

- DROFENIK, M., KOLAR, D. & GOLIČ, L. (1979). To be published.
- EYSEL, W. (1970). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **12**, 534–547.
- FIGGIS, B. N., GERLOCH, M. & MASON, R. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 506–508.
- GOTSMANN, G. (1962). Dissertation TH Karlsruhe.
- JONES, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 355–358.
- LETZELTER, L. (1960). Dissertation TH Karlsruhe.
- MANSMANN, M. (1965). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 52–56.
- MONDAL, P. & JEFFERY, J. W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 689–697.
- NISHI, F. & TAKÉUCHI, Y. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1169–1173.
- POWELL, H. M. & WELLS, A. F. (1935). *J. Chem. Soc.* pp. 359–362.
- RIBBE, P. H. & GIBBS, G. V. (1967). *Trans. Am. Geophys. Union*, **48**, 229.
- ROMERS, C., ROOYMANS, C. J. M. & DE GRAAFF, R. A. G. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 766–771.
- SCHOLDER, R. (1958). *Angew. Chem.* **70**, 583–614.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- SMITH, J. V. & BAILEY, S. W. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 801–811.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1062–1067

Structure Cristalline du Disulfate d'Antimoine(III) $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$

PAR JACQUES DOUGLADE ET RENÉ MERCIER

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 13 septembre 1978, accepté le 8 février 1979)

Abstract

The title compound, $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$, forms crystals belonging to the triclinic system, space groupe $P1$. The unit cell has the following dimensions: $a = 6.644$ (1), $b = 12.390$ (3), $c = 9.678$ (4) Å, $\alpha = 92.69$ (2), $\beta = 82.29$ (2), $\gamma = 96.88$ (2)°, $V = 783.4$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 3.25 \pm 0.05$, $D_x = 3.27$ Mg m⁻³. The structure determination was based on 4587 independent reflexions. Refinement of parameters of all atoms by block-diagonal least-squares methods with anisotropic temperature factors gave an unweighted R factor of 0.032. There are three S_2O_7 groups with mean bond lengths: S—O (bridge) = 1.618 Å, S<O₂ (terminal) = 1.423 Å, S—O...Sb = 1.48 Å, the average value of the S—O—S angle being 121.4°. The two ends of the third S_2O_7 group are linked to the same Sb (thus a bidentate ligand) to form a hexagonal ring. The coordination polyhedra of Sb atoms are distorted trigonal bipyramids, SbO_4E (E being the lone pair of Sb), with a weak axial fourth Sb—O (2.32–2.42 Å).

Introduction

La détermination de la structure de $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ fait suite à diverses études de la coordination de Sb^{III} par des atomes d'oxygène dans des sulfates: $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (Mercier, Douglade & Théobald, 1975); $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$

(Mercier, Douglade & Bernard, 1976); $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Douglade, Mercier & Vivier, 1978); $\text{Sb}_6\text{O}_7(\text{SO}_4)_2$ (Bovin, 1976), dont l'objet est de préciser l'influence de la paire d'électrons non liée de Sb^{III} .

A la différence du groupe P_2O_7 , la géométrie du groupe pyrosulfate S_2O_7 est mal connue, puisqu'un seul disulfate $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Lynton & Truter, 1960) a vu sa structure déterminée ainsi que deux hydrogénodisulfates: $\text{Se}_4(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$ (Brown, Crump & Gillespie, 1971); $\text{NO}_2(\text{HS}_2\text{O}_7)$ (Steeman & MacGillavry, 1954). La connaissance précise de la configuration de ce groupement devrait permettre de vérifier les calculs de Brown (1973) sur les angles de liaison et d'affiner les calculs de champs de forces relatifs à ce groupe.

Signalons qu'aucun composé répondant à cette formule n'est signalé dans la littérature.

Résultats expérimentaux

La dissolution à 393 K de Sb_2O_3 (25 g l⁻¹) dans un oléum riche en SO_3 (~65% SO_3), en tube scellé conduit, après refoisonnement à 293 K, à la formation de cristaux incolores pouvant atteindre quelques millimètres. Leur manipulation, en atmosphère anhydre, permet de les isoler en tubes de Lindemann scellés ensuite pour leur étude radiocristallographique. Les dosages de Sb^{3+} (par BrO_3^-) et de SO_4^{2-} (par précipitation de BaSO_4), après mise en solution dans HCl 3 M, correspondent à la formule dualistique:

$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3$ équivalente à $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$. Les enregistrements photographiques en chambres de Weissenberg et de Buerger ont permis de déterminer les paramètres de la maille dans le système triclinique. La densité, mesurée par pycnométrie dans du *n*-tétradécane, est voisine de $3,25 \text{ Mg m}^{-3}$ ce qui implique la présence de deux unités formulaires par maille.

Les mesures d'intensité ont été réalisées sur le diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon à partir de la radiation $K\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) émise par un tube à anticathode de molybdène (monochromateur à lame de graphite). Les valeurs des paramètres cristallographiques ont été affinées, sur le diffractomètre, à partir de 25 réflexions indépendantes ($10^\circ < \theta < 20^\circ$) sur un cristal de dimensions comprises entre 0,2 et 0,25 mm ($\mu = 4,4 \text{ mm}^{-1}$). Les intensités ont ensuite été collectées dans une demi-sphère de l'espace réciproque ($h > 0, \theta < 30^\circ$) avec un défilement: $\omega - 2\theta$. Sur un nombre total de 5745 réflexions analysées, seules ont été retenues 4587 réflexions indépendantes dont l'intensité satisfait au test: $I > 2,5\sigma(I)$. L'absorption a été négligée ($\mu R \sim 0,5$) et seules les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Le spectre de diffraction X de poudre indexé à partir des paramètres figure dans le Tableau 1.

Détermination de la structure

La déconvolution de la synthèse de Patterson tridimensionnelle, permet de retenir quatre atomes lourds

Tableau 1. *Indexation du spectre de diffraction X de poudre de $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$*

Méthode: Debye-Scherrer - chambre cylindrique Siemens: diamètre 114,6 mm. Rayonnement: Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). La mesure de l'intensité des raies a été effectuée à l'aide d'un microdensitomètre Joyce-Loebl, la raie 022 la plus intense étant prise comme référence d'intensité $I_0 = 100$.

<i>hkl</i>	d_o (Å)	d_c (Å)	I_0	$I_0/022$	<i>hkl</i>	d_o (Å)	d_c (Å)	I_0	$I_0/022$
0 1 $\bar{1}$	7,70	7,677	4		0 2 2	3,725	3,724	38	
0 1 1	7,45	7,447	3		$\bar{1}$ 1 2	3,535	3,535	15	
0 2 0	6,15	6,147	42		$\bar{1}$ 3 1	3,317	3,315	21	
1 0 1	5,76	5,762	48		2 0 0	3,272	3,270	38	
1 1 $\bar{1}$	5,47	5,475	20		2 0 1		{ 3,225		7
1 0 $\bar{1}$		{ 5,104		6	2 $\bar{1}$ 1	3,220	{ 3,219		
0 2 1	5,10	{ 5,102			0 3 $\bar{2}$	3,163	3,164	30	
1 1 1	4,99	4,992	53		0 1 $\bar{3}$	3,114	3,116	14	
$\bar{1}$ 1 1	4,84	4,840	10		0 4 0		{ 3,074		35
1 2 0	4,76	4,760	13		2 1 0	3,073	{ 3,074		
0 1 2	4,52	4,514	23		2 2 0		{ 3,035		
0 1 2	4,42	4,419	4		1 0 3	3,031	{ 3,030		92
1 2 0	4,24	4,243	3		2 1 1		{ 3,209		
$\bar{1}$ 2 1	4,08	4,075	64		2 1 1	2,962	2,960	20	
1 2 1	3,975	3,973	36		1 1 3		{ 2,887		
0 2 $\bar{2}$	3,835	3,839	100		2 $\bar{1}$ 2	2,885	{ 2,883		77
0 3 $\bar{1}$	3,810	3,812	21		2 0 2		{ 2,891		
1 2 $\bar{1}$	3,790	3,793	8						

(Sb) dans la maille, qui laisse apparaître la présence possible d'un centre de symétrie faisant correspondre deux à deux ces atomes. Un affinement des coordonnées de deux atomes d'antimoine en position générale dans le groupe centrosymétrique $P\bar{1}$ conduit à un indice résiduel R voisin de 0,4. Une synthèse de Fourier consécutive à ce calcul laisse apparaître six pics dans la demi-maille d'intensités voisines du tiers de celles des pics relatifs aux atomes d'antimoine. Les coordonnées de six atomes de soufre introduits dans ces positions ont été affinées avec abaissement du facteur R à 0,26.

L'examen de synthèses de Fourier-différence permet de dégager rapidement la position des 21 atomes d'oxygène entourant les atomes de soufre. L'affinement de ces positions avec facteur d'agitation thermique conduit à $R = 0,057$. L'introduction de facteurs thermiques anisotropes du type: $T = \exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)]$ pour tous les atomes, par la méthode des blocs diagonaux, permet d'abaisser le facteur résiduel non pondéré R à 0,032* ($R = \sum |F_o - |F_c||/F_o$).

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34270: 48 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 2. *Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et écarts-type des atomes d'antimoine, soufre et oxygène*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
Sb(1)	-2775 (1)	2113 (1)	-917 (1)	1,23
Sb(2)	2610 (1)	2430 (1)	4139 (1)	1,00
S(1)	378 (2)	456 (1)	-2744 (1)	0,80
S(2)	3905 (2)	-421 (1)	-1990 (1)	0,75
S(3)	1605 (2)	2578 (1)	640 (1)	0,79
S(4)	4148 (2)	4228 (1)	1788 (1)	0,96
S(5)	694 (2)	4067 (1)	6872 (1)	0,81
S(6)	-2135 (2)	2891 (1)	5281 (1)	0,82
O(1)	-846 (6)	983 (3)	-1551 (4)	1,53
O(2)	1859 (6)	1202 (3)	-3494 (4)	1,79
O(3)	-847 (7)	-292 (3)	-3509 (4)	1,75
O(4)	1520 (5)	-241 (3)	-1769 (4)	1,52
O(5)	5059 (6)	632 (3)	-2003 (4)	1,54
O(6)	4250 (8)	-1076 (4)	-3218 (5)	2,07
O(7)	3998 (6)	-983 (3)	-707 (4)	1,52
O(8)	-598 (5)	2517 (3)	586 (4)	1,28
O(9)	2014 (6)	2032 (3)	1856 (4)	1,28
O(10)	2808 (6)	2285 (3)	-618 (4)	1,45
O(11)	2163 (5)	3853 (3)	956 (4)	1,19
O(12)	4440 (7)	5368 (3)	1652 (4)	1,69
O(13)	5696 (6)	3568 (3)	1226 (4)	1,71
O(14)	3279 (6)	3944 (3)	3260 (4)	1,18
O(15)	2219 (6)	3485 (3)	5992 (4)	1,46
O(16)	-134 (6)	3469 (3)	8102 (4)	1,60
O(17)	1265 (7)	5185 (3)	7076 (4)	1,86
O(18)	-1197 (5)	4028 (3)	5919 (4)	1,11
O(19)	-2476 (7)	2117 (3)	6361 (4)	1,74
O(20)	-3859 (6)	3171 (3)	4718 (4)	1,67
O(21)	-521 (5)	2607 (3)	4154 (4)	1,51

Le nombre de paramètres affinés est ainsi de 262 pour 4587 réflexions; les variations des paramètres, lors du dernier cycle, sont inférieures au dixième des écarts-type correspondants. Les coordonnées atomiques figurant dans le Tableau 2. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des atomes neutres Sb, S et O figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Description de la structure

La projection de la structure (Fig. 1) sur le plan xOz montre la présence de trois groupements S_2O_7 , différents formés chacun par deux tétraédres SO_4 ayant un

sommet commun: S_2O_7 , (I) [S(1),S(2),O(1-7)] relie les atomes Sb(1) et Sb(1ⁱ); S_2O_7 , (II) [S(3),S(4),O(8-14)] fait le pont entre Sb(1) et Sb(2) alors que S_2O_7 , (III) [S(5),S(6),O(15-21)] a un rôle particulier puisque deux atomes d'oxygène de chaque extrémité pontent le même atome Sb(2) de façon à former un cycle hexagonal. Si l'on considère les trois liaisons courtes Sb—O ($d < 2,2$ Å), chaque atome d'antimoine est au sommet d'une pyramide SbO_3 , chacun des atomes d'oxygène faisant partie d'un groupe terminal SO_3 des groupements S_2O_7 . L'examen des distances S—O du Tableau 3 permet bien de distinguer trois types d'oxygène: les oxygènes des ponts S—O—S ou O(*b*), les oxygènes terminaux O(*t*) formant des groupes 'SO₂ libres' et les oxygènes terminaux O(*t*...Sb) reliés assez fortement à l'atome d'antimoine.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les groupements S_2O_7 ,

Les écarts-type sont voisins de 0,005 Å pour les distances S—O et de 0,008 Å pour les distances O—O. Les écarts-type relatifs aux angles O—S—O et S—O—S sont inférieures à 0,3°.

S_2O_7 , (I)		S_2O_7 , (II)		S_2O_7 , (III)		Observations
S(1)—O(1)	1,491	S(3)—O(8)	1,465	S(5)—O(15)	1,468	Sb—O—S
S(1)—O(2)	1,416	S(3)—O(9)	1,457	S(5)—O(16)	1,442	S—O libre
S(1)—O(3)	1,411	S(3)—O(10)	1,420	S(5)—O(17)	1,403	
S(1)—O(4)	1,624	S(3)—O(11)	1,604	S(5)—O(18)	1,651	S—O—S
S(2)—O(4)	1,611	S(4)—O(11)	1,647	S(6)—O(18)	1,602	
S(2)—O(5)	1,432	S(4)—O(12)	1,413	S(6)—O(19)	1,429	S—O libre
S(2)—O(6)	1,416	S(4)—O(13)	1,425	S(6)—O(20)	1,418	
S(2)—O(7)	1,464	S(4)—O(14)	1,504	S(6)—O(21)	1,484	Sb—O—S
O(1)—O(2)	2,421	O(8)—O(9)	2,403	O(15)—O(16)	2,399	
O(1)—O(3)	2,410	O(8)—O(10)	2,445	O(15)—O(17)	2,421	
O(1)—O(4)	2,293	O(8)—O(11)	2,373	O(15)—O(18)	2,454	
O(2)—O(3)	2,424	O(9)—O(10)	2,410	O(16)—O(17)	2,418	
O(2)—O(4)	2,475	O(9)—O(11)	2,443	O(16)—O(18)	2,469	
O(3)—O(4)	2,449	O(10)—O(11)	2,454	O(17)—O(18)	2,402	
O(4)—O(5)	2,451	O(11)—O(12)	2,398	O(18)—O(19)	2,455	
O(4)—O(6)	2,440	O(11)—O(13)	2,465	O(18)—O(20)	2,366	
O(4)—O(7)	2,348	O(11)—O(14)	2,437	O(18)—O(21)	2,433	
O(5)—O(6)	2,412	O(12)—O(13)	2,471	O(19)—O(20)	2,439	
O(5)—O(7)	2,396	O(12)—O(14)	2,396	O(19)—O(21)	2,409	
O(6)—O(7)	2,412	O(13)—O(14)	2,430	O(20)—O(21)	2,390	
Valeur moyenne	2,411	Valeur moyenne	2,427	Valeur moyenne	2,421	
O(1)—S(1)—O(2)	112,8	O(8)—S(3)—O(9)	110,7	O(15)—S(5)—O(16)	111,1	O(<i>t</i>)—S—O(<i>t</i>)
O(1)—S(1)—O(3)	112,3	O(8)—S(3)—O(10)	115,8	O(15)—S(5)—O(17)	114,9	
O(2)—S(1)—O(3)	118,1	O(9)—S(3)—O(10)	113,7	O(16)—S(5)—O(17)	116,4	...O(<i>b</i>)—S—O(<i>t</i> ...Sb)
O(1)—S(1)—O(4)	94,7	O(8)—S(3)—O(11)	101,2	O(15)—S(5)—O(18)	103,6	
O(2)—S(1)—O(4)	108,8	O(9)—S(3)—O(11)	105,8	O(16)—S(5)—O(18)	105,8	O(<i>b</i>)—S—O(<i>t</i>)
O(3)—S(1)—O(4)	107,4	O(10)—S(3)—O(11)	108,3	O(16)—S(5)—O(18)	103,4	
O(4)—S(2)—O(5)	107,4	O(11)—S(4)—O(12)	102,9	O(18)—S(6)—O(19)	108,0	O(<i>b</i>)—S—O(<i>t</i>)
O(4)—S(2)—O(6)	107,3	O(11)—S(4)—O(13)	106,5	O(18)—S(6)—O(20)	103,0	
O(4)—S(2)—O(6)	99,4	O(11)—S(4)—O(14)	101,2	O(18)—S(6)—O(21)	104,0	...O(<i>b</i>)—S—O(<i>t</i> ...Sb)
O(5)—S(2)—O(6)	115,7	O(12)—S(4)—O(13)	121,1	O(19)—S(6)—O(20)	117,9	
O(5)—S(2)—O(7)	111,6	O(12)—S(4)—O(14)	110,4	O(19)—S(6)—O(21)	111,6	O(<i>t</i>)—S—O(<i>t</i>)
O(6)—S(2)—O(7)	113,7	O(12)—S(4)—O(14)	112,1	O(20)—S(6)—O(21)	110,9	
Sb(1)—O(1)—S(1)	147,1	Sb(1)—O(8)—S(3)	139,1	Sb(2)—O(15)—S(5)	142,3	
Sb(1)—O(5)—S(2)	152,1	Sb(2)—O(14)—S(4)	129,2	Sb(2)—O(21)—S(6)	132,5	
S(1)—O(4)—S(2)	126,5	S(3)—O(11)—S(4)	117,7	S(5)—O(18)—S(6)	120,1	
S(1)...S(2)	2,888 (3) Å	S(3)...S(4)	2,783 (3) Å	S(5)...S(6)	2,818 (3) Å	

Discussion

Groupes S_2O_7

Donnay & Allman (1970) ont proposé des relations empiriques liant l'indice ou force de liaison (s) à la longueur (R) de celle-ci, de telle sorte que la somme des indices ($\sum s_i$) des liaisons MO_n soit égale à la 'valence' ou charge de M ; le même calcul peut être fait autour de l'oxygène, la somme des indices étant égale à 2; l'inconvénient de cette méthode est la prise en compte d'un rayon ionique maximum pour les ions, très difficilement calculables dans le cas de S^{6+} et Sb^{3+} en particulier.

Brown & Shannon (1973), dans une étude générale sur des oxydes, proposent une relation simple entre la longueur R et la force s : $s = (R/R_0)^{-N}$ où R_0 et N sont des constantes, pour un type de liaison $M-O$, déterminées à partir de compilations de distances expérimentales.

Dans le cas de liaisons $S-O$, ces paramètres ont pour valeurs: $R_0 = 1,622 \text{ \AA}$ et $N = 4,29$.

Dans le cas d'un pont $S-O-S$ symétrique, la force de chaque liaison est de 1 pour $R = 1,622 \text{ \AA}$, ce qui correspond à la valence 2 de l'oxygène. Dans un ion SO_4^{2-} , la 'valence' 6 du soufre est répartie sur les quatre liaisons $S-O$ (1,47 \AA), de sorte que chaque oxygène ait un indice de 1,5, ce qui implique qu'ils soient coordonnés par des liaisons faibles à d'autres atomes.

Brown (1973) propose ensuite une méthode de calcul des angles $O-S-O$ dans des polysulfates ou hydrogènesulfates prenant en compte un effet dû aux longueurs $S-O$ et un effet de configuration, lié à la disposition d'un groupe SO_3 terminal vis-à-vis du plan défini par le pont $S-O-S$ ou $S-O-H$. La stabilité des quatre oxygènes au sommet d'un tétraèdre régulier

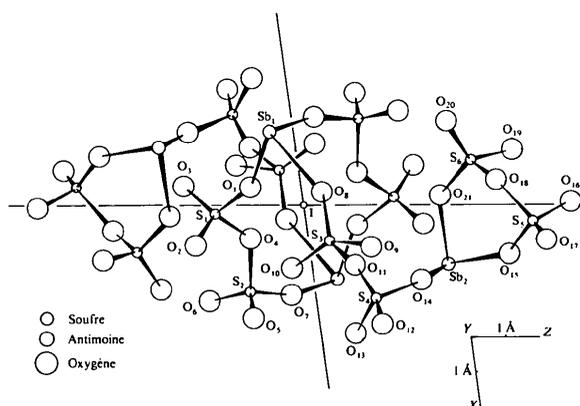


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (010). L'entité chimique $[Sb_2(S_2O_7)_3]_2$ est seule représentée autour de l'origine de la maille qui est un centre de symétrie I . Les atomes numérotés correspondent aux coordonnées du Tableau 2. Les autres entités s'obtiennent par des translations des vecteurs a, b, c . La cohésion est assurée par des liaisons de van der Waals entre atomes d'oxygène.

implique des déplacements de l'atome de soufre, donc des angles $O-S-O$, en relations avec les longueurs. L'effet de configuration module les valeurs obtenues par le calcul précédent.

Dans le cas d'un groupe S_2O_7 , en configuration normale (Fig. 2a), le premier effet lié aux longueurs (1,622 et 1,44 \AA) conduit à des angles $O(t)-S-O(t)$ de 104,4°, alors que les angles $O(b)-S-O(t)$ sont de 114,6°. L'effet de configuration se traduit par un rapprochement des quatre liaisons $S-O$ vers un pseudo-axe 4 situé dans le plan $S-O-S$, les valeurs des variations étant sur la Fig. 2(a). Cela entraîne, en particulier, un abaissement de 3,2° de l'angle $O(t1)-S-O(b)$ qui est égal à 101,2°.

Dans le cas de la configuration de la Fig. 2(b), les variations angulaires sont plus faibles et l'on peut remarquer une augmentation de 2,6° de l'angle $O(b)-S-O(t3)$ que est dans le plan $S-O-S$.

Cette analyse de Brown (1973) peut être utilisée dans le cas de cette structure puisque l'examen du Tableau 3, indique, en particulier, une excellente distribution des distances $O-O$ des tétraèdres SO_4 autour d'une valeur moyenne de 2,42 \AA , l'écart-type calculé sur cette moyenne étant de 0,05. Dans ce disulfate d'antimoine, le groupe terminal SO_3 n'est pas symétrique, puisque l'un des trois oxygènes est lié à l'antimoine relativement fortement. Cette double fonction de cet oxygène (n° 1, 7, 8, 14, 15, 21) est donc responsable de la longueur $S-O$ supérieure à celle des deux liaisons SO

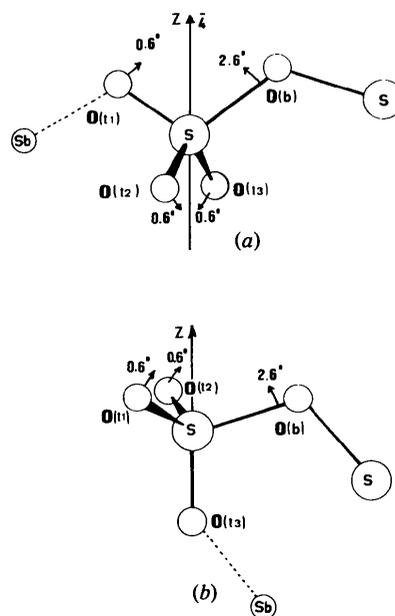


Fig. 2. Configurations de groupements S_2O_7 . (a) Configuration normale, dite 'ouverte': l'atome $O(t1)$ est dans le plan du pont $S-O-S$; l'axe z est un pseudo axe 4. (b) Configuration 'fermée': la rotation du groupe SO_3 terminal amène l'atome $O(t3)$ dans le plan $S-O-S$ et sur l'axe z (4) de la configuration normale (a).

des groupes SO_2 'libres' [valeurs moyennes: $\text{S}-\text{O}$ de $\text{SO}_2 = 1,423 \text{ \AA}$ ($s = 1,75$); $\text{S}-\text{O}(\cdots\text{Sb}) = 1,48 \text{ \AA}$ ($s = 1,48$)]. Nous allons considérer l'exemple de la valeur de l'angle $\text{O}(t\cdots\text{Sb})-\text{S}-\text{O}(b)$ qui est toujours faible, puisque la valeur moyenne est de $100,7^\circ$ (valeurs extrêmes: $94,7, 104^\circ$).

Le calcul de cet angle par la formule de Brown (1973), en ne tenant compte que de l'influence des longueurs de liaison se fait par la formule:

$$\cos \theta = (R_1^2 + R_2^2 - P^2)/2R_1R_2$$

où R_1 et R_2 sont les deux distances $\text{S}-\text{O}$ moyennes ($1,618$ et $1,48 \text{ \AA}$) et P la longueur moyenne ($2,42 \text{ \AA}$) de $\text{O}-\text{O}$. On obtient ainsi un angle théorique de $102,6^\circ$.

Dans les deux premiers groupes S_2O_7 (I et II) qui sont des groupements 'ouverts' liant deux atomes Sb , l'angle observé est inférieur à cette valeur; dans la configuration normale (Fig. 2a), il s'agit de l'angle $\text{O}(t\cdots\text{Sb})-\text{S}-\text{O}(b)$ qui est inférieur de $3,2^\circ$ par l'effet de configuration à cette valeur (soit: $99,4^\circ$). Si l'on omet la valeur de $94,7^\circ$, qui est un peu faible, les trois autres angles sont, compte-tenu des incertitudes, voisins de ce nombre. L'examen de la conformation de ces deux groupes montre que les conformations réelles sont voisines de cette configuration idéalisée.

Par contre, dans le groupe S_2O_7 (III) qui est lié à l'atome $\text{Sb}(2)$ par les deux extrémités, l'angle $\text{O}(t\cdots\text{Sb})-\text{S}-\text{O}(b)$ est voisin de 104° , donc supérieur à la valeur calculée ($102,6^\circ$) à partir des longueurs $\text{S}-\text{O}$; la configuration de la Fig. 2(b) permet, en assimilant l'atome $\text{O}(t3)$ à l'atome $\text{O}(t\cdots\text{Sb})$, d'expliquer l'augmentation de cet angle liée à cette configuration (augmentation théorique: $2,6^\circ$). La configuration réelle de S_2O_7 (III), bidenté sur $\text{Sb}(2)$, est proche de ce type [les deux angles dièdres $\text{O}(t\cdots\text{Sb})-\text{S}-\text{O}(b)$ et $\text{S}-\text{O}(b)-\text{S}$ sont voisins de 10°].

Les caractéristiques de ponts $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ figurant dans le Tableau 4 dans divers composés: $\text{Se}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ (Brown *et al.*, 1971), $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$ (Steeman & MacGillavry, 1954), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Lynton & Truter, 1960), $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$

(Cruickshank, 1964), $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ (de Vries & Mijlhoff, 1969), S_3O_9 (McDonald & Cruickshank, 1967), indiquent que la valeur moyenne de $1,618 \text{ \AA}$ dans les trois groupes S_2O_7 de $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ est tout-à-fait comparable aux longueurs $\text{S}-\text{O}$ des autres composés; cette valeur, très proche de celle de Brown & Shannon (1973) pour un pont $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ ($1,622 \text{ \AA}$) dans lequel chaque liaison $\text{S}-\text{O}$ a un indice de 1 confirme la validité des prévisions de ces auteurs.

La distance $\text{S}-\text{S}$ est voisine de $2,83 \text{ \AA}$ et l'angle $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ proche de $121,4^\circ$, grandeurs comparables à celles des composés cités en référence dans le Tableau 4.

Coordination de Sb^{III}

De nombreuses études portent sur la coordination de Sb^{III} en relation avec l'activité stéréochimique de la paire non liée E de Sb (Andersson, Aström, Galy & Meunier, 1973; Galy, Meunier, Andersson & Aström, 1975). Dans les composés oxygénés, cette paire E occupe un volume voisin de celui d'un ion O^{2-} (de 16 à 17 \AA^3), la structure pouvant ainsi être considérée à partir d'un empilement compact de paires et d'ions O^{2-} . L'activité de la paire dans $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ doit être semblable puisque le volume moyen ainsi calculé est de $17,03 \text{ \AA}^3$. Dans cette hypothèse, deux polyèdres de coordination sont à considérer: le tétraèdre SbO_3E et la bipyramide à base trigonale SbO_4E . Dans les deux cas, la distance $\text{Sb}-E$ est voisine de $1,1 \text{ \AA}$ (Galy *et al.*, 1975); l'oxyde Sb_4O_6 (Svensson, 1975) est un représentant du premier type (trois liaisons fortes de $2,00 \text{ \AA}$) alors que SbPO_4 (Kindberger, 1970) est caractéristique du deuxième type; les considérations théoriques de Galy *et al.* (1975) permettent de prévoir dans ce cas un plan équatorial SbO_2E (deux liaisons $\text{Sb}-\text{O}$ courtes $2,00 \text{ \AA}$) et deux liaisons axiales ($\sim 2,27 \text{ \AA}$) faisant entre elles un angle voisin de 151° .

Les caractéristiques des deux polyèdres SbO_4E dans $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ (Tableau 5) laissent apparaître trois liaisons

Tableau 4. Caractéristiques du pont $\text{S}-\text{O}-\text{S}$

	$\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ Valeur moyenne des trois ponts $\text{S}-\text{O}-\text{S}$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$\text{Se}_4(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$	$(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$	S_3O_9 (cycle) Valeur moyenne des six liaisons $\text{S}-\text{O}$ et des trois angles $\text{O}-\text{S}-\text{O}$
$\text{S}-\text{O}$	1,618 Å	1,645 Å	1,67 Å 1,59	1,72 Å 1,49 1,59 1,71	1,59 Å 1,67 1,51 1,83	1,620 Å
$\text{S}-\text{O}-\text{S}$	$121,4^\circ$	$124,2^\circ$	123°	122°	123° 124	$121,5^\circ$
$\text{S}\cdots\text{S}$	2,83 Å	2,90 Å	2,86 Å	2,85 Å	2,87 Å 2,93 Å	2,824 Å

fortes (entre 2,029 et 2,175 Å), néanmoins plus longues que dans les oxydes Sb_4O_6 (Svensson, 1975), et Sb_2O_3 (Svensson, 1974), où elles sont voisines de 2,00 Å; les six atomes d'oxygène concernés sont les oxygènes terminaux $O(t \cdots Sb)$ des groupes S_2O_7 dont nous avons précédemment discuté. Il existe une quatrième liaison relativement plus faible (2,316 et 2,410 Å) qui permet de comparer cette coordination au modèle SbO_4E puisqu'en particulier les liaisons 'axiales' font entre elles des angles voisins de 150° ; il est à remarquer (Tableau 3) que les deux atomes O participant à ces quatrièmes liaisons O(9) et O(16) font partie des groupes 'SO₂ libres'; ces liaisons ont une influence sur les longueurs S—O adjacentes qui sont légèrement supérieures ($\sim 1,45$ Å) aux autres liaisons S—O des groupes SO₂ ($\sim 1,41$ Å).

Le spectre de diffusion Raman de ce composé présente les trois raies caractéristiques S—O—S dans des sulfates, à savoir deux raies fortes à 735 cm^{-1} (ν_s S—O—S) et 345 cm^{-1} (δ S—O—S) et une raie faible à 800 cm^{-1} (ν_{as} S—O—S); ce type d'attribution établi par Walrafen, Irish & Young (1962), a été confirmé depuis.

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$) dans les polyèdres SbO_4

Les indices correspondent à ceux donnés dans le Tableau 2. Les écarts-type figurent entre parenthèses.

Sb(1)		Sb(2)	
Sb—O(1)	2,029 (4)	Sb—O(14)	2,071 (4) } (a)
Sb—O(8)	2,188 (4)	Sb—O(21)	2,115 (4) } (a)
Sb—O(7)	2,164 (4)	Sb—O(15)	2,175 (4) } (b)
Sb—O(16)	2,410 (5)	Sb—O(9)	2,316 (4) } (b)
O(1)—O(7)	2,816 (7)	O(9)—O(14)	2,774 (8)
O(1)—O(8)	2,751 (8)	O(9)—O(15)	4,323 (8)
O(1)—O(16)	3,088 (8)	O(9)—O(21)	2,724 (7)
O(7)—O(8)	2,767 (8)	O(14)—O(15)	2,712 (7)
O(7)—O(16)	4,420 (9)	O(14)—O(21)	2,903 (7)
O(8)—O(16)	2,692 (7)	O(15)—O(21)	2,808 (8)
O(1)—Sb—O(8)	81,3 (2)	O(21)—Sb—O(14)	87,8 (2) (a)
O(1)—Sb—O(7)	84,3 (2)	O(21)—Sb—O(15)	81,7 (2)
O(1)—Sb—O(16)	87,7 (2)	O(21)—Sb—O(9)	75,7 (2)
O(7)—Sb—O(8)	79,0 (2)	O(9)—Sb—O(14)	78,2 (2)
O(7)—Sb—O(16)	150,2 (2)	O(9)—Sb—O(15)	148,6 (2) (b)
O(8)—Sb—O(16)	71,5 (2)	O(9)—Sb—O(14)	78,2 (2)

Observations: (a) Liaison équatoriale. (b) Liaison axiale.

La géométrie précise des groupes S_2O_7 dans ce cristal devrait permettre aux spectroscopistes d'affiner les champs de forces propres à ces groupes.

Nous remercions vivement MM Faure et Loiseleur du Laboratoire de Chimie Analytique II de Lyon I pour leur franche collaboration et Mme Thomas-David, Directrice du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon I, de nous avoir permis d'utiliser le diffractomètre automatique CAD-4. Les calculs ont été effectués sur ordinateur IRIS-50 du Centre de Calcul de Besançon à l'aide d'une bibliothèque de programmes collationnés par M Théobald du laboratoire de Chimie-Physique de Besançon, que nous remercions vivement.

Références

- ANDERSSON, S., ASTRÖM, A., GALY, J. & MEUNIER, G. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 187–190.
- BOVIN, J.-O. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1771–1776.
- BROWN, I. D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1979–1983.
- BROWN, I. D., CRUMP, D. S. & GILLESPIE, R. J. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2319–2323.
- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 684–685.
- DONNAY, G. & ALLMAN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.
- DOUGLADE, J., MERCIER, R. & VIVIER, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3163–3168.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ASTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KINDBERGER, B. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 320–328.
- LYNTON, H. & TRUTER, M. R. (1960). *J. Chem. Soc.* pp. 5112–5118.
- MCDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 48–51.
- MERCIER, R., DOUGLADE, J. & BERNARD, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2787–2791.
- MERCIER, R., DOUGLADE, J. & THÉOBALD, F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2081–2085.
- STEEMAN, J. W. M. & MACGILLAVRY, C. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 402–404.
- SVENSSON, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 458–461.
- SVENSSON, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2016–2018.
- VRIES, R. DE & MILHOFF, F. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1696–1699.
- WALRAFEN, G. E., IRISH, D. E. & YOUNG, T. F. (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 662–670.