

## References

- BRODALE, G. & GIAUQUE, W. F. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2042–2044.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, p. 323. Birmingham: Kynoch Press.
- KOESTER, L. (1972). Private communication from C. G. SHULL, Massachusetts Institute of Technology.
- LISENSKY, G. C., JOHNSON, C. K. & LEVY, H. A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2188–2197.
- MORIMOTO, N. (1956). *Mineral. J.* **2**, 1–18.
- PITZER, K. S. & COULTER, L. V. (1938). *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1310–1313.
- RUBEN, H. W., TEMPLETON, D. H., ROSENSTEIN, R. D. & OLOVSSON, I. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 820–824.
- TELKES, M. (1952). *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1308–1310.
- THIESSEN, W. E., LEVY, H. A. & FLAIG, B. D. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2495–2502.
- WOOLFSON, M. M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 804–810.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 3510–3514

## Structure d'Hydrogéoorthophosphates de Thallium(I).

I. Structure du Pentahydrogéoorthophosphate de Thallium(I)  $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$ 

PAR YVES ODDON, JEAN-RENÉ VIGNALOU ET AYMOND TRANQUARD

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale III, Université Claude Bernard, Lyon I, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

ET GÉRARD PÈPE

Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 4, France

(Reçu le 24 mars 1978, accepté le 8 juin 1978)

The crystals of  $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$  are monoclinic ( $C2/c$ ) with cell parameters  $a = 10.307$  (3),  $b = 7.748$  (2),  $c = 9.609$  (3) Å and  $\beta = 100.80$  (3)°,  $Z = 4$ . The crystal structure was solved by Patterson and Fourier methods and refined by full-matrix least-squares calculations to  $R = 0.038$  on the 876 independent reflexions measured. The structure is different from  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ ; the  $\text{Tl}^+$  ion is six-coordinated while the  $\text{K}^+$  ion is eight-coordinated. In the case of  $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$  the short hydrogen bond (2.43 Å) is necessarily symmetric.

## Introduction

La détermination de la structure cristalline de  $\text{TlH}_4(\text{PO}_4)_2$  par diffraction de rayons X entre dans le cadre d'une étude systématique effectuée au laboratoire sur les hydrogéoorthophosphates de thallium(I) en tant qu'hydrogénocomposés.

La préparation de ce sel de thallium a été conduite à partir de l'étude du diagramme de solubilité ternaire ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{TlH}_2\text{PO}_4$ ) à 25°C (Oddon, Boiron & Tranquard, 1975). Des cristaux en forme d'aiguille (4 à 5 mm de long, 0.2 mm de diamètre) translucides et incolores sont ainsi obtenus dans le domaine d'existence de la phase  $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$ .

Ce travail a été entrepris dans le but de mieux connaître l'ion  $\text{Tl}^+$  déjà étudié dans un certain nombre d'autres composés. Une analyse comparative de la structure de  $\text{TlH}_5(\text{PO}_4)_2$  avec celle d'un composé isotype  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Philippot & Lindqvist, 1971;

Philippot, Richard, Roudault & Maurin, 1972) permettra de voir les modifications structurales résultant du remplacement de l'ion alcalin  $\text{K}^+$  par l'ion  $\text{Tl}^+$  présentant un rayon ionique du même ordre de grandeur [1,40 Å pour  $\text{Tl}^+$  et de 1,33 Å pour  $\text{K}^+$  (Pauling, 1960)].

## Données expérimentales

Les études radiocristallographiques préliminaires effectuées sur chambre de précession ont mis en évidence l'absence systématique des réflexions du type  $h + k = 2n + 1$  sur  $hkl$  et des réflexions du type  $l = 2n + 1$  sur  $h0l$ ; les groupes d'espace  $Cc$  et  $C2/c$  répondent à ces extinctions. Les affinements effectués ultérieurement attestent la présence d'un centre de symétrie, le sel appartient donc au groupe spatial  $C2/c$ . Les mesures d'intensité des réflexions ont été effectuées sur diffracto-

mètre automatique CAD-4 à l'aide de la radiation Mo  $K\alpha$ ; pour ce faire nous avons utilisé un cristal taillé en sphère de 0,15 mm de diamètre; les paramètres cristallins ont été affinés par moindres carrés sur le diffractomètre automatique à l'aide de 25 réflexions. Sur le Tableau 1, nous avons groupé les paramètres cristallins, nous y avons juxtaposé les paramètres des composés isotypes  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Philippot & Lindqvist, 1971),  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$  (Norbert & André, 1970a),  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{RbH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Norbert & André, 1970b).

Pour l'étude de la structure nous avons retenu 876 réflexions indépendantes dont l'intensité répond au critère  $I > 3\sigma(I)$ ; ces mesures ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation et il a été tenu compte du phénomène d'absorption (approximation sphérique).

Tableau 1. Paramètres cristallins de  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$  et de  $\text{RbH}_5(\text{PO}_4)_2$ , composés isotypes (Philippot & Lindqvist, 1971)

$\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$	$\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$
$a = 10,307 (3) \text{ \AA}$	$a = 10,688 (2) \text{ \AA}$
$b = 7,748 (2)$	$b = 7,849 (2)$
$c = 9,609 (3)$	$c = 9,557 (2)$
$\beta = 100,80 (3)^\circ$	$\beta = 114,35 (2)^\circ$
Groupe de symétrie $C2/c$	$P2_1/c$
Aspect des cristaux Aiguilles translucides	Plaquettes blanches
$\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$	$\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$
$a = 10,345 (3) \text{ \AA}$	$a = 10,833 (3) \text{ \AA}$
$b = 7,718 (2)$	$b = 7,772 (2)$
$c = 9,646 (4)$	$c = 9,58 (3)$
$\beta = 100,47 (5)^\circ$	$\beta = 96,58 (2)^\circ$
Groupe de symétrie $Cc$ ou $C2/c$	$P2_1/c$
Aspect des cristaux Fines aiguilles	Plaquettes allongées
$\text{RbH}_5(\text{PO}_4)_2$	
$a = 10,303 (3) \text{ \AA}$	
$b = 7,760 (3)$	
$c = 9,621 (5)$	
$\beta = 100,83 (3)^\circ$	
Groupe de symétrie $Cc$ ou $C2/c$	
Aspect des cristaux Fines aiguilles	

Tableau 2. Paramètres atomiques ( $\times 10^4$ ) et écarts-type correspondants obtenus en fin d'affinement

	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Tl	0	0	0	4,3
P	3165 (2)	562 (2)	3063 (2)	1,6
O(1)	3088 (6)	369 (6)	6681 (5)	2,3
O(2)	3461 (6)	852 (7)	9238 (5)	2,5
O(3)	1815 (5)	1368 (7)	3216 (6)	2,4
O(4)	4198 (5)	1996 (7)	3280 (6)	2,5

## Résolution de la structure et affinement

La structure a été résolue à l'aide de la méthode de l'atome lourd, un calcul des sections de Fourier et de Fourier-différence permet la localisation des atomes de phosphore et d'oxygène. Les affinements ont été effectués par moindres carrés à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Pour le calcul des facteurs de diffusion atomique nous avons utilisé le développement au premier ordre de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) les coefficients étant ceux donnés par Moore (1963); il a été tenu compte de la dispersion anormale des atomes de thallium et de phosphore (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962), et les atomes ont été affectés de facteurs de température anisotropes. Les valeurs finales des indices résiduels  $R_1$  et  $R_2$ , en donnant le même poids à toutes les mesures, sont les suivantes:  $R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0,038$  et  $R_2 = [\sum (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2] = 0,034$  le facteur statistique  $S$  correspondant  $\{[\sum (|F_o| - |F_c|)^2 / (M - N)]^{1/2}\}$  ayant pour valeur  $S = 3,0$ .\*

Les paramètres atomiques et les écarts-type correspondants, issus du dernier cycle d'affinements sont groupés sur le Tableau 2. Il est à noter une grande homogénéité des facteurs de température des atomes d'oxygène, ce qui apparaît dans le calcul des facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents.

## Résultats et discussion

Une étude comparative de la structure de  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$  avec celle de  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Philippot & Lindqvist, 1971; Philippot *et al.*, 1972) permet de voir les conséquences du remplacement de l'ion  $\text{K}^+$  par l'ion  $\text{Tl}^+$  en particulier sur le réseau de liaisons hydrogène qui assurent la stabilité de l'édifice cristallin.

### L'ion $\text{Tl}^+$

Sur la Fig. 1 qui représente le contenu de la maille de  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$ , nous avons matérialisé les liaisons  $\text{Tl}-\text{O}$  et sur le Tableau 3 les paramètres géométriques de l'entité  $\text{TlO}_6$  ont été groupés; la distance  $\text{Tl}-\text{O}$  moyenne est de 3,048 (2)  $\text{\AA}$ , elle est légèrement supérieure à ce qu'il a été observé dans un autre phosphate acide de thallium(I)  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  (Oddon *et al.*, 1975) où cette distance moyenne vaut 2,98  $\text{\AA}$ . L'ion  $\text{Tl}^+$  est hexacoordiné dans  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$ , en revanche l'ion  $\text{K}^+$  est octacoordiné dans  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Philippot & Lindqvist, 1971) avec une

\* 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 33725: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

distance K—O moyenne de 2,96 Å. Cette différence de coordination des ions K<sup>+</sup> et Tl<sup>+</sup> montre clairement que ces deux ions se comportent comme des sphères chargées uniformément (ce qui est confirmé par l'orientation des liaisons Tl—O, Tableau 3) car les directions des liaisons ne correspondent pas à des directions d'orbitales des cations.

Le fait que Tl<sup>+</sup> soit hexacoordiné alors que K<sup>+</sup> est octacoordiné dans des sels isotopes signifie que le champ ionique autour de l'ion K<sup>+</sup> est plus intense que celui autour de l'ion Tl<sup>+</sup>, ce qui met en évidence l'écran créé par les électrons supplémentaires de l'ion Tl<sup>+</sup> ( $Z_{K^+} = 18$ ;  $Z_{Tl^+} = 80$ ), bien que les deux ions aient des rayons ioniques du même ordre de grandeur (ce qui apparaît dans l'analyse des distances moyennes K—O

Tableau 3. Paramètres géométriques avec écarts-type correspondants autour de l'ion Tl<sup>+</sup> dans TlH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Les chiffres romains désignent les anions PO<sub>4</sub> conformément à la Fig. 1.

Tl—O(4)I	2,884 (2) Å	O(4)I—Tl—O(3)III	95,8 (1)°
Tl—O(3)III	2,960 (2)	O(4)I—Tl—O(3)VII	84,2 (1)
Tl—O(1)IV	3,301 (2)	O(4)I—Tl—O(1)IV	60,2 (1)
Moyenne	3,048 (2)	O(4)I—Tl—O(1)VIII	119,8 (1)
		O(3)III—Tl—O(1)IV	113,8 (1)
		O(3)III—Tl—O(1)VIII	66,2 (1)

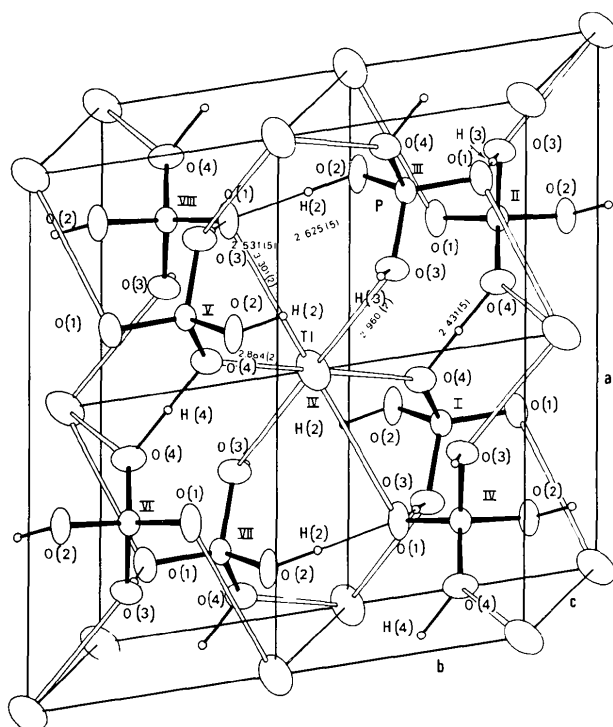


Fig. 1. Contenu de la maille de TlH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mettant en évidence l'entourage hexaédrique de l'ion Tl<sup>+</sup>, et réseau de liaisons hydrogène. Les ellipsoïdes des atomes ayant une fidélité de 50% (excepté les atomes d'hydrogène positionnés par le calcul) (ORTEP, Johnson, 1965).

Tableau 4. Quelques distances (Å) interatomiques caractéristiques de TlH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, comparaison avec KH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Philippot & Lindqvist, 1971)

	TlH <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		KH <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Tl—O	3,048 (2)	K—O	2,963 (4)
Tl—Tl	4,804 (1)	K—K	4,195
P—P	4,184 (2)	P—P	4,182
	4,125 (2)		4,342
Tl—P	3,987 (1)	K—P	3,523
			3,552

et Tl—O dans ces deux composés). Sur le Tableau 4, où l'on a rassemblé quelques distances caractéristiques dans ces deux sels, les distances K—P de 3,523 et 3,552 Å sont bien plus courtes que la distance Tl—P correspondante de 3,987 (1) Å. Cette remarque va dans le sens de ce qui a été montré précédemment.

### L'ion phosphate

Les paramètres géométriques de l'ion phosphate et les écarts-type correspondants ont été portés sur le Tableau 5.

Nous y avons adjoint les valeurs paramétriques de l'ion phosphate dans KH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Philippot & Lindqvist, 1971) ainsi que les valeurs moyennes de ces paramètres donnés par Baur (1974) calculés à partir de la géométrie des sels acides du type M<sup>n+</sup>(H<sub>2,5</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2n</sub>.

Les longueurs de liaisons présentant des analogies remarquables, cela permet une identification aisée du type de l'atome d'oxygène (oxo ou hydroxyle); on note cependant une légère différence au niveau de la liaison P—O(4) qui est un peu plus grande, 1,526 (2) Å, que la valeur moyenne, 1,516 Å, donnée pour une liaison du type P—O(h/2). L'identification du type des atomes d'oxygène permet la juxtaposition des paramètres angulaires du tétraèdre PO<sub>4</sub>. On note un bon recouvrement de ces paramètres, sauf au niveau des liaisons du type O=P—O(h) où la valeur de l'angle oscille entre 105,9 et 112,6°.

### Les liaisons hydrogène

Les distances intertétraédriques et l'identification du type des atomes d'oxygène permettent de déduire la position probable des atomes d'hydrogène, un calcul (en admettant que ces atomes se trouvent dans la direction des liaisons hydrogène) donne les coordonnées atomiques suivantes:

	x	y	z
H(2)	0,333	-0,039	0,517
H(3)	0,185	0,266	0,326
H(4)	0,500	0,200	0,250.

Cette approximation est consécutive à ce qui est observé par diffraction neutronique dans KH<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Philippot *et al.*, 1972), les atomes H(2) et H(3) sont placés à la distance de 1 Å des atomes O(2) et O(3), l'atome H(4) étant fixé sur la position symétrique.

Tableau 5. Géométrie de l'ion phosphate, étude comparative avec l'ion  $\text{PO}_4$  de  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Philippot & Lindqvist, 1971) et paramètres moyens pour ce type d'ion (Baur, 1974)

	Distance (Å)	Type de l'atome d'oxygène	$\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ Distance (Å)		$\text{H}_2,5\text{PO}_4$
			I	II	
P—O(1)	1,500 (2)	P=O	1,502 (4)	1,490 (4)	1,500
P—O(2)	1,562 (2)	P—O(h)	1,560 (4)	1,559 (4)	1,555
P—O(3)	1,557 (2)	P—O(h)	1,549 (4)	1,550 (4)	
P—O(4)	1,526 (2)	P—O(h/2)	1,512 (4)	1,515 (4)	1,516
Moyenne	1,536 (2)		1,531 (4)	1,522 (4)	1,531

	Angle (°)	Type des atomes d'oxygène	$\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ Angle (°)		$\text{H}_2,5\text{PO}_4$
			I	II	
O(1)—P—O(2)	105,9 (2)	O=P—O(h)	105,9	112,4	110,2
O(1)—P—O(3)	112,1 (2)	O=P—O(h)	111,0	112,6	
O(1)—P—O(4)	113,0 (2)	O=P—O(h/2)	115,7	112,3	113,9
O(2)—P—O(3)	105,7 (2)	O(h)—P—O(h)	105,9	105,6	107,2
O(2)—P—O(4)	112,0 (2)	O(h)—P—O(h/2)	110,6	109,0	107,6
O(3)—P—O(4)	107,9 (2)	O(h)—P—O(h/2)	107,5	104,4	
Moyenne	109,4 (2)		109,4	109,4	109,4

Sur la Fig. 1 nous avons matérialisé les liaisons hydrogène et porté les distances correspondantes. Sur le Tableau 6 nous avons groupé les directions de liaisons H dans  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Philippot & Lindqvist, 1971) et dans  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$ ; il apparaît que dans le cas du second composé les liaisons hydrogène sont plus fortes, ce qui est mis en évidence par une distance moyenne plus courte d'une part, 2,529 au lieu de 2,557 Å observé dans  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ , et par un angle moyen P—O—O dont la valeur de 113,2° est plus proche de la direction des doublets libres de l'atome d'oxygène (114°) que celle de 117,9° observée dans le premier composé d'autre part.

Les distances intertétraédriques données sur le Tableau 5 permettent de confirmer cette constatation, la distance moyenne P—P est de 4,15 Å dans  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$  alors qu'elle vaut 4,26 Å dans  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ .

Une différence essentielle existe au niveau des liaisons intertétraédriques dans ces composés: en effet dans  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  chaque groupement  $\text{PO}_4$  est lié à quatre groupements  $\text{PO}_4$  voisins tandis que dans  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$  chaque ion phosphate est lié par liaison hydrogène à cinq ions  $\text{PO}_4$  voisins. Dans les deux sels on observe une liaison hydrogène très courte de 2,405 (5) Å dans  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  et de 2,431 (5) Å dans  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$ . Des mesures de diffraction neutronique effectuées sur  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Philippot *et al.*, 1972) montrent qu'à ce contact très court correspond une liaison hydrogène dissymétrique ce qui est rarement le cas lorsque la liaison hydrogène est forte (Hamilton & Ibers, 1968). On peut se demander, malgré l'existence d'un centre de symétrie entre les atomes liés de cette façon dans  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$ , si cette liaison peut être du même type. Il est dans ce cas possible d'envisager l'hypothèse de la liaison dissymétrique suivante:



Le centre de symétrie aurait ici pour effet de rendre moyennes les observations au niveau des atomes O(1) et O(4). Ceci conduirait d'une part à des liaisons P—O(1) et P—O(4) de même longueur comme dans  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Baur, 1973) et à des facteurs de température plus grands que ceux des atomes O(2) et O(3) d'autre part, ce qui n'est pas le cas (Tableaux 2 et 5). Il n'existerait donc pas de désordre au niveau de cet atome H(4), sa position serait nécessairement symétrique.

### Conclusion

Le remplacement de l'ion  $\text{K}^+$  par l'ion  $\text{Tl}^+$  dans un composé du type  $\text{MH}_5(\text{PO}_4)_2$  ( $M$  étant un ion métallique alcalin) a mis en évidence le rôle d'écran que joue le grand nombre d'électrons qui se trouve autour d'un ion  $\text{Tl}^+$ . Ceci se traduit par le renforcement du réseau de liaisons hydrogène intertétraédriques condui-

Tableau 6. Direction des liaisons hydrogène dans  $\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  (Philippot & Lindqvist, 1971)

	Liaisons 1—2—3	Distances (Å)		Angles (°) 1—2—3
		1—2	2—3	
$\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$	P(1)—O(1)—O(7)	1,512	2,406	121,4
	P(1)—O(2)—O(4)	1,549	2,586	117,8
	P(1)—O(3)—O(8)	1,560	2,636	111,7
	P(2)—O(5)—O(4)	1,559	2,586	117,6
	P(2)—O(6)—O(8)	1,550	2,570	121,1
Moyenne		1,546	2,557	117,9
$\text{TiH}_5(\text{PO}_4)_2$	P—O(2)—O(1)	1,562	2,625	110,6
	P—O(3)—O(1)	1,557	2,531	112,0
	P—O(4)—O(4)	1,526	2,431	117,0
Moyenne		1,548	2,529	113,2

sant à une structure de symétrie plus élevée c'est-à-dire de plus grande stabilité structurale qui a pour conséquence la création d'une liaison H symétrique.

### Références

- BAUR, W. H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2726–2731.  
 BAUR, W. H. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1195–1215.  
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 260–265. New York: Benjamin.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* B24, 182–186.  
 NORBERT, A. & ANDRÉ, D. (1970a). *C. R. Acad. Sci.* 270, 723–725.  
 NORBERT, A. & ANDRÉ, D. (1970b). *C. R. Acad. Sci.* 270, 1718–1720.  
 ODDON, Y., BOINON, M. J. & TRANQUARD, A. (1975). *C. R. Acad. Sci.* 280, 1301–1303.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3ème éd., pp. 511–519. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 PHILIPPOT, E. & LINDQVIST, O. (1971). *Acta Chem. Scand.* 25, 512–522.  
 PHILIPPOT, E., RICHARD, P., ROUDAULT, R. & MAURIN, M. (1972). *Rev. Chim. Minér.* 9, 825–835.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* 10, 303–307.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 3514–3519

## Structure Cristalline de l'Hydrogène Bis(dihydrogénopyrophosphate) Tripotassique: $K_3H(H_2P_2O_7)_2$

PAR Y. DUMAS

*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 17 avril 1978, accepté le 8 juin 1978)

The crystal structure of  $K_3H(H_2P_2O_7)_2$  (monoclinic,  $C2/c$  with  $Z = 4$ ) has been determined from single-crystal data collected on an automatic three-circle diffractometer (Mo  $K\alpha$  radiation). The structure, solved by direct methods, was refined to  $R = 0.061$  ( $R_w = 0.039$ ) for 832 independent reflexions. There is one very strong hydrogen bond in the structure,  $O(5) \cdots H(1) \cdots H(5^{iv}) = 2.448 \text{ \AA}$ ; this hydrogen bond lies across a center of symmetry and links pyrophosphate ions as dimers  $H(H_2P_2O_7)^{3-}$ . The two other acidic H atoms form strong hydrogen bonds (2.583 and 2.634  $\text{\AA}$ ). The structure may be considered to contain hydrogen-bonded layers of  $H(H_2P_2O_7)^{3-}$  groups alternating with layers of  $K^+$  ions. The coordinations of the two independent  $K^+$  ions are respectively seven and eight.

### Introduction

L'examen des structures cristallines des pyrophosphates montre que l'anion pyrophosphate présente des configurations très diverses qui doivent être reliées à la nature et au nombre des interactions électrostatiques, à l'existence des liaisons hydrogène dans le cas de sels acides ou hydratés. Si certaines structures de pyrophosphates acides hydratés étaient connues  $Na_2H_2PO_7 \cdot 6H_2O$  (Collin & Willis, 1971),  $K_2H_2(P_2O_7) \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (Dumas, Galigné & Falgueirettes, 1973b),  $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$  (Dumas, Galigné & Falgueirettes, 1973a),  $Na_3HP_2O_7 \cdot 6H_2O$  (Emmerson & Corbridge, 1973), par contre, aucun sel acide anhydre n'avait été étudié lorsque ce travail a été entrepris. Depuis, la structure du sel double  $CaNH_4HP_2O_7$  (Mathew & Schroeder, 1977) a été publiée. La

détermination de la structure cristalline de  $K_3H_5(P_2O_7)_2$  fut envisagée pour étudier la configuration de l'anion pyrophosphate dans un autre type d'environnement cristallin où existent, en plus des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène fortes.

### Etude expérimentale

Le pyrophosphate  $K_3H_5(P_2O_7)_2$  mis en évidence pour la première fois par Brun (1967) a été préparé en utilisant la méthode décrite par cet auteur; les monocristaux obtenus sont très petits et de formes irrégulières. Des essais de recristallisation ont conduit à des cristaux de formes cubiques mais l'observation au microscope polarisant montre qu'ils sont tous maclés. Les paramètres cristallins, les groupes spatiaux possibles