

Etudes Structurales de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rôle Stéréochimique de la Paire Libre de S^{IV}

PAR J. DURAND,* J. L. GALIGNÉ† ET L. COT*

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, ERA 314, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'École Normale, 34075 Montpellier Cédex, et Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Groupe de Dynamique des Phases condensées LA 233, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

(Reçu le 16 juillet 1976, accepté le 12 octobre 1976)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a = 6.340(3)$, $b = 8.068(4)$, $c = 12.340(6)$ Å, $\beta = 97.79(8)^\circ$. The structures of $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are very similar. The lone pair of the S^{IV} in the SO_3^{2-} ion occupies exactly the same position as the F^- in the PO_3F^{2-} ion and has a nearly identical volume. The other atomic positions are identical in the two structures.

L'étude systématique des composés oxyfluorés du P^{V} nous a conduit à caractériser les sels de formule $M_2^{\text{I}}\text{PO}_3\text{F}$ où $M^{\text{I}} = \text{Na}, \text{H}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ou NH_4 . La plupart sont isotypes des sulfates correspondant bien qu'il y ait quelques exceptions. En particulier dans le cas du sel d'ammonium nous avons synthétisé un monohydrate alors que le sulfate d'ammonium est anhydre.

Par contre, il est apparu que $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est isotype du sulfite $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En effet, ces deux sels cristallisent dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$ avec les paramètres de maille données dans le Tableau 1.

Cette similitude nous a conduit à comparer les structures de ces deux sels.

La structure de $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été résolue par Perloff (1972). La structure de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ publiée par Batelle & Trueblood (1965) a été reprise pour la préciser.

Structure de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La préparation de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous forme de monocristaux a été réalisée par évaporation lente d'une solution d'ammoniaque saturée en SO_2 .

Le groupe d'espace et les paramètres de maille ont été déterminés par la méthode de Weissenberg. Les paramètres ainsi trouvés ont été affinés à partir des données des diffractogrammes de poudre enregistrés avec une précision de $\pm \frac{1}{100}^\circ$ de degré θ de Bragg. La densité observée ρ_m a été mesurée par pycnomètre dans le benzène à $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Le monocristal utilisé a été transformé en sphère de

0,35 mm de diamètre ($\mu R = 0,078$ pour la longueur d'onde de Mo $K\alpha$). Les mesures d'intensité diffractée ont été faites à la température ambiante sur diffractomètre automatique Enraf-Nonius type CAD-3. Un balayage $\theta/2\theta$ a été réalisé avec le rayonnement Mo $K\alpha$ monochromatisé. 1590 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle de Bragg $\theta = 28^\circ$. Les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation et d'absorption au moyen de programme permettant de traiter les cristaux sphériques.

Partant des positions atomiques indiquées par Batelle & Trueblood (1965) plusieurs cycles d'affinement avec agitation thermique isotrope puis anisotrope conduisent à un facteur $R = \frac{\sum |F_o - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,048$.

Le Tableau 2 donne, pour chaque atome, les paramètres de position, les coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes N, S et O et leurs écarts types (pour les atomes d'hydrogène le coefficient d'agitation thermique isotrope est maintenu égal à 4).‡

‡ La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32255: 11 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. Paramètres de maille

	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Perloff, 1972)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ce travail)
a	6,3042 (5) Å	6,340 (3) Å
b	8,2942 (7)	8,068 (4)
c	12,7597 (10)	12,340 (6)
β	98,415 (8) $^\circ$	97,79 (8) $^\circ$
V	660,0 Å ³	625,4 (1,2) Å ³
Z	4	4
ρ_m	1,528 g cm ⁻³	1,428 (9) g cm ⁻³
ρ_x	1,530	1,436 (6)

* Ecole Nationale Supérieure de Chimie.

† Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Tableau 2. Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^4$)

Expression du facteur de température: $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les écarts types sont entre parenthèses. Pour les atomes d'hydrogène $B_{\text{iso}} = 4 \text{ \AA}^2$.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N(1)	0,3076 (5)	0,8087 (3)	0,6520 (2)	219 (8)	96 (4)	32 (2)	-12 (5)	14 (3)	9 (2)
N(2)	0,2716 (5)	0,3005 (3)	0,5935 (2)	218 (8)	100 (4)	39 (2)	1 (5)	14 (3)	-2 (2)
S	0,2219 (1)	0,5388 (1)	0,5171 (2)	171 (2)	70 (1)	26 (1)	-1 (1)	14 (1)	3 (1)
O(1)	0,2938 (4)	0,7083 (3)	0,9232 (2)	235 (7)	92 (4)	37 (1)	-16 (4)	6 (3)	-15 (2)
O(2)	-0,0090 (4)	0,5609 (3)	0,8286 (2)	165 (6)	138 (5)	51 (2)	-11 (5)	12 (3)	-19 (2)
O(3)	0,3435 (4)	0,5154 (3)	0,7805 (2)	206 (7)	97 (4)	36 (1)	23 (4)	29 (2)	-3 (2)
$W(\text{H}_2\text{O})$	0,8349 (8)	0,5352 (4)	0,6071 (2)	829 (22)	132 (5)	45 (2)	-85 (9)	-50 (5)	15 (2)

	x	y	z	x	y	z	
H(11)	0,304 (9)	0,804 (8)	0,583 (5)	H(22)	0,194 (9)	0,229 (8)	0,616 (5)
H(12)	0,217 (9)	0,886 (8)	0,656 (5)	H(23)	0,293 (9)	0,364 (8)	0,648 (5)
H(13)	0,318 (9)	0,721 (8)	0,691 (5)	H(24)	0,239 (9)	0,350 (8)	0,533 (5)
H(14)	0,413 (9)	0,871 (8)	0,673 (5)	H(1)	0,793 (9)	0,427 (8)	0,598 (5)
H(21)	0,401 (9)	0,274 (8)	0,588 (5)	H(2)	0,887 (9)	0,542 (8)	0,679 (5)

Discussion

La Fig. 1(a) donne la projection de la structure de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur le plan xOz parallèlement à l'axe b .

Un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène lie entre eux les groupements SO_3 , NH_4 et H_2O . Chacun des atomes d'oxygène de l'anion SO_3^{2-} est entouré tétraédriquement par: trois NH_4 pour O(3), deux NH_4 et un H_2O pour O(1) et O(2). Les longueurs des liaisons hydrogène N(1)—H...O, N(2)—H...O et N(2)—H... $W(\text{H}_2\text{O})$ sont de 2,810; 2,847 et 2,801 Å.

Les longueurs et angles de liaisons de l'anion SO_3^{2-} indiquées dans le Tableau 3, montrent un groupement pyramidal SO_3 à symétrie très proche de C_{3v} .

Comparaison entre les structures $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Comme le montre la Fig. 1(a) et (b), l'arrangement structural de $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ déterminé par Perloff (1972) est très semblable à celui de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En effet:

(1) Les positions atomiques des groupements PO_3F^{2-} , SO_3^{2-} d'une part, NH_4 et H_2O d'autre part sont approximativement les mêmes.

(2) Les réseaux de liaisons hydrogène sont identiques dans les deux cas, ce qui entraîne des environnements semblables pour les atomes d'oxygène des ions PO_3F^{2-} et SO_3^{2-} .

(3) Il apparaît enfin que l'atome de fluor de PO_3F^{2-} n'entre dans aucune liaison hydrogène et que la direction de l'axe ternaire de la pyramide de SO_3 est approximativement la même que celle de la liaison P—F dans PO_3F .

Nous sommes donc en présence de deux ensembles SO_3 et PO_3F dont les longueurs de liaison S—O et P—O

(respectivement 1,517 Å et 1,505 Å) sont voisines. Alors que les angles O—P—O (114,02°) sont supérieurs à l'angle tétraédrique, les angles O—S—O (104,92°) sont inférieurs, ce qui est conforme à la théorie de Gillespie (1972) sur l'action répulsive de la paire libre du soufre.

Afin de préciser la similitude des deux arrangements nous avons représenté (Fig. 2) les ions PO_3F^{2-} et SO_3^{2-} ainsi que leur plus proche environnement dans un plan ($bc \sin \beta$), plan passant par P, contenant la direction P—F d'une part, S et la direction de l'axe ternaire de SO_3 d'autre part. Les atomes d'azote des groupements NH_4 se trouvent très proche de ce plan.

La Fig. 2 montre que dans les deux cas une face des tétraèdres NH_4 les plus proches est approximativement perpendiculaire à l'axe ternaire des groupements PO_3F ou SO_3 . Cette disposition explique que l'atome de fluor de l'ion PO_3F ne soit lié qu'à l'atome de phosphore.

A partir du modèle décrit par Galy, Meunier, Anderson & Åström (1975), nous avons calculé la position du centre du volume occupé par la paire libre. Ces auteurs considèrent que ce centre occupe le 4° sommet d'un tétraèdre dont les arêtes sont toutes égales à la moyenne des trois distances O—O (ici 2,406 Å). Tenant compte de la position de S, le calcul conduit à une distance 'S—centre de la paire libre E' ' = 1,355 Å.

Par analogie, la position théorique qu'occuperait le centre de l'atome de F dans PO_3F^{2-} à partir de la valeur expérimentale O—O = 2,524 Å, conduit à une distance P—F = 1,640 Å, valeur qui ne s'écarte que de 4% de la valeur expérimentale observée (1,586 Å).

Il est à remarquer que la distance S—N est inférieure de 0,75 Å à la distance P—N (3,760 contre 4,513 Å) soit environ 15%. De même la distance S—E est inférieure d'environ 15% à la distance P—F. Cette contraction ne se produit que suivant la direction de l'axe

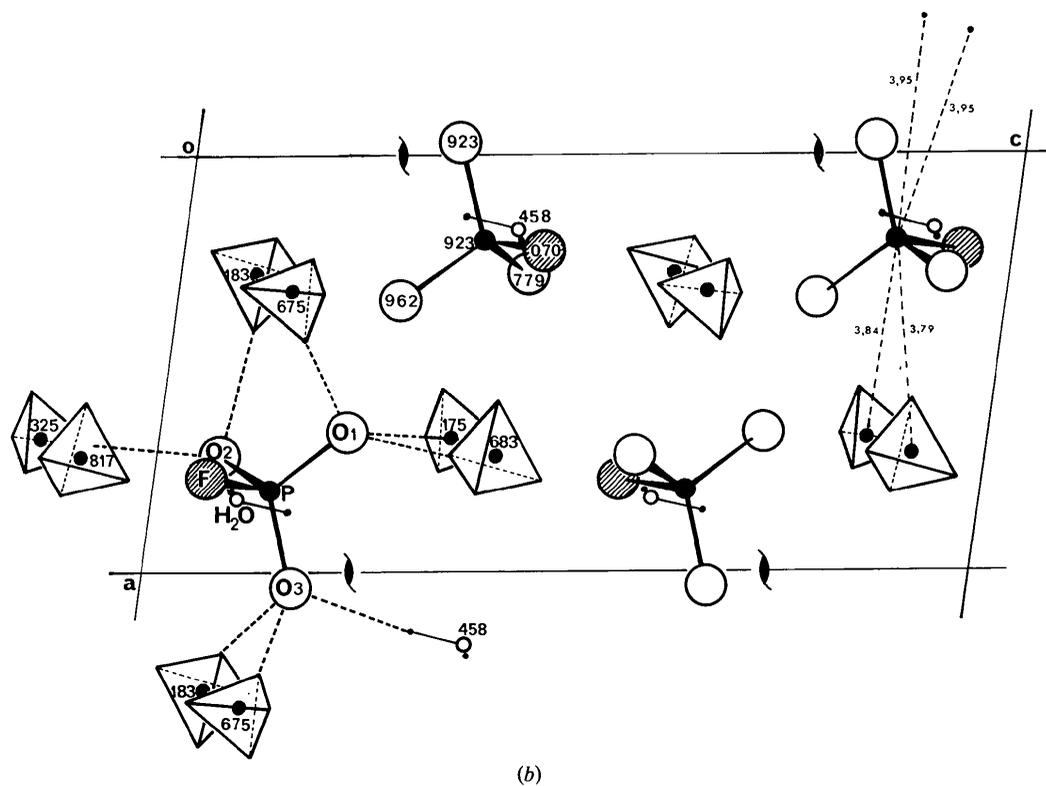
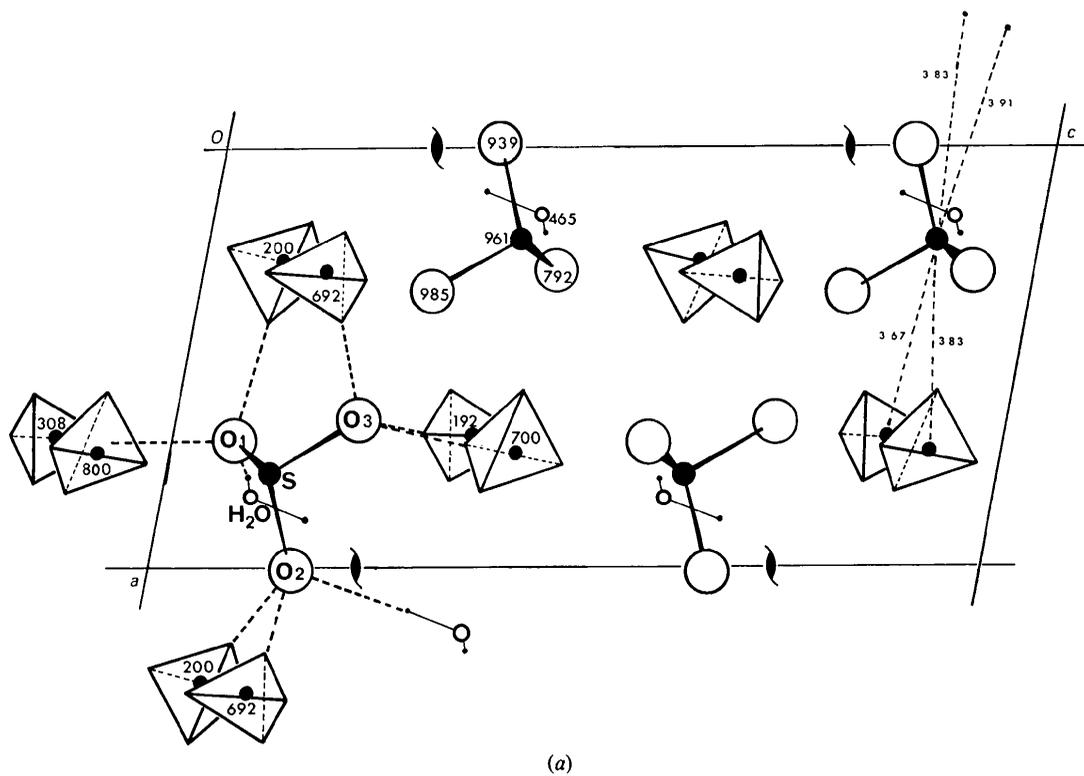


Fig. 1. (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, projection sur le plan xOz . (b) $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$, projection sur le plan xOz .

Tableau 3. Distances et angles interatomiques

Ion SO_3^{2-}			
S—O(1)	1,519 (3) Å	O(1)—S—O(2)	105,50 (7)°
S—O(2)	1,515 (3)	O(1)—S—O(3)	104,02 (6)
S—O(3)	1,517 (3)	O(2)—S—O(3)	105,24 (7)
	O(1)···O(2)	2,415 (4) Å	
	O(1)···O(3)	2,393 (3)	
	O(2)···O(3)	2,410 (4)	
Ions NH_4^+			
N(1)—H(11)	0,85 (6) Å	N(2)—H(21)	0,86 (6) Å
N(1)—H(12)	0,85 (6)	N(2)—H(22)	0,83 (6)
N(1)—H(13)	0,85 (6)	N(2)—H(23)	0,84 (6)
N(1)—H(14)	0,85 (6)	N(2)—H(24)	0,85 (6)
H(11)—N(1)—H(12)	99 (2)°	H(21)—N(2)—H(22)	117 (2)°
H(11)—N(1)—H(13)	121 (2)	H(21)—N(2)—H(23)	99 (2)
H(11)—N(1)—H(14)	104 (2)	H(21)—N(2)—H(24)	99 (2)
H(12)—N(1)—H(13)	125 (2)	H(22)—N(2)—H(23)	101 (2)
H(12)—N(1)—H(14)	93 (2)	H(22)—N(2)—H(24)	122 (2)
H(13)—N(1)—H(14)	108 (2)	H(23)—N(2)—H(24)	114 (2)
Molécule d'eau			
	W—H(1)	0,91 (6) Å	
	W—H(2)	0,90 (6)	
	H(1)—W—H(2)	104 (2)°	

ternaire comme l'indique la valeur des distances $\text{P} \cdots \text{N}$ et $\text{S} \cdots \text{N}$ (Fig. 1) dont la direction est approximativement perpendiculaire à l'axe A_3 des groupements PO_3F et SO_3 .

Il semble donc que l'activité stéréochimique de la paire libre du S^{IV} soit légèrement inférieure à celle de F^- de PO_3F .

Galy *et al.* (1975) avaient cité l'équivalence structurale entre certains oxydes ou fluorooxydes comportant des paires libres E avec des composés où E est remplacé par O ou F. Ce travail est cependant le seul exemple d'isotypie parfaite entre un composé qui présente un élément léger avec une paire libre (S^{IV}) remplacée par le fluor.

Nous poursuivons cette étude dans deux voies différentes:

(1) d'une part des calculs de densité électronique sont en cours pour déterminer la densité de charge sur l'axe ternaire,

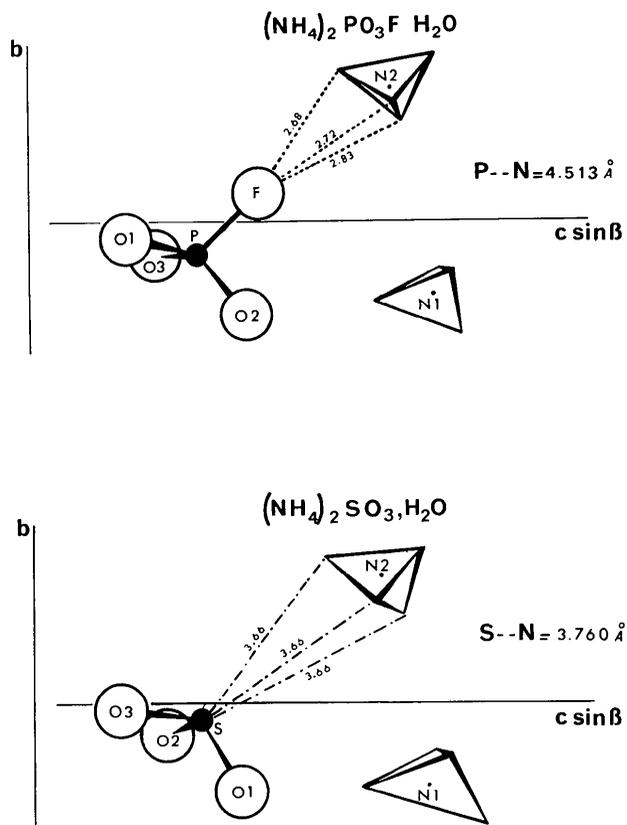


Fig. 2. Mise en évidence de l'environnement des groupements PO_3F^{2-} et SO_3^{2-} .

(2) d'autre part des mesures par diffraction X à basse température sont en cours afin d'essayer de visualiser par séries différence de Fourier, la présence et la localisation précise du doublet.

Références

- BATELLE, L. F. & TRUEBLOOD, K. N. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 531–535.
 GALY, J., MEUNIER, S., ANDERSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
 GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand-Reinhold.
 PERLOFF, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2183–2190.