

oxygen atom) was then computed. This yielded essentially the same bond lengths as had the line synthesis, and for the same reasons: the lack of full three-dimensional data. This section showed clearly one feature which previously had to be assumed: the nickel, carbon and oxygen atoms are collinear. In addition, the section showed that the angle w is -3° , as was previously calculated on the basis of the two-dimensional Fourier syntheses and consideration of absent reflections. The value of β (the 'temperature factor') in $F = KF_c \exp[-\beta(\sin \theta/\lambda)^2]$ was found to be 3.1 \AA^2 .

Calculated and observed structure factors are listed in Table 1.

The reliability coefficient for all hkl 's is 23%; it is 15% for the $hk0$ zone (equatorial-layer reflections), 21% for $hk1$, 19% for $hk2$, and increases for upper layers. Unobserved reflections were omitted from the above calculations. To establish an alternative figure of merit, unobserved reflections within the available volume of the reciprocal lattice, were included on the basis that their value was one-half the weakest reflection observed per layer. On this basis ' r ' is 28% for all hkl 's.

Discussion of the structure

Atomic positions are listed in Table 2. Bond lengths are:

$$\begin{aligned} \text{Ni-C} &= 1.84 \pm 0.03 \text{ \AA}, \\ \text{C-O} &= 1.15 \pm 0.03 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

The results of this investigation confirm the tetrahedral configuration and the bond lengths reported by Brockway & Cross (1935) on the basis of electron-diffraction measurements. The small differences between the bond lengths reported by Brockway & Cross and those given here are probably not significant.

The results of the Fourier synthesis show that the carbon atoms are bonded to a central nickel atom in the molecule; i.e. the configuration is Ni-C-O. The

Table 2. Atomic positions for Ni(CO)₄

8 Ni in (c):	$\pm(u, u, u; \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \bar{u}; \bar{C})$
8 C in (c): CI:	$\pm(v, v, v; \frac{1}{2}+v, \frac{1}{2}-v, \bar{v}; \bar{C})$
8 O in (c): OI:	$\pm(w, w, w; \frac{1}{2}+w, \frac{1}{2}-w, \bar{w}; \bar{C})$
24 C in (d): CII:	$\pm(v_1, v_2, v_3; \bar{C}; \frac{1}{2}+v_1, \frac{1}{2}-v_2, \bar{v}_3; \bar{C}; \frac{1}{2}-v_1, \bar{v}_2, \frac{1}{2}+v_3; \bar{C}; \bar{v}_1, \frac{1}{2}+v_2, \frac{1}{2}-v_3; \bar{C})$
24 O in (d): OII:	$\pm(w_1, w_2, w_3; \bar{C}; \frac{1}{2}+w_1, \frac{1}{2}-w_2, \bar{w}_3; \bar{C}; \frac{1}{2}-w_1, \bar{w}_2, \frac{1}{2}+w_3; \bar{C}; \bar{w}_1, \frac{1}{2}+w_2, \frac{1}{2}-w_3; \bar{C})$
with $u = 0.123$	$v = 0.220 \quad w = 0.281$
	$v_1 = 0.032 \quad w_1 = -0.025$
	$v_2 = 0.020 \quad w_2 = -0.044$
	$v_3 = 0.220 \quad w_3 = 0.280$

packing of molecules is similar to that of tin tetraiodide described in *Strukturbericht* (1931). Distances of shortest intermolecular approach are:

$$\begin{aligned} \text{Ni-Ni} &= 4.61 \text{ \AA}, \\ \text{O-O} &= 3.24 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Bibliography

- BROCKWAY, L. & CROSS, P. C. (1935). *J. Chem. Phys.* **3**, 828.
 CRAWFORD, B. & HOROWITZ, J. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 147.
Handbook of Chemistry and Physics (1949), 31st ed. Cleveland: Chemical Rubber Publishing Co.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 JAMES, R. W. (1950). *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. London: Bell.
 MELLOR, J. (1925). *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 5. London: Longmans, Green.
 POST, B., SCHWARTZ, R. S. & FANKUCHEN, I. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 218.
 ROBERTSON, J. M. (1943). *J. Sci. Instrum.* **20**, 169.
 SUTTON, L., NEW, R. & BENTLEY, J. (1933). *J. Chem. Soc.* p. 652.
Strukturbericht, (1931). **1**, 234-6.
 WELLS, A. F. (1949). *J. Chem. Soc.* p. 55.

Acta Cryst. (1952). **5**, 800

Sur le Groupe Spatial de la Cellulose

PAR CH. LEGRAND

Laboratoire de Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue (Seine et Oise), France

(Reçu le 16 juillet 1952)

An accurate X-ray technique, using monochromatic focused radiation, has been applied to the analysis of reflexions from different kinds of cellulose. It has been found that the 021 and 130 reflexions are accompanied by diffuse streaks, the second of which has been previously incorrectly interpreted as a 030 reflexion. There is no evidence of a true 030 reflexion and the space group $P2_1$ is confirmed.

Le modèle admis pour la cellulose à la suite des travaux de Meyer & Mark (1928) et Meyer & Misch (1937) a été établi grâce à la conjonction des données

chimiques et des déductions tirées des diagrammes de rayons X.

Dans ce modèle, l'absence de tout plan de symétrie

vrai ou de glissement amène à caractériser la symétrie du contenu de la maille monoclinique par le groupe spatial $P2_1$. L'existence de ce groupe spatial entraîne l'extinction des taches $(0k0)$ où k est impair. On a donc souvent cherché à observer ces interférences qui pourraient faire douter du groupe $P2_1$.

Hengstenberg (1929) a observé la tache (030) sur ses clichés, mais Meyer & Misch ont montré que cette tache était extrêmement faible. Kiessig (1939) l'a obtenu beaucoup plus intense sur un diagramme enregistré dans des conditions telles que les plans (030) se trouvaient dans la position du maximum de réflexion.

Même dans ces conditions, l'intensité de la tache correspondante reste encore plus faible que celle de la tache (020) bien que par le dispositif expérimental l'intensité de cette interférence ait été multipliée par rapport à celle de (020) par un facteur de l'ordre de 100. Plus récemment, Peirce (1946) s'est partiellement appuyé sur le travail de Kiessig pour proposer une structure un peu différente nécessitant la conception d'une maille orthorhombique légèrement distordue et le groupe spatial $P2_12_12_1$. Van der Wijk & Meyer (1947) ont réfuté les arguments de Peirce, mais aucun fait expérimental nouveau n'a été apporté. Aussi, a-t-il semblé intéressant d'étudier les interférences $(0k0)$ de la cellulose en bénéficiant d'une technique de diffraction de rayons X plus précise que nous avons élaborée (Legrand, 1952) en utilisant la méthode de Guinier (1939).

Les interférences $(0k0)$ et (hkl) avec h et l petits, peuvent être obtenues bien focalisées. L'observation des clichés montre que l'interférence (020) , très nette et très fine pour une cellulose native comme la ramie, est immédiatement suivie d'une bande de diffusion limitée d'une part à cette interférence, d'autre part, aux taches intenses (021) . En s'éloignant du centre du cliché, on trouve ensuite une nouvelle bande de diffusion qui débute à l'emplacement qu'occuperait une interférence (030) et qui est limitée par les deux taches nettes et assez fines (130) d'intensité moyenne qui se prolongent souvent jusque sur l'équateur. Plus loin encore, on rencontre l'interférence très nette (040) qui ne limite qu'une faible diffusion. Entre (040) et (060) on ne constate qu'une légère diffusion générale. Il faut mentionner aussi une très faible interférence (010) ; mais l'étude de l'absorption par l'aluminium du rayonnement qui la provoque montre qu'elle correspond à la réflexion de la radiation $\lambda/2$ sur les plans (020) .

La Fig. 1 schématise l'aspect général des diagrammes qu'il serait difficile de reproduire fidèlement sans modifier l'échelle des intensités. Les réseaux I (natif) et II (cellulose mercerisée ou régénérée) permettent la même observation.

De petites différences seulement se révèlent d'un échantillon à l'autre, en rapport avec le degré d'orientation et l'ordre plus ou moins bon que manifeste le diagramme. C'est ainsi que le jute, qui fournit un

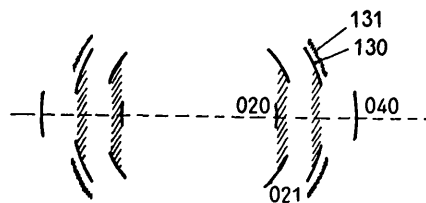


Fig. 1. Aspect schématique des diagrammes.

diagramme plus flou, présente une bande de diffusion, à la place de l'interférence (030) virtuelle, qui traverse les taches (130) pour rejoindre les taches (131) .

La Fig. 2 reproduit l'enregistrement microphoto-

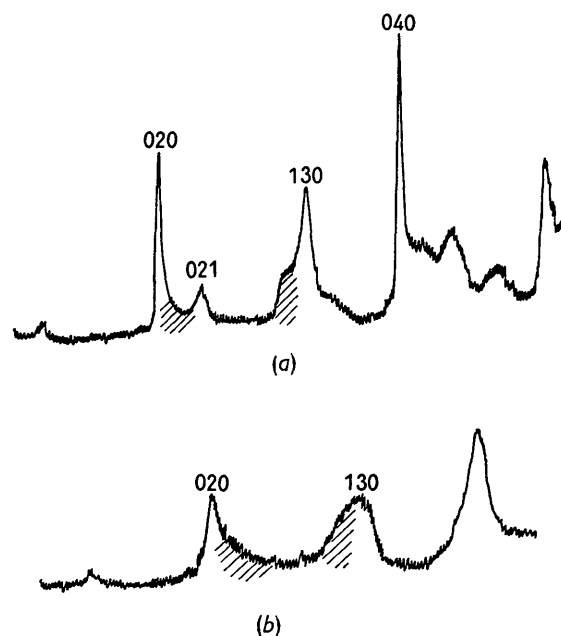


Fig. 2. (a) Interférences méridiennes de la ramie native. (b) Interférences méridiennes d'une viscose très orientée.

métrique des interférences $(0k0)$ d'une part pour la ramie native, d'autre part pour une viscose très orientée; les zones hachurées correspondent aux bandes de diffusion traversées par le spot explorateur.

Ainsi, un même phénomène de diffusion se manifeste au voisinage des taches (021) et (130) . Dans le premier cas, la bande de diffusion présente un bord net tangent à l'arc de l'interférence (020) ; dans le second, le bord assez net de la traînée qui unit les taches (130) est seul visible. On conçoit que cette diffusion limitée assez brusquement ait pu faire illusion à des expérimentateurs qui opéraient avec un rayonnement simplement filtré: l'absence de véritables interférences (030) paraît donc indubitable.

Les bandes de diffusion observées s'expliquent par le désordre qui existe dans les domaines réputés cristallins, responsables des diagrammes, et surtout aux limites de ces domaines. La répartition statistique des orientations des plans réticulaires est telle que

même pour des fibres considérées comme bien orientées, des nœuds du réseau réciproque d'une même rangée et relativement voisins se trouvent au voisinage de la sphère de réflexion; ce fait conditionne l'apparition des traînées de diffusion.

Pour conclure, il semble donc bien que, dans l'état actuel de nos connaissances sur la structure de la cellulose, le groupe spatial $P2_1$ soit en accord avec les données expérimentales les plus précises.

Bibliographie

- GUINIER, A. (1939). *Ann. Phys., Paris*, **12**, 161.
 HENGSTENBERG, J. (1929). *Z. phys. Chem. B*, **2**, 115.
 KIESSIG, H. (1939). *Z. phys. Chem. B*, **43**, 79.
 LEGRAND, CH. (1952). *J. Polymer Sci.* **8**, 337.
 MEYER, K. H. & MARK, H. (1928). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 593.
 MEYER, K. H. & MISCH, L. (1937). *Helv. chim. Acta*, **20**, 232.
 PEIRCE, F. T. (1946). *Trans. Faraday Soc.* **62**, 545.
 WIJK, A. J. VAN DER & MEYER, K. H. (1947). *J. Polymer. Sci.* **2**, 583.

Acta Cryst. (1952). **5**, 802

Traitement Statistique des Erreurs dans la Détermination des Structures Cristallines

PAR V. LUZZATI

Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État 12, Quai Henri IV, Paris 4^e, France

(Reçu le 1 septembre 1951, revu le 8 mars 1952)

The statistical method of Wilson has been applied to determine the laws of the statistical distribution of errors $\Delta\mathbf{F}$ in the structure factors calculated when the atomic positions have errors $\Delta\mathbf{r}$, without imposing the condition that the $\Delta\mathbf{r}$'s shall be indefinitely small. With these distribution laws the function $R = (|F_o| - |F_c|) / |F_o|$ has been calculated for the two cases of centrosymmetrical and non-centrosymmetrical structures, and a relation has been established between R and the distribution law of the $\Delta\mathbf{r}$'s. In the case when the errors in the atomic positions follow a normal distribution, independent of orientation, a method is given for deriving the mean value of $|\Delta r|$ from the values of $||F_o| - |F_c||$ obtained experimentally.

Notation

- N — nombre d'atomes dans la maille élémentaire.
 \mathbf{r}_j — vecteur de position de l'atome j .
 \mathbf{s} — vecteur de position dans l'espace réciproque;
 $|s| = 2 \sin \theta / \lambda$.
 f_j — facteur de structure de l'atome j .
 \mathbf{F} — facteur de structure de la maille élémentaire.
 A, B — composantes réelle et imaginaire de \mathbf{F} .
 $a_j = f_j \cos 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s})$ — contribution à A de l'atome j .
 $b_j = f_j \sin 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s})$ — contribution à B de l'atome j .
 $\Phi = \sum_{j=1}^N f_j^2$ (Σ dans la notation de Wilson (1949)).
 $\Delta\mathbf{r}_j$ — erreur de position de l'atome j .
 $\Delta\mathbf{F}$ — erreur du facteur de structure \mathbf{F} due aux erreurs $\Delta\mathbf{r}_j$.
 $\Delta A, \Delta B$ — composantes réelle et imaginaire de $\Delta\mathbf{F}$.
 $\Delta a_j = f_j [\cos 2\pi(\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}_j \times \mathbf{s}) - \cos 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s})]$ — contribution à ΔA de l'atome j .
 $\Delta b_j = f_j [\sin 2\pi(\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}_j \times \mathbf{s}) - \sin 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s})]$ — contribution à ΔB de l'atome j .
 $\langle \psi(\mathbf{s}) \rangle$ — moyenne des valeurs de $\psi(\mathbf{s})$ pour tous les points de la surface d'une sphère de rayon $|s|$, dans l'espace réciproque, $\psi(\mathbf{s})$ étant une fonction quelconque.

- F_o — facteur de structure observé.
 F_c — facteur de structure calculé.

Introduction

Wilson (1949) a déterminé les lois de distribution statistique des facteurs de structure, en mettant surtout en évidence le rôle des éléments de symétrie.

Il nous a paru intéressant de déterminer les lois de distribution statistique des erreurs $\Delta\mathbf{F}$ des facteurs de structure, calculés quand les positions atomiques sont connues avec une certaine approximation, sans imposer aux erreurs $\Delta\mathbf{F}$ la restriction d'être infiniment petites. De ces lois de distribution des $\Delta\mathbf{F}$ nous pourrions déduire des indications sur la distribution des erreurs $\Delta\mathbf{r}$, c'est-à-dire sur la précision avec laquelle sont connues les coordonnées atomiques.

Pour calculer les lois de distribution statistique nous avons utilisé un théorème connu du calcul des probabilités ('central limit theorem' (Cramér, 1946, p. 213)), en suivant la méthode de Wilson (1949).

Ce théorème établit que la somme X d'un grand nombre N de x_j variables aléatoires et indépendantes est distribuée suivant une loi normale, définie par $\bar{X} = \sum_{j=1}^N \bar{x}_j$;