3313 (8)	5775 (4)	27 (3)
O(W2)	7644 (11)	5878 (9)	3935 (5)	38 (4)
O(W3)*	5612 (19)	9061 (17)	9964 (10)	35 (7)
H(1)	4506	388	2988	20
H(2)	5584	6515	1752	20
H(3)	8155	9752	1398	20

* La multiplicité est de $\frac{1}{2}$ pour cet atome.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

Molécules d'eau			
O(W1)—O(W2)	2,78 (1)	O(W2)—O(31)	3,00 (1)
O(W1)—O(11)	2,90 (1)	O(W2)—O(11)	2,91 (1)
O(W1)—O(12)	2,82 (1)	O(W3)—O(23)	2,87 (1)
O(W1)—O(31)	2,78 (1)	O(W3)—O(33)	2,98 (1)
O(W2)—O(21)	2,79 (1)		
Groupement PO ₃ H ²⁻			
P(1)—O(11)	1,526 (5)	P(2)—O(23)	1,530 (6)
P(1)—O(12)	1,527 (5)	P(2)—H(2)	1,35
P(1)—O(13)	1,522 (5)	P(3)—O(31)	1,528 (6)
P(1)—H(1)	1,35	P(3)—O(32)	1,505 (6)
P(2)—O(21)	1,535 (5)	P(3)—O(33)	1,527 (7)
P(2)—O(22)	1,502 (6)	P(3)—H(3)	1,35
O(11)—P(1)—O(12)	112,4 (3)	O(21)—P(2)—H(2)	105,2
O(11)—P(1)—O(13)	112,7 (3)	O(22)—P(2)—H(2)	115,5
O(12)—P(1)—O(13)	104,8 (3)	O(23)—P(2)—H(2)	102,7
O(11)—P(1)—H(1)	103,0	O(31)—P(3)—O(32)	108,7 (3)
O(12)—P(1)—H(1)	130,4	O(31)—P(3)—O(33)	111,9 (4)
O(13)—P(1)—H(1)	91,4	O(32)—P(3)—O(33)	113,8 (4)
O(21)—P(2)—O(22)	113,7 (3)	O(31)—P(3)—H(3)	110,9
O(21)—P(2)—O(23)	103,9 (3)	O(32)—P(3)—H(3)	108,8
O(22)—P(2)—O(23)	114,4 (4)	O(33)—P(3)—H(3)	102,6
Distances Eu—O			
Eu(1)—O(13)	2,407 (5)	Eu(2)—O(11)	2,328 (5)
Eu(1)—O(21)	2,545 (5)	Eu(2)—O(12)	2,503 (5)
Eu(1)—O(22)	2,271 (5)	Eu(2)—O(12)	2,427 (5)
Eu(1)—O(23)	2,517 (6)	Eu(2)—O(13)	2,486 (5)
Eu(1)—O(23)	2,301 (5)	Eu(2)—O(21)	2,343 (5)
Eu(1)—O(32)	2,267 (6)	Eu(2)—O(31)	2,329 (6)
Eu(1)—O(33)	2,319 (7)	Eu(2)—O(W1)	2,466 (5)
Eu(1)—O(W3)	2,697 (12)	Eu(2)—O(W2)	2,468 (6)

liaisons (Tableau 2). De telles distances sont révélatrices d'un réseau complexe de liaisons hydrogène faibles.

La cohésion finale de l'édifice structural est assurée par les ions métalliques. Ces cations métalliques se situent au centre de dodécaèdres déformés et d'un prisme trigonal monocapé déformé lorsque l'environnement de Eu(1) ne comprend pas la molécule d'eau $O(W3)$. On peut noter que deux molécules d'eau participent à l'environnement de Eu(2) alors qu'habituellement, dans cette famille de phosphites

* 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 55819: 11 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. [Référence de CIF: DU1019]

de terres rares, au maximum une molécule d'eau se trouve dans la sphère de coordination du cation métallique. Les polyèdres centrés en Eu(1) sont entourés de six tétraèdres PO_3H^{2-} alors que ceux centrés en Eu(2) sont entourés uniquement par cinq. Les polyèdres de coordination des atomes d'europium mettent, deux à deux, en commun une arête O—O contribuant ainsi à l'enchaînement structural tridimensionnel au sein duquel alternent un dodécaèdre $[\text{Eu}(1)\text{O}_8]$, un prisme trigonal monocapé $[\text{Eu}(1)\text{O}_7]$ et deux dodécaèdres $[\text{Eu}(2)\text{O}_8]$. Les chaînes ainsi constituées se propagent selon la direction $[011]$ (Fig. 2). Ces chaînes sont reliées entre-elles par les groupements phosphites et par les molécules d'eau à l'aide du réseau de liaisons hydrogène complexe mentionné précédemment.

Les distances et angles de liaison (Tableau 2) dans les groupements PO_3H^{2-} , de symétrie proche de C_{3v} ,

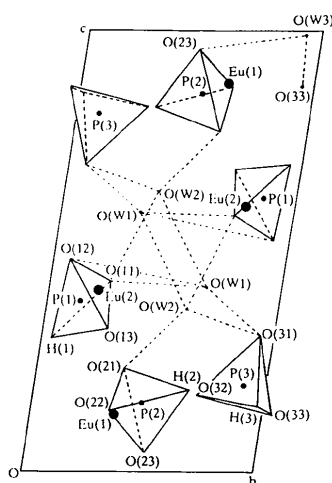


Fig. 1. Représentation de la structure de $\text{Eu}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ sur le plan yOz (les liaisons hydrogènes potentielles des molécules d'eau sont indiquées par des pointillés).

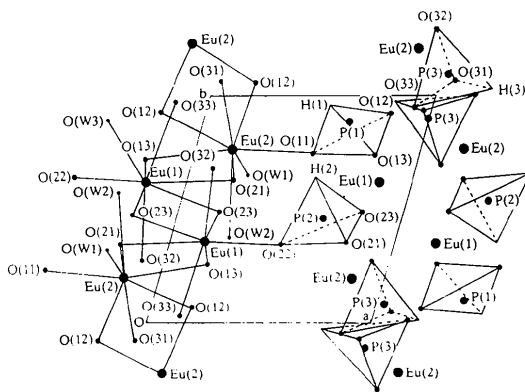


Fig. 2. Représentation des chaînes de cations métalliques et mise en évidence de l'environnement de ces cations (vue en projection selon l'axe z sur le plan xOy).

sont compatibles avec ceux habituellement rencontrés dans le cas des autres phosphites connus (Handlovič, 1969; Colton & Henn, 1971; Rafiq, Durand & Cot, 1982; Sghyar, Durand, Cot & Rafiq, 1991). Les différences entre les distances P—O et les angles O—P—O peuvent être expliquées en considérant l'environnement des atomes d'oxygène. Les deux distances les plus courtes P(2)—O(22): 1,502 (6) et P(3)—O(32): 1,505 (6) Å peuvent s'expliquer par le fait que O(22) et O(32) participent à l'environnement d'un seul ion métallique alors que pour les deux distances les plus longues P(2)—O(21): 1,535 (5) et P(2)—O(23): 1,530 (6) Å, les atomes O(21) et O(23) participent à l'environnement de deux atomes métalliques et sont engagés dans une liaison hydrogène. Les angles les plus faibles [O(12)—P(1)—O(13): 104,8 (3) et O(21)—P(2)—O(23): 103,9 (3)°] sont observés pour les atomes d'oxygène qui constituent une arête commune entre le tétraèdre de coordination d'un atome de phosphore et le polyèdre de coordination d'un atome d'europium. Aucune arête n'étant mise en commun entre le tétraèdre centré en P(3) et les polyèdres de coordination des atomes d'europium, les angles de liaison pour ce groupement phosphite sont beaucoup plus homogènes et ne s'écartent que légèrement de la valeur idéale de 109,5°.

Les distances Eu—O sont comprises entre 2,267 et 2,697 Å (Tableau 2). Il convient de noter que la distance Eu(1)—O(W3) de 2,697 Å est très largement supérieure aux autres distances dont aucune n'excède 2,55 Å. Toutefois, une distance équivalente (2,697 Å) a déjà été observée dans $\text{Nd}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Foulon, Tijani, Durand, Rafiq & Cot, 1993). D'une façon générale, des valeurs similaires ont déjà été rapportées comme par exemple dans la structure de $\text{NdH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,33–2,60 Å) (Loukili, Durand, Cot & Rafiq, 1988).

Références

- COLTON, R. H. & HENN, D. E. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1207–1209.
- DURAND, J., LOUKILI, M., TIJANI, N., RAFIQ, M. & COT, L. (1988). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 297–307.
- FOULON, J.-D., TIJANI, N., DURAND, J., RAFIQ, M. & COT, L. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 1–4.
- HANDLOVIČ, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 227–231.
- LARBOT, A., BATTOU, N., DURAND, J. & COT, L. (1982). *C. R. Acad. Sci. Sér. II*, **294**, 1073–1076.
- LOUKILI, M., DURAND, J., COT, L. & RAFIQ, M. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 6–8.
- LOUKILI, M., DURAND, J., LARBOT, A., COT, L. & RAFIQ, M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 477–479.
- 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**, 2515–2517.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.