# 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<sub>4</sub> 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:

$$a=8,14\pm0,03$$
,  $b=4,70\pm0,02$ ,  
 $c=8,54\pm0,03$  Å;  $\beta=111^{\circ}25'\pm20'$ .

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. 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<sub>4</sub> (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  $-160^{\circ}$ . 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<sub>4</sub>.

### 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

			-				D (8 2)
	x	$10^4\sigma(x)$	У	$10^4\sigma(y)$	Z	$10^4\sigma(z)$	<i>B</i> (A <sup>2</sup> )
S	0		0.0750	11	0.2200		$-0.60 \pm 0.14$
$\tilde{\mathbf{o}}_{(1)}$	-0.0155	24	0.2930	36	0.3878	24	$+0.10\pm0.39$
O(2)	0.1605	23	0.0802	37	0.3064	21	$+1.00\pm0.41$
O(3)	0.0045	24	0.2597	34	0.1113	23	$-0.10\pm0.41$
O(4)	-0.1598	23	-0.0809	37	0.1601	21	$-0.40 \pm 0.41$

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs de température isotropes

Tableau 2. Paramètres atomiques et facteurs de température isotropes

	x	$10^4\sigma(x)$	у	$10^4\sigma(y)$	Z	$10^4\sigma(z)$	B (Å2)
S	0		0.0745	6	0.2500		$0.02 \pm 0.10$
Õ(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	$1.24 \pm 0.15$

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 pseudoatomes 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 Å<sup>2</sup>. R tombe a 0,124. Les coefficients  $\beta_{ii}$  réunis dans le Tableau 3 définissent un ellipsoïde thermique nettement allongé suivant l'axe c pour l'atome O(2).

# Tableau 3. Facteurs de temperature anisotropes

	104 <i>β</i> 11	$10^{4}\beta_{22}$	$10^4 \beta_{33}$	$10^{4}\beta_{13}$
O(1)	$29 \pm 11$	$91 \pm 33$	$33 \pm 11$	7±9
O(2)	$17 \pm 11$	$98 \pm 34$	$93 \pm 13$	$13 \pm 10$

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<sup>-3</sup>, 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	$O(1)-S-O(3) = 104^{\circ}$
	O(2) - O(4) = 2	450 Å	$O(2)-S-O(4) = 118^{\circ},6$
O(1)-O(2) = O(3)-O(4) = 2,363	Å	O(1)-S-O(2) =	$O(3)-S-O(4)=105^{\circ},9$
O(1)-O(4) = O(3)-O(2) = 2,433	Å	O(1) - S - O(4) =	$O(2)-S-O(3) = 110^{\circ},5$
$\sigma(S-O) = \pm 0,015 \text{ Å*}$		$\sigma(\theta) = \pm 1^{\circ *}$	
$\sigma(O-O) = \pm 0.019 \text{ Å}^*$			

\* 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)

SO4 <sup>2-</sup>				SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>		SO <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			
	laison $\pi$	longueur	(	laison $\pi$	longueur		laison $\pi$	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	

Tableau 6. Facteurs de structure observés et calculés La valeur minimum observée est  $F_o = 2,0e$ .

i h	k 1	F	P	h 1		8.	9	h	k 1	2	P (
Ľ	~ 1	<u> </u>	^ c	<u> </u>	•	10	°c	п	к 1	r <sub>0</sub>	r <sub>c</sub>
				i i							
2	2 2	5.6	- 7.I	8 2	- 7	14.9	-15.5	3	3 - 5	20.4	20.0
4	22	22.0	-19.2	2 2	- 8	6.4	6.0	5	3 - 5	44.2	42.5
6	2 2	20.6	19.2	4 2	- 8	16.8	14.0	7	3 ~ 5	22.8	24.8
	2 3	32.7	33.3	6 2	- 8	5.0	4.9	I	3 - 6	8.6	- 8.6
Å	2 3	22 0	54+J TO T	2 2	- 9	24.2	25.7	2	3 - 6	11.8	-10.3
6	2 3	20.6	19.1	4 2	- 9	12.0	12.5	2	5 - 6	10.6	- 9.1
0	2 4	40.6	41.6	0 2	- 9	20.4	24.4	÷	3 - 7	10.8	-21.7
2	2 4	35.3	31.0	1 7 3	0	19.8	19.4	3	3 - 7	2.8	- 1.7
4	2 4	40.6	40.0	3 3	ŏ	17.6	14.8	ś	3 - 7	18.4	-17.8
6	2 4	25.2	26.9	5 3	0	17.6	12.9	7	3 - 7	16.6	-22.2
0	2 5	47.6	-40.3	7 3	0	10.8	10.3	I	3 - 8	8.4	8.I
2	2 5	41.8	-33.0	I 3	I	19.6	-14.3	3	3 - 8	8.8	8.8
1	2 5	16.8	-14.0	3 3	I	37.2	-35.3	5	3 - 8	8.0	7.6
12	2 6	15 7	- 0.8	5 3	I	6.4	~ 5.6	3	3 - 9	23.2	21.3
Ā	2 6	18.4	-17.7		2	11.5	-11.0	2			
0	2 7	33.5	30.I	1 3 3	2	8.4	- 4.6	Ā	4 Õ	TO.T	7.2
2	27	17.7	12.9	5 3	2	7.4	- 6.4	6	4 0	2.4	- 3.0
0	28	2.5	0.2	7 3	2	2.0	- 5.6	0	4 I	20.7	-22.0
2	28	10.3	9.5	13	3	51.8	62.4	2	4 I	45.4	-47.0
0	2 9	21.2	-24.8	3 3	3	43.2	46.2	4	4 I	35.3	-36.3
2	2 - 1	28.5	27.4	5 3	3	22.8	22.7	6	4 I	17.8	-21.4
6	2 - 1	49.0	10.9	1 3	4	6.2	- 4.7	0	4 2	18.6	15.7
8	2 - I	17.4	18.1	5 7	4	2.0	- 2.0	4	4 2	4.1	2.0
2	2 - 2	43.2	-4I.I	í í	5	43.6	-50.3	ē	4 3	16.3	16.0
4	2 - 2	19.4	-16.9	3 3	5	25.4	-26.7	2	4 3	35.0	31.5
6	2 - 2	33.7	-31-3	1 3	6	7.5	- 6.8	4	4 3	10.7	13.4
18	2 - 2	28.3	-28.1	3 3	6	7.6	- 6.4	0	4 4	16.8	-18.7
12	2 - 3	19.8	-18.1	13	7	18.9	20.4	2	4 4	12.4	-14.8
4	2 - 3	31.7	-74.1	13	8	9.4	8.4	4	4 4	20.3	-20.7
a	2 - 3	TA 9	-16.7	1 3	- I	9.2	- 3.1	0	4 5	25.9	~30.2
2	2 - 4	51.7	59.2	2 2	- 1	31.0	40.5	2	4 5	21.2	-25.0
4	2 - 4	33.0	31.6	7 7	-1	12 2	12 2	2	4 6	2.0	- 1.)
6	2 - 4	28.I	26.8	i i	- 2	10.2	- 4.2	ō	4 7	30.8	39.0
9	2 - 4	30.1	31.0	3 3	- 2	2.4	- 1.0	2	4 – I	45.6	34.2
2	2 - 5	13.7	9.5	5 3	- 2	5.0	- 0.5	4	4 - I	57.0	42.7
4	2 -5	32.0	29.3	7 3	- 2	2.8	- I.5	6	4 ⊷I	I7.I	-19.8
6	2 - 5	34.9	34.5	I 3	- 3	32.2	-30.0	2	4 - 2	21.2	16.1
8	2 5	15.3	12.4	33	- 3	55.6	-51.6	4	4 - 2	7.7	7.3
4	2 - 6	10.8	-14.1	5 3	- 3	63.8	-59.0	6	4 - 2	13.7	15.0
6	2 - 0	2 5	- 0.2	7 3	- 3	27.4	-29.0	2	4 - 3	7.9	- 7.1
lå.	2 -6	9.4	- 8.7	1 7	- 4	4 9	- 7.7	6	4 - 5	16 7	-20.9
12	2 - 7	14.9	-12.9	5 1	- 4	3.0	- 2.5	2		27.2	-26.I
4	2 - 7	11.3	- 9.3	7 3	- 4	2.6	0.0	4	4 - 4	14.4	-14.7
6	2 - 7	26.2	-28.I	i i	- 5	2728	29.7	6	4 - 4	9.4	-13.0
			i								
_											
1 2	1 K 1	r <sub>o</sub>	r.e	n	<b>r</b> 1	10	r c	л	1: 1	r o	° c
1	0 0		192.0	I	II	41.0	-55.2	I	I - 4	57.7	60.9
	0 0	60.0	83.5	8	I I	56.5	-62.0	3	I ~ 4	48.0	48.3
4	0 0	48.0	51.0	5	I I	32.9	-2620	5	I – 4	12.8	12.0
16	500	69.3	71.0	7	ΙI	30.0	-24.2	7	I – 4	37.5	35.3
15	300	39.9	37.3	I	I 5	22.5	-28.4	9	I - 4	30.5	30.2
15		51.0	- 18.5	3	1 2	12.0	-13.0	3	1 - 5	2.5	2.9 0.8
12		45.0	-42.5	7	T 2	28.6	-22.6	5	1 - 5	27.2	22.6
1	5 0 2	50.I	-45.8	Ť	1 3	2.1	0.4		,		
18	3 0 2	20.3	-20.3	3	7 3			7	I – 5	10.9	13+1
0	0 4	0.0			· /	2.7	- 0.4	7 9	I - 5 I - 5	9.3	9.4
1		7.0	- 3.8	5	i ś	2.7 10.1	- 0.4 - 6.3	7 9 1	I - 5 I - 5 I - 6	9.3 28.6	9.4 -23.8
1 1	204	19.8	- 3.8	5 7	I 3 I 3	2.7 10.1 7.7	- 0.4 - 6.3 7.6	7 9 1 3	I - 5 I - 5 I - 6 I - 6	9.3 28.6 42.0	9.4 -23.8 -45.0
	0 4	19.8 32.2	- 3.8 -13.6 27.2	5 7 I	I 3 I 3 I 4	2.7 10.1 7.7 14.5	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3	7 9 1 3 5	I = 5 I = 5 I = 6 I = 6 I = 6	9.3 28.6 42.0 15.9	9.4 -23.8 -45.0 -14.2
12	204 104 504	19.8 32.2 15.8	- 3.8 -13.6 27.2 13.2	5 7 1 3	I 3 I 3 I 4 I 4	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2	7913570	I = 5 I = 5 I = 6 I = 6 I = 6 I = 6	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9	9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4
	2 0 4 1 0 4 5 0 4 0 0 6 0 6	19.8 32.2 15.8 29.9	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9	5 7 1 3 5 7	I 3 I 3 I 4 I 4 I 4	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0 41.8 13.9	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9	79135791	I = 5 I = 5 I = 6 I = 6 I = 6 I = 7	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0
	2 0 4 0 4 0 0 4 0 0 6 2 0 6	19.8 32.2 15.8 29.9 40.5 44.8	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4	5 7 3 5 7 1	I 3 I 3 I 4 I 4 I 4 I 4 I 5	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0 41.8 13.9 17.8	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5	791357913	I = 5 I = 5 I = 6 I = 6 I = 6 I = 7 I = 7	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4
	2  0  4    4  0  4    5  0  6    2  0  6    4  0  6    5  0  6    4  0  6    5  0  8	19.8 32.2 15.8 29.9 40.5 44.8 30.9	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3	5 7 1 3 5 7 1 3	I 3 I 3 I 4 I 4 I 4 I 4 I 5 I 5	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0 41.8 13.9 17.8 2.6	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 1.0	7913579135	I - 5   I - 5   I - 6   I - 6   I - 6   I - 6   I - 7	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6
	2  0  4    0  4    0  6    2  0  6    2  0  6    2  0  6    2  0  8    2  0  8    2  0  8	19.8 32.2 15.8 29.9 40.5 44.8 30.9 42.7	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4	5 7 1 3 5 7 1 3 5 5 7 1 3 5 5	I 3 I 3 I 4 I 4 I 4 I 4 I 5 I 5 I 5	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0 41.8 13.9 17.8 2.6 2.6	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 1.0 -0.5	79135791357	I - 5          I - 5	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0
	2 0 4 0 4 0 0 4 0 0 6 2 0 6 4 0 6 0 0 8 2 0 8 2 0 8 2 0 8	19.8 32.2 15.8 29.9 40.5 44.8 30.9 42.7 60.6	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0	5713571351	I 3 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 5 5 1 6	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0 41.8 13.9 17.8 2.6 2.6 16.0	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 1.0 -0.5 -12.6	791357913579	I - 5 I - 5 I - 6 I - 6 I - 6 I - 7 I - 7 I - 7 I - 7 I - 7	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6
	2    0    4      4    0    4      5    0    6      2    0    6      2    0    6      4    0    6      2    0    6      2    0    8      2    0    8      2    0    -2      4    0    -2	19.8 32.2 15.8 29.9 40.5 44.8 30.9 42.7 60.6 20.2	- 3.8 -I3.6 27.2 I3.2 -23.I -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0 I0.8	57135713513	I 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 6 6	2.7 IO.I 7.7 I4.5 34.0 4I.8 I3.9 I7.8 2.6 2.6 I6.0 36.9	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 1.0 -0.5 -12.6 -35.0	7913579135791	I - 5 I - 5 I - 6 I - 6 I - 7 I - 7	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6 12.5
	2    0    4      4    0    4      5    0    6      6    0    6      6    0    6      6    0    6      2    0    6      2    0	19.8 19.8 29.9 40.5 44.8 30.9 42.7 60.6 20.2	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0 10.8 -29.2	571357135135	I 3 3 4 4 4 5 5 6 6 6 6 7 1 1 1 1 1 1 5 5 6 6 6 6 7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	2.7 IO.I 7.7 I4.5 34.0 41.8 I3.9 I7.8 2.6 2.6 I6.0 36.9 22.6	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 1.0 -0.5 -12.6 -35.0 -35.0	791357913579135	I - 5 I I 6 I I 6 I I 7 I I 7 I I 7 I I 7 I I 8 B P	16.9 9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 34.8 25	9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6 12.5 34.3 25.8
	2    0    4      4    0    4      5    0    6      2    0    6      2    0    6      2    0    6      2    0    6      2    0    -2      3    0    -2      5    0    -2      5    0    -2      6    0    -2      6    0    -2      6    0    -2      6    0    -2      7    0    -2      8    0    -2      9    0    -2	9.8 32.2 15.8 29.9 40.5 44.8 30.9 42.7 60.6 20.2 37.7 342.8	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0 10.8 -29.2 -27.7 43.1	57135713513513	1 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 6 6 7 7	2.7 IO.I 7.7 I4.5 34.0 41.8 I3.9 I7.8 2.6 2.6 I6.0 36.9 22.8 36.0 20.0	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 1.0 -0.5 -12.6 -35.0 -43.0 32.1 18.4	7913579135791357	I - 5566666777778888	16.9 9.3 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 13.0 34.8 25.2 13.0 34.8 25.5	9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6 12.5 34.3 25.8 13.0
	2    0    4      4    0    4      5    0    6      6    0    6      6    0    6      7    0    -      8    2    0    -      9    0    -    2      4    0    -    2      5    0    -    2      6    0    -    2      7    0    -    2      8    0    -    2      9    0    -    2      9    0    -    4      0    -    4    0    -	9.8      32.2      15.8      29.9      40.5      30.9      42.7      60.6      20.2      37.7      34.9      42.8      10.1	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0 -29.2 -27.7 43.1 - 7.8	5713571 <b>3</b> 5135131	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0 41.8 13.9 17.8 2.6 16.0 36.9 22.8 36.0 20.0 21.6	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 1.0 -0.5 -12.6 -23.0 32.1 18.4 21.6	79135791357913571	I 5 5 6 6 6 6 6 7 7 7 7 7 7 7 8 8 8 8 9	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 34.8 25.2 10.5 16.2	9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6 12.5 34.3 25.8 13.0 17.4
	2    0    4      4    0    4      5    0    4      6    0    6      6    0    6      6    0    6      8    0    6      8    0    -      8    0    -      8    0    -      2    0    -      2    0    -      2    0    -      2    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -	9.8      19.8      32.2      15.8      29.9      40.8      30.9      42.7      600.2      37.7      34.9      42.8      10.1      6.0	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0 10.8 -29.2 -27.7 43.1 - 7.8 4.7	5713571351351313	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0 41.8 13.9 17.8 2.6 2.6 2.6 16.0 22.8 36.9 22.8 36.9 22.8 36.0 20.0 21.6 25.0	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 1.0 -0.5 -12.6 -35.0 32.1 18.4 21.6 28.4	791357913579135713	I	16.93 28.6 42.0 15.9 28.9 39.0 26.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 34.8 25.2 10.5 16.2 11.1	9.4 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6 12.5 34.3 25.8 13.0 17.4 7.6
	2    0    4      4    0    4      5    0    4      6    0    6      6    0    6      6    0    6      8    0    6      8    0    -      8    0    -      9    0    -      2    0    -      2    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -      4    0    -	300        19.8        32.2        15.8        29.9        40.5        44.8        30.9        42.7        60.6        37.7        34.9        42.8        10.1        6.0        34.3	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0 10.8 -29.2 -27.7 43.1 - 7.8 4.7 31.6	571357135135131 1315131	3 3 4 4 4 4 4 5 5 5 6 6 6 7 7 8 8 9	2.7 IO.11 7.7 I4.5 34.0 41.8 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 38.2 16.9 -15.5 -12.6 -0.5 -12.6 -35.0 -35.0 -35.0 -35.0 -23.0 18.4 21.6 28.4 -10.8	7913579135791357135	I 5 5 6 6 6 6 6 7 7 7 7 7 7 8 8 8 8 9 9 9 9	9.9 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 34.8 25.2 10.5 16.5 16.1 14.2	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -37.00 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6 12.5 34.3 25.8 13.0 17.4 7.6 5.3
	2    0    4      4    0    4      5    0    6      6    0    6      6    0    8      8    0    -      6    0    8      7    0    -      8    0    -      9    0    -  <	30.8        32.2        15.8        29.9        40.5        44.8        30.9        42.7        60.6        20.2        37.7        34.8        10.1        60.6        34.3        63.9	- 3.8 -13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0 10.8 -29.2 -27.7 43.1 - 7.8 4.7 51.6 -65.6	571357135131311 1	3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 6 6 7 7 8 8 9 1	2.7 IO.11 7.7 I4.5 34.0 41.8 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 36.9 22.8 36.0 20.0 21.6 25.0 21.6 25.0 21.6 25.0 21.6 25.0 21.6 25.0 21.6 25.0 21.6 25.0 21.6 25.0 20.0 21.6 25.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 16.9 -15.5 -12.6 -0.5 -12.6 -0.5 -12.6 -3.0 32.1 12.6 28.4 21.6 28.4 21.6 33.9 57.5 -12.6 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.5 -12.6 -12.5 -12.6 -12.5 -12.6 -12.5 -12.6 -12.5 -12.6 -12.5 -12.6 -12.6 -12.6 -12.5 -12.6 -12.	79135791357913571357-	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	10.93 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 13.0 34.8 25.2 15.0 34.8 21.5 16.2 11.2 10.5 16.2 11.2 10.5 16.2 10.5	9.4 -23.0 -45.0 -14.2 -18.4 -30.0 -24.4 -32.0 -17.6 12.5 34.3 25.8 13.0 -17.4 7.6 5.3 11.6 5.3
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	30.8      32.2      15.8      29.9      40.5      44.8      30.9      42.8      10.1      60.6      20.2      37.7      34.9      42.8      10.1      63.9      53.6	- 5.8 - 13.6 27.2 13.2 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 -60.0 10.9 29.2 -27.7 43.1 -7.8 4.7 3.4.7 3.5 -5.6 -54.0	5713571351313113	, 3 3 4 4 4 4 5 5 5 6 6 6 7 7 8 8 9 I I I I I I I I I I I I I I I I I	2.7 IO.11 7.7 I4.5 34.0 I3.9 I7.8 2.6 I6.0 36.0 22.8 36.0 22.8 36.0 21.6 25.0 11.7 38.9 56.3	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 34.4 - 15.5 1.0 - 0.5 - 15.5 1.0 - 15.5 1.0 - 15.5 1.0 - 15.5 2.1 18.4 28.4 - 18.4 28.4 - 33.9 56.5 - 5.5 - 5.5	7913579135791357135717	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	9.9 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 24.8 25.2 10.5 11.1 14.5 16.5 11.4 5 16.5 11.6 1.6 5 11.6 5 11.6 5 11.6 5 11.5 11.5	13.7      9.4      -23.8      -45.02      -14.2      -18.4      -30.0      -24.4      -32.0      -17.6      12.5      34.3      25.8      13.0      17.4      7.5      31.4      7.6      11.6      -15.8      -24.4
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	30.8        32.2        15.8        29.9        40.5        44.8        30.9        40.5        44.8        30.9        42.7        60.6        20.7        34.9        42.8        1        6.0        34.3        63.6        33.6	- 3.8 - 13.6 27.2 27.2 23.1 -36.9 -41.4 28.3 46.4 28.3 46.4 -60.0 10.8 -29.2 -27.7 43.1 -7.8 4.3,1 -7.8 4.3,1 -54.0 -27.2 -46.4	57135713513131311357	33444455566677889111 1111111111111111111111111111111	2.7 IO.11 7.7 I4.5 34.0 41.8 2.6 I6.0 36.0 20.0 25.0 11.7 36.3 34.0 21.6 25.0 11.7 36.3 34.0 21.4 25.0 11.7 34.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.4 25.0 21.6 25.0 21.7 25.0 21.6 25.0 25.0 21.7 25.0 21.6 25.0 25.0 21.6 25.0 21.6 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 38.2 15.5 -15.5	79135791357913571357135	I 556666777778888999999000	9.9 28.6 42.0 19.2 28.9 19.2 28.9 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 8 25.2 10.5 16.2 11.1 14.2 14.6 20.5 14.6 20.3	13.7      9.4      -23.8      -45.0      -14.2      -16.4      -30.1      -37.0      -24.4      -31.0      -17.5      34.3      25.6      -31.0      17.6      13.0      17.6      5.3      13.0      17.6      5.3      11.6      -15.8      -24.4      -31.6
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	39.8        32.2        15.8        29.9        40.5        30.9        42.7        60.6        20.2        37.7        34.9        42.8        10.1        34.3        63.9        53.6        33.6        43.3	- 3.8 - 13.6 27.2 13.22 -23.1 -36.9 -41.4 28.3 4.4 -60.0 10.8 -29.2 -27.7 4.7 31.6 -65.6 -65.6 -65.6 -65.6 -27.2 -46.3 40.0	5713571351351313113579	,3344445556667788911111 	2.7 IO.1 7.7 I4.5 34.0 41.8 I3.9 I7.8 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6	- 0.4 - 6.3 7.6 12.3 38.2 15.5 1.5 -35.0 -32.1 18.4 21.6 33.9 56.5 27.4 10.5 16.5	79135791357913571357135	I 5 5 5 6 6 6 6 6 7 7 7 7 8 8 8 9 9 9 9 9 1 I 6 6 6 7 7 7 7 8 8 8 9 9 9 9 9 9 9 9 1 I 1 	9.9 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 34.8 25.2 10.5 16.2 114.2 10.5 20.5 22.3	13.7 9.4 -33.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6 12.5 34.5 34.5 34.5 34.5 13.0 17.4 7.6 5.3 11.6 -15.8
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	39.8      32.2      15.8      29.9      40.5      30.9      42.7      60.6      237.7      34.9      10.1      63.9      53.6      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.3	$\begin{array}{c} -3.8\\ -3.8\\ 27.2\\ 13.2\\ 27.2\\ 23.1\\ -36.9\\ -41.4\\ 28.3\\ 46.4\\ 28.3\\ 46.4\\ 28.3\\ 46.4\\ -60.0\\ 10.8\\ -2.2\\ 27.7\\ 43.1\\ -7.8\\ 4.7\\ 31.6\\ -55.6\\ -54.0\\ -27.2\\ 46.3\\ 40.0\\ 53.0\end{array}$	5713571 <b>3</b> 513513131135791	,334444555666677889111112 	2.7 I.0.1 7.7 14.5 34.0 41.8 2.6 2.6 26.0 36.9 20.0 25.0 16.0 25.0 11.7 38.9 56.3 34.0 13.4 19.2 13.4 19.2 13.4 19.2 13.4 19.2 10.	$\begin{array}{c} - \ 0.4 \\ - \ 6.3 \\ 7.6 \\ 12.3 \\ 34.4 \\ 38.2 \\ 15.5 \\ -15.5 \\ -15.5 \\ -15.5 \\ -0.5 \\ -33.0 \\ 32.1 \\ 18.4 \\ 21.6 \\ 28.4 \\ -10.8 \\ 35.6 \\ 56.5 \\ 27.4 \\ 10.3 \\ 16.6 \\ -88.9 \end{array}$	79135791357913571357135	I - 556666677777888 I 6666677777888 I 66666777777888 I	9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 13.0 33.2 27.9 13.0 34.8 25.2 10.5 21.0 5 25.2 10.5 22.3 23.4	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -37.0 -24.4 -37.0 -37.0 -24.4 -37.0 -17.6 5.3 17.0 -17.6 5.3 11.6 -15.8 -24.4 -31.6 -19.0
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	39.8        32.2        15.8        32.2        15.8        29.9        40.5        30.9        42.7        620.2        37.7        42.8        10.1        6.0        34.3        53.6        43.3        43.3        43.3        45.5	$\begin{array}{c} - 3.8 \\ - 3.8 \\ - 3.8 \\ 27.2 \\ 1.3 \\ - 36.9 \\ - 41.4 \\ 28.3 \\ - 41.4 \\ 28.3 \\ - 41.4 \\ 28.3 \\ - 41.4 \\ - 60.8 \\ - 29.2 \\ - 27.7 \\ - 7.8 \\ - 65.6 \\ - 54.0 \\ - 27.2 \\ - 46.5 \\ - 54.0 \\ - 54.0 \\ - 55.7 \end{array}$	571357135135131311357913	,33444455566667788911111122 	2.7 IO.1 7.7 I4.5 34.0 17.8 2.6 25.6 36.9 20.0 20.0 20.0 20.0 25.0 11.7 36.3 34.0 11.7 34.0 13.4 19.2 73.7 724.9	$\begin{array}{c} - \ 0.4 \\ - \ 6.3 \\ 7.6 \\ 12.3 \\ 34.4 \\ 38.2 \\ -15.5 \\ 1.0 \\ -0.5 \\ -35.0 \\ -35.0 \\ -35.0 \\ -35.0 \\ -33.9 \\ 52.1 \\ 18.4 \\ 21.6 \\ 28.4 \\ -15.5 \\ -33.9 \\ 55.7 \\ -4 \\ 10.5 \\ 27.4 \\ 10.5 \\ -88.9 \\ -22.5 \\ \end{array}$	79135791357913571357135 24	I 5 5 5 6 6 6 6 6 6 6 7 7 7 7 7 7 8 8 8 9 9 9 9 1 I 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	9.9 9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 28.9 28.9 28.9 28.9 28.9 28.9 2	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -32.6 -31.0 -17.6 12.5 25.8 17.6 12.5 3 25.8 11.6 5.3 11.6 5.3 -15.8 -24.4 -31.6 -15.8 -24.4 -31.6 -12.8
	2    0    4    4    5      4    0    0    6    6    6      5    0    0    6    6    7    7      6    0    0    0    6    6    7    7    7      6    0    0    0    0    0    0    0    1	39.8        32.2        32.8        29.9        40.5        30.9        42.5        30.9        42.2        30.4        30.5        34.9        42.8        33.6        33.6        43.9        53.6        43.9        25.5        24.0	$\begin{array}{c} - 3.8 \\ - 3.8 \\ 27.2 \\ 17.2 \\ - 23.1 \\ - 36.9 \\ - 41.4 \\ 28.3 \\ - 41.4 \\ 28.3 \\ - 41.4 \\ 28.3 \\ - 41.4 \\ - 60.0 \\ 10.8 \\ - 29.2 \\ - 27.7 \\ - 7.8 \\ - 31.6 \\ - 54.0 \\ - 54.0 \\ - 54.0 \\ - 53.0 \\ 27.2 \\ - 27.4 \\ \end{array}$	5713571351351313113579135	,33444455566677889111112222 	2.7 IO.1 7.7 I4.5 J4.0 41.8 13.9 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6	$\begin{array}{c} - \ 0.4 \\ - \ 6.3 \\ 7.6 \\ 12.3 \\ 7.6 \\ 34.4 \\ 38.2 \\ 15.5 \\ -15.5 \\ -15.5 \\ -5.5 \\ -5.5 \\ -23.0 \\ 33.0 \\ -35.0 \\ 16.6 \\ 28.4 \\ 21.6 \\ 28.4 \\ 10.3 \\ 16.6 \\ -88.9 \\ -22.5 \\ -19.8 \\ -19.8 \\ \end{array}$	79135791357913571357135 246	I	9.9 9.3 28.6 42.0 15.9 19.2 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 34.2 10.5 16.2 10.5 16.2 10.5 14.6 20.5 22.3 23.4 16.7 23.4 16.7 21.7	13.7 9.4 -23.0 -45.0 -14.2 -30.1 -37.0 -24.4 -32.0 -17.6 5.3 11.6 -15.8 -24.4 -31.6 -15.8 -24.4 -31.6 -15.8 -24.4 -31.6 -19.0 -12.8
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	39.8      32.2      15.8      32.2      15.9      40.5      40.5      40.5      40.5      40.5      40.5      40.5      40.5      40.5      40.5      40.5      40.6      20.7      34.9      42.8      60.0      33.6      33.6      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      43.2      25.5      21.1	$\begin{array}{c} - 3.8 \\ - 3.8 \\ 27.2 \\ 13.2 \\ - 23.1 \\ - 36.9 \\ - 41.4 \\ 28.3 \\ 46.4 \\ - 60.0 \\ 10.8 \\ - 29.2 \\ - 27.4 \\ 31.6 \\ - 54.0 \\ - 54.0 \\ - 27.2 \\ 40.0 \\ 25.7 \\ 27.4 \\ - 25.9 \end{array}$	57135713513513131135791357	,3344445556666778891H1H122222	2.7 10.7 17.7 14.5 14.0 41.8 17.6 22.6 16.0 22.8 36.0 22.8 36.0 21.6 16.9 35.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 16.9 22.8 36.0 21.6 17.7 24.0 24.0 24.0 24.0 24.0 24.0 24.0 24.0 24.0 20.6 20.6 20.6 20.6 20.6 21.6 21.6 21.6 21.6 22.6 20.6 21.6 2	$\begin{array}{c} - 0.4 \\ - 6.3 \\ 34.4 \\ 38.4 \\ 16.9 \\ -15.5 \\ 10.5 \\ -35.0 \\ -35$	79135791357913571357135 24680	I	9.9 9.3 28.6 42.0 15.9 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 34.8 25.2 10.5 16.2 11.2 14.6 20.5 14.6 20.5 23.4 16.5 11.7 14.6 20.5 23.4 16.5 23.4 16.5 20.5 23.4 23.4 23.4 23.4 23.4 23.4 23.4 23.4	13.7      9.4      -23.8      -45.0      -45.0      -30.1      -37.0      -24.4      -32.6      -31.6      -17.6      12.5      34.3      25.8      15.0      17.4      75.8      -24.4      -31.6      -15.8      -24.4      -31.6      -19.0      -12.8      10.3.8
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	39.8        32.2        32.8        29.9        40.5        20.2        30.9        44.8        30.9        42.7        60.62        20.2        37.7        34.9        42.0        34.3        63.96        33.62        43.3        49.05        24.8        49.05        24.0        21.0	$\begin{array}{c} - 3.8 \\ - 3.8 \\ 27.2 \\ 27.2 \\ - 23.1 \\ - 36.9 \\ - 41.4 \\ 28.3 \\ 46.4 \\ - 60.0 \\ 10.8 \\ - 29.2 \\ - 27.7 \\ 4 \\ 3.1 \\ - 4.7 \\ 31.6 \\ - 65.6 \\ - 55.6 \\ - 54.6 \\ 31.0 \\ - 27.2 \\ - 46.3 \\ 40.0 \\ 53.0 \\ 25.7 \\ 27.4 \\ - 25.9 \\ - 27.4 \\ - 25.9 \\ - 27.4 \\ - 25.9 \\ - 27.4 \\ - 25.9 \\ - 27.4 \\ - 25.9 \\ - 27.4 \\ - 25.9 \\ - 25.9 \\ - 27.4 \\ - 25.9 \\ - $	57135713513131311357913579	,3344445556666778891H1HH222222	2.7 IO.1 7.7 14.5 13.4 13.8 13.9 17.8 2.6 2.6 16.0 36.0 22.8 36.0 22.8 36.0 21.6 26.3 36.0 21.6 21.6 24.9 26.3 34.0 11.7 38.9 26.3 34.0 11.7 38.9 20.0 21.6 21.6 21.6 22.0 0 22.0 24.9 26.0 24.9 26.0 24.9 26.0 24.0 24.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25.0 25	$\begin{array}{c} - 0.4 \\ - 6.3 \\ 34.4 \\ 34.4 \\ 34.4 \\ 16.9 \\ -15.5 \\ 16.9 \\ -15.5 \\ 0.5 \\ 32.1 \\ 15.0 \\ -235.0 \\ -35.0 \\ 32.1 \\ 15.0 \\ 32.1 \\ 21.6 \\ 32.1 \\ 10.8 \\ 32.1 \\ 10.8 \\ 32.1 \\ 10.8 \\ 32.1 \\ 10.8 \\ 34.4 \\ 10.8 \\ 34.4 \\ 10.8 \\ 34.8 \\ 95.6 \\ -88.9 \\ -22.5 \\ -19.8 \\ -19.8 \\ -22.5 \\ -21.8 \\ -22.5 \\ -21.8 \\ -22.5 \\ -21.8 \\ -22.5 \\ -$	79135791357913571357135 246802	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	9.9 9.3 28.6 42.0 15.9 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 8 25.2 16.2 114.2 20.5 22.3 4 16.3 11.7 2.9 23.4 16.3 11.7 2.9 9.7	13.7 9.4 -23.0 -45.0 -14.2 -37.0 -37.0 -37.0 -17.4 -32.0 -17.6 -12.5 34.3 25.8 13.0 17.4 7.6 3 11.6 -15.6 17.0 17.4 7.6 3 11.6 -24.4 -31.6 -12.8 10.0 0 3.3 3 4.2 -44.7
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	79.8      32.2      19.8      32.2      29.9      44.8      30.9      44.8      30.9      44.8      30.9      44.8      30.9      42.8      10.1      60.6      34.9      53.6      43.2      43.2      43.2      43.2      25.5      21.1      49.2      6.6	$\begin{array}{c} - 3.8 \\ - 3.8 \\ 27.2 \\ 13.6 \\ 27.2 \\ - 33.1 \\ - 36.9 \\ - 41.4 \\ 29.2 \\ - 41.4 \\ - 36.9 \\ - 41.4 \\ - 36.8 \\ - 29.2 \\ - 27.7 \\ - 7.8 \\ - 7.8 \\ - 7.8 \\ - 7.8 \\ - 7.8 \\ - 7.1 \\ - 7.8 \\ - 54.0 \\ - 27.2 \\ - 54.0 \\ - 55.7 \\ - 27.2 \\ - 40.0 \\ 25.7 \\ - 27.2 \\ - 40.0 \\ 25.7 \\ - 27.4 \\ - 25.9 \\$	57135713513513131135791357913	,33444455566677889111112222223 	2.7 10.1 7.7 14.5 34.0 41.8 13.9 17.8 2.6 16.9 22.8 36.9 22.8 36.9 22.8 36.9 22.8 36.9 22.8 36.9 22.8 36.9 22.8 36.9 22.8 36.9 20.0 13.4 13.9 56.3 34.4 13.9 56.3 34.4 13.9 20.6 25.0 25.	$\begin{array}{c} - \ 0.4 \\ - \ 6.3 \\ 7.6 \\ 12.3 \\ 12.3 \\ 14.4 \\ 38.4 \\ 16.9 \\ -15.5 \\ 15.5 \\ -35.0 \\ -35$	79135791357913571357135 2468024	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	9.9 9.3 28.6 42.0 15.9 28.9 39.0 26.3 33.2 27.9 12.6 13.0 34.8 25.2 27.9 12.6 13.0 34.8 25.5 16.5 21.1 14.5 22.3 23.4 16.7 2.0 23.4 16.7 2.0 23.4 23.4 16.7 2.0 23.4 23.4 23.4 23.4 23.4 23.4 23.4 23.4	13.7 9.4 -23.0 -45.0 -14.2 -30.1 -37.0 -24.4 -31.0 -17.6 12.5 34.3 25.8 13.0 -17.6 5.3 17.4 17.4 17.6 5.3 11.6 -15.8 -24.4 -31.6 -15.8 -24.4 -31.6 -15.8 -24.4 -31.6 -15.8 -24.4 -3.2 -3.6 -24.4 -3.5 -3.1 -24.4 -3.5 -3.5 -3.5 -3.5 -3.5 -3.5 -3.5 -3.5
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	39.8      32.2      19.8      32.2      29.9      40.8      30.9      44.8      30.9      44.8      30.9      42.7      60.62      37.7      34.9      10.10      34.3      53.66      43.2      24.3      33.66      43.2      21.1      49.2      6.62	$\begin{array}{c} -3.8\\ -3.8\\ 27.2\\ 13.2\\ -23.1\\ -36.9\\ -41.4\\ 28.3\\ 46.4\\ -60.0\\ 10.8\\ -29.2\\ -27.7\\ 43.1\\ -7.8\\ -7.8\\ -54.0\\ -54.0\\ -27.2\\ -46.3\\ 46.3\\ -27.2\\ -46.3\\ -27.4\\ -27.4\\ -2.7\\ 32.5\\ -54.0\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -54.0\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -54.0\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -54.0\\ -27.2\\ -46.8\\ -2.7\\ -32.5\\ -54.0\\ -27.2\\ -46.8\\ -2.7\\ -32.5\\ -54.0\\ -27.2\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -32.5\\ -27.4\\ -2.7\\ -27.4\\ -2.7\\ -27.4\\ -2.7\\ -27.4\\ -2.7\\ -27.4\\ -2.7\\ -2.$	571357135135131311357913579136	,334444555666677889111111222223333 	2.7 10.1 7.7 14.0 413.9 17.8 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6 2.6	$\begin{array}{c} - \ 0.4 \\ - \ 6.3 \\ 7.6 \\ 12.3 \\ 34.4 \\ 34.4 \\ 16.9 \\ - \ 15.5 \\ 1.5 \\ $	79135791357913571357135 24680246	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	10.93        9.3        28.60        15.92        28.90        26.3        33.27.93        12.00        34.82        10.52        21.03        24.00        25.22        10.52        10.52        23.4        16.3        11.12        20.53        23.4        16.3        9.7        29.4        28.06	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -31.0 -17.5 34.3 24.3 112.5 34.3 117.4 7.6 5.3 117.4 7.6 5.3 117.6 -12.8 -24.4 -31.6 -12.8 10.0 -12.8 -24.4 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -12.6 -31.0 -13.
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	39.8        32.2        32.2        32.2        29.9        44.8        30.27        460.62        37.77        42.81        1        6.00.2        37.77        42.81        6.00.2        37.77        42.81        6.00.2        37.75        42.81        6.02        33.62        24.01        49.05        24.01        49.2        24.01        49.2        24.01        49.2        25.62        35.62	$\begin{array}{c} - 3.8 \\ - 3.8 \\ 27.2 \\ 17.2 \\ -23.1 \\ -36.9 \\ -41.4 \\ 29.4 \\ -41.4 \\ -60.0 \\ 10.8 \\ -29.2 \\ -27.7 \\ -7.8 \\ -27.7 \\ -7.8 \\ -27.7 \\ -7.8 \\ -54.0 \\ -54.0 \\ 25.9 \\ -27.4 \\ -27.4 \\ -27.4 \\$	5713571351351313113579135791367	1    I	$\begin{array}{c} 2.7\\ 1.01\\ 7.7\\ 14.0\\ 41.8\\ 12.6\\ 2.6\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 22.8\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\ 0\\$	$\begin{array}{c} - \ 0.4 \\ - \ 6.3 \\ 7.6 \\ 12.3 \\ 34.4 \\ 38.2 \\ 16.9 \\ -15.5 \\ 1.5 \\ -15.5 \\ -12.6 \\ -33.0 \\ -33.0 \\ 32.1 \\ 18.4 \\ 28.4 \\ -33.9 \\ 56.5 \\ 27.4 \\ 18.4 \\ 28.4 \\ -22.5 \\ -21.8 \\ 33.9 \\ -22.5 \\ -21.8 \\ 36.7 \\ 15.0 \\ 0.0 \\ 0.0 \\ 11.2 \\ \end{array}$	79135791357913571357135 246802468	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	10.93 28.60 15.92 28.90 39.03 27.96 12.00 34.82 10.52 11.10 14.05 14.05 22.3 23.44 11.70 29.74 29.40 5.66 20.6	13.7 9.4 -23.8 -45.0 -14.2 -18.4 -30.1 -37.0 -24.4 -31.0 -17.6 12.5 32.5.8 11.6 -15.8 -24.4 7.6 5.3 11.6 -15.8 -21.6 -12.8 10.0 -12.8 10.0 -24.4 -31.6 -12.8 -31.6 -12.8 -24.4 -31.6 -24.4 -31.6 -24.4 -31.6 -24.4 -31.6 -24.4 -31.6 -24.4 -31.6 -24.4 -31.6 -24.4 -31.6 -24.4 -31.6 -24.4 -31.0 -24.4 -31.0 -17.6 -24.4 -24.4 -24.4 -24.6 -17.6

Table 6 (cont.)

h	k 1	P	P <sub>c</sub>	h	k	1	Fo	P	h	k	1	Fo	P.c.
2	4 - 5	10.3	12.9	I	5	I	28.2	-25.0	I	5	- 2	30.7	26.0
4	4 - 5	24.0	26.6	3	5	I	28.4	~31.0	3	5	- 2	13.2	10.4
6	4 - 5	28.0	31.8	I	5	2	18.7	14.3	5	5	- 2	7.4	9.1
2	4 - 6	2.6	5.6	3	5	2	10.8	12.0	I I	5	- 3	2.8	- 5.0
4	4 - 6	4.7	2.2	I	5	3	I8.0	16.0	1 3	5	- 3	12.0	-TT-0
6	4 - 6	3.9	- 3.7	13	5	3	I0.4	13.7	5	5	- 3	10.9	-14.9
2	4 - 7	22.6	-27.9	I	5	4	2.8	- I.6	l î	5	- 4	16.4	-15.6
4	4 - 7	18.8	-25.0	I	5	5	15.7	-19.4	13	ś	- 4	12.2	-13.2
				I	5	- I	18.7	19.2	15	5	- 4	2.3	- 3.2
I	50	38.8	-34.0	3	5	- I	30.0	28.6	1 î	ś	- 5	13.2	13.7
3	5 0	17.1	-18.3	15	5	- ī	17.1	21.4	13	ś	- 5	10.6	12 3
5	5 0	22.9	-27.0	1.					11				

# **Distances et angles**

Les distances et angles figurent dans le Tableau 4. Tableau 4.

Les liaisons hydrogène reliant les groupes SO<sub>4</sub> en formant des feuillets de tétraèdres parallèles au plan (ab) sont égales à 2,63+0,02 Å (voir Fig. 3).

La distance minimale entre deux oxygènes appartenant à deux feuillets voisins est de 2,81 Å.

La structure centrée apparaît plus régulière, plus satisfaisante. Non seulement les distances soufreoxygène se réduisent à deux sortes, chimiquement plus probables que les quatre longueurs différentes trouvées par Pascard, mais encore les liaisons hydrogène sont régulièrement distribuées.

La schéma de la molécule est de suivant:



D'après les observations de Cruickshank (1961) sur la liaison  $\pi$  entre soufre et oxygène, ces distances correspondent aux ordres de liaison suivants:

Le Tableau 5 compare les longueurs et les valeurs des liaisons dans les composés comportant des liaisons S--O, S--O(H), et S--O(R).

### Références

PASCARD, R. (1955). Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 240, 2162.

CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). J. Chem. Soc. p. 5486.