

Structure Cristalline de  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

PAR FRANÇOIS THÉOBALD

*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon, France*

ET JEAN GALY

*Service de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence, France*

(Reçu le 25 avril 1973, accepté le 16 juillet 1973)

The structure of  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  has been determined by single-crystal X-ray techniques. The symmetry is monoclinic, space group  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^2$ ), unit-cell parameters  $a = 7.411 \pm 0.010$ ,  $b = 7.439 \pm 0.010$ ,  $c = 12.272 \pm 0.010$  Å,  $\beta = 108.9 \pm 0.2^\circ$ ;  $Z = 4$ . The structure consists of molecular units built with two  $[\text{SO}_4]$  tetrahedra and two  $[\text{VO}_6]$  octahedra sharing corners; the blocks are linked by hydrogen bonds. The final  $R$  index is 0.107.

Le sulfate de vanadyle obtenu par voie aqueuse cristallise principalement sous deux formes:  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Rohrer, Lanford & Kiehl, 1942; Sommer, 1958; Tudo, 1965). Le produit commercial est un mélange contenant essentiellement le trihydrate. En préparant  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  par la méthode de Tudo (1965) des monocristaux ont été obtenus après deux ou trois semaines à l'étuve à  $32-33^\circ\text{C}$ . Sommer (1958) a donné un schéma approximatif du spectre de poudre de cette phase. Tudo (1965) a indiqué le système cristallin monoclinique et un seul des quatre paramètres:  $b = 7,41 \pm 0,02$  Å.

Les hydrates  $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  étant sensibles à l'humidité ambiante, les diagrammes X de la poudre ont été obtenus par photographie après avoir placé les échantillons dans des tubes capillaires de 0,3 mm ou bien entre deux feuilles de ruban adhésif plastique. Les distances interréticulaires et les intensités des raies de diffraction ont aussi été mesurées à l'aide d'un goniomètre et consignées au Tableau 1.

Un monocristal placé en tube capillaire a été étudié à l'aide d'un goniomètre de précession afin de déterminer les paramètres. Le système est monoclinique. Les taches présentes satisfont les relations  $h0l:l=2n$ ;  $0k0:k=2n$  caractéristiques du groupe spatial  $P2_1/c$ . Les constantes cristallographiques ont été rassemblées dans le Tableau 2. Les paramètres de maille ont été affinés en utilisant 14 raies du diagramme de poudre mesurées au goniomètre avec un étalon interne (silicium) (Tableau 1). La densité mesurée par pycnométrie dans le benzène et le xylol est 2,21 (Onosova & Zolotavin, 1956); elle correspond à quatre groupements  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  par maille. Environ 686 réflexions  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$ ,  $h3l$ ,  $h4l$  ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante (radiation  $\text{Cu K}\alpha$ ) pour des valeurs de  $(\sin \theta)/\lambda$  comprises entre 0,098 et 0,643. Les intensités, mesurées par comparaison visuelle avec une échelle de densités optiques, ont été cor-

Tableau 1. Indexation du spectre X de poudre de  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

\* Raies utilisées pour affiner les paramètres de maille.

$h$	$k$	$l$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{calc}}$	$I/I_0$	
1	0	0	6,94	7,01	< 2	
0	1	1	6,31	6,26	38	
0	0	2	5,85	5,81	100	
1	0	$\bar{2}$	5,45	5,42	15	
1	1	0	5,13	5,10	8	
0	1	2	4,59	4,577	90	
1	1	$\bar{2}$	4,39	4,378	36	
*1	0	2	3,908	3,894	5	
*0	2	0	3,731	3,720	17	
*2	0	$\bar{2}$	3,550	3,553	7	
*2	0	0	3,516	3,506	17	
*1	2	$\bar{1}$	3,300	3,295	25	
*2	1	$\bar{2}$	3,209	3,206	8	
*2	1	0	3,179	3,171	7	
*0	2	2	3,129	3,132	6	
*1	2	$\bar{2}$	3,069	3,066	13	
{	2	1	$\bar{3}$	2,901	2,905	5
{	0	0	4		2,903	
*1	1	$\bar{4}$	2,829	2,825	36	
1	2	2	$\bar{1}$	2,690	2,690	3
0	2	3		2,680	2,682	7
*2	0	2	$\bar{1}$	2,650	2,646	5
*2	2	$\bar{1}$		2,627	2,625	2
*2	1	2	$\bar{1}$	2,493	2,493	3
*3	0	$\bar{2}$		2,464	2,462	3
*0	3	1		2,424	2,425	6
*0	2	4		2,288	2,288	5
3	1	$\bar{3}$		2,257	2,257	4
*2	2	$\bar{4}$		2,189	2,189	5
1	3	$\bar{3}$		2,106	2,104	4
2	3	$\bar{2}$		2,034	2,033	2
{	3	2	0	1,975	1,979	< 2
{	1	1	$\bar{6}$		1,970	
1	3	$\bar{4}$		1,924	1,925	9
{	3	2	$\bar{4}$	1,894	1,895	2
{	3	1	2		1,895	

rigées du facteur de Lorentz-polarisation. Compte tenu de la multiplicité des sites dans la maille (4 pour la position générale), il fallait déterminer les positions

des atomes dans le quart de la maille ( $0 \leq x < 1$ ;  $0 \leq y < \frac{1}{2}$ ;  $0 \leq z < \frac{1}{2}$ ) et placer un motif  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , soit: un atome V, 1S, 8O et 6H. La structure a été déterminée en partant de la fonction de Patterson  $P(u, v, w)$ . Celle-ci a permis de placer l'atome de vanadium approximativement en ( $x=0,69$ ;  $y=0,25$ ;  $z=0,12$ ). L'affinement de cette position (facteur  $R=0,50$ ) a été réalisé par une méthode de moindres carrés à

l'aide d'un programme mis au point par Saux & Galy (1967, non publié). Une synthèse de Fourier utilisant le seul vanadium a permis de localiser le soufre ( $R=0,37$ ), puis une synthèse de Fourier avec le vanadium et le soufre a permis de proposer des positions assez précises pour les huit atomes d'oxygène. L'affinement des paramètres de position de ces dix atomes a permis d'abaisser  $R$  à 0,156; les facteurs d'agitation thermique isotrope  $B$  ont été atteints directement par un affinement qui a conduit à une valeur  $R=0,145$ . Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux que McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969) ont donnés pour les atomes V, S, et O.

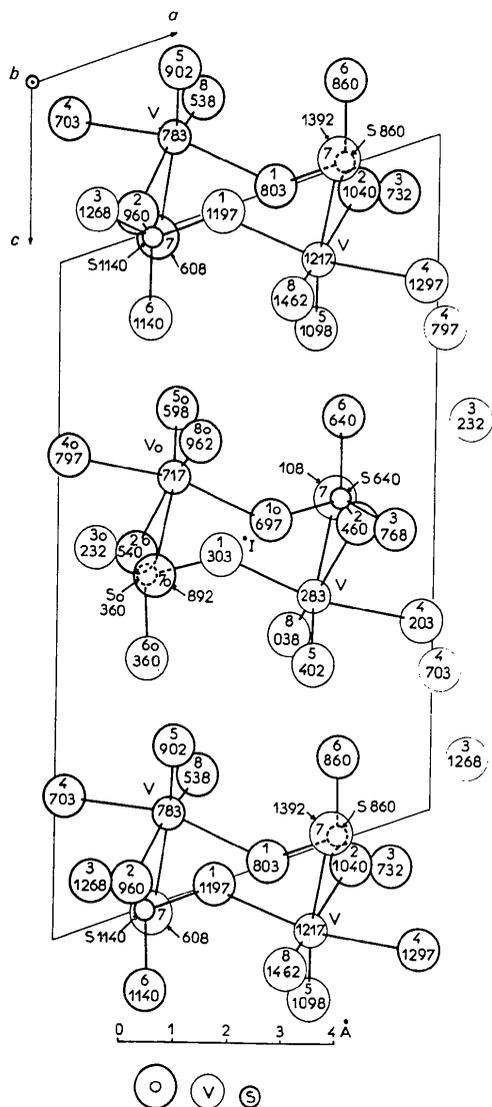


Fig. 1. Projection sur le plan  $xOz$ . On a représenté sur cette figure tous les atomes de la maille sauf les atomes d'hydrogène. Les nombres de 3 chiffres (exceptionnellement 4 chiffres) désignent les cotes en millièmes de  $b$ . Les différents atomes sont accompagnés d'un numéro de 1 à 8 qui précise le type de l'atome. Les atomes du Tableau 3 possèdent en plus l'indice O. On a représenté aussi des atomes extérieurs à la maille afin de mettre en évidence la disposition des molécules  $(\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_2$ ; dans ce but, les liaisons V-O et S-O ont aussi été tracées. On remarque que deux atomes de S de la maille sont cachés par des atomes O(7).  $I(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  est un centre d'inversion.

Tableau 2. Constantes cristallographiques de  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Système	Monoclinique
Paramètres	$a = 7,41 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 7,43 \pm 0,01$ $c = 12,27 \pm 0,01$ $\beta = 108,9 \pm 0,2^\circ$
Groupe spatial	$P2_1/c$
$d$ mesurée	$2,21 \text{ g cm}^{-3}$
$d$ calculée	2,25
Z	4

Le cristal étudié étant assez gros, la correction d'absorption a été effectuée. Le cristal ayant à peu près la forme d'un ellipsoïde de révolution (longueur selon l'axe de révolution, axe de rotation 0,030 mm; dimension des deux autres axes 0,020 mm) a été assimilé à un sphère ( $\mu R=2,1$ ). Après cette correction  $R$  est abaissé jusqu'à la valeur 0,107. Nous n'avons pas tenté de calculer les coordonnées des atomes d'hydrogène.

Les atomes de vanadium, de soufre et d'oxygène sont tous en position générale 4(e). Les coordonnées sont rassemblées dans le Tableau 3, les distances interatomiques dans les Tableaux 4 et 5.

Tableau 3. Coordonnées des atomes dans  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tous les atomes en position générale 4(e).

	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
V	0,3069 (2)	0,7171 (4)	0,3746 (2)	0,78 (3)
S	0,2414 (3)	0,3604 (5)	0,5123 (2)	0,70 (4)
O(1)	0,5667 (9)	0,6971 (13)	0,4929 (6)	1,23 (12)
O(2)	0,2000 (10)	0,5403 (14)	0,4638 (6)	1,83 (14)
O(3)	0,0967 (9)	0,2321 (13)	0,4391 (6)	1,61 (13)
O(4)	0,0276 (9)	0,7973 (13)	0,2910 (6)	1,43 (12)
O(5)	0,3244 (10)	0,5976 (15)	0,2741 (7)	2,29 (15)
O(6)	0,2412 (10)	0,3598 (14)	0,6309 (6)	1,78 (13)
O(7)	0,2533 (9)	0,8925 (13)	0,5138 (6)	1,32 (12)
O(8)	0,3894 (10)	0,9618 (14)	0,3296 (7)	2,10 (15)

La structure projetée suivant l'axe  $Oy$  est représentée sur la Fig. 1. L'atome de vanadium se trouve à l'intérieur d'un octaèdre très légèrement distordu dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène

Tableau 4. Distances interatomiques et angles du groupement  $\text{VO}_6$ 

Dans ce tableau, les indices ne désignent pas forcément les mêmes atomes que dans le Tableau 3, mais peuvent représenter des atomes équivalents.

(a) Liaisons V-O (Å) (Ecart-type = 0,003 Å)		(c) Angles O-V-O(°) (Incertitude = 1°)	
V-O(1)	2,006	O(5)-V-O(7)	175,0
V-O(2)	2,029	O(1)-V-O(4)	161,4
V-O(4)	2,078	O(2)-V-O(8)	157,3
V-O(5)	1,559	O(5)-V-O(1)	102,9
V-O(7)	2,284	O(5)-V-O(2)	101,8
V-O(8)	2,052	O(5)-V-O(4)	95,6
		O(5)-V-O(8)	100,6
(b) Arêtes O-O (Å) (Ecart-type 0,005 Å)		O(7)-V-O(1)	81,9
O(1)-O(2)	2,871	O(7)-V-O(2)	76,9
O(1)-O(5)	2,803	O(7)-V-O(4)	79,5
O(1)-O(7)	2,821	O(7)-V-O(8)	80,4
O(1)-O(8)	2,813	O(1)-V-O(2)	90,7
O(2)-O(4)	2,834	O(2)-V-O(4)	87,2
O(2)-O(5)	2,800	O(4)-V-O(8)	87,0
O(2)-O(7)	2,691	O(8)-V-O(1)	87,8
O(4)-O(5)	2,717		
O(4)-O(7)	2,795		
O(4)-O(8)	2,844		
O(5)-O(8)	2,797		
O(7)-O(8)	2,805		

Tableau 5. Distances interatomiques et angles du groupement  $\text{SO}_4$ 

(a) Liaisons S-O (Å) (Ecart-type = 0,002 Å)		(c) Angles O-S-O(°) (Incertitude = 1°)	
S-O(1)	1,506	O(1)-S-O(2)	108,7
S-O(2)	1,456	O(1)-S-O(3)	107,2
S-O(3)	1,498	O(1)-S-O(6)	110,4
S-O(6)	1,456	O(2)-S-O(3)	109,0
		O(2)-S-O(6)	110,1
		O(3)-S-O(6)	111,4
(b) Arêtes O-O (Å) (Ecart-type = 0,004 Å)			
O(1)-O(2)	2,407		
O(1)-O(3)	2,418		
O(1)-O(6)	2,432		
O(2)-O(3)	2,405		
O(2)-O(6)	2,387		
O(3)-O(6)	2,440		

[Tableau 4(b)]. Les quatre distances V-O équatoriales sont sensiblement égales (Fig. 2):  $\text{V-O} = 2 \text{ \AA}$ ; les distances V-O axiales sont l'une très courte  $\text{V-O}(5) = 1,56 \text{ \AA}$ , l'autre longue [ $\text{V-O}(7) = 2,28 \text{ \AA}$ ] [Tableau 4(a)]. Le vanadium est donc déplacé vers l'un des sommets de l'octaèdre, comme le montrent aussi les angles  $\text{O}(1)\text{-V-O}(4)$  et  $\text{O}(2)\text{-V-O}(8)$  qui valent respectivement  $161$  et  $157^\circ$  et qui sont assez éloignés de  $180^\circ$  [Tableau 4(c)]. L'environnement de l'atome de vanadium est tout à fait semblable à celui que l'on rencontre dans les autres composés du vanadium(IV), en particulier dans les autres sulfates de vanadyle  $\text{VOSO}_4 \cdot \alpha$  (Longo & Arnott, 1970),  $\text{VOSO}_4 \cdot \beta$  (Kierkegaard & Longo, 1965) ou  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Ballhausen, Djurinskij & Watson, 1968). L'atome d'oxygène lié au vanadium par la liai-

son courte constitue avec lui le 'groupement vanadyle'  $\text{V=O}$ .

L'atome de soufre est dans un site tétraédrique assez régulier (Tableau 5). Deux octaèdres  $\text{VO}_6$  et deux tétraèdres  $\text{SO}_4$  reliés par des sommets communs O(1) et O(2) forment un bloc (Fig. 3). Chaque bloc possède un centre d'inversion. Ce bloc est suffisamment éloigné des blocs voisins pour qu'on puisse le considérer comme une véritable molécule  $2(\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ; la structure apparaît comme moléculaire. Il est raisonnable de penser que la cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogène.

#### Atomes d'hydrogène

Nous nous sommes efforcés de localiser les sites probables des atomes d'hydrogène par analogie avec d'autres structures connues d'hydrates ou de sulfates hydratés.

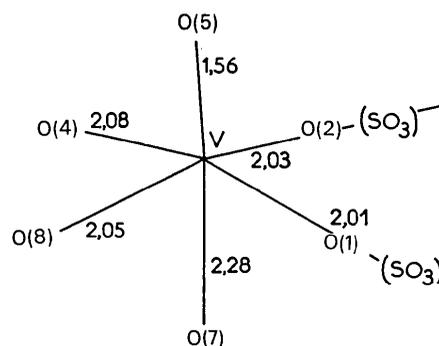


Fig. 2. Environnement octaédrique du vanadium.

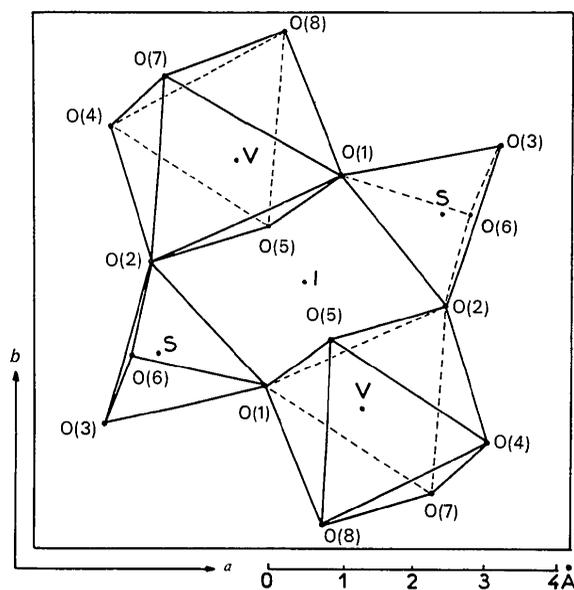


Fig. 3. Projection orthogonale sur un plan parallèle à  $xOy$ , et passant par  $I(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  d'un bloc constitué de deux octaèdres  $\text{VO}_6$  et deux tétraèdres  $\text{SO}_4$ , et correspondant à  $2(\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ;  $I$  est un centre d'inversion.



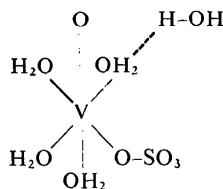
Dans la première disposition, l'axe  $C_2$  ferait avec la direction V-O(8) un angle de  $13^\circ$  environ; dans la deuxième disposition, cet angle serait de  $28^\circ$ , dans la troisième,  $35^\circ$ . Les angles V-O(8)-H correspondants seraient respectivement  $128$  et  $116^\circ$ ;  $137$  et  $118^\circ$ ;  $128$  et  $118^\circ$ . Dans les trois cas, la molécule d'eau assurerait la liaison entre trois 'blocs' distincts. Des trois solutions proposées, la première apparaît comme la plus probable, car O(1') est un peu loin.

#### Environnement de O(7) (troisième molécule d'eau)

Les plus proches voisins de O(7) (distance  $< 3,5$  Å) sont, hormis l'atome de vanadium et les atomes d'oxygène de l'octaèdre: O(3<sup>ii</sup>) (2,81 Å), O(8<sup>i</sup>) (2,93 Å), O(3<sup>iii</sup>) (2,97 Å), O(5<sup>ii</sup>) (3,07 Å), O(1<sup>i</sup>) (3,36 Å). Sur les dix combinaisons possibles, les critères d'angle ne permettent d'éliminer avec certitude que deux ou trois combinaisons. Aucune disposition probable ne peut être avancée. De toutes façons, la géométrie des blocs rend impossible toute liaison hydrogène à l'intérieur d'un bloc: les liaisons hydrogène servent à relier les blocs entre eux (Fig. 6).

#### Comparaison avec d'autres sulfates de vanadyle

Ballhausen, Djurinskij & Watson (1968) ont étudié trois variétés de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . La structure de la forme stable a été établie. Elle peut être considérée comme un empilement de molécules monomères



dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

D'après notre étude,  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est un empilement de molécules dimères. Au contraire, les deux formes de  $\text{VOSO}_4$  anhydres sont des édifices tridimensionnels (Longo & Arnett, 1970; Kierkegaard & Longo, 1965). Ainsi,  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  apparaît comme un intermédiaire dans la condensation qui accompagne la déshydratation de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Comme  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristallise sous forme stable à partir de la solution, il est probable que la forme dimère existe aussi dans la solution.

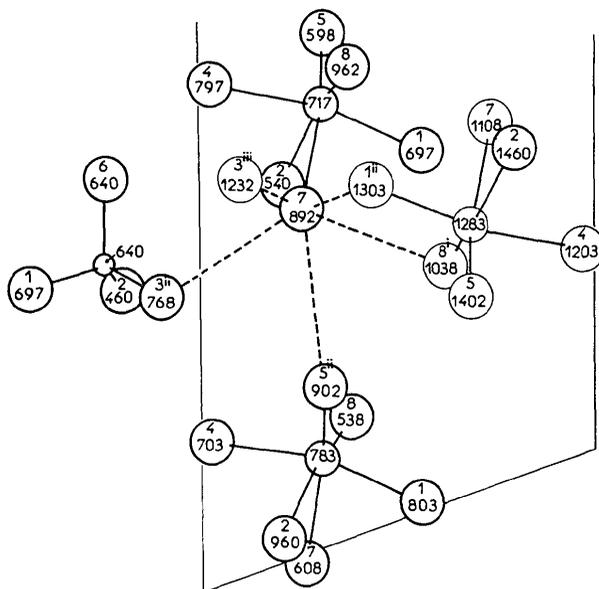


Fig. 6. Environnement de O(7) (troisième molécule d'eau).

#### Références

- BALLHAUSEN, C. J., DJURINSKIJ, B. F. & WATSON, K. J. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3305-3309.  
 BAUR, W. H. (1960). *Naturwissenschaften*, **47** 467.  
 BAUR, W. H. (1961). *Fortschr. Mineral.* **39**, 333-334.  
 BAUR, W. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 815-826.  
 KIERKEGAARD, P. & LONGO, J. M. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1906-1914.  
 LONGO, J. M. & ARNOTT, R. J. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 394-398.  
 MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). Natl. Bur. Stand. Compilation of X-Ray Cross Sections (UCRL-50 174 Sec II Rev. 1) (TID 4500 UC-34 Physics).  
 ONOSOVA, S. P. & ZOLOTAVIN, V. L. (1956). *Zh. Neorgan. Khim.* **1**, 1972-1974; cité dans *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (1967). Vol. 48 (*Vanadium*) B1, 291. Weinheim: Verlag Chemie.  
 REEVES, L. W. (1969). *Progress in NMR Spectroscopy*, **4**, Chap. 3. *The Study of Water in Hydrate Crystals by NMR*. Oxford: Pergamon Press.  
 ROHRER, C. S., LANFORD, O. E. & KIEHL, S. J. (1942). *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 2810-2816.  
 SOMMER, H. A. (1958). Dissertation, Hamburg.  
 TUDO, J. (1965). *Rev. Chim. Min.* **2**, 53-117.