

Structure du Dihydrogénodiphosphate de Potassium Anhydre, $K_2H_2P_2O_7$

PAR A. LARBOT, J. DURAND, A. NORBERT ET L. COT

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, ERA 314, ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 15 février 1982, accepté le 27 juillet 1982)

Abstract. $M_r = 254.2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.001 (1)$, $b = 8.918 (2)$, $c = 6.576 (1) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.26 (3)$, $\beta = 106.20 (2)$, $\gamma = 107.73 (3)^\circ$, $V = 357.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_m = 2.34 (1)$, $d_x = 2.362 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.704 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.024$ for 1241 independent reflexions. The $H_2P_2O_7^{2-}$ anion has a bent P—O—P bond with a bond angle of $131.0 (1)^\circ$ and the mean distance P—O(bridge) is 1.618 \AA . The mean value of the terminal P—O(H) distance is 1.565 \AA . The $H_2P_2O_7^{2-}$ anions are connected by hydrogen bonds. They are in a non-linear β -cis configuration. The coordination number for each K^+ ion is eight and seven.

Introduction. L'étude de la structure cristalline de $K_2H_2P_2O_7$, a pour but de déterminer la géométrie précise de l'ion $H_2P_2O_7^{2-}$ en l'absence d'interaction avec des molécules d'eau d'hydratation.

Dans le cas du dihydrogénodiphosphate de potassium hémhydraté, dont la structure a été déterminée par Dumas, Galigné & Falgueirettes (1973), il existe des liaisons hydrogène entre H_2O et $H_2P_2O_7^{2-}$.

Une étude comparative des structures de ces deux sels est présentée.

Partie expérimentale. Les monocristaux ont été préparés par la méthode décrite par Larbot (1971). Les paramètres cristallins ont été déterminés par affinement à l'aide de la méthode des moindres carrés avec 20 réflexions dont les angles de diffraction ont été mesurés par diffractométrie sur monocrystal. Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un goniomètre automatique CAD-4, $\theta \leq 30^\circ$; les intensités des réflexions indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; seules 1241 réflexions (d'un total de 2101) pour lesquelles $\sigma(I)/I < 0.3$ ont été conservées; les corrections d'absorption n'ont pas été réalisées étant donné la valeur de μ et la taille du cristal ($0.26 \times 0.21 \times 0.11 \text{ mm}$).

L'affinement de la structure a été conduit dans le groupe $P\bar{1}$, le seul à permettre l'obtention de résultats satisfaisants. Les valeurs des facteurs de diffusion atomique sont ceux de Stewart, Davidson & Simpson (1965) pour les atomes d'hydrogène et ceux de Doyle & Turner (1968) pour les autres atomes. La structure a été déterminée par les méthodes directes à l'aide du

programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1970). La série de Fourier tridimensionnelle fait apparaître les atomes de potassium et de phosphore. Une série différence tridimensionnelle obtenue à partir des coordonnées affinées à l'aide du programme *LINUS* de Coppens & Hamilton (1970) fait apparaître les atomes d'oxygène de l'anion diphosphate. L'affinement avec agitation thermique isotrope nous conduit à un indice résiduel égal à 0,056. Une nouvelle série 'différence' fait apparaître les atomes d'hydrogène. Après affinement de tous les atomes avec agitation thermique isotrope, le coefficient $R = 0,054$. Un dernier affinement avec agitation thermique anisotrope pour les atomes de potassium, de phosphore et d'oxygène et isotrope pour les atomes d'hydrogène est effectué. L'indice résiduel se stabilise à 0,024; $*F(000) = 252$.

Discussion. Les paramètres de position et les B_{eq} sont portés dans le Tableau 1.

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes et Tableau 6 ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38139:12 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. *Paramètres de position des atomes ($\times 10^3$ pour les atomes d'hydrogène, $\times 10^4$ pour les autres atomes) et paramètres d'agitation thermique*

Les écarts types sont notés entre parenthèses, $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$

	x	y	z	B_{eq} ou $B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
K(1)	7673 (1)	595 (1)	2619 (1)	1,55 (2)
K(2)	2624 (1)	5101 (1)	7537 (1)	1,52 (2)
P(1)	3057 (1)	6699 (1)	2924 (1)	1,08 (2)
P(2)	7003 (1)	8571 (1)	6882 (1)	1,14 (2)
O(1)	3470 (4)	5221 (3)	1935 (4)	1,61 (7)
O(2)	2192 (4)	7381 (3)	992 (4)	1,63 (7)
O(3)	1699 (3)	6494 (3)	4303 (4)	1,55 (7)
O(4)	5368 (3)	8177 (3)	4377 (3)	1,58 (7)
O(5)	8726 (3)	199 (3)	7275 (4)	1,72 (7)
O(6)	5794 (4)	8438 (3)	8408 (4)	1,72 (7)
O(7)	8004 (3)	7226 (3)	6653 (4)	1,66 (7)
H(2)	179 (8)	795 (6)	134 (8)	3,9 (1,0)*
H(7)	762 (8)	656 (6)	701 (8)	3,8 (1,0)*

* B_{iso} .

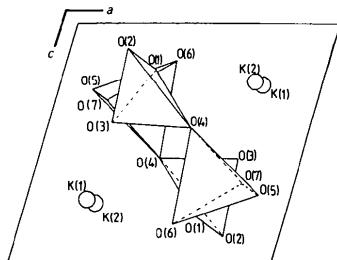


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan ac parallèlement à l'axe b .

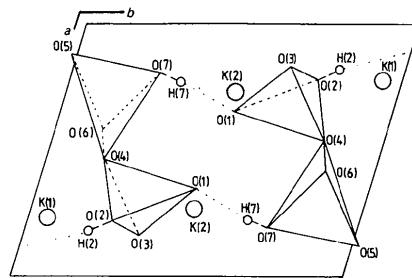


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan ab parallèlement à l'axe c .

Les Figs. 1 et 2 représentent respectivement les projections de la structure sur le plan ac parallèlement à l'axe b et sur le plan ab parallèlement à l'axe c .

Des chaînes de potassium se développent dans une direction parallèle à l'axe b . Les liaisons hydrogène lient les groupements diphosphates entre eux; elles conduisent à la formation de chaînes dans les plans $(\bar{1}10)$.

Tableau 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) décrivant le groupement diphosphate

Les écarts types sont portés entre parenthèses.

P—O du pont		P(2)—O(4)	
P(1)—O(4)	1,617 (2)	P(2)—O(4)	1,620 (2)
P—O terminaux			
P(1)—O(1)	1,499 (3)	P(2)—O(5)	1,498 (2)
P(1)—O(2)	1,564 (3)	P(2)—O(6)	1,482 (3)
P(1)—O(3)	1,483 (2)	P(2)—O(7)	1,566 (2)
Arêtes O—O			
O(1)—O(2)	2,470 (3)	O(4)—O(5)	2,447 (3)
O(1)—O(3)	2,549 (3)	O(4)—O(6)	2,539 (3)
O(1)—O(4)	2,513 (4)	O(4)—O(7)	2,505 (3)
O(2)—O(3)	2,532 (3)	O(5)—O(6)	2,566 (3)
O(2)—O(4)	2,462 (3)	O(5)—O(7)	2,469 (4)
O(3)—O(4)	2,531 (3)	O(6)—O(7)	2,534 (3)
Angles			
P(1)—O(4)—P(2)	131,0 (1)		
O(1)—P(1)—O(2)	107,5 (1)	O(4)—P(2)—O(5)	103,3 (1)
O(1)—P(1)—O(3)	117,4 (1)	O(4)—P(2)—O(6)	109,8 (1)
O(1)—P(1)—O(4)	107,5 (1)	O(4)—P(2)—O(7)	103,6 (1)
O(2)—P(1)—O(3)	112,3 (1)	O(5)—P(2)—O(6)	118,9 (1)
O(2)—P(1)—O(4)	101,4 (1)	O(5)—P(2)—O(7)	107,4 (1)
O(3)—P(1)—O(4)	109,4 (1)	O(6)—P(2)—O(7)	112,4 (1)

Groupement diphosphate. Les dimensions de P_2O_7 sont portées dans le Tableau 2. Les valeurs des longueurs de liaison P—O, des PO_3 terminaux, correspondent bien à celles auxquelles on peut s'attendre après avoir positionné les atomes d'hydrogène, à savoir P—O[porteur d'hydrogène: 1,564 (3) et 1,566 (2) \AA] > P—O[accepteur d'une liaison hydrogène: 1,499 (3) et 1,498 (2) \AA] > P—O[n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène: 1,483 (2) et 1,482 (3) \AA].

Les distances P(1)—O(4) et P(2)—O(4), formant le pont du groupement diphosphate compte tenu des écarts types, sont égales [1,617 (2) et 1,620 (2) \AA]. L'angle du pont P(1)—O(4)—P(2) est égal à 131,0 (1)°.

La valeur moyenne des angles O—P—O(4) (105,8°) est inférieure à celle des angles O—P—O(112,6°) relatifs aux oxygènes terminaux. Cette déformation peut s'expliquer par une répulsion électrostatique plus grande entre les atomes d'oxygène terminaux, qu'entre ceux-ci et l'oxygène du pont O(4) du fait de la longueur de liaison P—O(pont) supérieure à celles de P—O(terminaux).

La Fig. 3 montre la projection du groupement diphosphate sur un plan perpendiculaire à l'axe P(1)—P(2). Les PO_3 terminaux sont pratiquement en position éclipsée; les écarts des angles de ces directions sont égaux à 0,05; 5,89 et 10,88° soit une moyenne de 5,60°. La direction P—O(4) est décalée par rapport à la direction P—O des PO_3 terminaux.

Une telle géométrie est voisine de celle de la classe des diphosphates non linéaires correspondant à l'orientation 'β-cis' décrite par Corbridge, Pearson & Walling (1966) (Fig. 4).

L'environnement de O(4) est un triangle dont les sommets sont formés par les atomes P(1), P(2) et K(1). Les angles P(1)—O(4)—P(2), P(1)—O(4)—K(1) et P(2)—O(4)—K(1) sont respectivement égaux à 131,0 (1); 123,9 (1) et 104,9 (1)° soit un total de 359,8°. Tous les autres atomes d'oxygène sont dans un

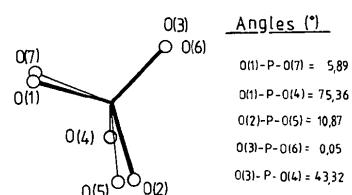


Fig. 3. Projection du groupement diphosphate sur un plan perpendiculaire à la direction P(1)—P(2).

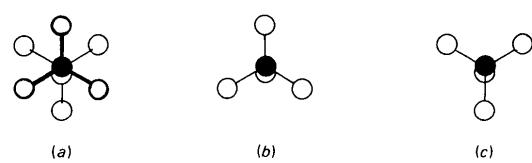


Fig. 4. Configurations du groupement pyrophosphate: (a) non linéaire 'trans'; (b) non linéaire 'α-cis'; (c) non linéaire 'β-cis'.

DIHYDROGENODIPHOSPHATE DE POTASSIUM ANHYDRE

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

(i) désigne la position équivalente obtenue par le centre de symétrie.

<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>	$\angle ABC$	$\angle BCD$	$\angle CDE$
P(1)	O(2)	H(2)	O(5 ¹)	P(2 ¹)	1,564 (3)	0,68 (5)	2,581 (3)	1,91 (5)	1,498 (2)	110 (4)	168 (5)	113 (1)
P(2)	O(7)	H(7)	O(1 ¹)	P(1 ¹)	1,566 (2)	0,69 (5)	2,578 (3)	1,89 (5)	1,499 (3)	118 (4)	178 (5)	111 (1)

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) dans les polyèdres de coordination des ions potassium (écart types entre parenthèses)

(i) désigne la position équivalente obtenue par le centre de symétrie.			
K(1)–O(2 ¹)	3,256 (3)	K(2)–O(1)	2,759 (3)
K(1)–O(3 ¹)	2,790 (3)	K(2)–O(1 ¹)	2,769 (3)
K(1)–O(4)	2,913 (2)	K(2)–O(2)	2,888 (3)
K(1)–O(5)	3,060 (3)	K(2)–O(3)	2,690 (3)
K(1)–O(5 ¹)	2,805 (2)	K(2)–O(3 ¹)	2,704 (2)
K(1)–O(6)	2,729 (3)	K(2)–O(6)	2,952 (3)
K(1)–O(6 ¹)	2,771 (3)	K(2)–O(7 ¹)	2,937 (3)
K(1)–O(7 ¹)	2,900 (2)		

environnement tétraédrique. O(1), O(2), O(5) et O(7) sont liés à un phosphore, deux potassium et un oxygène; O(3) et O(6), qui présentent les distances les plus courtes dans leur liaison avec le phosphore, sont liés à un phosphore et trois potassium.

Liaisons hydrogène. Le Tableau 3 décrit les distances et les angles intervenant dans ces liaisons. Les liaisons assurent une bonne cohésion à l'intérieur des chaînes des groupements P_2O_7 . Compte tenu de l'écart type de 5° sur les angles O–H–O ces liaisons peuvent être considérés comme linéaires.

Environnement des ions potassium. Les distances K–O du polyèdre de coordination des ions potassium sont portées dans le Tableau 4. L'indice de coordination de K(1) est égal à 8; celui de K(2) est 7. La valeur moyenne K(1)–O est de 2,903 Å, celle de K(2)–O est de 2,725 Å.

Les ions potassium assurent la cohésion de l'édifice cristallin par des liaisons électrostatiques entre atomes d'oxygène de différentes chaînes.

Les polyèdres de coordination de K(1) et K(2¹) mettent une arête en commun: O(3¹)–O(6).

Conclusion. Dans le Tableau 5 nous comparons les valeurs des distances et des angles de l'anion $H_2P_2O_7^{2-}$

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) de l'anion $H_2P_2O_7^{2-}$ dans $K_2H_2P_2O_7$ et $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

	$K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	$K_2H_2P_2O_7$
P–O(pont)	1,619 ± 0,004	1,618 ± 0,002
P–O	1,493 ± 0,013	1,490 ± 0,009
P–O(H)	1,575 ± 0,004	1,565 ± 0,001
∠ P–O(pont)–P	129,3 (2)	131,0 (1)
O(pont)–P–O(H)	103	102,5
O(pont)–P–O	108	107,5
O–P–O	118	118
O–P–O(H)	110	110
P–O–H	110	114

dans les structures de $K_2H_2P_2O_7$ (ce travail) et de $K_2H_2P_2O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. (Dumas *et al.*, 1973).

L'introduction d'une demi molécule d'eau ne fait pas varier de manière significative les dimensions de l'ion dihydrogénodiphosphate. Seule la configuration dans l'espace subit une modification. En effet, un angle moyen de 5,60° est nécessaire pour obtenir une configuration parfaitement éclipsée pour le sel anhydre, alors qu'il faut effectuer une rotation de 27° dans le cas de l'hémhydrate pour obtenir la même configuration.

Le Tableau 6* présente les diphosphates alcalins connus avec les configurations du groupement P_2O_7 . (Nous avons noté le type de configuration le plus proche de celui décrit dans les différentes structures.)

* Voir note précédente.

Références

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst. A* **26**, 71–83.
 CORBRIDGE, D. E. L., PEARSON, M. S. & WALLING, C. (1966). *Top. Phosphorus Chem.* **3**, 238.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 390–397.
 DUMAS, Y., GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1973). *Acta Cryst. B* **29**, 2913–2918.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst. B* **26**, 274–285.
 LARBOT, A. (1971). Thèse de spécialité. Montpellier.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.