

One of us (RT) is grateful for a series of grants from the Australian Institute of Science and Engineering (AINSE).

References

- BACON, G. E. (1975). *Neutron Diffraction*, 3rd ed. Oxford: Clarendon Press.
- BATS, J. W., DE BOER, J. J. & BRIGHT, D. (1971). *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 605–610.
- BERNSTEIN, T. & HERBSTEIN, F. H. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1640–1645.
- BOLHUIS, F. VAN, KOSTER, P. B. & MIGCHELSEN, T. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 90–91.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- BRIGGS, T. R., CLACK, K. D., BALLARD, K. H. & SASSAMAN, W. A. (1940). *J. Phys. Chem.* **44**, 350–372.
- BROWN, R. D. & NUNN, E. K. (1966). *Aust. J. Chem.* **19**, 1567–1576.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHEESMAN, G. H. & FINNEY, A. J. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 904–906.
- CLARK, G. L. & DUANE, W. (1923). *J. Opt. Soc. Am.* **7**, 472–480.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- DREW, M. G. B., EGGINTON, G. M. & WILKINS, J. D. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1895–1900.
- DREW, M. G. B. & WILKINS, J. D. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2664–2669.
- DREW, M. G. B. & WILKINS, J. D. (1974). *J. Organomet. Chem.* **69**, 271–278.
- FINNEY, A. J. (1973). *The Structure and Stability of Simple Triiodides*. PhD Thesis, Univ. of Tasmania.
- GABES, W. & NJMAN-MEESTER, M. A. M. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 589–592.
- HACH, R. J. & RUNDLE, R. E. (1951). *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4321–4324.
- HACOBIAN, S. (1979). Private communication.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOHNSON, G. S. (1877). *J. Chem. Soc.* **31**, 249–253.
- KAPON, M. & HERBSTEIN, F. H. (1974). *Nature (London)*, **249**, 439–440.
- LAM, C. T., LEWIS, D. L. & LIPPARD, S. J. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 989–991.
- LAZARINI, F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1957–1959.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MELKONIAN, E. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1750–1759.
- MIGCHELSEN, T. & VOS, A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 796–804.
- MOONEY SLATER, C. L. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 187–196.
- NAKAMURA, D. & KUBO, M. (1975). *Adv. Nucl. Quadrupole Reson.* **2**, 117–134.
- NEUPERT-LAVES, K. & DOBLER, M. (1975). *Helv. Chim. Acta*, **58**, 432–442.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PRITZKOW, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1505–1510.
- RUNSINK, J., SWEN-WALSTRA, S. & MIGCHELSEN, T. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1331–1335.
- SHULL, C. G. (1972). Private communication.
- SOHN, Y. S., SCHLUETER, A. W., HENDRICKSON, D. N. & GRAY, M. B. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 301–304.
- TOMAN, K., HONZL, J. & JECNÝ, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 673–677.
- WELLS, H. L., WEELER, H. L. & PENFIELD, S. L. (1892). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1**, 442–449.
- WIEBENGA, E. H. & KRACHT, D. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 738–745.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2873–2880

Liaisons Hydrogène dans les Cristaux de Sulfate de Vanadyle Trihydraté (VOSO₄·3H₂O).

Comparaison Structurale de Quatre Sulfates de Vanadyle Hydratés

PAR M. TACHEZ ET F. THÉOBALD

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences et Techniques, 32 rue Mégevand, 25030 Besançon
CEDEX, France

(Reçu le 19 novembre 1979, accepté le 19 juin 1980)

Abstract

The crystal structure of VOSO₄·3H₂O has been redetermined from three-dimensional X-ray data collected by a Nonius CAD-4 diffractometer with Mo K α

radiation. The space group is $P2_1/n$, with $a = 7.387$ (2), $b = 7.401$ (2), $c = 12.046$ (2) Å, $\beta = 106.57^\circ$, $Z = 4$, $d_m = 2.25$, $d_x = 2.28$ Mg m⁻³, $V = 631.23$ Å³, 2117 observed reflections. The H atoms were located from difference syntheses. Structural

relationships between the four hydrated vanadyl sulphates are discussed. The mean values for bond lengths in these hydrates, such as V—OH₂, S—O and O—H...O, are compared. The final *R* value is 0.0318.

Introduction

Le sulfate de vanadyle VOSO_4 possède de nombreux hydrates $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui forment une série parmi les plus riches de la chimie minérale, avec $n = 6, 5$ (deux variétés), 3, 2, 1 (deux variétés). Nous nous sommes particulièrement intéressés au domaine $3 \leq n \leq 6$ où les espèces forment des molécules isolées tandis que pour $n \leq 2$, les liaisons covalentes forment des enchaînements bi- ou tridimensionnels.

Nous avons déjà déterminé les structures cristallines de trois sulfates de vanadyle: $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tachez, Théobald, Watson & Mercier, 1979), $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tachez & Théobald, 1980a), et $\beta\text{-VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tachez & Théobald, 1980b) en collectant les intensités diffractées sur monocristal avec la radiation $K\alpha_1$ du molybdène. Ces mesures avaient été réalisées sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. Les indices résiduels étaient: 0,022; 0,033; 0,029. La structure cristalline de $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ avait déjà été déterminée par Théobald & Galy (1973), mais les mesures effectuées sur clichés de Weissenberg avec la radiation Cu $K\alpha$ relativement absorbante n'avaient pas permis de localiser les atomes d'hydrogène avec précision. Nous avons donc entrepris de redéterminer cette structure cristalline afin de pouvoir comparer les liaisons hydrogène dans les quatre hydrates cristallisant avec plus de trois molécules d'eau.

A. Affinement de la structure cristalline de $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Partie expérimentale

Les monocristaux ont été préparés par la méthode de Tudo (1965). Les paramètres cristallins ont été mesurés sur diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius (Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard, Lyon). Nous avons choisi de résoudre cette structure dans le groupe spatial $P2_1/n$ qui nous donne un angle plus voisin de 90° et un paramètre c plus petit que dans le groupe $P2_1/c$. La matrice de passage de la maille $P2_1/n$ à la maille $P2_1/c$ s'écrit:

$$\mathbf{a}_i(P2_1/n) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{a}_i(P2_1/c).$$

Les caractéristiques de l'enregistrement des intensités diffractées sont les suivantes: radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$), monochromateur graphite,

balayage ($\omega - 2\theta$), la valeur de θ est comprise entre 1 et 33° .

Le coefficient d'absorption, calculé d'après *International Tables for X-ray Crystallography* (1968), est $\mu = 1,97 \text{ mm}^{-1}$.

Aucune correction d'absorption n'a été faite. Sur 2774 intensités mesurées, 2117 répondent au critère de validité suivant: $I > 2,5\sigma(I)$ après correction de Lorentz et de polarisation.

Affinement de la structure

Les affinements ont été calculés à l'aide du programme *SHELX* (Sheldrick, 1976). A partir des coordonnées des atomes de vanadium, de soufre et d'oxygène trouvées lors de la description précédente de la structure (Théobald & Galy, 1973) les positions des atomes H ont été déterminées par un calcul de la fonction Fourier-différence. Les six premiers pics apparaissent autour des atomes O(2), O(3) et O(4); le calcul des longueurs O—H et angles H—O—H donne une bonne géométrie des molécules d'eau. L'affinement est continué en introduisant ces positions et *R* se stabilise à la valeur 0,0325, mais les atomes H(42), H(21) et H(22) ont une forte agitation thermique ($U_{11} > 0,1 \text{ \AA}^2$). H(22) est plus éloigné de O(2) qu'avant l'affinement et H(42) s'est rapproché de O(4). Les deux premiers pics d'une fonction de Fourier-différence correspondent aux anciennes coordonnées de H(22) et H(42). En continuant l'affinement et en bloquant le facteur d'agitation thermique de H(21) et H(22) à la valeur $0,04 \text{ \AA}^2$, *R* se stabilise à 0,0318 et les positions de H(21) et H(22) sont compatibles avec la géométrie habituelle d'une molécule d'eau. Par contre H(42) se rapproche toujours de O(4) et le premier pic de Fourier-différence correspond à la position de H(42) avant affinement. Nous prendrons cette dernière comme valeur. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau 1.* Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des atomes neutres V, S, O et H figurant dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Une vue de la structure projetée sur le plan xOz est représentée sur la Fig. 1. On retrouve le schéma classique des octaèdres SO_4 . Les quatre atomes d'oxygène du groupement sulfate peuvent être classés en deux catégories: O(5) et O(6) appartiennent à la fois à VO_6 et à SO_4 , O(7) et O(8) n'appartiennent qu'à SO_4 . La différence de longueurs des liaisons S—O(7) et S—O(8) s'explique par le schéma général des liaisons hydrogène. Deux octaèdres VO_6 et deux tétraèdres SO_4

* 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 35505: 14 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 1. *Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique équivalents, et écarts types, dans VOSO₄·3H₂O*

	x	y	z	B _{éq} (Å ²)
V	0,5680 (1)	0,2831 (1)	-0,1253 (0)	0,99
S	0,2293 (1)	0,3593 (1)	-0,0125 (1)	0,86
O(1)	0,4475 (4)	0,4061 (4)	-0,2263 (2)	2,62
O(2)	0,7588 (3)	0,1031 (3)	0,0129 (2)	1,35
O(3)	0,4407 (3)	0,0396 (4)	-0,1695 (2)	2,01
O(4)	0,7617 (4)	0,2041 (4)	-0,2081 (2)	1,78
O(5)	0,7630 (3)	0,4569 (3)	-0,0354 (2)	1,81
O(6)	0,4240 (3)	0,3009 (3)	-0,0081 (2)	1,27
O(7)	0,1572 (3)	0,2347 (3)	0,0601 (2)	1,34
O(8)	0,1074 (3)	0,3571 (4)	-0,1313 (2)	1,72
H(21)	0,839 (20)	0,156 (20)	0,062 (12)	-
H(22)	0,808 (12)	0,010 (12)	-0,031 (7)	-
H(31)	0,369 (8)	-0,006 (8)	-0,131 (5)	2,87
H(32)	0,400 (7)	0,001 (7)	-0,235 (5)	3,27
H(41)	0,704 (7)	0,222 (7)	-0,304 (4)	3,51
H(42)	0,873	0,256	-0,179	-

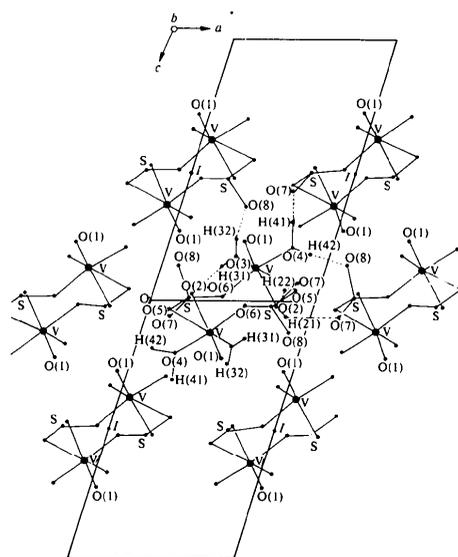


Fig. 1. Vue générale de la structure projetée sur le plan xOz . On a représenté au centre un bloc dimère $[VO(H_2O)_3 \cdot SO_4]_2$, les atomes d'hydrogène et les liaisons hydrogène avec les blocs environnants. Les autres blocs ne sont représentés que par le cycle

$$\begin{array}{c} V-O-S \\ | \quad | \\ O \quad O \\ | \quad | \\ S-O-V \end{array}$$

et les atomes d'oxygènes axiaux O(1) et O(2). I est un centre d'inversion.

reliés par les sommets communs O(5) et O(6) forment un bloc. La structure peut donc se décrire comme un empilement de blocs dimères, la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

Etude des molécules d'eau et des liaisons hydrogène

Comme Théobald & Galy (1973) l'avaient noté par comparaison avec d'autres sulfates hydratés, les

molécules d'eau sont bien sur les sites O(2), O(3) et O(4). Le Tableau 2 résume les caractéristiques des molécules d'eau. Leur environnement montre la direction des liaisons hydrogène (Baur & Khan, 1970). Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été affinées en imposant le facteur d'agitation thermique $U_{11} = 0,04 \text{ \AA}^2$ pour H(21) et H(22). La position de H(42) n'a pas été affinée. La difficulté de repérer les atomes H(21), H(22) et H(42) provient peut-être du fait que le potentiel où doivent se placer ces atomes d'hydrogène présente un minimum mal défini. Théobald & Galy (1973) observaient déjà une ambiguïté sur les plus proches voisins de la molécule d'eau H₂O(2).

La longueur moyenne des liaisons O—H trouvée (0,87 Å) et la valeur moyenne des angles H—O—H (111°) sont en bon accord avec les résultats de Baur (1965). La moyenne des distances de type OH...O est 2,76 Å.

Les liaisons hydrogène sont assurées par les atomes d'oxygène O(1), O(2), O(7) et O(8):

- O(1) qui forme la double liaison V=O participe à une liaison hydrogène bifurquée avec H(21),
- O(2) participe à une liaison hydrogène avec H(31),
- O(7) participe à une liaison hydrogène bifurquée et à deux liaisons hydrogène normales,
- O(8) participe à deux liaisons hydrogène.

L'environnement de l'atome O(7) explique que la distance S—O(7) soit plus longue que S—O(8) car il est plus accepteur de proton.

Mode d'empilement

Les composés décrits dans la littérature de formule $MSO_4 \cdot 4H_2O$ forment des motifs non chargés par association de deux octaèdres et de deux tétraèdres, ils ont tous comme groupe spatial $P2_1/n$, avec des paramètres semblables (Bars & Le Marouille, 1977). Considérons le schéma idéal dans lequel les octaèdres VO₆ et les tétraèdres SO₄ sont réguliers: du point de vue de l'enchaînement de ces polyèdres, la structure de VOSO₄·3H₂O s'apparente à celle des composés du type $MSO_4 \cdot 4H_2O$.

On remarque ici que l'empilement des blocs dimères se fait en couches presque parallèles au plan xOy ; les cotes des atomes S, O(5), O(6) et O(7) sont presque égales à zéro.

B. Comparaison structurale des sulfates de vanadyle

Les sulfates de vanadyle sont tous caractérisés par un empilement en nombre égal de tétraèdres SO₄ et d'octaèdres VO₆; les molécules d'eau étant de deux sortes: libres ou liées à l'atome de vanadium. La structure de α -VOSO₄ (Longo & Arnott, 1970) montre qu'un octaèdre VO₆ est entouré de quatre tétraèdres

Tableau 2. Caractéristiques géométriques des molécules d'eau; liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les oxygènes voisins (distances en Å et angles en deg)

Code de symétrie													
(i) $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$		(iii) $1 - x, \bar{y}, \bar{z}$		(v) $x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$									
(ii) $1 + x, y, z$		(iv) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} - z$											
1	2	3	4	5	d_{23}	d_{34}	$\angle 234$	d_{12}	d_{45}	$\angle 123$	$\angle 345$	d_{13}	d_{45}
O(1 ^I)...	H(21)–O(2)–H(22)...	O(7 ^{III})	0,81 (13)	0,99 (10)	114 (12)	2,49 (14)	1,88 (9)	128 (14)	149 (9)	3,052 (3)	2,778 (3)		
O(7 ^{II})...	H(31)–O(3)–H(32)...	O(8 ^{IV})	0,86 (6)	0,81 (5)	106 (5)	2,05 (6)	1,92 (5)	169 (5)	158 (5)	2,904 (3)	2,687 (4)		
O(2 ^{III})...	H(41)–O(4)–H(42)...	O(8 ^{II})	1,12 (5)	0,89	113	1,60 (5)	1,82	170 (5)	174	2,715 (3)	2,704 (4)		

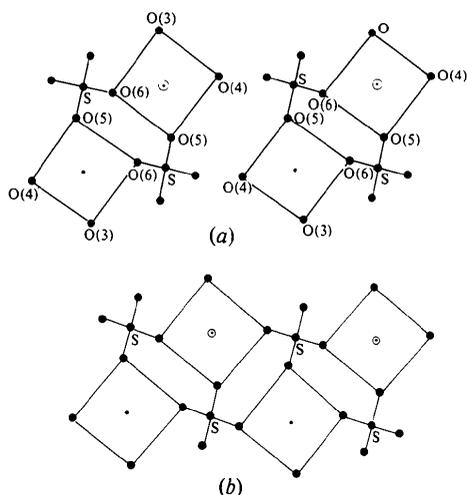


Fig. 2. (a) Schéma de la structure de $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ représentant deux blocs dimères. (b) Schéma de la structure de $\alpha\text{-VOSO}_4$ représentant la réunion de ces deux blocs, après élimination de trois molécules d'eau. Les atomes de vanadium ne sont pas représentés, les atomes d'oxygène O(1) au dessus du plan O(3), O(4), O(5) et O(6) sont notés \odot ; ceux qui sont en dessous: \ominus ; O(2) est diamétralement opposé à O(1).

SO_4 dans le plan équatorial (Fig. 2b); les deux atomes d'oxygène axiaux correspondent à la liaison courte $\text{V}=\text{O}$ et à la liaison longue $\text{V}-\text{O}$ qui est plus longue que d'habitude: 2,47 Å. Quand on passe à $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ il se forme des molécules dimères $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\text{SO}_4)_2$. $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est formé de molécules monomères $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4$ et de molécules d'eau libres de cristallisation (Tachez *et al.*, 1979). La variété instable $\beta\text{-VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est formée d'ions isolés $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et SO_4^{2-} (Tachez & Théobald, 1980b). $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est formé d'ions $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, SO_4^{2-} et de molécules d'eau libres de cristallisation (Tachez & Théobald, 1980a). Il est utile de comparer les octaédres, les tétraédres et les molécules d'eau formant ces diverses structures puis les schémas des liaisons hydrogène assurant la cohésion des 'molécules' ou ions isolés.

Le Tableau 3(a) à (f) a été établi:

– à l'aide de la formule de Walthersson (1976) $d = 1,791 - 0,722 \log s$ pour la contribution de l'atome de vanadium, d = longueur de la liaison $\text{V}-\text{O}$, s = la valence en unité de valence (u.v.),

– à l'aide de la formule de Brown & Shannon (1973), $s = 1,5(d/1,466)^{-4}$, pour la contribution de l'atome de soufre,

– les contributions des atomes d'hydrogène ont été estimées sur la courbe de Brown (1976) (distance $\text{O}-\text{O}$ en fonction de la valence de $\text{H}-\text{O}$ accepteur).

La somme des contributions d'un atome d'hydrogène est égale à 1. La somme des valences autour de chaque atome doit être égale à la valence atomique.

1. Octaédres VO_6

Le Tableau 3 montre que la liaison courte $\text{V}=\text{O}$ est sensiblement la même, elle est plus longue dans $\alpha\text{-VOSO}_4$ et $\beta\text{-VOSO}_4$ car elle est directement impliquée dans une chaîne $\text{O}=\text{V} \cdots \text{O}=\text{V} \cdots$. Il semble normal que $\alpha\text{-VOSO}_4$ soit instable et se réhydrate facilement, en effet la valence de l'atome O(1) est 1,875 au lieu de 2. Pour les hydrates, si on considère la structure de $\beta\text{-VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ comme une exception (c'est une variété instable et l'octaèdre VO_6 est plus déformé que les autres), la liaison courte $\text{V}-\text{O}(1)$ s'allonge quand on passe du trihydrate à l'hexahydrate à cause de la participation de O(1) à une liaison hydrogène plus ou moins forte. On peut faire la remarque contraire au sujet de la liaison axiale $\text{V}-\text{O}$ longue; elle se raccourcit notablement quand on passe du trihydrate à l'hexahydrate. La valence de cet atome d'oxygène diminue, il participe à une liaison hydrogène dans le trihydrate, la distance $\text{V}-\text{O}$ est plus longue donc la valence plus petite pour compenser les 0,117 unités de valence de la liaison hydrogène.

Les autres distances $\text{V}-\text{O}$ équatoriales sont toutes voisines de 2 Å [moyenne: 2,018 (14) Å]. La longueur $\text{V}-\text{O}$ est légèrement plus courte quand on a une liaison $\text{V}-\text{OS}$.

2. *Tétraèdres* SO_4

Dans les hydrates, les distances S—O sont de trois types:

(a) S—OV: 1,472 et 1,488 Å dans $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,500 Å dans $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ car l'atome d'oxygène participe en plus à une liaison hydrogène.

(b) $\text{S—O} \begin{matrix} \cdots \text{H} \\ \cdots \end{matrix}$: la moyenne des distances de ce type est

1,463 (5) Å. Elle est de 1,459 (1) Å quand le sulfate a un sommet commun avec l'octaèdre, et de 1,466 (5) Å quand l'octaèdre et le tétraèdre sont isolés.

(c) $\text{S—O} \begin{matrix} \cdots \text{H} \\ \cdots \text{H} \end{matrix}$: la moyenne des distances de ce type

est 1,487 (2) Å; le groupement sulfate est isolé.

Les différences entre ces distances interatomiques sont significatives car supérieures aux écarts types $\sigma = [\sum (d_i - \bar{d})^2 / n]^{1/2}$.

La liaison S—O(7) = 1,472 Å dans le sulfate de vanadyle trihydraté est un cas particulier entre le deuxième et le troisième type, car O(7) accepte deux liaisons hydrogène normales et une liaison bifurquée.

La géométrie des groupements sulfates tient donc compte de la participation des oxygènes dans le schéma général des liaisons hydrogène et du type de structure: 2, 1 ou 0 sommets communs avec les octaèdres VO_6 .

3. *Les molécules d'eau*

Si on appelle axe de l'octaèdre VO_6 la direction définie par la double liaison V=O, les molécules d'eau coordonnées à l'atome de vanadium sont équatoriales ou axiales.

Tous les atomes d'hydrogène contractent des liaisons hydrogène. On rencontre trois types de molécules d'eau:

V—OH₂: axiales ou équatoriales, nous avons montré que la bissectrice de l'angle H—O—H était dans le prolongement de la liaison V—O. L'angle V—O—M (M étant le milieu du segment H—H) est compris entre 141 et 178°.

V—OH₂...H: il n'existe qu'une molécule de ce type, c'est H₂O(2) dans $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 4), la liaison hydrogène est très faible; c'est la plus faible que nous ayons rencontrée dans notre étude (2,904 Å).

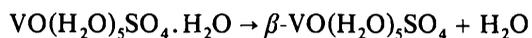
H₂...OH₂: c'est la molécule d'eau libre de cristallisation qui existe dans $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans ces deux hydrates: la molécule d'eau libre est située du côté de la liaison courte V—O(1); elle est liée par pont hydrogène à l'atome O(1), à l'atome d'oxygène le plus éloigné du soufre dans le groupement sulfate et à deux atomes d'oxygène axiaux en position *cis* de l'octaèdre VO_6 . L'ensemble des liaisons autour de la molécule d'eau est

Tableau 4. *Environnement de l'atome d'oxygène* O(2) dans $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (distances en Å, angles en deg)

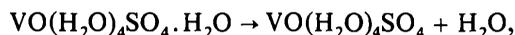
Le code de symétrie est celui du Tableau 2.

V—O(2)	2,280 (2)	V—O(2)—H(21)	115 (10)
O(2)—O(7 ^{III})	2,778 (3)	V—O(2)—H(22)	105 (5)
O(2)—O(3 ^{III})	2,904 (3)	V—O(2)—H(31)	114 (5)
O(2)—O(1 ^I)	3,053 (3)	H(21)—O(2)—H(22)	114 (12)
O(2)—O(7 ^{II})	2,996 (3)	H(21)—O(2)—H(31)	92 (8)
		H(22)—O(2)—H(31)	116 (9)

sensiblement tétraédrique, ce qui est en accord avec une hybridation sp^3 . Cette molécule joue le même rôle dans les deux structures:



et



mais l'entité $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4$ n'existe pas, elle se dimérise pour donner le trihydrate $2\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Tachez & Théobald, 1976). Une étude bibliographique faite par Bars & Le Marouille (1977) a montré que les molécules $\text{MM}'\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dont les structures ont été déterminées, c'est-à-dire celles qui seraient comparables à $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4$ en supposant que l'atome d'oxygène O(1) soit assimilé à une molécule d'eau, comportent une molécule d'eau libre. Donc, d'après cette analogie, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{M}'\text{O}_4]$ n'existerait pas, c'est bien le cas de $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4$.

4. *Liaisons hydrogène*

Les différentes liaisons hydrogène engagées dans les hydrates du sulfate de vanadyle sont de force moyenne. Brown & Shannon (1973) suggère une distance moyenne O—O de 2,73 Å et un angle O—H...O de 163°.

Les liaisons hydrogène avec les molécules d'eau équatoriales ont les caractéristiques suivantes: O—O = 2,70 (3) Å, *O—H...O = 162 (11)°; elles sont plus fortes que les liaisons hydrogène avec la molécule d'eau axiale: O—O = 2,77 (2) Å; O—H...O = 167 (9)°. La moyenne des longueurs des liaisons hydrogène avec la molécule d'eau libre dans le penta- et l'hexahydrate est O—O = 2,83 (2) Å, O—H...O = 163 (6)°. Ce sont des liaisons encore moins fortes. Cette statistique ne tient pas compte des liaisons bifurquées, et de la liaison hydrogène O(2)...H—O(3^{III}) dans $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qui est particulière, c'est le seul cas où un atome d'oxygène faisant partie d'une molécule d'eau liée au cation vanadium est accepteur de proton et possède un environnement tétraédrique (Tableau 4).

* Les écarts types sont exprimés par la formule: $\sigma = [1/n \times \sum (d_i - \bar{d})^2]^{1/2}$.

Tableau 5. Paramètres cristallographiques des sulfates de vanadyle

β -VOSO ₄ (Kierkegaard & Longo, 1965)		α -VOSO ₄ (Ladwig, 1969)	VOSO ₄ ·H ₂ O (Ladwig, 1969)	VOSO ₄ ·3H ₂ O	VOSO ₄ ·5H ₂ O	β -VOSO ₄ ·5H ₂ O	VOSO ₄ ·6H ₂ O
$a = 7,371 (1) \text{ \AA}$	$c = 4,101 (3) \text{ \AA}$	$c = 6,10 (4) \text{ \AA}$	$c = 12,208 (6) \text{ \AA}$	$c = 12,902 (4) \text{ \AA}$	$c = 6,184 (2) \text{ \AA}$	$b = 10,137 (2) \text{ \AA}$	$b = 10,137 (2) \text{ \AA}$
$c = 6,269 (1)$	$a = 6,261 (3)$	$a = 6,26 (4)$	$b = 7,401 (6)$	$a = 6,976 (5)$	$b = 9,304 (1)$	$a = 7,473 (2)$	$a = 7,473 (2)$
$b = 7,082 (1)$	$b = 6,261 (3)$	$b = 6,26 (4)$	$a = 7,387 (6)$	$b = 9,716 (2)$	$a = 7,234 (1)$	$c = 6,202 (3)$	$c = 6,202 (3)$
			$\beta = 108,95 (10)^\circ$	$\beta = 110,90 (3)^\circ$		$\alpha = 101,90 (3)^\circ$	$\alpha = 101,90 (3)^\circ$
						$\beta = 95,54 (3)$	$\beta = 95,54 (3)$
						$\gamma = 92,12 (2)$	$\gamma = 92,12 (2)$
Groupe spatial	$Pnma$	$P4/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pmn2_1$	$P\bar{1}$	
Z	4	2	4	4	2	2	
V	327,3 Å ³	160,7 Å ³	239,0 Å ³	631,2 Å ³	816,9 Å ³	416,2 Å ³	456,8 Å ³

Les atomes d'oxygène équatoriaux ne participent jamais en tant qu'accepteurs de protons à des liaisons hydrogène quand ils sont molécules d'eau, mais O(3) qui fait le pont entre V et S dans le pentahydrate participe à une liaison hydrogène: c'est la plus petite distance V—O observée. Tous les atomes d'oxygène terminaux des groupements sulfates sont engagés dans deux ou trois liaisons hydrogène.

La moyenne des valences pour l'oxygène est très bonne: 2,00; c'est une indication selon Brown & Shannon (1973) que la détermination des structures est bonne.

5. Mailles cristallographiques

Le Tableau 5 représente les paramètres de maille. Le premier paramètre des sulfates de vanadyle anhydres α - et β -VOSO₄ ainsi que celui du monohydrate correspond à la direction générale des liaisons O=V...O=V. Pour les autres sulfates de vanadyle hydratés, les deux premiers paramètres correspondent au plan parallèle à la liaison courte V—O(1).

La face principale des cristaux étudiés est en général un plan parallèle aux liaisons V—O(1).

Quand on divise le volume de la maille par le nombre d'atomes d'oxygène contenus dans cette maille pour les hydrates dont la structure est connue, on trouve un volume moyen de $20,4 \pm 0,7 \text{ \AA}^3$. Ce même calcul pour le monohydrate donne $19,9 \text{ \AA}^3$ et pour les deux variétés anhydres $16,2 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$. Le volume moyen occupé par un atome d'oxygène n'est donc pas le même si on a des hydrates ou des corps anhydres. Si on distingue deux catégories d'atomes d'oxygène: ceux qui appartiennent à des molécules d'eau et les autres; et si on admet que le volume moyen occupé par un atome d'oxygène qui n'appartient pas à une molécule d'eau est $16,2 \text{ \AA}^3$; le volume moyen d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau est respectivement 25,6; 24,6; 24,5 Å³ pour les quatre sulfates de vanadyle VOSO₄·nH₂O ($n = 3, 5, 5$ orthorhombique, 6).

Si on effectue le même calcul pour le monohydrate du sulfate de vanadyle le volume moyen de l'atome

d'oxygène de la molécule d'eau est $38,5 \text{ \AA}^3$. Ce calcul confirme la structure en couche de VOSO₄·H₂O (Ladwig, 1969) et montre que la molécule d'eau n'a pas la même nature dans ce composé que celles des autres hydrates.

6. Comportement thermique et structure

Il est tentant de lier la structure et le comportement thermique de ces hydrates.

VOSO₄·6H₂O se transforme à 287 K en VOSO₄·5H₂O; le groupement sulfate isolé dans l'hexahydrate, se rattache donc à l'octaèdre VO₆ et il y a perte d'une molécule d'eau. Il se passe le même phénomène avec β -VOSO₄·5H₂O. C'est une variété instable et il y a un manque de valence au niveau des atomes O(1) et O(6) (1,886 et 1,884 au lieu de 2); cette variété de sulfate de vanadyle se transforme en VOSO₄·5H₂O stable. O(1) accepte une liaison hydrogène, sa valence devient 2,095 et O(6) qui fait partie du groupement sulfate prend la place d'une molécule d'eau équatoriale et se lie à l'atome de vanadium; sa valence augmente à 2,018.

A 313 K, VOSO₄·5H₂O → VOSO₄·3H₂O + 2H₂O par un mécanisme de déshydratation que nous avons déjà décrit (Tachez *et al.*, 1979).

A 373 K, VOSO₄·3H₂O → VOSO₄·H₂O + 2H₂O vraisemblablement par perte de deux molécules d'eau équatoriales. Dans l'empilement en couche des dimères du VOSO₄·3H₂O, on retrouve l'enchaînement des octaèdres et des tétraèdres du α -VOSO₄ (Fig. 3). On peut donc supposer que les deux molécules d'eau équatoriales du trihydrate partiraient pour former une couche d'octaèdres et de tétraèdres semblables à celles du α -VOSO₄ mais la molécule d'eau axiale resterait sous une autre forme pour donner le monohydrate, elle donnerait des liaisons hydrogène avec les atomes O(1) de la couche inférieure. La valence de ces atomes (Tableau 3e) passerait alors de 1,666 dans α -VOSO₄ à environ deux unités de valence dans VOSO₄·H₂O.

Cette hypothèse rejoint le schéma de l'hydratation de α -VOSO₄ proposé par Ladwig (1969): les molécules

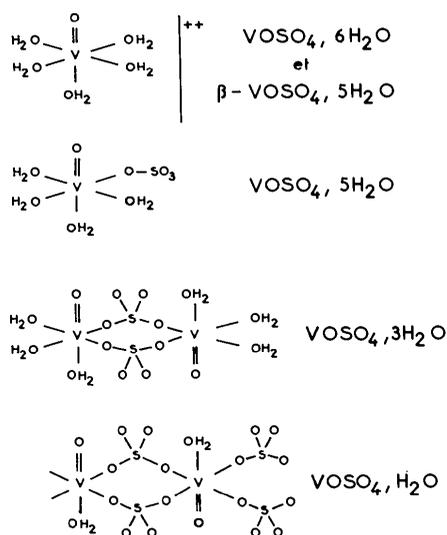


Fig. 3. Evolution de l'environnement de l'atome de vanadium dans les hydrates du sulfate de vanadyle.

d'eau viennent s'insérer entre les couches d'octaèdres et de tétraèdres; c'est le paramètre cristallographique c qui augmente. Il est normal que $\alpha\text{-VOSO}_4$ soit peu stable à l'air et se réhydrate spontanément: la valence électrostatique de l'atome de vanadium est 3,679; il a donc tendance à fixer une molécule d'eau pour acquérir la valence 4. Le monohydrate ainsi formé continue à absorber l'eau de l'atmosphère en teneurs de plus en plus grandes en passant par $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tachez & Théobald, 1976) jusqu'à dissolution du solide lui-même dans l'eau qu'il a absorbée.

La Fig. 3 résume le schéma de déshydratation proposé en montrant la nature de l'octaèdre VO_6 en fonction du degré d'hydratation.

Conclusion

Les valeurs des longueurs des liaisons V—O, S—O et $\text{OH} \cdots \text{O}$ sont liées directement à la structure. Les distorsions observées dans les octaèdres et les tétraèdres dépendent donc de la stabilité des molécules ($\alpha\text{-VOSO}_4$ et $\beta\text{-VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont des octaèdres VO_6 distordus) et de l'arrangement des liaisons hydrogène et des molécules d'eau dans la structure.

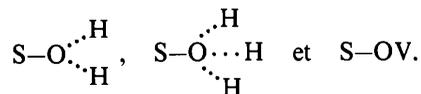
(1) Les molécules d'eau tétracoordinées: $\text{H}_2\text{O}(2)$ dans $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (liée au vanadium), $\text{H}_2\text{O}(10)$ dans $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (libre), $\text{H}_2\text{O}(7)$ dans $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (libre) sont liées aux autres éléments des structures par des liaisons hydrogène faibles.

(2) Les molécules d'eau équatoriales tricoordinées de type V— OH_2 sont liées aux atomes d'oxygène des groupements sulfates par des liaisons hydrogène relativement fortes.

(3) La molécule d'eau axiale dans $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et dans les deux variétés de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est liée à des

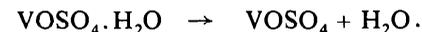
atomes d'oxygène des groupements sulfates par des liaisons hydrogène de force moyenne.

Les atomes d'oxygène participent à des liaisons hydrogène comme donneur ou accepteur de protons; les longueurs des liaisons S—O et V—O sont liées aux nombres et aux forces des liaisons hydrogène. Dans le groupement sulfate il y a trois sortes de liaisons S—O:



Dans le groupement VO_6 il y a quatre sortes de liaisons V—O: V— OH_2 axiale, V— OH_2 équatoriale, V=O et V—OS.

La déshydratation se fait en quatre stades: les sortes de molécules d'eau mises en jeu ne sont pas les mêmes.



La détermination des enthalpies de formation de ces hydrates nous donnera une idée sur la relation entre thermochimie et structure.

Références

- BARS, O. & LE MAROUILLE, J. Y. (1977). Thèse, Univ. de Rennes.
- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
- BAUR, W. H. & KHAN, A. A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1584–1596.
- BROWN, I. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 24–31.
- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- KIERKEGAARD, P. & LONGO, J. M. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1906–1914.
- LADWIG, G. (1969). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 225–240.
- LONGO, J. M. & ARNOTT, R. J. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 394–398.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 530–539.
- TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1980a). *Acta Cryst.* **B36**, 249–254.
- TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1980b). *Acta Cryst.* **B36**, 1757–1761.
- TACHEZ, M., THÉOBALD, F., WATSON, K. J. & MERCIER, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1545–1550.
- THÉOBALD, F. & GALY, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2732–2736.
- TUDO, J. (1965). *Rev. Chim. Minér.* **2**, 53–117.
- WALTERSSON, K. (1976). *Chem. Commun. Univ. Stockholm*, No. 7.