

## Structure Cristalline du Polychélate Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O

PAR P. RICHARD

Département de Physique, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Montréal 101, P.Q., Canada

ET D. TRAN QUI ET E. F. BERTAUT

Centre National de la Recherche Scientifique, Cedex 166, 38-Grenoble-Gare, France

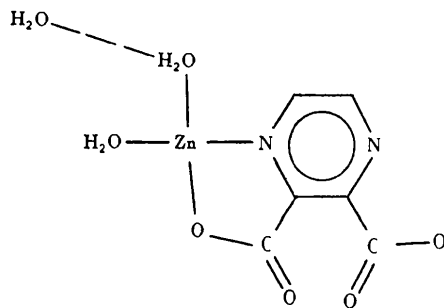
(Reçu le 27 septembre 1973, accepté le 17 octobre 1973)

The crystal structure of the polychelate Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn.3H<sub>2</sub>O) was determined by the symbolic addition method with data collected on a single-crystal diffractometer, using Mo K $\alpha$  radiation. The crystals are triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with two molecules in a unit cell of dimensions  $a=6.448$ ,  $b=9.873$ ,  $c=9.999$  Å,  $\alpha=130.1$ ,  $\beta=87.1$  and  $\gamma=100.3^\circ$ . The hydrogen atoms were found from a difference Fourier synthesis. The refinement was carried out by least-squares calculations with anisotropic temperature factors included for all atoms except hydrogen. A correction was made for absorption but not for extinction. The final  $R$  value on  $F$  is 0.050 for 2343 reflexions. The structure consists of chains of molecules parallel to  $a$ ; the molecules are linked by hydrogen bonds.

### Introduction

Le polychélate Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O a été synthétisé par Antinelli (1970) en faisant réagir 2,490 g d'acide pyrazine-2,3-dicarboxylique avec 2,195 g d'acétate de zinc. Il a obtenu ainsi 1,380 g de cristaux roses de polychélate, très bien cristallisés. L'étude aux rayons-X a permis d'établir que la formule brute C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn.3H<sub>2</sub>O possède 3 molécules d'eau et non 2 comme nous le laissait prévoir l'analyse thermogravimétrique.

Dans une publication antérieure (Richard, Tran Qui & Bertaut, 1973), nous avons démontré que la formule développée pour le polychélate Co-2,3-PYD.2H<sub>2</sub>O correspond à la formule proposée par l'auteur (Antinelli) pour ce genre de polychélate; cependant, dans le cas du polychélate Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O, la formule développée est différente, elle est du type:



### Partie expérimentale

La méthode de préparation du Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O a été décrite précédemment (Antinelli, 1970). Une analyse thermogravimétrique (Antinelli, 1970) effectuée avant la détermination de la structure indiquait une perte de poids de 12,9% entre 90 et 135°C, dû au dé-

part de deux molécules d'eau et une décomposition de ce polychélate vers 300°C. Nous avons refait une analyse thermogravimétrique, et avons obtenu les mêmes résultats. De plus, une bande d'absorption a été observée à la spectrométrie infrarouge vers 3205 cm<sup>-1</sup> (Antinelli, 1970), laissant prévoir des liaisons hydrogène autour de 2,8 Å.

Le cristal choisi pour l'étude cristallographique est un prisme d'environ 0,20 × 0,25 × 0,15 mm. Des photographies de précession et des photographies de Weissenberg ont permis d'établir que le polychélate Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O, appartenait soit au groupe spatial  $P\bar{1}$ , soit au groupe spatial  $P1$ . La détermination de la structure a confirmé le groupe spatial  $P\bar{1}$ .

Nous avons mesuré 2791 réflexions (2343 non nulles) sur le diffractomètre automatique Syntex  $P\bar{1}$  de l'Université du Québec à Montréal par la méthode  $\theta/2\theta$ , avec la radiation K $\alpha$  du molybdène filtrée au zirconium. La correction Lorentz-polarisation et la correction pour l'absorption ont été effectuées au moyen de la programméthèque X-RAY System, version juin 1972 (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972).

### Données cristallographiques

Formule chimique: C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Zn.3H<sub>2</sub>O

Groupe spatial:  $P\bar{1}$

$a = 6,488 \pm 0,003$  Å

$b = 9,873 \pm 0,007$

$c = 9,999 \pm 0,006$

$\alpha = 130,11 \pm 0,04^\circ$

$\beta = 87,10 \pm 0,04$

$\gamma = 100,32 \pm 0,05$

$V = 477,2 \pm 1,2$  Å<sup>3</sup>

$Z = 2$

$F(000) = 288$

$D_m = 2,05$  g cm<sup>-3</sup>

$D_c = 1,99$

Nombre de réflexions observées dans  $\frac{1}{2}$  de la sphère d'Ewald: 2343  
 $\theta$  max = 30°  
 Coefficient d'absorption linéaire pour Mo  $K\alpha$ :  
 $\mu_l = 26,8 \text{ cm}^{-3}$   
 Couleur des cristaux: rose  
 Forme du cristal étudié:  
 prisme  $\simeq 0,20 \times 0,25 \times 0,15 \text{ mm}$

### Résolution et affinement de la structure

Les calculs se rapportant à la résolution et à l'affinement de la structure du Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O, ont été effectués sur l'ordinateur C.D.C. 6400 de l'Université du Québec, au moyen de la programmhèque X-RAY 1972 System.

Les moyennes et distributions statistiques sur les facteurs de structure normalisés furent les suivantes:

	Théoriques		Expérimentales
	Centro-symétrique	Non-centro-symétrique	
$\langle  E  \rangle$	0,798	0,866	0,803
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0,969	0,736	0,916
$\langle  E^2 - 1 ^2 \rangle$	2,000	1,000	1,512
$ E  > 3$	0,27 %	0,01 %	0,11 %
$ E  > 2$	4,55	1,83	3,26
$ E  > 1$	31,73	36,79	36,26

Nous avons déterminé les signes de 470 facteurs de structure avec  $|E| > 1,4$  par la méthode directe. Ensuite nous avons fait des sections de densité électronique perpendiculaires à l'axe  $a$  à l'échelle 1 pouce (2,54 cm) = 1 Å. Ceci nous a permis de localiser tous les atomes sauf ceux d'hydrogène.

Pour l'affinement, nous avons utilisé les facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour les atomes de Zn, N, C et O, et les facteurs de diffusion donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) pour l'hydrogène. Après 4 cycles d'affinement avec une pondération unitaire, sans hydro-

gène et avec des facteurs d'agitation thermique isotrope,  $R$  est tombé à 0,075. Nous avons introduit les facteurs d'agitation thermique anisotrope, et après 2 cycles d'affinement,  $R$  est passé à 0,055.

Comme l'analyse thermogravimétrique indiquait une perte en poids équivalente à 2 molécules d'eau, nous avons refait 2 cycles d'affinement en excluant l'atome d'oxygène O(7) dont l'existence pourrait être mise en doute.  $R$  est remonté et s'est stabilisé à 0,144. Ceci confirme par conséquent l'existence de l'atome d'oxygène O(7).

Une synthèse différence nous a permis ensuite de localiser 8 atomes d'hydrogène. Ils ont été introduits dans l'affinement avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, et après 2 cycles d'affinement,  $R$  s'est stabilisé à la valeur finale 0,050. La liste des facteurs de structure observés et calculés est reprise dans le Tableau 1. Les Tableaux 2 et 3 contiennent respectivement les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope. La Fig. 1 représente un stéréogramme de l'élément asymétrique du Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O et des liaisons intermoléculaires.

### Description et discussion de la structure

Les Tableaux 4 et 5 contiennent les distances et les angles des liaisons intramoléculaires. L'assemblage cristallin est constitué de chaînes moléculaires parallèles à la direction  $a$ . Une chaîne est formée par un empilement d'éléments asymétriques Zn - anneau pyrazine dicarboxylique, l'anneau pyrazine étant à peu près perpendiculaire à la direction [100]. Chaque élément asymétrique est inversé par rapport à ses voisins supérieur et inférieur à cause du centre de symétrie. La liaison entre les éléments asymétriques se fait par les atomes d'oxygène O(1) et O(2) qui sont liés à la fois à l'atome de carbone C(6) et à l'atome de zinc. Le plan formé par les atomes C(6), O(1) et O(2) est à peu près perpendiculaire au plan de l'anneau pyrazine.

Deux molécules d'eau [O(5), H(3), H(4) et O(6), H(5), H(6)] sont greffées à l'atome de zinc, et sont à

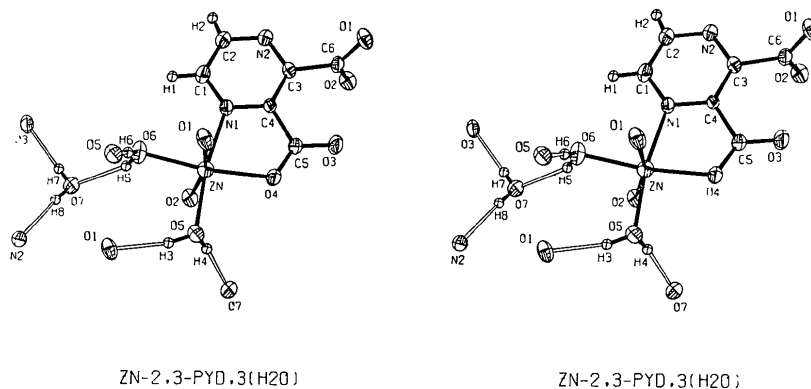


Fig. 1. Stéréogramme de l'élément asymétrique du Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O et des liaisons intermoléculaires, dessiné par ORTEP (Johnson, 1965). Les liaisons vides représentent les ponts hydrogène. Les ellipsoïdes de vibration thermique (sauf celles des atomes d'hydrogène) correspondent à une probabilité de 50%.

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés (x 10)

0,0,0	1,1,1	2,2,2	3,3,3	4,4,4	5,5,5	6,6,6	7,7,7	8,8,8	9,9,9	10,10,10	11,11,11	12,12,12	13,13,13	14,14,14	15,15,15	16,16,16	17,17,17	18,18,18	19,19,19	20,20,20	21,21,21	22,22,22	23,23,23	24,24,24	25,25,25	26,26,26	27,27,27	28,28,28	29,29,29	30,30,30	31,31,31	32,32,32	33,33,33	34,34,34	35,35,35	36,36,36	37,37,37	38,38,38	39,39,39	40,40,40	41,41,41	42,42,42	43,43,43	44,44,44	45,45,45	46,46,46	47,47,47	48,48,48	49,49,49	50,50,50	51,51,51	52,52,52	53,53,53	54,54,54	55,55,55	56,56,56	57,57,57	58,58,58	59,59,59	60,60,60	61,61,61	62,62,62	63,63,63	64,64,64	65,65,65	66,66,66	67,67,67	68,68,68	69,69,69	70,70,70	71,71,71	72,72,72	73,73,73	74,74,74	75,75,75	76,76,76	77,77,77	78,78,78	79,79,79	80,80,80	81,81,81	82,82,82	83,83,83	84,84,84	85,85,85	86,86,86	87,87,87	88,88,88	89,89,89	90,90,90	91,91,91	92,92,92	93,93,93	94,94,94	95,95,95	96,96,96	97,97,97	98,98,98	99,99,99	100,100,100
1,1,1	2,2,2	3,3,3	4,4,4	5,5,5	6,6,6	7,7,7	8,8,8	9,9,9	10,10,10	11,11,11	12,12,12	13,13,13	14,14,14	15,15,15	16,16,16	17,17,17	18,18,18	19,19,19	20,20,20	21,21,21	22,22,22	23,23,23	24,24,24	25,25,25	26,26,26	27,27,27	28,28,28	29,29,29	30,30,30	31,31,31	32,32,32	33,33,33	34,34,34	35,35,35	36,36,36	37,37,37	38,38,38	39,39,39	40,40,40	41,41,41	42,42,42	43,43,43	44,44,44	45,45,45	46,46,46	47,47,47	48,48,48	49,49,49	50,50,50	51,51,51	52,52,52	53,53,53	54,54,54	55,55,55	56,56,56	57,57,57	58,58,58	59,59,59	60,60,60	61,61,61	62,62,62	63,63,63	64,64,64	65,65,65	66,66,66	67,67,67	68,68,68	69,69,69	70,70,70	71,71,71	72,72,72	73,73,73	74,74,74	75,75,75	76,76,76	77,77,77	78,78,78	79,79,79	80,80,80	81,81,81	82,82,82	83,83,83	84,84,84	85,85,85	86,86,86	87,87,87	88,88,88	89,89,89	90,90,90	91,91,91	92,92,92	93,93,93	94,94,94	95,95,95	96,96,96	97,97,97	98,98,98	99,99,99	100,100,100	



Tableau 2. Coordonnées atomiques et leurs écarts-types (entre parenthèses)

	x	y	z	U
Zn	0,21330 (9)	0,49232 (8)	0,78310 (7)	
N(1)	0,19899 (66)	0,33943 (57)	0,50458 (52)	
N(2)	0,21891 (69)	0,19803 (57)	0,15931 (53)	
C(1)	0,16982 (89)	0,16239 (72)	0,37279 (71)	
C(2)	0,18131 (92)	0,09274 (74)	0,20028 (69)	
C(3)	0,24567 (72)	0,37692 (67)	0,29196 (59)	
C(4)	0,23917 (69)	0,44848 (61)	0,46573 (56)	
C(5)	0,27669 (71)	0,65155 (63)	0,62234 (58)	
C(6)	0,28243 (78)	0,48844 (64)	0,23442 (58)	
O(1)	0,12268 (56)	0,51893 (57)	0,19822 (51)	
O(2)	0,46714 (57)	0,53169 (56)	0,21099 (49)	
O(3)	0,31411 (69)	0,75183 (52)	0,58728 (48)	
O(4)	0,26567 (61)	0,69742 (49)	0,77289 (45)	
O(5)	0,24774 (65)	0,67807 (57)	0,05703 (48)	
O(6)	0,13493 (68)	0,26392 (57)	0,76195 (57)	
O(7)	0,36541 (70)	0,10962 (56)	0,84079 (56)	
H(1)	0,141 (14)	0,089 (13)	0,406 (11)	0,035 (23)
H(2)	0,168 (10)	-0,016 (9)	0,105 (8)	0,000 (14)*
H(3)	0,250 (13)	0,632 (12)	0,106 (11)	0,024 (22)
H(4)	0,365 (12)	0,734 (10)	0,075 (8)	0,009 (15)
H(5)	0,253 (13)	0,238 (11)	0,777 (9)	0,024 (18)
H(6)	0,030 (14)	0,268 (11)	0,813 (10)	0,022 (21)
H(7)	0,361 (13)	0,009 (13)	0,768 (11)	0,023 (22)
H(8)	0,0321 (12)	0,130 (10)	0,931 (10)	0,013 (17)

\* Le facteur d'agitation thermique de H(2) tendant à devenir négatif, fut fixé à 0,0001 lors de l'affinement.

Tableau 3. Coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) et leurs écarts-types (entre parenthèses)

$$T = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})].$$

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Zn	253 (3)	260 (3)	232 (3)	54 (2)	33 (2)	179 (2)
N(1)	225 (19)	229 (19)	249 (19)	19 (15)	1 (14)	181 (17)
N(2)	275 (21)	213 (19)	237 (19)	46 (16)	3 (15)	144 (17)
C(1)	310 (26)	216 (23)	313 (25)	38 (19)	- 4 (19)	180 (21)
C(2)	356 (28)	215 (24)	261 (24)	40 (20)	2 (19)	150 (21)
C(3)	177 (20)	249 (22)	221 (20)	58 (17)	32 (15)	175 (18)
C(4)	168 (19)	190 (20)	193 (19)	27 (15)	- 3 (14)	138 (17)
C(5)	182 (20)	189 (20)	211 (19)	73 (16)	47 (15)	132 (17)
C(6)	268 (23)	184 (20)	190 (20)	54 (17)	36 (16)	128 (17)
O(1)	201 (16)	442 (22)	408 (20)	100 (15)	43 (14)	353 (19)
O(2)	181 (16)	400 (22)	345 (20)	82 (15)	57 (13)	281 (18)
O(3)	484 (24)	248 (18)	268 (18)	46 (16)	41 (16)	193 (16)
O(4)	337 (20)	207 (17)	225 (16)	34 (14)	22 (13)	147 (14)
O(5)	270 (19)	305 (19)	262 (17)	53 (15)	13 (14)	201 (16)
O(6)	268 (19)	341 (21)	461 (23)	86 (16)	85 (17)	213 (19)
O(7)	426 (23)	225 (19)	278 (19)	57 (16)	11 (16)	149 (17)

peu près dans le plan de l'anneau pyrazine. Une troisième molécule d'eau [O(7), H(7), H(8)], mise en évidence par l'étude aux rayons-X, est liée aux chaînes moléculaires uniquement par liaisons hydrogène. Ce sont les ponts hydrogène des trois molécules d'eau qui font les liens entre les chaînes moléculaires. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont représentés au Tableau 6. La distance moyenne O(W)-H est de  $0,83 \pm 0,10$  Å, ce qui est plus court que des distances analogues mesurées par diffraction neutronique (Hamilton & Ibers, 1968); ce phénomène est fréquent dans le cas d'atomes d'hydrogène trouvés par diffraction des rayons-X. Il en est de même pour la distance moyenne C-H ( $0,90_5 \pm 0,11$  Å).

Nous ne pouvons pas expliquer de façon satisfaisante le départ d'uniquement 2 molécules d'eau ob-

Tableau 4. Longueur des liaisons intramoléculaires et leurs écarts-types (entre parenthèses)

Zn---N(1)	2,145 (5) Å	C(1)-C(2)	1,389 (10) Å
Zn---O(1)	2,154 (4)	C(3)-C(4)	1,393 (8)
Zn---O(2)	2,124 (4)	C(3)-C(6)	1,519 (11)
Zn---O(4)	2,060 (6)	C(4)-C(5)	1,533 (6)
Zn---O(5)	2,088 (4)	C(5)-O(3)	1,231 (10)
Zn---O(6)	2,091 (7)	C(5)-O(4)	1,264 (8)
N(1)-C(1)	1,329 (6)	C(6)-O(1)	1,254 (8)
N(1)-C(4)	1,344 (10)	C(6)-O(2)	1,255 (7)
N(2)-C(2)	1,325 (11)	C(1)-H(1)	0,96 (15)
N(2)-C(3)	1,343 (6)	C(2)-H(2)	0,85 (6)

servé à la thermogravimétrie, alors que l'étude aux rayons-X nous en montre 3. Cependant deux autres observations tendent à confirmer 3 molécules d'eau: d'abord la densité observée est de 2,05 comparé à 1,99

Tableau 5. Angles de liaisons intramoléculaires et leurs écarts-types (entre parenthèses)

N(1)-Zn-O(1)	95,63 (0,17) <sup>o</sup>	N(2)-C(3)-C(6)	121,16 (0,69) <sup>o</sup>
N(1)-Zn-O(2)	91,28 (0,17)	C(4)-C(3)-C(6)	124,60 (0,44)
N(1)-Zn-O(4)	79,46 (0,20)	N(1)-C(4)-C(3)	120,65 (0,43)
N(1)-Zn-O(5)	170,44 (0,23)	N(1)-C(4)-C(5)	116,05 (0,48)
N(1)-Zn-O(6)	94,01 (0,22)	C(3)-C(4)-C(5)	123,30 (0,63)
O(1)-Zn-O(2)	165,63 (0,26)	C(4)-C(5)-O(3)	116,23 (0,50)
O(1)-Zn-O(4)	95,43 (0,21)	C(4)-C(5)-O(4)	116,52 (0,61)
O(1)-Zn-O(5)	87,19 (0,16)	O(3)-C(5)-O(4)	127,25 (0,42)
O(1)-Zn-O(6)	81,12 (0,21)	C(3)-C(6)-O(1)	117,51 (0,50)
O(2)-Zn-O(4)	98,22 (0,20)	C(3)-C(6)-O(2)	118,89 (0,59)
O(2)-Zn-O(5)	88,04 (0,16)	O(1)-C(6)-O(2)	123,30 (0,74)
O(2)-Zn-O(6)	85,85 (0,21)	Zn-O(1)-C(6)	144,35 (0,54)
O(4)-Zn-O(5)	91,19 (0,21)	Zn-O(2)-C(6)	144,12 (0,58)
O(4)-Zn-O(6)	172,34 (0,17)	Zn-O(4)-C(5)	116,70 (0,34)
O(5)-Zn-O(6)	95,45 (0,23)	H(1)-C(1)-N(1)	115,6 (4,2)
C(1)-N(1)-C(4)	117,99 (0,56)	H(1)-C(1)-C(2)	123,6 (4,2)
Zn-N(1)-C(1)	130,74 (0,59)	H(2)-C(2)-N(2)	107,6 (7,5)
Zn-N(1)-C(4)	111,14 (0,27)	H(2)-C(2)-C(1)	130,3 (7,5)
C(2)-N(2)-C(3)	117,30 (0,53)	H(3)-O(5)-Zn	114,9 (4,6)
N(1)-C(1)-C(2)	120,82 (0,77)	H(4)-O(5)-Zn	101,2 (4,8)
N(2)-C(2)-C(1)	122,05 (0,50)	H(5)-O(6)-Zn	109,0 (6,6)
N(2)-C(3)-C(4)	114,25 (0,51)	H(6)-O(6)-Zn	111,2 (8,2)

Tableau 6. Distances et angles décrivant les liaisons hydrogène et leurs écarts-types (entre parenthèses)

	O(W)-H	H-O	O(W)-O	∠O(W)-H-O
O(5)-H(3)-O(1)	0,86 (15) Å	1,92 (14) Å	2,721 (9) Å	154,2 (8,3) <sup>o</sup>
O(5)-H(4)-O(7)	0,80 (7)	1,90 (7)	2,699 (6)	170,3 (6,9)
O(6)-H(5)-O(7)	0,89 (10)	2,00 (12)	2,762 (10)	143,6 (9,3)
O(6)-H(6)-O(5)	0,82 (10)	2,10 (9)	2,900 (7)	167,6 (12,6)
O(7)-H(7)-O(3)	0,76 (9)	1,92 (9)	2,672 (6)	173,2 (8,9)
O(7)-H(8)-N(2)	0,83 (10)	2,03 (10)	2,865 (8)	176,4 (8,6)
	Angle			
H(3)-O(5)-H(4)	106,3 (9,7) <sup>o</sup>			
H(5)-O(6)-H(6)	122,6 (11,6)			
H(7)-O(7)-H(8)	110,0 (12,1)			

pour la densité calculée avec 3 molécules d'eau, et à 1,86 pour la densité calculée avec 2 molécules d'eau. Ensuite une analyse chimique faite par Antinelli (1970) révèle une teneur en hydrogène de 2,93 % ; le pourcentage d'hydrogène calculé avec 3 molécules d'eau est de 2,83 alors qu'il est de 2,25 calculé avec 2 molécules d'eau.

Nous avons récupéré des cristaux chauffés à 150°C, donc ayant perdu leurs molécules d'eau. Les cristaux ne sont pas très bons, mais nous espérons pouvoir en faire une étude aux rayons-X, afin d'expliquer le désaccord qui semble exister entre l'analyse thermogravimétrique et l'analyse structurale. Ceci fera l'objet d'une autre publication.

Nous tenons à remercier monsieur le Professeur Pâris de l'Université de Lyon pour avoir favorisé cette recherche, ainsi que le Dr Antinelli pour les cristaux de Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O qu'il a synthétisés.

Nous remercions également le Conseil National de Recherches du Canada pour avoir subventionné cette recherche.

#### Références

- ANTINELLI, J. P. (1970). Thèse, Université de Lyon.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.  
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, p. 260. New York: Benjamin.  
*International Tables for X-ray Crystallography*. (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee  
 RICHARD, P., TRAN QUI, D. & BERTRAUT, E. F. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1111-1115.  
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). X-RAY 72 Program System. Technical Report TR-192, Computer Centre, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, U.S.A.