

Table 1. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²)
$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U _{eq}
Sr1	1/2	0	0	0.027 (1)
Fe1	1/2	0	1/2	0.017 (1)
Fe2	0	1/2	0	0.018 (1)
P1	0.1184 (2)	-0.2307 (2)	0.2988 (1)	0.018 (1)
P2	0.5346 (2)	-0.6203 (2)	0.2454 (1)	0.017 (1)
O11	-0.1208 (7)	-0.1804 (4)	0.4337 (4)	0.022 (1)
O12	0.3199 (7)	-0.0993 (4)	0.2933 (4)	0.021 (1)
O13	0.0124 (7)	-0.2412 (4)	0.1169 (4)	0.020 (1)
O14	0.3104 (7)	-0.4469 (4)	0.3504 (4)	0.021 (1)
O21	0.8114 (7)	-0.5653 (5)	0.2077 (4)	0.022 (1)
O22	0.5887 (7)	-0.8062 (4)	0.3457 (4)	0.024 (1)
O23	0.3844 (7)	-0.6478 (4)	0.0818 (4)	0.020 (1)

Table 2. Selected geometric parameters (Å, °)

Sr1—O12	2.588 (3)	Fe2—O23 ⁱ	1.970 (3)
Sr1—O13 ⁱ	2.747 (3)	P1—O11	1.491 (3)
Sr1—O22 ⁱⁱ	3.141 (3)	P1—O12	1.526 (4)
Sr1—O23 ⁱⁱⁱ	2.481 (3)	P1—O13	1.541 (3)
Fe1—O11 ⁱⁱⁱ	1.947 (3)	P1—O14	1.606 (3)
Fe1—O12 ^{iv}	2.084 (3)	P2—O14	1.585 (3)
Fe1—O22 ^v	1.956 (3)	P2—O21	1.507 (4)
Fe2—O13 ⁱⁱ	2.074 (3)	P2—O22	1.497 (3)
Fe2—O21 ^{vi}	1.948 (3)	P2—O23	1.536 (3)
O12—P1—O11	115.6 (2)	O14—P2—O21	108.9 (2)
O14—P1—O12	107.3 (2)	O22—P2—O21	111.9 (2)
O14—P1—O11	103.4 (2)	O14—P2—O23	106.5 (2)
O14—P1—O13	108.4 (2)	O23—P2—O22	107.9 (2)
O11—P1—O13	113.9 (2)	O23—P2—O21	112.2 (2)
O12—P1—O13	107.8 (2)	P1—O14—P2	132.8 (2)
O14—P2—O22	109.3 (2)		

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x, 1+y, z$; (iii) $-x, -y, 1-z$; (iv) $1-x, -y, 1-z$; (v) $1-x, -1-y, 1-z$; (vi) $1-x, -y, -z$.

A variable scan rate with a scan width of 0.6° below $K\alpha_1$ and 0.6° above $K\alpha_2$ was used for data collection. Refinement was completed using full-matrix least-squares methods. Data collection, cell refinement and data reduction: XSCANS (Siemens, 1991). Structure solution and refinement: SHELXS86 (Sheldrick, 1990). Molecular graphics: XP (Siemens, 1991).

The authors express their thanks to the National Science Foundation for assistance in the form of a grant to permit collaborative investigation, and to the Moroccan-American Commission for a Fulbright grant to EMH.

Lists of structure factors and anisotropic displacement parameters have been deposited with the IUCr (Reference: BR1094). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

References

- Benhamada, L., Grandin, A., Borel, M. M., Leclaire, A. & Raveau, B. (1991). *Acta Cryst.* C47, 2437–2438.
 Elmarzouki, A., Boukhari, A. & Holt, E. M. (1994). *Acc. Chem. Res.* Submitted.
 Hwu, S.-J. & Willis, E. D. (1991). *J. Solid State Chem.* 93, 69–76.
 Ijjaali, M., Venturini, G., Gerardin, R., Malaman, B. & Gleitzer, C. (1991). *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28, 983–998.

- Ijjaali, M., Venturini, G., Malaman, B. & Gleitzer, C. (1990). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. II*, 310, 1419–1423.
 Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* A46, 467–473.
 Siemens (1991). *P3/P4-PC Diffractometer Program*. Version 4.27. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Ust'yantsev, V. M. & Tretnikova, M. G. (1974). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 10, 676–678.
 Wang, S. & Hwu, S.-J. (1991). *J. Solid State Chem.* 90, 31–41.
 Wanklyn, B. M., Wondre, F. R., Davison, W. & Salmon, R. (1983). *J. Mater. Sci. Lett.* 2, 511–515.

Acta Cryst. (1995). C51, 348–350

Eu₂(PO₃H)₃

JEAN-D. FOULON, JEAN DURAND ET LOUIS 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

NAJIB TUANI ET MOHAMED RAFIQ

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

(Reçu le 1 juin 1993, accepté le 28 juillet 1994)

Abstract

The structure of dieuropium tris(hydrogen phosphite), Eu₂(PO₃H)₃, contains three independent phosphite anions. One Eu³⁺ cation is eight-coordinate whereas the other is only seven-coordinate. One [EuO₈] dodecahedron and one monocapped [EuO₇] trigonal prism alternate so that, by sharing one vertex, infinite layers are formed parallel to the [101] direction. The layers are held together by Eu—O interlayer bonds.

Commentaire

A partir de la phase Ln₂(PO₃H)₃·2,5H₂O on obtient par déshydratation progressive à l'état solide la phase monohydratée Ln₂(PO₃H)₃·H₂O puis la phase anhydre Ln₂(PO₃H)₃ avec Ln = Pr, Nd, Gd ou Eu. Dans le cadre de notre étude générale visant à mieux connaître les différents arrangements structuraux possibles dans la famille des phosphites neutres de terres rares, les structures cristallines des deux phases hydratées ont déjà été mises en évidence (Foulon, Tijani, Durand, Rafiq & Cot, 1993a,b). La détermination structurale de Eu₂(PO₃H)₃ complète notre étude en permettant la caractérisation structurale de la phase anhydre.

La structure de Eu₂(PO₃H)₃ peut être décrite à partir de trois tétraèdres PO₃H²⁻ indépendants centrés en

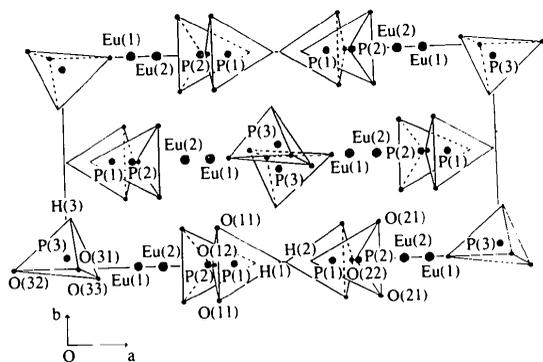


Fig. 1. Représentation de la structure en feuillets de $\text{Eu}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$ (vue en projection sur le plan xy).

P(1), P(2) et P(3). Ces groupements phosphites donnent naissance à des canaux parallèles à l'axe b dans lesquels se situent les deux cations métalliques indépendants Eu(1) et Eu(2). Les canaux sont délimités uniquement par des atomes d'O [O(11), O(12), O(32), O(21), O(22) et O(31)] qui proviennent de six anions phosphites différents; les atomes d'H des groupements PO_3H_2^- étant, pour leur part, orientés vers l'extérieur des canaux de façon à préserver leur rôle d'écran.

Les distances et angles de liaison dans les groupements PO_3H_2^- , de symétrie proche de C_{3v} , sont compatibles avec ceux habituellement rencontrés dans le cas des autres sels neutres de phosphites connus (Handlovic, 1969; Colton & Henn, 1971; Rafiq, Durand & Cot, 1982; Sghyar, Durand, Cot & Rafiq, 1991; Foulon et al., 1993a,b). Les différences entre les distances P—O et les angles de liaison O—P—O peuvent être expliquées en considérant l'environnement des atomes d'O. Pour chacun des trois anions PO_3H_2^- , on distinguera deux types d'atomes d'O: les deux atomes d'O reliés à deux cations métalliques [O(11) et O(11'), O(21) et O(21'), O(31) et O(32)] et l'atome d'O relié à un seul Eu^{3+} [O(12), O(22), O(33)]. La distance P—O pour ce dernier atome est, par conséquent, plus faible que pour les deux autres [P—O_{moy} 1,502 (8) et P—O_{moy} 1,540 (6) Å, respectivement]. De même, les valeurs des angles O—P—O les plus faibles sont observées lorsque les atomes d'O constituent une arête commune entre le tétraèdre de coordination d'un atome de P et le polyèdre de coordination d'un atome d'Eu [O(11)—P(1)—O(11') 103,9 (4), O(21)—P(2)—O(21') 104,0 (4), O(31)—P(3)—O(32) 104,2 (4)°].

La cohésion finale de l'édifice structural est assurée par les ions métalliques. L'environnement des deux cations métalliques asymétriques est différent. En effet, alors que Eu(1) est entouré par huit atomes d'O définissant un dodécaèdre déformé, l'environnement de Eu(2) est constitué uniquement par sept atomes d'O donnant naissance à un prisme trigonal monocapé déformé. D'une façon générale, les distances Eu—O sont tout à fait compatibles avec les valeurs attendues et, en particu-

ulier, les valeurs rapportées dans $\text{Eu}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$ sont similaires à celles préalablement observées dans la phase hydratée $\text{Eu}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Foulon et al., 1993a,b). On pourra noter toutefois que les distances Eu(1)—O sont en moyenne plus longues que les distances Eu(2)—O [Eu(1)—O_{moy} 2,437 (6) et Eu(2)—O_{moy} 2,378 (6) Å] du fait de la présence d'un atome d'O supplémentaire dans l'environnement de Eu(1).

Dans les phases hydratées $\text{Ln}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ln}_2(\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec Ln = Pr, Nd, Gd ou Eu (Foulon et al., 1993a,b), l'arrangement structural se développe sous forme de chaînes par mise en commun d'arêtes O—O entre les polyèdres de coordination des cations Ln^{3+} . Dans la phase anhydre, rapportée ici, on remarque que seuls des sommets [O(11), O(21) et O(32)] sont partagés entre les différents polyèdres de coordination des cations métalliques ce qui conduit à un arrangement structural qui se développe sous forme de feuillets perpendiculaires à l'axe b . O(11) et O(21) sont responsables de la cohésion finale de l'ensemble structural en reliant les différents feuillets entre-eux par les liaisons inter-feuillets Eu(1)—O(11) et Eu(2)—O(21).

Dans les sels neutres de phosphites de terres rares, seul l'anion PO_3H_2^- isolé est observé, alors que, dans les sels acides, la présence d'un atome d'H acide permet la formation d'anions complexes tels que $\text{HP}_2\text{O}_6\text{H}_2^{3-}$ dans $\text{NdH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Loukili, Durand, Cot & Rafiq, 1988) ou $\text{LaH}(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Loukili, Durand, Larbot, Cot & Rafiq, 1991) et $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{H}_3^{3-}$ dans $\text{La}(\text{HPO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tijani, Durand & Cot, 1988). Ces polyanions sont beaucoup plus rigides que l'anion isolé et, par conséquent, assurent en partie la cohésion de l'édifice structural qui repose, par ailleurs, sur un arrangement tridimensionnel. Dans les phosphites neutres de lanthanide, pour pallier au manque de rigidité de l'anion phosphite isolé, on observe un arrangement structural qui se développe au moyen de chaînes pour les phases hydratées (Foulon et al., 1993a,b) ou de feuillets pour la phase anhydre.

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 443 K pendant 72 h. Densité mesurée par pycnométrie dans le benzène à 293 K.

Données cristallines

$\text{Eu}_2(\text{PO}_3\text{H})_3$
 $M_r = 543,8$
 Monoclinique
 $C2/m$
 $a = 14,822 (3) \text{ \AA}$
 $b = 7,055 (1) \text{ \AA}$
 $c = 10,205 (2) \text{ \AA}$
 $\beta = 123,79 (1)^\circ$

Mo $K\alpha$ radiation
 $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
 Paramètres de la maille à l'aide de 20 réflexions
 $\theta = 5-12,5^\circ$
 $\mu = 14,67 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 293 \text{ K}$
 Parallélépipède

$V = 886,9 (3) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $D_x = 4,074 \text{ Mg m}^{-3}$
 $D_m = 4,06 (1) \text{ Mg m}^{-3}$

$0,12 \times 0,10 \times 0,04 \text{ mm}$
 Jaune

O(11 ⁱ)—P(1)—O(12)	113,3 (3)	O(21)—P(2)—H(2)	107,6
O(11 ⁱ)—P(1)—O(11 ⁱⁱ)	103,9 (4)	O(22)—P(2)—H(2)	108,5
O(12)—P(1)—O(11 ⁱⁱⁱ)	113,3 (3)	O(21 ⁱⁱⁱ)—P(2)—H(2)	107,6
O(11 ⁱ)—P(1)—H(1)	104,2	O(31)—P(3)—O(32 ^{iv})	104,2 (4)
O(12)—P(1)—H(1)	116,5	O(31)—P(3)—O(33 ^v)	114,2 (5)
O(11 ⁱⁱ)—P(1)—H(1)	104,2	O(32 ^{iv})—P(3)—O(33 ^v)	112,4 (5)
O(21)—P(2)—O(22)	114,4 (2)	O(31)—P(3)—H(3)	102,2
O(21)—P(2)—O(21 ⁱⁱⁱ)	104,0 (4)	O(32 ^{iv})—P(3)—H(3)	108,7
O(22)—P(2)—O(21 ⁱⁱⁱ)	114,4 (2)	O(33 ^v)—P(3)—H(3)	114,2

Codes de symétrie: (i) $x, y, z - 1$; (ii) $x, -y, z - 1$; (iii) $x, -y, z$; (iv) $x - 1, y, z$; (v) $x, y - 1, z$; (vi) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (vii) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$; (viii) $-x, y, -z$; (ix) $1 - x, y, -z$; (x) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$; (xi) $x, 1 - y, z$; (xii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$; (xiii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$.

Collection des données

Diffractomètre Siemens P3

Balayage $\omega - 2\theta$ [largeur de balayage (1,2 + 0,035 tan θ)°]

Correction d'absorption: affiné (basé sur les ΔF) (DIFABS; Walker & Stuart, 1983)

$T_{\min} = 0,59$, $T_{\max} = 0,83$

2180 réflexions mesurées

1099 réflexions

indépendantes

945 réflexions observées

[$F \geq 5\sigma(F)$]

$R_{\text{int}} = 0,033$

$\theta_{\text{max}} = 27,5^\circ$

$h = -19 \rightarrow 19$

$k = -1 \rightarrow 9$

$l = -1 \rightarrow 13$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 50

réflexions

variation d'intensité: <3%

Affinement

Affinement basé sur les F

$R = 0,026$

$wR = 0,032$

$S = 3,34$

945 réflexions

86 paramètres

Les paramètres des atomes d'hydrogène en position théorique

$w = 1/[\sigma^2(F) + 0,000030F^2]$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,002$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,32 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -2,00 \text{ e \AA}^{-3}$

Correction d'extinction:

aucun

Facteurs de diffusion des

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2)

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	U_{eq}
Eu(1)	0,16220 (4)	0	0,09290 (5)	0,0080 (2)
Eu(2)	0,27840 (4)	1/2	0,31220 (5)	0,0090 (2)
P(1)	0,3847 (2)	0	0,0500 (3)	0,009 (1)
P(2)	0,3335 (2)	0	0,4566 (3)	0,009 (1)
P(3)	0,0025 (3)	0,0546 (6)	0,2755 (4)	0,010 (2)
O(11)	0,3517 (4)	0,1722 (7)	0,9391 (6)	0,017 (2)
O(12)	0,3338 (6)	0	0,1427 (8)	0,017 (3)
O(21)	0,2775 (5)	0,1708 (7)	0,3486 (6)	0,018 (3)
O(22)	0,3319 (6)	0	0,6022 (8)	0,014 (3)
O(31)	0,0275 (6)	0	0,1517 (8)	0,016 (3)
O(32)	0,8819 (6)	0	0,1967 (8)	0,018 (3)
O(33)	0,0753 (8)	0,9611 (17)	0,4332 (11)	0,023 (7)
H(1)	0,4940	0	0,1341	
H(2)	0,4377	0	0,5005	
H(3)	0,0105	0,2453	0,2789	

Tableau 2. Paramètres géométriques (\AA , °)

P(1)—O(11 ⁱ)	1,542 (5)	Eu(1)—O(12)	2,301 (7)
P(1)—O(12)	1,502 (7)	Eu(1)—O(21)	2,495 (5)
P(1)—O(11 ⁱⁱ)	1,542 (5)	Eu(1)—O(21 ⁱⁱⁱ)	2,495 (5)
P(1)—H(1)	1,35	Eu(1)—O(31)	2,382 (7)
P(2)—O(21)	1,529 (5)	Eu(1)—O(31 ⁱⁱⁱⁱ)	2,515 (6)
P(2)—O(22)	1,500 (7)	Eu(1)—O(32 ^v)	2,648 (6)
P(2)—O(21 ⁱⁱⁱ)	1,529 (5)	Eu(2)—O(11 ^{vi})	2,504 (6)
P(2)—H(2)	1,35	Eu(2)—O(11 ^v)	2,504 (6)
P(3)—O(31)	1,550 (7)	Eu(2)—O(21)	2,353 (5)
P(3)—O(32 ^{iv})	1,547 (7)	Eu(2)—O(21 ^{vi})	2,353 (5)
P(3)—O(33 ^v)	1,503 (10)	Eu(2)—O(22 ^{vii})	2,241 (6)
P(3)—H(3)	1,35	Eu(2)—O(32 ^{viii})	2,399 (6)
Eu(1)—O(11 ^{vi})	2,329 (6)	Eu(2)—O(33 ^{ix})	2,294 (6)
Eu(1)—O(11 ^{vii})	2,329 (6)		

Corrections de Lorentz et de polarisation appliquées. Structure résolue par la méthode de l'atome lourd, positions des atomes de P et d'O déterminées à l'aide des écarts de densités électroniques tridimensionnelles, taux d'occupation du site des atomes P(3) et O(33) fixé à 50%; atomes d'H observés par synthèse différence de Fourier puis placés selon la direction trouvée en positions calculées (P—H = 1,35 \AA) non affinées par la suite mais recalculées après chaque cycle; $w(F_o - F_c)^2$ minimisé par méthode des moindres carrés à matrice totale; cycles finals d'affinement anisotrope pour tous les atomes sauf ceux d'H.

Une fois l'affinement fini dans le groupe d'espace $C2/m$, le groupe d'espace $C2$ a été testé afin de vérifier si le taux d'occupation de 50% des atomes P(3), O(33) et H(3) imposé par leur localisation à proximité du miroir de symétrie, ne serait pas dû à un choix erroné du groupe d'espace. L'affinement dans le groupe d'espace $C2$ ne converge pas ce qui confirme la présence du miroir de symétrie et le choix initial de $C2/m$ comme groupe d'espace.

Calculateur utilisé VAX 3100, programme utilisé SHELX76 (Sheldrick, 1976).

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de l'UCr (Référence: DU1051). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Colton, R. H. & Henn, D. E. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1207–1209.
- Foulon, J.-D., Tijani, N., Durand, J., Rafiq, M. & Cot, L. (1993a). *Acta Cryst. C49*, 1–4.
- Foulon, J.-D., Tijani, N., Durand, J., Rafiq, M. & Cot, L. (1993b). *Acta Cryst. C49*, 849–851.
- Handlovic, M. (1969). *Acta Cryst. B25*, 227–231.
- 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.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Programme pour la Détermination des Structures Cristallines*. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- Tijani, N., Durand, J. & Cot, L. (1988). *Acta Cryst. C44*, 2048–2050.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst. A39*, 158–166.