

*Acta Cryst.* (1955). 8, 851

**Structure cristalline de la chloroacétamide.** Par J. DEJACE, *Laboratoire de Cristallographie, Université de Liège, Belgique.*

(Reçu le 19 septembre 1955)

La chloroacétamide cristallise dans le système monoclinique. L'étude goniométrique a été effectuée par Bodewig (1881). Les rapports des paramètres déduits de cette étude sont:

$$a:b:c = 1,4460:1:3,9865; \beta = 98^\circ 49'.$$

On obtient les monocristaux par évaporation d'une solution de chloroacétamide dans l'alcool éthylique ou le benzène.

Les dimensions de la maille-unité ont été mesurées par la méthode du cristal tournant puis précisées par des mesures de distance réticulaires au goniomètre de Weissenberg. On trouve ainsi:

$$a = 10,26_0 \pm 0,01, \quad b = 5,13_5 \pm 0,01, \quad c = 7,41_4 \pm 0,01 \text{ kX.};$$

$$\beta = 98^\circ 49' \pm 0^\circ 03'.$$

$$a:b:c = 1,998:1:1,444.$$

L'axe  $a$  de Bodewig correspond à notre axe  $c$  et l'axe  $c$  est le double de notre axe  $a$ .

Les extinctions systématiques relatives aux plans réticulaires  $(0k0)$  lorsque  $k$  est impair et  $(h0l)$  lorsque  $l$  est impair déterminent sans ambiguïté le groupe de recouvrement  $C_{2h}^2-P2_1/c$ . Les positions générales de ce groupe sont d'ordre 4. Si l'on suppose que la maille-unité contient 4 molécules, on trouve une densité calculée de  $1,60 \text{ g.cm.}^{-3}$  dont l'ordre de grandeur est admissible pour un composé organique contenant un atome de chlore.

Des diagrammes de Weissenberg avec films superposés ont permis de mesurer les intensités des réflexions équatoriales des zones  $(h0l)$  et  $(hk0)$ ; ces intensités ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensités et ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. On a employé la radiation  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5374 \text{ kX.}$ ).

A partir de la projection de Fourier-Patterson parallèlement à l'axe  $b$ , on détermine la position de l'atome de chlore et l'orientation de la molécule avec assez de précision pour fixer la phase d'un nombre de facteurs de structure suffisant pour commencer le processus de convergence des séries de Fourier-Bragg. Cette projection  $[010]$  montre la molécule 'par la tranche' et les atomes du groupe amide ne sont pas résolus.

La projection de Fourier-Patterson parallèle à l'axe  $c$  est peu résolutive et n'apporte pas de renseignements nouveaux sur la position de la molécule. Les coordonnées  $Y$  des atomes ont donc été déterminées par 'trial and error' puis ensuite par développements en série de Fourier-Bragg.

Tableau 1. *Coordonnées des atomes*

Atome	$X/a$	$Y/b$	$Z/c$
Cl	0,113	0,320	0,175
C <sub>1</sub>	0,195	0,011	0,162
C <sub>2</sub>	0,323	0,020	0,096
O	0,362	0,201	0,066
N	0,379	0,250	0,075

Enfin, les coordonnées  $X, Y, Z$  ont été précisées par la méthode de Fourier-différence.

A ce stade de la détermination, l'indice de précision  $R$  est égal à 0,20 pour les plans du type  $(hk0)$  et à 0,23 pour les plans du type  $(h0l)$ .

Les coordonnées sont données dans le Tableau 1, les distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2.

Tableau 2. *Distances interatomiques et angles des liaisons*

Cl-C <sub>1</sub> = 1,81 kX.	Cl-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> = 115,7°
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> = 1,48	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O = 110,8
C <sub>2</sub> -O = 1,23	O-C <sub>2</sub> -N = 130,1
C-N = 1,33	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -N = 119,1

La molécule se trouve approximativement dans le plan (102); dans ce plan, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène entre les atomes d'azote et d'oxygène de manière à former des dimères. Ces dimères étant à leur tour liés entre eux par des liaisons hydrogène pour former des chaînes parallèles à  $b$  comme le montre le schéma de la Fig. 1.

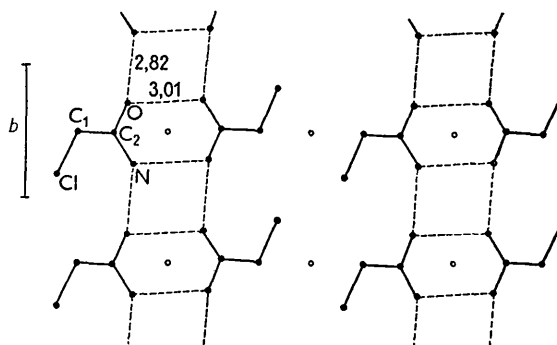


Fig. 1. Schéma d'une couche de molécules dans le plan réticulaire (102); les liaisons hydrogène sont indiquées en traits pointillés.

Les distances entre atomes d'oxygène et d'azote ainsi liés sont respectivement de 3,01 kX. et 2,82 kX. Ce mode de polymérisation par liaisons hydrogène a été observé dans la formamide (Ladell & Post, 1954), l'oxamide (Romers, 1953), (Ayerst & Duke, 1954), la succinamide (Pasternak, 1953), l'acétamide (Senti & Harker, 1940). Les distances les plus courtes entre atomes de chlore sont de 3,70, 3,74 et 3,78 kX. et correspondent donc bien à des contacts de van der Waals entre ces atomes.

Certaines distances interatomiques observées semblent anormales: la distance C-C = 1,48 kX. est très courte; de même, les distances entre les atomes d'oxygène et d'azote liés par liaisons hydrogène sont l'une plus longue (3,01 kX.), l'autre, plus courte (2,82 kX.) que les distances généralement observées dans les amides où ces distances N-H...O variant entre 2,86 et 2,95 kX.

Une étude plus poussée de la structure cristalline est actuellement en cours afin de décider si les distances

anormales correspondent à des effets physiques réels ou à un manque de précision dans les coordonnées atomiques. Nous étudions simultanément la structure du dérivé bromé de l'acétamide, isomorphe du dérivé chloré, afin de préciser l'influence du halogène sur le comportement de la molécule.

Nous remercions Monsieur le Professeur Brasseur pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches, Monsieur Toussaint pour les précieux conseils qu'il nous a donnés.

*Acta Cryst.* (1955). **8**, 852

**Further least-squares refinement of the crystal structure of sodium nitrite.\*** By G. B. CARPENTER, *Metcalf Research Laboratory, Brown University, Providence 12, R. I., U.S.A.*

(Received 6 September 1955)

Recently Carpenter (1952; hereafter referred to as C) and Truter (1954; hereafter referred to as T) independently have re-examined the crystal structure of  $\text{NaNO}_2$ , and have obtained results in good agreement with one another (except for the calculated errors) and similar to the early results of Ziegler (1931). The present note reports the continuation of the least-squares refinement of C, wherein (a) more data are included, (b) the scale and temperature-factor parameters are allowed to vary simultaneously with the atomic coordinates, and (c) an improved weighting scheme is employed. In addition, the effects of several factors on the standard deviations of atomic positions are examined.

New multiple-film Weissenberg photographs were prepared by Mr Lincoln Ekstrom from a crystal rotating about the  $c$  axis (notation of C). The structure-factor magnitudes of C were combined with those from the new films and were supplemented by 17 values used in T (Truter, private communication) to give values for a total of 83 reflections.†

The combined structure factors were used in two further cycles of least squares refinement of atomic coordinates and scale and temperature-factor parameters. The temperature factor was taken to be  $\exp(-\alpha h^2 - \beta k^2 - \gamma l^2)$ , as in C. The weight  $w$  of a structure factor was calculated from the formula (Lee, unpublished)  $\sqrt{(p/w)} = 0.00883 + 0.0102|U|_0 + 0.00430 \sin \theta + 0.0350|U|_0 \sin \theta$ , where  $|U|_0$  is the observed unitary structure-factor magnitude and  $p$  is the number of independent measurements. This formula resulted from empirical examination of the errors in other non-centrosymmetric structures determined from visual intensity values. These weights do not differ radically from those used in C, but they are believed to be better.

Coordinates, dimensions, standard deviations and discrepancy factors from several sources are summarized in Table 1. The final coordinates and dimensions (C') lie between those of C and those of T, but are believed to be better than either. The standard deviations  $\sigma$  from the least-squares calculations were calculated from the usual

\* This work was supported in part by the Office of Naval Research under Contract Nonr 562(04) with Brown University.

† Copies of the final list of structure factors may be obtained on request to the author.

### Bibliographie

- AYERST, E. M. & DUKE, J. R. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 588.  
 BODEWIG, C. (1881). *Z. Kristallogr.* **5**, 554.  
 LADELL, J. & POST, B. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 559.  
 PASTERNAK, R. A. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 808.  
 ROMERS, C. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 429.  
 SENTI, F. & HARKER, D. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2008.

Table 1. *Atomic coordinates, dimensions, standard deviations and discrepancy factors for  $\text{NaNO}_2$*

Quantity	Z*	T*	C*	C'*
$Z_{\text{Na}}/c$	0.583	0.5852	0.5870	0.5862
$Z_{\text{N}}/c$	0.083	0.1217	0.1180	0.1188
$Y_{\text{O}}/b$	0.194	0.1946	0.1941	0.1944
N-O (Å)	1.13	1.247	1.233	1.236
O-N-O (°)	132	114.2	115.7	115.4
$\sigma(Z_{\text{Na}})$ (Å)	—	0.01	0.0068	0.0106
$\sigma(Z_{\text{N}})$ (Å)	—	0.03	0.0147	0.0212
$\sigma(Y_{\text{O}})$ (Å)	—	0.018	0.0084	0.0100
$\sigma(\text{N-O})$ (Å)	—	0.035	(0.017)	0.014
$\sigma(\text{O-N-O})$ (°)	—	4	—	1.73
R	—	0.154	0.110	0.123

\* Z: Ziegler (1931).

T: Truter (1954 and private communication) from the 'modified Fourier method'.

C: Carpenter (1952) but with errors in standard deviations corrected. The value in parentheses for  $\sigma(\text{N-O})$  was calculated by Truter from the coordinate standard deviations above it in column C.

C': The present least-squares refinement.

expression (Shoemaker, Donohue, Schomaker & Corey, 1950). In the calculation C', the covariance between  $Z_{\text{N}}$  and  $Y_{\text{O}}$  is negligible, unlike that in the 'modified Fourier method' of T.

Detailed examination of these calculations shows that the increases in the standard deviations on going from C to C' result chiefly from the larger errors present in the extra reflections included in C'. The corresponding increase of the discrepancy factor indicates this also. This means that the weighting system failed properly to de-emphasize these reflections. Since, however, most of the values taken from T occur in this group, and the weighting system need not apply as well to values determined in another laboratory by different techniques, this is not unreasonable. The lesser standard deviations in C' compared to T appear to result from the smaller errors in the former.

The effect on atomic coordinates of ignoring changes in scale and temperature-factor parameters was large in the first cycle of the present refinement (coordinate changes respectively  $-0.0023$ ,  $-0.0022$  and  $0.0055$  Å instead of  $-0.0029$ ,  $0.0040$  and  $0.0000$  Å), where these