

Affinement Tridimensionnel du Sulfanilamide γ

PAR MARC ALLÉAUME ET JOSEPH DECAP

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence (Gde), France

(Reçu le 29 avril 1965)

The crystal structure of γ sulphanilamide has been determined from Patterson and heavy atom electron-density projections on the (100) plane, and by the heavy atom method for the three-dimensional refinement.

The parameters were refined by least-squares applied to 876 independent reflexions. The final R index was 0.10. The bonded distances and angles are comparable to those in α and β sulphanilamide. The hydrogen bond system is discussed.

Une série de composés présentant des activités sulfamidiques ou anti-sulfamidiques est en cours d'étude au laboratoire: diaminodiphényl sulfone, p -aminobenzoamide, sel de sodium du sulfanilamide, acide p -aminobenzoïque et ses sels de sodium et de potassium.

Cette étude a d'abord porté sur le sulfanilamide, p -(H_2NSO_2) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$, qui présente 3 formes cristallographiques, α , β , γ (Watanabe, 1941, 1942). Les structures des formes α et β ont été déjà déterminées (O'Connor & Maslen, 1965; Alléaume & Decap, 1965).

Données expérimentales

Les cristaux de sulfanilamide γ ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit commercial dans l'alcool isoamylique.

Les paramètres de la maille monoclinique sont:

$$a = 7,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 12,945 \pm 0,005$$

$$c = 7,79 \pm 0,01$$

$$\beta = 106^\circ 30' \pm 10'$$

$$d_{\text{théorique}} : 1,486 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$d_{\text{mesurée}} : 1,5$$

$$Z = 4$$

$$\text{Groupe spatial: } P2_1/c$$

Les intensités ont été mesurées visuellement sur des rétigrammes de De Jong, obtenus avec la radiation $K\alpha$ du cuivre; 876 réflexions indépendantes ont été utilisées pour l'affinement; 173 de ces réflexions n'étaient pas mesurables.

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée le cristal étant de petites dimensions (section: $0,10 \times 0,15$

Tableau I. Valeurs finales des paramètres

	x/a	y/b	z/c	Écart au plan moyen
S	0,3916	0,1619	0,9627	0,026 Å
O(1)	0,3968	0,2732	0,9876	
O(2)	0,4354	0,0983	0,1207	
N(1)	0,5340	0,1342	0,8483	
N(2)	0,6856	0,0476	0,5110	0,017
C(1)	0,1824	0,1296	0,8311	0,010
C(2)	0,0762	0,2019	0,7261	0,004
C(3)	0,9135	0,1754	0,6166	-0,006
C(4)	0,8494	0,0765	0,6182	-0,005
C(5)	0,9545	0,0034	0,7259	0,019
C(6)	0,1183	0,0304	0,8367	-0,021
H(1)	0,1230	0,2740	0,7160	
H(2)	0,8400	0,2280	0,5380	
H(3)	0,9085	0,9300	0,7300	
H(4)	0,1920	0,9780	0,9170	

Coefficients d'agitation thermique

	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{23}	b_{13}
S	0,0182	0,0079	0,0187	-0,0024	0,0080	0,0087
O(1)	0,0300	0,0077	0,0335	0,0029	0,0052	0,0062
O(2)	0,0248	0,0121	0,0207	-0,0034	-0,0021	-0,0134
N(1)	0,0154	0,0107	0,0203	0,0017	0,0056	0,0133
N(2)	0,0144	0,0124	0,0321	-0,0050	0,0054	0,0038
C(1)	0,0182	0,0064	0,0171	0,0005	0,0094	0,0090
C(2)	0,0210	0,0067	0,0424	-0,0001	0,0000	0,0134
C(3)	0,0180	0,0099	0,0394	-0,0138	0,0147	0,0178
C(4)	0,0146	0,0098	0,0244	0,0037	-0,0059	0,0148
C(5)	0,0174	0,0080	0,0416	-0,0022	-0,0048	0,0069
C(6)	0,0202	0,0078	0,0303	-0,0131	0,0104	-0,0068
H	$B = 2,4$					

nm). Une correction d'extinction secondaire a été apportée au cours de l'affinement.

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 1620. Les sommations de Fourier ont été faites au photosommateur de von Eller.

Détermination de la structure-affinement

I'étude des projections (100) et (001) de la fonction de Patterson a permis de déterminer les 3 coordonnées

de l'atome de soufre. Les positions des autres atomes ont été obtenues par la méthode de l'atome lourd appliquée à ces 2 projections.

L'affinement tridimensionnel a ensuite été effectué par la méthode des moindres carrés sur ordinateur IBM 1620 (Clastre, Alléaume & Bouzon, 1964). Il s'est déroulé de la façon suivante:

(1°) Sur les 703 réflexions mesurables.

Affinement des positions, et du facteur d'agitation thermique moyen, R=0,170;

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

Table with multiple columns of numerical data representing structure factors. The columns are organized into groups with headers 'h k l' and 'Fo Fc'. The data consists of observed (Fo) and calculated (Fc) values for various hkl reflections.

Tableau 2 (suite)

h	k	l	Fo	Fc	h	k	l	Fo	Fc	h	k	l	Fo	Fc
05 06 01	8,3	7,8			06 02 0	6,1	-2,7			07 02 -06	2,8	2,5		
05 06 00	6,6	6,5			06 03 -05	3,3	2,5			07 00 00	1,0	1,5		
05 06 01	6,1	6,0			06 03 -04	3,7	2,4			07 00 02	3,6	-4,8		
05 06 02	14,7	15,1			06 03 -03	13,4	12,5			07 01 -02	4,0	6,8		
05 07 -04	8,9	-9,3			06 03 -02	1,2	-0,6			07 01 -03	0,7	1,7		
05 07 -03	7,1	8,0			06 03 -01	1,2	-0,6			07 01 -04	1,2	1,3		
05 07 -02	2,0	-2,7			06 03 00	1,5	-2,2			07 01 -01	6,4	6,2		
05 07 -01	29,6	29,8			06 03 01	11,7	-13,4			07 01 00	15,2	14,2		
05 07 00	7,5	4,8			06 03 02	1,9	-0,9			07 01 01	6,4	-7,3		
05 07 01	2,1	-0,9			06 03 03	4,7	3,8			07 01 02	10,9	9,9		
05 08 01	3,3	3,2			06 04 -04	1,7	2,0			07 02 -06	3,4	-6,4		
05 08 03	4,5	4,0			06 04 -03	1,7	2,0			07 02 -05	5,4	-3,2		
05 08 02	2,1	-1,2			06 04 -02	3,0	5,5			07 02 -04	7,3	-6,4		
05 08 01	3,7	6,4			06 04 -01	17,0	18,6			07 02 -03	5,4	10,9		
05 08 00	6,0	5,4			06 04 00	6,3	5,2			07 03 00	12,3	10,9		
05 09 -01	3,7	6,4			06 05 -05	1,6	0,2			07 03 01	7,8	6,2		
05 09 -02	2,7	-2,4			06 05 -04	4,8	-6,9			07 03 02	7,0	7,1		
05 09 -01	10,1	-10,3			06 05 -03	10,3	10,8			07 03 01	1,0	-0,1		
05 09 00	7,5	9,4			06 05 -02	6,4	-4,8							
					06 05 -01	2,7	-3,7							
					06 05 00	11,2	10,2							
					06 05 01	14,0	12,6							
					06 05 02	2,7	-4,5							
					06 05 03	1,9	-2,1							
					06 06 -04	6,0	-3,5							
					06 06 -03	4,4	-3,7							
					06 06 -02	9,5	-9,5							
					06 06 -01	15,1	14,7							
					06 06 00	10,5	-10,1							
					06 06 01	1,9	-10,2							
					06 07 -03	10,5	-10,2							
					06 07 -02	5,7	-4,5							
					06 07 -01	7,0	-6,8							
					06 07 00	5,4	-4,4							
					06 07 01	1,9	-1,3							
					06 08 -04	7,6	-6,5							
					06 08 -03	3,7	-2,8							
					06 08 -02	13,1	12,9							
					06 08 -01	10,5	-10,5							
					06 08 00	14,3	14,3							
					06 08 01	1,1	-2,2							
					06 08 02	1,8	2,4							

dants. Ces écarts-type ont été calculés par la méthode de Cruickshank *et al.* (1961).

Tableau 3. Longueurs et angles de liaisons

	Distance	Écart-type
S-O(1)	1,452 Å	0,014 Å
S-O(2)	1,438	0,019
S-N(1)	1,666	0,015
S-C(1)	1,739	0,014
C(1)-C(2)	1,386	0,029
C(2)-C(3)	1,362	0,035
C(3)-C(4)	1,379	0,029
C(4)-C(5)	1,377	0,025
C(5)-C(6)	1,387	0,025
C(6)-C(1)	1,386	0,022
C(4)-N(2)	1,383	0,025

	Angle	Écart-type
O(1)-S-O(2)	117,3°	0,9°
O(1)-S-N(1)	106,4	0,8
O(2)-S-N(1)	107,2	0,9
C(1)-S-O(1)	107,5	0,7
C(1)-S-O(2)	109,0	0,9
C(1)-S-N(1)	108,1	0,8
S-C(1)-C(2)	120,5	1,1
S-C(1)-C(6)	120,1	1,4
C(1)-C(2)-C(3)	120,1	2,2
C(2)-C(3)-C(4)	121,3	2,2
C(4)-C(5)-C(6)	118,4	1,8
C(5)-C(6)-C(1)	120,2	1,7
C(6)-C(1)-C(2)	118,5	1,6
C(3)-C(4)-N(2)	122,1	1,8
C(5)-C(4)-N(2)	119,0	1,6

Correction d'extinction secondaire.

Affinement des positions et des facteurs d'agitation thermique individuels.

Introduction en calcul des atomes d'hydrogène du cycle benzénique, $R=0,148$.

Affinement des positions et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, $R=0,112$.

(2°) Sur l'ensemble des réflexions.

Affinement des positions et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, pas d'affinement sur les 4 hydrogènes du cycle.

Les valeurs finales des facteurs de reliabilité sont de 0,099 pour les 876 réflexions, et de 0,092 pour les seules réflexions mesurables.

Les valeurs finales des différents paramètres sont rassemblées dans le Tableau 1.

Le Tableau 2 est formé par les facteurs de structure observés et calculés.

Discussion

Le Tableau 3 donne les longueurs de liaisons et les angles de liaisons, ainsi que les écarts-type correspon-

Le cycle benzénique est plan et les atomes N(2) et S sont dans le plan du cycle. Aucun écart au plan moyen n'est significatif (Tableau 1). L'équation du plan est:

$$x - 0,414y - 1,183z + 8,422 = 0$$

Les longueurs de liaisons sont tout à fait comparables à celles trouvées pour le sulfanilamide α et le sulfanilamide β . Par contre le plan de symétrie du tétraèdre

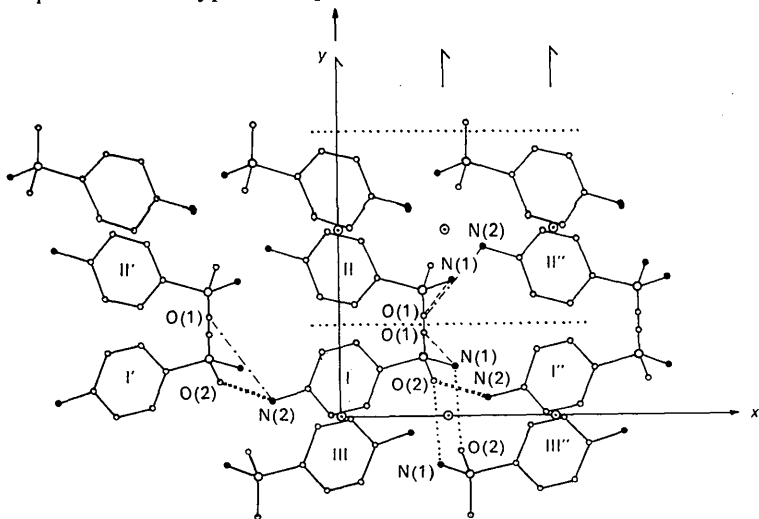
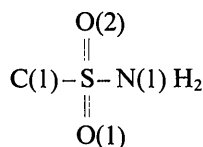


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan $x'y'O$.



est sensiblement perpendiculaire au plan moyen du cycle. Une telle symétrie n'existait pas dans les deux autres formes. La forme γ correspond à la structure stable à haute température.

Assemblage des molécules, liaisons hydrogènes

Le Tableau 4 donne les distances interatomiques les plus courtes entre molécules voisines. Quatre de ces liaisons peuvent être considérées comme des liaisons hydrogènes.

L'azote amide N(1) est lié à la molécule II par une liaison NH - - - O forte: 2,96 Å; il est lié aussi à l'oxygène O(2) de la molécule III'' supérieure. Les molécules I

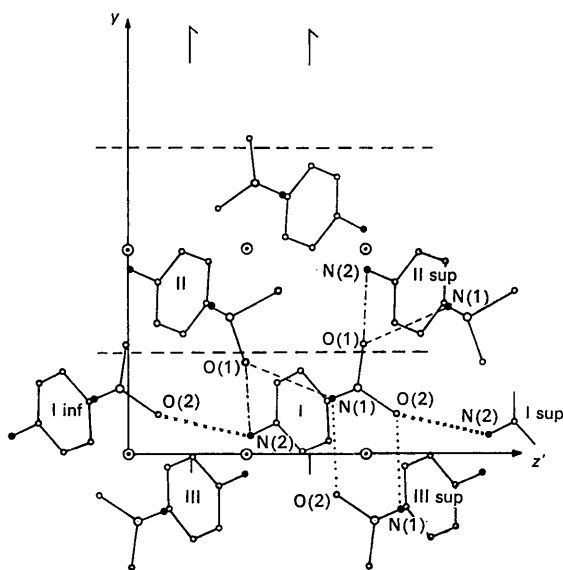


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan $O y z'$.

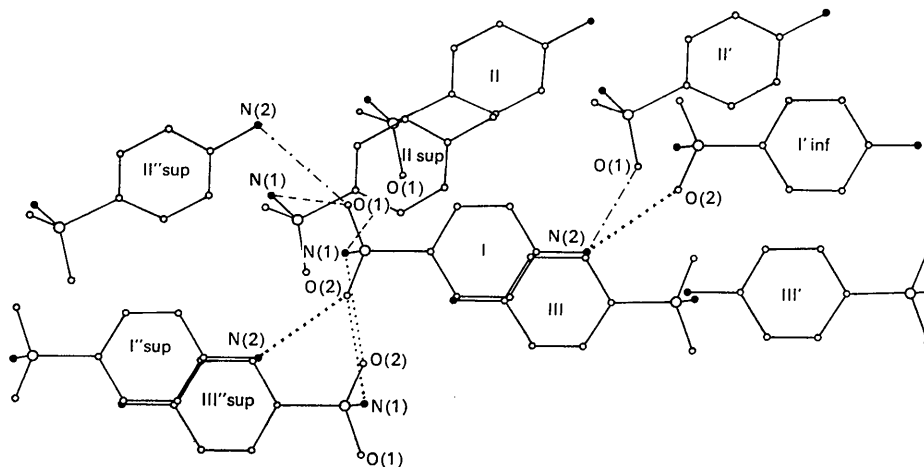


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan moyen d'une molécule.

Tableau 4. Distances interatomiques entre molécules voisines

Les indices ' et '' se rapportent aux mailles inférieure et supérieure suivant x , les indices inf. et sup. aux mailles inférieure et supérieure suivant z .

$\text{N}(1)_{\text{I}} - \text{O}(1)_{\text{II}}$	2,96 Å
$\text{N}(1)_{\text{I}} - \text{O}(2)_{\text{III}'\text{sup.}}$	3,03
$\text{N}(2)_{\text{I}} - \text{O}(1)_{\text{II}'}$	3,24
$\text{N}(2)_{\text{I}} - \text{O}(2)_{\text{I}'\text{inf.}}$	3,19
$\text{N}(2)_{\text{I}} - \text{N}(2)_{\text{III}'}$	3,16
$\text{O}(1)_{\text{I}} - \text{N}(1)_{\text{II}\text{sup.}}$	2,96
$\text{O}(1)_{\text{I}} - \text{N}(2)_{\text{II}'\text{sup.}}$	3,24
$\text{O}(2)_{\text{I}} - \text{N}(1)_{\text{II}'\text{sup.}}$	3,03
$\text{O}(2)_{\text{I}} - \text{N}(2)_{\text{I}'\text{sup.}}$	3,19

et III''_{sup.} sont d'ailleurs doublement liées par un couple de liaisons $\text{N}(1)_{\text{I}} - \text{O}(2)_{\text{III}'\text{sup.}}$ et $\text{O}(2)_{\text{I}} - \text{N}(1)_{\text{III}'\text{sup.}}$. Ces liaisons centrosymétriques et coplanaires sont sensiblement parallèles à l'axe y du cristal.

On peut les rapprocher de celles que l'on rencontre habituellement dans les structures des amides (structure de la benzamide, Penfold & White, 1959).

Les distances entre l'atome d'azote amine $\text{N}(2)_{\text{I}}$ et les deux oxygènes voisins $\text{O}(2)_{\text{I}'\text{inf.}}$ et $\text{O}(1)_{\text{II}'}$ sont longues (3,19 Å et 3,24 Å).

Mais il est intéressant de noter que la distance entre les atomes d'azote de même nature $\text{N}(2)_{\text{I}}$ et $\text{N}(2)_{\text{III}'}$ n'est que de 3,16 Å.

Les angles de ce système de 4 atomes sont:

$$\begin{aligned} \text{O}(1)_{\text{II}'} - \text{N}(2)_{\text{I}} - \text{O}(2)_{\text{I}'\text{inf.}} &: 63,4^\circ \\ \text{O}(1)_{\text{II}'} - \text{N}(2)_{\text{I}} - \text{N}(2)_{\text{III}'} &: 68,5^\circ \\ \text{O}(2)_{\text{I}'\text{inf.}} - \text{N}(2)_{\text{I}} - \text{N}(2)_{\text{III}'} &: 73,1^\circ \end{aligned}$$

Notons enfin l'existence de couples de molécules parallèles et centrosymétriques, distantes de 3,62 Å et telles que les atomes N(2), C(4), C(5), C(6) de l'une se trouvent sur les normales au plan moyen passant respectivement par les atomes C(6), C(5), C(3), N(2) de l'autre (Fig. 3).

Des comparaisons entre les 3 formes cristallines de sulfanilamide pourraient être utilement faites, mais

nous attendons l'achèvement d'une étude de spectrométrie infra-rouge entreprise par A. Novak sur ces 3 formes.

Références

- ALLÉAUME, M. & DECAP, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 731.
 CLASTRE, J., ALLÉAUME, M. & BOUZON, C. (1964). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **87**, 434.

- CRUICKSHANK *et al.* (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Paper 6, 32.
 O'CONNOR, B. H. & MASLEN, E. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 363.
 PENFOLD, B. R. & WHITE, J. C. B. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 130.
 WATANABE, A. (1941). *Naturwissenschaften*, **29**, 116.
 WATANABE, A. (1942). *J. Pharm. Soc. Japan*, **62**, 503.

Acta Cryst. (1965). **19**, 938

Collimation Corrections in Small Angle X-ray Scattering*

BY PAUL W. SCHMIDT

Physics Department, University of Missouri, Columbia, Missouri, U.S.A.

(Received 25 September 1964 and in revised form 2 February 1965)

An improved technique is developed for correcting experimental small angle X-ray scattering data for the effects of the height of the collimating slits when the weighting function for the intensity distribution along the slit height can be approximated by a Gaussian. Although the new correction method is no more difficult to use than an earlier technique [Schmidt & Hight, *Acta Cryst.* **13**, 480 (1960)], the corrected intensity values are considerably more accurate when there is negligible error in the input data. The new method also has the advantage of being less sensitive to errors in the input data.

Introduction

Experimental measurements of the angular distribution of the intensity of small angle X-ray scattering, instead of giving the scattering at a single angle, ordinarily represent the average intensity over a range of angles around the nominal scattering angle. In order to obtain sufficient scattered intensity, this range of angles often must be made so large that the scattering pattern is appreciably distorted. The experimental scattering data must then be corrected for this effect.

Most collimating systems employ slits with a length much greater than their width. Since the slit width can usually be assumed small enough that it has a negligible effect on the scattering pattern, only the effects of slit height will be considered here.

For slits of negligible width, the experimentally measured scattering intensity $F(h)$ is related to the perfect-collimation scattering $I(h)$ by the equation (Guinier, Fournet, Walker & Yudowitch, 1955)

$$F(h) = \int_0^{\infty} d\varphi W(\varphi) I(\sqrt{h^2 + \varphi^2}) \quad (1)$$

where h is the scattering angle and $W(\varphi)$ is a weighting function which depends on the collimating system. The weighting function $W(\varphi)$ will be assumed to be known from calculations or experimental measurements. It will be normalized so that

$$\int_0^{\infty} W(\varphi) d\varphi = 1.$$

In order that the integration in (1) need extend only over positive values of φ , $W(\varphi)$ is assumed to be an even function of φ . With this notation, collimation correction consists in finding $I(h)$ from $F(h)$. The form of $W(\varphi)$ determines the mathematical procedures necessary for this correction.

Often $W(\varphi)$ can be approximated by a Gaussian. Kratky, Porod & Kahovec (1951) showed that for a Gaussian weighting function $W(\varphi) = 2p\pi^{-\frac{1}{2}} \exp(-p^2\varphi^2)$,

$$I(h) = - \frac{\exp(p^2h^2)}{p\pi^{\frac{1}{2}}} \int_h^{\infty} \frac{N'(t) dt}{(t^2 - h^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

where $N(h) = F(h) \exp(-p^2h^2)$. The constant p is determined by the slit height, with perfect collimation corresponding to the limit of infinite p , and with the weighting function for infinite slit height being obtained by letting $p=0$ in the exponential function and then assigning some convenient value to the factor by which the function is multiplied. Thus, for infinite slit height, $W(\varphi)$ is a constant and no longer satisfies the normalization relation.

To use (2) to find $I(h)$, the experimental data must be differentiated numerically. Because of the need to perform this differentiation, the relative error in $I(h)$ can be greater than the relative error in the experimental data.

A number of methods have been proposed for collimation correction. Kratky, Porod & Skala (1960) discussed some procedures for collimation correction, and Heine & Roppert (1962) and Heine (1963) developed techniques for performing collimation corrections with an automatic digital computer. Methods for ma-

* Work supported by the National Science Foundation and the University of Missouri Research Council.