

## Structure Cristalline de $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

PAR JACQUES DOUGLADE, RENÉ MERCIER ET HERVÉ VIVIER

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

(Reçu le 20 mars 1978, accepté le 16 mai 1978)

The crystal structure of  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [or  $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] has been established from X-ray intensities collected on a four-circle Nonius CAD-4 diffractometer with Mo  $K\alpha$  radiation. This compound crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ , with  $a = 6.516$  (1),  $b = 13.163$  (1),  $c = 6.798$  (1) Å,  $\beta = 126.09$  (1)°,  $Z = 2$ ,  $V = 471.2$  Å<sup>3</sup>. The structure has been determined by Fourier syntheses; the H atoms were located by difference syntheses. After anisotropic least-squares refinement for non-hydrogen atoms and isotropic refinement for H atoms, the final unweighted  $R$  value was 0.039 for 1614 independent reflexions. The structure contains 'molecular units' of  $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$  built around two  $\text{SbO}_3$  polyhedra sharing edges and two  $\text{SO}_4$  tetrahedra sharing the third corners of the  $\text{SbO}_3$  pyramids (2.044, 2.059, 2.155 Å). There is a fourth bond  $\text{Sb} \cdots \text{OH}_2$  (2.286 Å) linking this block with a water molecule. The  $\text{SO}_4$  groups are the only hydrogen-bond acceptors in the structure.

### Introduction

La détermination de la structure de ce corps entre dans le cadre d'une étude systématique du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entreprise depuis quelques années dans le but de déterminer, en particulier, la nature des espèces présentes dans des solutions d'acide sulfurique et d'oléum renfermant  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Douglade, 1976); ces solutions conduisent à l'obtention de phases cristallisées en équilibre stable ou métastable; la connaissance de la structure de ces cristaux permet de corroborer les hypothèses faites sur la nature des ions présents en solution. Nous avons ainsi publié récemment les structures de  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  [ou  $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ ] (Mercier, Douglade & Theobald, 1975) et de  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  [ou  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ] (Mercier, Douglade & Bernard, 1976). Ces premières études confirment l'activité stéréochimique de la paire non liée de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  entraînant une coordination particulière de l'atome métallique (Andersson, Åström, Galy & Meunier, 1973). Outre cet aspect de la coordination de  $\text{Sb}^{\text{III}}$ , la présente étude a pour but la localisation du groupe OH et de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  permettant par la suite d'analyser les processus de décomposition de cette phase en le composé anhydre  $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ .

Adie (1890) signale l'existence d'un composé répondant à la composition  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sans qu'aucune étude ultérieure ne précise les caractéristiques de ce corps. Signalons que, mise à part l'étude récente de Bovin (1976) sur la structure de  $\text{Sb}_6\text{O}_7 \cdot (\text{SO}_4)_2$ , aucune autre structure de 'sulfate d'antimoine(III)' n'a été publiée à ce jour.

### Résultats expérimentaux

Des monocristaux de  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ont été obtenus par dissolution à l'ébullition de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 à 12 M) (25 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  l<sup>-1</sup>). Ces solutions, maintenues ensuite à 20°C, laissent déposer lentement des cristaux incolores pouvant atteindre 3 à 4 mm. Leur forme est prismatique avec des faces de dimensions comparables; ce composé est stable à l'air ambiant. Les dosages de  $\text{Sb}^{\text{III}}$  (par  $\text{BrO}_3^-$ ) et de  $\text{SO}_4^{2-}$  (par  $\text{BaSO}_4$ ) sont compatibles avec cette formule; des analyses par thermogravimétrie montrent que ce corps se décompose, par chauffage, en deux étapes conduisant finalement à 120°C au corps anhydre  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ .

L'étude cristallographique préalable de monocristaux, effectuée sur des enregistrements photographiques en chambres de Weissenberg et de Buerger, indique que le système est monoclinique et que les extinctions systématiques ( $h0l$ ,  $l = 2n + 1$ ; et  $0k0$ ,  $k = 2n + 1$ ) sont caractéristiques du groupe d'espace  $P2_1/c$ .

La densité, mesurée par pycnométrie dans de l'odichlorobenzène, est égale à 3,52 g cm<sup>-3</sup> et se trouve en bon accord avec la densité théorique  $d = 3,56$  g cm<sup>-3</sup> correspondant à deux unités formulaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  par maille.

Les mesures d'intensité ont été faites sur le diffractomètre automatique quatre cercles Enraf–Nonius CAD-4 du Centre de Diffraction automatique de Lyon en utilisant la radiation  $K\alpha$  émise par un tube à anticathode de molybdène ( $\lambda = 0,7107$  Å). Les dimensions du cristal utilisé (voisines de 0,2 mm;  $\mu r \sim 0,6$ ) ont

permis une détermination précise des paramètres cristallographiques (Tableau 1) à partir d'une analyse par moindres carrés sur les coordonnées de 25 réflexions indépendantes. Les intensités ont ensuite été collectées avec un défilement  $\omega-2\theta$  pour des angles  $\theta$  inférieurs à  $32^\circ$ ; sur un nombre total de 1850 réflexions analysées, seules ont été retenues 1614 réflexions indépendantes dont l'intensité satisfait au test  $I > 2,5\sigma(I)$ . L'absorption a été négligée et seules les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées sur ces intensités. L'intensité d'une réflexion

de contrôle, mesurée toutes les heures, indique une bonne stabilité du cristal (fluctuations inférieures à 3%).

Le spectre de diffraction X de poudre indexé à partir des paramètres du Tableau 1 figure dans le Tableau 2. Il est à noter que la fiche ASTM n° 1-0392 libellée ' $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ' correspond en fait, sans ambiguïté, au composé présent:  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , compte-tenu de la similitude des indications de la fiche ( $d$ , intensité) et du spectre de diffraction X de notre composé.

### Détermination de la structure

La résolution de la structure implique la localisation de 11 atomes indépendants dans l'unité asymétrique (1 Sb, 1 S, 6 O, 3 H) dans le groupe  $P2_1/c$ .

Une synthèse de Patterson tri-dimensionnelle permet de situer l'atome lourd Sb en position générale 4(e); un affinement en trois cycles sur les coordonnées de cet atome conduit à  $R = 0,32$ . Une synthèse de Fourier différence permet ensuite de localiser l'atome de soufre et les six atomes d'oxygène en position générale. Un affinement, par blocs diagonaux concernant les coordonnées de ces huit atomes et les facteurs d'agitation thermique isotrope, conduit à un facteur de fiabilité non pondéré  $R$  égal à 0,065 ( $R = \sum |F_o - |F_c||/F_o$ ). Un affinement en trois itérations intéressant les coordonnées et les facteurs d'agitation anisotrope  $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$  fait décroître l'indice  $R$  jusqu'à 0,043.

La position des trois atomes d'hydrogène a pu être déterminée par l'examen de la série de Fourier différence consécutive à cet affinement. Les coordonnées de ces trois atomes ont alors été affinées en agitation isotrope en imposant à chaque atome d'hydrogène une valeur de  $B$  égale au coefficient d'agitation thermique de l'atome d'oxygène auquel il est lié [soit  $1,17 \text{ \AA}^2$  pour H(1) lié à O(15) et  $1,82 \text{ \AA}^2$  pour H(2) et H(3) reliés à O(6)], tout en poursuivant l'affinement anisotrope pour les autres atomes. L'indice d'accord  $R$

Tableau 1. Constantes cristallographiques de  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Système: monoclinique			
Groupe d'espace: $P2_1/c$			
$a$	6,516 (1) Å	$\beta$	126,09 (1)°
$b$	13,163 (1)	$V$	471,2 Å <sup>3</sup>
$c$	6,798 (1)	$Z$	2
$D_x$	3,56 g cm <sup>-3</sup>	$\mu(\text{Mo K}\alpha)$	63 cm <sup>-1</sup>
$D_m$	3,52		

Tableau 2. Indexation du spectre de diffraction X de poudre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Méthode: Debye-Scherrer; chambre cylindrique Siemens; diamètre: 114,6 mm; rayonnement: Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ). La mesure de l'intensité des raies a été effectuée à l'aide d'un microdensitomètre Joyce-Loebl, la raie 021 la plus intense étant prise comme référence d'intensité  $I_0 = 100$ .

$hkl$	$d_o$ (Å)	$d_c$ (Å)	$I/I_0$ (021)
1 1 $\bar{1}$	5,41	5,404	45
1 0 0	5,27	5,266	52
0 1 1	5,07	5,070	67
1 2 $\bar{1}$	4,40	4,404	32
0 2 1	4,22	4,218	100
1 2 0	4,11	4,112	25
0 3 1	3,430	3,428	37
0 4 0	3,290	3,291	72
2 1 $\bar{1}$	3,135	3,136	87
2 0 2	2,965	2,963	27
1 1 1	2,940	2,940	12
2 2 $\bar{1}$	2,898	2,899	68
2 1 2	2,892	2,891	73
1 4 0	2,792	2,791	33
0 0 2		2,747	
1 2 1	2,745	2,742	46
0 1 2	2,689	2,689	73
1 3 2	2,682	2,681	56
2 3 $\bar{1}$	2,600	2,600	43
2 1 0	2,581	2,582	37
1 5 $\bar{1}$	2,404	2,406	34
0 3 2	2,330	2,328	28
2 3 0	2,258	2,258	46
2 1 3	2,214	2,215	10
3 0 2	2,170	2,168	23
1 1 3		2,143	
3 1 2	2,141	2,139	45
2 2 3	2,126	2,126	28

Tableau 3. Coordonnées relatives ( $\times 10^4$ ,  $\times 10^3$  pour les atomes d'hydrogène) et déviations standard

	$x$	$y$	$z$
Sb	573 (1)	1137 (1)	1545 (1)
S	3980 (2)	6616 (1)	3238 (2)
O(1)	2911 (8)	5863 (3)	4152 (8)
O(2)	2134 (9)	7424 (3)	1976 (10)
O(3)	4347 (9)	6020 (3)	1630 (9)
O(4)	6424 (8)	6958 (3)	5348 (9)
O(5)	1169 (8)	-398 (3)	1925 (7)
O(6)	2120 (10)	874 (3)	5519 (9)
H(1)	246 (25)	-53 (11)	364 (26)
H(2)	303 (27)	46 (12)	591 (28)
H(3)	264 (17)	121 (6)	680 (17)

final est de 0,039\* pour les 1614 réflexions, avec 82 paramètres affinés. Les variations des paramètres, lors du dernier cycle, sont inférieures au dixième des variations standard correspondantes. Les coordonnées atomiques sont présentées dans le Tableau 3. Les facteurs de diffusion atomiques utilisés sont ceux des atomes neutres Sb, S, O, H figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

**Description de la structure**

La description de la structure peut être faite, tout d'abord, sans considérer les atomes d'hydrogène. La

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33679: 10 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.

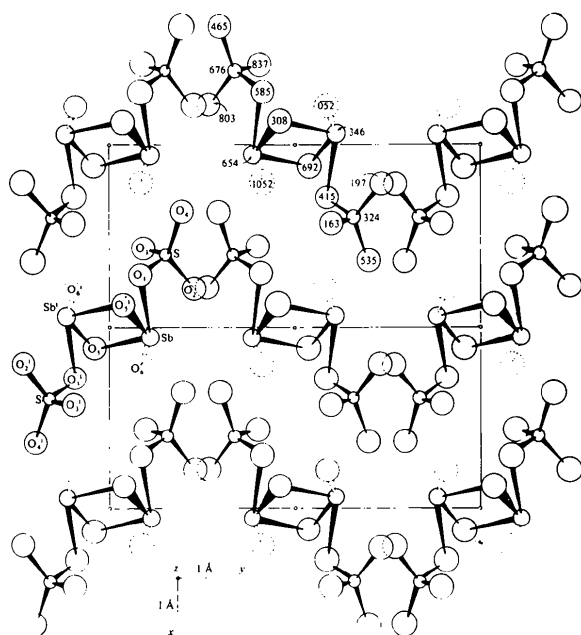


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $xOy$ . Les atomes d'hydrogène et les liaisons hydrogène ne sont pas représentés. L'oxygène O(6), en pointillés, correspond à la molécule  $H_2O$  reliée au bloc moléculaire  $Sb_2(OH)_2(SO_4)_2$  par une liaison  $Sb-O(6)$ .

projection de la structure sur le plan  $xOy$  (Fig. 1) montre ainsi l'existence de 'blocs moléculaires' autour de centres d'inversions et bâtis à partir de deux pyramides  $SbO_3$ , ayant une arête commune  $O(5)-O(5')$ , le 3ème sommet de chaque pyramide appartenant également à un tétraèdre  $SO_4$ . L'atome O(6) n'appartient pas à cette 'molécule'; il constitue la molécule  $H_2O$  qui joue un rôle dans la cohésion de la structure en reliant les 'blocs moléculaires' par liaison hydrogène ainsi que par une liaison  $Sb-O(6)$  plus faible qui correspond à la 4ème liaison  $Sb-O$  de  $Sb^{III}$  évoquée par de nombreux auteurs et dont nous discuterons plus loin.

Nous avons représenté sur la Fig. 2 l'environnement des groupes OH: les deux liaisons OH de la molécule  $H_2O(6)$  sont dirigées vers des atomes d'oxygène de groupes  $SO_4$  différents; l'atome O(5) est porteur du proton H(1) de telle sorte que ce groupe hydroxyle est dirigé vers l'atome O(3) appartenant à un groupe  $SO_4$  du bloc moléculaire. Il est à signaler que, bien que la localisation des atomes H ne soit pas très précise (voir écarts types des Tableaux 3 et 4), les calculs permettent, en particulier de préciser la localisation du groupe OH. La procédure habituelle pour préciser le type d'oxygène ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ) dans une structure, lorsque les hydrogènes ne peuvent être localisés, est celle décrite par Donnay & Allman (1970) utilisée par de nombreux auteurs et en particulier par Bovin (1974a,b) pour la localisation de groupes OH et  $H_2O$  dans les structures de composés voisins du nôtre tels  $Sb_4O_4(OH)_2(NO_3)_2$  et  $Sb_4O_4(OH)ClO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . Cette méthode est basée sur la neutralisation locale des charges en calculant les valences électrostatiques à partir des distances cation-anion; la somme des valences vaut: 2 pour  $O^{2-}$ , 1 pour  $OH^-$  et 0 pour  $H_2O$ . Dans le cas présent, ce type de calcul conduit aux valeurs: 2,07; 1,66; 1,52; 1,66; 1,60; 0,52 pour les atomes d'oxygène en allant de O(1) à O(6).

Il était ainsi très probable que O(6) soit une molécule  $H_2O$ ; par contre, les atomes O(2), O(3), O(4), O(5) auraient pu être des groupes OH. Dans les trois premiers cas, on obtient un groupe  $SO_4H$ ; dans le dernier, il s'agit d'un groupement  $Sb-OH$ ; cette méthode n'aurait donc pas permis d'effectuer cette distinction. La distribution des atomes H telle qu'elle

Tableau 4. *Caractéristiques géométriques (Å et deg) du groupe OH et de  $H_2O$ : liaisons hydrogène*

	$d_{O-H}$	$d_{H...O}$	$d_{O...O}$	$\angle O-H...O$	$\angle H-O-H$	$\angle O(3)...O(6)...O(4)$
$H_2O(6) \begin{cases} O-H(2) \\ O-H(3) \end{cases}$	0,73 (7) 0,85 (5)	2,07 (7) 1,92 (6)	2,757 (7) 2,773 (7)	158 (3) 176 (3)	105 (2)	112,1 (5)
$O(5)-H(1)$	0,97 (7)	1,77 (8)	2,718 (6)	166 (3)		
		$d_{Sb-O(5)}$	$\angle Sb-O-H$	$\angle Sb-O...O$		
$Sb-O(5)-H(1)$		2,044 (5)	107 (1)	113,8 (3)		
$Sb^I-O(5)-H(1)$		2,155 (5)	139 (1)	134,2 (3)		
$Sb-O(6)-H(2)$		2,286 (6)	104 (1)	104,8 (3)		
$Sb-O(6)-H(3)$		2,286 (6)	140 (1)	140,3 (4)		

ressort des derniers affinements permet de corriger les valeurs de ces indices [compte-tenu des liaisons hydrogène et du caractère donneur de O(6) et O(5) et accepteur de O(3) et O(4)], d'après les chiffres proposés par Donnay & Allman (1970); ceux-ci sont alors de 2,07; 1,66; 1,70; 1,84; 1,40; 0,15 de O(1) à O(6). La concordance très approximative avec les nombres entiers théoriques peut se comprendre car les modèles de Donnay & Allman sont valables pour une structure ionique qui n'est qu'une grossière approximation dans le cas de notre composé (groupe  $\text{SO}_4$ , en particulier).

### Discussion

#### Molécule $\text{H}_2\text{O}$

Les deux liaisons O—H ont une longueur moyenne de 0,79 Å (Tableau 4); comme les rayons X nous informent sur le centre de gravité du nuage électronique et que les liaisons OH sont fortement polarisées, il est normal que les distances OH ainsi déterminées soient plus courtes que par diffraction de neutrons (qui reflète la position des noyaux atomiques) où l'on obtient des longueurs voisines de 0,98 Å (Ferraris & Franchini-Angela, 1972). Une étude très récente, par diffraction X, d'un hydrate sans atome lourd  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , donne des valeurs très proches de 0,78 Å pour les liaisons OH des molécules d'eau (Hermansson, Thomas & Olovsson, 1977).

L'examen du Tableau 4 et de la Fig. 2 montre que

cette molécule  $\text{H}_2\text{O}$  est reliée par liaisons hydrogène aux atomes O(3) et O(4) de deux groupements  $\text{SO}_4$  appartenant à deux 'molécules'  $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$  différentes. Ces liaisons hydrogène sont de force moyenne ( $\text{O} \cdots \text{O} \sim 2,76$  Å), de telle sorte que la liaison O—H est sensiblement alignée sur la direction  $\text{O} \cdots \text{O}$  (la valeur moyenne des deux angles O—H $\cdots$ O est de 167°). Ces observations sont donc en parfaite concordance avec la majorité des structures d'hydrates connus. Citons en particulier les travaux récents de Charbonnier, Faure & Loiseleur (1977) et de Leclaire & Monier (1977) sur des structures d'hydrates minéraux par diffraction X: une statistique de Falk & Knop (1973) portant sur une centaine de structures d'hydrates donne une valeur moyenne de cet angle de 169° (écart-type de 7°). La valeur de l'angle H—O—H (105°) est également très correcte puisqu'une compilation de Baur (1965) sur des structures d'hydrates déterminées par neutrons donne une valeur de cet angle compris entre 102 et 116°.

L'oxygène O(6) est tricoordiné [avec les deux oxygènes O(3) et O(4) par l'intermédiaire des hydrogènes et avec l'atome métallique Sb]; cette liaison Sb—O(6) se trouve quasiment dans le plan formé par les trois oxygènes (la somme des angles vaut 357°) et s'écarte d'environ 15° de la bissectrice de l'angle de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 2). Ce type de coordination triangulaire (Falk & Knop, 1973) avec un atome jouant le rôle d'accepteur d'électrons est le plus répandu et plus particulièrement pour les 'cations' porteurs d'une charge formelle élevée, qui a pour conséquence un raccourcissement des liaisons hydrogène (Tillmans & Baur, 1971).

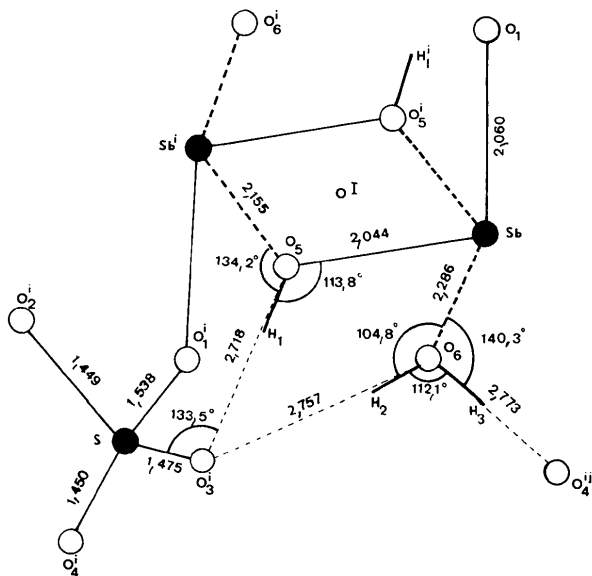


Fig. 2. Configuration du groupe OH et de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . Les liaisons hydrogène figurent en léger tirets. Les deux liaisons axiales longues Sb—O du polyèdre  $\text{SbO}_4$  sont représentées en tirets forts. Cette structure possède le centre d'inversion  $I$  comme élément de symétrie.

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les polyèdres  $\text{SbO}_4$

Les indices font références aux atomes dans les positions équivalentes suivantes:  $x, y, z$ ; (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$  où  $x, y, z$  correspondent aux coordonnées données dans le Tableau 3. Les déviations standard sont indiquées entre parenthèses.

Sb—O(1 <sup>ii</sup> )	2,059 (7)	Liaison équatoriale
Sb—O(5)	2,044 (4)	
Sb—O(5 <sup>i</sup> )	2,155 (5)	Liaison axiale
Sb—O(6)	2,286 (6)	
O(1 <sup>ii</sup> )—O(5)	2,839 (9)	
O(1 <sup>ii</sup> )—O(5 <sup>i</sup> )	2,781 (9)	
O(5)—O(5 <sup>i</sup> )	2,360 (7)	
O(1 <sup>ii</sup> )—O(6)	2,927 (8)	
O(5)—O(6)	2,715 (7)	
O(5 <sup>i</sup> )—O(6)	4,220 (7)	
O(1 <sup>ii</sup> )—Sb—O(5)	87,6 (2)	Liaison équatoriale
O(1 <sup>ii</sup> )—Sb—O(5 <sup>i</sup> )	82,5 (2)	
O(1 <sup>ii</sup> )—Sb—O(6)	84,6 (2)	
O(5)—Sb—O(5 <sup>ii</sup> )	68,5 (2)	
O(5)—Sb—O(6)	77,3 (2)	
O(5 <sup>i</sup> )—Sb—O(6)	143,9 (3)	Liaison axiale
Sb $\cdots$ Sb <sup>i</sup>	3,476 (5)	
Sb—O(5)—Sb <sup>i</sup>	111,7 (3)	

## Groupe OH

Les deux pyramides  $SbO_3$  ont une arête commune  $O(5)-O(5')$  courte (Tableau 5); l'oxygène  $O(5)$  est ainsi relié à deux atomes  $Sb$  (2,04; 2,15 Å) et à un atome d'hydrogène (0,97 Å). Cette tricoordination d'un atome d'oxygène dans les composés de  $Sb^{III}$  n'est pas exceptionnelle, puisque dans les structures établies par Bovin (1974a,b, 1976), de  $Sb_4O_5(OH)ClO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ,  $Sb_4O_4(OH)_2(NO_3)_2$  et  $Sb_6O_7(SO_4)_2$ , la plupart des atomes d'oxygène sont reliés à trois atomes  $Sb$  par des liaisons fortes [ $d(Sb-O) < 2,2$  Å]. Cette liaison  $O-H$  pointe vers l'oxygène  $O(3)$  avec établissement d'une liaison hydrogène 'intramoléculaire' relativement forte ( $O \cdots O = 2,718$  Å). L'examen de la Fig. 2 indique comment ce chélate est formé, entre le groupe  $Sb \cdots OH$  et le groupe  $OSO_3$  fixé sur l'atome  $Sb$ . On est donc en présence de 'molécules'  $Sb_2(OH)_2(SO_4)_2$  dans lesquelles les groupes  $O-H$  se referment chacun sur un groupement  $SO_4$  par l'établissement d'une liaison hydrogène.

Coordination de  $Sb^{III}$ 

Andersson *et al.* (1973) ainsi que Galy, Meunier, Andersson & Åström (1975) ont montré que les structures des oxydes d'éléments ayant des paires d'électrons non liées  $E$  ( $As^{III}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Pb^{II}$ , *etc.*) peuvent être décrites en admettant que la paire occupe un volume voisin de celui de l'ion  $O^{2-}$  (environ  $16 \text{ Å}^3$ ), de telle sorte que ces structures soient de type compact. Les deux polyèdres de coordination de  $Sb^{III}$  sont ainsi le tétraèdre avec la paire  $E$  située à un sommet ( $AX_3E$ ) et la bipyramide à base trigonale ( $AX_4E$ ) (Fig. 3). Dans les deux cas, l'atome  $Sb$  est déplacé du centre du polyèdre vers la paire  $E$  ( $Sb-E$  voisine de 1,1 Å). La première configuration  $AX_3E$  est celle, en particulier, de l'oxyde  $Sb_4O_6$  (Svensson, 1975) où la pyramide  $SbO_3$  est constituée par trois liaisons  $Sb-O$  fortes (2,0 Å), les

autres atomes d'oxygène étant à très longue distance de  $Sb$  ( $\sim 2,9$  Å); dans le 2ème type ( $SbO_4E$ ), Galy *et al.* (1975) ont calculé que les deux liaisons  $Sb-O$  dans le plan équatorial  $SbO_2E$  sont courtes ( $\sim 2,00$  Å) et les deux liaisons axiales longues ( $\sim 2,27$  Å), les angles correspondants étant respectivement voisins de  $92^\circ$  et  $151^\circ$ ; la structure de  $SbPO_4$  (Kindberger, 1970) est très voisine de celle de ce modèle.

Bovin (1976) a rassemblé les caractéristiques structurales de 28 composés oxygénés de  $Sb^{III}$ , dont la plupart ont une coordination intermédiaire entre ces deux types, qui résulte d'un déplacement plus ou moins grand de  $Sb$  hors du plan équatorial dans le modèle  $AX_4E$ . Pour les composés les plus proches de  $AX_4E$ , les deux liaisons  $Sb-O$  équatoriales ont une longueur voisine de 2,01 Å (angle  $92^\circ$ ) et les deux liaisons axiales de 2,22 Å (angle  $148^\circ$ ), ce qui confirme la validité de ce modèle théorique.

Dans ce composé  $Sb_2(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , le polyèdre de coordination de  $Sb^{III}$  (Tableau 4) est voisin de celui du modèle  $AX_4E$  puisque l'on peut considérer deux liaisons équatoriales courtes ( $Sb-O \sim 2,05$  Å) faisant un angle de  $87,5^\circ$  et deux liaisons axiales (2,155 et 2,286 Å) dont la longueur moyenne est de 2,22 Å et faisant entre elles un angle de  $144^\circ$  (ces deux dernières liaisons plus faibles sont représentées en pointillés sur la Fig. 2).

Cette coordination de l'antimoine au degré d'oxydation +3, résultant de l'effet répulsif du doublet non liant, est à rapprocher de l'environnement de  $Sb$  dans trois antimoniates(III) alcalins étudiés par Maraine & Pérez (1977) dans lesquels les deux liaisons axiales ont des longueurs voisines de 2,15 et 2,25 Å (angle  $\sim 150^\circ$ ).

Le volume moyen occupé par anion et calculé en divisant le volume de la maille par le nombre d'atomes  $O$  et de paires libres  $E$  est de  $16,3 \text{ Å}^3$ , très voisin du nombre obtenu dans des nombreux composés de  $Sb^{III}$ , ce qui confirme l'activité stéréochimique de la paire libre et l'empilement compact des anions oxygène et des paires libres.

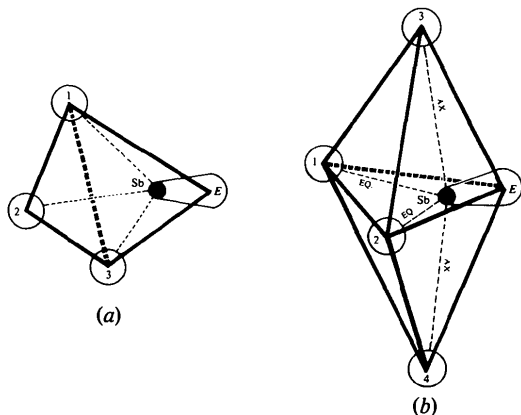


Fig. 3. Polyèdres de coordination habituels de l'atome métallique  $A$  ( $As^{III}$ ,  $Sb^{III}$ ,  $Pb^{II}$ ). (a)  $AX_3E$ , (b)  $AX_4E$ .  $E$  représente la paire d'électrons non liante de l'atome  $A$ .

Tableau 6. Distances interatomiques (Å) et angles ( $^\circ$ ) dans le tétraèdre  $SO_4$

Les indices font références aux atomes correspondant aux coordonnées du Tableau 3. Les déviations standard sont indiquées entre parenthèses.

$S-O(1)$	1,538 (6)	$O(1)-S-O(2)$	107,3 (5)
$S-O(2)$	1,449 (6)	$O(1)-S-O(3)$	105,3 (5)
$S-O(3)$	1,475 (6)	$O(1)-S-O(4)$	107,1 (5)
$S-O(4)$	1,450 (6)	$O(2)-S-O(3)$	113,2 (5)
		$O(2)-S-O(4)$	113,7 (5)
		$O(3)-S-O(4)$	109,6 (5)
$O(1)-O(2)$	2,406 (7)	$Sb \cdots S$	3,121 (6)
$O(1)-O(3)$	2,397 (9)	$Sb-O(1)-S$	119,6 (5)
$O(1)-O(4)$	2,405 (9)		
$O(2)-O(3)$	2,439 (9)		
$O(2)-O(4)$	2,428 (9)		
$O(3)-O(4)$	2,390 (7)		

Le groupement  $\text{SO}_4$  forme un tétraèdre presque régulier (Tableau 6): la liaison S—O(1) (1,538 Å) est plus longue que les trois autres, du fait que O(1) est commun à une pyramide  $\text{SbO}_4$  et au tétraèdre  $\text{SO}_4$ . Les trois autres liaisons S—O ont des longueurs très voisines (~1,46 Å) qui est la distance habituelle dans de nombreux sulfates ioniques (Taesler & Olovsson, 1969). Ces longueurs équivalentes sont un argument supplémentaire de la non présence de groupes O— $\text{SO}_2$ —OH: la distance S—OH attendue pour un ion hydrogénosulfate est de 1,57 Å au minimum, ce qui est nettement plus grand que la plus longue des trois liaisons S—O (Gustafsson, Lundgren & Olovsson, 1977).

La structure 'moléculaire' du composé  $\text{Sb}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est voisine de celle du sulfate anhydre  $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  qui s'obtient par chauffage à 120°C, et dont nous avons récemment déterminé la structure (Mercier *et al.*, 1975). On peut imaginer, cela restant à vérifier, un départ des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  de cristallisation puis une ouverture de la partie centrale  $\text{Sb}_2(\text{OH})_2$  du bloc conduisant à la libération d'une molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , laissant subsister un 'pont' central Sb—O—Sb entouré de deux groupes  $\text{SO}_4$ .

La cohésion de la structure est principalement assurée par des liaisons hydrogène entre la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  et les groupes  $\text{SO}_4$  de 'molécules'  $\text{Sb}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  différentes; cette molécule  $\text{H}_2\text{O}$  est, par ailleurs, fortement liée à l'antimoine par une quatrième liaison Sb—O (2,28 Å) qui permet de rapprocher le polyèdre de coordination de Sb du modèle  $\text{SbO}_4E$ .

Nous remercions vivement Mme Thomas-David, Directrice du Centre de Diffractométrie Automatique de Lyon I, pour nous avoir autorisés à utiliser le diffractomètre automatique à rayons X, ainsi que MM Faure et Loiseleur du Laboratoire de Chimie Analytique II de Lyon I pour leur collaboration et leurs conseils fructueux. Les calculs ont été effectués sur ordinateur IRIS-50 du Centre de Calcul de Besançon à l'aide d'une bibliothèque de programmes collationnés au Laboratoire de Chimie-Physique de Besançon par M Theobald que nous remercions vivement. Les programmes d'affinement sont ceux élaborés par M Marsau du Laboratoire de Cristallographie et de

Physique Cristalline de l'Université de Bordeaux, les programmes relatifs aux synthèses de Fourier ayant été fournis par Immirzi (1973).

#### Références

- ADIE, R. H. (1890). *J. Chem. Soc.* **57**, 542–544.  
 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**, 1771–1776.  
 CHARBONNIER, F., FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1845–1848.  
 DONNAY, G. & ALLMAN, R. (1970). *Am. Mineral.* **55**, 1003–1015.  
 DOUGLADE, J. (1976). Thèse Doctorat 3ème cycle, Besançon.  
 FALK, M. & KNOP, O. (1973). *Water – A Comprehensive Treatise*. Vol. II. Edité par F. FRANKS, pp. 80–88. New York: Plenum.  
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.  
 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.  
 HERMANSSON, K., THOMAS, J. O. & OLOVSSON, I. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2857–2861.  
 IMMIRZI, A. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 246–249.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 KINDBERGER, B. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 320–328.  
 LECLAIRE, A. & MONIER, J. C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1861–1866.  
 MARAINE, P. & PÉREZ, G. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1158–1163.  
 MERCIER, R., DOUGLADE, J. & BERNARD, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2787–2791.  
 MERCIER, R., DOUGLADE, J. & THEOBALD, 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.  
 TILLMANS, E. & BAUR, W. H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2124–2127.