

Acta Cryst. (1956). 9, 536

Propriétés cristallographique d'un groupe de sels de l'acide aminosulfonique. Par L. BICELLI et A. LA VECCHIA, *Laboratoire de Chimie Physique et d'Électrochimie, École Polytechnique de Milan, Italie*

(Reçu le 23 janvier 1956)

Nous avons en cours dans ce Laboratoire une recherche systématique sur les structures des sels cristallisés de l'acide aminosulfonique. Tandis qu'on connaît les structures complètes de l'acide cristallisé et de son sel de potassium (Kanda & King, 1951; Brown & Cox, 1940; Ketelaar & Heilmann, 1941), pour les autres sels, les propriétés cristallographiques étaient inconnues.

En nous réservant de publier en détail les structures, nous donnons maintenant quelques résultats concernant les paramètres réticulaires et le groupe spatial d'un choix de sels.

Nos déterminations ont été effectuées par la méthode de Weissenberg. Les résultats sont consignés à la Table 1.

Ces résultats permettent de tirer quelques conclusions sur la nature des liaisons dans le réseau.

Pour l'acide aminosulfonique cristallisé, différents auteurs ont démontré l'existence de l'ion amphotère ('zwitterion') $\text{NH}_3^+ \cdot \text{SO}_3^-$ avec une configuration tétraédrique: soit autour de l'atome de soufre, soit autour de celui d'azote (Kanda & King, 1951; Gupta & Majumdar, 1941).

Par contre en solution on doit admettre l'existence des molécules $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (largement dissociées), dont dérivent les sels ioniques, par exemple, celui de potassium: qu'on peut représenter par la formule $[\text{NH}_2\text{SO}_3]^- \text{K}^+$ (Baumgarten, 1929).

Aussi pour ce sel on a pu établir que l'atome S est entouré par un tétraèdre pratiquement parfait, formé par les trois atomes d'oxygène et par l'atome d'azote (Brown & Cox, 1940; Ketelaar & Heilmann, 1941).

On peut donc reconnaître une analogie de structure entre les ions aminosulfonique et sulfurique et donc aussi entre les sels correspondant.

En ce qui concerne la configuration autour de l'atome d'azote, on peut admettre, en général, une structure tétraédrique (comme pour l'acide) avec trois liaisons dirigées vers les sommets et une couple d'électrons localisés en correspondance au quatrième sommet.

La comparaison avec les sulfates, montre que les sels étudiés peuvent être partagés en deux classes:

- (1) Sels dont le cation est doué de large rayon ionique et d'une faible tendance à la solvataion (K, Ag, Pb, Cd). Le volume de la cellule élémentaire est alors décidé par le nombre des anions présents; tandis que les cations sont arrangés dans les espaces disponibles, et l'eau éventuelle (par exemple, dans le sel de Pb) est du type zéolitique;
- (2) Sels (tous avec eau d'hydratation), dont le cation

est caractérisé par un petit rayon ionique (Zn, Cu, Co, Ni*), pour lesquels le volume de la cellule est décidé par contre par le nombre des cations présents et l'eau est coordonnée par les cations mêmes. Ces derniers, ont tous une tendance assez nette à coordonner, et vue le caractère amphotérique de l'acide aminosulfonique on pourrait songer à une formation de sels complexes internes. Cela n'arrive pas en réalité, probablement à cause des tensions élevées, qui en résulteraient dans l'anneau tétraatomique; conclusion qui trouve une confirmation dans le résultat expérimental que tous les sels étudiés présentent en solution des réactions normales de leurs ions (Hein, 1950).

Les déterminations par la méthode magnétique (Perakis & Karantassis, 1952) semblent indiquer que dans les aminosulfonates de Co et Ni, le cation central ne forme pas des liaisons covalents moyennant des orbitales 3d et que la liaison est donc essentiellement ionique.

Nous pensons que cette conclusion puisse s'appliquer aussi aux sels de Zn et Cu, pour le dernier desquels les résultats de Lecuir (1941) donnent une confirmation supplémentaire dans cette direction. Nous pensons donc que dans le réseau des sels de cette deuxième classe, le cation soit entouré par des donateurs d'oxygène, dont le nombre correspond à la coordinence du ion central, et dont la distribution géométrique est bien établie (tétraédrique lorsque la coordinence est 4, octaédrique lorsqu'elle est 6).

Cela pourrait expliquer l'importance du rôle du cation pour décider le volume. Les liaisons entre l'ion central et les donateurs d'oxygène seraient essentiellement électrostatiques et précisément: ionique, lorsqu'elles sont réalisées moyennant des donateurs d'oxygène provenant des anions et du type: ion — dipôle lorsqu'elles sont réalisées moyennant des donateurs d'oxygène provenant des molécules d'eau.

Bibliographie

- BAUMGARTEN, P. (1929). *Ber. dtsch. chem. Ges.* B, 62, 820.
BROWN, C. J. & COX, E. G. (1940). *J. Chem. Soc.* p. 1.

* Un examen préliminaire nous a donné pour les paramètres du sel de nickel les valeurs: $a = 6.81$, $b = 6.81$, $c = 16.11$ Å, $\beta = 120^\circ$; $n = 3$, valeurs que nous nous réservons de confirmer, ainsi que le groupe, qui semblerait être hexagonal.

Table 1

Sel	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	n	Groupe spatial
AgNH_2SO_3	8.10	11.68	7.82	—	8	$Pcab$
$\text{Pb}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.09	7.15	15.29	102	4	$P2_1/c$
$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	6.94	6.94	13.53	—	4	$P4_2/n$
$\text{Zn}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.11	5.26	15.32	—	2	$Pmc2_1$; $Pmc2$; $Pmma$
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.00	8.08	7.11	112	2	$C2$; Cm ; $C2/m$
$\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4.87	4.15	12.12	—	1	$Pmc2_1$; $Pmc2$; $Pmma$

- GUPTA, J. & MAJUMDAR, A. K. (1941). *J. Indian Chem. Soc.* **18**, 457.
 HEIN, F. (1950). *Chemische Koordinationslehre*. Zürich: Hirzel.
 KANDA, F. A. & KING, A. J. (1951). *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2315.

- KETELAAR, J. A. A. & HEILMANN, E. L. (1941). *Z. Kristallogr. A*, **103**, 41.
 LECUIR, L. (1941). *Ann. Chim.* **15**, 33.
 PERAKIS, N. & KARANTASSIS, T. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 1267.

Acta Cryst. (1956). **9**, 537

Comments on a method of structure determination. By J. D. DUNITZ, *The Royal Institution*, 21, Albe-
 marle Street, London W. 1, England and L. E. ORGEL, *University Chemical Laboratory, Cambridge, England*

(Received 23 March 1956)

Björnhaug & Krogh-Moe (1955) have recently suggested that the directly calculable function

$$R(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h}) \cos 2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}|$$

may be useful as providing a direct method of determining atomic positions in centrosymmetric crystals. The justification for such a suggestion may be stated somewhat as follows: in so far as the low value of the electron-density function between atoms arises from the occurrence of low absolute values of the trigonometric part, $\cos 2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}$, and not from cancellation of terms of opposite sign, the value of $R(\mathbf{x})$ is expected to be significantly lower in regions between atoms than in the vicinity of atoms. Atomic positions may thus be recognized by a higher-than-average value of $R(\mathbf{x})$. This is an interesting idea but more detailed examination shows that it does not, fortunately, provide a useful method of structure analysis.

We first note that $|\cos 2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}|$ behaves rather like a cosine wave of twice the frequency, plus a constant term. By expansion as a Fourier series, we have

$$\begin{aligned} |\cos 2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}| &= \frac{2}{\pi} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{4}{\pi(4n^2-1)} \cos 2\pi \cdot 2n\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} \\ &= \frac{4}{\pi} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} \cos 2\pi \cdot 2\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} - \frac{1}{15} \cos 2\pi \cdot 4\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{35} \cos 2\pi \cdot 6\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} \dots \right). \end{aligned}$$

The principal fluctuating contribution to $R(\mathbf{x})$ is thus the modified Patterson function with coefficients weighted as $1/F$ and drawn on half the correct scale. In a half-scale Patterson, peaks arising from interaction of atoms related

by the symmetry centre occur at the actual atomic positions, and only if the Patterson function is dominated by such peaks will $R(\mathbf{x})$ lead to a correct assignment of atomic positions. The condition under which this will occur is that the unit cell contains only two atoms related by the centre: in any more complex structure the general interactions, occurring with doubled weight, will dominate. Under these circumstances it would seem preferable to compute the Patterson function itself rather than $R(\mathbf{x})$.

The failure of $R(\mathbf{x})$ to distinguish atomic positions can also be understood from a simple statistical argument. For $2N$ point atoms of unit weight in the centrosymmetric cell, we have

$$R(\mathbf{x}) = 2 \sum_n \left| \sum_{i=1}^N \cos 2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_i \cos 2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{x} \right|.$$

We now consider the root-mean-square value of each term in the \mathbf{h} summation for various values of \mathbf{x} . This is $N^{\frac{1}{2}}$ for arbitrary \mathbf{x} , $(N + \frac{1}{2})^{\frac{1}{2}}$ when $\mathbf{x} = \pm \mathbf{x}_i$, and $(N + 1)^{\frac{1}{2}}$ when $\mathbf{x} = \pm (\mathbf{x}_i \pm \mathbf{x}_j)/2$. The distinction between 'peaks' and fluctuations of the background is thus quite small and likely to be unreliable. The relationship with the Patterson function is seen by subtracting the background value, $N^{\frac{1}{2}}$, from that at special positions related to the atomic coordinates. The difference at $(\mathbf{x}_i \pm \mathbf{x}_j)/2$ is approximately twice that at \mathbf{x}_i .

Reference

- BJÖRNHAUG, A. & KROGH-MOE, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 441.

Acta Cryst. (1956). **9**, 537

The crystal structure of solid chlorine: correction. By ROBERT L. COLLIN, *Cancer Research Institute, New England Deaconess Hospital, 194 Pilgrim Road, Boston 15, Massachusetts, U.S.A.*

(Received 2 March 1956)

The unit cell dimensions quoted in the above paper (Collin, 1952) are slightly in error. The correct dimensions are

$$a = 6.24, \quad b = 4.48, \quad c = 8.26 \text{ \AA}.$$

The interatomic distances were calculated with the above dimensions and hence are correct as quoted.

Reference

- COLLIN, R. L. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 431.