

Structure du Picolate de Nickel, Tétrahydraté

PAR HENRI LOISELEUR

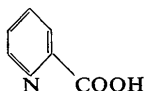
Centre de Chimie Analytique de l'Université Claude-Bernard (Lyon I), Laboratoire de Mlle G. Thomas, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69-Villeurbanne, France

(Reçu le 11 juin 1971)

Nickel picolate tetrahydrate $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic system with the space group $P2_1/c$: $a=9.73$, $b=5.234$, $c=17.46$ Å and $\beta=123.76^\circ$. The structure was determined by means of the Patterson function and refined by anisotropic full-matrix least-squares, yielding an R value of 0.06. The molecule is symmetrical with respect to the Ni atom which is surrounded by an octahedral arrangement of two N atoms, two chelating carboxylic oxygens and two water oxygens at the vertices of the octahedron. The two other molecules of water are not bonded to the nickel atom. Except for the four water molecules, the whole molecule lies practically in a plane making an angle of 52° with the (100) plane. The layers of molecules formed thus are hydrogen bonded by the water molecules.

Introduction

L'étude de la structure cristalline du picolate de nickel $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ partiellement publiée (Loiseleur, Thomas, Chevrier & Grandjean, 1967) a été reprise et achevée. Rappelons que l'acide picolique:



$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$ est l'un des plus simples parmi les acides pyridine carboxyliques et que ses complexes avec de nombreux métaux dont ceux de transition ont déjà fait l'objet de nombreux travaux tant en solution qu'à l'état solide.

Données expérimentales

Le mélange dans le rapport 1:2 de solutions d'ion Ni^{2+} et d'acide picolique fournit un précipité qui redissout en chauffant modérément donne par évaporation lente à l'air de beaux cristaux prismatiques bleu-foncés.

Les principales données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 9,73 \pm 0,05 \text{ \AA} & V &= 739 \text{ \AA}^3 \\ b &= 5,234 \pm 0,007 & M &= 374,98 \\ c &= 17,46 \pm 0,13 & Z &= 2 \\ \beta &= 123,76 \pm 0,34^\circ \end{aligned}$$

Groupe $P2_1/c$

$$\begin{aligned} D_M &= 1,67 & D_C &= 1,68 \\ \mu &= 22,8 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \lambda \text{ Cu } K\bar{\alpha} \\ F_{000} &= 388 \end{aligned}$$

La densité a été mesurée par flottaison dans des mélanges de bromoforme et d'hexane. La détermination du groupe d'espace et les mesures des paramètres

cristallins ont été effectuées à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession. Les extinctions $k=2n+1$ pour les ordres $0k0$ et $l=2n+1$ pour les ordres $h0l$ indiquent l'appartenance au groupe d'espace $P2_1/c$, l'axe d'allongement des cristaux étant l'axe [010]. Les paramètres cristallins ont été affinés à partir d'un cliché de poudre, obtenu en radiation monochromatique ($\lambda \text{ Cu } K\bar{\alpha} = 1,5418$ Å) à l'aide d'une chambre Seemann-Bohlin, en minimisant la quantité $\sum(\sin^2 \theta_o - \sin^2 \theta_c)^2$ pour 36 raies. La déviation donnée pour les paramètres a été calculée pour une probabilité de 0,1% de la distribution t de Student.

L'enregistrement des intensités de diffraction a été réalisé avec un cristal, rendu cylindrique par abrasion, de 0,3 mm de diamètre et monté sur une chambre de Weissenberg. Les intensités des strates hnl pour $n=0,1,2,3,4$, obtenues en équi-inclinaison avec la radiation $\text{Cu } K\bar{\alpha}$, ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre Nonius et soumises aux corrections de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu=22,8 \text{ cm}^{-1}$). Nous avons ainsi observé 1060 réflexions indépendantes dont 145 possédaient une intensité trop faible pour être mesurée.

Détermination de la structure

Du fait que la maille contient deux molécules (2 nickel, 4 coordinats) l'appartenance au groupe $P2_1/c$ implique que les 2 atomes de nickel occupent une des paires de positions spéciales qui toutes sont des centres de symétrie et que les coordinats sont situés en position générale. Le chélate est donc symétrique autour du nickel.

Les coordonnées des 11 atomes (C,N,O) formant avec un demi-atome de nickel l'unité asymétrique ont été obtenues à l'aide de la fonction de Patterson d'interprétation facilitée par la présence d'un atome relativement lourd situé sur des centres de symétrie.

L'affinement de ces coordonnées et des facteurs

Tableau 1. *Coordonnées relatives, facteurs d'agitation thermique anisotrope et déviations standard*

L'expression utilisée pour la correction de température est

$$\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	0	0	0	0,0095 (2)	0,050 (13)	0,0029 (1)	0,0007 (3)	0,0032 (1)	0,0005 (1)
N	0,1210 (5)	0,0703 (10)	-0,0648 (3)	0,0101 (7)	0,052 (13)	0,0029 (2)	-0,0014 (10)	0,0030 (3)	0,0002 (5)
C(1)	0,2371 (6)	-0,1033 (13)	-0,0441 (4)	0,0116 (9)	0,057 (13)	0,0031 (3)	-0,0005 (13)	0,0036 (4)	0,0001 (7)
C(2)	0,3192 (7)	-0,1180 (15)	-0,0872 (4)	0,0100 (9)	0,063 (13)	0,0037 (3)	0,0000 (14)	0,0032 (4)	-0,0002 (8)
C(3)	0,2781 (8)	0,0585 (15)	-0,1568 (4)	0,0141 (10)	0,069 (14)	0,0044 (3)	-0,0023 (15)	0,0058 (5)	0,0003 (8)
C(4)	0,1599 (7)	0,2425 (14)	-0,1782 (4)	0,0148 (10)	0,059 (13)	0,0040 (3)	-0,0011 (15)	0,0048 (5)	0,0010 (8)
C(5)	0,0857 (7)	0,2421 (14)	-0,1300 (4)	0,0135 (9)	0,055 (13)	0,0033 (2)	0,0003 (14)	0,0041 (4)	0,0002 (7)
C(6)	0,2724 (6)	-0,2918 (12)	0,0312 (3)	0,0104 (8)	0,052 (14)	0,0030 (3)	-0,0017 (13)	0,0028 (4)	-0,0004 (7)
O(1)	0,3918 (5)	-0,4403 (10)	0,0617 (3)	0,0133 (7)	0,064 (13)	0,0044 (2)	0,0078 (10)	0,0044 (3)	0,0030 (6)
O(2)	0,1748 (4)	-0,2842 (8)	0,0582 (2)	0,0105 (6)	0,052 (13)	0,0037 (2)	0,0020 (8)	0,0037 (3)	0,0019 (5)
O(3)	0,1520 (5)	0,2349 (10)	0,1145 (3)	0,0131 (7)	0,056 (13)	0,0031 (2)	-0,0024 (10)	0,0035 (3)	-0,0001 (6)
O(4)	0,4355 (8)	-0,0155 (11)	0,2550 (4)	0,0205 (10)	0,066 (14)	0,0036 (2)	0,0032 (13)	0,0027 (4)	-0,0014 (7)

Tableau 1 (suite)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(2)	0,393 (9)	-0,239 (14)	-0,074 (5)	3,0
H(3)	0,338 (9)	0,045 (13)	-0,188 (5)	3,0
H(4)	0,133 (8)	0,361 (14)	-0,222 (5)	3,0
H(5)	0,003 (9)	0,354 (14)	-0,148 (5)	3,0
H(6)	0,240 (9)	0,174 (14)	0,157 (5)	3,0
H(7)	0,179 (9)	0,347 (16)	0,101 (6)	3,0
H(8)	0,478 (10)	-0,008 (14)	0,304 (6)	3,0
H(9)	0,446 (11)	-0,110 (16)	0,235 (6)	3,0

d'agitation thermique isotrope a conduit en trois itérations à un indice $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ égal à 0,10. Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans les calculs sont ceux publiés par F. H. Moore, auxquels ont été appliquées les corrections réelle et imaginaire figurant dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Le calcul d'une série différence nous a permis à ce stade de déterminer d'une manière certaine les positions des atomes d'hydrogène liés aux atomes du noyau pyridinique et avec moins d'évidence celles des atomes d'hydrogène des deux molécules d'eau liée et non liée au métal.

L'affinement des atomes Ni, C, N, O en anisotropie et des coordonnées des atomes d'hydrogène, pratiqué en minimisant la quantité $\sum W(F_o - F_c)^2$ (matrice

complète), a conduit en 4 itérations à un indice *R* égal à 0,06. La pondération utilisée était:

$$W = (2|F_o|_{\min} + |F_o| + 2|F_o|_{\max})^{-1}.$$

Seules les 915 réflexions mesurables ont été utilisées au cours de cet affinement et pour le calcul de l'indice *R*.

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique affinés sont présentés dans le Tableau 1. Les facteurs de structure observés F_o et calculés F_c sont listés dans le Tableau 2. Les facteurs d'échelle *s* tels que $I_0/Lp = (sF_o)^2$ obtenus au cours du dernier cycle d'affinement sont les suivants, respectivement pour les strates *hnl*, $n=0,1,2,3,4$: 0,21991; 0,26303; 0,30416; 0,33831; et 0,26213.

Description de la structure

La Fig. 1(a) schématise une molécule de picolate de nickel. Parmi les quatre molécules d'eau deux sont liées au métal [oxygène O(3) et symétrique O(3')]. Les autres molécules d'eau, type O(4), sont interstitielles et situées de part et d'autre de l'axe binaire hélicoïdal passant par $x = \frac{1}{2}$ et $z = \frac{1}{4}$ à une distance de 0,68₀ Å de celui-ci (Fig. 2).

Les distances et angles de liaison intramoléculaires sont donnés respectivement dans les Tableaux 3 et 4

Tableau 2. *Facteurs de structure observés et calculés*

$$(k=0,1,2,3,4; h,l, 10|F_o|, 10 F_c)$$

Le tiret indique que l'intensité était trop faible pour être mesurée.

<i>hkl</i>	$ F_o $	$ F_c $	<i>hkl</i>	$ F_o $	$ F_c $
000	1000	1000	100	1000	1000
001	1000	1000	101	1000	1000
002	1000	1000	102	1000	1000
003	1000	1000	103	1000	1000
004	1000	1000	104	1000	1000
005	1000	1000	105	1000	1000
006	1000	1000	106	1000	1000
007	1000	1000	107	1000	1000
008	1000	1000	108	1000	1000
009	1000	1000	109	1000	1000
010	1000	1000	110	1000	1000
011	1000	1000	111	1000	1000
012	1000	1000	112	1000	1000
013	1000	1000	113	1000	1000
014	1000	1000	114	1000	1000
015	1000	1000	115	1000	1000
016	1000	1000	116	1000	1000
017	1000	1000	117	1000	1000
018	1000	1000	118	1000	1000
019	1000	1000	119	1000	1000
020	1000	1000	120	1000	1000
021	1000	1000	121	1000	1000
022	1000	1000	122	1000	1000
023	1000	1000	123	1000	1000
024	1000	1000	124	1000	1000
025	1000	1000	125	1000	1000
026	1000	1000	126	1000	1000
027	1000	1000	127	1000	1000
028	1000	1000	128	1000	1000
029	1000	1000	129	1000	1000
030	1000	1000	130	1000	1000
031	1000	1000	131	1000	1000
032	1000	1000	132	1000	1000
033	1000	1000	133	1000	1000
034	1000	1000	134	1000	1000
035	1000	1000	135	1000	1000
036	1000	1000	136	1000	1000
037	1000	1000	137	1000	1000
038	1000	1000	138	1000	1000
039	1000	1000	139	1000	1000
040	1000	1000	140	1000	1000
041	1000	1000	141	1000	1000
042	1000	1000	142	1000	1000
043	1000	1000	143	1000	1000
044	1000	1000	144	1000	1000
045	1000	1000	145	1000	1000
046	1000	1000	146	1000	1000
047	1000	1000	147	1000	1000
048	1000	1000	148	1000	1000
049	1000	1000	149	1000	1000
050	1000	1000	150	1000	1000
051	1000	1000	151	1000	1000
052	1000	1000	152	1000	1000
053	1000	1000	153	1000	1000
054	1000	1000	154	1000	1000
055	1000	1000	155	1000	1000
056	1000	1000	156	1000	1000
057	1000	1000	157	1000	1000
058	1000	1000	158	1000	1000
059	1000	1000	159	1000	1000
060	1000	1000	160	1000	1000
061	1000	1000	161	1000	1000
062	1000	1000	162	1000	1000
063	1000	1000	163	1000	1000
064	1000	1000	164	1000	1000
065	1000	1000	165	1000	1000
066	1000	1000	166	1000	1000
067	1000	1000	167	1000	1000
068	1000	1000	168	1000	1000
069	1000	1000	169	1000	1000
070	1000	1000	170	1000	1000
071	1000	1000	171	1000	1000
072	1000	1000	172	1000	1000
073	1000	1000	173	1000	1000
074	1000	1000	174	1000	1000
075	1000	1000	175	1000	1000
076	1000	1000	176	1000	1000
077	1000	1000	177	1000	1000
078	1000	1000	178	1000	1000
079	1000	1000	179	1000	1000
080	1000	1000	180	1000	1000
081	1000	1000	181	1000	1000
082	1000	1000	182	1000	1000
083	1000	1000	183	1000	1000
084	1000	1000	184	1000	1000
085	1000	1000	185	1000	1000
086	1000	1000	186	1000	1000
087	1000	1000	187	1000	1000
088	1000	1000	188	1000	1000
089	1000	1000	189	1000	1000
090	1000	1000	190	1000	1000
091	1000	1000	191	1000	1000
092	1000	1000	192	1000	1000
093	1000	1000	193	1000	1000
094	1000	1000	194	1000	1000
095	1000	1000	195	1000	1000
096	1000	1000	196	1000	1000
097	1000	1000	197	1000	1000
098	1000	1000	198	1000	1000
099	1000	1000	199	1000	1000
100	1000	1000	200	1000	1000
101	1000	1000	201	1000	1000
102	1000	1000	202	1000	1000
103	1000	1000	203	1000	1000
104	1000	1000	204	1000	1000
105	1000	1000	205	1000	1000
106	1000	1000	206	1000	1000
107	1000	1000	207	1000	1000
108	1000	1000	208	1000	1000
109	1000	1000	209	1000	1000
110	1000	1000	210	1000	1000
111	1000	1000	211	1000	1000
112	1000	1000	212	1000	1000
113	1000	1000	213	1000	1000
114	1000	1000	214	1000	1000
115	1000	1000	215	1000	1000
116	1000	1000	216	1000	1000
117	1000	1000	217	1000	1000
118	1000	1000	218	1000	1000
119	1000	1000	219	1000	1000
120	1000	1000	220	1000	1000
121	1000	1000	221	1000	1000
122	1000	1000	222	1000	1000
123	1000	1000	223	1000	1000
124	1000	1000	224	1000	1000
125	1000	1000	225	1000	1000
126	1000	1000	226	1000	1000
127	1000	1000	227	1000	1000
128	1000	1000	228	1000	1000
129	1000	1000	229	1000	1000
130	1000	1000	230	1000	1000
131	1000	1000	231	1000	1000
132	1000	1000	232	1000	1000
133	1000	1000	233	1000	1000
134	1000	1000	234	1000	1000
135	1000	1000	235	1000	1000
136	1000	1000	236	1000	1000
137	1000	1000	237	1000	1000
138	1000	1000	238	1000	1000
139	1000	1000	239	1000	1000
140	1000	1000	240	1000	1000
141	1000	1000	241	1000	1000
142	1000	1000	242	1000	1000
143	1000	1000	243	1000	1000
144	1000	1000			

dans un plan unique. Approximativement il en est bien ainsi: nous avons calculé le plan moyen défini par les atomes du noyau pyridinique, le nickel et le groupement carboxylique et observé des distances résiduelles à ce plan qui étaient peu homogènes mais ne dépassaient pas 0,1 Å.

Tableau 3. Principales distances intramoléculaires

(' désigne la position $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$)			
Ni—N	2,068 (10) Å	C(3)—H(3)	1,00 (8) Å
Ni—O(2)	2,053 (7)	C(4)—H(4)	0,91 (7)
Ni—O(3)	2,100 (11)	C(5)—H(5)	0,90 (7)
N—C(1)	1,334 (9)	O(3)—H(6)	0,83 (7)
C(1)—C(2)	1,371 (10)	O(3)—H(7)	0,74 (8)
C(2)—C(3)	1,396 (12)	O(4)—H(8)	0,71 (8)
C(3)—C(4)	1,383 (10)	O(4)—H(9)	0,65 (8)
C(4)—C(5)	1,379 (10)	O(3)—O(4)	2,797 (17)
C(5)—N	1,338 (10)	N—C(3)	2,766 (15)
C(1)—C(6)	1,523 (11)	N—O(2)	2,660 (13)
C(6)—O(1)	1,245 (8)	N—O(3)	3,096 (23)
C(6)—O(2)	1,273 (8)	N—O(3')	2,792 (13)
C(2)—H(2)	0,88 (7)	N'—O(2)	3,148 (15)

Tableau 4. Principaux angles intramoléculaires

N—Ni—O(2)	80,4 (4)°	C(1)—C(6)—O(1)	118,8 (5)°
N—Ni—O(3)	95,9 (5)	C(1)—C(6)—O(2)	116,3 (6)
O(2)—Ni—O(3)	90,1 (4)	O(1)—C(6)—O(2)	124,9 (6)
N—C(1)—C(2)	123,6 (6)	C(6)—O(2)—Ni	115,0 (5)
C(1)—C(2)—C(3)	117,9 (7)	Ni—N—C(1)	112,6 (5)
C(2)—C(3)—C(4)	119,3 (6)	Ni—N—C(5)	129,1 (5)
C(3)—C(4)—C(5)	118,2 (7)	H(6)—O(3)—H(7)	102 (7)
C(4)—C(5)—N	123,1 (7)	H(8)—O(4)—H(9)	121 (11)
C(5)—N—C(1)	117,8 (5)	Ni—N—C(3)	168,4 (3)
N—C(1)—C(6)	115,2 (5)		

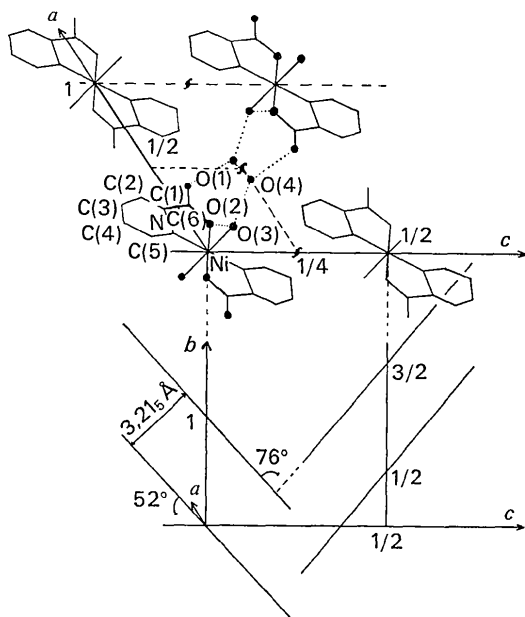


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe [010] (les lignes pointillées indiquent les liaisons hydrogène) et vue schématique de l'inclinaison des molécules par rapport au plan (010).

Il semble plus naturel cependant de considérer le plan du noyau pyridinique défini par ses six atomes et de calculer les distances des autres atomes à ce plan (Tableau 5). On constate que le nickel est distant de $-0,30_5$ Å de ce plan, d'où un décalage double pour les atomes du noyau pyridinique symétrique. La distorsion de la molécule de chélate se manifeste aussi par un angle gauche Ni—N—C(3) de $168,4^\circ$ (Tableau 4), par un léger décalage des oxygènes carboxyliques O(1) et O(2) par rapport au plan considéré et par une distance C(6)—O(2) supérieure de 0,028 (12) Å à la distance C(6)—O(1).

Tableau 5. Distances par rapport au plan du noyau pyridinique défini par les atomes N, C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

N	-0,010 Å	O(1)	0,157 Å
C(1)	0,003	O(2)	-0,194
C(2)	0,007	O(3)	1,732
C(3)	-0,008	O(4)	2,871
C(4)	0,000	H(2)	-0,020
C(5)	0,009	H(3)	-0,014
Ni	-0,305	H(4)	0,011
C(6)	-0,009	H(5)	-0,061

Avec ces réserves et en exceptant toujours les molécules d'eau, on peut considérer le cristal comme étant formé de couches parallèles de molécules distantes de $3,21_5$ Å les unes des autres et faisant un angle de $52,0 \pm 0,3^\circ$ avec le plan (010) [angle calculé entre le plan du noyau pyridinique et le plan (010)]. Celles-ci sont périodiquement inversées à cause de l'axe binaire hélicoïdal de sorte qu'elles font entre elles un angle de $76 \pm 0,6^\circ$ (Fig. 2).

Les couches sont reliées les unes aux autres par des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui sont de quatre types (Fig. 2):

(a) entre molécule d'eau interstitielle O(4) et molécule d'eau liée au métal: O(3)—O(4) = 2,797 (17) Å;

(b) entre molécule d'eau liée au nickel et oxygène carboxylique lié au nickel mais appartenant à la molécule translattée supérieurement d'une unité suivant l'axe [010]: O(3)—O(2) ($x, 1+y, z$) = 2,756 (8) Å.

(c) entre molécule d'eau interstitielle et oxygène carboxylique non lié au métal: O(1)—O(4) ($1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) = 2,692 (23) Å;

(d) entre molécules d'eau interstitielles autour de l'axe 2_1 situé en $x = \frac{1}{2}, z = \frac{1}{4}$: O(4)—O(4) ($1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) = 2,949 (8) Å.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360-67 à l'Institut de Mathématiques Appliquées de Grenoble à l'aide de programmes écrits en Fortran IV dont la liste a déjà été mentionnée à propos du précédent publication dans ce journal (Fauré & Loiseleur, 1972).

Signalons que les picolates de cobalt Co(II) et de zinc Zn(II) sont isotypes du picolate de nickel et que la différence entre ces structures est certainement de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

L'auteur tient enfin à remercier ici d'une part tous les Cristallographes qui ont bien voulu lui communiquer leurs programmes pour les calculs et d'autre part le Professeur Raymond Weiss de l'Institut de Chimie de Strasbourg et ses collaborateurs avec l'aide desquels cette structure a été commencée.

Références

- FAURE, R. & LOISELEUR, H. (1972). *Acta Cryst.* B28, 811.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 LOISELEUR, H., THOMAS, G., CHEVRIER, B. & GRANDJEAN, D. (1967). *Chem. Commun.* p. 182.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* 16, 1169.

Acta Cryst. (1972). B28, 820

Translation Functions and Direct Methods

BY JEROME KARLE

Naval Research Laboratory, Washington, D.C. 20390, U.S.A.

(Received 3 June 1971)

Translation functions are useful in direct methods of structure analysis when the initial result is a properly oriented but misplaced atomic grouping. Some alternative forms for translation functions are presented. In test calculations, it is shown that spurious indications may be eliminated and the reliability of the translation functions enhanced by basing the computations on several alternative placements of the atomic groupings. The computations appear to be often benefited by the use of approximately the outer one-half of the data rather than the full set.

Introduction

In applying direct methods of phase determination to the analysis of crystal structures, it has been found that the initial structural information obtained may, on occasion, not be complete, particularly in the case of non-centrosymmetric crystals. The locations of atoms obtained at first may be limited to only a portion of the structure. As has been shown in numerous investigations, knowledge of a partial structure can be readily developed into a complete structure by use of the tangent formula (Karle, 1968), so that obtaining only a fragment of the structure from the phase determination offers no essential difficulty.

A more serious problem arises when a properly oriented structural fragment is translated with respect to a permitted origin of the unit cell. Under such circumstances, it is usually not possible to develop the partial structure into a complete structure by means of the tangent formula without first placing it properly with respect to a permitted origin. The problem of determining the correct position of an oriented molecule, or part of a molecule, has been the subject of many investigations and several methods have been proposed: Vand & Pepinsky (1956), Hoppe (1957), Nordman & Nakatsu (1963), Huber (1965), Rossmann, Blow, Harding & Collier (1964), Tollin & Cochran (1964), Tollin (1966) and Crowther & Blow (1967). The last four investigations propose calculations involving the X-ray intensities, whereas the others are concerned with calculations on their Fourier transform, the Patterson function. In all cases, the methods depend upon

the fact that the intensity data contain information concerning the relative locations of symmetry equivalents in the unit cell, and the extraction of this information permits the correct placement of an oriented molecular fragment with respect to a proper origin of the space group. Due to the common basis for the various translation analyses, there are many similarities among them which may not be immediately apparent, because of different notation or different reference points in the unit cell. For example, Tollin (1969) showed that a translation function of Crowther & Blow (1967) and the one proposed by Tollin (1966) are essentially the same.

There is a twofold purpose in writing this paper. The first is to call attention to the applicability of translation functions to direct methods of structure determination when a misplaced, oriented structure or partial structure is obtained. The second purpose is to suggest some alternative translation functions which are closely related to those of Tollin (1966) and Crowther & Blow (1967). The interpretation of the proposed translation functions is different from previous ones, namely, they represent a vector indicating twice the difference between a proper origin for the space group and the origin with respect to which the structure factor for the misplaced partial structure is calculated. The computations involved are simple to perform.

Various translation functions differ in the origins with respect to which the structure factors are computed and in the inclusion or absence of the complex conjugates for partial structure factors or of equivalent atomic groupings not associated with the sym-