

Structure Cristalline de $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

PAR M. PALAZZI

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale LA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 29 mai 1975, accepté le 18 juin 1975)

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1$. Unit-cell parameters are $a=6.708$ (3), $b=6.920$ (1), $c=12.681$ (3) Å; $\gamma=91.85$ (5)°; $Z=2$. The intensities have been collected on an XRD-7 diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation. The structure was solved by the heavy-atom method using Patterson and Fourier calculations and refined by least-squares methods. With anisotropic thermal parameters the final R value is 0.054. The coordination of the three Na ions is six. The classification of water molecules in this crystalline hydrate shows that two water molecules are in class four and five molecules in class two. In the anion $\text{AsO}_4-n\text{S}_n^{3-}$ for $n=0, 1, 2$ or 4, the characteristic means of bond lengths As-O, As-S, O-O, S-S and S-O are almost the same whatever the n value.

Introduction

Après avoir déterminé la structure cristalline de l'ion AsS_4^{3-} (Palazzi, Jaulmes & Laruelle, 1974), nous avons entrepris l'étude de la structure des ions de la forme $\text{AsO}_4-n\text{S}_n^{3-}$ ($n=1$ et 2) de manière à suivre la déformation du 'tétraèdre' de soufre et d'oxygène autour de l'arsenic. Dans la présente note nous étudions l'hydrate à sept molécules d'eau pour lequel $n=1$.

Cet hydrate a été isolé pour la première fois par déshydratation de $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Palazzi, 1971). L'étude radiocristallographique avait été réalisée à partir des diagrammes de poudre.

Les monocristaux de $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus dans les 'restes' lors de l'étude systématique des ensembles $\text{As}_2\text{S}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ à 25°C (Palazzi & Guérin, 1973).

Données cristallographiques

Le cristal utilisé est un monocristal de forme sensiblement parallélépipédique de 450 μm de longueur, 320 μm de largeur et 200 μm d'épaisseur. Afin d'éviter les risques de déshydratation et d'hydrolyse le monocristal est isolé dans un tube de Pyrex, à parois très minces, scellé aux extrémités. La mesure des paramètres a été effectuée sur des diagrammes d'oscillation, de Weissenberg et de précession obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. On trouve: $a=6,708$ (3); $b=6,920$ (1); $c=12,681$ (3) Å; $\gamma=91,85$ (5)°; $Z=2$; $D_m=1,94$ g cm^{-3} à 22°C; $D_x=1,96$ g cm^{-3} ; groupes spatiaux $P2_1$ et $P2_1/m$. Le coefficient d'absorption linéaire est égal à 32,4 cm^{-1} pour la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Pour lever l'ambiguïté entre les deux groupes spatiaux possibles nous avons fait appel à la méthode statistique globale de Wilson et à la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité. Les valeurs obtenues sont caractéristiques d'un groupe spatial non centrosymétrique, c'est-à-dire que pour la résolution de la structure nous avons conservé le groupe $P2_1$.

Détermination de la structure

Les mesures d'intensité sont effectuées au diffractomètre XRD-7 General Electric avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Elles sont corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation, puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson qui donne pour coefficient d'agitation thermique moyen $B=1.80$.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Le pic intense de la fonction de Patterson permet, d'une part de confirmer le groupe spatial $P2_1$ et, d'autre part, de déterminer les coordonnées de l'atome d'arsenic.

Nous n'avons pas fait de corrections d'absorption car le cristal est peu absorbant (μR moyen ~ 1) et d'autre part, la précision des résultats, telle que nous avons pu l'apprécier à partir de mesures répétées sur certaines réflexions, n'est pas suffisante pour justifier des corrections de cet ordre.

A partir des phases de l'arsenic une série de Fourier est calculée avec les facteurs de structure observés. Les atomes du 'tétraèdre' [S, O(1), O(2), O(3)] apparaissent. En effectuant deux cycles d'affinement entre chaque série de Fourier, de proche en proche, nous obtenons de la même façon tous les autres atomes, en dehors des atomes d'hydrogène.

L'ensemble des paramètres est alors introduit dans le programme d'affinement de Busing, Martin & Levy (1962). Pour 740 réflexions indépendantes, non nulles, nous obtenons des valeurs de $R=0.060$ en donnant aux atomes des facteurs d'agitation thermique isotrope et à $R=0.057$ si on prend des facteurs d'agitation thermique anisotrope. L'agitation thermique est pratiquement isotrope dans le cristal parce qu'en outre les β_{ij} conservent des valeurs voisines de celles qui correspondent à l'isotropie.

Recherche des atomes d'hydrogène et affinement général

Les atomes d'hydrogène sont, en premier lieu, recherchés par une analyse de la série de Fourier des diffé-

rences après avoir donné à tous les atomes (autres que les atomes d'hydrogène) des coefficients d'agitation thermique anisotrope et en limitant la sphère réciproque à $\sin \theta/\lambda = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$. Parmi les pics dont la hauteur est équivalente à au moins un atome d'hydrogène seuls quatre présentent des distances $W-H$ et des angles $H-W-H$ convenables (on désigne par W l'atome d'oxygène des molécules d'eau).

Pour les dix autres atomes d'hydrogène nous avons opéré de la manière suivante. Comme il est indiqué dans le Tableau 5 un calcul des distances interatomiques montre que chaque atome d'oxygène des molécules d'eau a uniquement deux proches voisins tels que les distances $W \cdots O$ ou $W \cdots W$ (AC et CE) et les angles $O \cdots W \cdots O$ ou $O \cdots W \cdots W$ (ACE) sont compatibles avec l'existence de liaisons hydrogène, tandis que les autres atomes d'oxygène (W ou O) sont situés à des distances qui varient de 2,98 à 3,57 Å si l'on excepte les liaisons $O-O$, dans le 'tétraèdre', égales à 2,72 Å. Deux atomes d'hydrogène sont placés à 1,0 Å de chaque atome d'oxygène des molécules d'eau suivant les directions prévues des liaisons hydrogène, supposées linéaires.

Après leur avoir attribué un coefficient d'agitation thermique, fixe, isotrope, égal à celui de l'atome porteur, nous effectuons plusieurs cycles d'affinement où sont fixées les coordonnées de tous les autres atomes (As, S, Na, O, W) et où varient à la fois les coordonnées x, y, z des atomes d'hydrogène. Les atomes se déplacent et, en général, se stabilisent après deux ou trois cycles.

L'affinement général portant sur les 29 atomes indépendants est ensuite effectué en fixant les paramètres des 14 atomes d'hydrogène et en libérant tous les autres. Avec des coefficients d'agitation thermique anisotrope la valeur de R est de 0,054.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans le Tableau 1(a) et (b). Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31215: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

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

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
As	0,1997 (2)	0,1976 (2)	0,3500	77 (3)	81 (3)	22 (0,7)	2 (1,9)	-1 (1)	1 (1)
S	0,1425 (7)	0,1123 (6)	0,1904 (4)	111 (9)	98 (9)	32 (2)	4 (6)	-5 (4)	-2 (3)
O(1)	0,3169 (21)	0,0210 (19)	0,4076 (11)	180 (34)	156 (32)	35 (8)	17 (25)	-2 (13)	6 (12)
O(2)	-0,0175 (16)	0,2335 (16)	0,4139 (9)	90 (25)	120 (27)	35 (7)	0,2 (19)	-2 (11)	-7 (11)
O(3)	0,3397 (16)	0,4023 (17)	0,3598 (14)	107 (22)	164 (29)	49 (9)	14 (19)	-14 (17)	-16 (16)
W(1)	0,3730 (21)	0,7023 (17)	0,2264 (10)	211 (35)	90 (26)	34 (7)	-1 (23)	2 (13)	-13 (11)
W(2)	0,2926 (17)	0,0641 (17)	0,8946 (11)	114 (28)	97 (28)	44 (7)	-8 (20)	9 (13)	13 (11)
W(3)	0,1047 (19)	0,7028 (19)	0,4479 (10)	128 (31)	172 (33)	42 (8)	-38 (23)	11 (14)	14 (13)
W(4)	0,4917 (22)	0,4915 (20)	0,5537 (11)	181 (31)	172 (29)	34 (7)	33 (23)	-12 (14)	4 (12)
W(5)	0,2670 (21)	0,5298 (19)	0,8104 (11)	191 (24)	157 (33)	42 (8)	42 (26)	16 (14)	-4 (13)
W(6)	0,3758 (18)	0,9679 (16)	0,6192 (10)	95 (26)	109 (25)	38 (8)	-1 (19)	8 (12)	15 (11)
W(7)	0,0064 (21)	0,3727 (17)	0,6085 (11)	175 (34)	100 (26)	46 (8)	-7 (23)	-6 (14)	2 (12)
Na(1)	0,2246 (13)	0,2019 (12)	0,7323 (6)	193 (23)	162 (19)	39 (4)	38 (16)	-4 (8)	-6 (8)
Na(2)	0,2133 (11)	0,6602 (10)	0,6311 (6)	130 (16)	127 (18)	41 (5)	4 (13)	-7 (7)	-10 (7)
Na(3)	0,2181 (11)	0,3382 (11)	0,9934 (6)	132 (19)	172 (19)	47 (5)	26 (14)	10 (8)	6 (8)

Tableau 1 (suite)

(b) Coordonnées atomiques relatives des atomes d'hydrogène et coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes porteurs. (L'erreur moyenne sur tous les paramètres est égale environ à 0,015.)

	x	y	z	B
H(11)	0,375	0,589	0,268	2,59
H(12)	0,416	0,670	0,162	2,59
H(21)	0,203	-0,052	0,908	2,36
H(22)	0,429	0,020	0,890	2,36
H(31)	0,146	0,584	0,422	2,86
H(32)	0,206	0,801	0,411	2,86
H(41)	0,416	0,435	0,499	2,87
H(42)	0,526	0,395	0,608	2,87
H(51)	0,390	0,578	0,820	2,86
H(52)	0,182	0,607	0,862	2,86
H(61)	0,387	0,010	0,546	2,26
H(62)	0,472	0,042	0,659	2,26
H(71)	-0,030	0,331	0,529	2,92
H(72)	0,880	0,317	0,637	2,92

Description de la structure

Anion AsO_3S^{3-}

Les distances et angles décrivant l'anion AsO_3S^{3-} sont rassemblés dans le Tableau 2. Les longueurs des liaisons $As-S$, $As-O$, $S-O$, $O-O$ et les angles $S-As-O$, $O-As-O$ ont, respectivement, pour valeur moyenne: 2,139, 1,672, 3,139, 2,716 Å; 110,3 et 108,6°.

Pour l'ion AsO_3S^{3-} nous n'obtenons évidemment pas un tétraèdre régulier mais une pyramide dont la base est un triangle équilatéral et dont le sommet est occupé par l'atome de soufre.

La structure cristalline de $Na_3AsO_3S \cdot 7H_2O$ est représentée sur la Fig. 1. Dans la maille on trouve deux ions AsO_3S^{3-} n'ayant aucun atome en commun mais seulement reliés l'un à l'autre par des liaisons hydrogène.

Environnement des atomes de sodium

Pour chaque atome de sodium l'indice de coordination est égal à 6. Chacun d'eux a un environnement identique; il est lié à cinq atomes d'oxygène des molécules d'eau et à un atome de soufre de l'ion $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$. Les valeurs des distances interatomiques $\text{Na}\cdots\text{O}$ et $\text{Na}\cdots\text{S}$ sont mentionnées dans le Tableau 3.

Les atomes d'oxygène coordonnés aux atomes de sodium ne forment aucune figure géométrique particulière cependant il existe des chaînes

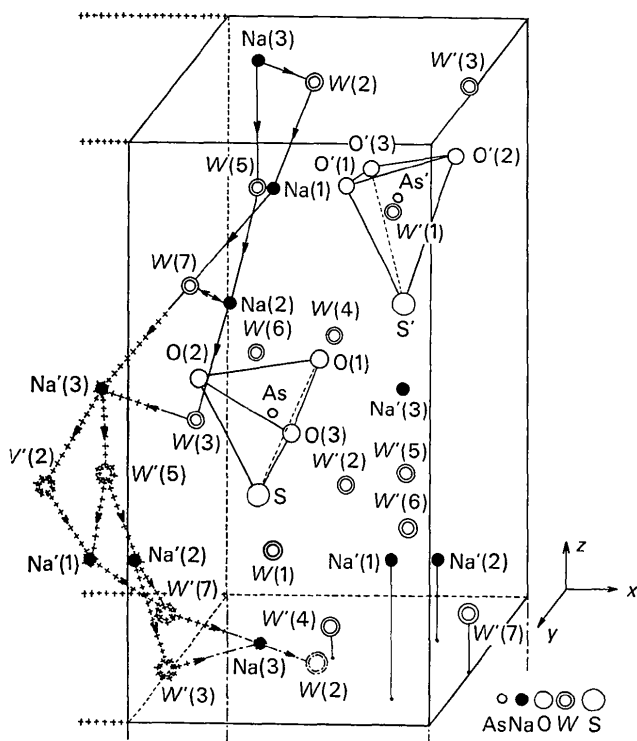


Fig. 1. Arrangement atomique dans la maille élémentaire. Chaînes $\cdots\text{Na}\cdots\text{W}\cdots\text{Na}\cdots$ (les atomes d'hydrogène des molécules d'eau (W) ne sont pas représentés).

$\cdots\text{Na}\cdots\text{W}\cdots\text{Na}\cdots$, Fig. 1. Les valeurs des distances interatomiques $\text{Na}\cdots\text{W}$ et des angles $\text{Na}\cdots\text{W}\cdots\text{Na}$, caractéristiques de ces chaînes, sont consignées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Distances interatomiques $\text{Na}\cdots\text{W}$ et angles $\text{Na}\cdots\text{W}\cdots\text{Na}$ dans les chaînes $\cdots\text{Na}\cdots\text{W}\cdots\text{Na}\cdots$

$\text{Na}(3)-W(2)$	2,34 (1) Å	}	$\text{Na}(3)-W(2)-\text{Na}(1)$	95,3 (5)°
$\text{Na}(1)-W(2)$	2,32 (1)		$\text{Na}(3)-W(5)-\text{Na}(1)$	83,4 (5)
$\text{Na}(3)-W(5)$	2,69 (2)	}	$\text{Na}(1)-W(5)-\text{Na}(2)$	87,3 (5)
$\text{Na}(1)-W(5)$	2,48 (2)		$\text{Na}(1)-W(7)-\text{Na}(2)$	89,2 (5)
$\text{Na}(1)-W(5)$	2,48 (2)	}	$\text{Na}(2)-W(3)-\text{Na}'(3)$	91,7 (5)
$\text{Na}(2)-W(5)$	2,48 (2)		$\text{Na}(2)-W(7)-\text{Na}'(3)$	77,8 (4)
$\text{Na}(1)-W(7)$	2,47 (2)	}		
$\text{Na}(2)-W(7)$	2,41 (1)			
$\text{Na}(2)-W(3)$	2,46 (1)	}		
$\text{Na}'(3)-W(3)$	2,25 (2)			
$\text{Na}(2)-W(7)$	2,41 (1)	}		
$\text{Na}'(3)-W(7)$	2,93 (2)			
Moyenne:	2,48 Å			87,5°

Liaisons hydrogène et molécules d'eau

D'après Ferraris & Franchini-Angela (1972) qui ont colligé un certain nombre de résultats concernant les hydrates cristallins, alcalins et alcalinoterreux, les limites inférieures et supérieures de la liaison $W\cdots\text{O}$ pour lesquelles on peut avoir une liaison hydrogène sont 2,6 et 3,2 Å. Les valeurs les plus souvent trouvées sont comprises entre 2,7 et 2,9 Å. En ce qui nous concerne c'est ce que nous pouvons constater dans le Tableau 5 (distances AC et CE) dans lequel nous avons également mentionné les angles et les distances décrivant les liaisons hydrogène.

Chaque atome d'oxygène de l'ion $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$ est relié à trois autres atomes d'oxygène des molécules d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Compte tenu d'autre part que l'atome de soufre est lié au sodium par liaison ionique on peut dire que tous les atomes entourant l'arsenic présentent des liaisons électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec leurs plus proches voisins.

Tableau 2. Distances interatomiques et angles décrivant l'ion $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$

$\text{As}-\text{S}$	2,14 (0,4) Å	$\text{S}-\text{O}(1)$	3,07 (1) Å	$\text{S}-\text{As}-\text{O}(1)$	107,5 (5)°
$\text{As}-\text{O}(1)$	1,65 (1)	$\text{S}-\text{O}(2)$	3,15 (1)	$\text{S}-\text{As}-\text{O}(2)$	110,2 (4)
$\text{As}-\text{O}(2)$	1,69 (1)	$\text{S}-\text{O}(3)$	3,20 (1)	$\text{S}-\text{As}-\text{O}(3)$	113,3 (6)
$\text{As}-\text{O}(3)$	1,68 (1)	$\text{O}(1)-\text{O}(2)$	2,72 (2)	$\text{O}(1)-\text{As}-\text{O}(2)$	109,3 (6)
		$\text{O}(1)-\text{O}(3)$	2,71 (2)	$\text{O}(1)-\text{As}-\text{O}(3)$	109,1 (6)
		$\text{O}(2)-\text{O}(3)$	2,72 (2)	$\text{O}(3)-\text{As}-\text{O}(3)$	107,5 (6)

Tableau 3. Distances interatomiques $\text{Na}\cdots\text{O}$ et $\text{Na}\cdots\text{S}$ pour les trois atomes de sodium avec leurs écarts-type

$\text{Na}(1)-W(2)$	2,32 (2) Å	$\text{Na}(2)-W(6)$	2,37 (1) Å	$\text{Na}(3)-W'(3)$	2,25 (2) Å
$\text{Na}(1)-W(6)$	2,41 (1)	$\text{Na}(2)-W(7)$	2,41 (1)	$\text{Na}(3)-W(2)$	2,34 (1)
$\text{Na}(1)-W(7)$	2,47 (2)	$\text{Na}(2)-W(4)$	2,44 (2)	$\text{Na}(3)-W'(4)$	2,37 (2)
$\text{Na}(1)-W(5)$	2,48 (2)	$\text{Na}(2)-W(3)$	2,46 (1)	$\text{Na}(3)-W(5)$	2,69 (2)
$\text{Na}(1)-W'(1)$	2,76 (2)	$\text{Na}(2)-W(5)$	2,48 (2)	$\text{Na}(3)-W'(7)$	2,93 (2)
$\text{Na}(1)-\text{S}'$	3,28 (1)	$\text{Na}(2)-\text{S}'$	3,00 (1)	$\text{Na}(3)-\text{S}$	2,98 (1)

Classification des molécules d'eau

Les atomes d'oxygène des différentes molécules d'eau n'ont pas un environnement identique. En plus des deux liaisons covalentes O-H certains [W(1), W(2), W(3), W(4) et W(6)] forment deux liaisons ioniques avec Na⁺ tandis que W(5) et W(7) en forment trois (Fig. 1 et Tableau 3).

Considérons les plans suivants:

Π – plan contenant la molécule d'eau,

Π_1 – plan défini par l'atome d'oxygène et deux ions Na⁺ auquel il est lié,

Π_2 – plan défini par les trois ions Na⁺ liés à l'atome d'oxygène de la molécule d'eau.

Pour les deux molécules d'eau W(5) et W(7) les angles formés par les plans (Π_1) et (Π_2) et par (Π) et (Π_2) ont, respectivement, pour valeur moyenne, 8,6° et 82,8°. Ces valeurs indiquent que les trois cations Na⁺ sont dans un plan situé très près de celui contenant deux d'entre eux et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. On peut également considérer, en première approximation, que le plan déterminé par les trois cations est perpendiculaire à celui contenant la molécule d'eau.

Pour chacune des cinq autres molécules d'eau dont l'atome d'oxygène n'est lié qu'à deux cations, on trouve que les plans (Π) et (Π_1) sont, en première approximation, orthogonaux et que l'intersection entre ces deux plans est sensiblement la bissectrice de l'angle H-W-H.

Compte tenu des résultats obtenus les molécules d'eau W(5) et W(7), liées à trois cations, appartiennent à la classe 4, tandis que W(1), W(2), W(3), W(4) et W(6), liées seulement à deux cations, appartiennent

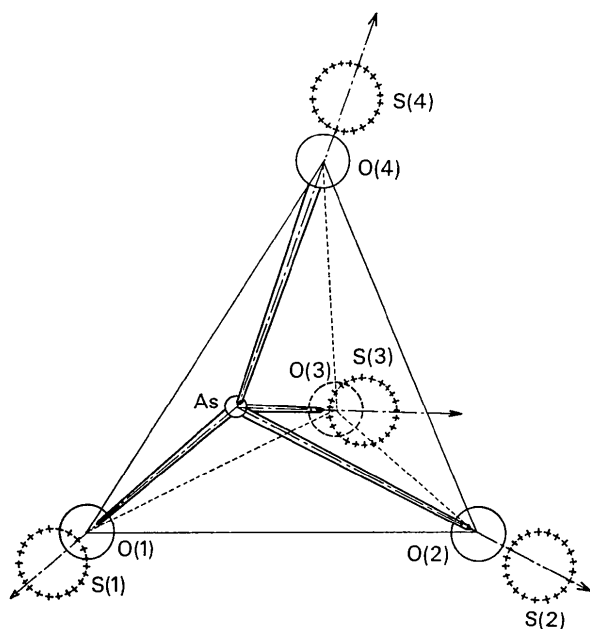


Fig. 2. Représentation géométrique de l'ion $AsO_{4-n}S_n^{3-}$ lorsque n varie de 0 à 4.

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) décrivant les liaisons hydrogène dans $Na_3AsO_3 \cdot 7H_2O$

A	B	C	D	E	AC	CE	AB	BC	CD	DE	BD	BCD	ACE	ABC	CDE
O(3) ... H(11) - W(1) - H(12) ... W'(4)					2,68 (2)	2,74 (2)	1,75 (1)	0,95 (1)	0,90 (1)	1,88 (1)	1,48	106,6 (11)	98,3 (6)	168,1 (9)	157,6 (9)
O(2) ... H(21) - W(2) - H(22) ... O(1)					2,73 (2)	2,71 (2)	1,74 (1)	1,00 (1)	0,97 (1)	1,75 (1)	1,60	108,0 (11)	117,7 (5)	168,9 (8)	166,1 (9)
O(3) ... H(31) - W(3) - H(32) ... O(1)					2,88 (2)	2,63 (2)	2,00 (1)	0,93 (1)	1,06 (1)	1,68 (1)	1,55	101,9 (12)	103,6 (6)	155,2 (9)	147,9 (9)
O(3) ... H(41) - W(4) - H(42) ... W'(1)					2,73 (2)	2,74 (2)	1,85 (2)	0,94 (1)	0,98 (1)	1,79 (1)	1,59	111,4 (14)	137,6 (6)	154,5 (10)	159,2 (9)
O(3) ... H(51) - W(5) - H(52) ... O(2)					2,74 (2)	2,72 (2)	1,89 (1)	0,89 (1)	1,03 (1)	1,71 (1)	1,51	103,9 (13)	113,3 (6)	160,7 (9)	162,9 (9)
O(1) ... H(61) - W(6) - H(62) ... W'(1)					2,74 (2)	3,10 (2)	1,82 (1)	0,98 (1)	0,96 (1)	2,19 (1)	1,56	107,6 (11)	114,1 (5)	155,9 (8)	158,7 (8)
O(2) ... H(71) - W(7) - H(72) ... W'(1)					2,65 (2)	2,98 (2)	1,61 (1)	1,08 (1)	0,99 (1)	2,04 (1)	1,50	93,3 (11)	111,2 (6)	161,3 (9)	158,4 (8)
Moyenne					2,74	2,80	1,81	0,97	1,98	1,86	1,54	104,7	113,7	160,7	158,7

Tableau 6. Distances interatomiques moyennes (Å) des liaisons As-O, O-O, As-S, S-S et S-O dans les ions de la forme $\text{AsO}_{4-n}\text{S}_n^{3-}$ où $n=0, 1, 2$ et 4

Composés	Références	As-O	O-O	As-S	S-S	S-O
CaHAsO_4	Ferraris & Chiari (1970a)	1,69	2,76			
$\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ferraris (1969)	1,69	2,76			
$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ferraris & Chiari (1970b)	1,68	2,75			
$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ce travail	1,67	2,72	2,14		3,14
$\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Jaulmes & Palazzi (1976)	1,69	2,72	2,14	3,52	3,14
K_3AsS_4	Palazzi, Jaulmes & Laruelle (1974)			2,16	3,53	

à la classe 2 dans la classification des molécules d'eau, dans les hydrates cristallins, donnée par Ferraris & Franchini-Angela (1972).

Cohésion cristalline

La cohésion cristalline de l'hydrate $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ semble être assurée uniquement par les liaisons hydrogène qui sont d'ailleurs très faibles. En effet la courbe d'analyse thermogravimétrique obtenue lors de la déshydratation de $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dans l'azote, pour une vitesse de chauffe de 8°C par heure, présente un pseudo-palier à 25°C correspondant à la formation de $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cet hydrate est très peu stable puisque à partir de cette température la déshydratation se poursuit jusqu'à l'obtention du sel anhydre (Palazzi, 1972).

Anions $\text{AsO}_{4-n}\text{S}_n^{3-}$ ($n=0,1,2$ et 4)

Nous avons mentionné dans le Tableau 6 les valeurs moyennes des différentes distances interatomiques concernant les ions AsO_4^{3-} , $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$, $\text{AsO}_2\text{S}_2^{3-}$ et AsS_4^{3-} . L'étude de ces ions permet de suivre l'influence de la substitution du soufre à l'oxygène sur la nature de l'environnement de l'arsenic en partant de l'ion AsO_4^{3-} .

Les valeurs obtenues montrent que cette substitution

n'a (compte tenu de la précision des mesures) pas d'influence sur les distances interatomiques, que nous soyons en présence ou non de liaisons hydrogène. Comme nous l'indiquons sur la Fig. 2 tout se passe comme si les directions des axes des quatre liaisons formées autour de l'arsenic ne changeaient pas lors de la substitution de l'oxygène par le soufre. Les atomes substitués 'glissent' sur les axes et les distances caractéristiques des liaisons As-O et As-S restent pratiquement inchangées.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- FERRARIS, G. K. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1544-1550.
- FERRARIS, G. K. & CHIARI, G. (1970a). *Acta Cryst.* **B26**, 403-410.
- FERRARIS, G. K. & CHIARI, G. (1970b). *Acta Cryst.* **B26**, 1574-1583.
- FERRARIS, G. K. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572-3583.
- JAULMES, S. & PALAZZI, M. (1976). *Acta Cryst.* A paraître.
- PALAZZI, M. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1178-1183.
- PALAZZI, M. & GUÉRIN, H. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 851-852.
- PALAZZI, M., JAULMES, S. & LARUELLE, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2378-2381.