

Structure Cristalline de $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

PAR S. JAULMES ET M. PALAZZI

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

(Reçu le 18 décembre 1975, accepté le 12 janvier 1976)

$\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pnma*, with $a = 12.55$, $b = 14.06$, $c = 9.528$ Å; $Z = 4$. Intensities were collected on an XRD7 diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods with the program *LSAM* and refined by least squares. Approximate positions of the hydrogen atoms were found from a difference Fourier synthesis; the final R value is 0.04. All the hydrogen atoms form hydrogen bonds with oxygen or sulphur. The coordination of the sodium ions is six. The classification of water molecules in this crystalline hydrate shows that two water molecules are in class one and four in class two.

Introduction

Ce travail se place dans une étude générale des thioarsénates et thioarsénites de métaux alcalins. Après avoir établi les structures cristallines des ions de la forme $\text{AsO}_{4-n}\text{S}_n^{3-}$ pour $n=4$ (Palazzi, Jaulmes & Laruelle, 1974) et pour $n=1$ (Palazzi, 1976), nous étudions dans la présente note l'hydrate

$\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ pour lequel $n=2$. Les monocristaux utilisés pour cette étude ont été obtenus par Palazzi & Guérin (1973), lors de l'étude systématique des ensembles $\text{As}_2\text{S}_5\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O-NaOH-H}_2\text{O}$ à 25 °C.

Données cristallographiques

Pour la détermination de la structure, le monocristal utilisé est de forme sensiblement parallélépipédique de 670 μm de longueur, 220 μm de largeur et 180 μm d'épaisseur. Afin d'éviter les risques de déshydratation et d'hydrolyse, le monocristal est isolé dans un capillaire en Pyrex, à parois très minces, scellé aux extrémités.

La mesure des paramètres a été effectuée à partir des diagrammes d'oscillation et de Weissenberg avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. On trouve: $a = 12,55 \pm 0,01$; $b = 14,06 \pm 0,01$; $c = 9,528 \pm 0,002$ Å; $Z = 4$; $D_x = 1,74$; $D_m = 1,73$ g cm^{-3} ; groupe spatial *Pnma*. Le coefficient d'absorption linéaire est égal à 25,1 cm^{-1} pour Mo $K\alpha$.

Les résultats obtenus par la méthode statistique globale de Wilson et la répartition statistique des facteurs de structure normalisés, en fonction de leur intensité, confirment que le groupe spatial est bien centrosymétrique.

Détermination de la structure

Les intensités de 744 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre XRD7 GE avec la radiation

$K\alpha$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les facteurs de structure normalisés E ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B = 3,5$ Å²) et du facteur d'échelle déterminées par la méthode de Wilson.

C'est à partir des réflexions:

6	3	7	$E = 3,44$	+
11	6	1	$E = 2,90$	+
10	9	2	$E = 3,02$	+
6	6	2	$E = 2,94$	A
6	11	7	$E = 3,27$	C

que les phases ont été calculées par le programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1970). Quatre solutions fournissent des séries de Fourier identiques sur lesquelles il est possible d'identifier trois atomes: l'atome lourd (As) et deux atomes sensiblement plus légers qui ont été identifiés comme étant le sodium et le soufre.

Les densités électroniques calculées, successivement, avec les phases déterminées par ces atomes, donnent les positions de l'autre atome de soufre et de l'autre atome de sodium, puis avec les phases déterminées par ces cinq atomes la position de l'atome d'oxygène du groupement AsO_2S_2 et finalement les positions des six atomes d'oxygène des molécules d'eau d'hydratation.

Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de structure y sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour l'arsenic, le sodium, le soufre et l'oxygène.

Après que les facteurs de structure aient été corrigés de l'absorption le facteur R atteint la valeur 0,048 pour 744 réflexions, en quelques cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température*(a) Coordonnées atomiques relatives et coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na(1)	8(<i>d</i>)	2284 (2)	950 (2)	26 (3)	58 (2)	45 (2)	125 (5)	-10 (2)	1 (3)	-6 (2)
Na(2)	4(<i>a</i>)	0	0	0	60 (3)	81 (3)	126 (8)	-13 (3)	-7 (4)	14 (4)
As	4(<i>c</i>)	5836 (1)	2500	297 (1)	48 (1)	27 (1)	80 (1)	0	8 (1)	0
S(1)	4(<i>c</i>)	7552 (2)	2500	267 (3)	41 (2)	42 (2)	114 (4)	0	11 (3)	0
S(2)	4(<i>c</i>)	215 (3)	2500	6781 (3)	68 (3)	68 (2)	87 (4)	0	4 (3)	0
O	8(<i>d</i>)	5387 (4)	1532 (3)	1174 (6)	66 (4)	38 (3)	135 (8)	-1 (3)	20 (5)	26 (4)
W(1)	8(<i>d</i>)	588 (5)	1478 (4)	996 (6)	141 (7)	42 (3)	124 (8)	4 (4)	30 (7)	-16 (4)
W(2)	8(<i>d</i>)	1599 (5)	5507 (4)	1031 (6)	43 (3)	128 (8)	128 (8)	-11 (3)	-10 (6)	-4 (4)
W(3)	8(<i>d</i>)	6163 (4)	5290 (4)	1051 (6)	74 (5)	43 (3)	153 (8)	3 (3)	2 (5)	10 (4)
W(4)	8(<i>d</i>)	3332 (4)	1253 (3)	1915 (5)	69 (4)	44 (3)	96 (7)	-7 (3)	7 (5)	-5 (4)
W(5)	8(<i>d</i>)	8865 (4)	5496 (4)	1857 (5)	57 (5)	52 (3)	98 (6)	-9 (3)	-5 (5)	7 (4)
W(6)	4(<i>c</i>)	2581 (6)	2500	8773 (8)	60 (7)	57 (5)	121 (11)	0	-22 (8)	0

Tableau 1 (*suite*)

(b) Coordonnées atomiques relatives des atomes d'hydrogène

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	0,079	0,144	0,198
H(2)	0,032	0,206	0,103
H(3)	0,144	0,547	0,205
H(4)	0,180	0,620	0,088
H(5)	0,623	0,545	0,194
H(6)	0,589	0,465	0,105
H(7)	0,310	0,170	0,259
H(8)	0,400	0,150	0,155
H(9)	0,860	0,498	0,240
H(10)	0,928	0,591	0,251
H(11)	0,674	0,75	0,168
H(12)	0,793	0,75	0,200

Détermination de la position des atomes d'hydrogène

Pour la recherche de la position des atomes d'hydrogène, nous avons limité la sphère de réflexion en $\sin\theta/\lambda \leq 0,30$ (198 réflexions). Nous prenons en outre la précaution d'apodiser les valeurs des facteurs de structure à cette limite de $\sin\theta/\lambda$ en les multipliant par une fonction $G=f(s)$ qui vaut 1 pour $s=0$ et s'annule en même temps que ses dérivées pour $s=0,30$. Ce procédé supprime beaucoup de faux pics dus aux effets de terminaison de série et permet de localiser les pics autour des atomes d'oxygène des molécules d'eau d'hydratation. Douze atomes d'hydrogène ont été déterminés ainsi. Ils donnent des distances O-H voisines de 1 Å et des angles H-O-H voisins de 100°.

Toutefois à cause de l'imprécision des mesures, il n'a pas été possible d'affiner les coordonnées de ces douze atomes d'hydrogène. Cependant, en les introduisant dans le calcul d'affinement, avec des paramètres fixes, le facteur R descend à 0,040 sur les 744 réflexions. Cette diminution de l'indice R laisse penser que ces positions qui proviennent de la série de Fourier des différences sont correctes mais l'impossibilité de les affiner ne permet pas d'avoir plus de précision sur leur valeur.

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

Les indices correspondent aux atomes homologues suivants:

(i)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
(ii)	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} - z$
(iii)	$-x$	$\frac{1}{2} + y$	$-z$
(iv)	$\frac{1}{2} - x$	$-y$	$\frac{1}{2} + z$
(v)	$-x$	$-y$	$-z$
(vi)	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} + z$
(vii)	<i>x</i>	$\frac{1}{2} - y$	<i>z</i>
(viii)	$\frac{1}{2} + x$	<i>y</i>	$\frac{1}{2} - z$

Anion $\text{AsO}_2\text{S}_2^{3-}$

Les atomes d'arsenic et de soufre sont situés dans le miroir m du groupe d'espace $Pnma$ (Fig. 1) tandis que les deux atomes d'oxygène sont disposés de part et d'autre.

Les distances et les angles décrivant l'anion $\text{AsO}_2\text{S}_2^{3-}$ sont rassemblés dans le Tableau 2. Les longueurs des liaisons As-S, As-O, O-O, S-O et S-S ont, respectivement, pour valeur moyenne: 2,14; 1,69; 2,72; 3,14 et 3,52 Å. Comme nous l'avons souligné pour l'ion $\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$, Palazzi (1976), les distances caractéristiques décrivant l'ion $\text{AsO}_{4-n}\text{S}_n^{3-}$ restent inchangées quand les valeurs de n varient de 0 à 4.

Comme dans tous les composés *ortho* les anions n'ont aucun atome en commun mais certains sont reliés aux atomes d'oxygène des molécules d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Les distances

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31619: 14 pp., 1 microfiche). 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 2. *Distances interatomiques et angles décrivant l'ion $\text{AsO}_2\text{S}_2^{3-}$*

As-O	1,69 (1) Å	O-O	2,72 (1) Å	O-As-O	107,0 (4)°
As-S(1)	2,15 (1)	S(1)-O	3,15 (1)	S(1)-As-O	109,6 (2)
As-S(2)	2,12 (1)	S(2)-O	3,12 (1)	S(2)-As-O	109,6 (2)
		S(1)-S(2)	3,52 (1)	S(1)-As-S(2)	110,8 (1)

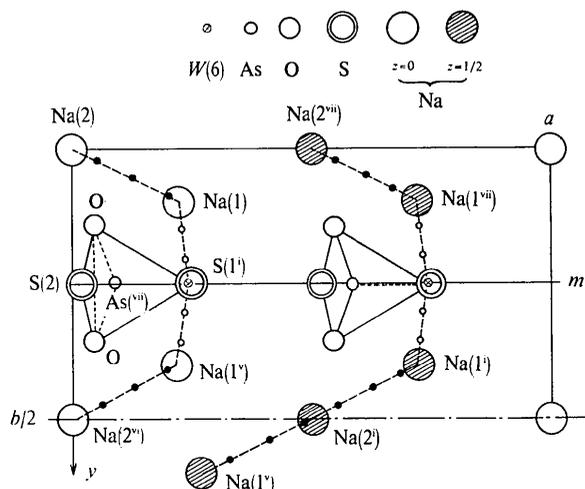


Fig. 1. Projection, dans le plan xOy , des anions $AsO_2S_2^{3-}$ et des atomes de sodium contenus dans la demi-maille.

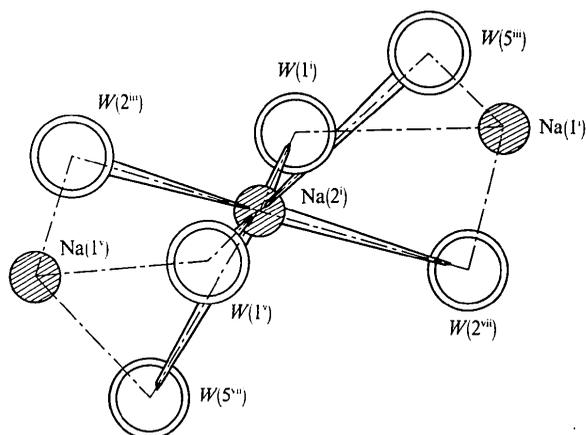


Fig. 2. Polyèdre de coordination de $Na(2')$.

caractéristiques de telles liaisons sont indiquées dans le Tableau 5 (*AC* et *CE*).

Environnement des atomes de sodium

Les atomes de sodium sont situés dans des plans de cote 0 et $\frac{1}{2}$. Sur la Fig. 2 nous avons représenté le polyèdre de coordination de l'atome $Na(2')$ qui est au centre de symétrie de la maille mais, autour de chaque atome de sodium, on retrouve le même polyèdre. Les six atomes d'oxygène des molécules d'eau forment un octaèdre régulier. Toutes les faces sont des triangles équilatéraux. La distance moyenne $Na \cdots W$ est égale à 2,38 Å, Tableau 3. A la différence de ce que l'on trouve pour $Na_3AsO_3S \cdot 7H_2O$, Palazzi (1976), le sodium n'est lié à aucun atome de soufre de l'anion $AsO_2S_2^{3-}$.

Tableau 3. Distances interatomiques $Na-W$ pour les atomes de sodium

$Na(1)-W(1)$	2,45 (1) Å	$Na(2)-W(1)$	2,40 (1) Å
$Na(1)-W(4)$	2,30 (1)	$Na(2)-W(2^{vi})$	2,34 (1)
$Na(1)-W(2^{vi})$	2,43 (1)	$Na(2)-W(5^{vi})$	2,37 (1)
$Na(1)-W(6^{iv})$	2,48 (1)	$Na(2)-W(5^{ii})$	2,37 (1)
$Na(1)-W(3^{ii})$	2,37 (1)	$Na(2)-W(2^{ii})$	2,34 (1)
$Na(1)-W(5^{ii})$	2,35 (1)	$Na(2)-W(1^{iv})$	2,40 (1)
Moyenne	2,40 Å	Moyenne	2,37 Å

Les atomes de sodium ayant la même cote sont disposés de la manière suivante: Les positions des atomes $Na(1)$ sont, d'une part, symétriques par rapport au miroir et d'autre part, symétriques par rapport aux atomes $Na(2)$, Fig. 1.

L'octaèdre formé par les atomes d'oxygène des molécules d'eau, autour de $Na(2)$, a une face commune [atomes $W(1)$, $W(2)$, $W(5)$] avec celui des atomes $Na(1)$ qui lui sont symétriques. D'autre part, en ce qui concerne les atomes $Na(1)$, qui occupent des po-

Tableau 4. Distances et angles définissant le polyèdre de coordination autour de l'atome de sodium $Na(2^i)$

$Na(2^i)-W(1^i)$	2,40 (1) Å	$Na(2^i)-W(1^i)-Na(1^i)$	81,3°	$W(1^i)-Na(2^i)-W(1^v)$	180,0°
$Na(2^i)-W(2^{vii})$	2,34 (1)	$Na(2^i)-W(2^{vii})-Na(1^i)$	82,7	$W(2^{vii})-Na(2^i)-W(2^{iii})$	180,0
$Na(2^i)-W(5^{vii})$	2,37 (1)	$Na(2^i)-W(5^{vii})-Na(1^i)$	84,1	$W(5^{vii})-Na(2^i)-W(5^{vii})$	180,0
$W(2^{iii})-W(5^{vii})$	3,14	$W(2^{iii})-W(5^{vii})-W(1^v)$	58,6	Distances et angles d'une face du polyèdre	
$W(2^{vii})-W(1^v)$	3,06	$W(5^{vii})-W(1^v)-W(2^{iii})$	61,0		
$W(1^v)-W(5^{vii})$	3,12	$W(1^v)-W(2^{iii})-W(5^{vii})$	60,3		

Tableau 5. Distances et angles décrivant les liaisons hydrogène dans $Na_3AsO_3S_2 \cdot 11H_2O$

	O, W, S \cdots H-W-H \cdots O, W, S					CD (Å)	DE (Å)	BD (Å)	BCD (°)	ABC (°)	CDE (°)
	A	B	C	D	E						
$O^{vii} \cdots H(1)-W(1)-H(2) \cdots W(1^{vi})$	2,70 (1)	2,87 (1)	1,83 (1)	0,97 (1)	0,89 (1)	2,07 (1)	1,40 (1)	97,1	147,0	149,5	
$W(3^{vii}) \cdots H(3)-W(2)-H(4) \cdots S(1^{iv})$	2,87 (1)	3,23 (1)	1,88 (1)	0,99 (1)	1,01 (1)	2,28 (1)	1,57 (1)	103,4	174,7	157,1	
$W(2^{vii}) \cdots H(5)-W(3)-H(6) \cdots O^{vi}$	2,87 (1)	2,74 (1)	1,98 (1)	0,91 (1)	0,95 (1)	1,78 (1)	1,47 (1)	104,1	166,5	177,8	
$S(1^i) \cdots H(7)-W(4)-H(8) \cdots O$	3,34 (1)	2,70 (1)	2,42 (1)	0,94 (1)	0,97 (1)	1,78 (1)	1,53 (1)	105,8	165,1	157,8	
$W(4^i) \cdots H(9)-W(5)-H(10) \cdots S(2^{iv})$	2,80 (1)	3,31 (1)	1,88 (1)	0,95 (1)	1,00 (1)	2,42 (1)	1,56 (1)	106,0	162,2	147,7	
$S(2^v) \cdots H(11)-W(6)-H(12) \cdots S(2^{iv})$	3,33 (1)	3,53 (1)	2,46 (1)	0,94 (1)	0,98 (1)	2,60 (1)	1,51 (1)	104,2	155,0	157,8	

sitions symétriques par rapport au miroir (m), les octaèdres entourant chacun d'eux ont en commun un sommet situé dans le miroir [atome $W(6)$, représenté par (\times) sur la Fig. 1].

Les quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau $W(1)$, $W(2)$, $W(5)$ et $W(6)$, liés chacun à deux ions sodium, échangent d'autre part deux liaisons, par l'intermédiaire de leurs propres atomes d'hydrogène, avec un autre oxygène ou un soufre: $W-H \cdots O$, $W-H \cdots W$ ou $W-H \cdots S$. Comme nous le mentionnons dans la classification des molécules d'eau, le plan $H-W-H$ est perpendiculaire au plan défini par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et les deux ions Na^+ auquel il est lié.

L'environnement des atomes de sodium est tel que l'on trouve des groupes de trois octaèdres accolés par une face et disposés suivant les directions ($\bullet-\bullet-\bullet$) représentées sur la Fig. 1. Ces différents groupes sont également liés l'un à l'autre par un sommet situé dans le miroir ($\circ-\circ-\circ$).

Dans le Tableau 4 nous avons mentionné les distances et angles définissant le polyèdre de coordination de l'atome $\text{Na}(2^1)$.

Liaisons hydrogène et molécules d'eau

Les rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et de soufre sont respectivement de 1,4 et 1,9 Å. On peut donc espérer avoir une liaison hydrogène entre ces deux atomes pour des distances $W \cdots O$ (ou $W \cdots W$) et $W \cdots S$ égales approximativement à 2,8 et 3,3 Å. Dans le Tableau 5, où sont rassemblés les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène, on a les valeurs moyennes suivantes: $W \cdots O = 2,71$ Å; $W \cdots W = 2,84$ Å et $W \cdots S = 3,35$ Å. Ces distances sont compatibles avec l'existence de telles liaisons. Il est à noter également que chaque molécule d'eau est reliée à un atome au moins de l'ion AsO_2S_2^- par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène.

Etant donné que la liaison $W-H \cdots S$ est moins connue que $W-H \cdots O$ et que d'autre part, pour cette dernière, les résultats obtenus sont en accord avec ceux qui ont été publiés dans la littérature nous avons

Tableau 6. Distances (Å) et angles ($^\circ$) des liaisons hydrogène avec le soufre

	$W-H$	$W \cdots S$	$H \cdots S$	$W-H \cdots S$
$W(2)-H(4) \cdots S(1^v)$	1,01	3,23	2,28	157,1
$W(4)-H(7) \cdots S(1^1)$	0,94	3,34	2,42	165,1
$W(5)-H(10) \cdots S(2^v)$	1,00	3,31	2,42	147,7
$W(6)-H(11) \cdots S(2^v)$	0,94	3,33	2,46	155,0
$W(6)-H(12) \cdots S(2^v)$	0,98	3,53	2,60	157,8
Moyenne	0,97	3,35	2,44	156,5

mentionné dans le Tableau 6 uniquement les distances et angles relatifs à $W-H \cdots S$.

Avec le soufre comme avec l'oxygène on peut supposer, *a priori*, que les liaisons hydrogène sont pratiquement linéaires. Cependant, on note que les angles des liaisons avec le soufre ($W-H \cdots S$) sont, d'une manière générale plus petits que les angles de ces mêmes liaisons formées avec l'oxygène ($W-H \cdots O$ ou W). Les angles ont, respectivement, pour valeur moyenne $156,5^\circ$ (pour cinq liaisons) et $162,2^\circ$ (pour sept liaisons).

Classification des molécules d'eau

Les atomes d'oxygène des différentes molécules d'eau n'ont pas un environnement identique. En dehors des deux liaisons covalentes $O-H$, certains, comme $W(3)$ et $W(4)$, forment une seule liaison avec l'ion Na^+ tandis que, $W(1)$, $W(2)$, $W(5)$ et $W(6)$, en forment deux. Considérons les plans suivants:

π - plan contenant la molécule d'eau,

π_1 - plan défini par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et les deux ions Na^+ auquel il est lié.

Pour le groupe des quatre molécules d'eau, liées à deux ions sodium on trouve que les plans (π) et (π_1) sont en première approximation, orthogonaux [valeur moyenne de $(\pi, \pi_1) = \psi = 93,5^\circ$]. D'autre part, l'intersection entre ces deux plans est sensiblement la bissectrice de l'angle $H-W-H$. Ces quatre molécules d'eau appartiennent à la classe 2 tandis que $W(3)$ et $W(4)$, liées seulement à un ion sodium, appartiennent à la classe 1, dans la classification des molécules d'eau dans les hydrates cristallins, donnée par Ferraris & Franchini-Angela (1972).

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus par Palazzi (1976), lors de l'étude de $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, on constate qu'une nouvelle fois, dans un même hydrate cristallin, toutes les molécules d'eau n'appartiennent pas obligatoirement à la même classe.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-108.
- FERRARIS, G. K. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572-3583.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
- PALAZZI, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 516-520.
- PALAZZI, M. & GUÉRIN, H. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 851-852.
- PALAZZI, M., JAULMES, S. & LARUELLE, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2378-2381.