

Structure Cristalline du Dihydrogéo-pyrophosphate Dipotassique Hémihydraté $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

PAR Y. DUMAS, J. L. GALIGNÉ ET J. FALGUEIRETTES

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon,
34060 Montpellier Cedex, France*

(Reçu le 12 juin 1973, accepté le 3 juillet 1973)

The crystal structure of $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ has been determined from diffractometer data obtained using Mo $K\alpha$ radiation. The space group is $C2/c$ and a unit cell contains eight formula units. The structure was solved by direct methods. A final R value of 0.036 was obtained using 1970 independent reflexions. The dihydrogenpyrophosphate anion $H_2P_2O_7^{2-}$ has a bent P-O-P bond with a bond angle of 129.3° and the mean P-O (bridge) distance is 1.619 \AA . The mean value of the terminal P-O distance is 1.493 \AA , while the terminal P-O(H) distance is 1.575 \AA . The bridge oxygen atom appears to be bonded to a potassium atom. The anions $H_2P_2O_7^{2-}$ are connected by strong hydrogen bonds (2.58 and 2.55 \AA). They form spirals around the screw axis. The water molecule lies on the twofold axis in a tetrahedral site, bonded to two K^+ and hydrogen-bonded to two oxygen atoms. The coordination numbers of the potassium ion are seven and six.

La structure du dihydrogéo-pyrophosphate dipotassique hémihydraté, $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, a été obtenue à partir de 1970 mesures effectuées sur diffractomètre automatique CAD3 Enraf-Nonius avec la radiation Mo $K\alpha$. Le facteur R final est égal à 0,036.

Alors que ce travail était en cours de rédaction, nous avons appris la parution d'une courte note présentant une hypothèse de structure pour ce composé (Emmerson & Corbridge, 1972). Sur cette courte note, les coordonnées des divers atomes ne sont pas indiquées (seule une projection est représentée), de telle sorte qu'il est difficile de comparer nos résultats. Cependant, certains points laissent à penser qu'une partie de cette hypothèse pourrait être erronée. En effet, le facteur R final = 13,5% est anormalement élevé pour un composé de ce type même pour des mesures photométriques sur clichés de chambre de Weissenberg. L'environnement de la molécule d'eau décrit par Emmerson & Corbridge est très différent de celui que nous obtenons; la molécule d'eau est ici dans un site tétraédrique, lié à deux cations et participant à deux liaisons hydrogène. De plus ces auteurs ont noté deux distances inégales de 1,57 et 1,63 Å pour les longueurs de liaison P-O (pont) que nous avons trouvées identiques (1,62 Å) dans notre travail.

L'étude de la structure cristalline de ce composé s'inscrit dans le cadre d'une étude cristalochimique d'un groupe de pyrophosphates acides de type $K_xH_{4-x}P_2O_7 \cdot yH_2O$.

Etude expérimentale

Des cristaux en forme de prismes obliques légèrement aplatis ont été obtenus par recristallisation en solution aqueuse.

Les paramètres cristallins que nous avons déterminés par affinement de moindres carrés, en utilisant

les angles de diffraction d'un grand nombre de réflexions déterminés par diffractométrie sur sur monocristal, sont en très bon accord avec ceux donnés récemment par Norbert, Maurin & Lardot (1972). Ils diffèrent légèrement par contre des résultats de Emmerson & Corbridge (1972) (écarts de 0,1 Å sur le paramètre c et de 1° sur l'angle β).

Données cristallographiques

$$\begin{array}{ll} a = 17,96 (1) \text{ \AA} & \beta = 120,9 (1)^\circ \\ b = 6,958 (5) \text{ \AA} & V = 1526,8 \text{ \AA}^3 \\ c = 14,24 (1) \text{ \AA} & Z = 8. \end{array}$$

Groupes spatiaux possibles $C2/c$ ou Cc ; groupe réel $C2/c$. Coefficient linéaire d'absorption: $\mu_1 = 16,36 \text{ cm}^{-1}$ (Mo $K\alpha$); D_m (Norbert, Maurin & Lardot, 1972) = 2,286 (1) à 20°C ; $D_c = 2,289$.

La distribution des facteurs de structure normalisés (Tableau 1) indique la présence d'un centre de symétrie dans le cristal, ce qui impose le choix du groupe $C2/c$.

Tableau 1. Répartition statistique des facteurs de structures normalisés

	Observée	Théorique (structure centro-symétrique)
$ E $	0,817	0,798
$ E^2 $	1,030	1,000
$ E^2 - 1 $	0,969	0,968
$ E > 3$	0,22	0,27
$ E > 2$	4,78	4,55
$ E > 1$	34,08	31,73

Le cristal utilisé, de dimensions $0,47 \times 0,32 \times 0,19$ mm, était monté suivant **b**. Toutes les réflexions indépendantes ($\sin \theta/\lambda < 0,9$) ont été mesurées suivant la méthode de balayage $\theta/2\theta$, à l'aide d'un diffractomètre

Tableau 2. Coordonnées atomiques et coefficient d'agitation thermique anisotrope

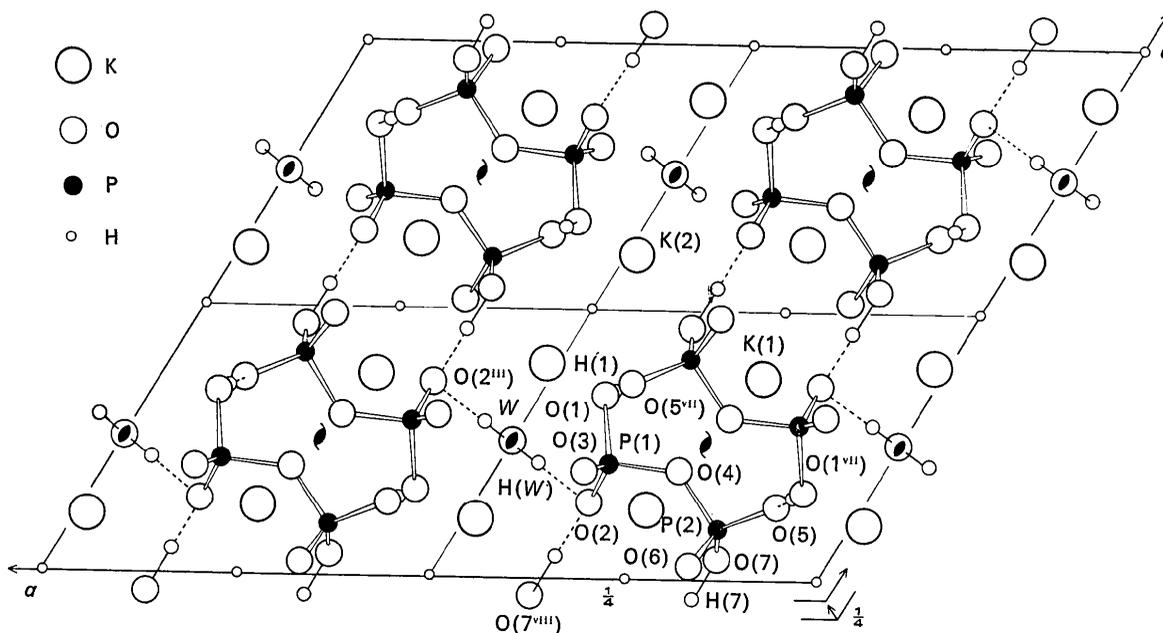
Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses; le facteur d'agitation thermique est égal à: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$10^4 \beta_{11}$	$10^4 \beta_{22}$	$10^4 \beta_{33}$	$10^4 \beta_{12}$	$10^4 \beta_{13}$	$10^4 \beta_{23}$
K(1)	0,22552 (6)	0,4114 (1)	0,37395 (7)	29 (0,4)	70 (1)	35 (0,5)	8 (0,6)	22 (0,3)	6 (0,7)
K(2)	0,48429 (6)	0,2801 (1)	0,60312 (8)	19 (0,3)	111 (2)	39 (0,6)	-7 (0,6)	12 (0,3)	-10 (0,8)
P(1)	0,35717 (6)	0,4091 (1)	0,21334 (7)	14 (0,3)	51 (1)	22 (0,5)	-2 (0,6)	9 (0,3)	-3 (0,7)
P(2)	0,16802 (6)	0,4477 (1)	0,09332 (7)	14 (0,3)	58 (1)	20 (0,5)	-2 (0,6)	10 (0,3)	-0 (1)
O(1)	0,4154 (2)	0,3473 (4)	0,3372 (2)	20 (1)	87 (5)	21 (1)	2 (2)	4 (1)	-4 (2)
O(2)	0,3542 (2)	0,2497 (4)	0,1401 (2)	29 (1)	78 (5)	32 (2)	0 (2)	21 (1)	-10 (2)
O(3)	0,3837 (2)	0,6021 (4)	0,1982 (3)	23 (1)	63 (5)	46 (2)	-8 (2)	18 (1)	5 (3)
O(4)	0,2629 (2)	0,4184 (4)	0,2020 (2)	15 (1)	115 (5)	19 (1)	0 (2)	9 (1)	2 (2)
O(5)	0,1998 (2)	0,4904 (4)	0,1374 (2)	19 (1)	101 (5)	38 (2)	-2 (2)	20 (1)	-4 (3)
O(6)	0,1736 (2)	0,5960 (4)	0,0217 (2)	22 (1)	78 (5)	25 (1)	-3 (2)	14 (1)	5 (2)
O(7)	0,1443 (2)	0,2441 (4)	0,0378 (2)	29 (1)	68 (5)	27 (2)	-12 (2)	16 (1)	-9 (2)
W	0,5000	-0,0019 (7)	0,2500	26 (1)	100 (8)	59 (3)	0	26 (2)	0
H(1)	0,4048	0,1981	0,3478	1,8					
H(7)	0,1449	0,2467	-0,0376	1,9					
H(W)	0,4490	0,0861	0,2115	2,4					

} facteur d'agitation thermique isotrope (\AA^2)

Tableau 3. Dimensions de l'anion dihydrogène-pyrophosphate

Ecart-type entre parenthèses		
Liaisons	Angles	Distances
P(1)-O(4)	P(1)-O(4)-P(2)	P(1)-P(2)
1,617 (3) \AA	129,3 (2) $^\circ$	2,927 (4) \AA
P(1)-O(1)	O(4)-P(1)-O(1)	O(4)-O(1)
1,579 (3)	100,4 (2)	2,456 (5)
P(1)-O(2)	O(4)-P(1)-O(2)	O(4)-O(2)
1,505 (3)	107,3 (2)	2,516 (4)
P(1)-O(3)	O(4)-P(1)-O(3)	O(4)-O(3)
1,477 (3)	110,4 (2)	2,542 (4)
P(2)-O(4)	O(1)-P(1)-O(2)	O(1)-O(2)
1,622 (4)	109,9 (2)	2,525 (5)
P(2)-O(5)	O(1)-P(1)-O(3)	O(1)-O(3)
1,500 (3)	109,4 (2)	2,495 (4)
P(2)-O(6)	O(2)-P(1)-O(3)	O(2)-O(3)
1,490 (3)	117,9 (2)	2,555 (4)
P(2)-O(7)	O(4)-P(2)-O(5)	O(4)-O(5)
1,571 (3)	104,0 (2)	2,461 (4)
	O(4)-P(2)-O(6)	O(4)-O(6)
	109,4 (2)	2,541 (5)
	O(4)-P(2)-O(7)	O(4)-O(7)
	104,3 (2)	2,521 (5)
	O(5)-P(2)-O(6)	O(5)-O(6)
	117,1 (2)	2,550 (4)
	O(5)-P(2)-O(7)	O(5)-O(7)
	108,8 (2)	2,497 (4)
	O(6)-P(2)-O(7)	O(6)-O(7)
	112,1 (2)	2,539 (4)
	P(1)-O(1)-O(5 ^{iv})	
	110,8 (2)	
	P(2)-O(7)-O(2 ^{ivii})	
	110,3 (2)	

Fig. 1. Projection de la structure suivant *b*.

automatique à monocristal Enraf-Nonius, avec la longueur d'onde du molybdène [$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$]. Deux réflexions de référence, mesurées périodiquement, ont permis de contrôler l'enregistrement et de s'assurer de la stabilité des mesures.

Les intensités diffractées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, aucune correction d'absorption n'a été effectuée, ces effets étant ici négligeables.

Détermination de la structure

Recherche de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique (Karle & Karle, 1966).

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de phosphore, potassium et oxygène et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène. Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour le potassium et le phosphore d'après les données de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

La détermination des phases correspondant aux 234 facteurs de structure normalisés les plus forts ($E > 1,40$) a été réalisée en utilisant le programme *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1970).

L'examen de la carte de densité électronique, calculée à partir des 198 phases fournies par la solution la plus probable, a fait apparaître les atomes de potassium et de phosphore.

L'indice R initial était de 0,46. Une nouvelle densité électronique, obtenue avec les valeurs des phases imposées par les atomes K et P, a permis de localiser les atomes d'oxygène et abaissa la valeur de R à 0,34.

Affinement de la structure

Pour l'affinement de la structure, nous n'avons conservé que 1970 réflexions indépendantes qui vérifiaient l'inégalité $\Delta N/N < 0,03$ (N étant le nombre de coups enregistrés pour la mesure d'une réflexion).

Nous avons utilisé une version modifiée du programme d'affinement par la méthode des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962).

Après affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes autres que les hydrogènes, le facteur R a été trouvé égal à 0,088. Deux cycles supplémentaires, en tenant compte de l'anisotropie de l'agitation thermique, abaissent la valeur de R à 0,062; l'atome d'oxygène de la molécule d'eau étant situé sur l'axe d'ordre 2, les coefficients β_{12} et β_{23} de cet atome sont nuls.

Positionnement des hydrogènes

Un examen des distances interatomiques oxygène-oxygène montre que les atomes d'hydrogène sont certainement impliqués dans des liaisons hydrogène. Les distances interpyrophosphates $\text{O}(1) \cdots \text{O}(5^i)$ (2,583 Å) et $\text{O}(7) \cdots \text{O}(2^{\text{viii}})$ (2,547), ainsi que la distance

$W \cdots \text{O}(2)$ (2,857 Å) inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène, satisfont au critère d'existence de liaisons hydrogène, énoncé par Hamilton & Ibers (1968). Par ailleurs, les deux hydrogènes acides de l'anion $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ peuvent être attribués, sans ambiguïté, aux atomes $\text{O}(1)$ et $\text{O}(7)$ compte tenu des longueurs de liaison $\text{P}(1)-\text{O}(1)$ (1,579 Å) et $\text{P}(2)-\text{O}(7)$ (1,571 Å), caractéristiques de liaison $\text{P}-\text{O}(\text{H})$.

Une série différence de Fourier, à ce stade de l'affinement, fait apparaître des pics de densité électronique comprise entre 0,4 et 0,6 e Å⁻³, situés approximativement aux positions prévues pour les atomes d'hydrogène.

Les hydrogènes acides $\text{H}(1)$ et $\text{H}(7)$ et l'hydrogène $\text{H}(W)$ de la molécule d'eau ont été placés suivant les directions prévues des liaisons hydrogène, supposées linéaires, à 1,08 Å des atomes porteurs pour les hydrogènes acides et à 1,0 Å de l'oxygène de la molécule d'eau.

Les affinements anisotropes ont été poursuivis en modifiant, avant chaque cycle, la position des hydrogènes en fonction des coordonnées atomiques des atomes d'oxygène, mis en jeu dans les liaisons hydrogène, et en attribuant à chaque hydrogène un facteur d'agitation thermique isotrope égal au facteur d'agitation isotrope moyen de l'atome porteur.

La valeur finale du facteur R est égale à 0,036. Le Tableau 2 donne la liste des paramètres atomiques de position et d'agitation thermique avec leurs écarts types.* Les positions équivalentes à la position x, y, z , utilisées pour décrire la structure sont indiquées en tête du Tableau 7.

* Les tableaux de facteurs de structure sont déposés à la National Lending Library, Angleterre (Supplementary Publication No. SUP 30170). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

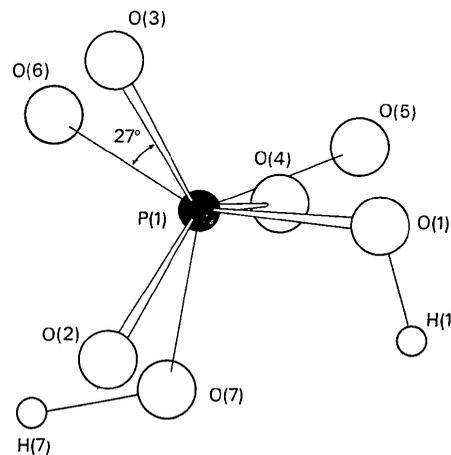


Fig. 2. Projection de l'anion dihydrogéné-pyrophosphate suivant l'axe $\text{P}(1)-\text{P}(2)$.

Description de la structure

La structure cristalline de $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ est représentée en projection sur la Fig. 1. Les anions $H_2P_2O_7^{2-}$ forment des spirales s'enroulant autour des axes 2_1 . Deux anions successifs d'une même spirale sont connectés par liaison hydrogène. Quatre spirales, reliées

Tableau 4. Longueurs et cosinus directeurs des axes principaux d'agitation thermique

L'espace est rapporté à un trièdre orthonormé OX, OY, OZ dont les axes sont respectivement dirigés suivant a^*, b, c . Le Tableau donne pour chaque atome, l'écart quadratique moyen $\sqrt{u^2}$ suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde et les cosinus directeurs de ces axes.

	$\sqrt{u^2}$	Cosinus directeurs suivant		
		OX	OY	OZ
K(1)	0,192	0,955	0,214	0,205
	0,126	0,265	-0,926	-0,268
	0,133	0,132	0,310	-0,941
K(2)	0,143	0,836	0,527	0,153
	0,169	0,542	-0,748	-0,383
	0,185	0,088	-0,403	0,911
P(1)	0,131	0,786	-0,314	0,532
	0,110	0,261	0,950	0,174
	0,126	0,560	-0,002	-0,828
P(2)	0,132	0,915	-0,323	0,240
	0,120	0,190	0,873	0,450
	0,108	0,355	0,366	-0,860
O(1)	0,119	0,699	0,132	0,703
	0,114	0,245	-0,968	-0,062
	0,185	0,672	0,216	-0,709
O(2)	0,188	0,986	-0,046	0,160
	0,152	0,136	0,776	-0,615
	0,113	0,096	-0,629	-0,772
O(3)	0,171	0,915	-0,360	-0,184
	0,112	0,305	0,913	-0,270
	0,188	0,265	0,191	0,945
O(4)	0,134	0,998	-0,033	-0,059
	0,168	0,035	0,999	0,041
	0,114	0,058	-0,043	0,997
O(5)	0,176	0,728	-0,236	0,643
	0,156	0,186	0,972	0,145
	0,113	0,660	-0,014	-0,752
O(6)	0,163	0,947	-0,293	-0,134
	0,146	0,315	0,757	0,572
	0,117	0,066	0,584	-0,809
O(7)	0,195	0,943	-0,299	-0,147
	0,118	0,332	0,883	0,333
	0,138	0,030	-0,363	0,931
W	0,149	0,787	0,0	-0,617
	0,157	0,0	1,000	-0,0
	0,212	0,617	0,0	0,787

les unes aux autres par liaisons hydrogène, apparaissent dans la maille. La cohésion de l'ensemble est, de plus assurée par action électrostatique des cations potassium.

L'anion dihydrogène-pyrophosphate

Les dimensions de $H_2P_2O_7^{2-}$ sont données dans le Tableau 3. Une projection de l'anion dihydrogène-pyrophosphate suivant la direction P-P (Fig. 2) montre que sa configuration est partiellement décalée (rotation de 27° par rapport à la configuration en vis-à-vis), cette configuration est identique à celle observée pour l'anion $HP_2O_7^{2-}$ dans la structure de $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$ (Dumas, Galigné & Falgouttes, 1973).

Pour chaque atome, nous avons calculé les valeurs des écarts quadratiques moyens, suivant les trois axes principaux des volumes d'agitation thermique. L'examen de ces résultats, reportés dans le Tableau 4, montre que les paramètres d'agitation thermique des atomes d'oxygène du groupement pyrophosphate sont plus élevés que ceux des atomes de phosphore qui vibrent essentiellement suivant un modèle isotrope.

L'oxygène du pont O(4), coordonné à l'atome de potassium K(1) par liaison électrostatique [K(1)-O(4): 2,85 Å] présente des paramètres vibrationnels comparables à ceux des oxygènes terminaux, alors que dans les composés $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (McDonald & Cruickshank, 1967) et $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ (Collin & Willis, 1971) où les oxygènes des ponts pyrophosphates ne sont pas liés électrostatiquement aux cations, l'anisotropie thermique est beaucoup plus marquée pour ces atomes. Il apparaît donc que l'existence d'une liaison électrostatique entre un cation et l'oxygène d'un pont pyrophosphate affaiblit nettement les paramètres d'agitation thermique de l'oxygène du pont. Ce même phénomène est observé dans la structure de $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$.

On constate, par ailleurs, que l'atome O(4) vibre essentiellement dans une direction perpendiculaire au plan défini par les atomes P(1), O(4), P(2), direction qui est sensiblement celle de l'axe cristallographique b .

Les longueurs de liaisons P(1)-O(4) et P(2)-O(4) sont identiques compte tenu des écarts-type, leur valeur moyenne est 1,619 Å; l'angle P(1)-O(4)-P(2) ($129,3^\circ$) est le plus petit parmi ceux rencontrés dans les groupements pyrophosphates.

Tableau 5. Comparaison des dimensions des anions pyrophosphates dans $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ et $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$ avec celles trouvées dans ce travail pour $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

	$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$	$K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$	$K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
P-O (pont)	1,598 ± 0,001 Å	1,619 ± 0,009 Å	1,619 ± 0,004 Å
P-O	1,494 ± 0,002	1,510 ± 0,13	1,493 ± 0,013
P-O(H)	1,569 ± 0,002	1,574 ± 0,003	1,575 ± 0,004
P—O(p)—P	136,1°	132,8°	129,3°
O(p)—P—O(H)	105	105	103
O(p)—P—O	106	106	108
O—P—O	118	114	118
O—P—O(H)	111	110	110
P—O—H	110	125	110

Les longueurs de liaison P–O correspondant à des oxygènes terminaux non porteurs d'hydrogène acide, varient de 1,477 Å pour P(1)–O(3) à 1,505 Å pour P(1)–O(2). Cette variation des longueurs de liaison, supérieure aux écarts-type obtenus, dépend de la nature de l'environnement des atomes d'oxygène terminaux. On constate en effet que les liaisons les plus courtes P(1)–O(3) et P(2)–O(6) correspondent à des oxygènes qui se trouvent dans des sites tétraédriques semblables, formés de trois cations potassium et d'un atome de phosphore. Les atomes O(2) et O(5) présentent aussi une coordination égale à quatre, mais l'atome O(2) est lié à P(1) et à K(1ⁱ) et joue le rôle d'accepteur de deux liaisons hydrogène, quant à O(5) il est lié à P(2) à deux cations potassium [K(1) et K(2^{iv})] et participe à une liaison hydrogène en tant qu'accepteur. Les deux oxygènes O(1) et O(7), porteurs des hydrogènes acides, ainsi que l'oxygène du pont O(4) présentent une coordination égale à trois. [Aucun autre cation K⁺ ne se trouve à une distance inférieure à 3,36 Å pour O(1), à 3,45 Å pour O(7) et à 3,63 Å pour O(4)].

Dans le Tableau 5, les valeurs moyennes des angles et des longueurs de liaison, relatives aux deux autres pyrophosphates acides de structure connue Na₂H₂P₂O₇·6H₂O et K₃HP₂O₇·3H₂O sont comparées à celles obtenues dans ce travail.

Les longueurs des liaisons P–O(H) apparaissent identiques dans ces trois composés. Une grande similitude peut être observée pour les valeurs moyennes des angles des tétraèdres PO₄, si l'on excepte les angles faisant intervenir les hydrogènes acides. La nature de la configuration du groupement pyrophosphate, décalée dans Na₂H₂P₂O₇·6H₂O et partiellement décalée (rotation de 27°) dans K₂H₂P₂O₇·½H₂O et K₃HP₂O₇·3H₂O, n'introduit apparemment pas de modifications notables dans les dimensions de l'anion pyrophosphate.

Liaisons hydrogène et molécule d'eau

Deux types de liaisons hydrogène que l'on peut schématiser ainsi, P–O–H...O–P et P–O...H–W sont observés dans ce composé. Les liaisons du premier type mettant en jeu les hydrogènes acides, sont beaucoup plus énergétiques que celles qui font intervenir les hydrogènes de la molécule d'eau.

Dans le Tableau 6 sont mentionnées les distances décrivant les liaisons hydrogènes.

Tableau 6. Dimensions des liaisons hydrogène dans K₂H₂P₂O₇·½H₂O

	Ecart-type entre parenthèses		
	O–H	O...H	O–H...O
W—H(W)...O(2)	1,0 Å	1,857 Å	2,857 (5) Å
O(1)–H(1)...O(5 ⁱ)	1,08	1,503	2,583 (5)
O(7)–H(7)...O(2 ^{iviii})	1,08	1,467	2,547 (4)

Les angles P(1)–O(1)...O(5ⁱ) (110,8°) et P(2)–O(7)...O(2^{iviii}) (110,3°), qui sont en accord avec ceux

couramment observés dans des structures de phosphates acides déterminées par diffraction neutronique, et, d'autre part, l'angle de la molécule d'eau (O...H–W–H...O: 104,4°) justifie le positionnement des hydrogènes que nous avons décrit précédemment.

Les anions pyrophosphates forment des spirales qui s'enroulent sur les 2₁; deux anions successifs d'une même spirale sont connectés par une liaison hydrogène P–OH...O–P (2,583 Å).

Les spirales se déduisant par les axes d'ordre 2 sont reliées par l'intermédiaire de la molécule d'eau suivant le schéma P–O...H–W–H...O–P, et celles qui sont symétriques par rapport aux centres ($y = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$) sont connectés par des liaisons hydrogènes P–O–H...O–P (2,547 Å) dont les directions sont sensiblement parallèles à l'axe *c*.

La molécule d'eau *W*, en position particulière sur l'axe d'ordre 2, est liée à deux anions pyrophosphates par liaisons hydrogène (2,857 Å) et aux cations K(2^v) et K(2^v) par liaison électrostatique (2,763 Å), les directions de ses quatre liaisons lui confèrent un site de coordination tétraédrique.

La coordination du potassium

Les indices de coordination des deux cations potassium sont égaux à sept pour K(1) et à six pour K(2). Les distances interatomiques K–O jusqu'à 3,6 Å ont été reportées dans le Tableau 7. Les distances moyennes K–O sont identiques (2,82 Å) pour les deux types de coordination.

Tableau 7. Distances interatomiques (K–O) dans les polyèdres de coordination du potassium

Ecart-type entre parenthèses. Les positions équivalentes à la position *x, y, z* (Tableau 2) sont définies ci-dessous.

i	$\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$	vi	$x, -y, 1 - z$
ii	$x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$	vii	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
iii	$1 - x, y, \frac{1}{2} - z$	viii	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$
iv	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	ix	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$
v	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	x	$x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$

K(1)		K(2)	
O(6 ⁱⁱ)	2,705 (3) Å	O(3 ^v)	2,721 (5) Å
O(2 ^{vi})	2,709 (3)	W ^{vi}	2,756 (4)
O(3 ⁱ)	2,732 (4)	O(6 ⁱ)	2,768 (4)
O(6 ⁱ)	2,746 (4)	O(5 ^{iv})	2,781 (3)
O(4)	2,853 (3)	O(3 ⁱⁱⁱ)	2,878 (4)
O(5)	2,961 (5)	O(1 ^v)	3,019 (4)
O(7 ^{vii})	3,064 (4)		
		O(1)	3,357 (4)
W ^{viii}	3,541 (4)	O(7 ^{iv})	3,450 (4)
		O(5 ⁱ)	3,564 (4)

Les valeurs des angles faisant intervenir deux oxygènes voisins d'un même polyèdre, mentionnées dans le Tableau 8, rendent compte de l'irrégularité de ces polyèdres de coordination.

Les polyèdres de type K(1) symétriques par rapport aux centres ($y = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$) ont en commun une arête. Les polyèdres K(2) sont accolés par une face lorsqu'ils se

Tableau 8. Angles (O–K–O) faisant intervenir deux oxygènes voisins dans les polyèdres de coordination des cations K^+

Ecart-type sur les angles $0,1^\circ$			
O(6 ^{II})–K(1)–O(6 ^I)	87,7°	O(6 ^I)–K(2)–O(5 ^{IV})	105,7°
O(6 ^{II})–K(1)–O(7 ^{VI})	101,0	O(6 ^I)–K(2)–O(1 ^V)	147,6
O(6 ^{II})–K(1)–O(2 ^{III})	72,1	O(6 ^I)–K(2)–O(3 ^{II})	75,5
O(6 ^{II})–K(1)–O(3 ^I)	79,0	O(6 ^I)–K(2)–W ^{VI}	80,4
O(4)–K(1)–O(7 ^{VI})	82,7	O(3 ^V)–K(2)–O(1 ^V)	51,2
O(4)–K(1)–O(6 ^I)	95,6	O(3 ^V)–K(2)–O(5 ^{IV})	80,0
O(4)–K(1)–O(3 ^I)	97,5	O(3 ^V)–K(2)–W ^{VI}	74,2
O(4)–K(1)–O(5)	50,0	O(3 ^V)–K(2)–O(3 ^{II})	81,2
O(5)–K(1)–O(7 ^{VI})	105,5	O(5 ^{IV})–K(2)–O(1 ^V)	102,6
O(5)–K(1)–O(2 ^{III})	73,7	O(5 ^{IV})–K(2)–W ^{VI}	68,5
O(5)–K(1)–O(3 ^I)	76,7	O(3 ^{II})–K(2)–O(1 ^V)	92,9
O(7 ^{VI})–K(1)–O(6 ^I)	103,3	O(3 ^{II})–K(2)–W ^{VI}	71,8
O(7 ^{VI})–K(1)–O(2 ^{III})	68,7		
O(3 ^{II})–K(1)–O(6 ^I)	73,8		
O(3 ^{II})–K(1)–O(2 ^{III})	114,0		

déduisent par l'axe d'ordre 2 et des polyèdres de coordination différente ont toujours une arête commune.

Nous remercions Monsieur le Professeur Maurin de nous avoir suggéré cette étude.

Acta Cryst. (1973). B29, 2918

The Crystal Structure of Fulvine: A Pyrrolizidine Alkaloid

BY JOEL L. SUSSMAN* AND SHOSHANA J. WODAK

Department of Biological Sciences, Columbia University, New York, New York 10027, U.S.A.

(Received 8 February 1973; accepted 30 July 1973)

The structure of fulvine, a pyrrolizidine alkaloid which is a potent hepatotoxin, has been determined. It crystallizes in space group $P2_12_12_1$, with unit-cell dimensions $a = 10.17$ (1), $b = 11.60$ (1), $c = 13.18$ (1) Å; and the unit-cell content is $4(C_{16}H_{23}O_5N)$. X-ray analysis was based on data collected by the multiple-film equi-inclination Weissenberg technique. The films were scanned on a drum microdensitometer, and integrated intensities were obtained by processing on a computer with programs written in Fortran. The structure was determined by means of symbolic addition followed by application of the tangent procedure, and refined by the method of least squares to an R index of 0.062. Structural features of fulvine are noted and compared with those of two other pyrrolizidine alkaloids, in an attempt to understand the structure-function relationship.

Introduction

The pyrrolizidine alkaloids are a large family of compounds present in a variety of plants throughout the world. Their main structural feature is that they are mono or di-esters of a pyrrolizidine diol with an acid moiety (see Fig. 1). Evidence regarding their chemical structure has been extensively reviewed (Bull, Culvenor & Dick, 1968; McLean, 1970).

Many members of the pyrrolizidine alkaloids are known to cause severe lesions in the liver and lungs of man and other mammals. The predominant biological effect is a halt in cell division; thus pyrrolizidine alkaloids have been investigated as antitumor agents (McLean, 1970). Correlation between the lesions and cancer has also been studied and is currently disputed (Schoental, 1968).

The molecular mechanism by which the pyrrolizidine alkaloids damage organs is unknown, although involvement of biochemical intermediates is suggested (Schoental, 1970; Culvenor, Edgar, Smith, Jago & Peterson, 1971). Not all pyrrolizidine alkaloids produce

* Present address: Department of Biochemistry, Duke University Medical Center, Durham, North Carolina 27710, U.S.A.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, M. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COLLIN, R. L. & WILLIS, M. (1971). *Acta Cryst.* B27, 291–302.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390–397.
- DUMAS, Y., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1623–1630.
- EMMERSON, D. S. & CORBRIDGE, D. E. C. (1972). *Phosphorus*, 2, 159–160.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 15–18. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 215. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* 21, 849–859.
- MCDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* 22, 43–48.
- NORBERT, A., MAURIN, M. & LARDOT, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 95, 401–404.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.