

Structure du Tétrasilicate d'Hydroxodioxotétraantimoine(III) et de Dioxonium Monohydraté $\text{Sb}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)_4(\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

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 26 novembre 1979, accepté le 22 juillet 1980)

Abstract

$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is orthorhombic, space group $Pna2_1$ with $a = 18.835$ (8), $b = 9.629$ (6), $c = 9.774$ (5) Å, $V = 1773$ Å³, $Z = 4$, $d_m = 3.68$, $d_x = 3.65$ Mg m⁻³; $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 6.7$ mm⁻¹. The structure has been solved from single-crystal data collected on a four-circle diffractometer by Patterson and Fourier syntheses. With anisotropic temperature factors, the final R_w value is 0.042 for 1986 independent observed reflexions; H atoms have not been located. Two kinds of coordination polyhedra around the Sb atoms are reported: the first is an SbO_4E distorted trigonal bipyramid; the second consists of two SbO_5E octahedra sharing an O axial–O equatorial edge, the lone pairs of electrons E being at the apex of Sb–O axial bonds of length 2.04 (2) Å (Sb– $E \sim 0.9$ Å); the four equatorial Sb–O bond lengths inside an octahedron are between 2.10 and 2.30 Å. A bond-valence analysis clearly shows the nature of the protonated species and a plausible hydrogen-bonding scheme is proposed. There is one water molecule coordinated to an Sb atom [2.29 (2) Å], one nearly planar H_3O_2^+ cation with an O...O length of 2.43 (3) Å and one O–H group strongly bonded to two Sb atoms [2.10 (2) Å].

Introduction

Cette étude se situe dans le cadre de recherches effectuées au laboratoire sur l'influence stéréochimique de la paire non liée de Sb^{III} sur la coordination de ce métal par des coordinats oxygène variés (ponts Sb–O–Sb, groupes SO_4 , OH, H_2O). La dissolution à chaud de Sb_2O_3 dans des solutions d'acide sulfurique et d'oléums conduit à l'obtention de nombreuses phases cristallisées au refroidissement. Dans les oléums, nous avons obtenu et déterminé les structures de deux composés contenant le groupe S_2O_7 , à savoir $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)(\text{SO}_4)_2$ et $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ (Douglade & Mercier, 1979).

Les composés obtenus à partir de solutions aqueuses de H_2SO_4 sont des monosulfates: on obtient des

composés anhydres $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ (Mercier, Douglade & Théobald, 1975), $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (Mercier, Douglade & Bernard, 1976), $\text{Sb}_6\text{O}_7(\text{SO}_4)_2$ (Bovin, 1976); d'autres sulfates anhydres dont les structures n'ont pas été réalisées ont été obtenus par Hintermann & Venuto (1968); on obtient également des composés avec des espèces protonées: citons la structure de $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Douglade, Mercier & Vivier, 1978).

Nous avons préparé un composé de formulation globale très voisine $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (au lieu de $3\text{H}_2\text{O}$ pour le précédent) et nous avons essayé d'expliquer pourquoi la déshydratation du composé à $3\text{H}_2\text{O}$ ne conduit pas au dihydrate qui fait l'objet de cette étude.

Résultats expérimentaux

Ce composé est obtenu par cristallisation à 293 K d'une solution de Sb_2O_3 (20 g l⁻¹) dans H_2SO_4 (10 M).

Les analyses chimiques et gravimétriques concordent avec la formule $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La détermination de la structure cristalline a été réalisée sur un monocristal de forme prismatique (0,2 × 0,1 × 0,1 mm) placé dans un tube capillaire. Les enregistrements photographiques en chambres de Weissenberg et de Buerger ont permis de déterminer les paramètres de la maille. Le système est orthorhombique, les règles d'extinction systématique: $0kl \rightarrow k + l = 2n + 1$ et $h0l \rightarrow h = 2n + 1$ indiquent que la maille est primitive et que le groupe d'espace est soit $Pna2_1$ (C_{2v}^9), soit $Pnam$ (D_{2h}^{16}). La densité mesurée dans du n -tétradécane est de 3,68 Mg m⁻³, ce qui implique l'existence de quatre unités formulaires par maille.

Les valeurs des paramètres cristallographiques ont été affinées sur le diffractomètre automatique CAD-4 de l'Université de Lyon I à partir de 25 réflexions indépendantes. La radiation utilisée est la raie $K\alpha$ émise par un tube à anticathode de molybdène ($\lambda = 0,7107$ Å) avec un monochromateur à lame de graphite. Les intensités ont été collectées dans le quart de sphère de l'espace réciproque ($\theta \leq 35^\circ$) avec un

défilement $\omega-2\theta$. Sur un nombre total de 4168 réflexions analysées dans cet espace, seules ont été retenues pour les calculs 1986 réflexions indépendantes dont l'intensité satisfait au test: $I > 2\sigma(I)$. L'absorption a été négligée ($\mu = 6,4 \text{ mm}^{-1}$) et seules les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées.

Détermination de la structure

La déconvolution de la synthèse de Patterson tridimensionnelle permet de choisir entre le groupe non centrosymétrique $Pna2_1$ et le groupe centrosymétrique $Pnam$. L'examen des maxima d'intensité élevée correspondant à des vecteurs interatomiques $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ ne permet pas de caractériser l'existence de plans miroirs ($z = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$) présents dans le groupe $Pnam$.

La considération des 25 premiers maxima permet de retenir un jeu de quatre atomes Sb non équivalents dans l'unité asymétrique (quart de maille) du groupe non centrosymétrique $Pna2_1$. Un calcul des facteurs de structure avec ces quatre atomes permet d'obtenir un indice résiduel R de 0,3. La position générale étant de multiplicité égale à 4, nous avons ainsi à localiser, outre les quatre atomes Sb, quatre atomes de soufre et 22 atomes d'oxygène indépendants. Une synthèse de Fourier consécutive à cet affinement laisse apparaître quatre maxima de densité électronique situés à environ 3 Å d'atomes Sb (possibilité de ponts $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$); l'introduction de quatre atomes de soufre permet d'abaisser l'indice résiduel à 0,18. Les coordonnées des 16 atomes d'oxygène (numérotés avec deux chiffres, le premier se référant au soufre correspondant formant le tétraèdre SO_4) ont ensuite été déterminées sur une synthèse de Fourier; leur introduction globale permet d'abaisser le facteur d'accord pondéré $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ à 0,12 avec des coefficients d'agitation thermique isotropes bloqués à 1 Å² pour les 24 atomes; la pondération 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 $F_o > P_1$.

Les six atomes d'oxygène restant à localiser ont été repérés sur une carte de Fourier 'différence': les trois premiers O(1), O(2), O(3) sont fortement reliés à des atomes Sb (<2,1 Å) alors que les atomes O(4), O(5), O(6) sont éloignés de ces atomes métalliques.

L'affinement des coordonnées de ces 30 atomes et de leur facteur thermique isotrope conduit à une convergence de $R_w = 0,062$. L'introduction de coefficients d'agitation anisotrope du type $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ pour les 30 atomes abaisse le facteur résiduel R_w à la valeur de 0,042.*

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35562: 22 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 ($\times 10^4$) et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Sb(1)	0565 (1)	5050 (1)	0000	0,72 (2)
Sb(2)	2048 (1)	-0148 (1)	2892 (2)	0,75 (2)
Sb(3)	1105 (1)	1262 (1)	0334 (2)	0,66 (2)
Sb(4)	1490 (1)	3618 (1)	2846 (2)	0,67 (2)
S(1)	2680 (3)	1247 (6)	5697 (5)	0,54 (11)
S(2)	3769 (3)	0204 (6)	2044 (6)	0,66 (12)
S(3)	4368 (3)	1749 (5)	8371 (6)	0,63 (11)
S(4)	0401 (3)	1120 (5)	3454 (6)	0,60 (11)
O(11)	3453 (8)	1450 (18)	5556 (21)	1,36 (49)
O(12)	2537 (11)	-0237 (19)	6022 (22)	1,46 (57)
O(13)	2343 (10)	1610 (18)	4373 (19)	1,00 (47)
O(14)	2378 (11)	2147 (19)	6711 (19)	1,11 (54)
O(21)	3772 (9)	-0588 (17)	3395 (16)	0,74 (45)
O(22)	4169 (11)	1465 (20)	2259 (24)	1,75 (62)
O(23)	3021 (9)	0552 (19)	1730 (19)	1,02 (49)
O(24)	4053 (11)	-0692 (21)	1018 (19)	1,45 (57)
O(31)	4388 (9)	0275 (15)	7789 (19)	0,91 (42)
O(32)	4946 (9)	1766 (16)	9399 (18)	0,82 (44)
O(33)	4574 (11)	2681 (17)	7243 (18)	1,16 (51)
O(34)	3688 (10)	2046 (19)	9015 (19)	1,09 (51)
O(41)	0291 (9)	0979 (16)	1955 (17)	0,68 (42)
O(42)	0645 (9)	2591 (16)	3766 (17)	0,80 (44)
O(43)	-0242 (9)	0919 (17)	4158 (19)	1,03 (49)
O(44)	0968 (10)	0176 (16)	3922 (17)	0,92 (43)
O(1)	1039 (8)	3547 (16)	1025 (15)	0,57 (38)
O(2)	1539 (9)	-0617 (16)	1038 (17)	0,79 (44)
O(3)	1735 (9)	1665 (15)	1984 (16)	0,52 (38)
O(4)	2794 (11)	6524 (24)	4367 (20)	1,53 (57)
O(5)	0870 (11)	1344 (21)	6967 (21)	1,61 (59)
O(6)	3692 (13)	3968 (25)	1867 (39)	4,41 (1,14)

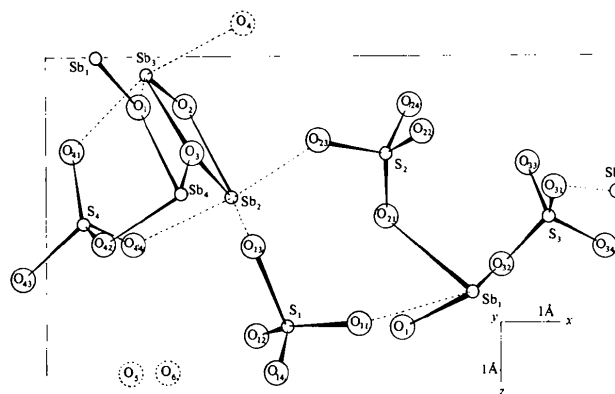


Fig. 1. Projection d'une entité formulaire sur le plan (010). Les liaisons en pointillés correspondent à des liaisons $\text{Sb}-\text{O}$ de longueurs comprises entre 2,2 et 2,3 Å légèrement plus longues que celles figurant en traits pleins. L'atome O(2) est un groupe $\text{O}-\text{H}$; l'atome O(4) correspond à une molécule H_2O ; les atomes O(5) et O(6) forment un ion H_5O_2^+ .

Nous n'avons pas pu localiser avec certitude les huit atomes d'hydrogène indépendants car l'introduction de tels atomes repérés sur une carte de Fourier 'différence' n'améliore pas sensiblement le facteur d'accord, cette recherche étant d'autant plus délicate que le nombre

d'oxygène *a priori* porteurs d'atomes d'hydrogène est élevé.

La configuration probable des espèces protonées basée sur des longueurs de liaisons S—O, Sb—O et sur les indices de valence des atomes d'oxygène sera présentée dans la discussion.

Le facteur d'accord R_w final est de 0,042 pour 1986 réflexions avec 270 paramètres affinés. Les variations des paramètres, lors du dernier cycle d'affinement, sont inférieures au cinquième des écarts-type correspondants. Les coordonnées atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents sont présentés dans le Tableau 1. Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont ceux des atomes neutres Sb, S, O figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Description de la structure

Nous avons représenté sur la Fig. 1 une projection de la structure sur le plan (010). Afin de faciliter la description de celle-ci, nous avons représenté en traits forts les liaisons S—O ainsi que les liaisons Sb—O courtes en choisissant une valeur limite arbitraire de 2,2 Å pour celles-ci; les liaisons Sb—O légèrement plus longues (Sb—O < 2,3 Å) sont représentées en pointillés. Les groupes sulfates SO_4 sont presque tétraédriques, les distances $O \cdots O$ étant comprises entre 2,35 et 2,48 Å, l'atome de soufre étant peu déplacé du barycentre du tétraèdre (Tableau 2). Les liaisons S—O ont une longueur moyenne de 1,45 Å comparable aux valeurs trouvées dans des sulfates (Taesler & Olovsson, 1969) avec des longueurs extrêmes de 1,405 et 1,529 Å. En considérant les distances Sb—O inférieures à 2,3 Å, on remarque que les trois premiers groupes SO_4 forment des ponts entre deux atomes Sb par deux atomes

d'oxygène, les deux autres n'étant pas coordonnés au métal. Le quatrième groupe SO_4 est lié à trois atomes Sb (2, 3 et 4), la quatrième liaison S(4)—O(43) étant alors très courte (1,40 Å). Ces groupes SO_4 ne semblent pas être protonés (groupes H—O— SO_3 ou H_2SO_4); en effet et nous le confirmerons plus loin, si l'on ne tient pas compte des oxygènes de ponts Sb—O—S qui ne peuvent être des groupes hydroxyles, les liaisons S—O restantes ont des longueurs inférieures à 1,49 Å [S(1)—O(12)].

Il est bien admis en effet que la distance S—OH pour un groupe hydrogénosulfate HSO_4 ou une molécule H_2SO_4 est de 1,57 Å au minimum (Gustafsson, Lundgren & Olovsson, 1977).

L'examen de la Fig. 1 fait ressortir que les atomes O(5) et O(6) sont très éloignés (>3,3 Å) d'atomes Sb et que O(4) est lié uniquement et faiblement à Sb(3) (2,3 Å). Ces atomes correspondent donc très vraisemblablement à des molécules H_2O éventuellement associées. Considérons l'enchaînement constitué par le bloc central comportant les atomes Sb. Il apparaît un bloc Sb_4O_3 (oxygène 1,2 et 3) bâti à partir d'un cycle Sb(2)—O(2)—Sb(3)—O(3) qui est quasiment plan (à moins de 0,08 Å) et dont la charnière O(2)—O(3) est courte (2,41 Å) (Tableau 4). Les liaisons Sb—O de ce bloc sont très fortes (longueurs comprises entre 1,97 et 2,10 Å). Les atomes O(2) et O(3) jouent des rôles différents puisque O(3) est seul tricoordonné aux atomes Sb(2), Sb(3) et Sb(4). Signalons que cette coordination n'est pas exceptionnelle dans ce genre de composés puisqu'on la rencontre dans des cycles Sb_2O_2 semblables à celui-ci (avec des charnières O—O de 2,5 Å) dans les structures de $Sb_4O_5(OH)ClO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ et $Sb_4O_4(OH)_2(NO_3)_2$ (Bovin, 1974a,b).

Dans les composés oxygénés de Sb^{III} , la coordination habituelle de cet atome est intermédiaire entre SbO_3E (trois liaisons fortes Sb—O de 2 Å) dans Sb_4O_6

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$) dans les tétraèdres SO_4

S(1)		S(2)		S(3)		S(4)	
S—O(11)	1,48 (2)	S—O(21)	1,52 (2)	S—O(31)	1,53 (2)	S—O(41)	1,49 (2)
S—O(12)	1,49 (2)	S—O(22)	1,44 (2)	S—O(32)	1,48 (2)	S—O(42)	1,52 (2)
S—O(13)	1,48 (2)	S—O(23)	1,48 (2)	S—O(33)	1,47 (2)	S—O(43)	1,41 (2)
S—O(14)	1,43 (2)	S—O(24)	1,43 (2)	S—O(34)	1,46 (2)	S—O(44)	1,48 (2)
O(11)—O(12)	2,41 (3)	O(21)—O(22)	2,39 (3)	O(31)—O(32)	2,38 (3)	O(41)—O(42)	2,45 (3)
O(11)—O(13)	2,39 (3)	O(21)—O(23)	2,42 (3)	O(31)—O(33)	2,40 (3)	O(41)—O(43)	2,38 (3)
O(11)—O(14)	2,41 (3)	O(21)—O(24)	2,38 (3)	O(31)—O(34)	2,47 (3)	O(41)—O(44)	2,43 (3)
O(12)—O(13)	2,43 (3)	O(22)—O(23)	2,39 (3)	O(32)—O(33)	2,39 (3)	O(42)—O(43)	2,35 (3)
O(12)—O(14)	2,41 (3)	O(22)—O(24)	2,42 (3)	O(32)—O(34)	2,42 (3)	O(42)—O(44)	2,41 (3)
O(13)—O(14)	2,34 (3)	O(23)—O(24)	2,39 (3)	O(33)—O(34)	2,48 (3)	O(43)—O(44)	2,40 (3)
O(11)—S—O(12)	109 (2)	O(21)—S—O(22)	107 (2)	O(31)—S—O(32)	104 (2)	O(41)—S—O(42)	109 (2)
O(11)—S—O(13)	108 (2)	O(21)—S—O(23)	107 (2)	O(31)—S—O(33)	106 (2)	O(41)—S—O(43)	110 (2)
O(11)—S—O(14)	112 (2)	O(21)—S—O(24)	108 (2)	O(31)—S—O(34)	111 (2)	O(41)—S—O(44)	111 (2)
O(12)—S—O(13)	109 (2)	O(22)—S—O(23)	110 (2)	O(32)—S—O(33)	108 (2)	O(42)—S—O(43)	107 (2)
O(12)—S—O(14)	111 (2)	O(22)—S—O(24)	114 (2)	O(32)—S—O(34)	111 (2)	O(42)—S—O(44)	107 (2)
O(13)—S—O(14)	107 (2)	O(23)—S—O(24)	110 (2)	O(33)—S—O(34)	116 (2)	O(43)—S—O(44)	113 (2)

(Svensson, 1975) et SbO_4E (bipyramide trigonale) caractérisée par deux liaisons équatoriales $\text{Sb}-\text{O}$ fortes ($\sim 2 \text{ \AA}$) et deux liaisons axiales de force moyenne ($\sim 2,25 \text{ \AA}$), la paire d'électrons E étant dans ce cas à l'un des sommets d'un triangle équilatéral équatorial O_2E (Galy, Meunier, Andersson & Åström, 1975); ce cas est rencontré dans SbPO_4 (Kindberger, 1970).

Si la coordination des atomes $\text{Sb}(1)$ et $\text{Sb}(4)$ (Tableau 3) est assez voisine de SbO_4E (la quatrième liaison axiale a respectivement pour longueur 2,35 et 2,30 Å), la double coordination de $\text{Sb}(2)$ et $\text{Sb}(3)$ dans le cycle Sb_2O_2 ($\text{Sb}-\text{O} < 2,1 \text{ \AA}$) laisse penser que la situation est celle du modèle SbO_4E . La coordination de $\text{Sb}(2)$ et $\text{Sb}(3)$ en est effectivement proche puisque dans chaque cas, il existe deux liaisons axiales équivalentes (de longueurs comprises entre 2,22 et 2,29 Å) et faisant un angle $\text{O}_{\text{ax}}-\text{Sb}-\text{O}_{\text{ax}}$ de 154° [$\text{Sb}(2)$] et 159° [$\text{Sb}(3)$] voisin de celui calculé ($153,4^\circ$) dans le modèle de Andersson, Åström, Galy & Meunier (1973).

L'intérêt de la coordination de $\text{Sb}(2)$ et $\text{Sb}(3)$ est qu'il existe dans chaque cas une cinquième liaison (2,30 Å) quasiment située dans le plan équatorial précédent. De ce fait, nous avons affaire à une coordination SbO_5E vraie avec cinq liaisons $\text{Sb}-\text{O}$ comprises entre 2,04 et 2,30 Å sans que l'on fasse appel à des liaisons secondaires. Nous allons discuter de ce double polyèdre

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$) dans les polyèdres SbO_4E

Sb(1)		Sb(4)	
Liaisons équatoriales			
$\text{Sb}-\text{O}(1)$	1,97 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(1)$	1,97 (2)
$\text{Sb}-\text{O}(21)$	2,10 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(42)$	2,08 (2)
Liaisons axiales			
$\text{Sb}-\text{O}(32)$	2,18 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(3)$	2,11 (2)
$\text{Sb}-\text{O}(11)$	2,35 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(31)$	2,30 (2)
$\text{O}_{\text{eq}} \cdots \text{O}_{\text{eq}}$			
$\text{O}(1)-\text{O}(21)$	2,73 (2)	$\text{O}(1)-\text{O}(42)$	2,93 (2)
$\text{O}_{\text{eq}} \cdots \text{O}_{\text{ax}}$			
$\text{O}(1)-\text{O}(32)$	2,62 (2)	$\text{O}(1)-\text{O}(3)$	2,42 (2)
$\text{O}(1)-\text{O}(11)$	2,99 (2)	$\text{O}(1)-\text{O}(31)$	2,53 (2)
$\text{O}(21)-\text{O}(32)$	2,84 (2)	$\text{O}(42)-\text{O}(3)$	2,84 (2)
$\text{O}(21)-\text{O}(11)$	2,94 (2)	$\text{O}(42)-\text{O}(31)$	2,76 (2)
$\text{O}_{\text{ax}} \cdots \text{O}_{\text{ax}}$			
$\text{O}(32)-\text{O}(11)$	4,47 (2)	$\text{O}(3)-\text{O}(31)$	4,14 (2)
$\text{O}_{\text{eq}} \cdots \text{Sb} \cdots \text{O}_{\text{eq}}$			
$\text{O}(1)-\text{Sb}-\text{O}(21)$	84,0 (1,0)	$\text{O}(1)-\text{Sb}-\text{O}(42)$	92,5 (1,1)
$\text{O}_{\text{eq}} \cdots \text{Sb} \cdots \text{O}_{\text{ax}}$			
$\text{O}(1)-\text{Sb}-\text{O}(32)$	77,9 (0,7)	$\text{O}(1)-\text{Sb}-\text{O}(3)$	72,7 (0,9)
$\text{O}(1)-\text{Sb}-\text{O}(11)$	87,0 (1,0)	$\text{O}(1)-\text{Sb}-\text{O}(31)$	72,1 (0,9)
$\text{O}(21)-\text{Sb}-\text{O}(32)$	83,2 (0,9)	$\text{O}(42)-\text{Sb}-\text{O}(3)$	85,2 (1,0)
$\text{O}(21)-\text{Sb}-\text{O}(11)$	82,6 (1,0)	$\text{O}(42)-\text{Sb}-\text{O}(31)$	77,9 (1,0)
$\text{O}_{\text{ax}} \cdots \text{Sb} \cdots \text{O}_{\text{ax}}$			
$\text{O}(32)-\text{Sb}-\text{O}(11)$	160,3 (1,4)	$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(31)$	140,0 (1,6)

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles ($^\circ$) dans les polyèdres SbO_5E

Sb(2)		Sb(3)	
Liaison axiale			
$\text{Sb}-\text{O}(3)$	2,05 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(3)$	2,04 (2)
Liaisons équatoriales			
$\text{Sb}-\text{O}(2)$	2,10 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(2)$	2,10 (2)
$\text{Sb}-\text{O}(23)$	2,26 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(41)$	2,22 (2)
$\text{Sb}-\text{O}(44)$	2,29 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(4)$	2,29 (2)
$\text{Sb}-\text{O}(13)$	2,30 (2)	$\text{Sb}-\text{O}(1)$	2,30 (2)
$\text{O}_{\text{ax}} \cdots \text{O}_{\text{eq}}$			
$\text{O}(3)-\text{O}(2)$	2,41 (2)	$\text{O}(3)-\text{O}(2)$	2,41 (2)
$\text{O}(3)-\text{O}(23)$	2,66 (2)	$\text{O}(3)-\text{O}(41)$	2,80 (2)
$\text{O}(3)-\text{O}(44)$	2,78 (2)	$\text{O}(3)-\text{O}(4)$	2,71 (2)
$\text{O}(3)-\text{O}(13)$	2,60 (2)	$\text{O}(3)-\text{O}(1)$	2,42 (2)
Moyenne	2,61	Moyenne	2,59
$\text{O}_{\text{eq}} \cdots \text{O}_{\text{eq}}$			
$\text{O}(2)-\text{O}(23)$	3,08 (2)	$\text{O}(2)-\text{O}(41)$	2,95 (2)
$\text{O}(2)-\text{O}(44)$	3,11 (2)	$\text{O}(2)-\text{O}(4)$	2,92 (2)
$\text{O}(13)-\text{O}(23)$	3,06 (2)	$\text{O}(1)-\text{O}(4)$	3,36 (2)
$\text{O}(13)-\text{O}(44)$	2,97 (2)	$\text{O}(1)-\text{O}(41)$	2,99 (2)
Moyenne	3,05	Moyenne	3,05
$\text{O}_{\text{ax}} \cdots \text{Sb} \cdots \text{O}_{\text{eq}}$			
$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(2)$	71,2 (0,9)	$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(2)$	71,3 (0,9)
$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(23)$	76,2 (1,0)	$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(41)$	82,0 (1,0)
$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(44)$	79,6 (1,0)	$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(4)$	77,2 (1,1)
$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(13)$	73,4 (1,0)	$\text{O}(3)-\text{Sb}-\text{O}(1)$	67,5 (0,9)
$\text{O}_{\text{eq}} \cdots \text{Sb} \cdots \text{O}_{\text{eq}}$			
$\text{O}(23)-\text{Sb}-\text{O}(44)$	154,3 (1,1)	$\text{O}(41)-\text{Sb}-\text{O}(4)$	158,7 (1,5)

Plan 1: cycle $\text{Sb}(2)\text{O}(2)\text{O}(3)\text{Sb}(3)$ – planéité à moins de 0,08 (1) Å

Plan 2: plan équatorial $\text{O}(2)\text{O}(13)\text{O}(23)\text{O}(44)$ dans l'octaèdre $\text{Sb}(2)\text{O}_5E$ – planéité à moins de 0,10 (2) Å

Plan 3: plan équatorial $\text{O}(1)\text{O}(2)\text{O}(4)\text{O}(41)$ dans l'octaèdre $\text{Sb}(3)\text{O}_5E$ – planéité à moins de 0,20 (2) Å

Plan 1–plan 2: $87 (1)^\circ$

Plan 1–plan 3: $92 (1)^\circ$

Plan 2–plan 3: $66 (1)^\circ$

$\text{Sb}(2)$ –plan 2	+0,57 (1) Å	$\text{Sb}(3)$ –plan 3	+0,59 (1) Å
$\text{O}_{\text{ax}}(3)$ –plan 2	-1,47 (2)	$\text{O}_{\text{ax}}(3)$ –plan 3	-1,44 (2)
$E(2)$ –plan 2	+1,47 (2)	$E(3)$ –plan 3	+1,44 (2)
$\text{Sb}(2)$ – $E(2)$	0,91 (2) Å	$\text{Sb}(3)$ – $E(3)$	0,86 (2) Å
$E(2)$ – $E(3)$	4,92 (3)		

Sb_2O_8E_2 formé par deux octaèdres SbO_5E accolés par une arête $\text{O}-\text{O}$.

Discussion

Bioctaèdre Sb_2O_8E_2

Nous avons représenté sur la Fig. 2 un modèle de deux octaèdres SbO_5E ayant une arête commune; ce modèle est voisin de la conformation réciproque des octaèdres $\text{Sb}(2)\text{O}_5E$ et $\text{Sb}(3)\text{O}_5E$. On peut en effet, en considérant les paramètres du Tableau 4, considérer

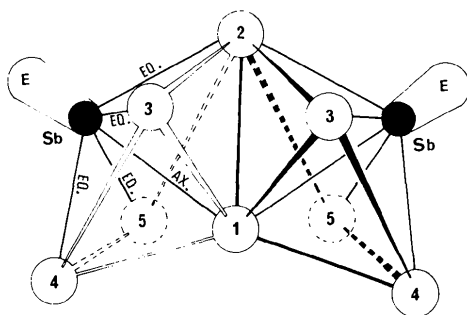


Fig. 2. Modèle de deux octaédres SbO_5E accolés par une arête $O_{ax}-O_{eq}$. Ce modèle est voisin de l'environnement des atomes $Sb(2)$ et $Sb(3)$. Les octaédres sont aplatis suivant les liaisons axiales $Sb-1$. De ce fait, les plans équatoriaux 2-3-4-5 forment un angle de 66° et non un angle de 90° dans le cas d'une configuration analogue avec deux octaédres O_5E réguliers.

que chaque polyèdre SbO_5 est constitué par un plan équatorial formé par quatre oxygènes (planéité à moins de $0,2 \text{ \AA}$) formant un quadrilatère dont l'arête moyenne $O-O$ est de $3,05 \text{ \AA}$; il existe un atome $O(3)$ commun aux deux polyèdres qui est situé au sommet d'une pyramide ayant comme base le carré déformé précédent. Cet atome $O(3)$, dit axial, est situé aux environs de $1,4 \text{ \AA}$ du plan équatorial carré. L'atome Sb est situé de l'autre côté de ce plan à une distance d'environ $0,54 \text{ \AA}$ de ce plan moyen. Il est donc logique de penser que la paire E d'électrons est placée à environ 1 \AA de Sb et ayant l'atome $O(3)$ comme vis-à-vis par rapport au plan équatorial, la paire E ayant un volume voisin de celui d'un ion O^{2-} .

Il est à remarquer que la distance moyenne $O_{ax}-O_{eq}$ est de $2,6 \text{ \AA}$ nettement inférieure à la distance $O_{eq}-O_{eq}$ de $3,05 \text{ \AA}$. Galy *et al.* (1975) ont proposé un modèle de ce genre pour TeF_5 en définissant deux distances a_1 ($F_{eq}-F_{eq} = 2,72 \text{ \AA}$) et a_2 ($F_{ax}-F_{eq} = 2,41 \text{ \AA}$) dont les écarts sont du même ordre de grandeur. On peut analyser comment l'on passerait d'un octaèdre régulier O_5E à l'octaèdre déformé pour rendre compte de la coordination réelle de $Sb(2)$ et $Sb(3)$. En partant d'un octaèdre régulier ($O-O = 2r_{O^{2-}} = 2,8 \text{ \AA}$), l'atome Sb étant au centre, on obtient une coordination SbO_6 ($Sb-O = 2 \text{ \AA}$) que l'on rencontre dans les composés de Sb^V . En plaçant la paire E à un sommet, et du fait que $Sb-E$ est voisin de 1 \AA , en déplaçant de 1 \AA l'atome Sb vers le sommet E , on obtient un polyèdre SbO_5 avec quatre liaisons $Sb-O_{eq}$ ($2,2 \text{ \AA}$) et une liaison axiale très longue ($Sb-O_{ax} = 3 \text{ \AA}$).

Pour se rapprocher de la configuration réelle, il suffit de créer une distorsion tétragonale par une compression (de $0,5 \text{ \AA}$ de O_{ax} et E) suivant l'axe $O_{ax}-Sb-E$ ($O_h \rightarrow D_{4h}$). L'octaèdre aplati possède alors des caractéristiques différentes ($O_{eq}-O_{eq} \sim 3 \text{ \AA}$) et ($O_{ax}-O_{eq} \sim 2,6 \text{ \AA}$) proches de la situation réelle (Tableau 4).

Nous avons calculé la position qu'occupe la paire E en supposant qu'elle est symétrique de $O(3)$ par rapport au centre de gravité du carré équatorial déformé. Les distances $Sb-E$ sont ainsi voisines de $0,9 \text{ \AA}$ (Tableau 4); la distance $E-E$ est relativement grande si bien qu'il n'y a pas d'interaction sensible entre les deux paires d'électrons ($4,92 \text{ \AA}$).

Nature des espèces protonées

Donnay & Allmann (1970) proposent des relations empiriques liant l'indice de liaison v à la longueur de celle-ci R de telle sorte que la somme des indices v_i dans un polyèdre MO_n soit égale à la charge de M ; la somme des indices de liaisons impliquant un atome d'oxygène O , doit être égale à 2 s'il s'agit d'un ion O^{2-} , à 1 pour un groupe OH^- et à 0 pour H_2O . Ce calcul permet donc de prévoir où sont les atomes d'hydrogène dans une structure de type ionique. Nous avons fait les calculs d'indices dans les polyèdres SbO_n par cette méthode et par la méthode de Brown & Shannon (1973) pour les groupes SO_4 . Les indices de Sb sont compris entre 3,04 et 3,08 et ceux de S entre 5,86 et 6,15 ce qui est satisfaisant.

Les indices des 16 atomes d'oxygène des groupes SO_4 sont compris entre 1,45 et 2,18. Les indices les plus faibles correspondent à des longueurs de liaisons $S-O$ inférieures à $1,49 \text{ \AA}$; ce ne sont donc pas des groupements $S-OH$ (Gustafsson *et al.*, 1977).

Les atomes $O(1)$ et $O(3)$ ne peuvent convenir car leur indice de valence est de 2,4; par contre, $O(2)$: $v = 1,4$ peut être éventuellement un groupe $O-H$; $O(4)$: $v = 0,45$; $O(5)$ et $O(6)$: $v = 0$ sont certainement des molécules H_2O éventuellement associées.

Molécule $H_2O(4)$

L'atome $O(4)$ est lié à $Sb(3)$ par une liaison de $2,29 \text{ \AA}$ (liaison équatoriale dans SbO_5E). Son faible indice de 0,45 suggère l'existence d'une molécule H_2O ou d'un ion H_3O^+ . Les structures où apparaît l'ion H_3O^+ déterminées par diffraction de neutrons, par exemple $H_3O^+CH_3C_6H_4SO_3^-$ (Lundgren & Williams, 1973), ou par diffraction X, par exemple $Cr(SO_4)_2 \cdot (H_3O) \cdot (H_2O)_6$ (Gustafsson *et al.*, 1977), indiquent que H_3O^+ est une pyramide aplatie ($H-O-H \sim 110^\circ$) symétrique et que les liaisons hydrogène sont linéaires, la distance moyenne $O(D) \cdots O(A)$ étant de $2,57 \text{ \AA}$, les trois angles $O(A) \cdots O(D) \cdots O(A)$ étant voisins de $109,3^\circ$ (Lundgren & Olovsson, 1976).

L'examen de l'environnement de l'atome $O(4)$ en se limitant à $O \cdots O < 3,2 \text{ \AA}$ laisse apparaître trois atomes d'oxygène $O(14)$, $O(34)$, $O(23)$ susceptibles d'être des accepteurs de liaisons hydrogène (Fig. 3). La disposition de ces atomes permet d'écarter la possibilité d'existence d'un ion H_3O^+ .

Nous proposons la disposition de la molécule $H_2O(4)$ sur la Fig. 3 avec une liaison hydrogène linéaire

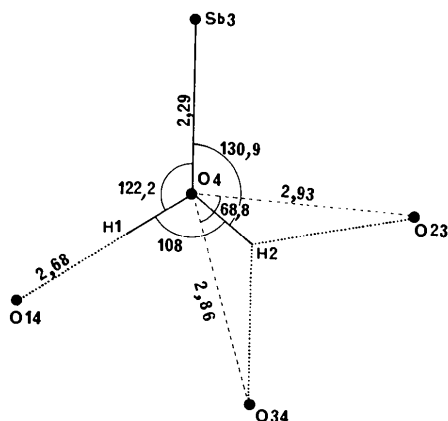


Fig. 3. Environnement probable de la molécule H_2O . Distances en Å, angles en deg. On peut imaginer une liaison hydrogène linéaire $\text{O}(4)\text{—H}(1)\cdots\text{O}(14)$ et une liaison hydrogène bifurquée entre $\text{O—H}(2)\cdots\text{O}(34)$ et $\text{O—H}(2)\cdots\text{O}(23)$. La liaison $\text{Sb—O}(4)$ est sensiblement sur la bissectrice de $\text{H}(1)\text{—O}(4)\text{—H}(2)$.

entre $\text{O}(4)$ et $\text{O}(14)$ (2,68 Å) et une liaison hydrogène bifurquée sur $\text{O}(34)$ et $\text{O}(23)$ comme Baur (1965) en a mis en évidence sur plusieurs hydrates. En plaçant $\text{O—H}(2)$ suivant la bissectrice de l'angle $\text{O}(34)\text{—O}(4)\text{—O}(23)$, on obtient un angle H—O—H voisin de 125° . Cette coordination trigonale plane de $\text{O}(4)$ avec un métal M^{3+} est de loin la plus rencontrée (Falk & Knop, 1973). La liaison moyenne de 2,29 Å entre Sb et $\text{O}(4)$ est tout à fait comparable à celle trouvée dans l'autre hydrate $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sb—OH}_2 = 2,28$ Å) que nous avons étudié (Douglade *et al.*, 1978).

L'ion H_5O_2^+

La distance de 2,43 Å entre $\text{O}(5)$ et $\text{O}(6)$ suggère l'existence du cation dioxonium H_5O_2^+ . La distance moyenne $\text{O}\cdots\text{O}$ reportée sur 15 structures où apparaît H_5O_2^+ est de 2,42 Å (Lundgren, 1974) avec présence d'un atome d'hydrogène situé vers le milieu du segment O—O . Ces ions H_5O_2^+ sont liés fortement par liaison hydrogène à des atomes accepteurs, généralement O et Cl ; lorsqu'il s'agit d'interactions $\text{O—H}\cdots\text{O}$, la distance moyenne $\text{O}\cdots\text{O}$ est de 2,65 Å.

L'analyse de l'environnement de $\text{O}(5)$ et $\text{O}(6)$ nous a conduit à retenir quatre atomes d'oxygène comme accepteurs de liaison hydrogène, trois oxygènes étant situés à environ 2,60 Å, le quatrième étant à 2,95 Å. La disposition probable de l'ion H_5O_2^+ et les liaisons hydrogène correspondantes sont représentées sur la Fig. 4. Les atomes $\text{O}(5)\text{—O}(6)\text{—O}(12)\text{—O}(22)$ et $\text{O}(5)\text{—O}(6)\text{—O}(14)\text{—O}(23)$ définissent des plans à moins de 0,02 Å; les deux plans moyens sont presque confondus puisque leur angle dièdre est de 12° . Ces observations laissent penser à une forme H_5O_2^+ plane (D_{2h}), deux liaisons hydrogène étant sensiblement linéaires [vers $\text{O}(22)$ et $\text{O}(23)$] et deux liaisons

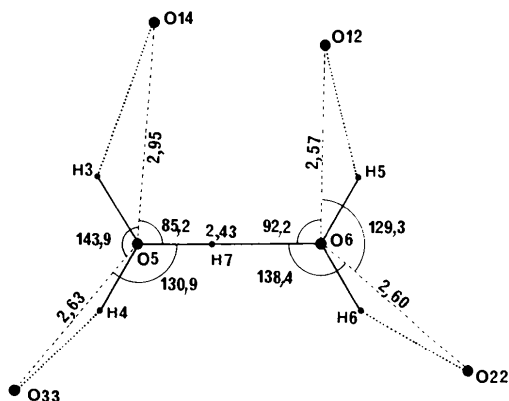


Fig. 4. Conformation possible de H_5O_2^+ et liaisons hydrogène. L'ensemble des six atomes d'oxygène de ce schéma est sensiblement coplanaire (à moins de 0,3 Å). Les longueurs (Å) et angles ($^\circ$) reportés correspondent à des distances O—O et à des angles O—O—O . Il est probable que $\text{O}(5)\text{—H}(3)$ est lié par une liaison hydrogène bifurquée vers $\text{O}(14)$ (2,95 Å) et $\text{O}(24)$ (3,00 Å) non représentée sur cette figure.

hydrogène 'courbes' [vers $\text{O}(12)$ et $\text{O}(14)$]. Cette configuration plane (D_{2h}) de l'ion H_5O_2^+ a été observée récemment dans $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2^-$ par Tudo, Jolibois, Laplace, Nowogrocki & Abraham (1979).

Le groupe $\text{SO}_4(1)$, relativement peu associé aux atomes Sb est ainsi chélaté sur H_5O_2^+ par deux liaisons hydrogène par les atomes $\text{O}(12)$ et $\text{O}(14)$, de sorte que la charge négative compensatrice de l'ion H_5O_2^+ est probablement localisée sur ce groupe SO_4 . Cet ion H_5O_2^+ peut être comparé à celui existant dans $(\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{SO}_4)$ caractérisé par une distance O—O de 2,43 Å (Kjällman & Olovsson, 1972).

Groupe O—H

Le huitième atome d'hydrogène est nécessairement fixé sur $\text{O}(2)$; l'environnement de $\text{O}(2)$ suggère que le groupe $\text{O}(2)\text{—H}$ est lié par liaison hydrogène avec $\text{O}(11)$ ($\text{O}\cdots\text{O} = 2,86$ Å) (Fig. 5). La planéité des

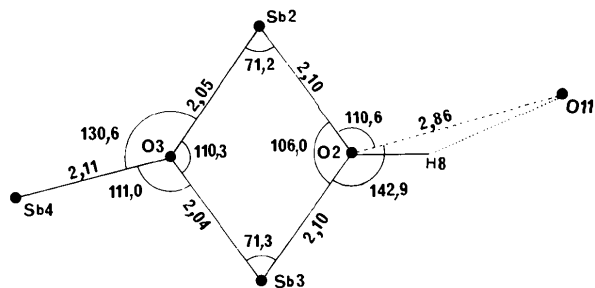


Fig. 5. Environnement du groupe hydroxyle $\text{O}(2)\text{—H}(8)$. Distances en Å, angles en deg. Le cycle central est presque coplanaire. Il peut être comparé au cycle plan $\text{Sb}_2(\text{OH})_2$ existant dans $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans lequel les distances Sb—OH sont de 2,04 et 2,17 Å.

atomes Sb(2), Sb(3), O(2) et O(11) ainsi que la valeur des deux angles Sb...O(2)...O(11) reportées sur la figure impliquent une liaison O(2)—H(8) presque alignée sur l'axe O(2)—O(11). On peut comparer ce groupe OH pontant deux atomes Sb à celui que nous avons mis en évidence dans Sb₂(OH)₂(SO₄)₂·2H₂O (Douglade *et al.*, 1978) dans lequel les deux liaisons Sb—OH ont des longueurs de 2,04 et 2,17 Å comparables aux deux liaisons (2,10 Å) de ce composé.

Références

- ANDERSSON, S., ÅSTRÖM, A., GALY, J. & MEUNIER, G. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 187–190.
- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
- BOVIN, J. O. (1974a). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **28**, 267–274.
- BOVIN, J. O. (1974b). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **28**, 723–730.
- BOVIN, J. O. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1771–1777.
- BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.
- DOUGLADE, J. & MERCIER, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1062–1067.
- DOUGLADE, J., MERCIER, R. & VIVIER, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3163–3168.
- FALK, M. & KNOP, O. (1973). *Water, a Comprehensive Treatise*, Tome 2, édité par F. FRANKS, pp. 80–85. New York: Plenum.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- GUSTAFSSON, T., LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2373–2376.
- HINTERMANN, H. E. & VENUTO, C. J. (1968). *J. Electrochem. Soc.* **23**, 10–13.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- KINDBERGER, B. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 320–328.
- KJÄLLMAN, T. & OLOVSSON, I. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1692–1697.
- LUNDGREN, J.-O. (1974). *Acta Univ. Ups.* N° 271.
- LUNDGREN, J.-O. & OLOVSSON, I. (1976). *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments*, édité par P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY, pp. 471–526. Amsterdam: North-Holland.
- LUNDGREN, J.-O. & WILLIAMS, J. M. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**(2), 788–795.
- MERCIER, R., DOUGLADE, J. & BERNARD, J.-L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2787–2791.
- MERCIER, R., DOUGLADE, J. & THÉOBALD, F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2081–2085.
- SVENSSON, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2016–2018.
- TAESLER, I. & OLOVSSON, I. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**, 4213–4219.
- TUDO, J., JOLIBOIS, B., LAPLACE, G., NOWOGROCKI, G. & ABRAHAM, F. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1580–1583.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2925–2929

Disorder of Ammonium Ions in Diammonium Tetrachlorocuprate Dihydrate, (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O: A High-Precision Neutron Diffraction Study

BY S. N. BHAKAY-TAMHANE, A. SEQUEIRA AND R. CHIDAMBARAM

Neutron Physics Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Bombay 400 085, India

(Received 15 February 1980; accepted 22 July 1980)

Abstract

A least-squares refinement of the crystal structure of (NH₄)₂CuCl₄·2H₂O [space group *P4₂/mnm*, *a* = 7.596 (4), *c* = 7.976 (4) Å, *Z* = 2] has been carried out using the intensities of 484 three-dimensional single-crystal neutron reflections (203 independent) with (sin θ)/ λ ≤ 0.56 Å⁻¹. The final *R* index on *F* is 0.023. The Cu atom has a distorted octahedral coordination consisting of two H₂O molecules at 1.954 (3) Å, two Cl(2) atoms at 2.271 (1) Å and two Cl(1) atoms at 2.971 (1) Å. The water molecule is trigonally coordinated and forms two equivalent O—H...Cl(1)

hydrogen bonds with an H...Cl(1) length of 2.186 (2) Å and H—O...Cl(1) angle of 4.75 (18)°. The O—H distance in the water molecule is 0.965 (3) Å (uncorrected for thermal motion) and the H—O—H angle is 108.96 (40)°. The ammonium ions are orientationally disordered between two available tetrahedral configurations with occupancies of 0.64 (2) and 0.36. In the more favourable orientation, the NH₄⁺ is hydrogen bonded to Cl(1) atoms at 3.357 (1) Å while in the other orientation, it is bonded to Cl(2) atoms at 3.370 (1) Å. The respective N—H distances (uncorrected for thermal motion) are 1.011 (6) Å and 1.021 (11) Å, and the bending angles H—N...Cl are 3.40 (32)° and

0567-7408/80/122925-05\$01.00

© 1980 International Union of Crystallography