

## Affinement par Diffraction Neutronique du Bis(dihydrogénopyrophosphate) Tripotassique et Monosodique

PAR Y. DUMAS ET J. LAPASSET

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

ET J. VICAT

*Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166X, Grenoble CEDEX, France*

(Reçu le 3 janvier 1980, accepté le 19 juin 1980)

**Abstract.**  $K_3Na(H_2P_2O_7)_2$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 16.912(8)$ ,  $b = 7.251(5)$ ,  $c = 11.015(6)$  Å,  $\beta = 100.25(5)^\circ$ ; three-dimensional single-crystal neutron diffraction. A full-matrix least-squares refinement based on  $F$  gave a final  $R$  value of 0.029. The structure contains a normal hydrogen bond and two symmetry-restricted hydrogen bonds of lengths 2.531(3) and 2.500(3) Å. These contacts lie respectively on a twofold axis and an inversion centre. The hydrogen atom H(2) is disordered over two sites, separated by 0.62 Å; H(3) is located at the centre of symmetry with large thermal motion along the hydrogen bond.

**Introduction.** L'étude récente de la structure cristalline du bis(dihydrogénopyrophosphate) tripotassique et monosodique  $K_3Na(H_2P_2O_7)_2$  par diffraction des RX (Dumas & Lapasset, 1979) a soulevé des problèmes structuraux intéressants concernant plus particulièrement les liaisons hydrogène. Dans ce composé, deux liaisons hydrogène de longueur 2.503(4) et 2.544(3) Å s'établissent respectivement à travers un centre de symétrie pour l'une et un axe binaire pour l'autre. L'existence d'un effet KKM (MacDonald, Speakman & Hadži, 1972) pour l'atome d'hydrogène impliqué dans cette dernière et des considérations géométriques sur l'environnement ont permis d'envisager une distribution statistique de cet hydrogène sur deux sites différents de part et d'autre de l'axe. Seule une étude par diffraction neutronique pouvait permettre de résoudre ce problème avec certitude.

La méthode de préparation a été précédemment décrite (Dumas & Lapasset, 1979). Des cristaux de dimensions convenables pour une étude aux neutrons ont été obtenus par une méthode de diffusion à deux solvants: à une solution aqueuse concentrée de pyrophosphate, on ajoute très lentement de l'alcool

éthylque de telle sorte qu'une interface entre les deux solvants apparaisse: l'alcool diffuse très lentement dans la solution aqueuse et favorise la croissance des monocristaux insolubles dans la solution alcoolique. Le cristal choisi était de forme prismatique, son volume de 5,8 mm<sup>3</sup> et sa direction d'allongement parallèle à l'axe [001].

Les mesures de diffraction neutronique ont été effectuées à la température ambiante au réacteur à haut flux de l'Institut Laue–Langevin en utilisant le diffractomètre quatre cercles D9. 2184 réflexions ont été mesurées suivant la méthode  $\omega$ - $2\theta$  jusqu'à  $2\theta = 60^\circ$ , à la longueur d'onde de 0,7228 Å isolée par un monocristal de cuivre.

Les données ont été réduites en utilisant la méthode de Lehmann & Larsen (1974), et corrigées du facteur

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>) avec écarts types indiqués entre parenthèses

Les paramètres d'agitation thermique isotropes ont été calculés à partir des paramètres d'agitation thermique anisotropes selon l'expression  $B_{\text{éq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{13}ac \cos \beta)$ .

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{éq}}$
K(1)	0.3605 (1)	0.8334 (3)	0.5290 (2)	1.57 (4)
K(2)	$\frac{1}{4}$	0.2995 (4)	$\frac{3}{4}$	2.27 (5)
Na	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1.20 (4)
P(1)	0.30513 (7)	0.4779 (2)	0.2448 (1)	0.87 (2)
P(2)	0.43072 (7)	0.2398 (2)	0.3922 (1)	1.07 (2)
O(1)	0.27772 (7)	0.4719 (2)	0.1091 (1)	1.25 (2)
O(2)	0.23369 (7)	0.4270 (2)	0.3140 (1)	1.27 (2)
O(3)	0.34443 (7)	0.6509 (2)	0.3010 (1)	1.26 (2)
O(4)	0.36771 (7)	0.3102 (2)	0.2740 (1)	1.31 (2)
O(5)	0.38938 (7)	0.2071 (2)	0.4981 (1)	1.56 (2)
O(6)	0.46451 (8)	0.0642 (2)	0.3419 (1)	1.66 (2)
O(7)	0.49784 (7)	0.3856 (2)	0.4146 (1)	1.49 (2)
H(1)	0.1984 (1)	0.3286 (3)	0.2667 (2)	2.17 (4)
H(2)	0.4911 (4)	0.0768 (6)	0.2727 (5)	2.18 (10)
H(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	4.40 (9)

de Lorentz. Le coefficient linéaire d'absorption ( $\mu_l$ ) a été mesuré, sa valeur de  $0,048 \text{ mm}^{-1}$  correspond à  $38,5 \times 10^2 \text{ fm}^2$  pour la section efficace de diffusion incohérente de l'hydrogène; la variation faible des facteurs de transmission extrêmes calculés (0,90 à 0,94) nous a conduit à négliger les effets de l'absorption. Après réduction des données, en prenant la moyenne des réflexions équivalentes, il restait 1821 réflexions indépendantes. 1248 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$  ont été utilisées pour les affinements réalisés à l'aide d'une version modifiée du *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

L'affinement isotrope de la structure a été entrepris à partir des coordonnées RX obtenues par Dumas & Lapasset (1979); les hydrogènes H(2) et H(3) ont été placés respectivement sur l'axe d'ordre 2 et sur le centre de symétrie; H(1) a été positionné à 1,0 Å de O(2) dans la direction de la liaison hydrogène O(2)···O(3<sup>ii</sup>) (Fig. 1). Après trois cycles d'affinement, l'indice résiduel  $R$  ( $= \sum |KF_o| - |F_c| / \sum |KF_o|$ ) s'est stabilisé à la valeur 0,09, l'atome H(2) présentait alors un coefficient d'agitation thermique isotrope anormalement élevé.

Les sections de Fourier, utilisant les différences des facteurs de structure entre les valeurs observées et les valeurs calculées avec la contribution de tous les atomes à l'exception de ceux d'hydrogène, montrent que H(1), lié à O(2), est bien en position générale, que H(3) est situé sur le centre de symétrie ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) et que H(2) est distribué, avec une multiplicité 0,5, sur deux positions symétriques de part et d'autre de l'axe binaire. Les affinements ont été poursuivis en tenant compte de l'anisotropie de l'agitation thermique pour tous les atomes et en minimisant la quantité  $\sum w(K|F_o| - |F_c|)^2$  où  $w = 1/\sigma^2(F)$ ,  $\sigma^2(F) = \sigma_{\text{count}}^2(F)/4F^2$ ; ils ont conduit à un indice résiduel final de  $R$  de 0,029 ( $R_w = 0,031$ ). Les facteurs de diffusion atomique pour les neutrons ont été tirés de Bacon (1972). Les paramètres de position atomique résultant de ces affinements sont consignés dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** Le but de cette étude n'était pas de contrôler la véracité de l'arrangement des atomes 'non hydrogènes' du motif bien établie par l'étude structurale aux RX, mais de positionner avec précision les atomes d'hydrogène impliqués dans les deux liaisons hydrogène à symétrie imposée.

Les distances interatomiques et les angles observés dans l'étude aux RX (Dumas & Lapasset, 1979) ne présentent pas de différence significative ( $>3\sigma$ ) par rapport aux valeurs obtenues par les neutrons. Dans le

Tableau 2. Longueurs de liaisons (Å) et angles ( $^\circ$ ) dans l'anion pyrophosphate (écarts types entre parenthèses)

N: diffraction neutronique. X: diffraction X (Dumas & Lapasset, 1979).

	N	X
P(1)—O(1)	1,484 (2)	1,487 (2)
P(1)—O(2)	1,583 (2)	1,584 (2)
P(1)—O(3)	1,501 (2)	1,502 (2)
P(1)—O(4)	1,607 (2)	1,605 (2)
P(2)—O(4)	1,612 (2)	1,615 (2)
P(2)—O(5)	1,482 (2)	1,483 (2)
P(2)—O(6)	1,539 (2)	1,538 (2)
P(2)—O(7)	1,538 (2)	1,539 (2)
P(1)—O(4)—P(2)	135,9 (1)	135,7 (1)
O(4)—P(1)—O(1)	104,8 (1)	104,7 (1)
O(4)—P(1)—O(2)	105,0 (1)	105,1 (1)
O(4)—P(1)—O(3)	108,8 (1)	109,0 (1)
O(1)—P(1)—O(2)	110,5 (1)	110,8 (1)
O(1)—P(1)—O(3)	118,4 (1)	118,4 (1)
O(2)—P(1)—O(3)	108,4 (1)	108,1 (1)
O(4)—P(2)—O(5)	110,5 (1)	110,4 (1)
O(4)—P(2)—O(6)	101,9 (1)	101,8 (1)
O(4)—P(2)—O(7)	106,0 (1)	106,1 (1)
O(5)—P(2)—O(6)	114,1 (1)	114,1 (1)
O(5)—P(2)—O(7)	115,0 (1)	115,0 (1)
O(6)—P(2)—O(7)	108,4 (1)	108,3 (1)

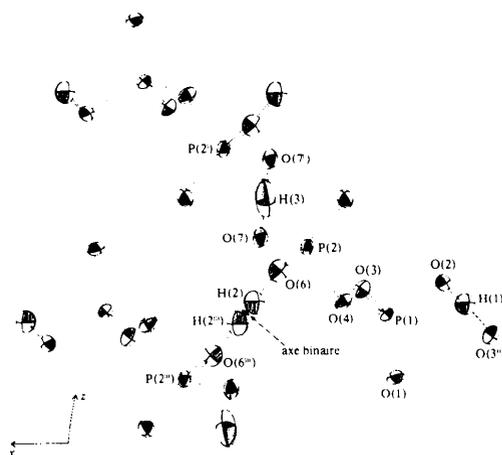


Fig. 1. Projection suivant **b** du réseau de liaison hydrogène; seuls les anions pyrophosphates ont été représentés: les ellipsoïdes sont tracés à un niveau de probabilité de 50%.

Tableau 2, nous avons reporté les longueurs et les angles liaisons mis en jeu dans le groupement pyrophosphate. Le réseau de liaison hydrogène, tracé par le programme *ORTEP* (Johnson, 1965), est représenté sur la Fig. 1 et les distances et les angles le décrivant sont reportées dans le Tableau 3.

L'effet KKM (MacDonald *et al.*, 1972), observé aux RX, a été confirmé par diffraction neutronique: H(2) occupe deux sites de part et d'autre de l'axe binaire distants de 0,62 Å. La distance O(6)—H(2) de 0,96 Å

\* 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 35430: 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 3. Distances (Å) et angles (°) décrivant le réseau de liaisons hydrogène

Les positions équivalentes à la position  $x, y, z$  (Tableau 1) sont définies comme suit: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iii)  $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$ .

A	B	C	D	E	AB	BC	BD	CD	DE	∠ABC	∠ABD	∠BCD	∠BDE
P(1)–O(2)	H(1)...	O(3 <sup>iii</sup> )–P(1 <sup>ii</sup> )			1,583 (2)	1,013 (3)	2,601 (2)	1,596 (3)	1,501 (2)	110,3 (2)	108,0 (1)	170,2 (2)	107,0 (1)
P(2)	O(6)–H(2)...	O(6 <sup>iii</sup> )–P(2 <sup>iii</sup> )			1,539 (2)	0,956 (6)	2,531 (3)	1,582 (6)	1,539 (2)	117,8 (3)	123,2 (1)	171,2 (4)	123,2 (1)
P(2)	O(7)	H(3)...	O(7 <sup>i</sup> )–P(2 <sup>i</sup> )		1,538 (2)	1,250 (1)	2,500 (3)	1,250 (1)	1,538 (2)	119,9 (1)	119,9 (1)	180	119,9 (1)

est anormalement courte pour une liaison hydrogène O(6)···O(6<sup>iii</sup>) de 2,531 (3) Å; elle s'intègre très mal dans les corrélations  $d(O-H)$  en fonction de  $d(O···O)$  citées dans la littérature (Hamilton & Ibers, 1968; Speakman, 1973; Lundgren, 1974; Olovsson & Jönsson, 1976; Ichikawa, 1978). Au contraire, l'angle P(2)–O(6)–H(2) de 117,8 (1)° s'insère parfaitement dans le domaine des angles observés pour les pyrophosphates acides. L'écart à la linéarité de la liaison hydrogène O(6)···H(2)···O(6<sup>iii</sup>) est de 9°; il peut s'expliquer par la valeur élevée de l'angle P(2)···O(6)···O(6<sup>iii</sup>) de 123,2 (1)° peu propice à la formation d'une liaison hydrogène linéaire, et par le fait qu'une liaison linéaire placerait H(2) à 2,63 Å d'un cation potassium. L'angle entre la direction joignant les deux sites H(2) et la direction O(6)···O(6<sup>iii</sup>) est de 10° environ. Ce type de désordre observé pour H(2) se rencontre dans les liaisons hydrogène à symétrie imposée de longueur supérieure à 2,50 Å, tel qu'il a été noté dans les composés NaH<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Chomnilpan, Tellgren & Liminga, 1977), KH<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et KD<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Lehmann & Larsen, 1971) et CsH<sub>3</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Chomnilpan, Tellgren & Liminga, 1978).

L'hydrogène H(3), bien que présentant un pic de densité neutronique parfaitement défini sur le centre de symétrie, possède un ellipsoïde d'agitation thermique très allongé suivant la direction O(7)···O(7<sup>i</sup>); le déplacement quadratique moyen suivant cette direction est de 0,30 Å environ: la direction O(7)···O(7<sup>i</sup>) fait un angle de 10° environ avec l'axe de plus grand allongement de l'ellipsoïde d'agitation thermique. Ceci suggère la possibilité d'un désordre de cet hydrogène sur deux sites très voisins non décelables sur la série 'différence'.

Les longueurs de liaisons P–O donnent aussi des informations relatives aux positions des atomes d'hydrogène. Dans les pyrophosphates acides les longueurs de liaisons P–O et P–OH sont respectivement de l'ordre de 1,50 et 1,58 Å. Dans notre composé, les liaisons P(2)–O(6) et P(2)–O(7) égales à 1,538 (2) et 1,539 (2) Å sont intermédiaires entre une liaison P–O pure et P–OH pure. Un désordre au niveau des hydrogènes H(2) et H(3) doit se traduire par un désordre semblable au niveau des oxygènes porteurs, mais les distances entre les deux sites possibles seront inférieures à 0,08 Å et ainsi non

Tableau 4. Déplacements quadratiques moyens (Å × 10<sup>3</sup>) suivant les trois axes principaux de l'ellipsoïde d'agitation thermique pour le groupement pyrophosphate

P(1)	95	O(3)	124	O(7)	100
	101		97		142
	117		151		163
P(2)	92	O(4)	161	H(1)	146
	114		94		182
	138		122		168
O(1)	146	O(5)	116	H(2)	172
	131		157		160
	96		135		188
O(2)	114	O(6)	160	H(3)	150
	138		97		160
	126		167		341

discernables. Néanmoins, l'examen des déplacements quadratiques moyens suivant les trois axes principaux d'agitation thermique (Tableau 4) montre que ce sont les atomes O(6) et O(7) qui présentent l'anisotropie la plus marquée.

Au vu de ces résultats, on peut penser que le désordre de l'hydrogène H(2) est essentiellement statique, compte tenu de la distance H(2)···H(2<sup>iii</sup>) de 0,62 Å un peu longue pour des effets dynamiques. On peut également dire que H(3) doit présenter probablement un désordre sans que l'on puisse préciser si ce désordre est de nature statique ou dynamique.

Une étude de diffraction X à basse température a été entreprise. Un abaissement de température devrait minimiser les effets dynamiques et permettre ainsi de préciser la nature du désordre de H(3).

#### Références

- BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* A28, 357–358.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CHOMNILPAN, S., TELLGREN, R. & LIMINGA, R. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2108–2112.  
 CHOMNILPAN, S., TELLGREN, R. & LIMINGA, R. (1978). *Acta Cryst.* B34, 373–377.  
 DUMAS, Y. & LAPASSET, J. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1977–1982.

- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- ICHIKAWA, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2074–2080.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3859–3871.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- 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.
- OLOVSSON, I. & JÖNSSON, P. G. (1976). *The Hydrogen Bond*. Tome II, ch. 8. Edité par P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY. Amsterdam: North-Holland.
- SPEAKMAN, J. C. (1973). *Molecular Structure by Diffraction Methods*. Tome I, partie II, *Neutron Diffraction*. London: The Chemical Society.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2757–2759

## La Forme $\gamma$ du Dichlorure de Calcium Tétrahydraté

PAR A. LECLAIRE, M. M. BOREL ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide associé au CNRS n° 251, Laboratoires de Cristallographie-Minéralogie et de Chimie Minérale B, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 24 janvier 1980, accepté le 20 juin 1980)

**Abstract.**  $\gamma$ -CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,  $P2_1/c$ ,  $a = 6.1387(9)$ ,  $b = 7.6669(12)$ ,  $c = 8.9014(37)$  Å,  $\beta = 111.00(3)^\circ$ ,  $V = 391$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_x = 1.55$  Mg m<sup>-3</sup>. The Ca atoms are surrounded by two Cl atoms and four water molecules. The cohesion between the CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O octahedra is achieved by hydrogen bonds. The final  $R$  value is 0.046.

**Introduction.** Bassett, Barton, Foster & Pateman (1933) ont observé que le dichlorure de calcium tétrahydraté se présentait sous trois formes cristallines différentes. Plus tard, Bassett, Gordon & Henshall (1937) donnèrent une description plus complète des trois formes qu'ils nommèrent respectivement  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Après avoir déterminé la structure de la forme  $\beta$  (Leclaire & Borel, 1978) et complété celle de la forme stable  $\alpha$  (Leclaire & Borel, 1979), nous avons entrepris l'étude de la forme instable  $\gamma$  du dichlorure de calcium tétrahydraté.

Les cristaux ont été obtenus en laissant refroidir lentement jusqu'à 298 K, une solution obtenue par dissolution à chaud de 52 g de CaCl<sub>2</sub> dans 48 g d'eau (Bassett *et al.*, 1933).

La formule pondérale a été vérifiée en dosant le calcium par l'EDTA et le chlore par le nitrate d'argent. La forme des cristaux obtenus correspond à celle décrite par Shepelev, Lyashenko & Druzhinin (1950) pour la forme  $\gamma$  du dichlorure de calcium tétrahydraté.

Les échantillons utilisés pour les différentes études aux rayons X étaient des éclats de cristaux ayant chacun la forme d'une plaquette (100); ils étaient enrobés d'huile de paraffine et scellés dans des tubes

capillaires en verre de Lindemann afin d'éviter la transformation en variété  $\alpha$  stable ou la décomposition par l'humidité ambiante.

Les clichés de Laue et les extinctions systématiques du spectre de diffraction des rayons X conduisent au groupe spatial  $P2_1/c$ .

Les paramètres de maille ont été calculés à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions soigneusement déterminées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius.

L'enregistrement du spectre de diffraction a été réalisé avec un cristal de dimensions 0,08 × 0,50 × 1,20 mm, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å) isolé par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 41^\circ$  avec un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $(1,05 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$  et une ouverture de compteur de  $(3,10 + 0,90 \text{ tg } \theta)$  mm.

Les réflexions avec  $\sigma(I)/I > 0,018$  ont été remesurées avec une vitesse de balayage plus faible, ajustée de façon à avoir  $\sigma(I)/I \leq 0,018$  pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu a été déterminé en étendant l'intervalle de balayage de 25% de part et d'autre de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 8000 s a permis de constater que le cristal utilisé ne s'était pas altéré sous le rayonnement X.

1481 réflexions répondant au critère  $\sigma(I)/I \leq 0,15$  et corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation furent utilisées pour résoudre et affiner la structure.

L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de localiser tous les atomes sauf ceux d'hydrogène.