

Structure Précise de l'Acide Sulfurique

PAR CLAUDINE PASCARD-BILLY

Laboratoire de Cristallochimie C.N.R.S., 1 rue Victor-Cousin, Paris V, France

(Reçu le 29 juin 1964)

Sulphuric acid, formerly supposed to crystallize in the monoclinic space group Cc , is shown to belong to space group $C2/c$. This implies that the SO_4 tetrahedra possess a twofold axis. Least-squares refinement gave two types of distances: S—O(H), 1.535 Å and S—O, 1.426 Å with a precision of 0.015 Å.

Introduction

La structure de l'acide sulfurique avait été résolue à basse température et affinée à trois dimensions par Pascard (1954). Rappelons les paramètres de la maille cristalline:

$$a = 8,14 \pm 0,03, \quad b = 4,70 \pm 0,02, \\ c = 8,54 \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad \beta = 111^\circ 25' \pm 20'.$$

Le cristal appartient au système monoclinique avec quatre molécules dans la maille. Les extinctions observées laissent subsister une ambiguïté sur le groupe spatial, qui est soit Cc , non-centré avec quatre positions générales, soit $C2/c$, centré, avec huit positions générales.

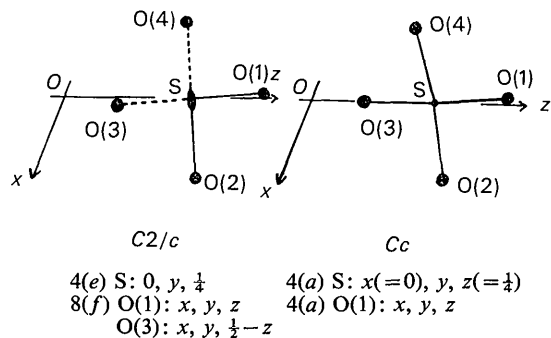


Fig. 1.

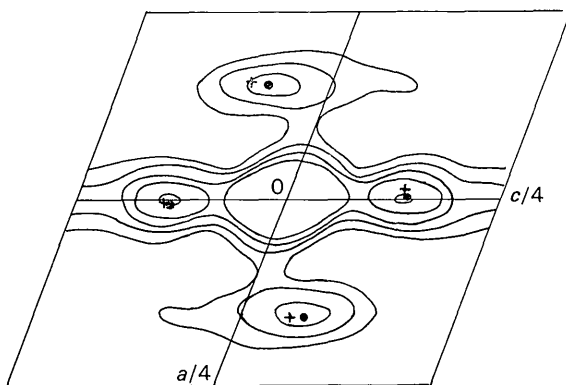


Fig. 2. Fonction de Patterson. Projection ($x0z$) + Positions du groupe spatial Cc . 0 Positions du groupe spatial $C2/c$ (Pascard, 1954).

En plaçant le soufre en position spéciale, à $0, y, \frac{1}{4}$, dans le groupe $C2/c$, et dans la même position (le choix de x et de z étant arbitraire) dans le groupe Cc , on voit que la différence entre ces deux groupes provient de l'existence ou non d'un axe binaire dans le tétraèdre SO_4 (voir Fig. 1).

La projection (xOz) de la fonction de Patterson (voir Fig. 2) plus que celle de la densité électronique, montre un allongement des pics S—O, ce qui a déterminé Pascard à choisir le groupe spatial non-centré. La structure a été précisée par séries différence à trois dimensions.

Ayant la possibilité d'utiliser le programme d'affinement de structure de Busing & Levy (1959) sur IBM 704, nous avons repris le problème en affinant successivement dans le cas non-centré, puis dans le cas centré.

Résultats

Les diagrammes ont été pris à -160° . Toute la sphère réciproque avait été explorée jusqu'à $\sin \theta = 1$, soit en tout 300 réflexions observées, le rapport entre l'intensité la plus forte et l'intensité la plus faible étant de 1300.

Groupe spatial Cc , non-centré.

Nous avons introduit les paramètres déterminés par Pascard, et nous avons fait varier le facteur d'échelle et le facteur de température isotrope de chaque atome.

Après trois cycles de calculs, le facteur R est tombé de 0,175 à 0,140. La quantité $\sigma(F_o) = \sqrt{(\Delta F)^2/n}$ est égale à 4,9. Les paramètres atomiques sont réunis dans le Tableau 1.

La précision sur les positions [$\sigma(x)$] est de 0,01 Å pour le soufre et de 0,02 Å pour les oxygènes. Les coordonnées à la fin du troisième cycle présentent encore des variations atteignant 0,04 Å. De plus, certains facteurs de température isotropes deviennent négatifs. Nous avons alors opéré l'affinement en groupe centrosymétrique, ce qui revient à donner un axe binaire au tétraèdre SO_4 .

Groupe spatial $C2/c$.

Dès le deuxième cycle, les variations sur les coordonnées atomiques ne sont plus que de 0,002 Å, et, au cinquième cycle de 0,0008 Å. Le facteur R , de 0,180

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs de température isotropes

	<i>x</i>	10 ⁴ $\sigma(x)$	<i>y</i>	10 ⁴ $\sigma(y)$	<i>z</i>	10 ⁴ $\sigma(z)$	<i>B</i> (Å ²)
S	0		0.0750	11	0.2500		-0.60 ± 0.14
O(1)	-0.0155	24	0.2930	36	0.3878	24	+0.10 ± 0.39
O(2)	0.1605	23	0.0802	37	0.3064	21	+1.00 ± 0.41
O(3)	0.0045	24	0.2597	34	0.1113	23	-0.10 ± 0.41
O(4)	-0.1598	23	-0.0809	37	0.1601	21	-0.40 ± 0.41

Tableau 2. Paramètres atomiques et facteurs de température isotropes

	<i>x</i>	10 ⁴ $\sigma(x)$	<i>y</i>	10 ⁴ $\sigma(y)$	<i>z</i>	10 ⁴ $\sigma(z)$	<i>B</i> (Å ²)
S	0		0.0745	6	0.2500		0.02 ± 0.10
O(1)	-0.0100	8	0.2756	15	0.3879	8	0.79 ± 0.15
O(2)	0.1601	9	-0.0804	16	0.3225	9	1.24 ± 0.15

au départ, est tombé à 0,130, et $\sigma(F_0)=3,3$, ce qui donne une précision sur les positions des atomes de 0,003 Å pour le soufre et de 0,011 Å pour les oxygènes. Les coordonnées sont réunies dans le Tableau 2.

La convergence bien définie des coordonnées atomiques au cours des différents cycles d'affinement montre bien la nette amélioration des paramètres dans le cas centrosymétrique. Dans le cas non-centré, les coordonnées *x* et *y* convergent vers les positions centrées; seule s'en écarte la coordonnée *z* (de 0,17 Å). En fait, l'allongement du pic de Patterson correspondant est parfaitement bien interprété par les deux séries de raffinement: ou bien, il est la somme de deux pseudo-atomes sphériques provenant de deux oxygènes isotropes, à 0,34 Å de distance, ou bien il provient de deux oxygènes, l'un à *x,y,z*, l'autre à $\bar{x},y,\frac{1}{2}-z$, fortement anisotropes, et dont l'amplitude de vibration est parallèle à l'axe *c*.

Nous avons effectué un cycle de raffinement, où nous avons fait varier le facteur de température anisotrope des oxygènes, celui du soufre étant maintenu isotrope et égal à 0,02 Å². *R* tombe à 0,124. Les coefficients β_{ij} réunis dans le Tableau 3 définissent un ellipsoïde thermique nettement allongé suivant l'axe *c* pour l'atome O(2).

Tableau 3. Facteurs de température anisotropes

	10 ⁴ β_{11}	10 ⁴ β_{22}	10 ⁴ β_{33}	10 ⁴ β_{13}
O(1)	29 ± 11	91 ± 33	33 ± 11	7 ± 9
O(2)	17 ± 11	98 ± 34	93 ± 13	13 ± 10

Nous n'avons pas tenu compte de l'hydrogène dans le raffinement. Il ne peut en être question, car la précision sur la densité électronique est de 0,5 e.Å⁻³, soit de l'ordre de l'hydrogène.

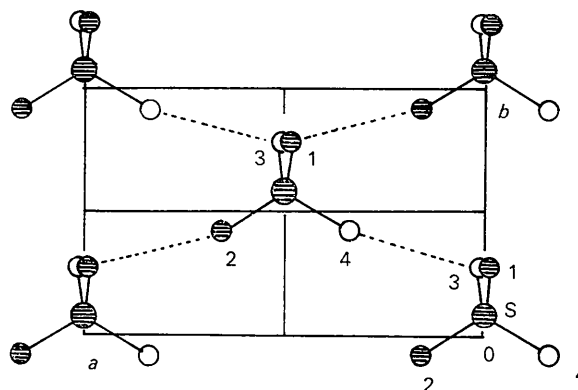


Fig. 3. Disposition des liaisons hydrogène dans un feuillet de tétraèdres. (D'après Pascard, 1954).

Tableau 4. Distances et angles

S-O(1)=S-O(3)=1,535 Å	
S-O(2)=S-O(4)=1,426 Å	
O(1)-O(3)=2,419 Å	O(1)-S-O(3)=104°
O(2)-O(4)=2,450 Å	O(2)-S-O(4)=118°,6
O(1)-O(2)=O(3)-O(4)=2,363 Å	O(1)-S-O(2)=O(3)-S-O(4)=105°,9
O(1)-O(4)=O(3)-O(2)=2,433 Å	O(1)-S-O(4)=O(2)-S-O(3)=110°,5
$\sigma(S-O)=\pm 0,015$ Å*	$\sigma(\theta)=\pm 1^\circ$ *
$\sigma(O-O)=\pm 0,019$ Å*	

* Compte tenu de l'erreur sur la mesure des paramètres de la maille.

Tableau 5. Liaisons S-O, S-O(H) et S-O(R)

SO ₄ ²⁻			SO ₄ H ₂			SO ₂ (NH ₂) ₂		
	liaison π	longueur		liaison π	longueur		liaison π	longueur
S-O	0,50 %	1,49 Å	S-O	0,66 %	1,43 Å	S-O	0,75 %	1,40 Å
S-O	0,50	1,49	S-O(H)	0,38	1,54	S-O(R)	0,25	1,60

