

Structure Cristalline de $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$

PAR RENÉ MERCIER, JACQUES DOUGLADE ET FRANÇOIS THEOBALD

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon, 32 rue Mégevand, 25000 Besançon, France

(Reçu le 6 janvier 1975, accepté le 28 février 1975)

The structure of $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ has been determined by single-crystal X-ray techniques. The crystals are tetragonal, space group $P4_12_12$ or $P4_32_12$, with $a=6.59$, $c=17.04$, $Z=4$. An R value of 0.075 has been obtained after refinement by the least-squares method on 281 independent reflexions. The structure consists of molecular units built with two $[\text{SO}_4]$ tetrahedra and two $[\text{SbO}_3]$ pyramids sharing corners; the blocks ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$) are linked by van der Waals bonds between oxygen atoms.

Le composé cristallisé $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ obtenu par Dexter (1868) et par Adie (1890) a été re préparé par la méthode suivante: on dissout 18 g à 26 g de Sb_2O_3 dans un litre d'acide sulfurique 12 M à 16 M par chauffage du mélange à 180°C en tube scellé, puis on refroidit lentement jusqu'à 20°C. Des cristaux ayant la forme de bi-pyramides quadratiques se déposent. Ils répondent à la formule $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$.

Le composé $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ hygroscopique est étudié en tubes de Lindemann de 0,3 mm. Le diagramme de diffraction X de la poudre est indexé dans le Tableau 1. La densité mesurée par pycnométrie dans la solution mère d'acide sulfurique est proche de 4. La maille est quadratique et contient quatre unités formulaires $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ ($V=740 \text{ \AA}^3$) (Tableau 2). Les groupes spatiaux possibles sont $P4_12_12$ et $P4_32_12$. La détermina-

tion de la structure peut se faire indifféremment dans l'un ou l'autre groupe puisqu'ils sont chimiquement équivalents; le groupe utilisé est $P4_12_12$ ($n^\circ 92$).

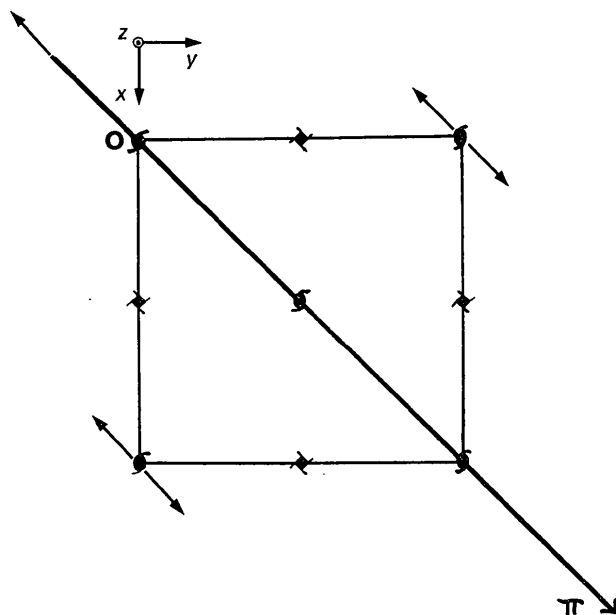
Tableau 1. Indexation du spectre X de poudre de $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$

* Raies utilisées pour affiner les paramètres de la maille.

$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I/I_0(\text{Cu } K\alpha)$
0 1 2	5,19	5,213	82
1 1 0	4,67	4,659	13
1 1 1	4,51	4,495	22
0 0 4	4,27	4,262	32
*0 1 4	3,585	3,579	87
*0 2 1	3,232	3,235	50
*0 2 2	3,078	3,073	35
*0 2 3	2,854	2,850	12
0 1 6	2,605	2,609	100
0 2 4		2,606	
1 2 4	2,420	2,424	23
1 1 6		2,426	
*2 2 1	2,305	2,308	30
0 1 7	2,274	2,284	8
*1 2 5	2,232	2,229	18
1 1 7	2,157	2,158	27
2 2 3		2,155	
*0 1 8	2,030	2,028	47
0 2 7	1,960	1,958	25
1 3 3		1,956	
1 2 7	1,875	1,877	19
1 3 4		1,872	
*2 3 1	1,815	1,817	14
*1 2 8	1,725	1,727	10
2 2 7	1,681	1,683	7
1 3 6		1,680	
0 2 9	1,641	1,642	4
0 4 1		1,640	
0 4 2	1,616	1,617	11

Tableau 2. Constantes cristallographiques de $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$

Système: tétragonal
 Paramètres
 $a=6,59 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $c=17,04 \pm 0,03 \text{ \AA}$
 Groupe spatial: $P4_12_12$ ou $P4_32_12$
 $D_m=4,0 \text{ g cm}^{-3}$
 $D_c=4,05$
 $Z=4$

Fig. 1. Trace $O\pi$ du plan $(\bar{1}10)$ sur le plan xOy . Cette trace $O\pi$ est colinéaire à un axe binaire.

Le monocristal est orienté de façon que le vecteur a soit parallèle à l'axe de la tête goniométrique. Nous avons enregistré 281 réflexions indépendantes $0kl-5kl$ à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante (radiation $\text{Mo K}\alpha$: $\lambda=0,711 \text{ \AA}$) pour des valeurs de $\sin \theta/\lambda$ comprises entre 0,095 et 0,636. Les intensités, mesurées à l'aide d'un microdensitomètre, ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Compte tenu de la multiplicité des sites en position générale $8(b)$, il apparaît que l'atome d'oxygène au moins se trouve dans un site particulier $4(a)$: $x, x, 0$. Outre la localisation de cet atome, il faut, pour connaître la structure, déterminer six positions atomiques différentes dans le huitième de maille ($0 < x < \frac{1}{2}$, $0 < y < \frac{1}{2}$, $0 < z < \frac{1}{2}$) soit un atome Sb, un atome S et quatre atomes O.

Tableau 3. Coordonnées des atomes dans $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$

	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$	Position
Sb	0,4782 (1)	0,6505 (1)	0,0923 (2)	0,80 (3)	8 (b)
S	0,1473 (2)	0,5338 (3)	-0,0536 (3)	1,03 (4)	8 (b)
O(1)	-0,0002 (8)	0,3747 (9)	-0,0460 (12)	1,09 (10)	8 (b)
O(2)	0,2066 (8)	0,6099 (13)	0,0230 (9)	1,95 (12)	8 (b)
O(3)	0,3292 (15)	0,4630 (13)	-0,0985 (10)	2,40 (15)	8 (b)
O(4)	0,0468 (12)	0,6969 (10)	-0,0948 (11)	1,88 (13)	8 (b)
O(5)	0,6378 (8)	0,6378 (8)	0	1,31 (11)	4 (a)

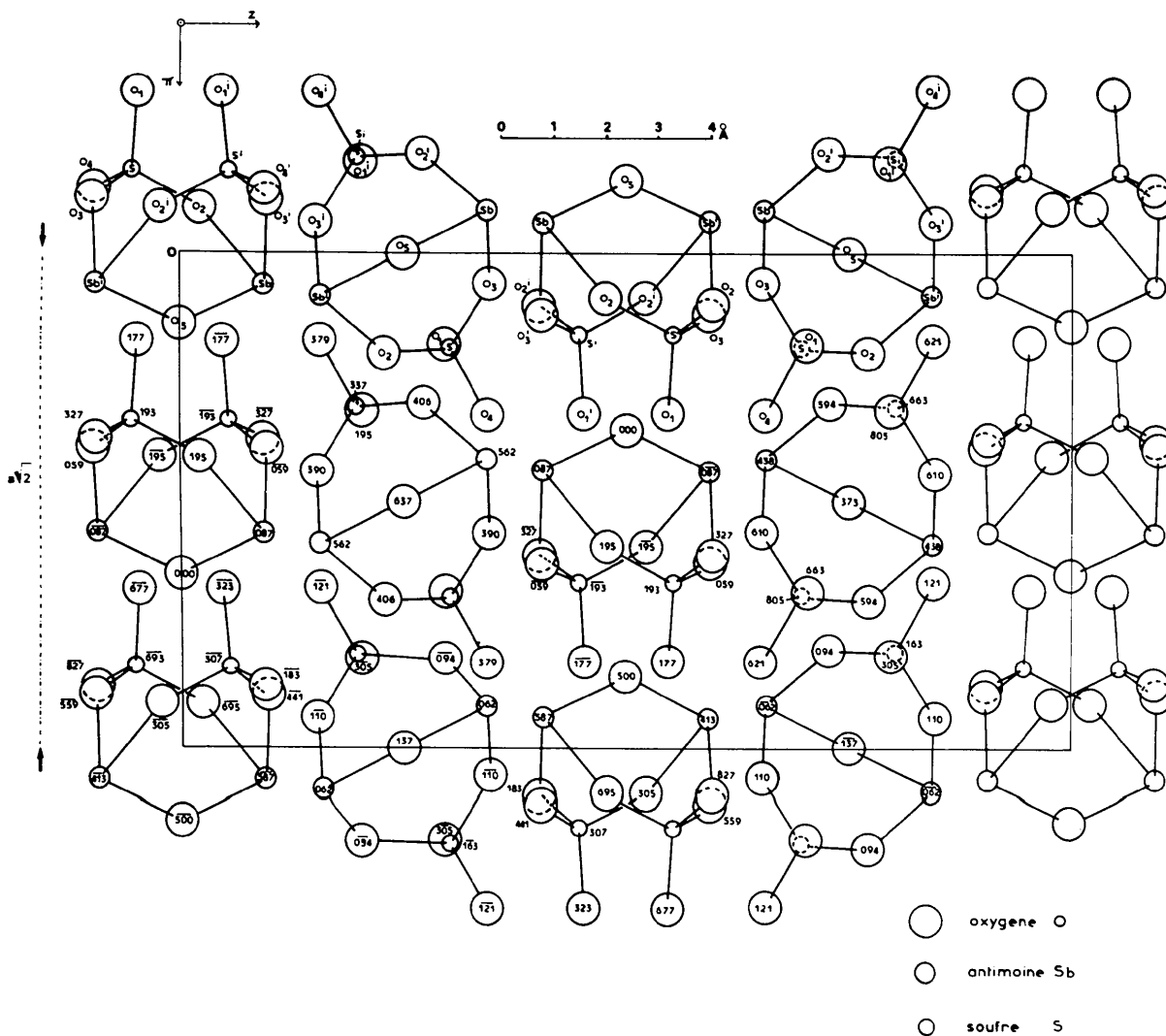


Fig. 2. Projection orthogonale de la structure sur le plan $(\bar{T}10)$. Les nombres de trois chiffres indiquent les cotes exprimées en millièmes de $a/2$. Les atomes d'oxygène sont accompagnés d'un indice de 1 à 5 qui précise le type de l'atome. Dans une molécule, les atomes X^1 et X sont symétriques par rapport à un axe binaire passant par l'atome d'oxygène particulier O(5).

La structure a été déterminée par la méthode classique de l'atome lourd. L'étude de la fonction de Patterson $P(uvw)$ a permis de localiser l'atome d'antimoine en position générale ($x=0,02$; $y=0,15$; $z=0,155$). L'affinement de cette position (facteur $R=0,24$) a été réalisé par une méthode des moindres carrés mise au point par Saux & Galy (1967, non publiée). Une synthèse de Fourier utilisant l'atome d'antimoine a permis de placer le soufre ($R=0,18$), une nouvelle synthèse de Fourier avec ces deux atomes permettant ensuite de proposer des positions assez précises pour les atomes d'oxygène (quatre en position générale, un dans un site particulier). L'affinement des paramètres de positions de ces sept atomes (Tableau 3) a permis d'abaisser le facteur $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ à 0,088; les facteurs d'agitation thermique isotropes B ont été atteints directement par un affinement qui a conduit à $R=0,075$.* Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux que McMaster, Kerr Del Grande, Mallet & Hubbel (1969) ont donné pour les atomes neutres Sb, S et O.

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30976: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

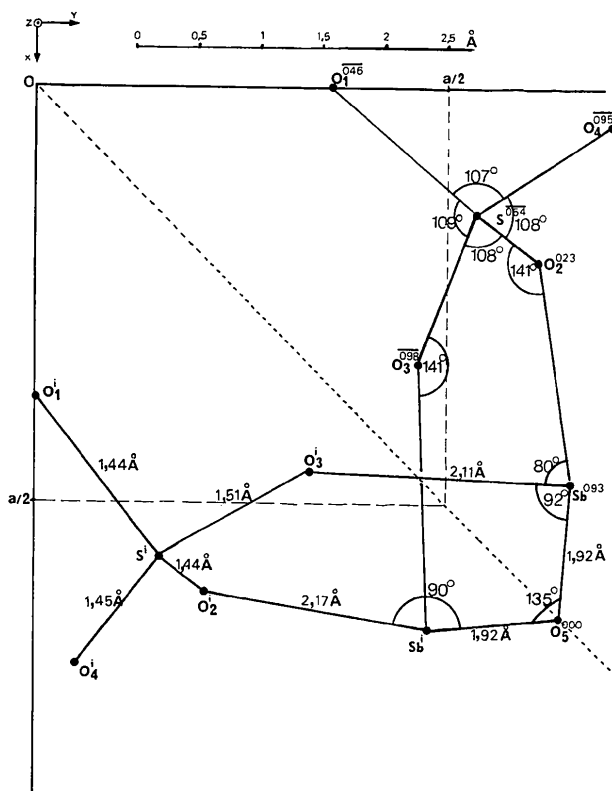


Fig. 3. Projection d'une molécule sur le plan (001). Les cotes des atomes X sont exprimées en millièmes de c . Les atomes X possèdent les coordonnées définies dans le Tableau 3, les atomes Xⁱ ont pour coordonnées (y, x, \bar{z}).

Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption compte tenu du faible coefficient d'absorption du cristal ($\mu = 80 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\mu}_r \approx 0,8$).

Description de la structure

La structure de $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ est clairement mise en évidence lorsque l'on considère la projection des atomes parallèlement à la direction $[\bar{1}10]$ sur le plan $(\bar{1}10)$, plan contenant c et la bissectrice $O\pi$ des axes Ox et Oy ($O\pi$ est un axe binaire); la trace $O\pi$ est représentée sur la Fig. 1.

La Fig. 2, représentant la projection de la structure sur le plan $(\bar{1}10)$, fait apparaître des blocs indépendants bien séparés les uns des autres laissant à penser que la structure est moléculaire. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons de van der Waals entre atomes d'oxygène de 'molécules' voisines.

(a) Caractéristiques des molécules

Chaque bloc correspond à une unité formulaire $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ et possède un axe de symétrie binaire passant par l'atome d'oxygène particulier O(5). Cet atome est commun à deux pyramides SbO_3 lesquelles sont, par ailleurs, unies à deux groupes tétraédriques SO_4 [atomes d'oxygène communs: O(2) et O(3)].

Cette disposition moléculaire est ainsi formée par deux cycles hexagonaux de forme chaise ayant en commun le groupement $\text{Sb}-\text{O}(5)-\text{Sb}^I$. Hormis cette partie commune, les plans moyens de chaque cycle sont sensiblement orthogonaux comme cela apparaît lorsque l'on considère la projection d'une molécule sur le plan (001) (Fig. 3).

L'atome d'antimoine se situe à l'un des sommets d'une pyramide SbO_3 , les trois angles $\text{O}-\text{Sb}-\text{O}$ étant

Tableau 4. Distances interatomiques et angles des groupements SbO_3

	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$	Sb_2O_3 orthorhombique (Svensson, 1974)
(a) Liaisons Sb-O (Å) (Ecart-type = 0,005 Å)		
Sb-O(5)	1,921	1,977
Sb-O(2)	2,171	2,019
Sb-O(3)	2,108	2,023
(b) Arêtes O-O (Å) (Ecart-type = 0,007 Å)		
O(2)-O(3)	2,747	2,592
O(2)-O(5)	2,897	2,617
O(3)-O(5)	2,894	
(c) Angles O-Sb-O (°) (Incertitude = 1°)		
O(2)-Sb-O(3)	79,8	79,8
O(2)-Sb-O(5)	89,9	91,9
O(3)-Sb-O(5)	91,7	98,1
Sb-Sb ^I	3,56 Å	la plus courte distance Sb-Sb est 3,394 Å
Sb-O(5)-Sb ^I	135°	Sb-O(1)-Sb ^I 130,8°
Sb-O(2)-S	141°	Sb-O(2)-Sb ^{III} 116,2°

voisins de 90° (Tableau 4). La liaison Sb-O(5) (1,92 Å) est sensiblement plus courte que les liaisons Sb-O(2) (2,17 Å) et Sb-O(3') (2,11 Å).

Il est intéressant de comparer ces distances avec celles des liaisons Sb-O existant dans les deux variétés allotropiques de Sb_2O_3 :

- dans la sénarmontite [Bozorth (1923) puis Almin & Westgren (1942)], ainsi que dans la valentinite [Buerger & Hendricks (1937) puis Svensson (1974)], les longueurs des liaisons Sb-O sont proches de 2,0 Å (Tableau 4).

Il semble donc que dans $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ il y ait un renforcement des liaisons Sb-O(5)-Sb¹ au détriment des

liaisons Sb-O dans lesquelles interviennent les atomes O(2) et O(3) jouant le rôle de 'pont' entre les atomes Sb et S.

Les quatre atomes d'oxygène du groupement SO_4 sont de deux types:

- les atomes O(2) et O(3) relient les atomes Sb et S,
- les atomes O(1) et O(4) sont uniquement reliés au

soufre pour constituer un groupe SO_2 .

L'ensemble de ces quatre atomes forme un tétraèdre presque régulier: toutefois, l'atome de soufre est déplacé par rapport au centre de gravité de ce tétraèdre (Tableau 5, Fig. 3). On s'attendrait à ce que la symé-

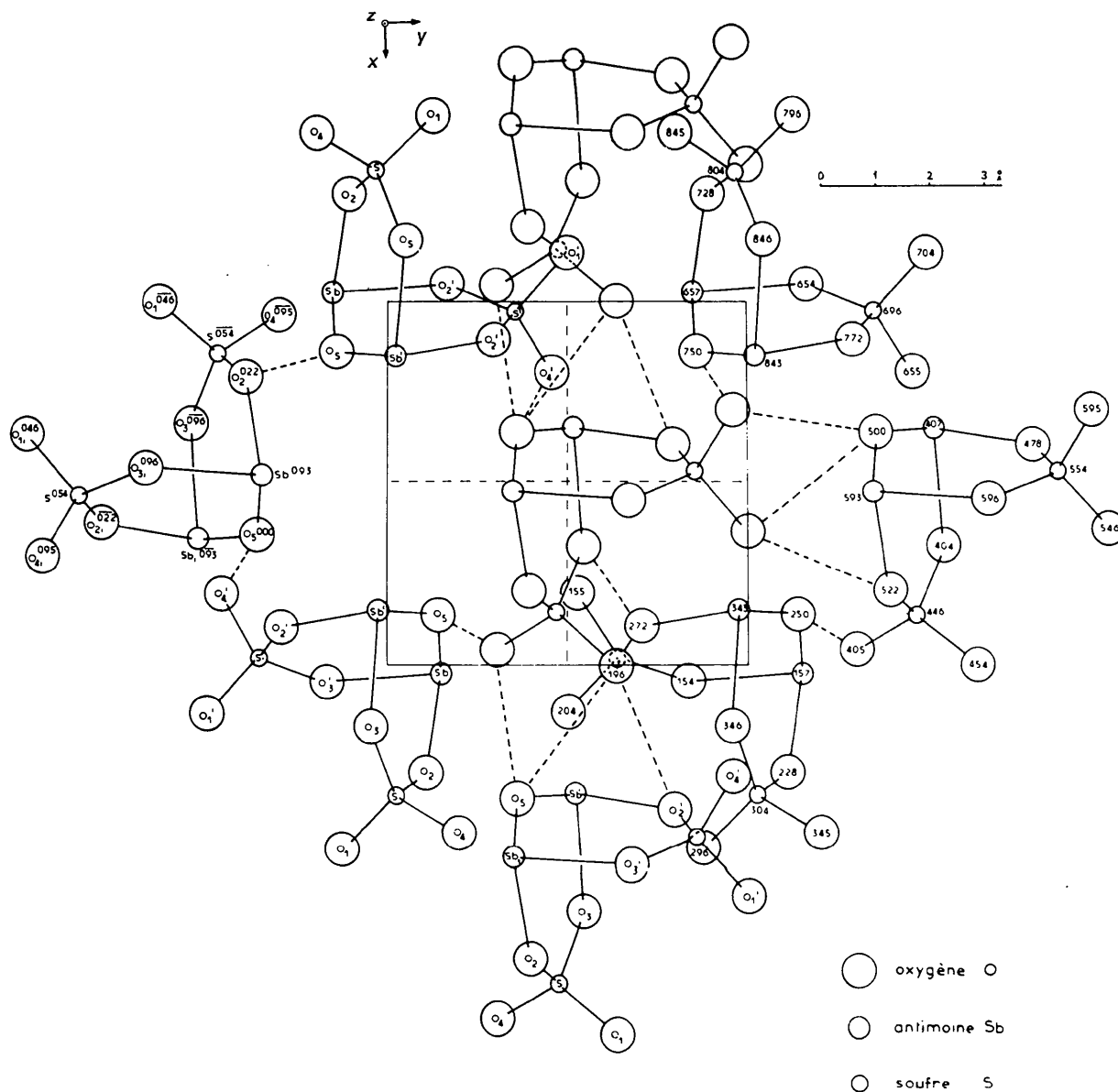


Fig. 4. Projection de quelques molécules voisines sur le plan (001). Tous les atomes de la maille ne sont pas représentés. On a fait figurer des molécules extérieures à la maille afin de mettre en évidence les dispositions relatives des molécules $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$. Les liaisons de van der Waals entre atomes d'oxygène sont représentées par des tirets.

trie du groupe SO_4 soit du type C_{2v} . Or, l'examen des distances S-O montre qu'elle serait plus proche d'une symétrie C_{3v} , les atomes O(1), O(3), O(4) étant à égale distance de l'atome de soufre (S-O = 1,45 Å).

Tableau 5. Distances interatomiques et angles des groupements SO_4

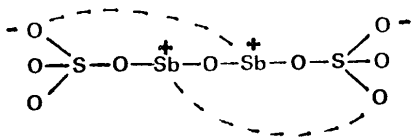
(a) Liaisons S-O (Å) (Ecart-type = 0,003 Å)			
S-O(1)	1,440	S-O(3)	1,507
S-O(2)	1,443	S-O(4)	1,453
(b) Arêtes O-O (Å) (Ecart-type = 0,005 Å)			
O(1)-O(2)	2,372	O(2)-O(3)	2,388
O(1)-O(3)	2,403	O(2)-O(4)	2,348
O(1)-O(4)	2,320	O(3)-O(4)	2,480
(c) Angles O-S-O (°) (Incertitude = 1°)			
O(1)-S-O(2)	110,7	O(2)-S-O(3)	108,0
O(1)-S-O(3)	109,2	O(2)-S-O(4)	108,4
O(1)-S-O(4)	106,6	O(3)-S-O(4)	113,8

Ces observations permettent de discuter de la nature des liaisons à l'intérieur des groupements $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$. On peut imaginer que la structure est fortement ionique et constituée par un cation $\text{Sb}_2\text{O}_4^{4+}$ et deux anions SO_4^{2-} de telle sorte que $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ peut être formulé $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$; en effet:

- d'une part, les liaisons Sb-O(2) et Sb-O(3¹) sont nettement plus longues que la liaison Sb-O(5) (Tableau 4) et leurs longueurs sont comparables à la somme des rayons ioniques des ions Sb^{3+} et O^{2-} [2,16 Å; Sanderson (1960)],

- d'autre part, les longueurs des liaisons S-O sont comparables à celles qui existent dans de nombreux sulfates métalliques.

Toutefois, cette première hypothèse est sans doute trop simpliste et ne rend pas compte, en particulier, de la symétrie type C_{3v} du groupe O(3)-S-O. Une autre hypothèse intermédiaire entre une structure purement moléculaire et une structure à caractère ionique est envisageable; c'est celle qui consiste à imaginer un déplacement de charges obtenu en 'coupant' la liaison Sb-O(2) des cycles de façon à obtenir un 'zwitterion' correspondant à un sulfate unidentale représenté par la formule développée plane suivante:



(b) Empilement des blocs moléculaires

Chaque bloc $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ est en contact avec 12 blocs voisins, la cohésion étant assurée par des forces de van der Waals entre atomes d'oxygène. En effet, les contacts oxygène-oxygène intermoléculaires sont

tels que les distances O...O correspondantes sont comprises entre 2,95 et 3,10 Å comme dans Sb_4O_6 cubique (Buerger & Hendricks, 1937) alors que le rayon de van der Waals de l'oxygène est égal à 1,4 Å.

Sur la Fig. 4 sont représentées quelques molécules projetées sur le plan (001), les contacts entre elles étant représentés par des pointillés. L'empilement des molécules peut être analysé schématiquement en considérant chacune d'elles comme une sphère dont le centre est celui du centre de gravité. Les centres de gravité se projettent sur le plan xOy , approximativement, soit aux sommets de la maille carrée (paramètre a) pour les molécules ayant leur atome O(5) en $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$, soit aux centres des mailles pour les molécules ayant O(5) en $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. La structure consiste ainsi en des couches parallèles au plan (001), chacune étant engendrée par des sphères au contact les unes des autres et dont le motif est constitué par quatre sphères ($R = 3,3$ Å) dont les centres forment un carré de côté égal à a . Les couches sont décalées de $c/4$ et déterminent un empilement selon la séquence 121... Cet empilement est comparable à celui qui existe dans les métaux de structure cubique à faces centrées.

Cette structure peut être envisagée en fonction du volume occupé par l'anion oxygène. Andersson, Åström, Galy & Meunier (1973) ont montré que dans différents oxydes de Sb^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , le volume de la paire inerte et du cation correspondant est voisin de celui de l'anion oxygène. Cela est vérifié dans Sb_2O_3 orthorhombique (Svensson, 1974) où la paire $5s^2$ de Sb a pu être localisée; dans cet oxyde, en divisant le volume de la maille par le nombre d'atomes Sb et O présents, l'auteur trouve que le volume par anion est de 16,6 Å³. Dans le cas de $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, la paire non liée de Sb joue également un rôle stéréochimique puisque le même type de calcul conduit à un volume par ion oxygène de 16,8 Å³. Cette paire d'électrons dirigée vers l'extérieur de la pyramide SbO_3 et donc de la molécule $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, joue vraisemblablement un rôle dans la cohésion de la structure.

Références

- ADIE, R. H. (1890). *J. Chem. Soc.* **57**, 541-545.
 ALMIN, K. E. & WESTGREN, A. (1942). *Ark. Kem. Min. Geol.* **15B**, no. 22, 1-6.
 ANDERSSON, S., ÅSTRÖM, A., GALY, J. & MEUNIER, G. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 187-190.
 BOZORTH, R. M. (1923). *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 1621-1627.
 BUERGER, M. J. & HENDRICKS, S. B. (1937). *Z. Kristallogr.* **98**, 1-30.
 DEXTER, W. P. (1968). *J. prakt. Chem.* **106**, 134-137.
 McMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Natl. Bur. Stand. Compilation of X-ray Cross Sections (UCRL-50 174 Sec II Rev. 1)* (TID 4500 UC-34 Physics).
 SANDERSON, R. T. (1960). *Inorganic Chemistry-Chemical Periodicity*, p. 136. New York: Reinhold.
 SVENSSON, C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 458-461.