

solid, and the true symmetry of isolated molecules in the gas phase may well be T_d .

Bond orders in B_4Cl_4 have been discussed in a preliminary note (Atoji & Lipscomb, 1953) in which only the final Fourier parameters were reported. Bond orders for the final averaged parameters are 1.00 for BCl, 0.66 for the longer B-B bonds, and 0.71 for the shorter B-B bonds, thus yielding a total bond order of 8.04 for the molecule. These values, based on normal B-Cl and B-B single bond distances* of 1.70 and 1.60 Å, respectively, are insignificantly different from those previously reported by us. While the mean B-B-B valency angle is 60°, as it is in the tetrahedral P_4 and As_4 molecules, the hybridization must be quite different, inasmuch as d orbitals are not available for boron. That the 60° angle represents some sort of strained bond seems probable, and seems to be supported by the average B-B-Cl angle of 144.6°, which seems larger than normal, even for boron.

* These distances are obtained from the covalent radius of 0.80 Å for B (Hedberg, 1952) and 0.99 Å for Cl, plus a shortening of 0.09 Å for B-Cl due to the electronegativity difference between B and Cl (Schomaker & Stevenson, 1941).

The molecular packing is quite reasonable as is indicated by the intermolecular Cl...Cl distances of 3.63, 3.74 and 3.87 Å. These values are consistent with the van der Waals radius of 1.8 Å usually assigned to Cl.

It is a pleasure to acknowledge support of this investigation by the Office of Naval Research.

References

- ATOJI, M. & LIPSCOMB, W. N. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 172.
 BRAGG, W. L. & LIPSON, H. (1936). *Z. Krystallogr.* **95**, 323.
 HEDBERG, K. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3486.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (1935). Berlin: Borntraeger.
 PAULING, L. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542.
 SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.
 URRY, G., WARTIK, T. & SCHLESINGER, H. I. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5809.
 WASER, J. (1951). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 563, 567.

Acta Cryst. (1953). **6**, 550

Traitement Statistique des Erreurs dans le Cas d'une Structure Pseudo-Centrosymétrique

PAR V. LUZZATI*

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

(Reçu le 13 novembre 1952)

A statistical calculation has been used to determine a relation between the empirical function $\langle (F_o^2 - F_c^2)^2 \rangle / \langle F_c^4 \rangle$ and the mean error in atomic positions in the following cases: (a) F_o and F_c non-centrosymmetrical; (b) F_o and F_c centrosymmetrical; (c) F_c centrosymmetrical, F_o noncentrosymmetrical; (d) the analogue of (c) but in which the atoms are approximately situated on a symmetry element.

On peut être amené, dans la détermination des structures cristallines, à admettre que les atomes adoptent, en première approximation, une configuration centrosymétrique, alors qu'en réalité la structure n'a pas de centre de symétrie. Les séries de Fourier calculées avec les phases correspondant à cette hypothèse sont centrosymétriques: si l'écart entre la structure centrosymétrique et la structure réelle est faible, il peut être difficile de déterminer les positions correctes des atomes, ou même d'estimer l'erreur commise.

* Adresse actuelle: Protein Structure Project, Polytechnic Institute of Brooklyn, 55 Johnson Street, Brooklyn 1, N. Y., U. S. A.

C'est le cas qui s'est présenté au cours de l'étude de la structure cristalline de $NaOH \cdot 4H_2O$ (Hemily, 1952). Cette substance cristallise dans le système monoclinique, groupe de symétrie $C2$; on a résolu sa structure en supposant que tous les atomes étaient contenus dans le plan $y = 0$, qui devient ainsi un plan miroir (le groupe de symétrie devient $C2/m$). Une fois la structure déterminée, dans l'hypothèse centrosymétrique, nous avons cherché à connaître l'écart moyen des atomes des positions centrosymétriques.

Nous nous proposons ici de déterminer les lois de distribution des parties réelle et imaginaire de la différence ΔF entre les facteurs de structure corre-

spondant à la structure centrosymétrique et ceux correspondant à la structure réelle.

Nous nous servirons de ces lois pour calculer la fonction $R_4 = \frac{(|\mathbf{F}|^2 - |\mathbf{F} + \Delta\mathbf{F}|^2)^2}{|\mathbf{F}|^4}$: en comparant cette fonction aux valeurs empiriques de $\langle (F_o^2 - F_c^2)^2 \rangle / \langle F_c^4 \rangle$ il sera possible de déterminer les erreurs des positions atomiques. Il sera intéressant de comparer entre elles les valeurs de la fonction R_4 théorique correspondant respectivement au cas qui nous intéresse ici, aux structures centrosymétriques et aux structures non-centrosymétriques.

Nous utiliserons la notation et les méthodes de calcul employées dans un travail précédent (Luzzati, 1952), que nous désignerons ci-dessous par (I).

Lois de distribution

Considérons le cas d'une structure centrosymétrique; appelons j_1 et j_2 deux atomes reliés par un centre de symétrie. Supposons qu'on écarte les atomes de leurs positions, sans conserver le centre de symétrie: l'atome situé au point \mathbf{r}_j se trouve déplacé au point $\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}_j$.

Nous allons traiter deux cas différents:

(1) *Les atomes occupent des positions générales dans la symétrie du cristal.*— $\Delta\mathbf{r}_{j1}$ et $\Delta\mathbf{r}_{j2}$ sont indépendants: ce cas est analogue à celui de (I), avec la différence que B , composante imaginaire de \mathbf{F} , est ici nul. La loi de distribution de la composante réelle A est identique à celle de F dans les structures centrosymétriques (Wilson, 1949); $p(\Delta A)$ et $p(\Delta B)$ sont respectivement les lois (19) et (24) (I).

(2) *Les atomes sont situés sur un élément de symétrie.*—Nous supposons que dans l'hypothèse centrosymétrique tous les atomes occupent des positions privilégiées dans le groupe de symétrie du cristal. Ces positions sont situés sur un élément de symétrie (plan, droite, point); si les atomes s'en écartent le centre de symétrie disparaît. C'est le cas cité plus haut de $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. On peut décomposer les vecteurs $\Delta\mathbf{r}_{j1}$ et $\Delta\mathbf{r}_{j2}$ de la manière suivante:

$$\Delta\mathbf{r}_{j1} = \Delta\mathbf{r}'_j + \Delta\mathbf{r}''_j, \quad (1)$$

$$\Delta\mathbf{r}_{j2} = -\Delta\mathbf{r}'_j + \Delta\mathbf{r}''_j. \quad (2)$$

$\Delta\mathbf{r}'_j$ est contenu dans l'élément de symétrie où se trouvent les positions approchées, dans l'hypothèse centrosymétrique.

Nous supposons que $\Delta\mathbf{r}''$ et $\Delta\mathbf{r}'''$ sont distribués suivant une même loi $p''(\Delta\mathbf{r})$ (voir I (1) et (3)), tandis que $\Delta\mathbf{r}'$ est distribué suivant la loi $p'(\Delta\mathbf{r})$, différente de $p''(\Delta\mathbf{r})$.

$$\Delta a_j = f_j \{ \cos 2\pi[(\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}'_j + \Delta\mathbf{r}''_j) \times \mathbf{s}] - \cos 2\pi(\mathbf{r}_j \times \mathbf{s}) + \cos 2\pi[(-\mathbf{r}_j - \Delta\mathbf{r}'_j + \Delta\mathbf{r}''_j) \times \mathbf{s}] - \cos 2\pi(-\mathbf{r}_j \times \mathbf{s}) \}, \quad (3)$$

$$\Delta b_j = f_j \{ \sin 2\pi[(\mathbf{r}_j + \Delta\mathbf{r}'_j + \Delta\mathbf{r}''_j) \times \mathbf{s}] + \sin 2\pi[(-\mathbf{r}_j - \Delta\mathbf{r}'_j + \Delta\mathbf{r}''_j) \times \mathbf{s}] \}. \quad (4)$$

On calcule les valeurs moyennes de Δa_j , $(\Delta a_j - \overline{\Delta a_j})^2$, Δb_j et $(\Delta b_j - \overline{\Delta b_j})^2$ en remplaçant (voir I (8) à (12)):

$$\overline{\cos 2\pi(\Delta\mathbf{r}' \times \mathbf{s})} = D', \quad (5)$$

$$\overline{\cos 2\pi(\Delta\mathbf{r}'' \times \mathbf{s})} = \overline{\cos 2\pi(\Delta\mathbf{r}''' \times \mathbf{s})} = D'', \quad (6)$$

$$\overline{\sin 2\pi(\Delta\mathbf{r}' \times \mathbf{s})} = \overline{\sin 2\pi(\Delta\mathbf{r}'' \times \mathbf{s})} = \overline{\sin 2\pi(\Delta\mathbf{r}''' \times \mathbf{s})} = 0. \quad (7)$$

On calcule les valeurs de $\overline{\Delta A}$, $\overline{(\Delta A - \overline{\Delta A})^2}$, $\overline{\Delta B}$ et $\overline{(\Delta B - \overline{\Delta B})^2}$ (voir I (13) à (19)), et on a finalement les lois de distribution:

$$p(\Delta A)d(\Delta A) = \{ \pi\Phi[1 + D''(2\mathbf{s}) - 2(D'D'')^2] \}^{-1} \times \exp \left\{ -\frac{[\Delta A - A(D'D'' - 1)]^2}{\Phi[1 + D''(2\mathbf{s}) - 2(D'D'')^2]} \right\} d(\Delta A), \quad (8)$$

$$p(\Delta B)d(\Delta B) = \{ \pi\Phi[1 - D''(2\mathbf{s})] \}^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{\Delta B^2}{\Phi[1 - D''(2\mathbf{s})]} \right\} d(\Delta B). \quad (9)$$

Fonctions R

Dans le cas pratique où les F_c ont été calculés avec l'hypothèse incorrecte que les atomes adoptent une configuration centrosymétrique, on peut faire correspondre les \mathbf{F} des lois théoriques aux \mathbf{F}_c : aux \mathbf{F}_o obtenus avec les positions correctes (et non-centrosymétriques) correspondent alors les $\mathbf{F} + \Delta\mathbf{F}$:

$$\mathbf{F}_o = \mathbf{F} + \Delta\mathbf{F}, \quad \mathbf{F}_c = \mathbf{F}. \quad (10)$$

On peut donc utiliser la différence entre $|\mathbf{F}_o|$ et $|\mathbf{F}_c|$ pour obtenir des renseignements sur les écarts $\Delta\mathbf{r}$. Dans (I) nous nous sommes servis de la fonction $R = \langle ||\mathbf{F}_o| - |\mathbf{F}_c|| \rangle / \langle |\mathbf{F}_o| \rangle$, dont nous avons calculé les valeurs théoriques dans les cas centrosymétrique (I (42)) et non-centrosymétrique (I (46)). Nous préférons utiliser ici la fonction $R_4 = \langle (F_o^2 - F_c^2)^2 \rangle / \langle F_c^4 \rangle$ dont il est plus facile de calculer la loi théorique pour la forme particulière des lois $p(A)$, $p(B)$, $p(\Delta A)$ et $p(\Delta B)$ correspondant aux cas dont nous nous occupons. On peut définir la fonction R_4 théorique de la manière suivante:

$$R_4 = \frac{\iiint_{-\infty}^{\infty} [(A + \Delta A)^2 + (B + \Delta B)^2 - A^2 - B^2]^2 p(A)p(B)p(\Delta A)p(\Delta B) dA . dB . d(\Delta A) . d(\Delta B)}{\iint_{-\infty}^{\infty} (A^2 + B^2)^2 p(A)p(B) dA . dB}. \quad (11)$$

Pour effectuer le calcul de R_4 on fait les changements de variables nécessaires pour obtenir une intégrale de la forme:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} P(x, y, z, v) \exp(-x^2 - y^2 - z^2 - v^2) dx \cdot dy \cdot dz \cdot dv, \quad (12)$$

où $P(x, y, z, v)$ est un polynôme. On peut calculer (12), car chaque intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n \exp(-x^2) dx$$

a une valeur connue.

Nous avons calculé la fonction R_4 théorique dans les cas suivants:

(a) *Structures non-centrosymétriques.*—On utilise les lois $p(A)$ et $p(B)$ données par Wilson (1949): $p(\Delta A)$ et $p(\Delta B)$ sont les (19) et (24) de (I), D est la valeur moyenne de $\cos 2\pi(\Delta \mathbf{r} \times \mathbf{s})$ (I (9)).

$$R_4 = 1 - D^2, \quad (13)$$

$$\overline{F_c^4} = 2\Phi^2. \quad (14)$$

(b) *Structures centrosymétriques.*— $p(A) = p(F)$ (Wilson, 1949); $p(\Delta A) = p(\Delta F)$ est ici la loi (34) de (I); B et ΔB sont nuls.

$$R_4 = \frac{1}{3}(1 - D^2), \quad (15)$$

$$\overline{F_c^4} = 3\Phi^2. \quad (16)$$

(c) *Cas (1) ci-dessus.*— F correspond à une configuration centrosymétrique, que ne respectent pas les $\Delta \mathbf{r}$. $p(A) = p(F)$ (Wilson, 1949), $B = 0$, $p(\Delta A)$ (I (19)), $p(\Delta B)$ (I (24)).

$$R_4 = \frac{1}{3}(3 + D^4 - 4D^2), \quad (17)$$

$$\overline{F_c^4} = 3\Phi^2. \quad (16)$$

(d) *Cas (2) ci-dessus.*—Ce cas est analogue aux cas (1), avec la différence que la configuration centrosymétrique correspond au cas où tous les atomes sont contenus dans un élément de symétrie— $p(\Delta A)$ (8), $p(\Delta B)$ (9), D' (5), D'' (6).

$$R_4 = \frac{1}{3}\{3 + [D''(2s)]^2 - 4(D'D'')^2\}, \quad (18)$$

$$\overline{F_c^4} = 3\Phi^2. \quad (16)$$

Utilisation pratique

Si on suppose que les erreurs sur les positions atomiques sont la cause prépondérante de l'écart entre les $|F_o|$ et les $|F_c|$ on peut comparer les valeurs expérimentales de $\langle (F_o^2 - F_c^2)^2 \rangle / \langle F_c^4 \rangle$ avec les courbes R_4 théoriques. Il est utile pour cela de faire une hypothèse sur la distribution de $\Delta \mathbf{r}$: dans (I) nous avons calculé les valeurs de D en fonction du produit $(|\Delta \mathbf{r}| \cdot |s|)$ dans le cas où les $\Delta \mathbf{r}$ sont distribués suivant une loi normale (I (47) à (51)). Si on accepte cette hypothèse on peut calculer R_4 en fonction de $(|\Delta \mathbf{r}| \cdot |s|)$: pour chaque valeur de $|\Delta \mathbf{r}|$ R_4 devient donc une fonction de $|s|$, qu'on peut comparer avec les valeurs expérimentales de $\langle (F_o^2 - F_c^2)^2 \rangle / \langle F_c^4 \rangle$.

La fonction R_4 correspondant au cas (2) ci-dessus,

$$R_4 = \frac{1}{3}\{3 + [D''(2s)]^2 - 4(D'D'')^2\}, \quad (18)$$

est particulièrement intéressante si l'on se propose de déterminer séparément les deux valeurs $|\Delta \mathbf{r}'|$ et $|\Delta \mathbf{r}''|$. C'est le cas cité plus haut de $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ayant calculé l'ensemble des F_c avec l'hypothèse centrosymétrique, on a voulu déterminer les valeurs moyennes des projections des erreurs des positions atomiques sur le plan $y = 0$ et sur l'axe Oy : D' et D'' correspondent donc respectivement aux cas ayant deux et une dimension (I (50) et (49)). Avec les $|F_o|$ et les $|F_c|$ on a calculé une série de courbes empiriques $R_{4|k} = \langle (F_o^2 - F_c^2)^2 \rangle / \langle F_c^4 \rangle$, une pour chaque strate k . La courbe $R_{4|k=0}$, correspondant à $k = 0$, a permis de déterminer la valeur moyenne de la projection de $\Delta \mathbf{r}$ sur le plan $y = 0$, tandis qu'en extrapolant les courbes $R_{4|k}$ vers l'origine des strates (nœud $0k0$ du réseau réciproque) on a obtenu une série de valeurs de R_4 qui dépendent seulement de la projection de $\Delta \mathbf{r}$ sur l'axe Oy . En effet:

$$R_{4|k=0} = \frac{4}{3}[1 - (D')^2], \quad (15)$$

$$R_{4|h=0} = \frac{1}{3}\{3 + [D''(2s)]^2 - 4(D'')^2\}. \quad (19)$$

Bibliographie

- HEMILY, P. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **234**, 2085.
LUZZATI, V. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 802.
WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **3**, 397.