

Structure Cristalline du Pyrophosphate Tétrapotassique Trihydraté, $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$

PAR Y. DUMAS ET J. L. GALIGNÉ

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

(Reçu le 10 juillet 1973, accepté le 4 octobre 1973)

$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$. Unit-cell parameters are: $a = 9.694$ (6), $b = 10.031$ (6), $c = 12.048$ (8) Å, $\beta = 108.1$ (1)°; $Z = 4$. The crystal structure was refined anisotropically to $R = 0.055$, using 1690 reflexions measured on a semi-automatic diffractometer (Cu $K\alpha$ radiation). Approximate positions of the hydrogen atoms could be deduced from a difference electron-density summation. Amongst the hydrogen bonds involved, one appears to be bifurcated. The pyrophosphate anion $P_2O_7^{4-}$, in a staggered configuration, has a bent P–O–P bond with a bond angle of 130.3°. The mean value of the terminal P–O distance is 1.503 Å. The non-hydrogen-bonded oxygen atoms of $P_2O_7^{4-}$ are five-coordinated and they appear to be sp^2 hybridized. The coordination number of the potassium ion is eight for one and seven for the others.

L'étude de la structure cristalline du pyrophosphate tétrapotassique trihydraté, $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$, s'inscrit dans une étude cristalochimique d'un groupe de pyrophosphates de potassium du type $K_xH_{4-x}P_2O_7 \cdot yH_2O$. Parmi les pyrophosphates neutres alcalins, le seul composé de structure connue est le pyrophosphate tétrasodique décahydraté, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (MacArthur & Beevers, 1957; Cruickshank, 1964; McDonald & Cruickshank, 1967).

Etude expérimentale

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation d'une solution aqueuse du sel commercial $K_4P_2O_7$, préalablement calciné à 400°C afin d'éliminer toutes traces d'orthophosphate.

Les paramètres cristallins, le groupe spatial et les densités observée et calculée ont été donnés récemment par Larbot (1971). Les paramètres ont été confirmés par affinement par la méthode des moindres carrés, en utilisant les angles de diffraction d'un grand nombre de réflexions déterminés par diffractométrie sur monocristal.

Données cristallographiques

| | |
|---|-----------------------------|
| $a = 9,694$ (6) Å | $\beta = 108,1$ (1)° |
| $b = 10,031$ (6) | $V = 1113,5$ Å ³ |
| $c = 12,048$ (8) | $Z = 4$ |
| Groupe spatial: $P2_1/c$ | |
| $D_m = 2,29$ (1) g cm ⁻³ (Larbot, 1971) | |
| $D_x = 2,29$ g cm ⁻³ | |
| Coefficient linéaire d'absorption | |
| $\mu_i(\text{Cu } K\alpha) = 171,7$ cm ⁻¹ . $F(000) = 768$. | |

Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre semi-automatique Enraf-Nonius, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre filtrée par du nickel, en utilisant la technique de balayage θ - 2θ . Le cristal utilisé avait la forme d'un parallélépipède rectangle allongé de di-

mensions (0,13 × 0,41 × 0,82 mm) et était scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. L'axe d'allongement, correspondant à l'axe [001], était aligné selon l'axe φ du diffractomètre. Chaque réflexion a été explorée pendant 100 s à la vitesse angulaire de 1° min⁻¹, le fond continu a été mesuré, à la même vitesse, pendant 20 s de part et d'autre du pic de diffraction.

Les intensités des 1705 réflexions indépendantes accessibles ($\theta < 68^\circ$), mesurées à la température ambiante, ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et d'absorption. Cette dernière correction a été faite en utilisant un programme d'absorption écrit au laboratoire (Escande, 1971) qui permet de calculer le facteur A^* lorsque le cristal est un polyèdre entièrement noyé dans le faisceau de rayons X.

Détermination de la structure

Tous les calculs nécessaires à la détermination, l'affinement et l'interprétation de la structure ont été effectués sur un ordinateur IBM 360-40 (128k octets).

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes K, O, P et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène. Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes K et P. Les valeurs des coefficients Af' et Af'' sont celles de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Recherche de la structure

La structure a été déterminée par les méthodes directes. A partir des valeurs du facteur échelle absolue et du coefficient global de température ($B = 2,05$) obtenus par la méthode statistique de Wilson, nous avons calculé les modules des facteurs de structure normalisés. La détermination des phases correspondant aux 305 facteurs de structure normalisés les plus forts ($|E| > 1,48$) a été réalisée par un programme appliquant la méthode d'addition symbolique *LSAM*, écrit par Germain, Main & Woolfson (1970).

La base de départ, choisie automatiquement par le programme est donnée par le Tableau 1.

Tableau 1. *Réflexions de base*

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>E</i> | Phase |
|----------|----------|------------|----------|------------------------|
| 0 | 3 | 2 | 2,57 | 0° |
| 3 | 4 | $\bar{1}$ | 2,83 | 0 |
| 7 | 0 | $\bar{4}$ | 3,53 | 0 |
| 0 | 0 | 8 | 3,63 | 0 ou 180° (<i>A</i>) |
| 3 | 4 | $\bar{9}$ | 3,38 | 0 ou 180° (<i>B</i>) |
| 0 | 6 | 4 | 2,99 | 0 ou 180° (<i>C</i>) |
| 1 | 3 | $\bar{10}$ | 3,12 | 0 ou 180° (<i>D</i>) |

Nous avons obtenu 5 solutions pour les signes des facteurs conservés. La série de Fourier tridimensionnelle, correspondant à la solution la plus probable, a fait apparaître les atomes de phosphore et de potassium. Les coordonnées atomiques trouvées ont été introduites dans une nouvelle série de Fourier qui a permis de localiser tous les atomes d'oxygène. Un calcul de facteurs de structure, à partir de ces données, a fourni un facteur $R=0,35$.

Affinement de la structure

Dans une première étape, les paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes ont été affinés à l'aide d'un programme de moindres carrés utilisant la matrice complète des équations normales (Lapasset, 1972); trois cycles d'affinement abaissèrent la valeur de R à 0,14 [avec $R = \sum(|KF_o - |F_c|| / \sum |KF_o|)$] pour l'ensemble des réflexions.

Les intensités étant affectées par de l'extinction secondaire, une correction a été faite selon une méthode (Galigné, Mouvet & Falgueirettes, 1970) qui consiste à répartir les facteurs de structure calculés, dont les valeurs sont comprises entre 0 et F_c max, en groupes définis au moyen d'un pas égal à $F_c(\text{max})/n$. Les valeurs $F_c(\text{max})$ et n sont choisies de façon que chaque groupe contienne un nombre suffisant de termes. Un facteur échelle est affecté à chacun de ces groupes: les n facteurs échelle égaux au départ sont affinés avec les

autres paramètres par la méthode des moindres carrés. Dans le cas présent, nous avons défini 4 groupes dans lesquels se répartissent les 1690 réflexions conservées pour l'affinement final.

Dans une deuxième étape, les affinements ont été poursuivis à l'aide d'une version modifiée du programme d'affinement par la méthode des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962) en tenant compte de l'anisotropie de l'agitation thermique de tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène et de la diffusion anormale des atomes de potassium et de phosphore. Deux cycles d'affinement ont réduit l'indice R à la valeur 0,072. A ce stade, une série différence tridimensionnelle, établie en limitant la sphère réciproque à $\sin \theta/\lambda = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ révèlent des pics positifs ($0,6-0,7 \text{ e \AA}^{-3}$) attribués aux atomes d'hydrogène des molécules d'eau; les résidus les plus importants, ne correspondant pas à des hydrogènes, présentent une densité électronique de $0,4 \text{ e \AA}^{-3}$. Seul l'atome H(31) n'apparaît pas nettement sur la série différence; il a été positionné par le calcul en supposant qu'il était impliqué dans une liaison hydrogène faible [$W(3) \dots O(1^v)$: 3,109 Å]. H(31) a été placé à 1,0 Å de $W(3)$ dans la direction de la liaison hydrogène supposée linéaire.

Après avoir attribué aux atomes d'hydrogène, un coefficient de température isotrope égal à celui de l'atome porteur, l'affinement a été poursuivi en affinant uniquement leurs coordonnées. La valeur finale de R s'est stabilisée à 0,055.

Le Tableau 2 contient la liste des paramètres de positions et d'agitation thermique ainsi que les écarts types associés.*

* Les facteurs de structure sont déposés en archives à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30238: 16 pp., 1 microfiche). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique anisotrope*

Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses. Le facteur d'agitation thermique est égal à:

$$\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})].$$

(a) Atomes non-hydrogènes (valeurs sont $\times 10^4$).

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|------|----------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| K(1) | 6513 (2) | 6058 (2) | 1473 (1) | 64 (2) | 46 (2) | 52 (1) | -4 (1) | 24 (1) | 3 (1) |
| K(2) | 2467 (2) | 5810 (2) | 1042 (1) | 63 (2) | 55 (2) | 49 (1) | 14 (1) | 8 (1) | -10 (1) |
| K(3) | 5101 (2) | 4425 (2) | 3665 (1) | 100 (2) | 36 (2) | 49 (1) | -3 (2) | 36 (1) | -1 (1) |
| K(4) | 8639 (2) | 6859 (2) | 4950 (2) | 77 (2) | 99 (2) | 105 (2) | -23 (2) | 51 (2) | 44 (2) |
| P(1) | 1863 (2) | 6999 (2) | 3595 (2) | 44 (2) | 51 (2) | 42 (1) | -11 (2) | 14 (1) | -7 (1) |
| P(2) | 4879 (2) | 7745 (2) | 3747 (1) | 37 (2) | 24 (2) | 33 (1) | -4 (1) | 9 (1) | -1 (1) |
| O(1) | 1059 (8) | 7446 (9) | 4404 (7) | 145 (10) | 257 (14) | 134 (8) | -134 (10) | 115 (8) | -133 (9) |
| O(2) | 1026 (6) | 7285 (6) | 2354 (5) | 88 (7) | 70 (6) | 54 (5) | -19 (5) | -7 (5) | 7 (4) |
| O(3) | 2373 (7) | 5574 (6) | 3765 (8) | 88 (8) | 48 (6) | 184 (10) | -7 (6) | -4 (7) | 41 (7) |
| O(4) | 3276 (5) | 7965 (5) | 3926 (4) | 46 (6) | 37 (5) | 52 (4) | -4 (4) | 14 (4) | -14 (4) |
| O(5) | 5743 (5) | 6913 (5) | 4763 (4) | 59 (6) | 40 (5) | 39 (4) | 7 (4) | 6 (4) | 12 (4) |
| O(6) | 4628 (5) | 7069 (5) | 2583 (4) | 73 (6) | 43 (5) | 29 (4) | -1 (4) | 13 (4) | -1 (3) |
| O(7) | 5433 (5) | 9165 (4) | 3790 (5) | 68 (6) | 13 (5) | 71 (5) | -19 (4) | 22 (4) | -2 (4) |
| W(1) | 8151 (7) | 4538 (7) | 3695 (6) | 128 (9) | 69 (7) | 56 (5) | 0 (6) | 27 (6) | -6 (5) |
| W(2) | 1776 (8) | 3346 (7) | 2482 (7) | 86 (8) | 107 (9) | 102 (8) | 2 (7) | 31 (6) | 8 (6) |
| W(3) | 873 (6) | 505 (7) | 3956 (6) | 60 (7) | 70 (7) | 61 (5) | 1 (5) | -2 (5) | 7 (5) |

Tableau 2 (suite)

(b) Atomes d'hydrogène. Coordonnées atomiques sont $\times 10^3$.

| | x | y | z | B_{iso} |
|-------|----------|----------|----------|-----------|
| H(11) | 841 (10) | 417 (10) | 437 (9) | 3,41 |
| H(12) | 836 (10) | 395 (10) | 325 (9) | 3,41 |
| H(21) | 72 (11) | 321 (10) | 227 (8) | 4,02 |
| H(22) | 198 (12) | 415 (11) | 294 (10) | 4,02 |
| H(31) | 45 (11) | -6 (10) | 374 (9) | 2,91 |
| H(32) | 15 (10) | 96 (10) | 361 (8) | 2,91 |

Description de la structure

Une projection de la structure cristalline de $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ est représentée sur la Fig. 1. La codification des atomes, dans les figures et dans le texte, se déduisant du motif de base par symétrie, correspond aux transformations indiquées en tête du Tableau 6.

Liaisons hydrogène et molécules d'eau

Les distances et les angles décrivant le réseau de liaisons hydrogène, représentées en tirets sur les Figs. 1 et 2, sont rassemblés dans le Tableau 3.

Le système de liaisons hydrogène est bien défini, excepté pour la liaison mettant en jeu l'atome H(31) de la molécule d'eau $W(3)$. L'écart important à la linéarité de cette liaison (53°), la distance $H(31) \cdots O(1^{iv})$ de 2,65 Å et l'angle de valence de 88° de la molécule d'eau $W(3)$ suggèrent que la position de l'atome H(31), obtenue après affinement des coordonnées calculées dans l'hypothèse de l'existence d'une liaison hydrogène linéaire, est assez incertaine. Dans la mesure, cependant, où cet atome H(31) est impliqué réellement dans une liaison hydrogène [$W(3) \cdots O(1^{iv})$: 3,101 Å] celle-ci doit présenter un écart important à la linéarité; en effet, une liaison hydrogène linéaire imposerait une distance $H(31) \cdots K(2^{viii})$ de 2,392 Å beaucoup trop courte qui signifierait que H(31) est inclus dans le polyèdre de coordination du cation potassium. Cette impossibilité entraîne un déplacement de H(31) qui est certainement très agité, ce qui explique qu'il n'apparaît pas de pic lui correspondant sur une série différence.

L'atome H(21) de la molécule d'eau $W(2)$ est certainement impliqué dans une liaison hydrogène bifurquée, en effet, les distances $H(21) \cdots O(2^{iii})$: 2,10 Å et

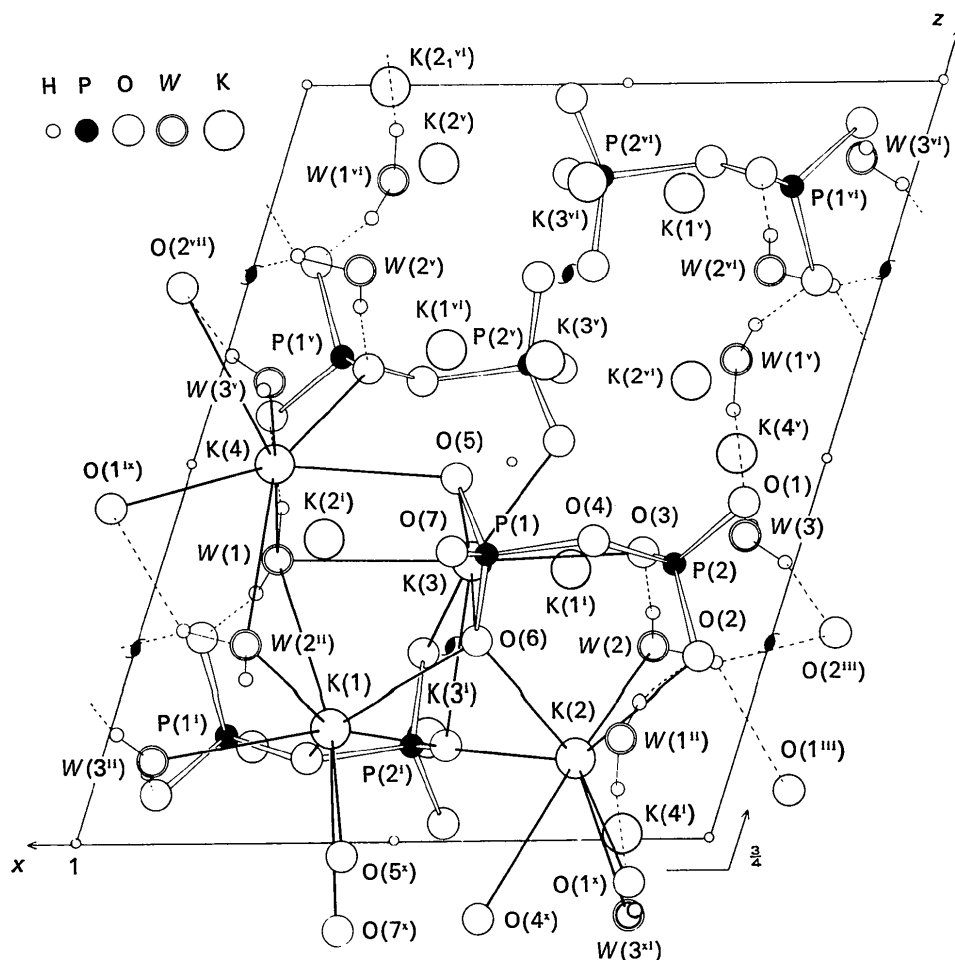


Fig. 1. Projection, suivant b , de la structure. Les liaisons K-O des 4 cations potassium du motif de base sont représentées en traits pleins; les liaisons hydrogène sont représentées en tirets.

Tableau 3. Distances et angles décrivant les liaisons hydrogène dans $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$

Les écarts types sont de 0,01 Å et 0,3° pour les distances et les angles mettant en jeu uniquement des atomes d'oxygène et de 0,10 Å et 9° pour les distances et angles mettant en jeu les atomes d'hydrogène.

| A | B | C | D | E | AB | BC | AC | CD | CE | DE | BD | BCD | ACE | ABC | CDE |
|--|----------------------|------|---|---|--------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|------|-------|------|------|
| O(1 ^I)...H(11)-W(1)-H(12)-O(2 ^I) | | | | | 2,15 Å | 0,85 Å | 2,949 Å | 0,86 Å | 2,821 Å | 1,98 Å | 1,35 Å | 104° | 76,6° | 156° | 163° |
| O(2 ^{III}) | | | | | 2,10 | | 2,982 | | | | | | 107,3 | 148 | |
| | H(21)-W(2)-H(22)... | O(3) | | | | 0,98 | | 0,96 | 2,675 | 1,72 | 1,55 | 106 | | | 179 |
| O(1 ^{III}) | | | | | 2,34 | | 3,109 | | | | | | 130,4 | 134 | |
| O(1 ^I)...H(31)-W(3)-H(32)... | O(2 ^{III}) | | | | 2,65 | 0,71 | 3,109 | 0,73 | 2,695 | 1,98 | 1,02 | 88 | 138,4 | 127 | 167 |

H(21)...O(1^{III}): 2,34 Å nettement inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène sont compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène faibles. Les atomes O(1^{III}), O(2^{III}), H(21) et W(2) sont pratiquement coplanaires compte tenu des écarts types sur les angles faisant intervenir H(21). Les angles donneur-accepteur [O(2^{III})...W(2)...O(3): 107,3° et O(1^{III})...W(2)...O(3): 130,4°] et l'angle de liaison de la molécule d'eau [H(21)-W(2)-H(22): 106°] tendent à confirmer l'existence de cette liaison hydrogène bifurquée.

Les atomes d'oxygène des trois molécules d'eau ont des environnements semblables. Chaque atome d'oxygène est coordonné à trois cations. Ce type de coordination non dirigée, observé également dans les structures de $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ et $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$ (Dumas, Galigné & Falgueirettes, 1973), apparaît essentiellement en présence d'ions de métaux alcalins. Il correspond à la classe 4 de la classification des molécules d'eau dans les hydrates cristallins de Ferraris & Franchini-Angela (1972).

L'anion pyrophosphate

Les dimensions de l'anion pyrophosphate sont données dans le Tableau 4, une projection de cet anion

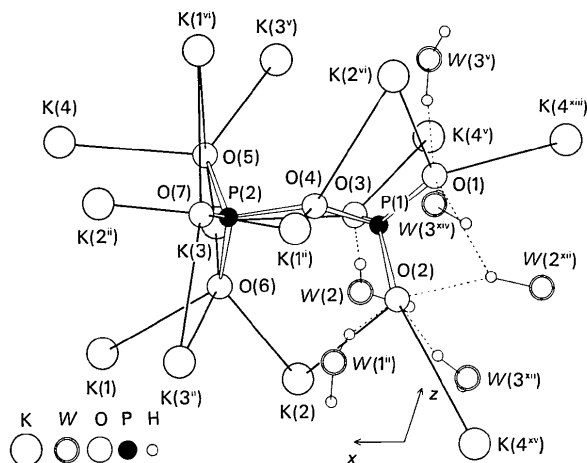


Fig. 2. Projection, suivant *b*, de l'anion pyrophosphate et de son environnement. Les liaisons K-O sont matérialisées en traits pleins, les liaisons hydrogène sont représentées en tirets.

Tableau 4. Dimensions de l'anion pyrophosphate (écarts-type entre parenthèses)

| Liaisons | |
|----------------|-------------|
| P(1)-O(4) | 1,623 (5) Å |
| P(1)-O(1) | 1,494 (8) |
| P(1)-O(2) | 1,492 (6) |
| P(1)-O(3) | 1,505 (7) |
| P(2)-O(4) | 1,649 (5) |
| P(2)-O(5) | 1,503 (5) |
| P(2)-O(6) | 1,509 (5) |
| P(2)-O(7) | 1,517 (5) |
| Angles | |
| P(1)-O(4)-P(2) | 130,3 (3)° |
| O(4)-P(1)-O(1) | 103,5 (4) |
| O(4)-P(1)-O(2) | 106,7 (3) |
| O(4)-P(1)-O(3) | 108,3 (3) |
| O(1)-P(1)-O(2) | 111,5 (4) |
| O(1)-P(1)-O(3) | 114,3 (5) |
| O(2)-P(1)-O(3) | 111,8 (4) |
| O(4)-P(2)-O(5) | 106,1 (3) |
| O(4)-P(2)-O(6) | 107,2 (3) |
| O(4)-P(2)-O(7) | 102,1 (3) |
| O(5)-P(2)-O(6) | 113,3 (3) |
| O(5)-P(2)-O(7) | 113,0 (3) |
| O(6)-P(2)-O(7) | 113,9 (3) |

| Distances (atomes non liés) | |
|-----------------------------|-------------|
| P(1)-P(2) | 2,970 (4) Å |
| O(4)-O(1) | 2,449 (9) |
| O(4)-O(2) | 2,499 (8) |
| O(4)-O(3) | 2,537 (8) |
| O(1)-O(2) | 2,467 (10) |
| O(1)-O(3) | 2,520 (11) |
| O(2)-O(3) | 2,482 (9) |
| O(4)-O(5) | 2,522 (7) |
| O(4)-O(6) | 2,543 (7) |
| O(4)-O(7) | 2,463 (7) |
| O(5)-O(6) | 2,517 (7) |
| O(5)-O(7) | 2,518 (7) |
| O(6)-O(7) | 2,536 (7) |

et de son environnement est représentée sur la Fig. 2.

Les groupements terminaux-PO₃ adoptent une configuration essentiellement décalée par rapport à l'axe phosphore-phosphore. Les longueurs de liaison correspondant au pont oxygène sont légèrement différentes [P(1)-O(4): 1,623 Å et P(2)-O(4): 1,649 Å], cette inégalité est fréquemment observée dans les anions pyrophosphates et plus particulièrement dans β -Ca₂P₂O₇ (Webb, 1966), dans α -Mg₂P₂O₇ (Calvo, 1967) et dans $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$.

Les valeurs moyennes des angles O-P-O (pont): $105,6^\circ$ et O-P-O: 113° sont en accord avec celles observées dans les pyrophosphates neutres. Les valeurs plus faibles des angles O(4)-P(1)-O(1): $103,5^\circ$ et O(4)-P(2)-O(7): $102,1^\circ$ sont dues au fait que des atomes de phosphore et de potassium partagent des arêtes de leur polyèdre de coordination. Ces effets, selon les règles de Pauling (1960), conduisent à des répulsions électrostatiques entre atomes de phosphore et de potassium qui se matérialisent par des diminutions d'angles dans les polyèdres de coordination.

Les variations observées dans les longueurs de liaison P-O, relatives à des oxygènes terminaux, doivent être attribuées à l'environnement non symétrique du groupement pyrophosphate.

Les atomes d'oxygène terminaux O(5), O(6) et O(7) présentent un environnement semblable. Chaque oxygène est coordonné à 5 atomes: le phosphore auquel il est lié et deux cations potassium dans un même plan, puis deux autres cations dans des directions sensiblement perpendiculaires à ce plan. Le polyèdre ainsi engendré est une bipyramide trigonale. Les sommets de ces bipyramides sont respectivement K(1^{vi}) et K(3) pour O(5), K(3) et K(3ⁱⁱ) pour O(6) et K(1^{vi}) et K(3ⁱⁱ) pour l'atome O(7) (Fig. 2). Les distances équatoriales K-O, beaucoup plus courtes que les distances axiales, sont pour la plupart inférieures à la somme des rayons de van der Waals de O^{2-} ($1,40 \text{ \AA}$) et K^+ ($1,33 \text{ \AA}$). Ce type d'environnement suggère la possibilité d'une hybridation sp^2 des atomes d'oxygène. Les atomes O(1) et O(2) sont hexacoordinés, ils sont liés coplanairement à P(1) et à deux cations K(2^{vi}) et K(4^{xiii}) pour O(1), et K(2) et K(4^{xv}) pour O(2), et jouent le rôle d'accepteur de trois liaisons hydrogène qui n'ont pas d'effets directionnels privilégiés. L'atome O(3) possède un environnement tétraédrique, l'oxygène du pont O(4), lié électrostatiquement aux cations K(1ⁱⁱ) et K(2^{vi}), également.

Pour chaque atome du groupement pyrophosphate, nous avons calculé les valeurs des écarts quadratiques moyens suivant les trois axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique. Ces résultats, rassemblés dans le Tableau 5, montrent que l'anisotropie est très marquée pour les atomes d'oxygène terminaux liés à P(1). Par contre, le type de coordination dirigée, observé pour les atomes d'oxygène liés à P(2), limite les paramètres vibrationnels de ces atomes à des valeurs comparables à celles des atomes de phosphore. L'anisotropie de l'oxygène du pont, également peu marquée, contrairement à ce que l'on observe dans les composés $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ (Collin & Willis, 1971) et $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, doit être liée au fait que cet oxygène est coordonné à deux cations, alors que dans les composés précités, l'oxygène du pont ne participe pas à la cohésion de la structure.

Coordination du potassium et cohésion cristalline

Les environnements des 4 cations indépendants sont représentés par les polyèdres irréguliers, les indices de

Tableau 5. 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 |
| P(1) | 0,128 | 0,886 | 0,462 | -0,046 |
| | 0,177 | 0,380 | -0,664 | 0,644 |
| | 0,159 | 0,267 | -0,588 | -0,764 |
| P(2) | 0,129 | 0,925 | -0,380 | -0,021 |
| | 0,106 | 0,380 | 0,925 | -0,021 |
| | 0,150 | 0,000 | 0,000 | 1,000 |
| O(1) | 0,176 | 0,476 | 0,656 | 0,587 |
| | 0,455 | 0,468 | -0,753 | 0,462 |
| | 0,134 | 0,745 | 0,055 | -0,665 |
| O(2) | 0,180 | 0,068 | -0,862 | 0,502 |
| | 0,157 | 0,806 | 0,343 | 0,481 |
| | 0,252 | 0,587 | -0,372 | -0,719 |
| O(3) | 0,190 | 0,990 | 0,021 | 0,137 |
| | 0,138 | 0,007 | 0,978 | -0,210 |
| | 0,387 | 0,138 | -0,209 | -0,968 |
| O(4) | 0,141 | 0,959 | -0,208 | -0,194 |
| | 0,124 | 0,265 | 0,901 | 0,343 |
| | 0,197 | 0,104 | -0,381 | 0,919 |
| O(5) | 0,163 | 0,797 | 0,583 | 0,160 |
| | 0,121 | 0,455 | -0,752 | 0,476 |
| | 0,184 | 0,398 | -0,307 | -0,865 |
| O(6) | 0,180 | 0,921 | 0,210 | -0,327 |
| | 0,169 | 0,369 | -0,739 | 0,564 |
| | 0,112 | 0,123 | 0,640 | 0,758 |
| O(7) | 0,178 | 0,934 | -0,330 | -0,136 |
| | 0,058 | 0,325 | 0,944 | -0,056 |
| | 0,219 | 0,147 | 0,008 | 0,989 |

coordination ont les valeurs 8 pour K(1) et 7 pour K(2), K(3) et K(4). Les distances interatomiques K-O et la valeur moyenne correspondante ont été reportées dans le Tableau 6. Ces polyèdres de coordination présentent des distorsions notables comme l'illustre le domaine important des distances K-O. Elles résultent de la nature principalement électrostatique des liaisons $K^+ \cdots O$, de la mise en commun d'éléments de polyèdres de coordination d'atome de potassium et de phosphore et, également du fait que certaines arêtes des polyèdres, $W(3^{xi})-O(1^x)$ dans K(2), $W(3^v)-O(2^{vii})$ et $W(2^{ii})-O(1^{ix})$ dans K(4) correspondent à des directions donneur-accepteur de liaisons hydrogène, ce qui se traduit par une diminution importante des angles $W-K-O$.

Chaque groupement pyrophosphate est lié dans toutes les directions à 13 cations, ce qui confère à l'empilement une compacité remarquable où la cohésion est assurée essentiellement par action électrostatique des cations potassium.

Tableau 6. Distances interatomiques (K-O) dans les polyèdres de coordination du potassium (écarts-type entre parenthèses)

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

| | | | | | | | |
|------|-------|------------------|-----------------|------|--------|-----------------|------------------|
| i | $1-x$ | $-\frac{1}{2}+y$ | $\frac{1}{2}-z$ | ix | $1+x$ | y | z |
| ii | $1-x$ | $\frac{1}{2}+y$ | $\frac{1}{2}-z$ | x | x | $\frac{3}{2}-y$ | $-\frac{1}{2}+z$ |
| iii | $-x$ | $-\frac{1}{2}+y$ | $\frac{1}{2}-z$ | xi | x | $\frac{1}{2}-y$ | $-\frac{1}{2}+z$ |
| iv | x | $-1+y$ | z | xii | $-x$ | $\frac{1}{2}+y$ | $\frac{1}{2}-z$ |
| v | $1-x$ | $1-y$ | $1-z$ | xiii | $-1+x$ | y | z |
| vi | x | $\frac{3}{2}-y$ | $\frac{1}{2}+z$ | xiv | x | $1+y$ | z |
| vii | $1+x$ | $\frac{3}{2}-y$ | $\frac{1}{2}+z$ | xv | $-1+x$ | $\frac{3}{2}-y$ | $-\frac{1}{2}+z$ |
| viii | x | $\frac{1}{2}-y$ | $\frac{1}{2}+z$ | | | | |

| K(1) | | K(2) | | K(3) | | K(4) | |
|---------------------|-------------|---------------------|-----------|--------------------|-----------|----------------------|-----------|
| O(7 ⁱ) | 2,624 (5) Å | O(7 ⁱ) | 2,579 (5) | O(5 ^v) | 2,650 (5) | O(1 ^{ix}) | 2,693 (8) |
| O(6) | 2,771 (5) | O(6) | 2,649 (6) | O(5) | 2,801 (6) | W(1) | 2,735 (7) |
| W(3 ⁱⁱ) | 2,796 (7) | O(1 ^x) | 2,673 (9) | O(7 ⁱ) | 2,853 (6) | O(5) | 2,748 (6) |
| O(5 ^x) | 2,826 (5) | O(2) | 2,831 (6) | O(6 ⁱ) | 2,855 (5) | W(3 ^v) | 2,925 (8) |
| W(2 ⁱⁱ) | 2,881 (8) | W(3 ⁱⁱ) | 2,835 (7) | O(3) | 2,922 (7) | W(2 ⁱⁱ) | 3,201 (8) |
| W(1) | 3,062 (8) | O(4 ^x) | 3,142 (6) | O(6) | 2,926 (6) | O(6 ^v) | 3,202 (8) |
| O(7 ^x) | 3,084 (6) | W(2) | 3,207 (8) | W(1) | 2,951 (8) | O(2 ^{vii}) | 3,214 (7) |
| O(4 ⁱ) | 3,153 (6) | | | | | | |
| Moyenne | 2,900 | | 2,845 | | 2,851 | | 2,950 |

Conclusion

La détermination de la structure cristalline de $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ a permis de mettre en évidence une liaison hydrogène bifurquée impliquant l'hydrogène H(21) de la molécule d'eau W(2). Les oxygènes du groupement pyrophosphate présentent des environnements très variés allant de la coordination 4 à la coordination 6. Les oxygènes terminaux, non accepteurs de liaison hydrogène, ont un environnement bien défini représenté par une bipyramide trigonale, qui suggèrent une hybridation sp^2 pour les atomes d'oxygènes de ce type.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CALVO, C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 289-295.
 COLLIN, R. L. & WILLIS, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 291-302.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 672-673.

- 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.
 ESCANDE, A. (1971). Thèse, Montpellier.
 FERRARIS, G. K. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572-3583.
 GALIGNÉ, J. L., MOUVET, M. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 368-372.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 214. Birmingham: Kynoch Press.
 LAPASSET, J. (1972). Thèse, Montpellier.
 LARBOT, A. (1971). Thèse, Montpellier.
 MACARTHUR, D. M. & BEEVERS, C. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 428-432.
 McDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 43-48.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed., p. 559. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
 WEBB, N. C. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 942-948.