

Because of the hydrogen bonding assumed in α -NaHSO₄, between O(6) and O(8') as well as between O(7) and O(7'), HS(2)O₄⁻ ions are coupled to form infinite chains in the [110] direction. HS(1)O₄⁻ ions are linked to these chains by means of the hydrogen bonding between O(1) and O(5).

4.3. Comparison of α - and β -NaHSO₄

As was already mentioned in the discussion of the structure of β -NaHSO₄, one of the differences of β -NaHSO₄ with respect to the structure of α -NaHSO₄ can be understood by looking at the configurations of the cations and anions.

In α -NaHSO₄ this configuration is of the NaCl type, with each Na⁺ ion coordinated by six HSO₄⁻ ions, while in β -NaHSO₄ the structure can be seen as a distorted CsCl type, each Na⁺ ion being surrounded by eight HSO₄⁻ ions.

A further difference is seen by considering the hydrogen-bonding scheme. While in α -NaHSO₄ the hydrogen bonding gives rise to the presence of infinite chains of HSO₄⁻ ions, in β -NaHSO₄ the HSO₄⁻ ions are coupled to form dimers.

Furthermore, in α -NaHSO₄ one of the Na atoms is eight-coordinated by O atoms. In β -NaHSO₄, however, there exists only seven-coordination of Na. There is a remarkable similarity between the seven-coordination of Na in β -NaHSO₄ and the seven-coordination of Na(1) in α -NaHSO₄. In β -NaHSO₄ six of the Na—O distances vary from 2.37–2.56 Å while one Na—O

distance is much longer (2.91 Å). In α -NaHSO₄ six of the Na(1)—O distances are in the range 2.347–2.520 Å, while the seventh has a much larger value (2.983 Å).

We thank Dr H. van Koningsveld, for the use of his CAD-3 diffractometer, and Dr A. L. Spek, who gave assistance in the calculation of the absorption corrections.

References

- ASHMORE, J. P. & PETCH, H. E. (1975). *Can. J. Phys.* **53**, 2694–2702.
- BOUDJADA, A., MASSE, R. & GUITEL, J. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2692–2695.
- CATTI, M., FERRARIS, G. & FILHOL, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1223–1229.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 682–683.
- DICKENS, B., BOWEN, J. S. & BROWN, W. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 797–806.
- GRIMVALL, S. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3213–3219.
- JONES, D. W. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 101–125.
- Landolt-Börnstein (1962). *Zahlenwerte und Funktionen*, 6th ed., Vol. II, part 2b, pp. 3–213. Berlin: Springer.
- LANGMUIR, I. (1919). *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 1543–1559.
- PRINGLE, G. E. & BROADBENT, T. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 426–432.
- SONNEVELD, E. J. & VISSER, J. W. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 643–645.
- XRAY system (1972). Version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1977–1982

Structure Cristalline du Bis(dihydrogénopyrophosphate) Tripotassique et Monosodique K₃Na(H₂P₂O₇)₂

PAR Y. DUMAS ET J. LAPASSET

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 20 novembre 1978, accepté le 10 mai 1979)

Abstract

K₃Na(H₂P₂O₇)₂ is monoclinic, space group *C2/c* with $a = 16.912$ (8), $b = 7.251$ (5), $c = 11.015$ (6) Å, $\beta = 100.26$ (6)° and $Z = 4$; $V = 1316.8$ Å³, $D_m = 2.465$ (5), $D_x = 2.459$ Mg m⁻³, $\mu = 1.36$ mm⁻¹ for Mo *K*α. The structure was solved by direct methods and refined by least squares ($R = 0.027$) with 1753 reflexions measured on an automatic three-circle dif-

fractometer (Mo *K*α radiation). The three independent H atoms were located on difference maps; they are involved in three O···O hydrogen bonds of length 2.609 (3), 2.544 (3) and 2.503 (4) Å. In the two shorter contacts, the proton is required to lie on a crystallographic element of symmetry (centre and twofold axis). The hydrogen bond lying across the twofold axis was found to be anomalous in several structural details, and the electron density difference

0567-7408/79/091977-06\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography

synthesis revealed well resolved twin peaks which could be interpreted in terms of a disordered H atom between alternative sites, separated by 1.2 Å. The P_2O_7 groups are linked *via* symmetry-restricted hydrogen bonds to form a zigzag chain running in the [001] direction. The coordination of the cations is eight for K^+ and six for Na^+ .

Introduction

Lors de la recristallisation du pyrophosphate $K_3H_5(P_2O_7)_2$ en solution alcoolique, on a observé, dans certaines préparations, parmi la masse des cristaux de $K_3H_5(P_2O_7)_2$ de forme cubique, la présence de quelques petits cristaux de formes différentes. L'analyse chimique qualitative de ces cristaux a montré l'existence de groupements pyrophosphates. La stoechiométrie de cette phase n'a pas pu être confirmée dans un premier temps car les quantités de produit étaient insuffisantes pour réaliser une analyse chimique complète ou une détermination correcte de masse volumique. La détermination de la structure, entreprise sur un de ces cristaux en supposant qu'il s'agissait d'un pyrophosphate de potassium mais sans connaître exactement la composition chimique, a permis de mettre en évidence un nouveau pyrophosphate double de potassium et de sodium $K_3Na(H_2P_2O_7)_2$. La préparation quantitative de ce composé a alors été reprise. A une solution d'acide pyrophosphorique dans l'éthanol à 273 K, on ajoute lentement une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium et de sodium dans les proportions de trois pour un de sorte que la quantité d'acide soit en léger excès par rapport à la composition du sel qui précipite instantanément. Le solide obtenu est recueilli sur verre frotté, lavé plusieurs fois à l'alcool éthylique et séché en dessiccateur sous vide. Les cristaux obtenus à ce stade sont très petits et n'ont pas de formes bien définies; aussi il est nécessaire de procéder à une recristallisation. Le sel est dissous dans le minimum d'eau et la solution est placée dans une atmosphère saturée en éthanol; au bout de quelques jours, des monocristaux apparaissent dans la solution aqueuse qui se concentre progressivement en alcool. La présence de quelques cristaux de ce composé dans les préparations de $K_3H_5(P_2O_7)_2$ était due à une mauvaise pureté des échantillons commerciaux de potasse et surtout à la grande facilité de formation de ce sel double. L'analyse chimique et la détermination de la masse volumique par pycnométrie à 293 K avec immersion dans le benzène confirmèrent que la stoechiométrie correspondait bien à $K_3Na(H_2P_2O_7)_2$.

Ce travail s'intègre dans une étude plus générale d'anions pyrophosphates acides et fait suite à l'étude de la structure cristalline de $K_3H_5(P_2O_7)_2$ (Dumas, 1978) qui a permis de mettre en évidence l'existence de l'anion $H(H_2P_2O_7)_2^{3-}$.

Etude expérimentale

L'étude cristallographique préliminaire a été effectuée à partir de clichés de cristal tournant et de Weissenberg; les paramètres cristallins ont été affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant les angles de diffraction d'un grand nombre de réflexions déterminées par diffractométrie sur monocristal.

Après la première étude qui a permis de mettre en évidence l'existence de ce nouveau composé, les intensités diffractées, utilisées pour l'affinement, ont été remesurées sur un cristal de meilleure qualité qui se présentait sous forme de parallélépipède oblique de dimensions $0,32 \times 0,11 \times 0,08$ mm, la direction d'allongement correspondait à l'axe [001]. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius type CAD-3, suivant la méthode de balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $\Delta = (1,00 + 0,80 \text{ tg}\theta)^\circ$ avec une ouverture de compteur de $(1,0 + 0,80 \text{ tg}\theta)$ mm, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un cristal de graphite; cette radiation a été choisie afin de minimiser les phénomènes d'absorption qui ont pu ainsi être négligés. Les intensités de 2017 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à une valeur de $\sin \theta/\lambda$ égale à $0,71 \text{ \AA}^{-1}$. Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous avons conservé pour l'affinement de la structure 1753 réflexions dont les intensités mesurées sont telles que $I > 2\sigma(I)$, l'écart type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant l'écart théorique déduit des taux de comptage correspondant à chaque mesure.

Résolution et affinement de la structure

L'étude de la répartition statistique des facteurs de structure normalisés E indique que les valeurs obtenues sont caractéristiques d'une structure centrosymétrique, ce qui impose le choix du groupe $C2/c$; un essai de doublage de fréquence par génération du second harmonique, qui s'est avéré négatif, a confirmé ce choix.

La détermination de la structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique; la détermination des phases correspondant aux 321 facteurs de structure normalisés ($E > 1,40$) a été réalisée en utilisant le programme *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1970). La série de Fourier tridimensionnelle correspondant à la solution la plus probable, a permis de localiser sans ambiguïté deux atomes de potassium, les atomes de phosphore et d'oxygène. Un maximum de densité électronique inférieur de moitié à ceux des cations potassium, apparaissait sur un centre de symétrie.

L'atome correspondant à ce maximum présentait un environnement de six atomes d'oxygène, situés à des

distances comprises entre 2,3 et 2,4 Å; ces distances, compatibles avec des longueurs de liaison sodium-oxygène, nous ont conduit à envisager l'existence d'un sel double de potassium $K_3Na(H_2P_2O_7)_2$ dont la stoechiométrie a été confirmée comme nous l'avons indiquée dans l'*Introduction*. Un calcul de l'indice résiduel avec ces paramètres et en affectant à l'ensemble des atomes un facteur d'agitation thermique de 1,5 Å² conduit à $R = 0,16$, avec $R = \sum |KF_o| - |F_c| / \sum |KF_o|$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène, affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962), ont conduit à un facteur d'accord de 0,067 pour les 1753 réflexions indépendantes conservées pour l'affinement.

Dans une deuxième étape, les affinements ont été poursuivis 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 ont réduit l'indice R à la valeur 0,048. Le poids statistique W attribué à chaque réflexion a été pris égal à 1.

A ce stade, une série différence, établie en utilisant toutes les réflexions mesurées et en limitant la sphère réciproque à $\sin \theta/\lambda = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$, permet de localiser les atomes d'hydrogène, dont nous discuterons ultérieurement des positions; les résidus de densité électronique les plus importants, ne correspondant pas à des atomes d'hydrogène, ne dépassent pas 0,2 e Å⁻³.

Deux cycles supplémentaires, en introduisant les atomes d'hydrogène auxquels on a attribué le

coefficient d'agitation thermique isotrope moyen de l'atome porteur ont abaissé l'indice R à la valeur 0,027.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de K, Na, P et O et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour l'hydrogène.

Les paramètres de position atomique résultant de ces affinements ont été consignés dans le Tableau 1.*

Description de la structure

La projection de la structure suivant b 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

Les longueurs et les angles décrivant le réseau de liaisons hydrogène sont répartis dans le Tableau 2.

La maille contient 16 atomes d'hydrogène, l'atome H(1) se trouve en position générale et les deux autres H(2) et H(3) en position particulière respectivement sur l'axe d'ordre 2 et sur le centre de symétrie à l'origine. L'hydrogène H(1), lié à O(2), est impliqué dans 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 34458: 18 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

	x	y	z
K(1)	0,36035 (3)	0,83359 (8)	0,52893 (5)
K(2)	$\frac{1}{2}$	0,29887 (12)	$\frac{3}{4}$
Na	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
P(1)	0,30519 (3)	0,47806 (8)	0,24494 (5)
P(2)	0,43083 (3)	0,24015 (8)	0,39220 (5)
O(1)	0,2778 (1)	0,4722 (2)	0,1090 (1)
O(2)	0,2340 (1)	0,4277 (2)	0,3149 (2)
O(3)	0,3445 (1)	0,6513 (2)	0,3012 (2)
O(4)	0,3677 (1)	0,3104 (2)	0,2737 (1)
O(5)	0,3893 (1)	0,2077 (3)	0,4981 (2)
O(6)	0,4644 (1)	0,0642 (2)	0,3425 (2)
O(7)	0,4982 (1)	0,3855 (2)	0,4145 (2)
H(1)	0,205 (2)	0,359 (5)	0,274 (4)
H(2)	0,476 (4)	0,080 (8)	0,283 (6)
H(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Tableau 2. *Distances (Å) et angles (°) décrivant le réseau de liaisons hydrogène*

A	B	C	D	E	AB	BC	BD	CD	DE	∠ABC	∠ABD	∠BCD	∠BDE
P(1)—O(2)—H(1)...	O(3 ^m)—P(1 ^m)	1,584 (2)	0,80 (5)	2,609 (3)	1,83 (5)	1,502 (2)	108 (3)	107,6 (1)	164 (5)	106,9 (1)			
P(2)—O(6)—H(2)...	O(6 ^m)—P(2 ^m)	1,538 (2)	0,73 (7)	2,544 (3)	1,85 (6)	1,538 (2)	112 (6)	123,9 (1)	170 (5)	123,9 (1)			
P(2)—O(7)—H(3)...	O(7 ^m)—P(2 ^m)	1,539 (2)	1,251	2,503 (4)	1,251	1,539 (2)	119,5 (1)	119,5 (1)	180	119,5 (1)			

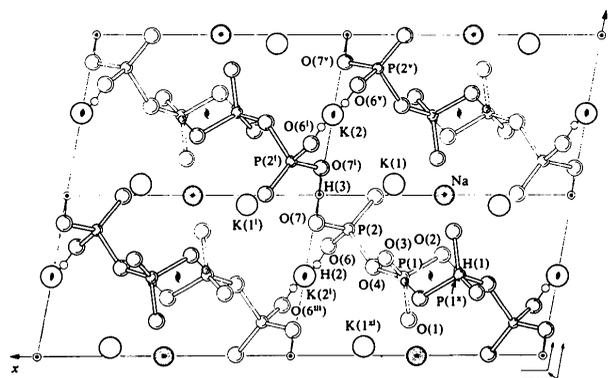


Fig. 1. Projection suivant b de la structure.

liaison hydrogène ordinaire $O(2) \cdots O(3^{II})$ de 2,609 (3) Å, tandis que H(2) et H(3) participent à des liaisons cristallographiquement symétriques respectivement égales à 2,544 (3) et 2,503 (4) Å. Afin d'étudier plus en détail la densité électronique dans les plans O—H—O des sections appropriées de série différence avec des coefficients $F_o - F_{cNH}$ ont été calculées (seuls les atomes autres que ceux d'hydrogène contribuent à F_{cNH}). La Fig. 2(a) représente une section de série différence dans un plan perpendiculaire à l'axe binaire et passant par la direction $O(6) \cdots O(6^{III})$, la Fig. 2(b) une section dans un plan perpendiculaire à Oy et passant par le centre de symétrie $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Pour l'atome H(3), un maximum bien défini apparaît sur le centre de symétrie, tandis que l'on observe deux pics de densité électronique parfaitement séparés et distants de 1,18 Å pour l'hydrogène H(2). Ce phénomène s'apparente à l'effet KKM (MacDonald, Speakman & Hadži, 1972), observé lorsque l'on effectue des sections de série différence dans les plans contenant les directions $O \cdots O$ de liaisons hydrogène de type A (Speakman, 1972).

Les distances $O(6) \cdots O(6^{III})$ et $O(7) \cdots O(7^I)$, qui sortent du domaine des liaisons hydrogène symétriques fixé de 2,40 à 2,47 Å par Lundgren (1974), ne sont pas en faveur d'hydrogène en équilibre au milieu de la séparation oxygène—oxygène.

Néanmoins, la présence d'un maximum unique de densité électronique sur le centre de symétrie (Fig. 2b) pour la liaison $O(7) \cdots O(7^I)$, la valeur du coefficient d'agitation thermique isotrope affiné de cet atome (4,0 Å²) et l'angle $P(2) - O(7) \cdots O(7^I)$ de 119,5° sont des arguments favorables pour l'existence d'une liaison hydrogène symétrique de type A.

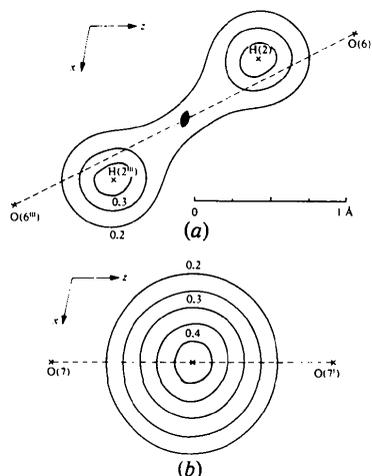


Fig. 2. (a) Section de série différence dans un plan perpendiculaire à l'axe binaire et passant par la direction $O(6) \cdots O(6^{III})$. Les contours sont tracés à intervalles de 0,05 e Å⁻³ en partant de 0,2 e Å⁻³; les distances et les angles correspondant aux maximums H(2) et H(2^{III}) sont: $O(5) - H(2) = 0,73$, $H(2) \cdots H(2^{III}) = 1,18$ Å, $\angle O(5) - H(2) \cdots O(5^{III}) = 170^\circ$. (b) Section de série différence dans un plan perpendiculaire à Oy et passant par le centre de symétrie $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

L'existence des deux pics de densité électronique (Fig. 2a) peut s'interpréter dans l'hypothèse d'un désordre essentiellement statique de l'hydrogène H(2), la distance $H \cdots H$ supérieure à 1 Å étant trop longue pour des effets dynamiques. L'hypothèse d'une liaison hydrogène symétrique de type A avec H(2) sur l'axe binaire au milieu de la séparation $O(6) \cdots O(6^{III})$ est peu probable; d'une part l'angle $P(2) - O(6) \cdots O(6^{III})$ de 124° n'est pas propice à la formation d'une liaison hydrogène, d'autre part cette position de H(2) conduit à une distance $H(2) \cdots K(2^{VII})$ de 2,63 Å ce qui place H(2) à l'intérieur du polyèdre de coordination de ce cation. Etant donné que O(6) et O(6^{III}) se correspondent par un axe d'ordre 2, l'hydrogène H(2), toujours dans l'hypothèse d'une liaison hydrogène symétrique, pourrait se placer en dehors de la direction $O(6) \cdots O(6^{III})$. Un déplacement de H(2) sur l'axe binaire ne peut avoir lieu que dans le sens qui minimise l'interaction avec le cation $K(2^{VII})$, mais ce déplacement a pour effet de rapprocher H(2) des cations $K(1^I)$ et $K(1^{XI})$, distants de 3,16 Å du milieu de la séparation $O(6) \cdots O(6^{III})$. De plus, la longueur $d(O-H)$ serait alors supérieure à 1,27 Å pour une liaison hydrogène de 2,54 Å, cette valeur ne s'intègre dans aucune des corrélations $d(O-H)$ en fonction de $d(O \cdots O)$ citées dans la littérature (Hamilton & Ibers, 1968; Speakman, 1973; Lundgren, 1974; Ichikawa, 1978). Pour minimiser les interactions entre H(2) et les cations environnants, il faut que l'hydrogène quitte l'axe binaire, ce qui conduit à une distribution de cet atome sur deux sites de part et d'autre de l'axe. Au vu de ces résultats, une étude par diffraction neutronique devrait permettre de résoudre complètement le problème du désordre de H(2).

L'anion pyrophosphate

Les dimensions de l'anion sont reportées dans le Tableau 3. La projection du groupement pyrophosphate suivant la direction P—P (Fig. 3) montre que sa configuration est essentiellement éclipsée. Les oxygènes terminaux O(1) et O(6) situés du même côté que O(4) par rapport au plan passant par l'axe de

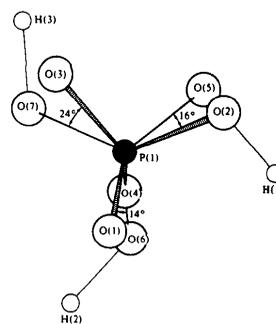


Fig. 3. Projection de l'anion pyrophosphate suivant la direction P—P.

projection et perpendiculaire au plan contenant P(1), O(4) et P(2), sont appelés oxygène *cis*, alors que les autres seront appelés oxygènes *trans*. Une rotation de 14,2° autour de l'axe P—P est nécessaire pour amener les oxygènes *cis* O(6) et O(1) en occultation totale.

Les angles O_B —P— O_T mettant en jeu l'oxygène du pont O_B et les oxygènes terminaux O_T présentent des variations notables de 101,8° à 110,4°. Ces angles cependant peuvent être classés en quatre groupes suivant la nature *cis* ou *trans* de l'oxygène terminal et suivant que l'oxygène terminal est lié ou non à un hydrogène acide. Dans le Tableau 4, nous avons comparé ces angles pour les pyrophosphates acides de structure connue.

Malgré les différences notables dans les longueurs de liaisons individuelles P—O et dans les angles P— O_B —P,

Tableau 3. *Dimensions de l'anion pyrophosphate (écarts-type entre parenthèses)*

(a) Liaisons (Å)			
P(1)—O(1)	1,487 (2)	P(2)—O(4)	1,615 (2)
P(1)—O(2)	1,584 (2)	P(2)—O(5)	1,483 (2)
P(1)—O(3)	1,502 (2)	P(2)—O(6)	1,538 (2)
P(1)—O(4)	1,605 (2)	P(2)—O(7)	1,539 (2)
(b) Angles (°)			
P(1)—O(4)—P(2)	135,7 (1)	O(4)—P(2)—O(5)	110,4 (1)
O(4)—P(1)—O(1)	104,7 (1)	O(4)—P(2)—O(6)	101,8 (1)
O(4)—P(1)—O(2)	105,1 (1)	O(4)—P(2)—O(7)	106,1 (1)
O(4)—P(1)—O(3)	109,0 (1)	O(5)—P(2)—O(6)	114,1 (1)
O(1)—P(1)—O(2)	110,8 (1)	O(5)—P(2)—O(7)	115,0 (1)
O(1)—P(1)—O(3)	118,4 (1)	O(6)—P(2)—O(7)	108,3 (1)
O(2)—P(1)—O(3)	108,1 (1)		
(c) Distances (Å)			
P(1)—P(2)	2,982 (2)	O(4)—O(5)	2,545 (3)
O(4)—O(1)	2,448 (3)	O(4)—O(6)	2,449 (3)
O(4)—O(2)	2,532 (3)	O(4)—O(7)	2,521 (3)
O(4)—O(3)	2,530 (3)	O(5)—O(6)	2,531 (3)
O(1)—O(2)	2,528 (3)	O(5)—O(7)	2,550 (3)
O(1)—O(3)	2,567 (3)	O(6)—O(7)	2,494 (3)
O(2)—O(3)	2,499 (3)		

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 le déplacement moyen (Å) $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde et les cosinus directeurs de ces axes.

	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$	Cosinus directeurs		
		OX	OY	OZ
K(1)	0,119	0,774	-0,429	0,513
	0,148	0,570	0,807	-0,152
	0,166	0,349	-0,406	-0,845
K(2)	0,140	0,915	0,000	-0,403
	0,143	0,000	-1,000	-0,000
	0,224	0,403	0,000	0,915
Na	0,137	0,618	0,658	-0,430
	0,128	0,786	-0,498	0,366
	0,120	0,026	-0,564	-0,825
P(1)	0,105	0,528	0,825	0,201
	0,094	0,649	-0,544	0,531
	0,126	0,548	-0,150	-0,823
P(2)	0,094	0,856	-0,403	0,323
	0,116	0,515	0,703	-0,490
	0,141	0,030	-0,586	-0,810
O(1)	0,154	0,761	-0,278	-0,586
	0,134	0,389	0,919	0,070
	0,098	0,519	-0,281	0,807
O(2)	0,121	0,838	0,473	-0,273
	0,148	0,485	-0,874	-0,029
	0,134	0,252	0,109	0,962
O(3)	0,123	0,764	-0,537	0,357
	0,109	0,486	0,843	0,229
	0,161	0,425	0,002	-0,905
O(4)	0,166	0,682	0,414	-0,603
	0,095	9,713	-0,561	0,421
	0,130	0,164	0,717	0,678
O(5)	0,119	0,671	0,226	-0,706
	0,171	0,194	0,866	0,461
	0,137	0,716	-0,446	0,537
O(6)	0,164	0,679	0,345	0,648
	0,107	0,446	-0,895	0,009
	0,178	0,583	0,283	-0,762
O(7)	0,106	0,868	0,487	0,094
	0,156	0,442	-0,673	-0,594
	0,167	0,226	-0,557	0,790

Tableau 4. *Comparaison des dimensions de l'anion pyrophosphate dans les pyrophosphates acides*

$(O_T)_c$ et $(O_T)_t$ sont l'oxygène terminal *cis* et l'oxygène terminal *trans* respectivement.

	P—O (Å)	P— O_B (Å)	P— O_B —P (°)	$(O_T)_t$ —P— O_B (°)	$(HO_T)_t$ —P— O_B (°)	$(O_T)_c$ —P— O_B (°)	$(HO_T)_c$ —P— O_B	Référence
$NaH_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$	1,539	1,598 (1)	136,1 (1)	108,8	104,5 (1)	103,4		(1)
$[C(NH_2)_3]_3HP_2O_7$	1,541	1,624	128,2 (4)	108,0	105,6 (3)	103,8		(2)
$K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$	1,546	1,620	132,8 (3)	107,3	105,1 (3)	104,0		(3)
$K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	1,545	1,619	129,3 (2)	109,0	104,3 (2)	104,0 (2)	100,4 (2)	(4)
$K_3H_3(P_2O_7)_2$	1,542	1,603	130,0 (3)	109,7	106,1 (3)		100,4	(5)
$CaNH_4HP_2O_7$	1,545	1,617	125,2 (2)	108,0		104,7	100,5 (2)	(6)
	1,538	1,607	138,7 (2)	110,3	105,2	103,9		
$K_3NaH_4(P_2O_7)_2$	1,544	1,610	135,7 (1)	109,7	105,6	104,7 (1)	101,8 (1)	(7)

Références: (1) Collin & Willis (1971); (2) Adams & Ramdas (1976); (3) Dumas, Galigné & Falgueirettes (1973a); (4) Dumas, Galigné & Falgueirettes (1973b); (5) Dumas (1978); (6) Mathew & Schroeder (1977); (7) Ce travail.

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

Les positions équivalentes à la position x, y, z (Tableau 1) sont définies ci-dessous.

(i)	$1-x, 1-y, 1-z$	(vii)	$1-x, -y, 1-z$
(ii)	$\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	(viii)	$1-x, y, \frac{3}{2}-z$
(iii)	$1-x, y, \frac{1}{2}-z$	(ix)	$x, -y, \frac{1}{2}+z$
(iv)	$x, 1+y, z$	(x)	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
(v)	$x, 1-y, \frac{1}{2}+z$	(xi)	$x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$
(vi)	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$	(xii)	$\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, 1-z$

	K(1)		K(2)		Na
O(1 ^x)	2,740 (2)	O(3 ^v)	2,810 (2)	O(1 ^v)	2,350 (2)
O(5 ^{iv})	2,788 (3)	O(3 ^l)	2,810 (2)	O(1 ^{ll})	2,350 (2)
O(3)	2,806 (2)	O(7 ^v)	2,922 (2)	O(5)	2,380 (2)
O(1 ^v)	2,843 (2)	O(7 ^l)	2,922 (2)	O(5 ^{vi})	2,380 (2)
O(7 ^l)	2,847 (2)	O(6 ^{iv})	2,924 (3)	O(2)	2,386 (2)
O(4 ^v)	2,873 (2)	O(6 ^{vll})	2,924 (3)	O(2 ^{vl})	2,386 (2)
O(2 ^{xll})	3,078 (2)	O(5)	3,129 (3)		
O(6 ^l)	3,137 (3)	O(5 ^{vlll})	3,129 (3)		

on remarque que la similitude des dimensions moyennes observées est remarquable; la présence d'un groupement hydroxyle qui se caractérise par un allongement de la liaison P—O_T conduit à une diminution de l'angle O_T—P—O_B. Il faut noter que la connaissance de ces angles peut conduire à l'identification d'un groupement hydroxyle dans un anion pyrophosphate.

L'analyse des longueurs des axes principaux d'agitation thermique (Tableau 5) montre que l'anisotropie du groupement pyrophosphate est peu marquée; on observe néanmoins que l'oxygène du pont O(4) et les oxygènes terminaux O(6) et O(7), impliqués dans des liaisons hydrogène cristallographiquement symétriques, présentent une anisotropie plus prononcée.

Tous les oxygènes terminaux présentent un environnement tétraédrique alors que l'oxygène du pont présente un environnement trigonal. Le groupement pyrophosphate joue le rôle de monodentate et de bidentate vis à vis des cations.

Coordination des cations et cohésion cristalline

Les distances interatomiques K—O inférieures à 3,50 Å et Na—O inférieures à 3,35 Å sont reportées dans le Tableau 6. L'atome K(2), en position particulière sur

l'axe binaire, et l'atome K(1) présentent un indice de coordination égal à huit, les polyèdres engendrés n'ont pas de formes géométriques précises. Le sodium situé sur le centre ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$) présente un environnement octaédrique. Les polyèdres des cations K(1) et Na^{iv} s'échangent par une face commune [O(5^{iv}), O(1^x), O(2^{xll})].

Les groupements anioniques forment des chaînes en zigzag qui se développent suivant la direction Oz, l'échangement des groupements pyrophosphates est assuré par les liaisons hydrogène cristallographiquement symétriques ... O(6)—P(2)—O(7) ... O(7)—P(2)—O(6) ... Ces chaînes sont interconnectées par les liaisons hydrogène O(2) ... O(3), les ions potassium et sodium assurent par interactions électrostatiques la cohésion cristalline à l'intérieur et entre les chaînes.

Références

- ADAMS, J. M. & RAMDAS, V. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3224–3227.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, 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. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3514–3519.
- DUMAS, Y., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973a). *Acta Cryst.* B29, 1623–1630.
- DUMAS, Y., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973b). *Acta Cryst.* B29, 2913–2918.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* B26, 274–285.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- ICHIKAWA, M. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2074–2080.
- LUNDGREN, J. O. (1974). *Acta Univ. Ups.* n° 271.
- MACDONALD, A. L., SPEAKMAN, J. C. & HADŽI, D. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2, pp. 825–832.
- MATHEW, M. & SCHROEDER, L. W. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3025–3028.
- SPEAKMAN, J. C. (1972). *Struct. Bonding (Berlin)*, 12, 141–199.
- SPEAKMAN, J. C. (1973). *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Tome I, Partie II, *Neutron Diffraction*. London: The Chemical Society.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175–3187.