

## Structure Cristalline et Covalence des Liaisons dans le Sulfate d'Arsec(III), $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$

PAR JACQUES DOUGLADE

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

ET RENÉ MERCIER

*Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, Faculté des Sciences et des Techniques,  
Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France*

(Reçu le 5 janvier 1981, accepté le 25 septembre 1981)

### Abstract

$\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$  belongs to the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 9.389$  (3),  $b = 5.255$  (2),  $c = 19.355$  (6) Å,  $\beta = 91.88$  (2)°,  $V = 954.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 3.00$  (5),  $D_x = 3.05$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure has been solved at 293 K with 1922 independent reflexions ( $\lambda = 0.7107$  Å,  $\theta \leq 32^\circ$ ) and refined to a weighted  $R$  value of 0.040. Each  $\text{SO}_4$  tetrahedron bridges two  $\text{AsO}_3$  pyramids, with two S–O bridging bond lengths near 1.54 Å, the two terminal S=O bonds being shorter (1.42 Å). The three As–O bonds (mean value 1.83 Å) are slightly weaker than in  $\text{As}_4\text{O}_6$  (1.80 Å), the coordination polyhedron of  $\text{As}^{\text{III}}$  being an  $\text{AsO}_3E$  tetrahedron (As– $E \sim 1.23$  Å).

### Introduction

La détermination de la structure de  $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$  entre dans le cadre d'une étude comparative des composés  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SO}_3$  et  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SO}_3$ ; elle a pour but de comparer les structures cristallines des deux sulfates d'arsenic et d'antimoine et l'activité stéréochimique de la paire non liée de l'élément métallique As ou Sb.

Adie (1889) signale l'existence d'un composé répondant à la composition  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  sans qu'aucune étude ultérieure ne précise ses caractéristiques. A part l'étude récente de Mercier (1975) sur la structure de  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ , aucune autre structure de sulfate d'arsenic n'a été publiée à ce jour.

### Résultats expérimentaux

Des monocristaux de  $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$  ont été obtenus par dissolution de  $\text{As}_2\text{O}_3$  à 453 K (80 g/litre) dans une solution d'oléum ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}$  avec  $0,2 < x < 0,4$ ). En maintenant la solution à 343 K, il se dépose des cristaux ayant la forme de bâtonnets correspondant à cette formule.

Le composé, très hygroscopique, est étudié en tubes de Lindemann de 0,3 mm. Une étude radiocristallographique sur un monocristal, à partir d'enregistrements photographiques réalisés en chambre de Weissenberg et de Buerger, indique que le système est monoclinique. Les extinctions systématiques ( $h0l$ ,  $l = 2n + 1$ , et  $0k0$ ,  $k = 2n + 1$ ) sont caractéristiques du groupe d'espace  $P2_1/c$ . L'axe binaire du cristal coïncide avec l'axe  $b$ . La densité a été mesurée dans le  $n$ -tétradécane.

Les mesures d'intensité ont été réalisées sur le diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon avec la radiation  $\text{Mo } K\alpha$  ( $\lambda = 0,7107$  Å) (monochromateur à lame de graphite). Les valeurs des paramètres cristallographiques ont été affinées à partir de 25 réflexions indépendantes sur un cristal dont les trois dimensions sont égales à 0,22 mm ( $\mu = 8,15$  mm<sup>-1</sup>). Les intensités ont été collectées dans un quart de sphère de l'espace réciproque ( $h$  et  $k \geq 0$ ,  $\theta \leq 32^\circ$ ) avec un défilement  $\omega - 2\theta$ . Sur un nombre total de 3726 réflexions, seules ont été retenues 1922 réflexions indépendantes dont l'intensité satisfait au test:  $I > 2,5\sigma(I)$ . L'absorption a été négligée ( $\mu R \sim 0,9$ ) et seules les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées.

### Détermination de la structure

La résolution de la structure implique la localisation de 17 atomes indépendants (deux As, trois S et 12 O). La déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle permet de retenir les deux atomes lourds As en position générale, le calcul des facteurs de structure conduisant à un indice  $R$  égal à 0,30. Une synthèse de Fourier permet ensuite de localiser les trois atomes de soufre à une distance de 2,9 Å de l'atome As(1). Après avoir affiné les coordonnées de ces cinq atomes ( $R = 0,21$ ), une synthèse de Fourier 'différence' localise les 12 atomes d'oxygène entourant les trois

Tableau 1. *Coordonnées relatives* ( $\times 10^4$ ) *et écarts types*

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
As(1)	3780 (1)	1869 (1)	1291,7 (0,4)	0,87 (1)
As(2)	1272 (1)	2370 (1)	3704,3 (0,4)	0,84 (1)
S(1)	3012 (2)	643 (4)	-139 (1)	0,96 (4)
S(2)	6467 (2)	4102 (4)	1840 (1)	1,01 (4)
S(3)	872 (2)	3547 (4)	1527 (1)	0,98 (4)
O(11)	3585 (6)	2689 (11)	370 (2)	1,33 (13)
O(12)	1588 (6)	1857 (13)	-387 (3)	1,57 (14)
O(13)	2753 (7)	-1620 (12)	223 (3)	2,06 (16)
O(14)	3906 (6)	608 (13)	-722 (3)	1,82 (15)
O(21)	5048 (5)	4418 (11)	1419 (3)	1,37 (13)
O(22)	7572 (5)	4503 (11)	1269 (3)	1,38 (13)
O(23)	6585 (6)	6175 (13)	2310 (3)	1,94 (15)
O(24)	6574 (6)	1591 (13)	2091 (3)	2,08 (16)
O(31)	2448 (5)	4301 (11)	1519 (3)	1,24 (13)
O(32)	206 (5)	5423 (11)	996 (3)	1,35 (13)
O(33)	746 (6)	1040 (12)	1257 (3)	1,87 (15)
O(34)	291 (6)	4123 (13)	2177 (3)	1,81 (15)

atomes de soufre. L'affinement des coordonnées de ces 17 atomes avec un coefficient d'agitation thermique isotrope conduit à un indice résiduel  $R = 0,06$  ( $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ). Un affinement en deux itérations intéressant les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope  $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$  fait décroître l'indice résiduel pondéré  $R_w$  jusqu'à la valeur de 0,040\* avec  $R_w = \sum w^{1/2}(|F_o| - |F_c|) / \sum w^{1/2}|F_o|$  avec  $w^{1/2} = 1$  si  $|F_o| < P_1$  et  $w^{1/2} = P_1/|F_o|$  si  $|F_o| > P_1$  avec  $P_1 = (|F_o|^2 \max/10)^{1/2}$ .

Les variations des paramètres, lors du dernier cycle, sont inférieures au cinquième des écarts-type correspondants, le nombre des paramètres affinés étant de 147. Les coordonnées atomiques figurent dans le Tableau 1. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux des atomes neutres As, S et O figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

**Description de la structure**

La projection de la structure sur le plan (010) (Fig. 1) montre qu'il existe des chaînes infinies parallèles à l'axe Ox. Chaque chaîne peut être comparée à une échelle dont les deux montants sont constitués par un enchaînement -As-O-S-O-As- et dont les barreaux sont des groupes SO<sub>4</sub> pontant deux atomes d'arsenic. Ces échelles sont constituées par des liaisons fortes (As-O ~ 1,83 Å; S-O...As ~ 1,54 Å). Les contacts entre différentes échelles sont assurés par des

liaisons de van der Waals entre atomes d'oxygène [ $d(\text{O}\cdots\text{O}) \sim 2,8-3 \text{ \AA}$ ]. Cet enchaînement peut être comparé à celui de Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> où il existe également des échelles formées de montants Sb-O-S-O-Sb mais dans lesquelles les barreaux sont plus compliqués (Mercier, Douglade & Bernard, 1976).

On peut analyser cette structure en pyramides AsO<sub>3</sub> et tétraèdres SO<sub>4</sub> ayant des sommets communs. Chaque pyramide AsO<sub>3</sub> est ainsi en contact avec trois tétraèdres SO<sub>4</sub>; chaque tétraèdre SO<sub>4</sub> n'est en contact qu'avec deux pyramides AsO<sub>3</sub> voisines, ce qui permet de faire apparaître que les groupes SO<sub>4</sub> comportent deux types d'atomes d'oxygène [deux oxygènes 'libres' ou terminaux O(i) notés O(i3) et O(i4) et deux oxygènes de pont O(b): S-O-As notés O(i1) et O(i2)]. A l'évidence, cette description sommaire fait déjà apparaître qu'il ne s'agit pas d'une structure ionique typique formée d'ions As<sup>3+</sup> et d'anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, mais d'une structure à caractère covalent marqué.

**Discussion**

*Coordination de As<sup>III</sup>*

Les caractéristiques géométriques des pyramides AsO<sub>3</sub> figurent dans le Tableau 2. Les pyramides AsO<sub>3</sub> sont régulières avec des liaisons As-O s'écartant peu de la valeur moyenne de 1,83 Å [valeurs extrêmes: 1,804 (6) et 1,857 (6) Å]. Les angles O-As-O sont relativement proches de 90°. On peut comparer ces valeurs à celles observées dans les variétés cristallines

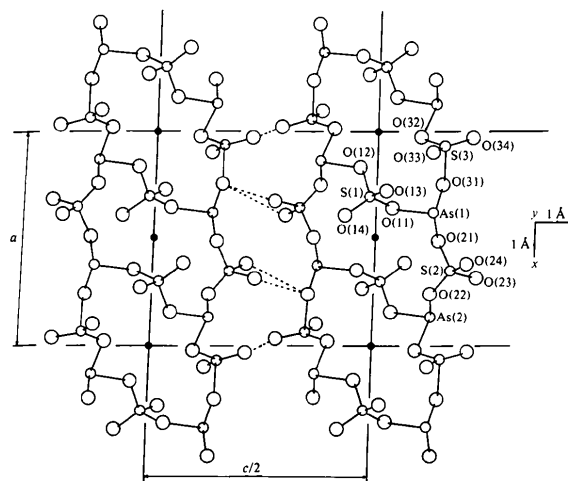


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (010). Les chaînes avec ponts internes SO<sub>4</sub> sont parallèles à l'axe a. La maille renferme deux doubles chaînes interagissant par des liaisons de van der Waals entre atomes d'oxygène (en tirets). Ces chaînes se reproduisent par les plans de glissement ( $y = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ ). Les chaînes sont également empilées verticalement par une simple translation du vecteur **b** ( $b = 5,255 \text{ \AA}$ ) avec des contacts O...O (de 2,8 à 3 Å).

\* 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 36441: 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.

de  $As_2O_3$ ; dans l'arsénolite formée de molécules  $As_4O_6$  (Almin & Westgren, 1942), la pyramide  $AsO_3$  a une symétrie  $C_{3v}$  [ $As-O = 1,80$  (3) Å et  $O-As-O = 98$  (2)°]; dans les variétés de la claudéte I (Frueh, 1951) et II (Pertlik, 1975), où les structures sont en feuillets, les pyramides  $AsO_3$  ont des longueurs comprises entre 1,69 et 1,85 Å (I) et 1,77 et 1,82 Å (II), la valeur moyenne des angles  $O-As-O$  étant de 96° dans les deux corps. Ces oxydes d'arsenic(III) sont ainsi formés de pyramides  $AsO_3$  (valeurs moyennes  $As-O = 1,80$  Å;  $O-As-O = 96$ °) ayant des sommets  $O$  en commun. Il apparaît donc que les liaisons  $As-O$  dans  $As_2(SO_4)_3$  sont comparables à celles des oxydes  $As_2O_3$  avec peut-être un très léger affaiblissement (1,83 Å au lieu de 1,80 Å); leur longueur est nettement plus faible que la somme des rayons ioniques ( $As^{3+} + O^{2-} = 1,96$  Å (Shannon & Prewitt, 1969). Ce caractère ionique apparaissait dans le composé  $As_2O_3 \cdot SO_3$  (Mercier, 1975) pour la liaison  $As-O$  du pont  $As-O-S$  [1,93 (2) Å]. Ces comparaisons de géométrie sont un premier signe d'un caractère de covalence des liaisons  $As-O$ . L'environnement particulier de  $As$  dans ce corps est caractérisé par trois liaisons fortes voisines de 1,83 Å, par des interactions extrêmement faibles avec d'autres atomes d'oxygène (trois distances  $As-O$  comprises entre 2,7 et 2,9 Å). Cette situation est tout à fait analogue dans  $As_4O_6$  (trois liaisons à 2,9 Å en configuration décalée par rapport aux trois liaisons fortes) et dans les variétés I et II de la claudéte. La coordination de l'arsenic est ainsi du type  $AsO_3E$  où  $E$  représente la paire non liée de  $As^{III}$ . Galy, Meunier, Andersson & Åström (1975) ont montré que la paire  $E$  occupe un volume voisin de celui d'un ion  $O^{2-}$  ou  $F^-$  dans différents oxydes ou fluorures de métaux ayant des paires non liées ( $As^{III}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Pb^{II}$ ,  $Tl^I$ ), la structure

résultant d'un empilement compact de type h.c. ou c.f.c. d'ions  $O^{2-}$  (ou  $F^-$ ) et de paire  $E$ , le métal étant situé dans des lacunes tétraédriques (coordination  $MO_3E$ ), octaédriques ( $MO_5E$ ) ou de types bipyramides trigonales ( $MO_4E$ ). La coordination  $MO_4E$  est particulièrement rencontrée dans des sulfates d'antimoine(III) (Mercier *et al.*, 1976; Douglade, Mercier & Vivier, 1978). Il est clair que l'activité stéréochimique de la paire  $E$  de  $As^{III}$  apparaît dans ce corps; le volume moyen occupé par un ion  $O^{2-}$  où  $E$  est de 17,0 Å<sup>3</sup> ce qui correspond, compte-tenu d'un facteur de compacité de 0,74, à un rayon d'une sphère de  $O^{2-}$  ou  $E$  de 1,44 Å comparable à la valeur de 1,40 Å proposée par Shannon & Prewitt (1969) pour le rayon ionique de  $O^{2-}$ . Nous avons pu proposer une localisation de la paire  $E$  telle que les distances  $E-O$  dans chaque tétraèdre  $AsO_3E$  soient voisines de 2,75 Å. Ces coordonnées ainsi que les distances  $As-E$  voisines de 1,23 Å figurent dans le Tableau 2. On peut comparer cette distance à la valeur de 1,26 Å proposée par Galy *et al.* (1975) pour la claudéte I  $As_2O_3$ .

#### Les groupes $SO_4$

Les paramètres géométriques des trois tétraèdres  $SO_4$  figurent dans le Tableau 3; ces tétraèdres ont des arêtes  $O-O$  de longueurs voisines de 2,41 Å (valeurs extrêmes: 2,38 et 2,45 Å) et sont donc très réguliers. Dans un ion  $SO_4^{2-}$  où les distances sont analogues, les quatre liaisons  $S-O$  sont égales à 1,47 Å; ceci est le cas dans  $VOSO_4 \cdot 6H_2O$  où l'ion  $SO_4^{2-}$  est isolé et n'est pas lié à l'atome métallique (Tachez & Théobald, 1980). L'observation des distances  $S-O$  fait apparaître que les groupes  $SO_4$  ont une symétrie voisine du type  $C_{2v}$  avec deux liaisons fortes  $S-O(t)$  de 1,42 Å et deux liaisons plus longues  $S-O(b)$  voisines de 1,54 Å. Un calcul simple montre que l'atome de soufre est déplacé de 0,15 (2) Å du centre de gravité du tétraèdre (suivant l'axe  $C_2$ ).

Le calcul des indices de valence des liaisons  $S-O$  d'après la méthode de Brown & Shannon (1973) donne des valeurs voisines de 1,8 pour les liaisons fortes  $S=O(t)$  et de 1,2 pour les liaisons  $S-O$  des ponts  $S-O-As$ .

On peut comparer ces longueurs  $S-O$  à celles de  $H_2SO_4$  (Pascard-Billy, 1965) ( $S-OH = 1,54$ ;  $S=O = 1,43$  Å); la liaison longue peut être comparée à une simple liaison  $S-O$  typique dans les ponts  $S-O-S$  dans  $Sb_2(S_2O_7)_3$  (Douglade & Mercier, 1979) où la valeur moyenne est de 1,62 Å, identique à celle du cycle  $S_3O_3$  dans  $S_3O_9$  (McDonald & Cruickshank, 1967); les liaisons courtes du groupe terminal  $SO_2$  sont voisines de 1,42 Å dans  $Sb_2(S_2O_7)_3$  et de 1,37 et 1,41 Å pour les liaisons axiales et équatoriales des groupes  $SO_2$  de  $S_3O_9$ . Ce déplacement du soufre conduit évidemment à des angles très ouverts entre les liaisons terminales [ $O(t)-S-O(t) \sim 120$ °] et à des angles plus fermés

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans les pyramides  $AsO_3$

$As(1)-O(11)$	1,837 (6)	$As(2)-O(12^I)$	1,820 (6)
$As(1)-O(21)$	1,804 (6)	$As(2)-O(22^{II})$	1,857 (6)
$As(1)-O(31)$	1,852 (6)	$As(2)-As(32^{III})$	1,833 (6)
$O(11)-O(21)$	2,578 (8)	$O(12^I)-O(22^{II})$	2,699 (8)
$O(11)-O(31)$	2,638 (8)	$O(12^I)-O(32^{III})$	2,478 (8)
$O(21)-O(31)$	2,456 (8)	$O(22^{II})-O(32^{III})$	2,591 (9)
$O(11)-As(1)-O(21)$	90,2 (0,4)	$O(12^I)-As(2)-O(22^{II})$	94,4 (0,5)
$O(11)-As(1)-O(31)$	91,3 (0,4)	$O(12^I)-As(2)-O(32^{III})$	85,4 (0,4)
$O(21)-As(1)-O(31)$	84,4 (0,4)	$O(22^{II})-As(2)-O(32^{III})$	89,2 (0,5)
$As(1) \cdots S(2)$	2,910 (2)	$As(2) \cdots S(1^I)$	2,920 (2)
$As(1) \cdots S(3)$	2,949 (2)	$As(2) \cdots S(2^{II})$	2,952 (2)
$As(1) \cdots S(3)$	2,920 (2)	$As(2) \cdots S(3^{III})$	2,868 (2)
$As(1)-O(11)-S(1)$	118,5 (0,3)	$As(2)-O(12^I)-S(1^I)$	120,3 (0,3)
$As(1)-O(21)-S(2)$	123,0 (0,3)	$As(2)-O(22^{II})-S(2^{II})$	119,5 (0,3)
$As(1)-O(31)-S(3)$	118,9 (0,3)	$As(2)-O(32^{III})-S(3^{III})$	116,1 (0,3)
$As(1)-E(1)$	1,22 (5)	$As(2)-E(2)$	1,23 (5)
$E(1)-O(11)$	2,71 (5)	$E(2)-O(12^I)$	2,72 (5)
$E(1)-O(21)$	2,73 (5)	$E(2)-O(22^{II})$	2,73 (5)
$E(1)-O(31)$	2,77 (5)	$E(2)-O(23^{III})$	2,78 (5)

Les indices supérieurs font référence aux atomes dans les positions équivalentes suivantes: nul  $x, y, z$ ; (i)  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$ ; (iii)  $-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$  où  $x, y, z$  correspondent aux coordonnées du Tableau 1.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans les tétraèdres SO<sub>4</sub>

S(1)—O(11)	1,544 (6)	S(2)—O(21)	1,548 (6)	S(3)—O(31)	1,533 (6)	} S—O(b)—As
S(1)—O(12)	1,543 (6)	S(2)—O(22)	1,555 (6)	S(3)—O(32)	1,542 (6)	
S(1)—O(13)	1,406 (7)	S(2)—O(23)	1,421 (7)	S(3)—O(33)	1,421 (7)	} S—O(t)
S(1)—O(14)	1,427 (7)	S(2)—O(24)	1,409 (7)	S(3)—O(34)	1,419 (7)	
O(11)—O(12)	2,382 (8)	O(21)—O(22)	2,397 (8)	O(31)—O(32)	2,380 (8)	
O(11)—O(13)	2,410 (9)	O(21)—O(23)	2,398 (9)	O(31)—O(33)	2,387 (9)	
O(11)—O(14)	2,408 (9)	O(21)—O(24)	2,415 (9)	O(31)—O(34)	2,429 (9)	
O(12)—O(13)	2,417 (9)	O(22)—O(23)	2,411 (9)	O(32)—O(33)	2,409 (9)	
O(12)—O(14)	2,383 (9)	O(22)—O(24)	2,419 (9)	O(32)—O(34)	2,384 (9)	
O(13)—O(14)	2,453 (9)	O(23)—O(24)	2,446 (9)	O(33)—O(34)	2,455 (9)	
O(11)—S(1)—O(12)	101,0 (0,6)	O(21)—S(2)—O(22)	101,1 (0,6)	O(31)—S(3)—O(32)	101,5 (0,6)	O(b)—S—O(b)
O(11)—S(1)—O(13)	109,4 (0,7)	O(21)—S(2)—O(23)	107,6 (0,7)	O(31)—S(3)—O(33)	107,8 (0,7)	} O(b)—S—O(t)
O(11)—S(1)—O(14)	108,2 (0,7)	O(21)—S(2)—O(24)	109,4 (0,7)	O(31)—S(3)—O(34)	110,7 (0,7)	
O(12)—S(1)—O(13)	110,0 (0,7)	O(22)—S(2)—O(23)	108,1 (0,7)	O(32)—S(3)—O(33)	108,7 (0,7)	
O(12)—S(1)—O(14)	106,6 (0,7)	O(22)—S(2)—O(24)	109,3 (0,7)	O(32)—S(3)—O(34)	107,2 (0,7)	
O(13)—S(1)—O(14)	119,9 (0,7)	O(23)—S(2)—O(24)	119,7 (0,7)	O(33)—S(3)—O(34)	119,6 (0,7)	O(t)—S—O(t)

pour les liaisons des ponts [O(b)—S—O(b) ~ 101°]; les quatre autres angles sont voisins de 109°.

Le caractère covalent de ce groupe SO<sub>4</sub> apparaît donc nettement car dans les sulfates ioniques, les liaisons S—O sont proches de 1,46 Å; dans le cas de sulfate de vanadyle VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Tachez, Théobald, Watson & Mercier, 1979), la liaison S—O du pont S—O...V a une longueur de 1,50 (4) Å; la distinction est particulièrement nette avec les sulfates d'antimoine(III) dans lesquels les liaisons S—O des ponts S—O...Sb ont des longueurs comprises entre 1,48 et 1,52 Å (Douglade & Mercier, 1979).

L'examen des spectres Raman de As<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> met nettement en relief les modes de vibrations relatifs aux groupes SO<sub>2</sub>; les vibrations ν<sub>s</sub> SO<sub>2</sub> sont à 1165 et 1185 cm<sup>-1</sup> alors que les modes antisymétriques ν<sub>as</sub> SO<sub>2</sub> apparaissent à 1350 et 1370 cm<sup>-1</sup>. Dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cristallisé (Goypiro, 1976) dans lequel les longueurs S—OH et S—O sont voisines de celles de ce corps, les modes apparaissent sensiblement aux mêmes fréquences (respectivement à 1170 et 1390 cm<sup>-1</sup>). On peut également à la limite, comparer ce corps au sulfate d'éthyle (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> où les modes correspondants apparaissent à 1187 et 1415 cm<sup>-1</sup> (Robinson, 1961). Les sulfates ioniques métalliques sont eux caractérisés par une raie Raman très forte (ν<sub>1</sub> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) vers 990 cm<sup>-1</sup>.

La conclusion de cette étude est qu'à la différence du sulfate d'antimoine, le sulfate d'arsenic est un sulfate à caractère covalent dans lequel les liaisons As—O sont comparables à celles de As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, chaque groupement SO<sub>4</sub> comprenant un groupe SO<sub>2</sub> libre avec des liaisons très fortes (indice ~ 1,8) et un groupe SO<sub>2</sub> formant un pont entre deux atomes d'arsenic (As—O—S—O—As), les liaisons ayant un caractère voisin de celui d'une simple liaison.

Nous remercions vivement MM Faure et Loiseleur de l'Université de Lyon I pour l'aide et les conseils qu'ils nous ont apportés.

#### Références

- ADIE, R. H. (1889). *J. Chem. Soc.* **55**, 157–163.  
 ALMIN, K. E. & WESTGREN, A. (1942). *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* **15B**, (22), 1–6.  
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.  
 DOUGLADE, J. & MERCIER, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1062–1067.  
 DOUGLADE, J., MERCIER, R. & VIVIER, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3163–3168.  
 FRUEH, A. J. (1951). *Am. Mineral. J.* pp. 833–838.  
 GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.  
 GOYPIRON, A. (1976). Thèse d'Etat. Paris.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 McDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 48–51.  
 MERCIER, R. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 508–517.  
 MERCIER, R., DOUGLADE, J. & BERNARD, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2787–2791.  
 PASCARD-BILLY, C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 827–829.  
 PERTLIK, F. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 755–762.  
 ROBINSON, E. A. (1961). *Can. J. Chem.* **39**, 247–255.  
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.  
 TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 249–254.  
 TACHEZ, M., THÉOBALD, F., WATSON, K. J. & MERCIER, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1545–1550.