

Table 6. *Rigid-body motion of TAT*

All tensors are presented in the crystal coordinate system. The direction cosines of the principal axes of each motion are given in the special coordinate system specified. The C-C system coordinate axes are defined by choosing the molecular rotation axis as the X axis and the C(1)-C(1) intramolecular vector as the Y axis. In the N-N system, N(2)-N(2) vector is chosen as the Y axis.

WHOLE MOLECULE				C-N RING					
$T (\text{Å}^2)$:	$\begin{pmatrix} 0.0318 & -0.0036 & 0.0020 \\ -0.0036 & 0.0318 & -0.0019 \\ 0.0020 & -0.0019 & 0.0348 \end{pmatrix}$			$\begin{pmatrix} 0.0270 & -0.0069 & 0.0018 \\ -0.0069 & 0.0270 & -0.0018 \\ 0.0018 & -0.0018 & 0.0319 \end{pmatrix}$					
Principal axes of T :	(C-C system)			(N-N system)					
	0.1946 Å	0.0009	0.3320	0.9433	0.1887 Å	0.0001	-0.5521	0.8338	
	0.1797	0.0030	0.9433	-0.3320	0.1736	0.0030	0.8338	0.5521	
	0.1681	1.0000	0.0027	0.0004	0.1418	1.0000	0.0000	0.0000	
L (radian ²)	$\begin{pmatrix} 0.0022 & -0.0002 & 0.0002 \\ -0.0002 & 0.0022 & -0.0002 \\ 0.0002 & -0.0002 & 0.0018 \end{pmatrix}$				$\begin{pmatrix} 0.0030 & -0.0017 & 0.0007 \\ -0.0017 & 0.0030 & -0.0007 \\ 0.0007 & -0.0007 & 0.0057 \end{pmatrix}$				
Principal axes of L :	(C-C system)			(N-N system)					
L_1	2.89°	0.0025	0.0155	0.9999	L_1	4.55°	0.0002	0.1700	-0.9854
L_2	2.54	0.9998	0.0182	0.0009	L_2	3.71	0.0012	0.9854	0.1700
L_3	2.32	0.0164	-0.9997	0.0155	L_3	2.04	1.0000	0.0000	0.0000

formations with a twofold rotation axis through the molecular center. The bond lengths and angles found here for the C-N ring generally agree with those of α - and β -HMX (Cady *et al.*, 1963; Choi & Boutin, 1970), except that the variation among the chemically equivalent bonds is much less in TAT than in the HMX molecules.

References

- BASSLER, G. C. (1943). Thesis. Pennsylvania State College, Pa.
 CADY, H. H., LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 617-623.
 CHOI, C. S. & BOUTIN, H. P. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1235-1239.
 CHOI, C. S. & ABEL, J. E. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 193-201.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
 DICKENS, B. & BOWEN, J. S. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 2247-2255.
International Tables for X-ray Crystallography (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
 KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635-651.
 LENHERT, P. G. (1970). Winter Meeting, American Crystallographic Association, Tulane University, New Orleans, Louisiana.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63-76.
 SIELE, V. I., WARMAN, M. & GILBERT, E. E. (1971). Private communication.
 STEWART, J. M. (1972). X-ray System, Technical Report TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212-216.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 656

Etude de la Structure Cristalline du Sulfite de Magnésium Hexahydraté, $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

PAR HOWARD FLACK

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X de l'Université, Bd. d'Yvoy 32, CH-1211 Genève, Suisse

(Reçu le 7 novembre 1972, accepté le 27 novembre 1972)

$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the space group $R3$ with $a=8.830$ and $c=9.075$ Å; $Z=3$ (hexagonal axes). The structure has been refined to an R value of 0.059 using three-dimensional diffractometer data. The structure consists of a slightly distorted CsCl arrangement of octahedral $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and pyramidal SO_3^{2-} ions.

Introduction

A la suite des expériences de résonance paramagnétique sur des cristaux de sulfite de magnésium hexahydraté ($\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dopés avec des ions Mn^{2+} , il

a été possible, pour Fontana & Lacroix (1966), de calculer l'orientation de l'octaèdre des molécules d'eau autour de l'atome de manganèse. Pour effectuer ces calculs, il fallait faire des hypothèses sur les signes absolus de deux constantes de l'Hamiltonien de spin.

Pour vérifier les hypothèses de Fontana & Lacroix, nous avons affiné la structure cristalline du sulfite de magnésium par des mesures précises aux rayons X.

La structure de $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été étudiée par Klasens, Perdok & Terpstra (1935). Ils ont trouvé le groupe d'espace, $R3$ (non-centrosymétrique), mais n'ont pas déterminé complètement la structure. Wyckoff (1965) a proposé, pour $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, une structure isomorphe de celle de $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Grand-Jean, Weiss & Kern, 1962).

Dispositif expérimental

Un monocristal de dimensions $100 \times 70 \times 70 \mu\text{m}$ a été choisi. La prise des données a pu être effectuée grâce à un diffractomètre automatique à quatre cercles (Philips PW 1100) avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$ et un balayage $\omega/2\theta$. Les intensités ont été mesurées pour des réflexions non-équivalentes de $h, k, l \geq 0$ avec $\sin \theta/\lambda < 1,32 \text{ \AA}^{-1}$. 531 réflexions ont été enregistrées dont seulement 213 avaient un $|F|$ plus grand que $2\sigma_F$ et ont été retenues pour l'affinement. Ces intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation par les méthodes usuelles. Nous n'avons pas jugé qu'une correction d'absorption était nécessaire étant donné que $\mu R = 0,05$. Les facteurs de diffusion atomique pour Mg^{2+} , S et O, indiqués dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), ont été utilisés.

Données cristallographiques

$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Poids moléculaire 212,47.
Rhombédrique: $a_R = 5,895 (2) \text{ \AA}$, $\alpha = 96,0 (1)^\circ$;
(base hexagonale) $a_H = 8,830 (1) \text{ \AA}$, $c_H = 9,075 (1) \text{ \AA}$
à 23°C ; $V_H = 3V_R = 629,8 \text{ \AA}^3$, densité calculée =

$1,74 \text{ g cm}^{-3}$ pour $Z=3$ (maille hexagonale), densité observée = $1,73 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 336$ (maille hexagonale), $\mu = 4,9 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$).

Extinctions systématiques: hkl absent si $-h+k+l \neq 3n$, ces extinctions sont caractéristiques des groupes d'espace $R3$ et $R\bar{3}$.

Toutes ces données sont en accord avec les résultats de Klasens *et al.* (1935).

Affinement de la structure

Comme point de départ pour l'affinement de la structure, on a pris pour les atomes les mêmes coordonnées que dans la structure de $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Grand-Jean *et al.*, 1962). On a affiné la structure avec un programme de moindres carrés utilisant une matrice complète (Gantzel, Sparks, Long & Trueblood, 1961). On a affiné tout d'abord le facteur d'échelle, les paramètres de position et les facteurs de températures isotropes pour tous les atomes sauf les hydrogènes. Ensuite, on a continué par l'affinement des facteurs de températures anisotropes pour ces atomes. On a essayé, sans succès, de trouver les positions des atomes d'hydrogène en utilisant une sommation de différence de Fourier. Finalement, l'indice R ($R = \sum | \Delta F | / \sum | F_o |$) obtenu valait 0,059. La fonction de poids pour le dernier cycle d'affinement était $w = 1/\sigma^2$ où σ est l'écart-type de $|F|$ observé. L'affinement portait sur 33 paramètres.

Le cristal appartient au groupe d'espace $R3$. Les atomes de Mg et S occupent des positions du type $3(a)$ et les atomes d'oxygène trois positions du type $9(b)$.

Les paramètres finals de position et vibration sont inscrits dans le Tableau 1 ainsi que les écarts types estimés en effectuant l'inversion de la matrice de

Tableau 1. Paramètres finals de $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_3$ décrit avec une maille hexagonale

Les écart-types estimés sont donnés entre parenthèses: les paramètres de vibration ont été multipliés par 10^4 .

	x	y	z	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Mg*	0	0	0	48 (2)	48 (2)	61 (4)	48 (2)	0	0
S	0.0000	0.0000	0.5001 (6)	67 (2)	67 (2)	55 (3)	67 (2)	0	0
O(SO ₃)	0.1271 (5)	0.1775 (5)	0.4303 (6)	63 (6)	51 (5)	111 (6)	48 (7)	-37 (12)	-18 (11)
O(H ₂ O I)	-0.1951 (6)	-0.1975 (6)	-0.1249 (5)	123 (7)	126 (7)	84 (6)	189 (7)	-22 (12)	-55 (13)
O(H ₂ O II)	0.1845 (4)	0.1931 (4)	0.1392 (4)	43 (5)	50 (5)	94 (6)	-1 (8)	-88 (10)	-43 (10)

* fixé arbitrairement.

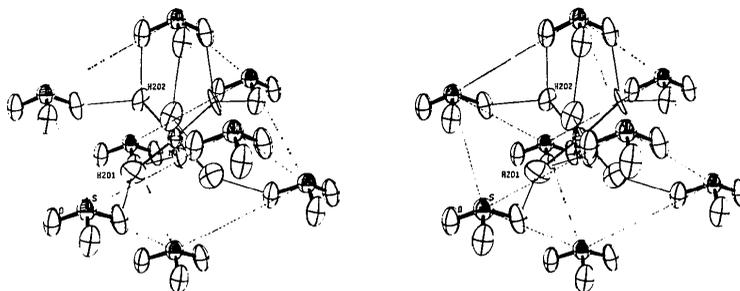


Fig. 1. Représentation stéréoscopique du $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

moindres-carrés. La forme choisie pour le facteur de température anisotrope est

$$\exp [-\{b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl\}] .$$

Les valeurs de *F* observé et calculé sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2. Valeurs de *hkl*, *F* observé et *F* calculé pour MgSO₃·6H₂O

hkl	F _o	F _c									
0 0 1	22,73	22,31	5 3 2	10,27	10,17	0 4 2	20,95	20,38	1 1 2	11,51	12,06
1 0 1	16,22	15,56	6 0 2	10,92	10,86	1 1 2	11,51	12,06	2 1 2	11,77	12,21
2 0 1	7,93	8,21	7 0 2	10,25	10,14	2 1 2	11,77	12,21	3 1 2	11,93	12,36
3 0 1	12,25	11,94	8 0 2	10,96	10,84	3 1 2	11,93	12,36	4 1 2	12,08	12,52
4 0 1	10,96	10,84	9 0 2	10,26	10,15	4 1 2	12,08	12,52	5 1 2	12,23	12,67
5 0 1	10,26	10,15	10 0 2	10,97	10,87	5 1 2	12,23	12,67	6 1 2	12,38	12,82
6 0 1	10,97	10,87	11 0 2	10,27	10,17	6 1 2	12,38	12,82	7 1 2	12,53	12,97
7 0 1	10,27	10,17	12 0 2	10,98	10,89	7 1 2	12,53	12,97	8 1 2	12,68	13,12
8 0 1	10,98	10,89	13 0 2	10,28	10,18	8 1 2	12,68	13,12	9 1 2	12,83	13,27
9 0 1	10,28	10,18	14 0 2	10,99	10,90	9 1 2	12,83	13,27	10 1 2	12,98	13,42
10 0 1	10,99	10,90	15 0 2	10,29	10,19	10 1 2	12,98	13,42	11 1 2	13,13	13,57
11 0 1	10,29	10,19	16 0 2	10,99	10,90	11 1 2	13,13	13,57	12 1 2	13,28	13,72
12 0 1	10,99	10,90	17 0 2	10,30	10,20	12 1 2	13,28	13,72	13 1 2	13,43	13,87
13 0 1	10,30	10,20	18 0 2	10,99	10,90	13 1 2	13,43	13,87	14 1 2	13,58	14,02
14 0 1	10,99	10,90	19 0 2	10,30	10,20	14 1 2	13,58	14,02	15 1 2	13,73	14,17
15 0 1	10,30	10,20	20 0 2	10,99	10,90	15 1 2	13,73	14,17	16 1 2	13,88	14,32
16 0 1	10,99	10,90	21 0 2	10,31	10,21	16 1 2	13,88	14,32	17 1 2	14,03	14,47
17 0 1	10,31	10,21	22 0 2	10,99	10,90	17 1 2	14,03	14,47	18 1 2	14,18	14,62
18 0 1	10,99	10,90	23 0 2	10,31	10,21	18 1 2	14,18	14,62	19 1 2	14,33	14,77
19 0 1	10,31	10,21	24 0 2	10,99	10,90	19 1 2	14,33	14,77	20 1 2	14,48	14,92
20 0 1	10,99	10,90	25 0 2	10,32	10,22	20 1 2	14,48	14,92	21 1 2	14,63	15,07
21 0 1	10,32	10,22	26 0 2	10,99	10,90	21 1 2	14,63	15,07	22 1 2	14,78	15,22
22 0 1	10,99	10,90	27 0 2	10,32	10,22	22 1 2	14,78	15,22	23 1 2	14,93	15,37
23 0 1	10,32	10,22	28 0 2	10,99	10,90	23 1 2	14,93	15,37	24 1 2	15,08	15,52
24 0 1	10,99	10,90	29 0 2	10,33	10,23	24 1 2	15,08	15,52	25 1 2	15,23	15,67
25 0 1	10,33	10,23	30 0 2	10,99	10,90	25 1 2	15,23	15,67	26 1 2	15,38	15,82
26 0 1	10,99	10,90	31 0 2	10,33	10,23	26 1 2	15,38	15,82	27 1 2	15,53	15,97
27 0 1	10,33	10,23	32 0 2	10,99	10,90	27 1 2	15,53	15,97	28 1 2	15,68	16,12
28 0 1	10,99	10,90	33 0 2	10,34	10,24	28 1 2	15,68	16,12	29 1 2	15,83	16,27
29 0 1	10,34	10,24	34 0 2	10,99	10,90	29 1 2	15,83	16,27	30 1 2	15,98	16,42
30 0 1	10,99	10,90	35 0 2	10,34	10,24	30 1 2	15,98	16,42	31 1 2	16,13	16,57
31 0 1	10,34	10,24	36 0 2	10,99	10,90	31 1 2	16,13	16,57	32 1 2	16,28	16,72
32 0 1	10,99	10,90	37 0 2	10,35	10,25	32 1 2	16,28	16,72	33 1 2	16,43	16,87
33 0 1	10,35	10,25	38 0 2	10,99	10,90	33 1 2	16,43	16,87	34 1 2	16,58	17,02
34 0 1	10,99	10,90	39 0 2	10,35	10,25	34 1 2	16,58	17,02	35 1 2	16,73	17,17
35 0 1	10,35	10,25	40 0 2	10,99	10,90	35 1 2	16,73	17,17	36 1 2	16,88	17,32
36 0 1	10,99	10,90	41 0 2	10,36	10,26	36 1 2	16,88	17,32	37 1 2	17,03	17,47
37 0 1	10,36	10,26	42 0 2	10,99	10,90	37 1 2	17,03	17,47	38 1 2	17,18	17,62
38 0 1	10,99	10,90	43 0 2	10,36	10,26	38 1 2	17,18	17,62	39 1 2	17,33	17,77
39 0 1	10,36	10,26	44 0 2	10,99	10,90	39 1 2	17,33	17,77	40 1 2	17,48	17,92
40 0 1	10,99	10,90	45 0 2	10,37	10,27	40 1 2	17,48	17,92	41 1 2	17,63	18,07
41 0 1	10,37	10,27	46 0 2	10,99	10,90	41 1 2	17,63	18,07	42 1 2	17,78	18,22
42 0 1	10,99	10,90	47 0 2	10,37	10,27	42 1 2	17,78	18,22	43 1 2	17,93	18,37
43 0 1	10,37	10,27	48 0 2	10,99	10,90	43 1 2	17,93	18,37	44 1 2	18,08	18,52
44 0 1	10,99	10,90	49 0 2	10,38	10,28	44 1 2	18,08	18,52	45 1 2	18,23	18,67
45 0 1	10,38	10,28	50 0 2	10,99	10,90	45 1 2	18,23	18,67	46 1 2	18,38	18,82
46 0 1	10,99	10,90	51 0 2	10,38	10,28	46 1 2	18,38	18,82	47 1 2	18,53	18,97
47 0 1	10,38	10,28	52 0 2	10,99	10,90	47 1 2	18,53	18,97	48 1 2	18,68	19,12
48 0 1	10,99	10,90	53 0 2	10,39	10,29	48 1 2	18,68	19,12	49 1 2	18,83	19,27
49 0 1	10,39	10,29	54 0 2	10,99	10,90	49 1 2	18,83	19,27	50 1 2	18,98	19,42
50 0 1	10,99	10,90	55 0 2	10,39	10,29	50 1 2	18,98	19,42	51 1 2	19,13	19,57
51 0 1	10,39	10,29	56 0 2	10,99	10,90	51 1 2	19,13	19,57	52 1 2	19,28	19,72
52 0 1	10,99	10,90	57 0 2	10,40	10,30	52 1 2	19,28	19,72	53 1 2	19,43	19,87
53 0 1	10,40	10,30	58 0 2	10,99	10,90	53 1 2	19,43	19,87	54 1 2	19,58	20,02
54 0 1	10,99	10,90	59 0 2	10,40	10,30	54 1 2	19,58	20,02	55 1 2	19,73	20,17
55 0 1	10,40	10,30	60 0 2	10,99	10,90	55 1 2	19,73	20,17	56 1 2	19,88	20,32
56 0 1	10,99	10,90	61 0 2	10,41	10,31	56 1 2	19,88	20,32	57 1 2	20,03	20,47
57 0 1	10,41	10,31	62 0 2	10,99	10,90	57 1 2	20,03	20,47	58 1 2	20,18	20,62
58 0 1	10,99	10,90	63 0 2	10,41	10,31	58 1 2	20,18	20,62	59 1 2	20,33	20,77
59 0 1	10,41	10,31	64 0 2	10,99	10,90	59 1 2	20,33	20,77	60 1 2	20,48	20,92
60 0 1	10,99	10,90	65 0 2	10,42	10,32	60 1 2	20,48	20,92	61 1 2	20,63	21,07
61 0 1	10,42	10,32	66 0 2	10,99	10,90	61 1 2	20,63	21,07	62 1 2	20,78	21,22
62 0 1	10,99	10,90	67 0 2	10,42	10,32	62 1 2	20,78	21,22	63 1 2	20,93	21,37
63 0 1	10,42	10,32	68 0 2	10,99	10,90	63 1 2	20,93	21,37	64 1 2	21,08	21,52
64 0 1	10,99	10,90	69 0 2	10,43	10,33	64 1 2	21,08	21,52	65 1 2	21,23	21,67
65 0 1	10,43	10,33	70 0 2	10,99	10,90	65 1 2	21,23	21,67	66 1 2	21,38	21,82
66 0 1	10,99	10,90	71 0 2	10,43	10,33	66 1 2	21,38	21,82	67 1 2	21,53	21,97
67 0 1	10,43	10,33	72 0 2	10,99	10,90	67 1 2	21,53	21,97	68 1 2	21,68	22,12
68 0 1	10,99	10,90	73 0 2	10,44	10,34	68 1 2	21,68	22,12	69 1 2	21,83	22,27
69 0 1	10,44	10,34	74 0 2	10,99	10,90	69 1 2	21,83	22,27	70 1 2	21,98	22,42
70 0 1	10,99	10,90	75 0 2	10,44	10,34	70 1 2	21,98	22,42	71 1 2	22,13	22,57
71 0 1	10,44	10,34	76 0 2	10,99	10,90	71 1 2	22,13	22,57	72 1 2	22,28	22,72
72 0 1	10,99	10,90	77 0 2	10,45	10,35	72 1 2	22,28	22,72	73 1 2	22,43	22,87
73 0 1	10,45	10,35	78 0 2	10,99	10,90	73 1 2	22,43	22,87	74 1 2	22,58	23,02
74 0 1	10,99	10,90	79 0 2	10,45	10,35	74 1 2	22,58	23,02	75 1 2	22,73	23,17
75 0 1	10,45	10,35	80 0 2	10,99	10,90	75 1 2	22,73	23,17	76 1 2	22,88	23,32
76 0 1	10,99	10,90	81 0 2	10,46	10,36	76 1 2	22,88	23,32	77 1 2	23,03	23,47
77 0 1	10,46	10,36	82 0 2	10,99	10,90	77 1 2	23,03	23,47	78 1 2	23,18	23,62
78 0 1	10,99	10,90	83 0 2	10,46	10,36	78 1 2	23,18	23,62	79 1 2	23,33	23,77
79 0 1	10,46	10,36	84 0 2	10,99	10,90	79 1 2	23,33	23,77	80 1 2	23,48	23,92
80 0 1	10,99	10,90	85 0 2	10,47	10,37	80 1 2	23,48	23,92	81 1 2	23,63	24,07
81 0 1	10,47	10,37	86 0 2	10,99	10,90	81 1 2	23,63	24,07	82 1 2	23,78	24,22
82 0 1	10,99	10,90	87 0 2	10,47	10,37	82 1 2	23,78	24,22	83 1 2	23,93	24,37
83 0 1	10,47										