

La distance C_4-C_7 est d'environ 1.50 kX. Dans l'état actuel de cette recherche, elle est donc inférieure à la distance caractérisant la liaison simple. Ce fait doit être rapproché de celui observé pour la liaison analogue dans la *p*-dichlorobenzophénone (Toussaint, 1948). Ceci provient du caractère double partiel conféré à cette liaison par le phénomène de mésomérie (Toussaint, 1948).

L'architecture des acides benzoïques *p*-bromé et *p*-iodé est une surstructure de celle du dérivé chloré. L'élément

de symétrie supplémentaire est le plan de symétrie (010) avec translation $\frac{1}{2}a$ et passant par les atomes d'halogène. Il en résulte le doublement de l'axe *a* et le groupe spatial est alors $P2_1/a$. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

Bibliographie

- STEINMETZ, H. (1914). *Z. Krystallogr.* **53**, 473.
TOUSSAINT, J. (1948). *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **1**, 10.

Acta Cryst. (1951). **4**, 72

Existence et structure d'une nouvelle phase dans le système Mo-B. Par F. BERTAUT et P. BLUM, *Institut Fourier, place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère, France*

(Reçu le 25 septembre 1950)

Deux borures de molybdène de formules Mo_2B et MoB ont été préparés par Weiss (1946) au moyen d'un procédé d'électrolyse ignée. Kiessling (1947) a réussi à réaliser leur synthèse directe et à trouver un troisième borure de formule idéale $MoB_{2,5}$ ou Mo_2B_5 dans lequel il y a, en général, un déficit de bore (de l'ordre de 10%). Dans son beau travail Kiessling a également étudié leurs structures dont nous ne rappelons que l'essentiel. La phase γ - Mo_2B possède la structure de Fe_2B ($D_{2h}^{18}-I4/mcm$), la phase δ - MoB a une structure originale ($D_{2h}^{19}-I4/amd$), et enfin la phase ϵ - $MoB_{2,5}$ ($D_{3d}^5-R\bar{3}m$) peut être décrite comme une structure en couches dans laquelle des plans *A*, *B* et *C* de molybdène, et *H* et *K* de bore se succèdent suivant l'axe ternaire d'après le schéma: *AHAKBHBKCHCK*.

En borurant électrolytiquement des fils de molybdène nous avons trouvé successivement les phases MoB et $MoB_{2,5}$ sans que la phase Mo_2B apparaisse. Dans la boruration de surfaces de molybdène, fraîchement polies et douées d'une très grande réactivité, nous avons obtenu des résultats différents. Il n'apparaît ni Mo_2B , ni MoB , mais une nouvelle phase qui correspond à la structure bien connue de AlB_2 . Nous lui attribuons donc la formule MoB_2 . Groupe d'espace D_{6h}^1-C6/mmm ; Mo en (0, 0, 0), B en $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$. Les paramètres sont: $a = 3,05, c = 3,113$ A.; $c/a = 1,02$. Les distances B-B sont de 1,76 A., donnant un rayon de bore normal de 0,88 A. La distance Mo-B est de 2,35 A. En admettant que le molybdène a son rayon normal de 1,33 A., celui du bore dans la direction B-Mo est de 1,02 A., donc considérablement plus grand que son rayon normal. Le même phénomène se retrouve dans Mo_2B (Kiessling, 1947) et dans un grand nombre d'autres borures tels que Fe_2B , XB_6 et UB_{12} (Bertaut & Blum, 1949); nous y reviendrons dans une autre étude. La relation structurale entre MoB_2 et $MoB_{2,5}$ est évidente, car MoB_2 , schématisé par *AHAHAH...* fournit l'élément de base à la structure de $MoB_{2,5}$.

La phase MoB_2 apparaît pendant les deux premières minutes de la boruration. Les raies Debye-Scherrer sont très larges et les cristallites n'ont pas le temps de croître, car il se forme aussitôt la phase ϵ - $MoB_{2,5}$ qui au bout de cinq minutes de boruration reste seule présente. Le fait que la phase MoB_2 n'apparaît pas du tout sur les fils borurés où l'on passe sans transition de MoB à la structure de $MoB_{2,5}$ dont les raies coexistent sur les diagrammes Debye-Scherrer, montre que MoB_2 ne doit pas être stable en présence de MoB . Nous expliquons son apparition fugace sur les diagrammes de surfaces borurées par le fait que la boruration ne passe même pas par le stade de MoB , mais qu'elle commence directement par MoB_2 . La structure de $MoB_{2,5}$ est probablement déjà stable pour une teneur en bore peu supérieure à celle correspondant à MoB_2 .

La structure du type AlB_2 se rencontre fréquemment. Elle a été prouvée exister dans les diborures de Cr, Nb, Ta, Zr (Kiessling, 1949 *a, b, c*), Ti (Ehrlich, 1947), V (Norton, Blumenthal & Sindeband, 1949), U (Daane & Baenziger, 1949) et enfin de Mo.

Bibliographie

- BERTAUT, F. & BLUM, P. (1949). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **229**, 666.
DAANE, A. & BAENZIGER, N. C. (1949). USAEC, Report ISC-53.
EHRlich, P. (1947). *Angew. Chem.* **59**, 163.
KIESSLING, R. (1947). *Acta chem. scand.* **1**, 893.
KIESSLING, R. (1949 *a*). *Acta chem. scand.* **3**, 90.
KIESSLING, R. (1949 *b*). *Acta chem. scand.* **3**, 595.
KIESSLING, R. (1949 *c*). *Acta chem. scand.* **3**, 603.
NORTON, J. T., BLUMENTHAL, H. & SINDEBAND, S. J. (1949). *J. Inst. Metals*, **1**, 749.
WEISS, G. (1946). *Ann. Chim. (Phys.)*, **1**, 446.

Acta Cryst. (1951). **4**, 72

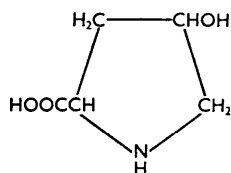
The structure of hydroxyproline. By J. ZUSSMAN, *Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England*

(Received 7 October 1950)

In a paper by Neuberger (1948) on the stereochemistry of amino-acids, it was suggested that an X-ray analysis of the crystal structure of naturally occurring hydroxyproline

would be of value. If the molecule were found to have the *trans* configuration, it would establish the configuration of the α carbon atom group relative to that of the other

asymmetric group, which is already known. The configuration of the α carbon atom group in many other amino-acids can be related by chemical methods to that in hydroxyproline.



ciently small to show that the structure is essentially correct, and further refinement now being carried out is unlikely to result in changes which will affect the validity of the conclusions reached below.

Figs. 1 and 2 show that the molecule has the *trans* configuration. The possibility of $O_3(A)$ being bonded to $O_3(B)$ instead of to $O_3(A)$, as shown in Fig. 2, is only apparent, since this arrangement would give rise to an impossible bond angle ($O-C-C=58^\circ$).

It is seen that the molecules are held together by a system of hydrogen bonds (shown as broken lines in both

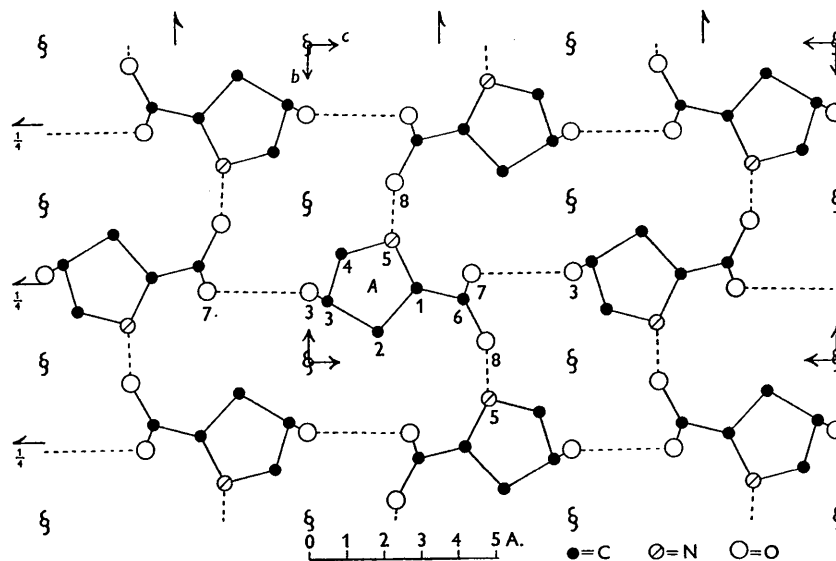


Fig. 1. Structure viewed along a axis.

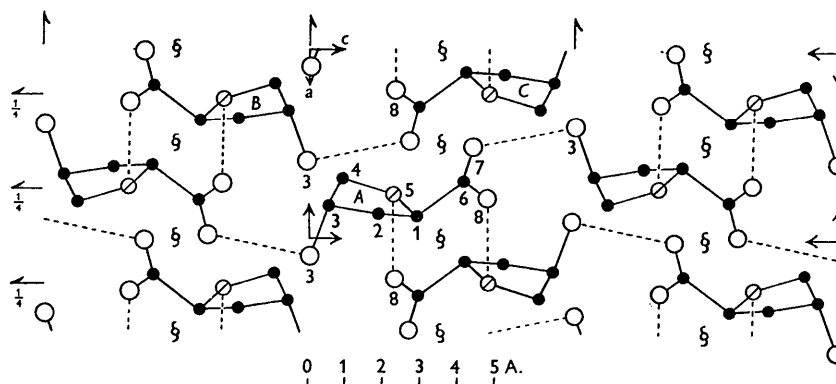


Fig. 2. Structure viewed along b axis.

From crystals of L-hydroxyproline, provided by Dr Neuberger, the following data were obtained: $a=5.01$, $b=8.35$, and $c=14.1$ Å. (all $\pm 1\%$); space group, $P2_12_12_1$; measured density, 1.48 g.cm. $^{-3}$; calculated density assuming 4 mols./unit cell, 1.47 g.cm. $^{-3}$.

Zero-layer-line Weissenberg photographs were taken about the a and b crystallographic axes. The main features of the structure were determined from two Patterson projections and structure-factor graphs, and refinements were carried out by means of successive F_o and $(F_o - F_c)$ syntheses. The values of the R factors for $(0kl)$ and $(h0l)$ structure factors, 22 and 27% respectively, are suffi-

ciently small to show that the structure is essentially correct, and these are cross-linked by hydrogen bonds between N and O_8 atoms, which form helices running parallel to the b axis. There may also be hydrogen bonds between atoms N and $O_8(C)$ (not shown in diagram), although the distance between these atoms, 3.2 Å., is greater than that found for similar bonds in other compounds.

Reference

NEUBERGER, A. (1948). *Advances in Protein Chemistry*, **4**, 297.