

Structure Cristalline de l'Hydrogène-Pyrophosphate Tripotassique Trihydraté, $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$

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

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

(Reçu le 3 janvier 1973, accepté le 23 mars 1973)

The crystal structure of $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$ has been determined from single-crystal data collected on a Nonius semi-automatic diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations, including anisotropic thermal parameters, to $R=0.059$ for 1532 observed X-ray reflexions. The hydrogen pyrophosphate anion $HP_2O_7^{3-}$ has a bent P-O-P bond with a bond angle of 132.8° and the mean P-O (bridge) distance is 1.62 \AA . The mean value of the terminal P-O distances is 1.51 \AA while the terminal P-O(H) distance is 1.574 \AA . A very short hydrogen bond (2.489 \AA), involving the acid hydrogen, is found in the structure. The bridging oxygen atom of $HP_2O_7^{3-}$ is bonded to the potassium atom and plays a role in holding the structure together.

Parmi les pyrophosphates alcalins, les seuls composés de structures cristallines connues sont le pyrophosphate tétrasodique décahydraté $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (MacArthur & Beavers, 1957; Cruickshank, 1964; McDonald & Cruickshank, 1967) et le dihydrogène-pyrophosphate disodique hexahydraté $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ (Collin & Willis, 1971); en ce qui concerne les sels de potassium, aucune investigation de structure n'apparaît dans la littérature. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une étude cristallographique d'un groupe de pyrophosphates de potassium du type $K_xH_{4-x}P_2O_7 \cdot yH_2O$.

Etude expérimentale

La méthode de préparation, les conditions de stabilité et la réactivité de $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$ ont été décrites antérieurement (Brun, 1967). Des cristaux en forme d'aiguilles ont été obtenus par recristallisation en solution aqueuse.

Les paramètres cristallins, le groupe spatial et les densités observée et calculée ont été récemment publiés (Norbert, Maurin & Larbot, 1972). Les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés en employant les angles de diffraction d'un grand nombre de réflexions déterminés par diffractométrie sur monocristal.

Données cristallographiques

$$\begin{array}{ll} a = 6,114 (4) \text{ \AA} & \beta = 90,1 (1)^\circ \\ b = 10,354 (6) & V = 1074,3 \text{ \AA}^3 \\ c = 16,97 (1) & Z = 4. \end{array}$$

Groupe spatial: $P2_1/c$ Coefficient linéaire d'absorption: $\mu_l = 143,4 \text{ cm}^{-1}$ D_m (Norbert *et al.*, 1972) = $2,148 (1) \text{ g cm}^{-3}$ (20°C) $D_c = 2,142 \text{ g cm}^{-3}$.

Le cristal utilisé pour les mesures d'intensité était assimilable à un cylindre: sa hauteur était de $0,90 \text{ mm}$

et son diamètre de $0,17 \text{ mm}$; son axe d'allongement était parallèle à l'axe cristallographique [100].

Les valeurs numériques des intensités diffractées par le cristal entièrement noyé dans le faisceau de rayons X, ont été déterminées sur un diffractomètre à trois cercles ENRAF-NONIUS.

L'intensité intégrée est enregistrée à temps constant suivant la méthode de balayage $\theta/2\theta$ et des réflexions de références sont périodiquement enregistrées. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre. Les 1816 réflexions possibles ($\theta \leq 68^\circ$) ont été explorées.

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et de volume irradié. La correction d'absorption a été effectuée en supposant le cristal cylindrique à l'aide d'un programme utilisant la méthode décrite dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1959).

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 (128 K octets).

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux de Doyle & Turner (1968) pour les atomes de phosphore, potassium et oxygène et ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1956) pour l'hydrogène. La correction de diffusion anormale pour les atomes (K et P) a été effectuée en fin d'affinement d'après les données de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Recherche de la structure

Nous avons déterminé la structure par la méthode directe de l'addition symbolique (Karle & Karle, 1966). Les facteurs de structure normalisés E ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de tempé-

rature ($B=2,6 \text{ \AA}^2$) et du facteur général d'échelle déterminées par la méthode statistique de Wilson.

La détermination des phases correspondant aux 197 facteurs de structure normalisés les plus forts ($|E| > 1,50$) a été réalisée en utilisant le programme *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1970).

Cinq solutions ont été obtenues pour les signes des 197 facteurs normalisés conservés. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle (Vidal, Lapasset & Falgueirettes, 1970), effectuée pour la solution ayant les signes les plus probables, a fait apparaître les atomes (P et K) à des distances convenables. Il est apparu que les 193 signes déterminés dans cette solution étaient tous corrects.

Un calcul initial des facteurs de structure, à partir de ces données, a fourni un indice $R=0,50$ pour 595 réflexions (avec $R = \sum(|KF_o - |F_c|| / \sum |KF_o|)$). Une nouvelle densité électronique, obtenue avec les valeurs des phases imposées par les atomes de potassium et de phosphore a permis de localiser les atomes d'oxygène du groupement pyrophosphate et des molécules d'eau. A partir de cette hypothèse, qui a donné $R=0,30$ la synthèse de Fourier suivante, calculée en introduisant tous les atomes (hydrogènes exceptés) affectés du coefficient global de température $2,6 \text{ \AA}^2$, abaisse la valeur de R jusqu'à $0,21$.

Affinement des paramètres atomiques

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). Après trois cycles d'affinement, l'indice R est $0,095$ pour les 975 réflexions les plus fortes.

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 et de la diffusion anormale des atomes de P et K. Deux cycles d'affinement, sur les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique, ont réduit l'indice R à la valeur $0,072$ pour les 1532 réflexions non nulles.

A ce stade, une série différence de Fourier, établie en limitant la sphère réciproque à $\sin \theta/\lambda = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$, a permis de mettre en évidence cinq des sept atomes d'hydrogène qui apportent 4,2% de la totalité des électrons. Les atomes d'hydrogène non détectés H(22) et H(32) ont été positionnés de façon théorique; en effet, ces deux atomes, qui appartiennent à deux molécules d'eau distinctes, sont certainement impliqués dans des liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène $W(2)$ et $W(3)$ auxquels ils sont liés et les atomes $O(2^{iv})$ et $O(7)$ de groupements pyrophosphates, les longueurs de ces deux liaisons hydrogène sont égales respectivement à $2,71$ et $2,76 \text{ \AA}$. Ces distances, inférieures à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes d'oxygène, sont compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène comme l'indique le critère énoncé par Hamilton & Ibers (1968).

Les hydrogènes H(22) et H(32) ont été placés à $1,0 \text{ \AA}$ des oxygènes $W(2)$ et $W(3)$ suivant les directions prévues des liaisons hydrogène, supposées linéaires. Après avoir attribué aux atomes d'hydrogène, les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes porteurs, l'affinement par moindres carrés a été poursuivi en affinant uniquement leurs paramètres de position.

Au cours des derniers cycles d'affinement, le poids statistique W , affecté à chaque réflexion et jusqu'ici égal à 1, a été calculé à partir du schéma de pondération classique $W = (a + b|F_o| + c|F_o|^2)^{-1}$ proposé par Cruickshank (1961) (avec $a = 2,15$, $b = -0,267$ et $c = 0,12$) et ceci pour maintenir $W(K|F_o| - |F_c|)^2$ indépendant de F_o .

La valeur finale de l'indice R pour les 1532 observations indépendantes non nulles est de $0,059$.

Dans les Tableaux 1(a) et 1(b) sont regroupés les

Tableau 1(a). Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique anisotrope $\times 10^4$

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

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

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P(1)	0,1259 (1)	0,7011 (1)	0,1491 (0,5)	115 (3)	58 (1)	23 (0,3)	1 (1)	-3 (1)	-0 (0,3)
P(2)	0,1636 (1)	0,6446 (1)	0,3201 (0,5)	119 (3)	53 (1)	23 (0,3)	-3 (1)	-0 (1)	-1 (0,3)
K(1)	0,3989 (1)	0,3727 (1)	0,3942 (0,5)	154 (3)	70 (1)	31 (0,3)	6 (1)	5 (1)	2 (1)
K(2)	0,6580 (1)	0,5120 (1)	0,1954 (0,5)	150 (3)	72 (1)	29 (0,3)	-0 (1)	2 (1)	0 (0,3)
K(3)	0,2057 (1)	0,3844 (1)	0,0476 (0,5)	196 (3)	76 (1)	29 (0,3)	-9 (1)	-2 (1)	4 (0,3)
O(1)	0,1764 (5)	0,8453 (3)	0,1724 (2)	176 (8)	58 (3)	32 (1)	-3 (3)	-11 (2)	1 (1)
O(2)	0,3315 (4)	0,6433 (3)	0,1167 (2)	146 (8)	77 (3)	28 (1)	-11 (3)	2 (2)	2 (1)
O(3)	-0,0760 (4)	0,6878 (3)	0,0997 (2)	137 (7)	83 (3)	30 (1)	-4 (3)	-13 (2)	0 (1)
O(4)	0,0678 (4)	0,6302 (2)	0,2309 (1)	114 (7)	66 (2)	26 (1)	-8 (2)	-6 (2)	0 (1)
O(5)	0,0902 (5)	0,7766 (3)	0,3484 (2)	218 (8)	55 (2)	27 (1)	-0 (3)	-0 (2)	-4 (1)
O(6)	0,0507 (4)	0,5357 (3)	0,3643 (2)	195 (8)	61 (2)	27 (1)	10 (3)	6 (2)	-1 (1)
O(7)	0,4101 (5)	0,6269 (3)	0,3161 (2)	128 (7)	73 (3)	31 (1)	-1 (3)	-2 (2)	-0 (1)
W(1)	0,6707 (6)	0,8328 (3)	0,2749 (2)	187 (9)	79 (3)	41 (1)	-11 (4)	1 (2)	-7 (2)
W(2)	0,3385 (6)	0,8955 (3)	0,4590 (2)	230 (9)	89 (3)	27 (1)	-27 (4)	6 (2)	-9 (1)
W(3)	0,6776 (5)	0,6181 (3)	0,4475 (2)	165 (8)	105 (3)	30 (1)	-9 (4)	7 (2)	1 (1)

Tableau 1(b). *Coordonnées des atomes d'hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope (Å²)*

	x	y	z	B isotrope
H(1)	0,074 (8)	0,932 (5)	0,156 (3)	3,2 Å ²
H(11)	0,812 (9)	0,812 (5)	0,279 (3)	4,3
H(12)	0,568 (9)	0,755 (6)	0,290 (3)	4,3
H(21)	0,252 (9)	0,833 (4)	0,428 (3)	4,1
H(22)	0,344 (9)	0,858 (4)	0,509 (3)	4,1
H(31)	0,805 (9)	0,592 (5)	0,421 (3)	3,9
H(32)	0,562 (8)	0,640 (5)	0,407 (3)	3,9

valeurs finales des paramètres atomiques et d'agitation thermique ainsi que les écarts-type correspondants.*

Precision des résultats

Les écarts-types sur les positions atomiques, obtenus en utilisant l'ensemble des données de diffraction

* Les facteurs de structure sont déposés en archives à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30103). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CHI 1NZ, Angleterre.

(Cruickshank & Robertson, 1953) sont de 0,001 Å pour les atomes de potassium et de phosphore, de 0,004 Å pour les atomes d'oxygène du groupement pyrophosphate et des molécules d'eau et de 0,07 Å pour les atomes d'hydrogène. Les écarts-types sur les distances, longueurs et angles de liaisons, obtenus en admettant les atomes indépendants sont mentionnés dans les Tableaux 2(a), 2(b), 3, 4, et 5.

Description de la structure

La structure cristalline de $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$, représentée sur la Fig. 1, se caractérise par un assemblage compact construit à partir d'ions hydrogéné-pyrophosphates, de molécules d'eau et d'ions K^+ . Les anions $HP_2O_7^{3-}$ forment des chaînes qui se développent à l'intérieur du cristal suivant des directions sensiblement parallèles aux trois axes cristallographiques, dans ces chaînes les anions sont connectés les uns aux autres par des liaisons hydrogène, la cohésion de l'ensemble est assurée par l'action électrostatique des ions potassium.

Tableau 2(a). *Distances interatomiques (K-O) dans les polyèdres de coordination du potassium (ecarts types entre parenthèses)*

Les positions équivalentes à la position x, y, z sont définies ci-dessous

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

	K(1)		K(2)		K(3)
$W(3^{vi})$	2,730 (4) Å	O(2)	2,753 (4) Å	$O(3^{vii})$	2,726 (3) Å
$O(3^{ii})$	2,751 (3)	$W(1^i)$	2,776 (4)	$O(5^{ii})$	2,765 (4)
O(6)	2,763 (3)	O(7)	2,809 (4)	$W(2^i)$	2,791 (4)
$O(1^i)$	2,848 (4)	$O(4^{iiii})$	2,858 (3)	$W(3^i)$	2,848 (4)
$O(2^i)$	2,896 (3)	$W(2^i)$	2,885 (3)	$W(2^{viii})$	2,848 (4)
$W(1^i)$	2,930 (4)	$O(3^{iii})$	2,937 (4)	O(2)	3,024 (4)
O(7)	2,947 (4)	$O(5^i)$	2,981 (3)	$W(1^i)$	3,150 (4)
$W(3)$	3,190 (4)	$O(1^i)$	3,007 (3)	$W(2^{ii})$	3,331 (5)
$O(1^{ii})$	3,703 (4)	$W(1)$	3,585 (3)	O(3)	3,690 (4)

Tableau 2(b). *Angles (O-K-O) faisant intervenir 2 oxygènes voisins dans les polyèdres de coordination des cations K^+*

(Ecart type sur les angles 0,1°)

$W(1^i)-K(1)-O(6)$	78,2°	$W(1^i)-K(2)-O(2)$	84,1°	$W(2^i)-K(3)-O(2)$	74,1°
$W(1^i)-K(1)-O(7)$	71,9	$W(1^i)-K(2)-O(7)$	76,3	$W(2^i)-K(3)-W(1^i)$	78,9
$W(1^i)-K(1)-O(1^i)$	74,2	$W(1^i)-K(2)-O(1^i)$	74,0	$W(2^i)-K(3)-W(3^i)$	77,9
$W(1^i)-K(1)-O(2^i)$	84,5	$W(1^i)-K(2)-O(5^i)$	82,8	$W(2^i)-K(3)-O(3^{vii})$	105,3
$W(1^i)-K(1)-O(3^{iii})$	80,5	$W(1^i)-K(2)-W(2^i)$	83,9	$W(2^i)-K(3)-W(2^{viii})$	70,1
$W(3)-K(1)-O(1^i)$	72,8	$O(3^{iii})-K(2)-O(4^{iiii})$	50,3	$O(5^{ii})-K(3)-O(2)$	106,0
$W(3)-K(1)-O(7)$	53,4	$O(3^{iii})-K(2)-O(2)$	80,1	$O(5^{ii})-K(3)-W(1^i)$	58,5
$W(3)-K(1)-O(6)$	88,7	$O(3^{iii})-K(2)-O(7)$	116,1	$O(5^{ii})-K(3)-W(3^i)$	75,8
$W(3^{vi})-K(1)-W(3)$	77,6	$O(3^{iii})-K(2)-W(2^i)$	75,6	$O(5^{ii})-K(3)-O(3^{vii})$	106,7
$W(3^{vi})-K(1)-O(3^{iii})$	82,2	$O(4^{iiii})-K(2)-O(1^i)$	78,0	$O(5^{ii})-K(3)-W(2^{viii})$	147,9
$W(3^{vi})-K(1)-O(2^i)$	101,0	$O(4^{iiii})-K(2)-O(7)$	98,0	O(2)—K(3)— $W(2^{viii})$	54,8
$W(3^{vi})-K(1)-O(6)$	91,5	$O(4^{iiii})-K(2)-O(5^i)$	86,9	O(2)—K(3)— $W(1^i)$	73,7
$O(3^{ii})-K(1)-O(6)$	83,0	O(2)—K(2)— $W(2^i)$	76,9	$O(3^{vii})-K(3)-W(3^i)$	80,4
$O(3^{ii})-K(1)-O(2^i)$	80,9	O(2)—K(2)—O(7)	79,5	$O(3^{vii})-K(3)-W(2^{viii})$	79,5
$O(1^i)-K(1)-O(2^i)$	51,2	$O(1^i)-K(2)-O(7)$	83,2	$W(1^i)-K(3)-W(3^i)$	75,4
$O(1^i)-K(1)-O(7)$	83,6	$O(1^i)-K(2)-O(5^i)$	62,7		
$O(6)-K(1)-O(7)$	52,5	$W(2^i)-K(2)-O(5^i)$	55,0		

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 2(a).

La coordination du potassium

Les environnements des trois cations potassium indépendants sont représentés par des polyèdres irréguliers, les indices de coordination ont les valeurs 8 pour les cations K(1) et K(2) et la valeur 7 pour le cation K(3). Nous avons pris en considération pour définir ces polyèdres de coordination, représentés sur la Fig. 2, uniquement les distances K–O inférieures à 3,19 Å; dans le Tableau 2(a), les distances K–O jusqu'à 3,70 Å ont été reportées. Les distances moyennes correspondant à la coordinence 8 autour de K(1) et K(2) sont respectivement de 2,882 et 2,876 Å, tandis que la distance moyenne dans le polyèdre de coordination autour de K(3) est 2,879 Å. Les distances moyennes K–O, correspondant à l'indice de coordination 8, sont en accord avec la valeur (2,85 Å) indiquée par Baur (1970) dans son étude sur la variation des longueurs de liaison dans les polyèdres de coordination.

Les distorsions de ces polyèdres de coordination,

illustrées par le domaine important des longueurs de liaisons électrostatiques K–O et par des angles O–K–O reportés dans le Tableau 2(b), sont importantes. Elles sont dues essentiellement au fait que les atomes de potassium et de phosphore partagent des éléments communs de leurs polyèdres de coordination. Ces effets selon les règles de Pauling (Pauling, 1960), conduisent à des répulsions électrostatiques entre cations qui se matérialisent par des augmentations de longueurs de liaisons et des diminutions d'angles dans les polyèdres de coordination. Le polyèdre relatif à K(2) partage la face [O(2), W(1ⁱ), W(2ⁱ)] avec K(3) et la face [O(1ⁱ), W(1ⁱ), O(7)] avec K(1); les polyèdres K(3) et K(2) partagent des arêtes avec des tétraèdres PO₄ (Fig. 1). Des déformations sont également dues au fait que certaines arêtes des polyèdres, W(3)–O(7) dans K(1), W(2ⁱ)–O(5ⁱ) dans K(2), W(1ⁱ)–O(5ⁱⁱ) et W(2ⁱⁱⁱ)–O(2) dans K(3) correspondent à des directions donneur–accepteur de liaisons hydrogène, ce qui se traduit par une diminution importante de l'angle W–K–O.

Liaisons hydrogènes et molécules d'eau

La localisation des atomes d'hydrogène H(1), H(11), H(12) H(23) et H(33) à partir des cartes de série dif-

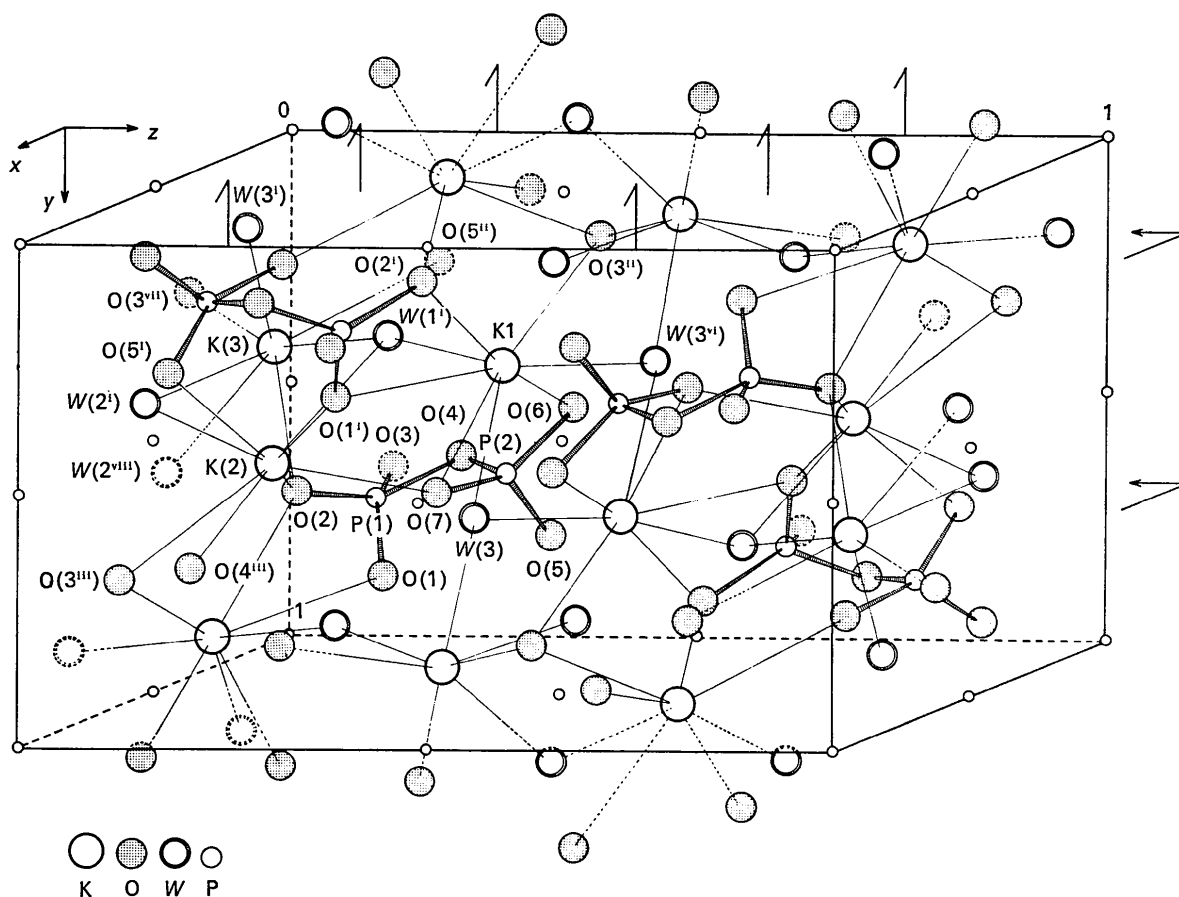


Fig. 1. Arrangement atomique dans la maille élémentaire. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau (W) et les directions des liaisons hydrogènes n'ont pas été mentionnés.

férence, (les atomes H(22) et H(32) ayant été positionnés par le calcul comme on l'a indiqué précédemment), est en accord avec le réseau de liaisons hydrogène qui peut être déduit à partir des distances interatomiques O—O les plus courtes. Il existe, en effet, cinq distances interatomiques comprises entre 2,49 et 2,90 Å qui suggèrent une localisation de ces hydrogènes, au-delà, la distance interatomique O—O la plus proche de ces valeurs est supérieure à 3,25 Å. Les distances et angles décrivant le réseau de liaisons hydrogène, représenté sur la Fig. 3, sont rassemblés dans le Tableau 3. Dans le Tableau 4 sont mentionnés les angles de valence des molécules d'eau ainsi que les angles $O(A)\cdots W(D)\cdots O(A)$ formés par les deux atomes accepteurs liés par liaisons hydrogène au même atome donneur.

On constate que les écarts à la linéarité des liaisons hydrogène sont importants lorsque les atomes d'hydrogène forment des liaisons hydrogène entre deux atomes d'oxygène appartenant au même polyèdre de coordina-

tion d'un cation potassium. Dans ces cas, la position des hydrogènes pourrait être modifiée par répulsion électrostatique du cation K^+ . Ce phénomène est observé dans la structure de $CaHPO_4$ (Dickens, Bowen & Brown, 1972) où un écart à la linéarité de 40° se produit pour un atome d'hydrogène lié par liaison hydrogène à deux atomes appartenant au même polyèdre de coordination du calcium. Les trois autres liaisons hydrogène $W(1)-H(12)\cdots O(7)$, $W(3)-H(31)\cdots O(6^{III})$ et $O(1)H(1)\cdots O(6^V)$, compte tenu des écarts-type de 5° sur les angles, sont linéaires.

La distance inter-pyrophosphate $O(1)\cdots O(6^V)$ de 2,489 dans la liaison hydrogène $O(1)-H(1)\cdots O(6^V)$ se situe dans le domaine des plus courtes liaisons hydrogène connues et implique une liaison très énergétique. La longueur de liaison $O(1)-H(1)$ de 1,13 (5) Å est en accord avec le fait bien connu (Hamilton & Ibers, 1968) que la distance $d(O-H)$ tend à augmenter lorsque $d(O-H\cdots O)$ diminue.

Tableau 3. Distances (Å) et angles ($^\circ$) décrivant les liaisons hydrogène dans $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$

(Ecart-type entre parenthèses)

	O—H	O \cdots H	O—H \cdots O	\angle O—H \cdots O
$W(1)-H(11)\cdots O(5^{III})$	0,89 (7) Å	2,10 (7) Å	2,908 (6) Å	150 (5) $^\circ$
$W(1)-H(12)\cdots O(7)$	1,05 (7)	1,70 (7)	2,751 (6)	178 (5)
$W(2)-H(21)\cdots O(5)$	0,99 (7)	1,78 (7)	2,708 (6)	156 (5)
$W(2)-H(22)\cdots O(2^{IV})$	0,93 (7)	1,83 (7)	2,707 (5)	156 (5)
$W(3)-H(31)\cdots O(6^{III})$	0,94 (6)	1,88 (5)	2,817 (6)	177 (5)
$W(3)-H(32)\cdots O(7)$	1,01 (6)	1,81 (5)	2,765 (6)	157 (5)
$O(1)-H(1)\cdots O(6^V)$	1,13 (5)	1,36 (5)	2,489 (5)	179 (5)

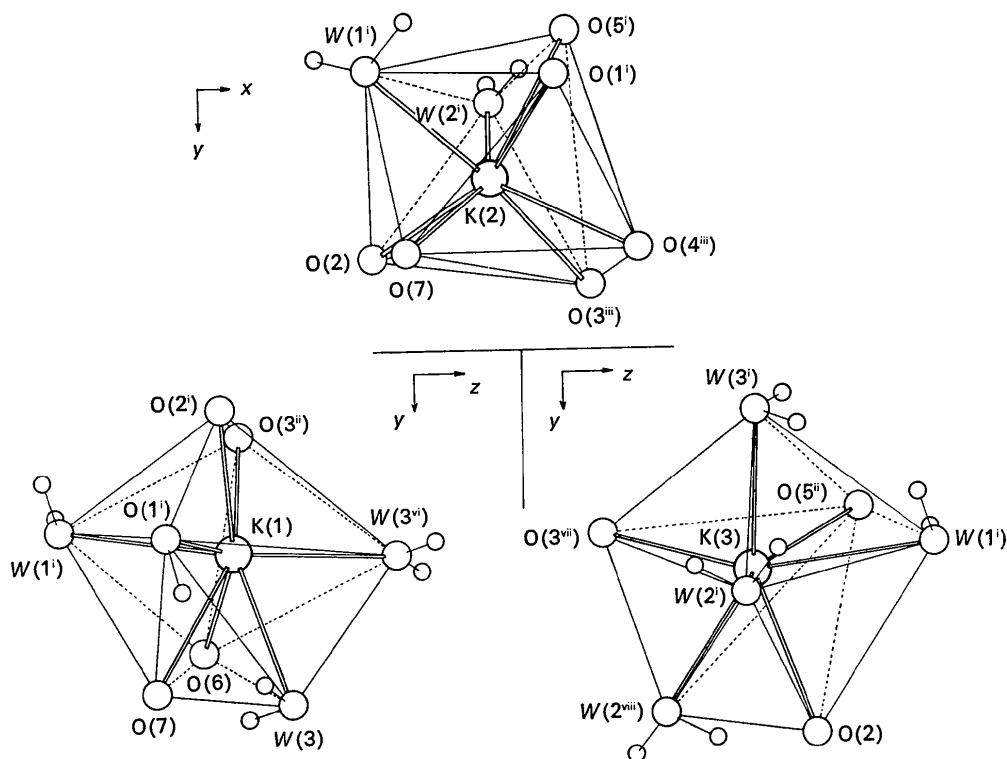


Fig. 2. Polyèdres de coordination des cations K^+ vus en projection, suivant c^- pour $K(2)$ et suivant a pour $K(2)$ et $K(3)$.

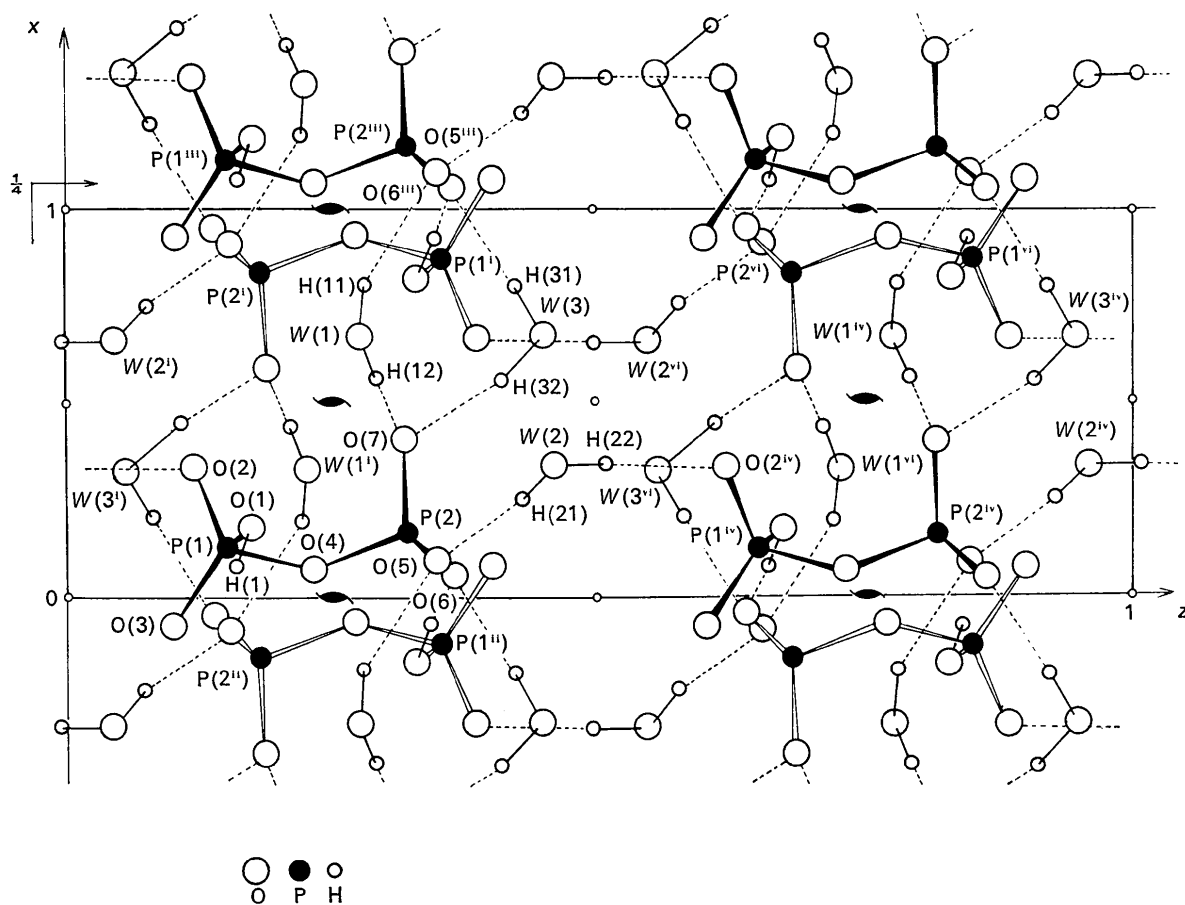
Tableau 4. Géométrie des molécules d'eau et angles $O(A)\cdots W(D)\cdots O(A)$ dans $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$

Les écarts types sur les angles sont donnés entre parenthèses.

	H-W-H	O(A)⋯W(D)⋯O(A)
O(5 ⁱⁱⁱ)⋯H(11)-W(1)-H(12)⋯O(7)	112 (6)°	104,3 (2)°
O(5)⋯H(21)-W(2)-H(22)⋯O(2 ^{iv})	103 (5)	127,5 (2)
O(6 ⁱⁱⁱ)⋯H(31)-W(3)-H(32)⋯O(7)	109 (5)	94,8 (2)

Tableau 5. Dimensions de l'anion hydrogénéopyrophosphate (écarts-type entre parenthèses)

Liaison	Angles	Distances
P(1)-O(4) 1,610 (3) Å	P(1)-O(4)-P(2) 132,8 (3)°	P(1)-P(2) 2,968 (2) Å
P(1)-O(1) 1,574 (3)	O(4)-P(1)-O(1) 105,1 (3)	O(4)-O(1) 2,527 (4)
P(1)-O(2) 1,497 (3)	O(4)-P(1)-O(2) 108,7 (3)	O(4)-O(2) 2,526 (4)
P(1)-O(3) 1,497 (3)	O(4)-P(1)-O(3) 104,9 (3)	O(4)-O(3) 2,465 (4)
P(2)-O(4) 1,629 (3)	O(1)-P(1)-O(2) 107,9 (3)	O(1)-O(2) 2,483 (4)
P(2)-O(5) 1,516 (3)	O(1)-P(1)-O(3) 112,9 (3)	O(1)-O(3) 2,559 (4)
P(2)-O(6) 1,521 (3)	O(2)-P(2)-O(3) 116,7 (3)	O(2)-O(3) 2,549 (4)
P(2)-O(7) 1,520 (3)	O(4)-P(2)-O(5) 105,7 (3)	O(4)-O(5) 2,508 (4)
O(1)-H(1) 1,13 (6)	O(4)-P(2)-O(6) 103,2 (3)	O(4)-O(6) 2,468 (4)
	O(4)-P(2)-O(7) 107,6 (3)	O(4)-O(7) 2,541 (4)
	O(5)-P(2)-O(6) 112,2 (3)	O(5)-O(6) 2,520 (4)
	O(5)-P(2)-O(7) 114,6 (3)	O(5)-O(7) 2,555 (4)
	O(6)-P(2)-O(7) 112,6 (3)	O(6)-O(7) 2,529 (4)
	P(1)-O(1)-H(1) 125 (3)	

Fig. 3. Représentation en projection sur le plan xOz du réseau de liaisons hydrogène. Les groupes pyrophosphates, de cote supérieur à 0,5, ont été représentés en traits pleins. Les cations K^+ n'ont pas été mentionnés. Les liaisons hydrogène sont notées en tirets.

Les 3 molécules d'eau ont des entourages semblables. Chaque atome d'oxygène de molécule d'eau forme cinq liaisons, deux liaisons covalentes O-H et trois liaisons électrostatiques avec des cations K^+ ; ce type de coordination semble apparaître uniquement en présence d'ions de métaux alcalins. On le rencontre en particulier dans la structure de $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (McDonald & Cruickshank, 1967) et dans la structure du perxenate de sodium octahydraté (Ibers, Hamilton & MacKenzie, 1964).

L'anion hydrogéné pyrophosphate

Les dimensions de l'anion $HP_2O_7^{3-}$ sont données dans le Tableau 5. Pour les différents atomes du groupement pyrophosphate nous avons calculé les valeurs des écarts quadratiques moyens suivant les trois axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique.

Tableau 6. 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)	0,147	0,990	-0,031	0,138
	0,177	0,021	0,997	0,075
	0,186	0,140	0,071	-0,988
P(2)	0,150	0,990	0,138	0,034
	0,169	0,142	-0,969	-0,204
	0,183	0,007	0,206	-0,978
O(1)	0,179	0,422	-0,873	0,246
	0,175	0,827	0,482	0,290
	0,222	0,372	-0,081	-0,925
O(2)	0,163	0,959	0,245	-0,140
	0,210	0,125	-0,812	-0,570
	0,200	0,253	-0,529	0,810
O(3)	0,153	0,943	0,052	0,328
	0,212	0,107	0,889	-0,446
	0,215	0,315	-0,456	-0,833
O(4)	0,143	0,967	0,164	0,197
	0,190	0,077	-0,918	0,389
	0,196	0,244	-0,360	-0,900
O(5)	0,203	1,000	-0,010	-0,021
	0,170	0,015	0,945	0,325
	0,201	0,007	-0,325	0,946
O(6)	0,194	0,598	0,603	-0,529
	0,175	0,536	-0,791	-0,295
	0,204	0,596	0,107	0,796
O(7)	0,156	0,998	0,018	0,053
	0,199	0,022	-0,998	-0,061
	0,212	0,052	0,062	-0,997

L'analyse des résultats, reportés dans le Tableau 6, montre que les paramètres d'agitation thermique des atomes de phosphore et de l'atome d'oxygène du pont sont comparables, et que ceux relatifs aux atomes d'oxygène terminaux sont plus élevés. Ces résultats diffèrent de ceux observés dans les composés $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ et $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ où les deux tétraèdres PO_4 , formant le groupement pyrophosphate vibrent individuellement et où l'oxygène du pont présente les paramètres vibrationnels les plus élevés. La différence entre ces deux types de vibrations du groupement pyrophosphate semble provenir du fait que, dans $K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$, l'oxygène du pont O(4) est coordonné à l'atome de potassium $K(2^x)$ par une liaison électrostatique assez forte [distance $K(2^x)-O(4)$: 2,858 Å], tandis que dans les composés $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ et $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ l'oxygène du pont ne joue pratiquement aucun rôle dans la cohésion de ces structures.

Les longueurs de liaisons P(1)-O(4) et P(2)-O(4) correspondant au pont oxygène sont légèrement différentes 1,610 et 1,629 Å.

La longueur de liaison P(1)-O(1) (1,574 Å) et l'angle P(1)-O(1)-H(1) sont en accord avec les valeurs trouvées dans différents orthophosphates acides.

La valeur moyenne des angles O-P-O (pont) ($105,9^\circ$) est inférieure à la valeur moyenne des angles O-P-O ($112,8^\circ$) relatifs à des oxygènes terminaux; cette déformation des tétraèdres PO_4 de l'anion pyrophosphate, observée également dans les structures connues de pyrophosphates, peut être attribuée à une répulsion électrostatique entre les atomes d'oxygène terminaux (Lynton & Truter, 1960). Dans le Tableau 7, la géométrie du groupement pyrophosphate, relative aux deux pyrophosphates alcalins de structures connues, est comparée à celle obtenue dans ce travail.

Selon Collin & Willis (1971), l'angle du pont oxygène relatif au groupement pyrophosphate, doit être d'autant plus grand que le caractère de liaison π entre le phosphore et l'oxygène est plus marqué, c'est à dire, que la longueur de liaison P-O (pont) est plus courte. Les longueurs et l'angle de liaison du pont oxygène ($132,8^\circ$) observés dans ce travail s'intègrent correctement dans cette corrélation.

Conclusion

Cette étude a permis de déterminer la géométrie de l'anion hydrogéné pyrophosphate $HP_2O_7^{3-}$ et de mettre en évidence une distance interpyrophosphate de

Tableau 7. Comparaison des dimensions des groupements pyrophosphate dans $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ et $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ avec celles trouvées dans ce travail

	$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	$K_3HP_2O_7 \cdot 3H_2O$
P-O (terminal)	$1,493 \pm 0,002$ Å	$1,510 \pm 0,015$ Å	$1,497-1,519$ Å
P-O (pont)	$1,598 \pm 0,001$	$1,610 \pm 0,015$	$1,610-1,629$
P-O(p)-P	$136,1^\circ$	$133,6^\circ$	$132,8^\circ$
O(p)-P-O (moyenne)	$105,6$	105	$105,9$
O-P-O (moyenne)	$112,9$	113	$112,8$
P-P	$2,965$ Å	$2,925$ Å	$2,968$ Å

2,489 Å correspondant à une liaison hydrogène très courte. Par ailleurs on remarque que l'oxygène du pont intervient dans la cohésion de la structure en formant une liaison électrostatique avec un atome de potassium. Les polyèdres de coordination de ions K^+ présentent des déformations importantes et chaque molécule d'eau est lié à trois atomes de potassium.

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

Références

- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **6**, 129–155.
 BRUN, L. (1967). *Rev. Chim. Minér. Fr.* **4**, 839–897.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 COLLIN, R. L. & WILLIS, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 291–302.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 672–673.
 CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 698–705.
 DICKENS, J., BOWEN, J. S. & BROWN, W. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 797–806.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 15–18. New York: Benjamin.
 IBERS, J. A., HAMILTON, W. C. & MACKENZIE, D. R. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1412–1418.
International Tables for X-ray Crystallography (1959). Vol. II, pp. 291–294. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 214. Birmingham: Kynoch Press.
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
 LAPASSET, J. (1972). Thèse, Montpellier.
 LYNTON, H. & TRUTER, M. R. (1960). *J. Chem. Soc.* pp. 5112–5118.
 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.
 NORBERT, A., MAURIN, M. & LARBOT, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 401–404.
 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.
 VIDAL, J. P., LAPASSET, J. & FALGUEIRETTES, J. (1970). *Rev. Chim. Minér.* **7**, 611–622.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1630

The Crystal and Molecular Structure of Morphine Hydrochloride Trihydrate

BY LEIF GYLBERT

Department of Medical Physics, Karolinska Institutet, Stockholm, S-104 01 Sweden

(Received 19 March 1973; accepted 22 March 1973)

The alkaloid morphine crystallizes as hydrochloride trihydrate in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with the unit-cell dimensions $a = 13.019$, $b = 20.750$, $c = 6.941$ Å. Three-dimensional data were collected on an automatic linear diffractometer. The structure was determined by the heavy-atom technique and the positions of the hydrogen atoms were established by difference syntheses. Refinement by full-matrix least-squares methods resulted in a final R value of 0.046 for 1089 observed reflexions. The morphine molecules, connected by $N-H \cdots O$ hydrogen bonds, form chains about the 2_1 axes parallel to \mathbf{a} and the chains are connected *via* water molecules and chloride ions. The packing of the molecules and the hydrogen bonding system are very similar to those earlier found in the structures of morphine hydroiodide dihydrate and codeine hydrobromide dihydrate.

Introduction

The chemical structure of morphine, which is the principal alkaloid of opium, was established by Gates & Tschudi (1952), who succeeded in synthesizing the complete molecule. Gulland & Robinson (1925) had already proposed exactly the same structure but were unable to confirm it. The molecular structure of morphine was determined from two projections of the hydroiodide dihydrate by Mackay & Hodgkin (1955)

and the chemical structure was thereby verified. The absolute configuration of the morphine skeleton was established by Kartha, Ahmed & Barnes (1962), who made a full three-dimensional crystal structure determination of codeine (3-methoxymorphine) hydrobromide dihydrate. Since several attempts have been made to explain the pharmacological effects of morphine in terms of its stereochemical structure it was considered valuable to determine the three-dimensional structure of morphine in more detail.