

Détermination de la structure

(a) Mesures expérimentales

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à monocristal SECASI, muni d'un compteur proportionnel. Le cristal utilisé a été usé de façon à obtenir un cylindre d'axe b . Les intensités des rayonnements diffractés ont été mesurées en équinclinaison, puis corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation et remises à une échelle absolue par la méthode de Wilson. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Nous avons enregistré 1526 réflexions distinctes non nulles.

(b) Détermination des phases

Différents essais d'interprétation des séries de Patterson à 2 ou 3 dimensions étant restés infructueux, nous avons déterminé la structure par la méthode d'addition symbolique (Karle & Karle, 1966). La liste des facteurs de structure normalisés a été établie en utilisant les valeurs du facteur général d'échelle K et du facteur de température isotrope B déterminés par la méthode de Wilson ($K=0,523$, $B=4,07 \text{ \AA}^2$).

Dans le cas du groupe $P2_1/c$, le choix de l'origine de la maille s'effectue en attribuant à trois facteurs de structure appartenant à des classes d'indices convenables, une phase arbitraire (0 ou π). (Hauptman & Karle, 1959). L'application de la relation de Sayre (1952) a permis, à partir des trois phases fixant l'origine et d'une phase symbolique supplémentaire (Tableau 1), d'obtenir les phases de 464 réflexions sur 1526. L'attribution de la valeur 2π au symbole a , a été guidée par le fait qu'un grand nombre de ces phases était exprimé à la fois en fonction de l'origine et en fonction du symbole. Seule cette valeur réalisait l'accord entre ces 2 déterminations. Par la suite on a constaté que sur les 464 phases déterminées par le procédé d'addition symbolique, 3 phases seulement se sont avérées inexactes. Des sections de densité électronique calculées pour ces 464 réflexions, ont fait apparaître avec netteté, tous les

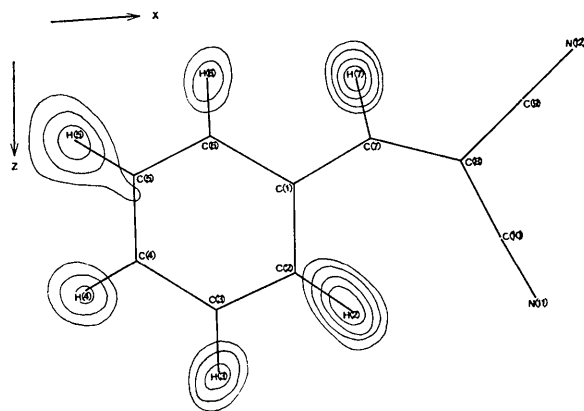


Fig. 1. Série différence composée représentée en projection parallèle à la rangée [010]. Les courbes de même niveau commencent à $0,2 \text{ e. \AA}^{-3}$ et sont espacées de $0,1 \text{ e. \AA}^{-3}$.

atomes de la molécule, à l'exception des atomes d'hydrogène.

Tableau 1. Liste des 4 réflexions affectées d'une phase arbitraire, utilisées pour l'application de la méthode d'addition symbolique

h	k	l	Phase	Module
$\bar{1}$	2	7	2π	3,86
$\bar{2}$	2	1	2π	3,56
6	3	2	2π	3,82
1	1	3	a	2,95

(c) Affinement de la structure

La structure obtenue a été affinée par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme ORNL-TM 305 (Busing, Martin & Levy, 1962). Dans une première étape, les paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de carbone et d'azote ont été affinés: l'indice résiduel R est de 0,18 pour l'ensemble des observations non nulles.

Dans une deuxième étape l'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope a conduit à une valeur de l'indice R de 0,12.

Le tracé d'une série différence à trois dimensions, portant sur la totalité des observations non nulles, a fait nettement apparaître les 6 atomes d'hydrogène de la molécule (Fig. 1). Après avoir relevé leurs coordonnées (x, y, z) par application de la méthode de Booth (1948) nous avons introduit ces atomes dans les cycles de calcul suivants, sans affiner leurs paramètres de position ni leur facteur d'agitation thermique isotrope fixé à $4,0 \text{ \AA}^2$.

Au cours des derniers cycles d'affinement, nous avons pondéré les observations à l'aide du schéma utilisé pour les mesures diffractométriques (Cruickshank, Pilling, Bujosa, Lovell & Truter, 1961):

$$\omega_i = \left\{ 2(F_{\min}) + [F_{o(i)}] + \frac{2}{(F_{\max})} (F_{o(i)})^2 \right\}^{-1}$$

Ces calculs ont été poursuivis jusqu'à ce que les variations des paramètres des atomes lourds (C et N) deviennent inférieures au quart des écarts-type calculés.

Tableau 2 (a). Coordonnées en fraction de maille avec écarts-type correspondants ($\times 10^4$) des atomes de carbone et d'azote

	x	y	z
C(1)	-0,2648 (2)	0,4413 (4)	0,1163 (1)
C(2)	-0,2616 (2)	0,3041 (4)	0,1743 (1)
C(3)	-0,3836 (2)	0,1659 (5)	0,1955 (1)
C(4)	-0,5105 (2)	0,1639 (6)	0,1605 (1)
C(5)	-0,5164 (3)	0,3030 (7)	0,1034 (1)
C(6)	-0,3948 (2)	0,4406 (6)	0,0811 (1)
C(7)	-0,1442 (2)	0,5924 (4)	0,0888 (1)
C(8)	-0,0046 (2)	0,5951 (4)	0,1071 (1)
C(9)	0,0939 (2)	0,7627 (5)	0,0702 (1)
C(10)	0,0601 (2)	0,4376 (5)	0,1597 (1)
N(11)	0,1168 (2)	0,3087 (6)	0,2008 (1)
N(12)	0,1723 (2)	0,8951 (6)	0,0400 (1)

Tableau 2(b). Coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\times 10^5$) avec écarts-type correspondants ($\times 10^5$) des atomes de carbone et d'azote

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	874 (21)	2985 (103)	168 (4)	74 (31)	10 (7)	-45 (15)
C(2)	1034 (24)	4134 (116)	184 (4)	48 (38)	56 (7)	41 (18)
C(3)	1259 (30)	5201 (134)	229 (5)	-64 (46)	160 (9)	-44 (22)
C(4)	1057 (29)	5483 (148)	324 (6)	-250 (45)	148 (11)	-45 (28)
C(5)	970 (29)	8351 (196)	331 (7)	-523 (56)	-45 (11)	90 (32)
C(6)	991 (26)	6930 (164)	222 (5)	-159 (44)	-73 (9)	168 (24)
C(7)	961 (23)	3312 (104)	169 (4)	32 (32)	24 (7)	1 (16)
C(8)	985 (22)	2829 (101)	164 (4)	-149 (37)	32 (7)	-93 (15)
C(9)	1010 (25)	4099 (116)	201 (4)	-253 (38)	32 (8)	-9 (16)
C(10)	940 (23)	4891 (133)	206 (4)	-104 (38)	5 (8)	-12 (17)
N(11)	1282 (30)	10085 (193)	268 (5)	25 (56)	-109 (10)	429 (24)
N(12)	1229 (26)	7380 (148)	259 (5)	-602 (47)	92 (9)	220 (20)

La valeur finale de l'indice résiduel pour les 1526 observations non nulles est 0,078 (R pondéré=0,113). Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux cités dans *International Tables for X-ray Crystallography*, (1962). Les Tableaux 2(a), 2(b) donnent, pour les atomes de carbone et d'azote, les valeurs des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique avec les écarts-type correspondants. Le Tableau 3 est relatif aux coordonnées des atomes d'hydrogène. Les facteurs de structure observés et calculés sont rassemblés dans le Tableau 4.

rassemblées dans les Tableaux 5(a), (b), avec les écarts-type correspondants. En ce qui concerne les atomes d'hydrogène on a adopté comme erreurs sur les longueurs C-H et sur les angles C-C-H, les moyennes des écarts-type calculés soit: $\sigma(d)=0,04 \text{ \AA}$, $\sigma(\theta)=1,5^\circ$.

Tableau 3. Coordonnées en fraction de maille des atomes d'hydrogène

$\sigma(x)=4,10 \cdot 10^{-3}$ $\sigma(y)=7,10 \cdot 10^{-3}$ $\sigma(z)=2,10 \cdot 10^{-3}$

	x	y	z
H(2)	-0,177	0,302	0,201
H(3)	-0,382	0,065	0,235
H(4)	-0,595	0,064	0,179
H(5)	-0,609	0,301	0,079
H(6)	-0,399	0,542	0,043
H(7)	-0,167	0,715	0,049

Tableau 4. Liste des facteurs de structure observés et calculés ($\times 10$)

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c				
0	0	0	4	19,0	8,4	0	0	0	4	2	0	0	2	2,4	0	0	0	4	19,0	8,4			
0	0	1	17,9	10,9	7,2	0	0	1	17,9	10,9	7,2	0	0	1	17,9	10,9	7,2	0	0	1	17,9	10,9	7,2
0	0	2	18,1	25,9	11,4	0	0	2	18,1	25,9	11,4	0	0	2	18,1	25,9	11,4	0	0	2	18,1	25,9	11,4
0	0	3	12,0	12,0	7,2	0	0	3	12,0	12,0	7,2	0	0	3	12,0	12,0	7,2	0	0	3	12,0	12,0	7,2
0	0	4	21,1	21,1	11,4	0	0	4	21,1	21,1	11,4	0	0	4	21,1	21,1	11,4	0	0	4	21,1	21,1	11,4
0	0	5	22,2	22,2	11,4	0	0	5	22,2	22,2	11,4	0	0	5	22,2	22,2	11,4	0	0	5	22,2	22,2	11,4
0	0	6	23,3	23,3	11,4	0	0	6	23,3	23,3	11,4	0	0	6	23,3	23,3	11,4	0	0	6	23,3	23,3	11,4
0	0	7	24,4	24,4	11,4	0	0	7	24,4	24,4	11,4	0	0	7	24,4	24,4	11,4	0	0	7	24,4	24,4	11,4
0	0	8	25,5	25,5	11,4	0	0	8	25,5	25,5	11,4	0	0	8	25,5	25,5	11,4	0	0	8	25,5	25,5	11,4
0	0	9	26,6	26,6	11,4	0	0	9	26,6	26,6	11,4	0	0	9	26,6	26,6	11,4	0	0	9	26,6	26,6	11,4
0	0	10	27,7	27,7	11,4	0	0	10	27,7	27,7	11,4	0	0	10	27,7	27,7	11,4	0	0	10	27,7	27,7	11,4
0	0	11	28,8	28,8	11,4	0	0	11	28,8	28,8	11,4	0	0	11	28,8	28,8	11,4	0	0	11	28,8	28,8	11,4
0	0	12	29,9	29,9	11,4	0	0	12	29,9	29,9	11,4	0	0	12	29,9	29,9	11,4	0	0	12	29,9	29,9	11,4
0	0	13	31,0	31,0	11,4	0	0	13	31,0	31,0	11,4	0	0	13	31,0	31,0	11,4	0	0	13	31,0	31,0	11,4
0	0	14	32,1	32,1	11,4	0	0	14	32,1	32,1	11,4	0	0	14	32,1	32,1	11,4	0	0	14	32,1	32,1	11,4
0	0	15	33,2	33,2	11,4	0	0	15	33,2	33,2	11,4	0	0	15	33,2	33,2	11,4	0	0	15	33,2	33,2	11,4
0	0	16	34,3	34,3	11,4	0	0	16	34,3	34,3	11,4	0	0	16	34,3	34,3	11,4	0	0	16	34,3	34,3	11,4
0	0	17	35,4	35,4	11,4	0	0	17	35,4	35,4	11,4	0	0	17	35,4	35,4	11,4	0	0	17	35,4	35,4	11,4
0	0	18	36,5	36,5	11,4	0	0	18	36,5	36,5	11,4	0	0	18	36,5	36,5	11,4	0	0	18	36,5	36,5	11,4
0	0	19	37,6	37,6	11,4	0	0	19	37,6	37,6	11,4	0	0	19	37,6	37,6	11,4	0	0	19	37,6	37,6	11,4
0	0	20	38,7	38,7	11,4	0	0	20	38,7	38,7	11,4	0	0	20	38,7	38,7	11,4	0	0	20	38,7	38,7	11,4
0	0	21	39,8	39,8	11,4	0	0	21	39,8	39,8	11,4	0	0	21	39,8	39,8	11,4	0	0	21	39,8	39,8	11,4
0	0	22	40,9	40,9	11,4	0	0	22	40,9	40,9	11,4	0	0	22	40,9	40,9	11,4	0	0	22	40,9	40,9	11,4
0	0	23	42,0	42,0	11,4	0	0	23	42,0	42,0	11,4	0	0	23	42,0	42,0	11,4	0	0	23	42,0	42,0	11,4
0	0	24	43,1	43,1	11,4	0	0	24	43,1	43,1	11,4	0	0	24	43,1	43,1	11,4	0	0	24	43,1	43,1	11,4
0	0	25	44,2	44,2	11,4	0	0	25	44,2	44,2	11,4	0	0	25	44,2	44,2	11,4	0	0	25	44,2	44,2	11,4
0	0	26	45,3	45,3	11,4	0	0	26	45,3	45,3	11,4	0	0	26	45,3	45,3	11,4	0	0	26	45,3	45,3	11,4
0	0	27	46,4	46,4	11,4	0	0	27	46,4	46,4	11,4	0	0	27	46,4	46,4	11,4	0	0	27	46,4	46,4	11,4
0	0	28	47,5	47,5	11,4	0	0	28	47,5	47,5	11,4	0	0	28	47,5	47,5	11,4	0	0	28	47,5	47,5	11,4
0	0	29	48,6	48,6	11,4	0	0	29	48,6	48,6	11,4	0	0	29	48,6	48,6	11,4	0	0	29	48,6	48,6	11,4
0	0	30	49,7	49,7	11,4	0	0	30	49,7	49,7	11,4	0	0	30	49,7	49,7	11,4	0	0	30	49,7	49,7	11,4
0	0	31	50,8	50,8	11,4	0	0	31	50,8	50,8	11,4	0	0	31	50,8	50,8	11,4	0	0	31	50,8	50,8	11,4
0	0	32	51,9	51,9	11,4	0	0	32	51,9	51,9	11,4	0	0	32	51,9	51,9	11,4	0	0	32	51,9	51,9	11,4
0	0	33	53,0	53,0	11,4	0	0	33	53,0	53,0	11,4	0	0	33	53,0	53,0	11,4	0	0	33	53,0	53,0	11,4
0	0	34	54,1	54,1	11,4	0	0	34	54,1	54,1	11,4	0	0	34	54,1	54,1	11,4	0	0	34	54,1	54,1	11,4
0	0	35	55,2	55,2	11,4	0	0	35	55,2	55,2	11,4	0	0	35	55,2	55,2	11,4	0	0	35	55,2	55,2	11,4
0	0	36	56,3	56,3	11,4	0	0	36	56,3	56,3	11,4	0	0	36	56,3	56,3	11,4	0	0	36	56,3	56,3	11,4
0	0	37	57,4	57,4	11,4	0	0	37	57,4	57,4	11,4	0	0	37	57,4	57,4	11,4	0	0	37	57,4	57,4	11,4
0	0	38	58,5	58,5	11,4	0	0	38	58,5	58,5	11,4	0	0	38	58,5	58,5	11,4	0	0	38	58,5	58,5	11,4
0	0	39	59,6	59,6	11,4	0	0	39	59,6	59,6	11,4	0	0	39	59,6	59,6	11,4	0	0	39	59,6	59,6	11,4
0	0	40	60,7	60,7	11,4	0	0	40	60,7	60,7	11,4	0	0	40	60,7	60,7	11,4	0	0	40	60,7	60,7	11,4
0	0	41	61,8	61,8	11,4	0	0	41	61,8	61,8	11,4	0	0	41	61,8	61,8	11,4	0	0	41	61,8	61,8	11,4
0	0	42	62,9	62,9	11,4	0	0	42	62,9	62,9	11,4	0	0	42	62,9	62,9	11,4	0	0	42	62,9	62,9	11,4
0	0	43	64,0	64,0	11,4	0	0	43	64,0	64,0	11,4	0	0	43	64,0	64,0	11,4	0	0	43	64,0	64,0	11,4
0	0	44	65,1	65,1	11,4	0	0	44	65,1	65,1	11,4	0	0	44	65,1	65,1	11,4	0	0	44	65,1	65,1	11,4
0	0	45	66,2	66,2	11,4	0	0	45	66,2	66,2	11,4	0	0	45	66,2	66,2	11,4	0	0	45	66,2	66,2	11,4
0	0	46	67,3	67,3	11,4	0	0	46	67,3	67,3	11,4	0	0	46	67,3	67,3	11,4	0	0	46	67,3	67,3	11,4
0	0	47	68,4	68,4	11,4	0	0	47	68,4	68,4	11,4	0	0	47	68,4	68,4	11,4	0	0	47	68,4	68,4	11,4
0	0	48	69,5	69,5	11,4	0	0	48	69,5	69,5	11,4	0	0	48	69,5	69,5	11,4	0	0	48	69,5	69,5	11,4
0	0	49	70,6	70,6	11,4	0	0	49	70,6	70,6	11,4	0	0	49	70,6	70,6	11,4	0	0	49	70,6	70,6	11,4
0	0	50	71,7	71,7	11,4	0	0	50	71,7	71,7	11,4	0	0	50	71,7	71,7	11,4	0	0	50	71,7	71,7	11,4
0	0	51	72,8	72,8	11,4	0	0	51	72,8	72,8	11,4	0	0	51	72,8	72,8	11,4	0	0	51	72,8	72,8	11,4
0	0	52	73,9	73,9	11,4	0	0	52	73,9	73,9	11,4	0	0	52	73,9	73,9	11,4	0	0	52	73,9	73,9	11,4
0	0	53	75,0	75,0	11,4	0	0	53	75,0	75,0	11,4	0	0										

observe des variations de longueur $C_{ar}-H$ assez importantes, entre 0,94 et 1,00 Å.

Les atomes du groupement $C=C(C\equiv N)_2$ sont coplanaires (plan π_2). En particulier, l'atome d'hydrogène H(7) et l'atome de carbone C(1) du cycle aromatique se situent dans ce plan π_2 du groupement dicyanoéthylène.

La longueur de la double liaison $C(7)=C(8)$ (1,345 Å) est légèrement supérieure à celle de l'éthylène (1,33 Å). En comparant les longueurs de liaison des deux radicaux $C-C\equiv N$ à ceux du tétracyanoéthylène (Bekoe & Trueblood, 1964), on constate un raccourcissement des simples liaisons $C-C$ et un allongement des triples liaisons $C\equiv N$. Cependant étant donnée la précision sur ces valeurs, les variations sont faibles.

α -cyano-cinnamionitrile	tétracyanoéthylène
C(8)—C(9) 1,438 \pm 0,006 Å	C—C 1,441 \pm 0,004 Å
C(8)—C(10) 1,428 \pm 0,005	
C(9) \equiv N(12) 1,153 \pm 0,005	C \equiv N 1,440 \pm 0,004
C(10) \equiv N(11) 1,147 \pm 0,005	

Tableau 6. Equations des plans de la molécule et distances des atomes à ces plans

Equation du plan π_1	
-0,0803 x + 0,2739 y + 0,1220 z = 1	
Equation du plan π_2	
-0,0476 x + 0,2583 y + 0,1636 z = 1	
Plan π_1	Plan π_2
C(1) -0,005 (11) Å	C(1) -0,011 (13) Å
C(2) 0,007 (12)	C(7) -0,000 (11)
C(3) -0,001 (15)	C(8) 0,020 (10)
C(4) -0,005 (17)	C(9) 0,007 (14)
C(5) 0,004 (16)	C(10) 0,016 (10)
C(6) 0,002 (13)	N(11) -0,016 (10)
C(7) -0,001 (11)	N(12) -0,016 (18)
H(2) 0,026 (18)	H(7) -0,020 (13)
H(3) -0,019 (17)	
H(4) 0,007 (20)	
H(5) 0,014 (17)	
H(6) 0,038 (20)	

La molécule possède donc deux plans distincts π_1 et π_2 , dont l'angle dièdre a pour valeur $11^\circ 30' \pm 15'$. Leurs équations ainsi que les distances des atomes à ces plans, sont indiquées dans le Tableau 6. Les plans π_1 et π_2 ont en commun la liaison $C(1)-C(7)$. Cette liaison s'écarte de manière significative de la direction $C(1)-C(4)$ (L'angle $C(4)-C(1)-C(7)$ a pour valeur $4^\circ 40' \pm 15'$). Sa longueur (1,450 Å) se rapproche de la valeur observée pour le tétraméthylbenzène où la liaison $C_{ar}-C_{al}$ a pour longueur 1,47 Å (Kitaigorodskii, 1955).

(b) Empilement des molécules

La Fig. 3 représente la projection de la structure parallèlement à l'axe b . Sur cette projection on remarque en particulier la disposition des groupements polaires par rapport aux axes cristallographiques. Ils se répartissent sur les bords de la maille parallèlement à l'axe c . Sur la Fig. 4 sont reportées les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å : les écarts-type calculés sur ces distances se situent entre 0,012 et 0,005 Å. Le Tableau VII donne les distances séparant les atomes de deux molécules déduites par une translation de b .

Le coefficient de compacité de la structure (0,71) (Kitaigorodskii, 1955) traduit une cohésion moléculaire assez importante : on note en effet 29 distances $C \cdots C$ ou $C \cdots N$ inférieures à 4 Å et 8 distances $C \cdots H$ ou $N \cdots H$ inférieures à 3 Å. Les distances perpendiculaires entre les groupements plans de deux molécules superposées suivant b ont respectivement pour valeurs : $d(\pi_1 \cdots \pi_1^*) = 3,56$ et $d(\pi_2 \cdots \pi_2^*) = 3,36$ Å. Ces faibles distances peuvent expliquer la croissance des cristaux suivant cette direction.

Interprétation cristallographique

Il apparaît que la molécule d' α -cyano-cinnamionitrile possède un caractère résonnant moins prononcé que celui prévu par les hypothèses de départ. Cette diminution relative de la conjugaison peut, en partie, s'expliquer par la déformation importante du groupe-

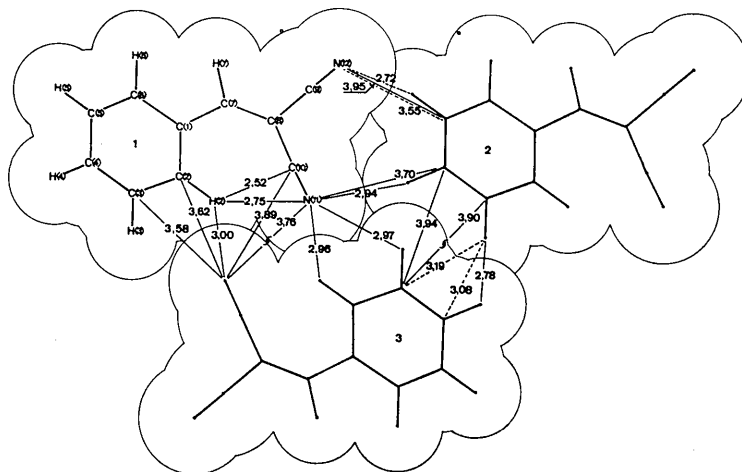


Fig. 4. Distances intermoléculaires inférieures à 4 Å. Projection parallèlement à la rangée [010].

ment dicyanoéthylène, qui a pour effet d'éloigner l'atome d'azote N(11) de l'atome d'hydrogène H(2). En faisant l'hypothèse d'une molécule rigoureusement plane ayant des angles valencielles de 120° , ces 2 atomes sont séparés par une distance inférieure à 2 Å. Or le calcul montre que cette distance N(11)···H(1) (2,75 Å) est légèrement supérieure à la somme de leurs rayons de van der Waals (2,7 Å). Elle résulte de l'ouverture des angles C(2)–C(1)–C(7) ($125,3^\circ$), C(1)–C(7)–C(8) ($130,4^\circ$), C(7)–C(8)–C(10) ($126,7^\circ$) et C(8)–C(10)–N(11) ($177,3^\circ$) ainsi que de la rotation autour de la liaison C(1)–C(7) du plan déterminé par ces atomes avec le

plan du noyau benzénique. La déformation de la molécule est donc due à l'encombrement stérique de chacun des deux groupes plans la constituant.

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur R. Gay (Faculté des Sciences de Bordeaux), qui, en mettant à leur disposition toutes les ressources de son laboratoire, leur a permis d'appliquer par programme, la méthode d'addition symbolique.

Références

Tableau 7. Distances séparant 2 molécules définies par (x, y, z) et $(x, 1+y, z)$ les atomes marqués d'un astérisque appartiennent à l'unité $(x, 1+y, z)$

C(1)···C(7)*	3,65 (2) Å
C(2)···C(7)*	3,63 (1)
C(3)···C(1)*	3,60 (1)
C(3)···C(2)*	3,67 (2)
C(3)···C(6)*	3,85 (1)
C(4)···C(1)*	3,86 (1)
C(4)···C(5)*	3,67 (2)
C(4)···C(6)*	3,59 (1)
C(5)···C(6)*	3,68 (2)
C(8)···C(9)*	3,57 (2)
C(8)···N(12)*	3,62 (1)
C(9)···N(12)*	3,62 (2)
C(10)···C(8)*	3,61 (2)
C(10)···C(9)*	3,38 (1)
C(10)···N(12)*	3,63 (1)
N(11)···C(8)*	3,67 (1)
N(11)···C(9)*	3,62 (1)
N(11)···C(10)*	3,64 (2)
N(11)···N(12)*	3,99 (1)

- BEKOE, D. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1964). *Abstr. Meeting of A.C.A., Bozeman, Montana*, p. 87.
- BOOTH, A. D. (1948). *Fourier Technique in X-ray Organic Structure Analysis*, p. 64. Cambridge Univ. Press.
- BRANDON, R. L. & GARDNER, P. D. (1957). *J. Org. Chem.* **22**, 1704.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *A FORTRAN Crystallographic Least-squares Program*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. & TRUTER, M. R. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 45. Oxford: Pergamon Press.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 93.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.
- KITAIGORODSKII, A. I. (1955). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- MESSAGER, J. C. (1966). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **89**, 134.
- SAYRE, D. M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.

Acta Cryst. (1971). B27, 2429

Affinement de la Structure Cristalline du Formiate de Strontium Dihydraté, $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

PAR J. L. GALIGNÉ

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, 34-Montpellier, France

(Reçu le 19 février 1971, revu le 16 mars 1971)

The structure of $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, determined by Osaki has been refined by least-squares methods from X-ray diffraction data collected on a single-crystal diffractometer. The final R is 0.021 for 673 reflexions.

La structure cristalline du formiate de strontium dihydraté $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été déterminée par Osaki (1958) à partir de mesures photométriques, par interprétation d'une projection de Fourier généralisée. Cette structure n'ayant pas été affinée, il nous a paru utile de procéder à cet affinement, par la méthode des moindres carrés, à partir d'une nouvelle série de mesures obtenues sur un diffractomètre à compteur.

Mesures-corrrections

Les paramètres donnés par Osaki ont été conservés

$a=7,332$, $b=12,040$, $c=7,144$ Å, groupe spatial $P2_12_12_1$ avec 4 motifs par maille.

Le cristal utilisé était une sphère de 0,3 mm de diamètre, orientée optiquement en lumière polarisée suivant un des axes cristallographiques. Les mesures ont été réalisées, sur un diffractomètre Enraf-Nonius semi-automatique, avec la radiation Cu $K\alpha$ et la méthode de balayage $\theta/2\theta$. Les 673 réflexions de $\theta < 68^\circ$ (limite mécanique) ont été mesurées; les corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption ont été effectuées, à partir des données des *International Tables for X-ray Crystallography* (1959).