

Table 2. Possible models for polytypes of  $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ 

The basic units  $M$ ,  $\bar{M}$ ,  $O$  and  $\bar{O}$  show the stacking sequences  $\dots BDD\bar{B}\dots$ ,  $\dots \bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$ ,  $\dots B\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$  and  $\dots B\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$  respectively.

Model	Stacking sequence
$M\bar{M}$	$\dots BDD\bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$
$O\bar{O}$	$\dots \bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$
$MO$	$\dots BDD\bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$
$M\bar{O}$	$\dots BDD\bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$
$\bar{M}O$	$\dots \bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$
$\bar{M}\bar{O}$	$\dots \bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$

and  $\bar{M}$  indicate a monoclinic arrangement along the  $c$  axis, where  $\bar{M}$  means a basic unit which is obtained by rotating  $M$   $180^\circ$  about the  $b$  axis. On the other hand, the basic units  $O$  and  $\bar{O}$  show an orthorhombic arrangement. Six models,  $M\bar{M}$ ,  $O\bar{O}$ ,  $MO$ ,  $M\bar{O}$ ,  $\bar{M}O$  and  $\bar{M}\bar{O}$ , are derived and shown in Table 2. They are ordered intergrowths of the basic units at unit-cell level. The models  $MO$  and  $M\bar{O}$  are equivalent to  $\bar{M}\bar{O}$  and  $\bar{M}O$  respectively. Among them, the only model  $M\bar{M}$  which has the stacking sequence  $\dots BDD\bar{B}\bar{D}\bar{D}\bar{B}\dots$  can be described in terms of unit-cell twinning or polysynthetic twinning in monoclinic  $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{13}$ , as observed in enstatite (Iijima & Buseck, 1975) and wollastonite (Wenk, 1969). In fact, we have recently obtained an orthorhombic  $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$  crystal which seems to be constructed by the  $M\bar{M}$  model.

The authors would like to express their deep gratitude to Dr S. Kimura for valuable discussions and for correcting the manuscript. They also thank Dr S. Horiuchi and Mr Y. Matsui for their support in the experiments.

## References

- ANDERSSON, S. & WADSLEY, A. D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1245–1249.
- ANDERSSON, S. & WADSLEY, A. D. (1962a). *Acta Cryst.* **15**, 194–201.
- ANDERSSON, S. & WADSLEY, A. D. (1962b). *Acta Cryst.* **15**, 201–206.
- BANDO, Y., SAEKI, M., SEKIKAWA, Y., MATSUI, Y., HORIUCHI, S. & NAKAHIRA, M. (1979). To be published.
- BANDO, Y., WATANABE, A., SEKIKAWA, Y., GOTO, M. & HORIUCHI, S. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 142–145.
- HORIUCHI, S., KIKUCHI, T. & GOTO, M. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 701–703.
- HORIUCHI, S., MATSUI, Y. & BANDO, Y. (1976). *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 2483–2484.
- IJIMA, S. & BUSECK, P. R. (1975). *Am. Mineral.* **60**, 758–770.
- WADSLEY, A. D. & MUMME, W. G. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 392–396.
- WATANABE, M., BANDO, Y. & TSUTSUMI, M. (1979). *J. Solid State Chem.* In the press.
- WENK, H.-R. (1969). *Contrib. Mineral. Petrol.* **22**, 238–247.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1545–1550

## Redétermination de la Structure du Sulfate de Vanadyle Pentahydraté $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

PAR MICHEL TACHEZ ET FRANÇOIS THÉOBALD

Université de Franche-Comté, Laboratoire de Chimie-Physique, 32 rue Mégevand, 25030 Besançon CEDEX, France

KENNETH J. WATSON\*

Department of Physical Chemistry, Chemical Laboratory IV, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark

ET RENÉ MERCIER

Université de Franche-Comté, Laboratoire de Chimie-Physique, 32 rue Mégevand, 25030 Besançon CEDEX, France

(Reçu le 4 septembre 1978, accepté le 5 mars 1979)

### Abstract

The structure of  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  has been determined by single-crystal X-ray techniques. The cell is monoclinic,

space group  $P2_1/c$ , unit-cell parameters  $a = 6.976$  (2),  $b = 9.716$  (5),  $c = 12.902$  (4) Å,  $\beta = 110.90$  (3)°;  $V = 816.9$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 2.06$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . The structure consists of molecular units built up of an  $[\text{SO}_4]$  tetrahedron and a  $[\text{VO}_6]$  octahedron sharing one apex. The asymmetric units are linked by hydrogen bonds. Four water molecules are coordinated with the vanadium,

\* Adresse actuelle: Department of Physics, The University of Western Australia, Nedlands, Western Australia.

and the fifth exists as a free molecule of water of crystallization. The hydrogen bonding has been studied. The final  $R$  is 0.022.

### Introduction

Le sulfate de vanadyle obtenu par voie aqueuse cristallise principalement sous deux formes:  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sommer, 1958; Tudo, 1965). Une solution d'acide sulfurique et d'oxyde de vanadium(V), dans les proportions  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$ , est réduite par l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  vers 353 K puis concentrée jusqu'à consistance sirupeuse (Tudo, 1965). Des cristaux bleus se forment au bout de quelques jours à la température de 293 K; il s'agit de la première des trois variétés de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  décrites par Ballhausen, Djurinskij & Watson (1968) qui est monoclinique. La deuxième variété  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  orthorhombique n'a pas été observée; la troisième également orthorhombique ( $a = 7,23 \pm 0,05$ ,  $b = 9,33 \pm 0,07$ ,  $c = 6,18 \pm 0,05$  Å) qui cristallise au sein d'une solution aqueuse de sulfate de vanadyle a été isolée; son étude fera l'objet d'un prochain mémoire.

La structure cristalline de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (première variété de symétrie monoclinique) a été étudiée par Palma-Vittorelli, Palma, Palumbo & Sgarlata (1956). L'examen de leurs résultats montre que certaines distances notamment S—O (1,28 Å) et  $\text{H}_2\text{O}$ —OH<sub>2</sub> (1,57 Å) sont tout à fait improbables (Wyckoff, 1965). C'est pourquoi nous avons redéterminé cette structure par l'étude radiocristallographique d'un monocristal.

### Détermination de la structure

Les intensités de 4096 réflexions indépendantes d'un monocristal en plaquette de dimension  $0,35 \times 0,2 \times 0,05$  mm, placé en tube capillaire, ont été mesurées sur un diffractomètre CAD-4 Nonius (Centre de Diffraction de l'Université Claude Bernard, Lyon). La radiation utilisée est celle du molybdène Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,7107$  Å) rendue monochromatique par une lame de graphite. La symétrie est monoclinique, groupe spatial  $P2_1/c$ , les réflexions indépendantes se situent dans le quart de la sphère du réseau réciproque; nous avons limité la valeur de  $\theta$  à  $35^\circ$ . Le coefficient d'absorption calculé d'après les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) est  $\mu = 0,757$  mm<sup>-1</sup>. Les paramètres cristallins correspondent à ceux trouvés par Palma-Vittorelli *et al.* (1956) et à ceux trouvés par Ballhausen *et al.* (1968). Un programme effectuée les corrections de Lorentz et de polarisation et sélectionne 2143 réflexions répondant aux critères de validité suivants: les intensités doivent être positives supérieures à 2,5 fois la somme des intensités correspondant au fond à gauche et au fond à droite.

Comme la maille contient quatre motifs  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , la fonction de Patterson est calculée dans le quart de la maille  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$  et  $0 \leq z \leq 0,5$  à l'aide du programme *FFSYNT* écrit par Immirzi (1973).

La considération des sections de Harker pour les éléments de symétrie du groupe  $P2_1/c$  permet de placer approximativement l'atome de vanadium ( $x = 0,325$ ;  $y = 0,224$ ;  $z = 0,150$ ). L'affinement des coordonnées de cette position avec agitation thermique isotrope [ $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum F_o = 0,47$ ] est réalisé par une méthode de moindres carrés par blocs diagonaux. La pondération  $W$  est du type  $W^{1/2} = 1$  si  $|F_o| < P_1$  avec  $P_1 = (F_o^2 \text{ max.} / 10)^{1/2}$  et  $W^{1/2} = P_1 / |F_o|$  si  $|F_o| > P_1$ . Une synthèse de Fourier (programme *FFSYNT*; Immirzi, 1973) à partir de la position du vanadium permet de localiser le soufre et quatre atomes d'oxygène. Une deuxième synthèse de Fourier permet de proposer des positions assez précises pour neuf atomes d'oxygène. L'affinement des paramètres de position de ces onze atomes permet d'abaisser  $R$  à 0,137. A ce niveau de la détermination de la structure, le calcul des distances et des angles entre les atomes placés montre que les tétraèdres  $\text{SO}_4$  sont bien réguliers et que l'environnement du vanadium est normal ( $\text{VO}_6$ ). Le dixième atome d'oxygène n'est donc pas lié au vanadium ou au soufre; il a fallu une troisième synthèse de Fourier pour le localiser avec certitude. L'affinement des positions de ces douze atomes avec agitation thermique isotrope donne un facteur résiduel  $R$  égal à 0,059. Lorsqu'on introduit les paramètres d'agitation thermique anisotrope  $R$  atteint la valeur 0,0295. Les positions des dix atomes d'hydrogène sont déterminées par les deux pics les plus hauts de chaque synthèse de Fourier-différence faite autour des atomes d'oxygène numérotés 2, 4, 5, 6 et 10. Les coordonnées de ces atomes sont alors affinées tout en poursuivant l'affinement des autres atomes; le facteur  $R$  final obtenu est 0,022\* sans qu'aucune correction d'absorption ait été faite. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des atomes neutres (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

### Description de la structure

La Fig. 1 montre une projection sur le plan  $xOz$ . Les atomes sont tous en position générale 4(e), les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau 1, les distances interatomiques, les angles de liaisons pour les atomes V, S et O dans les Tableaux 2 et 3.

\* 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 34314; 24 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.

L'atome de vanadium se trouve approximativement au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Les quatre distances V—O équatoriales sont sensiblement égales à 2 Å. Les distances axiales sont l'une très courte V—O(1) = 1,584 Å (groupement vanadyle), l'autre longue V—O(2) = 2,181 Å. Les atomes d'oxygène O(3), O(4), O(5), O(6) forment presque un plan carré; le vanadium est hors de

ce plan orthogonal au groupement vanadyle VO, il est un peu déplacé vers l'oxygène O(1) comme le montrent les valeurs des angles O(3)—V—O(5) et O(4)—V—O(6) qui sont respectivement 165,9 et 162,4° donc assez éloignées de 180°.

L'atome de soufre est dans un site tétraédrique assez régulier. L'octaèdre VO<sub>6</sub> et le tétraèdre SO<sub>4</sub> sont reliés par un sommet commun O(3).

Dans chaque motif asymétrique, quatre molécules d'eau ont leurs oxygènes O(2), O(4), O(5) et O(6) liés au vanadium. La cinquième molécule d'eau est une molécule libre d'eau de cristallisation (Figs. 2 et 3). La formule correcte pour ce composé est donc VO(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>·SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. L'étude de l'environnement de chaque molécule d'eau montre la direction des liaisons hydrogène. Les longueurs et les angles des liaisons O—H et H...O sont résumés dans le Tableau 4. La longueur moyenne des liaisons O—H trouvée par les rayons X est 0,816 Å. Les valeurs des angles H—O—H sont en très bon accord avec les résultats de Baur (1965) qui indique que cet angle est compris entre 102 et 116°.

Tableau 1. Coordonnées relatives et écarts types des atomes dans VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

	x	y	z	B ou B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
V	0,3352 (0)	0,2271 (0)	0,1475 (0)	1,00
S	0,0173 (1)	0,4486 (0)	0,1760 (0)	1,22
O(1)	0,4224 (2)	0,2061 (2)	0,2778 (1)	2,13
O(2)	0,2487 (2)	0,2477 (1)	-0,0318 (1)	1,93
O(3)	0,0694 (2)	0,3194 (1)	0,1281 (1)	1,57
O(4)	0,4605 (2)	0,4111 (1)	0,1399 (1)	2,12
O(5)	0,5742 (2)	0,1296 (2)	0,1263 (1)	2,28
O(6)	0,1720 (2)	0,0527 (1)	0,1048 (1)	1,79
O(7)	0,0391 (2)	0,4228 (2)	0,2912 (1)	2,69
O(8)	-0,1947 (2)	0,4821 (1)	0,1094 (1)	1,82
O(9)	0,1569 (2)	0,5579 (1)	0,1706 (1)	2,11
O(10)	0,7252 (2)	0,3141 (1)	0,4682 (1)	2,01
H(12)	0,194 (5)	0,303 (4)	0,421 (2)	4
H(22)	0,225 (5)	0,176 (4)	0,445 (3)	5,3
H(14)	0,396 (5)	0,473 (3)	0,143 (2)	3,8
H(24)	0,577 (5)	0,432 (4)	0,133 (3)	5,7
H(15)	0,605 (4)	0,150 (3)	0,076 (2)	3,6
H(25)	0,679 (6)	0,111 (4)	0,189 (3)	6,1
H(16)	0,111 (5)	0,021 (3)	0,146 (2)	3,9
H(26)	0,214 (5)	-0,013 (3)	0,077 (2)	4
H(110)	0,654 (5)	0,276 (3)	0,416 (2)	3,8
H(210)	0,827 (5)	0,262 (4)	0,497 (3)	5,3

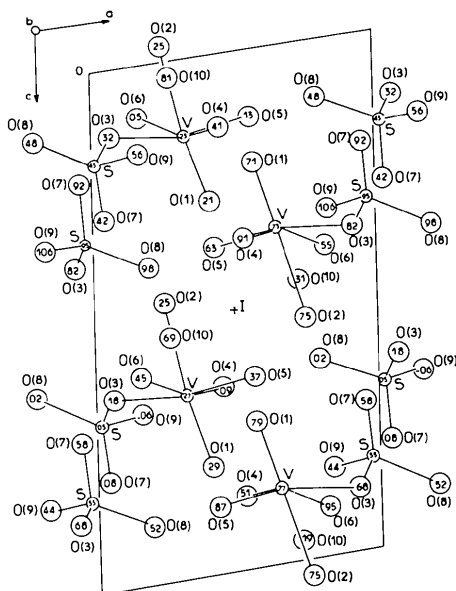


Fig. 1. Projection sur le plan xOz. On a représenté les quatre motifs asymétriques sans les hydrogènes. I est un centre d'inversion. (Cotes z x 100.)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles (°) du groupement VO<sub>6</sub>

V—O(1)	1,584 (1)	O(2)—O(3)	2,854 (2)
V—O(2)	2,181 (1)	O(2)—O(4)	2,698 (2)
V—O(3)	1,994 (1)	O(2)—O(5)	2,707 (2)
V—O(4)	2,008 (1)	O(2)—O(6)	2,767 (2)
V—O(5)	2,019 (2)	O(3)—O(4)	2,823 (2)
V—O(6)	2,006 (1)	O(3)—O(6)	2,733 (2)
		O(4)—O(5)	2,871 (2)
O(1)—O(3)	2,759 (2)	O(5)—O(6)	2,821 (2)
O(1)—O(4)	2,746 (2)	O(1)—O(2)	3,759 (2)
O(1)—O(5)	2,641 (2)	O(3)—O(5)	3,983 (2)
O(1)—O(6)	2,734 (2)	O(4)—O(6)	3,967 (2)
O(1)—V—O(3)	100,29 (7)	O(3)—V—O(4)	89,71 (6)
O(1)—V—O(4)	99,03 (8)	O(3)—V—O(6)	86,19 (6)
O(1)—V—O(5)	93,46 (8)	O(4)—V—O(5)	90,94 (7)
O(1)—V—O(6)	98,51 (7)	O(5)—V—O(6)	88,96 (6)
O(2)—V—O(3)	86,13 (6)	O(1)—V—O(2)	173,52 (7)
O(2)—V—O(4)	80,07 (6)	O(3)—V—O(5)	165,94 (6)
O(2)—V—O(5)	80,15 (6)	O(4)—V—O(6)	162,42 (7)
O(2)—V—O(6)	82,60 (6)		

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles (°) du groupement SO<sub>4</sub>

Liaisons S—O			
S—O(3)	1,500 (1)	S—O(8)	1,459 (1)
S—O(7)	1,460 (2)	S—O(9)	1,459 (1)
Distances O—O			
O(3)—O(7)	2,408 (2)	O(7)—O(8)	2,402 (2)
O(3)—O(8)	2,378 (2)	O(7)—O(9)	2,394 (2)
O(3)—O(9)	2,410 (2)	O(8)—O(9)	2,407 (2)
Angles O—S—O			
O(3)—S—O(7)	108,84 (10)	O(3)—S—O(8)	110,72 (8)
O(3)—S—O(8)	106,92 (6)	O(7)—S—O(9)	110,13 (10)
O(3)—S—O(9)	109,00 (9)	O(8)—S—O(9)	111,11 (7)

En ce qui concerne les quatre molécules d'eau coordonnées au vanadium, on peut noter comme Baur que dans chaque ensemble  $\text{V}-\text{OH}_2$ , la molécule d'eau a tendance à se placer de façon que la bissectrice de l'angle  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  soit dans le prolongement de la liaison  $\text{V}-\text{O}$ ; en effet, l'angle de la médiane du triangle HOH

avec  $\text{V}-\text{O}$  est dans tous les cas supérieur à  $146^\circ$  (Tableau 5). La somme des deux angles  $\text{V}-\text{O}-\text{H}$  et l'angle  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  est comprise entre  $348$  et  $360^\circ$  (Tableau 5).

*Etude des liaisons hydrogène*

Les angles du type  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (Tableau 4) sont en bon accord avec la statistique de Falk & Knop (1973) portant sur une centaine de structures d'hydrates; ces auteurs donnent une valeur moyenne de cet angle égale à  $169^\circ$  (écart-type  $7^\circ$ ). Les liaisons hydrogène de la molécule d'eau libre sont sensiblement plus longues que les autres; elles sont donc moins fortes.

Du point de vue des liaisons hydrogène, on peut classer les atomes d'oxygène en cinq groupes:

(a) Les atomes O(2), O(4), O(5), O(6) qui appartiennent à des molécules coordonnées au vanadium, ne participent à aucune autre liaison hydrogène.

(b) L'atome O(10) de la molécule d'eau libre participe à deux liaisons hydrogène; il est ainsi tétracoordiné et les angles  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  entre les quatre liaisons sont voisins de  $109^\circ$  (Tableau 6).

(c) Les atomes O(7), O(8), O(9) qui appartiennent au sulfate seul participent à deux liaisons hydrogène.

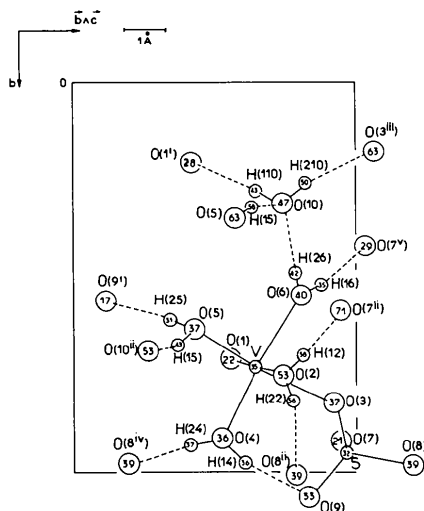


Fig. 2. Projection sur un plan perpendiculaire à  $c$  montrant les atomes d'hydrogène et les liaisons H qui assurent la cohésion avec les autres motifs. (Cotes  $\times 100$ .)

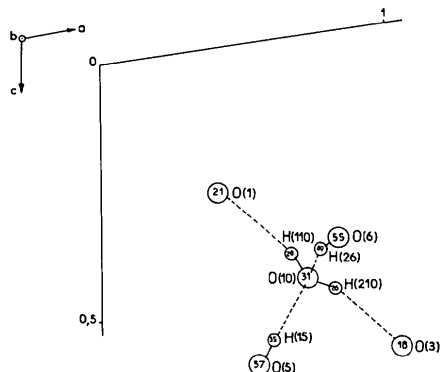


Fig. 3. Projection sur le plan  $xOz$  de l'environnement de la molécule d'eau libre.

Tableau 5. Angles ( $^\circ$ ) des groupements  $\text{V}-\text{O}-\text{H}$

<i>(M est le milieu du segment H-H.)</i>			
$\text{V}-\text{O}(2)-\text{H}(12)$	130,4 (3)	$\text{V}-\text{O}(4)-\text{H}(14)$	115,0 (3)
$\text{V}-\text{O}(2)-\text{H}(22)$	115,4 (4)	$\text{V}-\text{O}(4)-\text{H}(24)$	130,8 (3)
$\text{H}(12)-\text{O}(2)-\text{H}(22)$	109 (5)	$\text{H}(14)-\text{O}(4)-\text{H}(24)$	114 (4)
	355		360
$\text{V}-\text{O}(2)-M(2)$	157,5	$\text{V}-\text{O}(4)-M(4)$	178,2
$\text{V}-\text{O}(5)-\text{H}(15)$	118,8 (2)	$\text{V}-\text{O}(6)-\text{H}(16)$	119,6 (2)
$\text{V}-\text{O}(5)-\text{H}(25)$	114,9 (3)	$\text{V}-\text{O}(6)-\text{H}(26)$	121,2 (2)
$\text{H}(15)-\text{O}(5)-\text{H}(25)$	115 (4)	$\text{H}(16)-\text{O}(6)-\text{H}(26)$	108 (3)
	349		349
$\text{V}-\text{O}(5)-M(5)$	146,3	$\text{V}-\text{O}(6)-M(6)$	149,9

Tableau 4. Longueurs ( $\text{Å}$ ) et angles de liaisons ( $^\circ$ ) des cinq molécules d'eau, et longueurs ( $\text{Å}$ ) des liaisons hydrogène et angles ( $^\circ$ ) de type  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$

Enchaînement d'atomes	Molécule d'eau			Liaisons H					
	$d_{23}$	$d_{34}$	$\angle 234$	$d_{12}$	$d_{45}$	$\angle 123$	$\angle 345$	$d_{13}$	$d_{35}$
$\text{O}(7^{\text{II}})\cdots\text{H}(12)-\text{O}(2)-\text{H}(22)\cdots\text{O}(8^{\text{III}})$	0,77 (3)	0,80 (3)	109 (4)	2,01 (3)	1,99 (4)	175 (2)	174 (1)	2,777 (2)	2,782 (2)
$\text{O}(9)\cdots\text{H}(14)-\text{O}(4)-\text{H}(24)\cdots\text{O}(8^{\text{IV}})$	0,76 (3)	0,88 (4)	114 (4)	2,00 (3)	1,79 (4)	152 (3)	175 (3)	2,697 (2)	2,664 (2)
$\text{O}(10)\cdots\text{H}(15)-\text{O}(5)-\text{H}(25)\cdots\text{O}(9^{\text{V}})$	0,78 (3)	0,89 (4)	115 (4)	1,89 (4)	1,84 (4)	170 (2)	166 (3)	2,665 (2)	2,713 (2)
$\text{O}(7^{\text{V}})\cdots\text{H}(16)-\text{O}(6)-\text{H}(26)\cdots\text{O}(10^{\text{I}})$	0,84 (3)	0,83 (3)	108 (3)	1,81 (3)	1,87 (3)	166 (2)	167 (2)	2,640 (2)	2,694 (2)
$\text{O}(1^{\text{I}})\cdots\text{H}(110)-\text{O}(10)-\text{H}(210)\cdots\text{O}(3^{\text{III}})$	0,77 (3)	0,84 (4)	106 (4)	2,05 (3)	2,07 (3)	168 (3)	154 (3)	2,810 (2)	2,858 (2)

Code de symétrie

- (i)  $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
- (ii)  $x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}$
- (iii)  $-x, -y, -z$
- (iv)  $1 - x, -y, -z$
- (v)  $1 - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$

Tableau 6. Distances (Å) et angles (°) de l'environnement tétraédrique de l'oxygène O(10)

O(10)—O(1 <sup>h</sup> )	2,810 (2)	H(110)—O(10)—H(120)	105 (4)
O(10)—O(3 <sup>hh</sup> )	2,857 (2)	H(15)—O(10)—H(26)	106 (4)
O(10)—O(5 <sup>i</sup> )	2,665 (2)	H(15)—O(10)—H(110)	114 (3)
O(10)—O(6)	2,694 (2)	H(15)—O(10)—H(210)	108 (4)
		H(26)—O(10)—H(110)	107 (3)
		H(26)—O(10)—H(210)	115 (3)

(d) L'oxygène O(1) qui forme la double liaison V=O participe à une seule liaison hydrogène.

(e) L'oxygène O(3) commun au tétraèdre SO<sub>4</sub> et à l'octaèdre VO<sub>6</sub> participe également à une seule liaison hydrogène.

### Discussion

(a) *Comparaison avec le travail de Palma-Vittorelli et al. (1956)*

La détermination de la structure de VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O était faite à partir d'une projection de la fonction de Patterson sur le plan *xy*, calculée à l'aide des intensités des réflexions *hk0* mesurées par la méthode de Weissenberg. A partir des coordonnées *x* et *y* des atomes V et S, ils trouvent les distances V—V et S—S et déterminent ainsi les coordonnées *z*, et de proche en proche par des considérations géométriques, les coordonnées des autres atomes. Il n'est pas étonnant dans ces conditions que leurs résultats soient très éloignés des nôtres, non seulement du point de vue des positions atomiques, mais aussi du point de vue des distances interatomiques. Comme Wyckoff (1965) l'a indiqué, un certain nombre de résultats de Palma-Vittorelli *et al.* (1956) sont tout à fait improbables.

(b) *Comparaison avec la structure de VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O*

L'octaèdre VO<sub>6</sub> est plus régulier que celui rencontré dans la structure du composé VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (Théobald & Galy, 1973) où les angles définis plus haut sont: 161,4 et 157,3°. La différence entre la liaison courte et la liaison longue est plus petite (0,725 Å dans VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O au lieu de 0,597 Å dans VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O). La déshydratation de VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O conduit à VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O dont la structure est basée sur le dimère en cycle 2 (VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) (Théobald & Galy, 1973) avec une distance V—V de 4,73 et S—S de 4,06 Å à l'intérieur de ce dimère. Dans VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, la distance minimale entre deux atomes de vanadium est 5,61 Å et entre deux atomes de soufre 4,57 Å; la structure peut donc être considérée comme un empilement de molécules monomères dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

(c) *Proposition d'un mécanisme de déshydratation*

La molécule d'eau libre mérite une attention particulière. L'atome O(10) est tétracoordiné par deux atomes H proches [O(10)—H(110) = 0,77 (3) et O(10)—H(210) = 0,84 (3) Å] et deux atomes H éloignés [O(10)—H(15) = 1,89 (4) et O(10)—H(26) = 1,87 (3) Å]. Les six angles H—O—H entre les quatre liaisons sont tous très voisins de 109° (Tableau 6). Lors de la disparition de la molécule d'eau O(10)H<sub>2</sub> par déshydratation, la structure ne peut pas se réorganiser de façon à satisfaire les liaisons hydrogène des atomes O(5) et O(6). VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O ne peut donc pas se déshydrater par simple départ d'une molécule d'eau. Le composé VOSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O n'a pas été observé lors de la déshydratation; bien qu'il soit mentionné par plusieurs auteurs, son existence est très douteuse (Tachez & Théobald, 1976).

Pour passer au sulfate de vanadyle trihydraté, deux molécules VO(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O se condensent pour former le dimère en cycle 2 (VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O). Ces deux molécules doivent nécessairement se déduire l'une de l'autre par un centre d'inversion; en effet, les autres opérations de symétrie du groupe ne conduiraient pas à la formation d'un dimère, mais à la formation de chaînes; les deux molécules doivent aussi avoir leurs groupements sulfate les plus proches possible l'un de l'autre; il n'y a qu'une possibilité: c'est celle où les deux molécules sont disposées comme sur la Fig. 4.

On peut imaginer un mécanisme où le départ de O(10)H<sub>2</sub> serait accompagné de celui d'une des molécules d'eau O(2)H<sub>2</sub>, O(4)H<sub>2</sub>, O(5)H<sub>2</sub> ou O(6)H<sub>2</sub>; un atome d'oxygène du sulfate de l'autre molécule VO(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O viendrait alors remplacer l'oxygène manquant.

L'oxygène O(4) est trop éloigné des groupements sulfate pour satisfaire à ce mécanisme. L'examen de la structure de VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O montre que l'oxygène O(2) opposé à O(1) reste une molécule d'eau, et que les deux atomes d'oxygène de l'octaèdre VO<sub>6</sub> qui appartiennent aussi à deux tétraèdres SO<sub>4</sub> ne sont pas 'diamétralement'

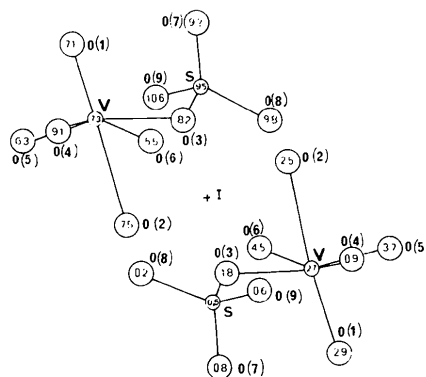


Fig. 4. Disposition des deux molécules du pentahydrate qui réagissent l'une sur l'autre pour donner le trihydrate.

opposés mais voisins dans le plan équatorial; comme les liaisons hydrogène de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  perturbées par le départ de  $\text{O}(10)\text{H}_2$  sont celles des molécules  $\text{O}(5)\text{H}_2$  et  $\text{O}(6)\text{H}_2$  (Fig. 3); et que l'oxygène  $\text{O}(5)$  est 'diamétralement' opposé à l'oxygène  $\text{O}(3)$  (Fig. 2) qui fait partie d'un groupement  $\text{SO}_4$ , le départ de la molécule  $\text{O}(6)\text{H}_2$  paraît donc plus probable. Enfin, l'environnement du vanadium n'étant plus satisfait, on peut imaginer que la place de l'atome d'oxygène  $\text{O}(6)$  est occupée par l'atome d'oxygène d'un sulfate le plus proche, à savoir l'atome d'oxygène  $\text{O}(8)$  (Fig. 4).

#### Références

- BALLHAUSEN, C. J., DJURINSKIJ, B. F. & WATSON, K. J. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3305–3309.
- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
- FALK, M. & KNOP, O. (1973). *Water – A Comprehensive Treatise*, Tome II, édité par F. FRANKS, pp. 80–88. New York: Plenum.
- IMMIRZI, A. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 246–249.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- PALMA-VITTORELLI, M. B., PALMA, M. V., PALUMBO, D. & SGARLATA, F. (1956). *Nuovo Cimento*, **10**(3), 718–730.
- SOMMER, H. A. (1958). Dissertation, Hamburg.
- TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 530–539.
- THÉOBALD, F. & GALY, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2732–2736.
- TUDO, J. (1965). *Rev. Chim. Minér.* **2**, 53–117.
- WYCKOFF, R. W. (1965). *Crystal Structures*, Tome III, p. 782. New York: Wiley-Interscience.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1550–1554

## Etude Structurale des Oxysulfures de Cérium(III) et Cérium(IV).

### II. Structure Cristalline de l'Oxysulfure de Cérium $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$

PAR JÉRÔME DUGUÉ, DANIEL CARRÉ ET MICHELINE GUITTARD

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 5 septembre 1978, accepté le 5 mars 1979)

#### Abstract

Hexacerium hexaoxide tetrasulphide is orthorhombic, space group  $Pnam$ , with unit-cell constants  $a = 6.856$  (1),  $b = 21.491$  (5),  $c = 3.971$  (1) Å and  $Z = 2$ ,  $D_m = 5.9$  (1),  $D_x = 6.05$  Mg m<sup>-3</sup>. The crystal structure has been solved from automatic diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method to a final  $R$  value of 0.055 for 927 observed structure factors. The structure, closely related to the  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  type, is built from  $(\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4)_n$  triple layers, parallel to (010); these triple layers are related to each other by the crystallographic  $a$  glide planes, normal to the [010] axis, which act as shear planes in the  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  structure. The two ' $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ' blocks edging the shear planes simultaneously contain both  $\text{Ce}^{\text{III}}$  and  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  atoms (mean interatomic distance  $\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{O}$  2.24 Å), in eight- and sevenfold coordination, respectively, while the middle one contains only  $\text{Ce}^{\text{III}}$  atoms in sevenfold coordination.  $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$  oxysulphide belongs to the general formula  $\text{Ce}_{2n-2}^{\text{III}}\text{Ce}_{2n}^{\text{IV}}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$ , with  $n = 3$ , as does the  $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$  oxysulphide, previously described, for which  $n = 2$ .

En étudiant les oxysulfures des terres rares, nous avons montré le comportement différent du cérium dû à l'existence des valences (III) et (IV) de ce métal (Guittard & Dugué, 1978). Nous avons ainsi mis en évidence des oxysulfures mixtes de cérium(III) et cérium(IV) et, dans une note précédente, nous avons décrit la structure cristalline du composé  $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$  (Dugué, Carré & Guittard, 1978). Dans le présent article nous décrivons la structure cristalline de l'oxysulfure  $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$ .

#### Préparation

Nous préparons cet oxysulfure par combinaison, en quantité stoechiométrique, d'oxysulfure  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  et de soufre, à 873 K en ampoule de silice scellée sous vide. L'existence d'une nouvelle phase est mise en évidence par son diagramme de Debye-Scherrer qui présente, avec des raies supplémentaires, une grande analogie avec ceux des oxysulfures  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  (Zachariasen, 1949) et  $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ . Nous obtenons des cristaux en chauffant, à 1273 K pendant dix jours, toujours en ampoule de silice, un mélange formé d'une partie de la poudre