

## Structure Cristalline du Pyrophosphate Double de Potassium et de Sodium Tétrahydraté: $K_3NaP_2O_7 \cdot 4H_2O$

PAR Y. DUMAS, A. ESCANDE ET J. L. GALIGNÉ

Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Groupe de Dynamique des Phases Condensées,\* place E. Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 18 juillet 1977, accepté le 21 septembre 1977)

$K_3NaP_2O_7 \cdot 4H_2O$  crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ , with  $a = 5.681$  (4),  $b = 11.993$  (8),  $c = 17.509$  (10) Å,  $\beta = 92.54$  (5)° and  $Z = 4$ . The structure was solved by the symbolic addition method based on diffractometer data collected with Mo  $K\alpha$  radiation, and was refined by the least-squares method to  $R = 0.041$  for 2004 observed reflexions. The two ends of the pyrophosphate anion are 28° from the completely eclipsed conformation and the P–O–P bridge angle is 131.5 (2)°. The mean P–O distance for the terminal P–O bonds is 1.514 Å, while for the bridge oxygen the mean P–O bond distance is 1.626 Å. The coordination numbers of the cations are eight for potassium and six for sodium.

### Introduction

Lors de l'évaporation à l'air de solutions aqueuses de pyrophosphate de potassium commercial  $K_4P_2O_7$ , on observe dans certaines solutions, parmi la masse de cristaux de trihydrate,  $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ , mis en évidence par Brun (1967), quelques cristaux facilement différenciables des précédents par leur forme. L'étude de ces cristaux, par analyse acidimétrique, par spectrométrie d'absorption infrarouge et par thermogravimétrie, permit à Norbert, Maurin & Larbot (1972) d'envisager l'existence d'un tétrahydrate,  $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$ , dont ils déterminèrent les constantes cristallographiques.

La stoechiométrie de cette phase n'a pas pu être confirmée de façon certaine par ces auteurs car les quantités de produit étaient malheureusement insuffisantes pour réaliser une analyse chimique complète ou une détermination correcte de masse volumique. Par ailleurs, Larbot (1971) avait noté que la calcination de ce tétrahydrate conduisait à une forme anhydre différente de celle obtenue par calcination du trihydrate dont la structure cristalline est connue (Dumas & Galigné, 1974); c'est dans le but d'expliquer, à partir de considérations structurales, la comportement différent de ces deux hydrates lors de la calcination que la détermination de la structure de ce composé fut entreprise. La détermination de la structure a montré que la composition de ce tétrahydrate,  $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$ , était partiellement erronée et qu'il s'agissait en fait d'un sel double de potassium et de sodium,  $K_3NaP_2O_7 \cdot 4H_2O$ .

### Etude expérimentale

Le monocristal utilisé de tétrahydrate a été prélevé parmi les cristaux de trihydrate qui se présentent sous

forme de parallélépipèdes très allongés, alors que ceux de tétrahydrate sont en forme de plaquettes.

Les paramètres cristallins donnés par Norbert *et al.* (1972) ont été confirmés par affinement en utilisant les angles de diffraction d'un grand nombre de réflexions déterminées par diffractométrie sur monocristal.

### Données cristallographiques

$a = 5.681$  (4),  $b = 11.993$  (8),  $c = 17.509$  (10) Å,  $\beta = 92.54$  (5)°,  $V = 1191.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; groupe spatial  $P2_1/c$ ,  $D_m = 2.154$  (3),  $D_c = 2.152$  g cm<sup>-3</sup>; coefficient linéaire d'absorption,  $\mu_l(\text{Mo } K\alpha) = 14.8$  cm<sup>-1</sup>.

Les intensités diffractées ont été mesurées à la température ambiante sur un diffractomètre automatique Enraf–Nonius type CAD-3, suivant la méthode de balayage  $\theta/2\theta$  en utilisant la radiation Mo  $K\alpha$  (monochromateur en graphite). Le cristal utilisé était une plaquette presque carrée de dimensions  $0.11 \times 0.10 \times 0.06$  mm. Les intensités des 2790 réflexions indépendantes mesurées ( $\sin \theta/\lambda < 0.78$  Å<sup>-1</sup>) ont été corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation, aucune correction d'absorption n'a été effectuée, ces effets étant ici négligeables.

### Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique; la détermination des phases correspondant à 324 facteurs de structure normalisés ( $E > 1.55$ ) a été réalisée en utilisant le programme *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1970).

L'examen de la carte de densité électronique, fournie par la solution la plus probable, a permis de localiser les atomes de potassium et de phosphore. Une nouvelle synthèse de Fourier, obtenue à partir des coordonnées

\* Laboratoire associé au CNRS.

de ces atomes, a fait apparaître les atomes d'oxygène de l'anion pyrophosphate et des molécules d'eau. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène a conduit à un facteur  $R$  ( $= \sum \|KF_o\| - |F_c| / \sum \|KF_o\|$ ) de 0,096 pour les 835 réflexions les plus fortes.

A ce stade de l'affinement, nous avons pensé que la composition de ce tétrahydrate, présumé être  $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$ , était partiellement erronée. En effet, un des quatre atomes de potassium présentait un facteur d'agitation thermique isotrope de  $6,1 \text{ \AA}^2$ , valeur nettement supérieure à celles observées pour les autres atomes de potassium.

Par ailleurs, cet atome présentait un environnement de six atomes d'oxygène, situés à des distances

Tableau 1. Paramètres atomiques

(a) Coordonnées atomiques des atomes de K, Na, P et O

	x	y	z
K(1)	0,7162 (2)	0,57296 (8)	0,07384 (6)
K(2)	0,2348 (2)	0,5443 (1)	0,32260 (8)
K(3)	0,2272 (2)	0,15552 (8)	0,02930 (6)
Na	0,1998 (3)	0,4149 (2)	0,1404 (1)
P(1)	0,7235 (2)	0,29277 (9)	0,07375 (6)
P(2)	0,7317 (2)	0,36522 (9)	0,23577 (6)
O(1)	0,7140 (6)	0,1719 (2)	0,0495 (2)
O(2)	0,4943 (5)	0,3553 (3)	0,0619 (2)
O(3)	0,9296 (5)	0,3556 (3)	0,0413 (2)
O(4)	0,7823 (6)	0,2818 (3)	0,1656 (2)
O(5)	0,8663 (6)	0,4712 (3)	0,2194 (2)
O(6)	0,4686 (5)	0,3807 (3)	0,2393 (2)
O(7)	0,8304 (6)	0,3022 (3)	0,3052 (2)
O(W1)	0,2326 (7)	0,6081 (3)	0,1108 (2)
O(W2)	0,6937 (7)	0,6457 (3)	0,3063 (2)
O(W3)	0,8125 (13)	0,4452 (3)	0,4279 (2)
O(W4)	0,2685 (6)	0,2907 (3)	0,3730 (2)

(b) Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène

	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$	
H(11)	$X^*$	0,221 (12)	0,664 (8)	0,138 (5)	2,4
	$C^\dagger$	0,225 (6)	0,678 (2)	0,137 (1)	
H(12)	$X$	0,210 (10)	0,624 (7)	0,071 (5)	2,4
	$C$	0,204 (3)	0,621 (2)	0,057 (1)	
H(21)	$X$	0,746 (12)	0,597 (8)	0,278 (5)	3,0
	$C$	0,736 (3)	0,586 (2)	0,273 (1)	
H(22)	$X$	0,662 (12)	0,712 (8)	0,282 (8)	3,0
	$C$	0,664 (3)	0,711 (2)	0,276 (1)	
H(31)	$X$	0,816 (13)	0,404 (9)	0,386 (6)	6,0
	$C$	0,800 (4)	0,394 (2)	0,386 (1)	
H(32)	$X$	0,786 (16)	0,404 (10)	0,470 (6)	6,0
	$C$	0,765 (4)	0,409 (2)	0,473 (1)	
H(41)	$X$	0,354 (15)	0,311 (7)	0,337 (5)	2,9
	$C$	0,387 (3)	0,311 (2)	0,338 (1)	
H(42)	$X$	0,112 (11)	0,293 (7)	0,352 (5)	2,9
	$C$	0,117 (3)	0,291 (2)	0,346 (1)	

\* Valeurs obtenues par rayons X.

† Valeurs calculées par minimisation de l'énergie électrostatique.

comprises entre 2,30 et 2,90 Å, alors que la distance potassium—oxygène varie de 2,6 à 3,3 Å dans la plupart des composés minéraux.

Tableau 2. Longueurs et cosinus directeurs des axes principaux d'agitation thermique

L'espace est reporté 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  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$  suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde et les cosinus directeurs de ces axes.

	$\sqrt{\langle u^2 \rangle} (\text{\AA})$	Cosinus directeurs		
		$OX$	$OY$	$OZ$
K(1)	0,148	0,720	0,567	0,400
	0,132	0,420	-0,815	0,400
	0,190	0,553	-0,121	-0,825
K(2)	0,205	0,983	-0,013	-0,181
	0,131	0,114	0,821	0,560
	0,262	0,141	-0,571	0,809
K(3)	0,150	0,837	-0,260	0,482
	0,139	0,323	0,945	-0,050
	0,179	0,443	-0,198	-0,875
Na	0,132	0,869	0,024	0,494
	0,170	0,224	0,871	-0,437
	0,144	0,441	-0,490	-0,752
P(1)	0,133	0,777	0,380	-0,502
	0,109	0,043	0,764	0,644
	0,115	0,628	-0,522	0,577
P(2)	0,137	0,888	-0,401	-0,223
	0,128	0,343	0,903	-0,257
	0,110	0,304	0,152	0,940
O(1)	0,180	0,949	0,108	-0,295
	0,101	0,034	0,898	0,438
	0,152	0,312	-0,426	0,849
O(2)	0,107	0,881	-0,247	0,403
	0,144	0,084	0,921	0,380
	0,151	0,465	0,301	-0,833
O(3)	0,127	0,937	0,326	-0,122
	0,160	0,182	-0,759	-0,626
	0,148	0,297	-0,564	0,771
O(4)	0,185	0,862	0,397	-0,316
	0,129	0,390	-0,917	-0,090
	0,108	0,325	0,046	0,945
O(5)	0,192	0,640	-0,378	0,669
	0,127	0,474	0,880	0,044
	0,160	0,605	-0,289	-0,742
O(6)	0,115	0,982	-0,018	-0,188
	0,201	0,049	-0,936	0,348
	0,151	0,182	0,351	0,919
O(7)	0,218	0,957	0,141	-0,254
	0,170	0,067	-0,958	-0,278
	0,107	0,283	-0,249	0,926
O(W1)	0,200	0,970	0,048	0,237
	0,148	0,058	0,906	-0,420
	0,169	0,235	-0,421	-0,876
O(W2)	0,232	0,989	0,134	0,056
	0,157	0,142	-0,971	-0,191
	0,186	0,028	0,197	-0,980
O(W3)	0,437	0,996	-0,057	0,065
	0,143	0,009	0,816	0,578
	0,137	0,086	0,576	-0,813
O(W4)	0,154	0,342	0,461	-0,819
	0,236	0,016	-0,874	-0,485
	0,179	0,940	-0,153	-0,306

Par contre, ces distances, compatibles avec des longueurs de liaisons sodium/oxygène, nous ont conduit à envisager l'existence d'un sel double de potassium et de sodium,  $K_3NaP_2O_7 \cdot 4H_2O$ . Deux cycles d'affinement isotrope, en remplaçant cet atome de potassium par un atome de sodium, ont fait passer le facteur  $R$  à 0,069 et le facteur d'agitation thermique isotrope de cet atome à  $1,6 \text{ \AA}^2$ .

A ce stade, nous avons repris la préparation de ce composé, en mélangeant les pyrophosphates neutres de sodium et de potassium dans les proportions de un pour trois en solution aqueuse; la cristallisation de cette solution sous vide à  $25^\circ\text{C}$  conduit aisément au composé cherché. L'analyse chimique et la détermination de la masse volumique confirment que la stoechiométrie correspond bien au sel double  $K_3NaP_2O_7 \cdot 4H_2O$ .

La présence de quelques cristaux de ce composé dans les préparations du pyrophosphate  $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$  était due à une mauvaise pureté des échantillons commerciaux de  $K_4P_2O_7$  et surtout à la grande facilité de formation de ce sel double tétrahydraté.

Les affinements ont été poursuivis par la méthode des moindres carrés (programme *ORFLS*: Busing, Martin & Levy, 1962) en tenant compte de l'anisotropie de l'agitation thermique pour les atomes de P, O, K et Na et de la dispersion anormale des atomes de K et P. Nous avons conservé pour l'affinement final 2004 réflexions indépendantes qui vérifiaient l'inégalité  $\Delta N/N < 0,2$  ( $N$  étant le nombre de coups enregistrés pour la mesure d'une réflexion).

Deux cycles ont réduit le facteur  $R$  à la valeur 0,059. A ce stade, une série différence, établie en utilisant toutes les réflexions mesurées et en limitant la sphère réciproque à  $\sin \theta/\lambda = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ , révèle des pics positifs ( $0,5\text{--}0,7 \text{ e \AA}^{-3}$ ) qui ont été attribués aux atomes d'hydrogène auxquels on a affecté le facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome d'oxygène porteur.

Deux cycles supplémentaires, en introduisant les atomes d'hydrogène, ont abaissé le facteur  $R$  à la valeur 0,041 pour les 2004 réflexions indépendantes conservées. Les paramètres de position atomique sont consignés dans le Tableau 1(a) et (b). Le Tableau 2 donne les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique.\*

### Description de la structure

Deux projections de la structure sont représentées sur les Figs. 1 et 2. La codification des atomes dans les figures et dans le texte, se déduisant du motif de base

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33058: 20 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

par symétrie, correspond aux transformations indiquées en tête du Tableau 6.

### L'anion pyrophosphate

Les dimensions de l'anion pyrophosphate sont reportées dans le Tableau 3. La projection de l'anion  $P_2O_7^{4-}$  suivant la direction P--P (Fig. 3) montre que sa configuration est essentiellement éclipsée. Le plan, passant par l'axe de projection et perpendiculaire au plan contenant P(1), O(4) et P(2), permet de différencier les oxygènes terminaux. O(1) et O(7), situés du même côté de ce plan par rapport à O(4), seront

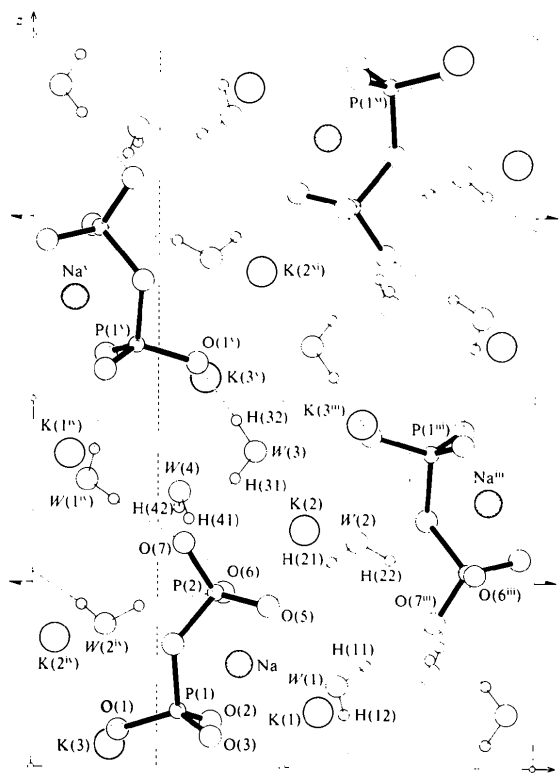


Fig. 1. Projection suivant  $a$  de la structure. Les liaisons hydrogène ont été représentées en pointillés; la liaison  $W(4)\text{--}H(4)\cdots O(7)$  n'apparaît pas sur la figure.

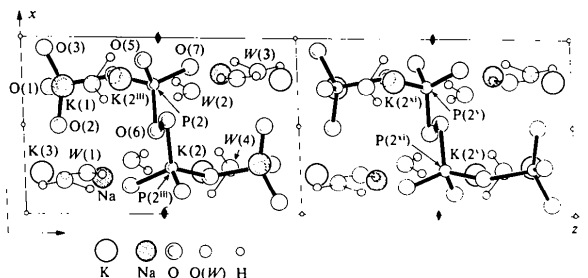


Fig. 2. Projection de la structure suivant  $b$ .

Tableau 3. Dimensions de l'anion pyrophosphate (écarts types entre parenthèses)

Liaisons		Angles		Distances	
P(1)—O(4)	1,632 (3) Å	P(1)—O(4)—P(2)	131,5 (2)°	P(1)—P(2)	2,965 (2) Å
P(1)—O(1)	1,511 (3)	O(4)—P(1)—O(1)	101,7 (2)	O(4)—O(1)	2,438 (4)
P(1)—O(2)	1,509 (3)	O(4)—P(1)—O(2)	108,2 (2)	O(4)—O(2)	2,546 (4)
P(1)—O(3)	1,523 (3)	O(4)—P(1)—O(3)	106,3 (2)	O(4)—O(3)	2,525 (4)
P(2)—O(4)	1,620 (3)	O(1)—P(1)—O(2)	114,7 (2)	O(1)—O(2)	2,543 (4)
P(2)—O(5)	1,517 (3)	O(1)—O(1)—O(3)	112,9 (2)	O(1)—O(3)	2,528 (5)
P(2)—O(6)	1,510 (3)	O(2)—P(1)—O(3)	112,1 (2)	O(2)—O(3)	2,515 (4)
P(2)—O(7)	1,517 (3)	O(4)—P(2)—O(5)	105,4 (2)	O(4)—O(5)	2,497 (5)
P—O <sub>T</sub> (moyen)	1,514	O(4)—P(2)—O(6)	108,4 (2)	O(4)—O(6)	2,540 (5)
P—O <sub>B</sub> (moyen)	1,626	O(4)—P(2)—O(7)	103,2 (2)	O(4)—O(7)	2,460 (4)
P—O(moyen)	1,542	O(5)—P(2)—O(6)	114,4 (2)	O(5)—O(6)	2,544 (5)
		O(5)—P(2)—O(7)	113,4 (2)	O(5)—O(7)	2,535 (5)
		O(6)—P(2)—O(7)	111,1 (2)	O(6)—O(7)	2,496 (5)

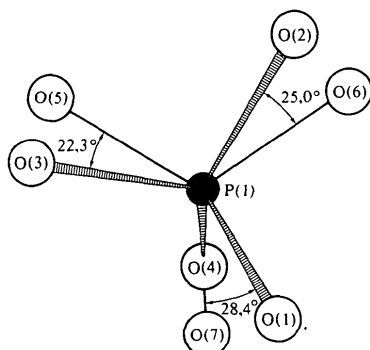


Fig. 3. Projection de l'anion pyrophosphate suivant la direction P—P.

appelés oxygènes terminaux *cis*; O(2), O(3), O(5) et O(6) situés en position *trans* par rapport à O(4) seront appelés oxygènes terminaux *trans*. Il faut tourner l'extrémité de l'ion pyrophosphate de 28,4° autour de l'axe P—P pour que les oxygènes *cis* O(1) et O(7) soient en occultation totale lorsque l'on regarde l'anion suivant la direction P—P.

Les longueurs de liaisons correspondant aux oxygènes terminaux varient de 1,509 Å pour P(1)—O(2) à 1,523 Å pour P(1)—O(3); ces variations, bien que relativement faibles, doivent être reliées à la nature de l'environnement des oxygènes.

L'analyse des longueurs des axes principaux d'agitation thermique (Tableau 2) montre qu'il y a agitation thermique des phosphores est essentiellement isotrope. L'anisotropie de l'oxygène du pont et des oxygènes terminaux est peu marquée; néanmoins, les composantes les plus élevées correspondent à des directions de vibrations perpendiculaires aux liaisons P—O. Comme dans le composé  $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$  (Dumas & Galigné, 1974), la faible anisotropie de l'oxygène du pont O<sub>B</sub> est due au fait que cet atome est lié électrostatiquement à deux cations.

Les angles O—P—O, mettant en jeu O<sub>B</sub> et les oxygènes *cis*, sont inférieurs de 5° environ à ceux qui mettent en jeu O<sub>B</sub> et les oxygènes *trans*. Dans le Tableau 4, nous avons comparé les dimensions de l'anion pyrophosphate dans les pyrophosphates alcalins neutres. La similitude des dimensions moyennes observées est remarquable, la rotation d'un groupement terminal PO<sub>3</sub> autour de l'axe P—P ne modifie pas les dimensions de l'anion, dans chacun des quatre composés envisagés, le nombre d'oxygènes *cis* est égal à deux.

#### Liaisons hydrogène et molécules d'eau

Les distances et les angles décrivant le réseau de liaisons hydrogène, représentées en tirets sur la Fig. 1, sont rassemblés dans le Tableau 5. Les positions atomiques des atomes d'hydrogène obtenues à partir

Tableau 4. Comparaison des dimensions de l'anion pyrophosphate dans les pyrophosphates alcalins neutres

	(O <sub>T</sub> ) <sub>c</sub> , (O <sub>T</sub> ) <sub>t</sub> : oxygène terminal <i>cis</i> , oxygène terminal <i>trans</i> .						Référence
	$\overline{P-O_T}$ (Å)	$\overline{P-O_B}$ (Å)	$\overline{P-O_B-P}$ (°)	$\overline{(O_T)_c-P-O_B}$ (°)	$\overline{(O_T)_t-P-O_B}$ (°)	$\overline{O_T-P-O_T}$ (°)	
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	1,513	1,612	130,2 (5)	102,5	107,3	113,0	(1)
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,513	1,636	127,5 (1)	101,8	107,7	112,9	(2)
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 3H <sub>2</sub> O	1,503	1,636	130,3 (3)	102,8	107,1	113,0	(3)
K <sub>3</sub> NaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 4H <sub>2</sub> O	1,514	1,626	131,5 (2)	102 (5)	107,1	113,0	(4)

Références: (1) McDonald & Cruickshank (1967). (2) Leung & Calvo (1972). (3) Dumas & Galigné (1974). (4) Ce travail.

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) décrivant les liaisons hydrogène dans  $K_3NaP_2O_7 \cdot 4H_2O$ 

Les écarts types sont de 0,005 Å et 0,2° pour les distances et les angles mettant en jeu uniquement les atomes d'oxygène et de 0,09 Å et 9° pour les distances et les angles mettant en jeu les atomes d'hydrogène. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux hydrogènes positionnés par le calcul.

$A \cdots B-C-D \cdots E$	BC	AC	CD	CE	$\angle BCD$	$\angle ACE$	$\angle ABC$	$\angle CDE$
O(7 <sup>iii</sup> )...H(11)-W(1)-H(12)...O(3 <sup>*</sup> )	0,83	2,786	0,73	2,814	108	109,0	175 (171)	165 (166)
O(5)...H(21)-W(2)-H(22)...O(6 <sup>iii</sup> )	0,82	2,791	0,92	3,060	114	131,1	175 (170)	160 (152)
O(7)...H(31)-W(3)-H(32)...O(1 <sup>v</sup> )	0,89	2,754	0,90	2,632	112	108,4	173 (170)	176 (170)
O(6)...H(41)-W(4)-H(42)...O(7 <sup>i</sup> )	0,85	2,859	0,94	2,713	106	90,7	163 (179)	174 (173)

d'une série différence ont été confirmées par minimisation de l'énergie électrostatique du réseau. Les calculs ont été effectués à l'aide d'un programme écrit par Tordjman (1976) et basé sur une méthode décrivant des travaux de Bertaut (1952). Dans ces calculs la géométrie de la molécule d'eau est maintenue constante avec  $d(O-H)$  égal à 0,96 Å et l'angle H-O-H égal à 109°. Les coordonnées atomiques calculées des hydrogènes sont reportés dans le Tableau 1(b); ces résultats confirment, dans l'ensemble, les résultats 'rayons X' obtenus par série différence; sur 24 coordonnées, on note seulement deux écarts supérieurs à  $2\sigma_x$  ( $\sigma_x$  = écart type du résultat rayons X).

Le réseau de liaisons hydrogène obtenu est bien défini, on peut y remarquer:

- que tous les atomes accepteurs de liaisons hydrogène sont des oxygènes terminaux de l'anion pyrophosphate;

- que l'oxygène O(7), qui n'est lié électrostatiquement à aucun cation, est accepteur de trois liaisons hydrogène;

- que l'écart à la linéarité des liaisons hydrogène est faible (l'écart le plus important correspond à la liaison la plus longue).

Les atomes d'oxygène des molécules d'eau, W(1) W(2) et W(4), ont un environnement semblable. Chaque oxygène est coordiné à trois cations et joue le rôle de donneur de deux liaisons hydrogène; le polyèdre de coordination engendré est une bipyramide trigonale. Cet environnement correspond au type O du groupe 3 de la classification des molécules d'eau dans les hydrates cristallins de Ferraris & Franchini-Angela (1972). La molécule W(3) est liée à O(7) et O(1<sup>v</sup>) par liaisons hydrogène fortes et à trois cations potassium, K(3<sup>iii</sup>), K(3<sup>vii</sup>) et K(2<sup>ii</sup>); les atomes O(7), O(1<sup>v</sup>), K(3<sup>iii</sup>) et O(W3) sont situés dans un même plan, K(3<sup>vii</sup>) et K(2<sup>ii</sup>) sont d'un même côté de ce plan. Cet environnement correspond au groupe 4 de la classification précitée. L'atome O(W3) présente une anisotropie très marquée, la composante la plus élevée correspond à la direction perpendiculaire au plan précédemment défini, plan qui est approximativement parallèle au plan bc.

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) dans les polyèdres de coordination des cations (écarts types entre parenthèses)

Les positions équivalentes à la position  $x,y,z$  (Tableau 1)

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

Cation K(1)		Cation K(2)		Cation K(3)		Cation Na	
O(2 <sup>x</sup> )	2,751 (3)	O(1 <sup>iii</sup> )	2,717 (3)	W(3 <sup>iv</sup> )	2,644 (4)	O(6)	2,291 (3)
W(4 <sup>iii</sup> )	2,772 (5)	O(6)	2,813 (3)	O(1)	2,779 (4)	O(2)	2,324 (3)
W(1)	2,881 (4)	O(5 <sup>i</sup> )	2,842 (4)	W(4 <sup>vi</sup> )	2,832 (4)	O(3 <sup>i</sup> )	2,383 (3)
O(2)	2,902 (4)	O(4 <sup>iii</sup> )	2,858 (4)	O(2)	2,880 (4)	W(1)	2,378 (4)
O(5)	2,918 (4)	W(2)	2,902 (4)	W(2 <sup>iv</sup> )	2,895 (4)	O(5 <sup>i</sup> )	2,489 (4)
O(3)	2,941 (4)	W(4)	3,171 (4)	O(3 <sup>i</sup> )	2,948 (4)	O(4 <sup>i</sup> )	2,908 (3)
O(3 <sup>ix</sup> )	3,035 (4)	W(2 <sup>i</sup> )	3,306 (4)	O(1 <sup>i</sup> )	2,959 (4)		
W(1 <sup>ii</sup> )	3,006 (4)	W(3 <sup>i</sup> )	3,310 (6)	W(3 <sup>viii</sup> )	3,129 (6)		
Moyenne	2,901	Moyenne	2,990	Moyenne	2,883	Moyenne	2,463

*Coordination des cations et cohésion cristalline*

Les distances interatomiques K—O inférieures à 3,70 Å et Na—O inférieures à 3,50 Å ont été mentionnées dans le Tableau 6. Les trois cations potassium présentent des indices de coordination égaux à huit. Le sodium présente un environnement octaédrique déformé. Les polyèdres de coordination présentent des distortions notables comme l'illustre le domaine important des distances cation—oxygène. Le polyèdre de coordination de K(1) s'enchaîne à celui de K(3<sup>x</sup>) par la face [O(3<sup>i</sup>), O(2), W(4<sup>vi</sup>)] et à celui de Na par la face [O(3<sup>i</sup>), O(5<sup>i</sup>), W(1)]. Certaines arêtes de polyèdre, W(1<sup>ii</sup>)—O(3<sup>ix</sup>) dans K(1), W(4)—O(6) et W(2<sup>i</sup>)—O(5<sup>i</sup>) dans K(2) et W(3<sup>viii</sup>)—O(1<sup>i</sup>) dans K(3), correspondent à des directions donneur—accepteur de liaisons hydrogène; ceci conduit à des diminutions importantes des angles W—K—O correspondants et implique donc une déformation supplémentaire de l'environnement des cations.

On remarque que l'anion P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> joue le rôle de tridentate de deux manières différentes pour les cations K(1) et Na; en effet K(1) est lié à trois oxygènes *trans* [O(3), O(2), O(6)] d'un même groupement P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> et Na est lié à deux oxygènes *trans* [O(3<sup>i</sup>) et O(5<sup>i</sup>)], et à l'oxygène du pont [O(4<sup>i</sup>)] d'un même anion.

Sur la projection de la Fig. 2, on remarque que les cations, les molécules d'eau, les atomes de phosphore, les oxygènes des ponts et les oxygènes terminaux *cis*

sont localisés approximativement dans des plans parallèles au plan *ab* aux cotes *x* égales à 0,25 et 0,75. Entre ces plans viennent se placer les oxygènes terminaux *trans* de l'anion P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>. La cohésion dans les plans de grande densité est assurée essentiellement par les liaisons hydrogène, tandis que la majorité des interactions électrostatiques se développent entre ces plans pour assurer la cohésion de la structure.

**Références**

- BERTAUT, E. F. (1952). *J. Phys. Radium*, **13**, 499–505.  
 BRUN, G. (1967). Thèse, Montpellier.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 DUMAS, Y. & GALIGNÉ, J. L. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 390–395.  
 FERRARIS, G. K. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.  
 LARBOT, A. (1971). Thèse, Montpellier.  
 LEUNG, K. Y. & CALVO, C. (1972). *Can. J. Chem.* **46**, 2521–2526.  
 McDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. S. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 43–48.  
 NORBERT, A., MAURIN, M. & LARBOT, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 614–617.  
 TORDJMAN, I. (1976). Communication personnelle.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 715–721

**Ordering in Olivenite–Adamite Solid Solutions**

By K. TOMAN

Wright State University, Dayton, Ohio 45435, USA

(Received 13 July 1977; accepted 23 September 1977)

The unit-cell edges of the olivenite–adamite solid solution, (Cu<sub>*x*</sub>, Zn<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(OH), show strong positive deviations from Vegard's law. The monoclinic distortion of the structure of olivenite disappears if the percentage of adamite in solid solutions is larger than 20 mol%. Atomic coordinates of a solid solution with 42 mol% of olivenite were determined with single-crystal measurements and a least-squares refinement. Analysis of interatomic distances indicates a long-range order with Cu ions in distorted octahedral coordination, CuO<sub>6</sub>, and Zn ions in distorted trigonal bipyramidal coordination, ZnO<sub>5</sub>.

**1. Introduction**

Numerous indications that an unlimited solid solubility exists in the olivenite–adamite system are reported in the literature. Guillemin (1956) describes a number of both natural and synthetic members of this series of

solid solutions. Minceva-Stefanova, Pantshev, Bonev & Pnev (1965) give the dependence of unit-cell edges on the composition.

The crystal structures of the end members are also known. The crystal structure of adamite, Zn<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>(OH), was first determined by Kokkoros