

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 \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

$C2/c$ ou Cc , la densité observée ont été donnés par Norbert, Maurin & Larbot (1972). Les paramètres ont été confirmés par affinement en utilisant les angles de diffraction de réflexions déterminées par diffractométrie sur monocristal.

Données cristallographiques

$a = 17,19$ (1), $b = 8,975$ (5), $c = 10,921$ (8) Å, $\beta = 128,59$ (5)°, $V = 1316,8$ Å³, $Z = 4$, groupes spatiaux possibles $C2/c$ ou Cc , groupe réel $C2/c$, $D_m = 2,375$ (1) g cm⁻³, $D_c = 2,372$ g cm⁻³, coefficient linéaire d'absorption $\mu_r(\text{Mo } K\alpha) = 15,8$ cm⁻¹.

Le cristal utilisé pour les mesures d'intensité était une plaquette en forme de losange (0,10 × 0,08 × 0,05 mm). 1934 réflexions indépendantes ont été mesurées suivant la méthode de balayage $\theta/2\theta$, à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-3, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène monochromatisé par un cristal de graphite. Les réflexions ont été explorées jusqu'à une valeur de $\sin \theta/\lambda$ égale à 0,72 Å⁻¹; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées.

L'étude de la distribution des facteurs de structures normalisés indique la présence d'un centre de symétrie dans le cristal, ce qui impose le choix du groupe $C2/c$, un essai de doublage de fréquence par génération du second harmonique a confirmé ce choix.

Détermination et affinement de la structure

La détermination des phases correspondant à 300 facteurs de structure normalisés ($E > 1,40$), réalisée en utilisant le programme *LSAM* (Germain, Main & Woolson, 1970), a permis de localiser tous les atomes exceptés ceux d'hydrogène. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope a conduit à un facteur d'accord ($R = \sum |KF_o| - |F_c| / \sum |KF_o|$) de 0,077 pour les 832 réflexions indépendantes conservées qui vérifiaient l'inégalité $(\sqrt{N_T})/N < 0,5$ (N_T étant le nombre de coups enregistrés lors de la mesure d'une réflexion et de son fond continu, et N le nombre de coups pour la réflexion seule).

Une série différence à ce stade de l'affinement a permis de localiser les atomes d'hydrogène H(2) et H(3). L'atome H(1), impliqué probablement dans une liaison hydrogène cristallographiquement symétrique entre deux atomes d'oxygène se déduisant par un centre de symétrie [$dO(5) \cdots O(5^{iv}) = 2,45$ Å], n'apparaît pas au centre de symétrie sur la série différence, par contre deux sites pour l'hydrogène H(1) a été ignoré provisoirement et l'atome H(1) a été positionné sur le centre de symétrie. Les affinements ont été poursuivis par la MacDonald, Speakman & Hadži (1972), qui conduit à deux sites pour l'hydrogène H(1) a été ignoré provi-

soirement et l'atome H(1) a été positionné sur le centre de symétrie. Les affinements ont été poursuivis par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962), en introduisant les atomes d'hydrogène auxquels ont été attribués les coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes porteurs augmentés d'une unité, en tenant compte de l'anisotropie de l'agitation thermique pour les atomes de K, P, O et de la diffusion anormale des atomes de K et P; le poids statistique attribué à chaque réflexion est égal à $1/kF_o$ où k est l'erreur relative sur F_o provenant des fluctuations statistiques de comptage. Trois cycles font converger le facteur d'accord R à 0,061 ($R_w = 0,039$) pour les 832 réflexions conservées. Une série différence effectuée en fin d'affinement en éliminant la contribution de l'hydrogène H(1) ne fait pas apparaître les deux pics symétriques par rapport au centre observés précédemment.

Les affinements ont été également effectués dans le groupe Cc , ils ont conduit à un indice R de 0,066 ($R_w = 0,048$) pour le même nombre de réflexions, mais des considérations géométriques sur les longueurs de liaison nous ont conduit à rejeter ce groupe.

Les paramètres de position atomique sont consignés dans le Tableau 1, le Tableau 2 donne les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique.*

* 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 33735: 10 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*

(a) Les atomes de K, P et O

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
K(1)	0,5000	-0,0594 (3)	0,2500
K(2)	0,5483 (1)	0,5544 (2)	0,1145 (2)
P(1)	0,3227 (2)	0,1904 (2)	0,3090 (3)
P(2)	0,5324 (2)	0,2602 (2)	0,4845 (3)
O(1)	0,3260 (4)	0,1833 (6)	0,4469 (5)
O(2)	0,2649 (4)	0,0574 (6)	0,1928 (5)
O(3)	0,2826 (4)	0,3318 (6)	0,2111 (6)
O(4)	0,4326 (3)	0,1661 (5)	0,3635 (6)
O(5)	0,5108 (4)	0,4206 (5)	0,4204 (6)
O(6)	0,5674 (4)	0,2473 (6)	0,6473 (6)
O(7)	0,6012 (3)	0,1845 (6)	0,4558 (6)

(b) Les atomes d'hydrogène. (X) Valeurs obtenues par rayons-X. (C) Valeurs calculées par minimisation de l'énergie électrostatique.

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	X	0,500	0,500	0,500
	C	0,500 (3)	0,497 (3)	0,502 (4)
H(2)	X	0,664 (6)	0,178 (7)	0,532 (10)
	C	0,675 (2)	0,173 (3)	0,541 (3)
H(3)	X	0,234 (6)	-0,015 (7)	0,206 (10)
	C	0,239 (5)	-0,024 (3)	0,220 (5)

Description de la structure

Nous avons représenté, sur la Fig. 1, la projection de la structure sur le plan *ac*. La codification des atomes sur les figures et dans le texte, se déduisant du motif de base par symétrie, correspond aux transformations indiquées en tête du Tableau 5.

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

	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ (Å)	Cosinus directeurs		
		<i>OX</i>	<i>OY</i>	<i>OZ</i>
K(1)	0,185	0,992	0,000	0,130
	0,114	0,000	-1,000	0,000
	0,164	0,130	0,000	0,992
K(2)	0,175	0,967	-0,253	-0,037
	0,140	0,246	0,883	0,400
	0,146	0,068	0,396	-0,916
P(1)	0,127	0,861	-0,567	-0,110
	0,087	0,578	0,799	0,166
	0,147	0,007	0,199	-0,980
P(2)	0,122	0,893	0,138	-0,429
	0,117	0,028	0,933	0,359
	0,140	0,450	-0,332	0,829
O(1)	0,154	0,863	0,487	0,135
	0,160	0,476	-0,873	0,109
	0,115	0,171	-0,030	-0,985
O(2)	0,178	0,904	-0,159	-0,398
	0,142	0,038	0,955	-0,294
	0,106	0,427	0,250	0,869
O(3)	0,134	0,748	0,661	-0,053
	0,101	0,663	-0,741	0,109
	0,167	0,033	-0,117	-0,993
O(4)	0,045	0,553	-0,677	-0,485
	0,122	0,802	0,274	0,531
	0,147	0,226	0,683	-0,694
O(5)	0,186	0,996	0,086	0,013
	0,098	0,084	-0,994	0,070
	0,141	0,019	-0,069	-0,997
O(6)	0,189	0,712	-0,242	-0,659
	0,119	0,085	0,961	-0,262
	0,139	0,697	0,131	0,705
O(7)	0,081	0,898	-0,301	-0,322
	0,203	0,006	-0,723	0,691
	0,121	0,441	0,622	0,647

Liaisons hydrogène

Les positions des atomes d'hydrogène H(2) et H(3), obtenues à partir 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 dérivant des travaux de Bertaut (1952). Dans ces calculs, nous avons fixé, dans un premier temps, la distance $d(\text{O}-\text{H})$ du groupement hydroxyle à 1,00 Å, lorsque le minimum d'énergie électrostatique a été cerné, nous avons fait varier la distance $d(\text{O}-\text{H})$ par pas de 0,01 Å. Pour l'atome H(1) qui n'apparaît pas nettement en série différence, le calcul a été effectué en faisant varier la distance $d(\text{O}-\text{H})$ de 1,10 à 1,30 Å; le minimum d'énergie électrostatique a été obtenu lorsque H(1) se situe sur le centre de symétrie. Les coordonnées atomiques calculées des atomes d'hydrogène sont reportées dans le Tableau 1(b), ces résultats confirment les résultats 'rayons X' pour les atomes H(2) et H(3). Sur les coordonnées, on note seulement trois écarts supérieurs à σ_x (σ_x = écart type du résultat 'rayons X').

Les longueurs et les angles décrivant le réseau de liaisons hydrogène sont reportés dans le Tableau 3. Ces liaisons qui mettent en jeu des hydrogènes acides sont très énergétiques, les liaisons O(2)...O(3^v) et O(7)...O(3^{viii}), respectivement égales à 2,634 et 2,583 Å, sont de types asymétriques, comme le confirment les longueurs de liaisons P—O accepteur et P—O donneur. La liaison O(5)...O(5^{iv}) reliant deux groupements pyrophosphates est une liaison hydrogène à symétrie imposée (Catti & Ferraris, 1976), cette liaison que l'on peut appeler aux liaisons de type *A* des sels d'acides carboxyliques (Speakman, 1972) conduit à la formation d'un dimère (H₂P₂O₇-H-P₂O₇H₂)³⁻.

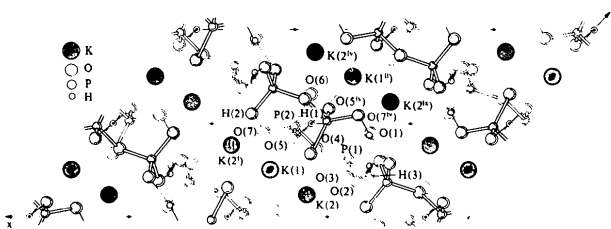


Fig. 1. Projection suivant *b* de la structure.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) décrivant les liaisons hydrogène

Les valeurs supérieures se réfèrent aux coordonnées des atomes d'hydrogène obtenus par rayons-X. Les valeurs inférieures correspondent aux hydrogènes positionnés par le calcul.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>AB</i>	<i>BC</i>	<i>BD</i>	<i>CD</i>	<i>DE</i>	$\angle ABC$	$\angle ABD$	$\angle BCD$	$\angle BDE$
P(2)—O(5)—H(1)—O(5 ^{iv})—P(2 ^{iv})					1,541 (5)	1,224	2,448 (10)	1,224	1,541 (5)	108,8 (1)	108,8 (1)	180	108,8 (1)
P(2)—O(7)—H(2)...O(3 ^{vii})—P(2 ^{vii})					1,556 (5)	0,86 (8)	2,583 (7)	1,74 (8)	1,520 (6)	119 (5)	111,4 (3)	168 (9)	115,1 (3)
						1,01 (3)		1,61 (3)		122 (2)		162 (3)	
P(1)—O(2)—H(3)...O(3 ^v)—P(1 ^v)					1,565 (6)	0,91 (8)	2,634 (7)	1,76 (7)	1,520 (6)	124 (5)	117,4 (3)	160 (7)	118,6 (3)
						0,99 (5)		1,65 (4)		120 (2)		170 (6)	

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

Liaisons		Angles		Distances	
P(1)—O(4)	1,602 (5) Å	P(1)—O(4)—P(2)	130,0 (3)°	P(1)—P(2)	2,906 (3) Å
P(1)—O(1)	1,472 (5)	O(1)—P(1)—O(1)	109,3 (3)	O(4)—O(1)	2,508 (7)
P(1)—O(2)	1,565 (6)	O(4)—P(1)—O(2)	101,7 (3)	O(4)—O(2)	2,455 (7)
P(1)—O(3)	1,520 (6)	O(4)—P(1)—O(3)	106,7 (3)	O(4)—O(3)	2,505 (7)
P(2)—O(4)	1,605 (5)	O(1)—P(1)—O(2)	113,4 (3)	O(1)—O(2)	2,539 (7)
P(2)—O(5)	1,541 (5)	O(1)—P(1)—O(3)	117,8 (3)	O(1)—O(3)	2,563 (7)
P(2)—O(6)	1,483 (6)	O(2)—P(1)—O(3)	106,7 (3)	O(2)—O(3)	2,475 (8)
P(2)—O(7)	1,556 (5)	O(4)—P(2)—O(5)	106,6 (3)	O(4)—O(5)	2,523 (7)
		O(4)—P(2)—O(6)	111,8 (3)	O(4)—O(6)	2,559 (7)
P—O(<i>T</i>) moyen	1,523	O(4)—P(2)—O(7)	99,3 (3)	O(4)—O(7)	2,409 (6)
P—O(<i>B</i>) moyen	1,603	O(5)—P(2)—O(6)	114,8 (3)	O(5)—O(6)	2,548 (7)
P—O moyen	1,543	O(5)—P(2)—O(7)	108,4 (3)	O(5)O(7)	2,511 (7)
		O(6)—P(2)—O(7)	114,6 (3)	O(6)—O(7)	2,558 (7)

Le groupement pyrophosphate

Les dimensions de l'anion pyrophosphate sont reportées dans le Tableau 4. La projection du groupement pyrophosphate suivant la direction P—P (Fig. 2) montre que la configuration de l'anion est pratiquement éclipse; le plan perpendiculaire au plan défini par P(1), P(2) et l'oxygène du pont O(4) et contenant l'axe de projection P(1)—P(2) permet de différencier les oxygènes terminaux O(*T*) du groupement pyrophosphate. Les atomes situés du même côté que l'oxygène du pont par rapport au plan précédemment défini seront appelés oxygènes terminaux *cis* alors que les autres seront appelés oxygènes terminaux *trans*. Une rotation de 10,1° autour de l'axe P—P est nécessaire pour superposer les oxygènes *cis* O(7) et O(2) sur cette projection.

L'analyse des longueurs des axes principaux d'agitation thermique (Tableau 2) montre que l'anisotropie est peu marquée, on observe cependant que ce sont les oxygènes des groupements hydroxyles qui présentent l'anisotropie la plus élevée. Si la liaison hydrogène à symétrie imposée résultait d'un désordre statistique du proton de part et d'autre du centre de symétrie, l'atome d'oxygène porteur O(5) serait affecté également par ce désordre qui devrait se traduire par une anisotropie d'agitation thermique prononcée pour cet atome; or les paramètres vibrationnels de cet atome sont comparables à ceux des atomes O(2) et O(7).

Les angles O—P—O, mettant en jeu l'oxygène du pont O(4) et les oxygènes terminaux *cis* O(2) et O(7), sont inférieurs de 8° environ à ceux qui mettent en jeu O(4) et les oxygènes *trans*. La présence de groupements hydroxyles induit des variations importantes des angles O—P—O de l'anion pyrophosphate; dans notre cas une variation de 19° est observée entre l'angle le plus petit O(4)—P(1)—O(7) (99,2°) et le plus élevé O(1)—P(1)—O(3) (117,9°), alors que dans les pyrophosphates neutres alcalins la variation des angles O—P—O est de l'ordre de 12 à 13°.

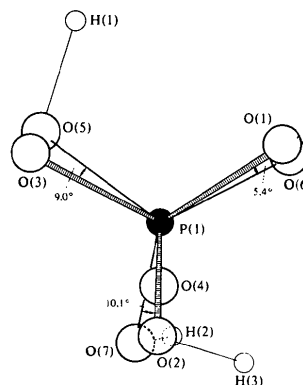


Fig. 2. Projection de l'anion pyrophosphate suivant la direction P—P.

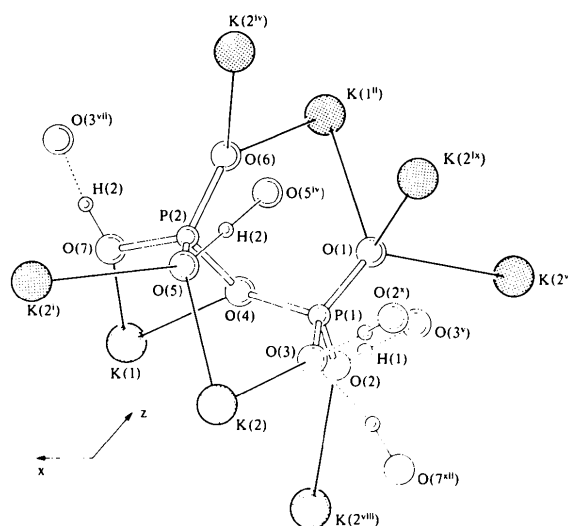


Fig. 3. Projection, suivant *b*, de l'anion pyrophosphate et de son environnement. Les liaisons K—O sont matérialisées en traits pleins, les liaisons hydrogène sont représentées en tirets.

Sur la Fig. 3, nous avons représenté une projection de l'anion pyrophosphate et de son environnement. On remarque que huit cations potassium seulement sont coordonnés aux oxygènes d'un groupement pyrophosphate qui se comporte dans cette structure uniquement en monodentate et bidentate vis à vis des cations. Les atomes O(1), O(3) et O(5) présentent un environnement tétraédrique alors que tous les autres oxygènes présentent un environnement trigonal.

Coordination des cations et cohésion cristalline

Les distances interatomiques K—O inférieures à 3,70 Å ont été reportées dans le Tableau 5. L'atome K(1) en position particulière sur l'axe d'ordre 2 présente un indice de coordination égal à 8, le polyèdre engendré est une bipyramide à base carrée dont les deux sommets se seraient dédoublés (octaèdre bicapé); l'indice de K(2) est égal à 7 et son polyèdre de coordination est une bipyramide à base carrée avec un seul sommet dédoublé (octaèdre monocapé). Sur la projection de la Fig. 1, on remarque que les groupements anioniques $H(H_2P_2O_7)_2^{2-}$ sont situés dans des feuillets parallèles au

Tableau 5. 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)	$1-x, y, \frac{1}{2}-z$	(vii)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
(ii)	$1-x, -y, 1-z$	(viii)	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$
(iii)	$x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$	(ix)	$x, 1-y, \frac{1}{2}+z$
(iv)	$1-x, 1-y, 1-z$	(x)	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
(v)	$\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	(xi)	$x, -y, \frac{1}{2}+z$
(vi)	$x, -y, -\frac{1}{2}+z$	(xii)	$-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$
	K(1)		K(2)
O(6 ⁱⁱ)	2,659 (5)	O(6 ^{iv})	2,708 (6)
O(6 ^{vi})	2,659 (5)	O(3)	2,804 (5)
O(7)	2,827 (6)	O(2 ^{viii})	2,812 (5)
O(7')	2,827 (6)	O(1 ⁱⁱⁱ)	2,857 (6)
O(4)	2,962 (5)	O(1')	2,874 (5)
O(4')	2,962 (5)	O(5')	2,934 (5)
O(1 ⁱⁱ)	2,965 (5)	O(5)	2,960 (5)
O(1 ^{vi})	2,965 (5)		
Moyenne	2,853	Moyenne	2,850

plan (a^*, b) et que les atomes de potassium viennent s'intercaler entre ces feuillets. La cohésion cristalline à l'intérieur d'un feuillet est assurée par des liaisons hydrogène fortes et entre feuillets successifs par des interactions électrostatiques K—O.

Valences électrostatiques

Afin de tester la validité de la structure et plus particulièrement le réseau de liaisons hydrogène, nous avons étudié la répartition des valences électrostatiques, s , en transformant les longueurs de liaisons en valences de liaison. Les valences électrostatiques fournies par les atomes de potassium et de phosphore aux atomes d'oxygène ont été calculées en utilisant la méthode décrite par Pyatenko (1973). Les valences électrostatiques correspondant aux interactions oxygène—hydrogène ont été calculées à partir de l'équation $s = (R/0,87)^{-2,2}$ de Brown & Shannon (1973), en utilisant les distances R déduites des positions des atomes d'hydrogène obtenues par minimisation de l'énergie électrostatique. Les résultats exprimés en unités de valence (u.v.) sont reportés dans le Tableau 6, les écarts par rapport à 2 u.v. pour les sommes des valences autour de chaque oxygène sont très faibles.

Ces résultats confirment que le réseau de liaisons hydrogène est correctement défini et permettent d'interpréter les variations importantes des longueurs de liaisons P—O dans le groupement pyrophosphate. Les longueurs de liaison P—O sont fonction d'avantage de la nature des interactions intervenant avec les plus proches voisins que du nombre de ces interactions. Les atomes O(1) et O(3), bien que présentant tous deux un environnement tétraédrique, sont impliqués dans des liaisons de longueurs significativement différentes [P(1)—O(1) = 1,472 Å et P(1)—O(3) = 1,520 Å]. Alors que l'atome O(1) présente des interactions électrostatiques avec trois cations K, l'atome O(3) est lié électrostatiquement à un potassium et joue le rôle d'accepteur de deux liaisons hydrogène fortes. La somme des valences électrostatiques reçues par O(1) de la part de son entourage est égale à 0,39 u.v. alors que celle reçue par O(3) est de 0,65 u.v., par suite, la valence électrostatique reçue par O(1) de la part de

Tableau 6. Répartition des valences électrostatiques en unités de valence électrostatique

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	$\sum s$
K(1)	2,0,11			2,0,11		2,0,15	2,0,13	1,00
K(2)	0,14–0,14	0,15	0,15		0,13–0,13	0,16		1,00
P(1)	1,66	1,09	1,33	0,92				5,00
P(2)				0,94	1,26	1,64	1,16	5,00
H(1)					2,0,47			0,94
H(2)			0,26				0,72	0,98
H(3)		0,75	0,25					1,00
$\sum s$	2,05	1,99	1,99	1,97	1,99	1,95	2,01	

P(4) (complément à 2 u.v.) sera supérieure à celle reçue par O(3) ce qui conduira à une diminution de la longueur de liaison P(1)—O(1).

Références

- BERTAUT, E. F. (1952). *J. Phys. Radium*, **13**, 499–505.
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
 BRUN, G. (1967). Thèse de Doctorat ès Sciences, Univ. de Montpellier.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CATTI, M. & FERRARIS, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2754–2756.
 COLLIN, R. L. & WILLIS, M. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 291–302.
 DUMAS, Y., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973*a*). *Acta Cryst.* **B29**, 1623–1630.
 DUMAS, Y., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973*b*). *Acta Cryst.* **B29**, 2913–2918.
 EMMERSON, D. S. & CORBRIDGE, D. E. C. (1973). *Phosphorus*, **3**, 75.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 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.
 NORBERT, A., MAURIN, M. & LARBOT, A. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 401–404.
 PYATENKO, YU. A. (1973). *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**(4), 677–682.
 SPEAKMAN, J. C. (1972). *Struct. Bonding (Berlin)*, **12**, 141–199.
 TORDJMAN, I. (1976). Communication personnelle.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3519–3528

Non-Bonded Interactions and the Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures Related to the Wurtzite Type (B4)

BY M. O'KEEFFE

Chemistry Department, Arizona State University, Tempe, Arizona 85281, USA

AND B. G. HYDE*

Gorlaeus Laboratoria der Rijksuniversiteit, PB 75, Leiden, The Netherlands

(Received 6 April 1978; accepted 3 July 1978)

It has previously been suggested that bond angles in silicates, silica polymorphs and compounds with related structures composed of AX_4 tetrahedra sharing corners were determined by 'hard' $A \cdots A$ (non-bonded) contacts. In this paper the same argument is extended to a consideration of binary, ternary *etc.*, structures of (mainly) the sphalerite and wurtzite types. It is argued that, in the latter, cation \cdots cation contact is common, and that the detailed geometry of the structures, particularly the relation between the c/a ratio and the atom parameter u , can be deduced from non-bonded radii, $R(A)$, and bond lengths, $l(A-X)$. This is demonstrated, semiquantitatively, with some success. The relative stabilities of the sphalerite, wurtzite, β -BeO and NaCl structure types are considered in the same terms, *viz* the ratios R/l for cations. Using this ratio as a measure of cation size, some incorrect predictions of the classical 'radius-ratio rule' are rectified, and the rule confirmed to be erroneous. In effect, we suggest that the effective size of an ion (atom) is measured by its ratio R/l (which is measurable) rather than by a hypothetical 'ionic radius' (which is not). Thus, the paper provides further evidence that cation \cdots cation, rather than anion \cdots anion, interactions are the effective determinants of structure type in oxides and nitrides.

Introduction

In a recent discussion of mainly ABO_4 oxides with structures related to those of the cristobalite forms of SiO_2 (O'Keeffe & Hyde, 1976) we called attention to

the apparent role of $A \cdots B$ 'non-bonded' interactions in determining $A-O-B$ bond angles. These angles were in fact predicted rather well from 'one-angle radii' for A and B (Glidewell, 1975), derived from the geometry of small molecules in which A and B share only one nearest-neighbour, directly bonded, O atom; and $A-O$ and $B-O$ bond lengths from the sums of 'ionic radii' (Shannon & Prewitt, 1969; Shannon, 1976). In these

* Present address: School of Chemistry, University of Western Australia, Nedlands, WA 6009, Australia.