

Structure Précise de l'Anhydride Sulfurique

PAR ROGER PASCARD* ET CLAUDINE PASCARD-BILLY

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

(Reçu le 29 juin 1964)

The structure of the ring form S_3O_9 of sulphuric anhydride has been known since 1941. On the basis of new three-dimensional X-ray data, least-squares refinement was carried out and gave more precise values of the S—O distances in the ring. It appears that the length of the S—O(S) bond is 1.61 ± 0.02 Å, and that of the S—O bond is 1.40 ± 0.02 Å, or shorter.

Introduction

Il existe plusieurs formes polymorphiques de l'anhydride sulfurique. La structure de la forme fibreuse $\beta(SO_3)_n$, a été déterminée par Westrik & MacGillavry (1954). Ces mêmes auteurs (Westrik & MacGillavry 1941) avaient étudié la structure de la forme γ anhydre orthorhombique. Ils avaient enregistré un équateur à la chambre de Weissenberg, qu'ils ont mesuré quantitativement, mais la première strate, relevée sur un diagramme de Sauter, n'a été qu'estimée qualitativement. De plus, à cause des difficultés de cristallisation en capillaire et de la prise des clichés à une température très voisine du point de fusion ($T_f = 18,6^\circ$), aucune réflexion n'a pu être observée au-delà de $\sin \theta = 0,750$. Westrik & MacGillavry ont proposé un modèle de trimère S_3O_9 dont ils ont localisé la position dans la maille par la méthode d'essai et erreur sur la projection (Oyz). Leurs données étaient cependant insuffisantes pour pouvoir en tirer des valeurs de longueurs de liaison.

R. Pascard (1957), au cours d'une étude sur les composés sulfonitriques a pu obtenir des cristaux bien formés, et a enregistré des données radiocristallographiques très complètes. Il nous a paru intéressant de reprendre le problème et d'affiner la structure afin d'avoir une idée très exacte de la forme de la molécule.

Données expérimentales

Dans un petit ballon muni d'un capillaire, on introduit un peu de P_2O_5 et une goutte de SO_3 . En chauffant doucement le ballon, on fait distiller SO_3 dans le capillaire. La moindre trace d'humidité entraînant la formation de la forme β , on recommence plusieurs fois cette opération afin de dessécher parfaitement SO_3 sur P_2O_5 . Finalement, on laisse la cristallisation se produire dans le capillaire. On vérifie à chaque fois la formation d'un monocristal entre nicols croisés.

Cette manipulation peut se faire directement sur un appareil de Weissenberg. On fixe le petit ballon

sur le goniomètre, en s'arrangeant pour orienter le capillaire dans l'axe de rotation. Durant la prise des diagrammes, la température de la pièce a été maintenue voisine de $0^\circ C$.

SO_3 cristallise en beaux cristaux allongés suivant l'axe a . On a pu prendre les clichés suivants: $(0,1,2,3,4)kl$. Le rayon de la sphère réciproque est donc limité dans la direction des h à $\sin \theta = 0,750$; et va jusqu'à $\sin \theta = 1$ dans les deux autres directions. La mise à l'échelle des strates a été faite sur un cliché commun à deux strates consécutives. Les intensités ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle de densité faite avec le même cristal.

Les paramètres de la maille sont:

ce travail	Westrik & MacGillavry
$a = 5,13 + 0,05$ Å	$c = 5,3$ Å
$b = 10,82 + 0,02$	$b = 10,7$
$c = 12,40 + 0,02$	$a = 12,3$

Le groupe spatial est le groupe orthorhombique non-centré: $P2_1nb$. $Z = 12$ groupes SO_3 dans la maille, soit quatre fois S_3O_9 .

Les positions sont:

$$x, y, z \quad x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z \quad \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \bar{z}$$

Affinement de la structure

Nous avons repris le modèle proposé par Westrik & MacGillavry. La disposition de l'anneau dans la maille est celle figurée sur la projection (Oyz) (Fig. 1). Après quelques réajustements de paramètres atomiques, nous avons procédé à l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés sur IBM 704 avec le programme d'Oakridge. Sur les 790 réflexions possibles de la sphère réciproque, 115 se trouvent sur les strates $5kl$ et $6kl$ qui n'ont pu être prises. Mais sur les 675 taches restantes 117 sont non observées, par suite des temps de pose limités. Avec ces données, et en affinant également le facteur de température isotrope de chaque atome, le facteur de désaccord R est tombé à 0,150. Les paramètres définitifs sont réunis dans le Tableau 1.

* Actuellement au Commissariat à l'Énergie Atomique, Fontenay-aux-Roses, Seine.

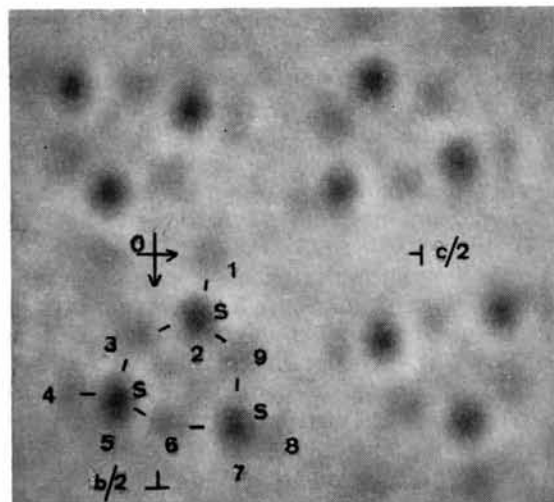


Fig. 1. Photosomme représentant la densité électronique projetée le long de l'axe a .

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs de température isotropes

	x	y	z	B
S(1)	0,2060	0,1315	0,0821	2,21
S(2)	0,0450	0,3041	-0,0742	1,93
S(3)	0,0000	0,3598	0,1490	2,13
O(1)	0,1200	0,0116	0,1041	3,25
O(2)	0,4516	0,1706	0,0838	3,25
O(3)	0,0610	0,1646	-0,0309	2,13
O(4)	-0,1239	0,2945	-0,1548	3,85
O(5)	0,2774	0,3609	-0,0829	3,35
O(6)	-0,1126	0,3579	0,0275	2,17
O(7)	0,2312	0,4144	0,1500	3,00
O(8)	-0,2154	0,3874	0,2137	2,40
O(9)	0,0380	0,2084	0,1596	2,27

Description de la structure

Le trimère est formé de trois tétraèdres SO_4 liés par l'oxygène d'un sommet. La Fig. 2 montre l'aspect en chaise de l'anneau ainsi formé. La molécule vue de profil présente quatre plans d'atomes quasi parallèles:

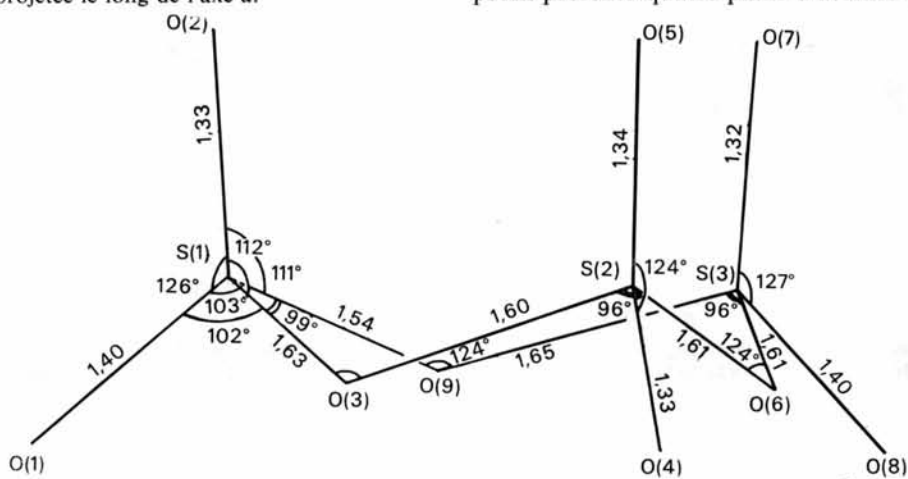


Fig. 2. La molécule de S_3O_9 , vue de profil. Les longueurs des liaisons sont en Å.

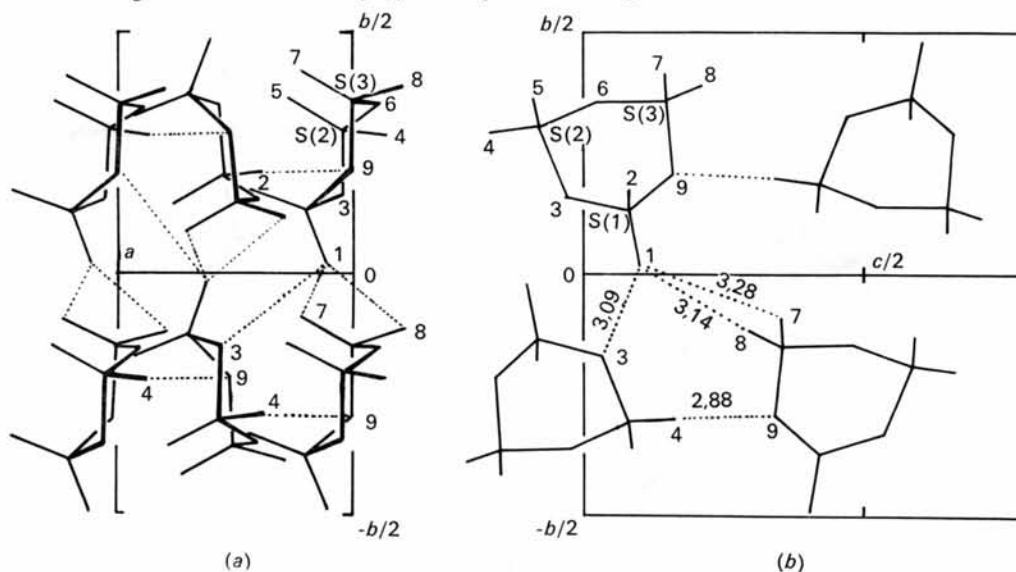


Fig. 3. Assemblage des molécules dans la maille. Les distances les plus courtes sont en pointillé.
(a) Projection (xyO). (b) Projection (Oyz).

plan O(2)O(5)O(7) $0,323x+0,138y-0,001z=1$ plan I
 plan S(1)S(2)S(3) $0,604x+0,260y-0,007z=1$ plan II
 plan O(3)O(6)O(9) $0,902x+0,396y-0,034z=1$ plan III
 plan O(1)O(4)O(8) $1,463x+0,616y+0,014z=1$ plan IV

Distances des oxygènes du plan I au plan des sulfures:

O(2): 1,325 Å O(5): 1,335 Å O(7): 1,320 Å

Distances des oxygènes du plan III au plan des sulfures:

O(3): 0,525 Å O(6): 0,512 Å O(9): 0,730 Å

Distances des oxygènes du plan IV au plan des sulfures:

O(1): 0,919 Å O(4): 0,827 Å O(8): 0,908 Å.

L'oxygène O(9) s'éloigne du plan II par suite de la proximité (2,88 Å) de l'oxygène O(4) d'une molécule située au-dessus (voir Fig. 3).

Le Tableau 2 réunit toutes les distances interatomiques et les angles de liaison dans le trimère. La forme de la molécule ressemble de façon frappante à celle de l'anion P_3O_9 trouvée par Eanes & Ondik (1962). Nous comparons dans le Tableau 2 les distances et angles homologues dans les deux cycles. Les longueurs de liaison dans le cycle sont identiques (1,61 Å), et les angles internes sont très voisins: O-S-O: 97°, O-P-O: 100°, S-O-S: 123°, P-O-P: 129°.

La Fig. 4 montre l'empilement des molécules le long d'un axe perpendiculaire à leur plan moyen. Les distances intermoléculaires minimales sont indiquées sur les Figs. 3 et 4. Quatre d'entre elles sont voisines de 3,00 Å, soit de l'ordre des contacts de van der Waals.

La répartition des facteurs de température montre que ceux-ci sont plus faibles pour les atomes du cycle que pour les oxygènes extérieurs au cycle.

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaison

Tétraèdre S(1)		Tétraèdre S(2)		Tétraèdre S(3)		Moyenne	Dans P_3O_9
S(1)-O(1)	1,395 Å	S(2)-O(4)	1,327 Å*	S(3)-O(8)	1,398 Å	1,40	1,49 Å
S(1)-O(2)	1,328	S(2)-O(5)	1,345	S(3)-O(7)	1,324	1,33	
S(1)-O(3)	1,626	S(2)-O(6)	1,607	S(3)-O(9)	1,652*	1,61	1,61
S(1)-O(9)	1,534*	S(2)-O(3)	1,601	S(3)-O(6)	1,614	1,61	
		$\sigma = \pm 0,016$ Å					$\sigma = +0,013$ Å
O(3)-O(9)	2,411	O(6)-O(3)	2,362	O(9)-O(6)	2,426	2,40	2,47
O(1)-O(2)	2,430	O(4)-O(5)	2,355*	O(7)-O(8)	2,440	2,41	2,58
O(1)-O(3)	2,371	O(4)-O(6)	2,362	O(8)-O(9)	2,425	2,39	2,49
O(1)-O(9)	2,273	O(4)-O(3)	2,286	O(8)-O(6)	2,390	2,32	2,47
O(2)-O(3)	2,458	O(5)-O(6)	2,424	O(7)-O(9)	2,439	2,44	2,52
O(2)-O(9)	2,356	O(5)-O(3)	2,478	O(7)-O(6)	2,406	2,41	2,53
		$\sigma = \pm 0,020$ Å					$\sigma = 0,016$ Å
O(9)-S(1)-O(3)	99° 4	O(3)-S(2)-O(6)	95° 9	O(6)-S(3)-O(9)	96° 5	97°	100°
O(1)-S(1)-O(2)	126° 4	O(4)-S(2)-O(5)	123° 6	O(8)-S(3)-O(7)	127° 5	126°	121°
O(1)-S(1)-O(3)	103° 2	O(4)-S(2)-O(6)	106° 9	O(8)-S(3)-O(9)	105°	105°	106° 1
O(1)-S(1)-O(9)	101° 8	O(4)-S(2)-O(3)	102° 3	O(8)-S(3)-O(6)	104° 8	103°	107° 9
O(2)-S(1)-O(3)	112° 3	O(5)-S(2)-O(6)	110° 1	O(7)-S(3)-O(9)	109° 5	110° 6	109° 9
O(2)-S(1)-O(9)	110° 6	O(5)-S(2)-O(3)	114° 3	O(7)-S(3)-O(6)	109° 5	111° 5	109° 4
		$\sigma = \pm 1^\circ$					$\sigma = 0^\circ 9$
S(1)-S(2)	2,813	P-P	2,91	S(1)-O(3)-S(2)	121° 3	P-O-P	129°
S(2)-S(3)	2,841			S(2)-O(6)-S(3)	123° 9		
S(3)-S(1)	2,808			S(3)-O(9)-S(1)	123° 5		
$\sigma = \pm 0,012$ Å		$\sigma = \pm 0,007$					

* Nous n'avons pas tenu compte de ces distances pour l'estimation de la distance moyenne.

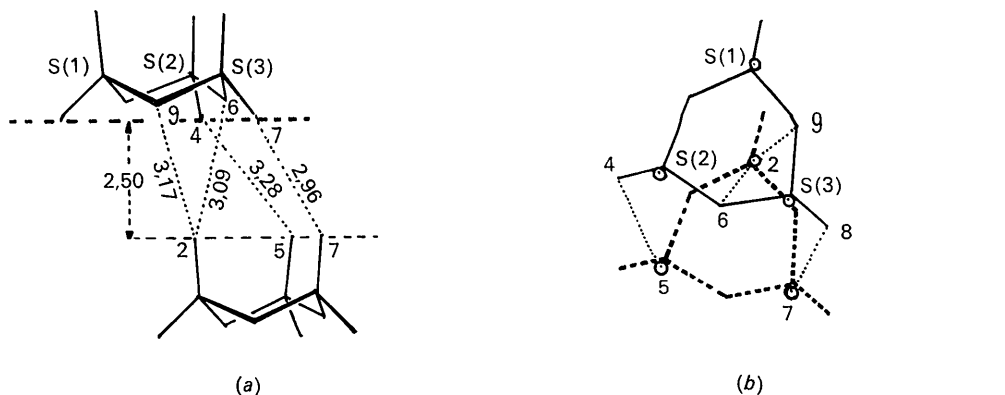


Fig. 4. Superposition de deux molécules homologues par translation de a . (a) Vue de profil. (b) Vue en plan. En pointillé, les contacts les plus proches.

Tableau 3. Liste des facteurs de structure observés et calculés
F_o minimum = 4e

Table 3 (cont.)

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
0.00.00	-	480.0	0.05.03	32.0	-34.2	0.01.07	34.6	-29.7
02	75.5	-103.5	06	n.o	-3.5	02	52.2	55.0
04	98.0	-113.5	07	18.9	15.3	03	15.5	14.1
06	68.4	74.5	08	n.o	4.3	04	11.4	-10.6
08	23.4	22.2	09	n.o	-4.3	05	39.7	34.8
10	n.o	3.9	10	13.7	-15.6	06	28.5	-26.8
12	14.0	-22.2	11	n.o	-5.5	07	41.0	-39.5
			12	n.o	-12.0	08	23.9	23.8
0.00.02	60.0	77.9				09	n.o	3.5
04	88.3	-112.0	0.01.04	49.5	51.0	10	n.o	4.4
06	29.1	-27.6	02	22.0	14.4	11	18.0	20.0
08	39.8	-31.6	03	8.6	-4.8	12		
10	26.1	-18.0	04	4.3	5.2	0.01.08	19.8	-13.0
12	42.8	38.0	05	n.o	-2.0	02	29.7	26.9
14	37.4	29.5	06	19.2	-16.8	03	n.o	2.7
			07	21.2	11.6	04	8.0	9.1
0.01.01	9.7	-10.0	08	9.7	-8.6	05	n.o	2.2
02	6.1	5.6	09	25.6	-25.0	06	13.7	-8.0
03	47.5	46.0	10	n.o	-3.4	07	n.o	-2.5
04	54.5	64.4	11	n.o	6.5	08	n.o	9.0
05	13.0	8.7	12	n.o	10.0	10	13.0	-6.2
06	51.3	-55.7				11	n.o	2.5
07	25.6	22.8	0.01.05	44.2	-44.0	0.01.09	21.6	16.0
08	8.7	8.4	02	51.3	-50.7	02	89.3	84.0
09	n.o	-1.8	03	9.7	-6.5	03	13.0	-7.7
10	n.o	-2.8	04	4.3	-3.4	04	39.6	-35.3
11	n.o	0.0	05	33.0	38.8	05	17.7	13.2
12	n.o	-8.6	06	33.8	30.8	06	29.0	-25.8
13	n.o	5.0	07	36.2	-36.0	07	n.o	3.0
			08	4.3	-11.4	08	21.3	21.8
0.01.02	47.0	-58.0	09	9.7	-12.7	09	n.o	-1.4
02	30.2	-31.5	10	n.o	-4.9	10	n.o	6.7
03	16.5	-12.3	11	n.o	10.0			
04	30.6	-26.6	12	n.o	4.4			
05	35.7	38.2						
06	47.7	49.0	0.01.06	28.6	21.1	0.01.10	13.0	-8.6
07	36.6	33.0	02	n.o	-1.9	02	23.0	17.8
08	8.7	-4.3	03	n.o	-2.9	03	13.3	8.6
09	36.9	-44.0	04	9.7	8.3	04	n.o	7.5
10	n.o	-4.9	05	11.4	-6.5	05	9.0	-6.2
11	n.o	5.5	06	24.5	-23.0	06	8.0	0.0
12	n.o	-1.2	07	16.4	17.7	07	n.o	-6.5
			08	n.o	-1.5	08	n.o	6.0
0.01.03	43.3	48.0	09	n.o	-3.5	0.01.11	25.6	23.0
02	75.6	-37.5	10	14.9	-10.5	02	33.5	23.1
03	45.8	-45.8	11	n.o	-3.4	03	13.6	-12.7
04	51.3	48.0						

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
I.01.10	22.1	19.1	2.00.08	12.4	11.3	2.02.04	28.6	26.5
02	24.0	22.3	10	30.2	30.4	03	34.4	33.6
03	34.2	37.0	12	9.5	12.6	04	7.5	4.5
04	6.6	10.8	14	12.4	6.1	05	26.1	21.4
05	13.2	15.3				06	12.4	11.7
06	12.6	16.4	2.01.01	47.8	43.5	07	27.0	24.0
07	8.4	9.3	02	16.6	11.5	08	14.1	13.0
08	7.8	8.8	03	31.5	27.6	09	15.5	19.3
			04	8.8	4.6	10	4.2	2.9
I.01.11	20.6	20.0	05	7.5	6.2	11	5.8	9.7
02	n.o	5.0	06	41.9	40.8	12	n.o	7.1
03	13.2	11.3	07	36.1	33.2			
04	16.2	23.5	08	30.6	31.4	2.01.05	27.7	21.8
05	17.7	16.8	09	10.0	11.1	02	27.4	22.2
06	n.o	4.0	10	12.0	15.5	03	41.2	40.3
07	n.o	4.0	11	11.4	17.0	04	26.8	20.6
08	10.0	13.8	12	7.5	17.5	05	12.4	9.1
			13	n.o	10.6	06	n.o	1.2
I.01.12	6.6	6.6	2.01.02	13.7	9.5	07	13.7	14.2
02	13.2	8.4	02	15.3	10.4	08	12.0	10.8
03	6.6	6.6	03	23.3	13.2	09	13.1	12.8
04	16.6	13.7	04	10.5	6.8	10	4.2	5.8
05	11.4	14.0	05	22.5	22.4	11	3.9	5.6
06	7.7	10.6	06	5.8	5.4	12	n.o	1.5
07	9.2	15.2	07	9.5	11.2	2.01.06	53.3	44.8
			08	21.7	21.6	02	7.5	5.1
I.01.13	33.8	27.0	09	20.0	24.6	03	8.3	6.5
02	6.0	1.4	10	13.7	16.0	04	45.7	42.6
03	7.8	10.0	11	6.6	12.7	05	28.0	25.3
04	5.3	6.5	12	n.o	6.3	06	16.3	13.8
05	10.4	12.2	13	n.o	5.7	07	n.o	6.5
						08	37.2	38.8
I.01.14	n.o	7.3	2.01.03	6.6	2.8	09	4.2	6.7
02	23.0	17.4	02	37.6	41.0	10	22.8	23.1
03	6.3	9.0	03	20.0	16.7	11	8.6	4.2
04	17.8	14.5	04	22.3	18.6	12	n.o	10.5
			05	19.1	20.2			
2.02.00	74.3	79.5	06	58.4	61.4	2.01.07	n.o	3.5
04	37.6	46.7	07	37.5	39.7	02	n.o	3.3
06	43.1	46.9	08	16.9	18.7	03	19.6	14.6
08	30.7	32.7	09	12.0	16.6	04	6.6	8.0
10	8.8	9.7	10	28.6	25.0	05	35.9	36.2
12	n.o	2.0	11	5.8	12.6	06	4.7	5.7
			12	10.0	15.7	07	31.5	32.9
2.00.02	34.0	30.5	13	n.o	7.7	08	n.o	7.8
04	30.8	30.4				09	n.o	6.7
06	44.6	45.6	2.01.04	59.9	55.1	10	n.o	6.4

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
0.04.11	31.5	-32.1	I.08.01	29.6	32.6	I.06.05	28.3	27.7
05	18.9	-16.2	09	9.4	10.2	07	12.6	11.2
06	13.0	11.3	10	15.6	14.5	08	18.0	15.0
07	18.0	18.0	11	6.7	12.3	09	18.0	18.0
08	n.o	-7.0	12	n.o	3.8	10	6.6	8.8
						11	15.6	14.8
0.01.12	n.o	4.9	I.01.02	54.7	50.5	I.01.06	25.8	18.8
02	23.0	-18.0	02	16.6	12.3	02	18.6	16.6
03	18.9	16.3	03	52.2	45.7	03	20.0	21.4
04	n.o	-8.5	04	24.0	19.6	04	29.6	40.2
05	8.6	-11.2	05	54.0	52.4	05	19.4	19.1
06	8.6	9.5	06	35.4	27.6	06	51.2	51.8
07	n.o	-9.2	07	56.4	64.5	07	6.6	3.8
			08	17.2	19.2	08	20.5	18.6
0.01.13	13.0	-11.0	09	22.4	23.1	09	6.6	6.9
02	12.2	-12.5	10	6.6	4.5	10	16.6	19.0
03	23.0	11.9	11	17.2	14.5			
04	n.o	2.5	12	n.o	6.9			
05	13.5	-12.5				I.02.07	37.9	34.2
06	n.o	8.2				02	17.5	16.3
			I.01.03	46.4	38.6	03	17.2	13.9
0.01.14	13.5	-10.5	02	71.0	61.1	04	11.0	13.5
02	13.5	-12.5	03	20.0	19.8	05	34.0	32.7
03	10.6	-9.5	04	27.0	21.3	06	6.6	8.8
04	15.5	-15.5	05	6.6	7.0	07	9.4	13.4
			06	15.1	11.8	08	6.6	8.8
			07	8.3	8.3	08	13.2	11.4
			08	43.2	48.5	09	30.2	24.8
			09	6.6	8.8			
I.02.00	101.4	99.5	10	13.2	17.6	I.01.08	49.8	52.2
04	76.2	57.5	11	6.0	7.8	02	11.2	9.3
06	37.1	26.6	12	n.o	5.6	03	40.3	37.3
08	17.2	13.4				04	20.9	16.8
10	18.2	23.8				05	9.4	10.9
12	5.3	3.2				06	25.8	26.8
			I.01.04	60.6	51.2	07	31.8	30.0
I.00.01	56.2	52.5	02	45.8	41.8	08	4.0	7.2
04	37.1	26.6	03	47.0	41.3	09	n.o	10.2
05	113.4	90.0	04	37.4	30.8	10	n.o	7.6
07	26.6	19.6	05	4.7	3.0			
09	44.8	35.0	06	15.6	12.6			
11	18.6	26.7	07	23.6	17.2	I.01.09	39.8	34.0
13	6.0	7.6	08	12.6	11.2	02	24.0	21.0
			09	6.6	9.6	03	17.8	15.7
			10	6.6	9.5	04	18.2	17.6
I.01.01	93.0	130.0	11	6.0	9.4	05	9.4	11.5
02	29.5	23.3				06	13.2	4.6
03	44.9	33.8	I.01.05	66.0	58.0	07	6.6	9.0
04	36.5	32.2	02	46.8	36.3	08	14.4	16.0
05	48.6	43.8	03	45.6	35.2	09	n.o	5.0
06	5.2	3.2	04	19.4	15.0			
07	19.2	17.1	05	38.5	36.3			

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
2.01.08	40.3	32.6	2.06.12	n.o	0.9	3.03.02	19.5	17.9
02	20.5	17.3	07	n.o	2.3	04	9.5	8.7
03	21.0	18.9	08	n.o	12.0	05	27.8	29.6
04	29.2	22.6				06	14.1	18.6
05	26.1	25.8	2.01.13	12.0	15.3	07	38.8	43.0
06	n.o	2.0	02	4.1	6.4	08	12.2	16.8
07	n.o	8.3	03	25.0	20.0	09	4.0	1.7
08	27.9	22.2	04	3.6	2.0	10	n.o	3.7
09	18.7	22.0	05	n.o	7.9	11	15.4	20.9
10</								

Table 3 (cont.)

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
3.03.06	23.8	15.0	3.05.11	17.6	13.5	4.08.02	14.1	16.4
04	26.2	27.5	06	n.o	3.0	09	7.8	8.2
05	4.4	6.7	3.01.12	n.o	2.6	4.01.03	24.6	23.2
06	15.5	15.3	02	23.4	19.5	02	20.6	18.5
07	12.2	10.8	03	6.0	8.0	03	16.0	12.4
08	11.8	12.5	04	6.0	8.0	08	13.4	14.0
09	n.o	4.2	05	10.4	9.0	05	16.3	20.0
10	n.o	3.8	3.01.13	15.5	8.4	06	16.0	21.2
11	n.o	5.1	02	n.o	1.0	07	18.7	23.7
3.01.07	19.8	20.5	03	13.0	10.7	08	7.8	12.5
02	4.3	7.3	04	11.8	9.7	09	n.o	3.6
03	28.0	23.7				10	n.o	4.0
04	10.5	4.5	4.01.04	43.1	53.5	02	12.1	10.1
05	24.9	25.1					n.o	3.0
06	8.9	10.9	4.02.00	19.6	24.4	04	28.8	30.4
07	14.5	15.4	04	39.0	41.2	05	20.6	23.8
08	3.5	5.1	06	n.o	7.2	06	6.1	6.0
09	27.6	29.8	08	16.3	20.4	07	n.o	7.8
10	n.o	4.5	10	n.o	2.8	08	8.8	9.1
3.01.03	11.8	10.3	4.00.02	7.8	7.0	09	n.o	1.6
02	14.8	17.3	04	31.5	27.0	4.01.05	21.3	17.3
03	15.2	16.0	06	n.o	7.2	02	43.7	37.7
04	12.2	12.4	08	8.5	11.2	03	32.1	30.0
05	25.0	27.2	10	20.6	12.2	04	14.3	13.0
06	n.o	5.7	12	14.7	12.4	05	12.2	16.7
07	n.o	8.4	4.01.01	14.7	18.3	06	16.7	16.8
3.01.09	17.9	15.5	02	16.0	17.1	07	7.8	5.1
02	15.2	16.9	03	22.0	24.6	08	9.2	8.4
03	8.9	10.9	04	6.9	9.1	09	n.o	1.4
04	17.3	19.0	05	n.o	5.6	4.01.06	21.1	18.5
05	8.4	7.4	06	18.7	20.6	02	8.2	12.2
06	n.o	12.4	07	n.o	3.8	03	8.5	7.2
3.01.10	4.0	4.3	08	n.o	6.0	04	10.5	12.7
02	10.5	11.8	09	n.o	5.0	05	10.5	10.4
03	4.0	6.0	10	n.o	4.6	06	n.o	2.6
04	6.0	5.0	11	n.o	3.2	07	n.o	8.4
05	22.6	22.4	4.01.02	32.3	40.8	08	14.0	13.8
06	10.5	11.0	02	8.5	11.0	09	n.o	2.6
07	16.2	18.0	03	14.7	15.4	4.01.07	23.9	24.4
3.01.11	11.8	7.8	04	13.0	13.6	02	6.1	7.2
02	4.0	3.8	05	21.1	25.5	03	33.0	32.2
03	1.4	10.6	06	n.o	6.0	04	n.o	3.0
04	3.5	3.5	07	n.o	11.8			

h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c	h k l	F _o	F _c
4.05.07	16.7	16.8	4.01.09	n.o	1.2	4.05.10	8.8	8.3
06	n.o	5.6	02	23.3	20.8	4.01.11	12.0	10.0
07	20.6	14.5	03	n.o	6.8	02	6.6	7.1
08	n.o	1.8	04	11.0	13.3	03	12.5	14.9
4.01.08	18.9	19.8	05	7.7	7.2	04	10.5	9.7
02	n.o	8.4	06	15.0	16.6	05	n.o	6.0
03	n.o	4.5	07	n.o	2.2	4.01.12	12.0	10.6
04	n.o	6.6	4.01.10	20.6	16.6	02	8.8	6.5
05	n.o	5.4	02	7.7	6.0	03	8.6	8.1
06	n.o	3.4	03	n.o	3.8			
07	n.o	4.4	04	6.9	4.1			

Liaisons soufre-oxygène

Le tétraèdre SO₄ est régulier, les longueurs des arêtes O-O étant toutes voisines de 2,40 Å (à 0,02 Å près). Le soufre, par contre, est déplacé du centre du tétraèdre vers les oxygènes extérieurs au cycle, et principalement vers l'un d'eux; si bien que chaque tétraèdre se compose ainsi de deux liaisons longues de 1,61 Å, formant entre elles un angle de 97°, et de deux liaisons courtes non-identiques, formant entre elles un angle de 126°: l'une, dirigée vers l'extérieur de

l'anneau, est de l'ordre de 1,40 Å, et l'autre, perpendiculaire au cycle, est égale à 1,33 Å. Cette liaison (type S-O(2) sur la Fig. 2) forme avec les oxygènes du cycle des angles de 111°, alors que les angles formés par les liaisons type S-O(1) sont de 104°.

D'après la récente analyse de Cruickshank (1961), la liaison soufre-oxygène est assurée par deux liaisons π très fortes entre les orbitales 2p des oxygènes et les orbitales 3d du soufre.

Les deux orbitales 3d et 3d' du soufre sont utilisées comme suit:

Une partie de l'orbitale 3d s'apparie avec l'orbitale 2p de l'oxygène de liaison, formant ainsi un réseau de liaisons π à travers les trois tétraèdres. La liaison S-O(S) a un ordre de liaison de 11/52=0,21. Le pourcentage de liaison entre l'orbitale 3d du soufre et les oxygènes extérieurs au cycle est de 15/52=0,29.

L'orbitale 3d' se distribue uniquement entre les oxygènes extérieurs au cycle, et le pourcentage de liaison π est ½.

Les ordres de liaison et les longueurs théoriques sont alors:

$$S-O: \frac{1}{2} + 0,29 = 0,79$$

$$1. \text{ théo.: } 1,375 \text{ \AA. obs.: } 1,33 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$1,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$S-O(S) \dots \dots = 0,21$$

$$1. \text{ théo.: } 1,605 \text{ \AA. obs.: } 1,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Mlle C. Stora, Directrice du Laboratoire de Cristallographie, qui a mis à notre disposition crédits et équipements pour mener à terme ces structures, et à Mr Mering, Directeur de Recherches à l'I.R.C.H.A., chez qui tout le travail expérimental a été accompli. Nous remercions vivement Mlle Poyer, du centre de Calcul du C.N.R.S., qui a manifesté beaucoup d'intérêt pour l'affinement de ces structures, et dont la collaboration s'est révélée très active et efficace.

Références

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5486.
 EANES, E. D. & ONDIK, H. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1260.
 PASCARD, R. (1957). Thèse (non-publiée) Fac. Sc. Nancy.
 WESTRIK, R. & MACGILLAVRY, C. H. (1941). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 794.
 WESTRIK, R. & MACGILLAVRY, C. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 764.