

MCWEENY, R. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 513.

PORTER, M. W. & SPILLER, R. C. (1956). *The Barker Index of Crystals*, Vol. 2, Part 3. Cambridge: Heffer.

PULLMAN, A. & PULLMAN, B. (1949). *J. Chim. Phys.* **46**, 212.

RENNINGER, M. (1937). *Z. Kristallogr.* **97**, 107.

ROBERTSON, J. M., SHEARER, H. M. M., SIM, G. A. & WATSON, D. G. (1958). *Nature, Lond.* **182**, 177.

SHRIVASTAVA, H. N. & SPEAKMAN, J. C. (1960). *Proc. Roy. Soc. A*, **257**, 477.

TROTTER, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 355.

WHELAND, G. W. (1955). *Resonance in Organic Chemistry*. London: Chapman & Hall.

Acta Cryst. (1962). **15**, 373

Structure d'une Merocyanine: $C_{10}H_{12}S_3N_2O$

PAR G. GERMAIN, P. PIRET* ET M. VAN MEERSSCHE

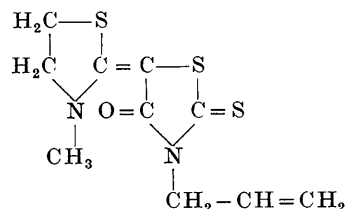
Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Louvain, Belgique

ET J. DE KERF

S. A. Photo-Produits Gevaert, Mortsel, Belgique

(Reçu le 30 juin 1961)

The merocyanine



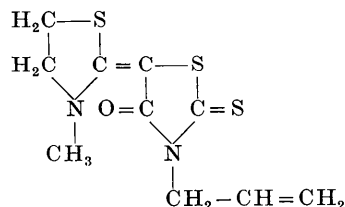
crystallizes in the orthorhombic system. Space group $P2_12_12_1$. Unit-cell dimensions:

$$a = 13.36, b = 16.40, c = 5.47 \text{ \AA}; Z = 4.$$

The crystal structure has been solved by the interpretation of the two- and three-dimensional sharpened Patterson function and refined by three-dimensional Fourier and least-squares methods. The rhodanine cycle is planar but in the other cycle, the two methylene carbons shows significant deviation from the general plane. The two cyclic S atoms are in trans position. The length of the C=O bond (1.24 Å) shows a weak conjugation in this group. The calculations involved in this work were carried out on a WEGEMATIC 1000 computer. Details concerning the computer and the programs are given.

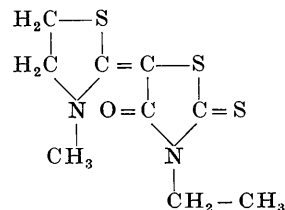
Introduction

La détermination de la structure de la 2-thio-3-allyl-5-[2'-(3'-méthylthiazolidinylidène)]-thiazolidine-2,4-dione de formule

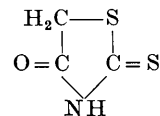


s'inscrit dans une série de recherches sur la structure moléculaire de colorants en relation avec leurs propriétés sensibilisatrices dans les processus photographiques. Une mérocyanine semblable

* Chargé de recherches du Fonds National (belge) de la Recherche Scientifique.



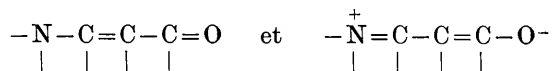
a fait l'objet d'une recherche parallèle dont les résultats sont publiés ailleurs (Germain *et al.*, 1961). Les structures de ces deux substances sont comparées à celle de la rhodanine.



publiée par Van der Helm *et al.* (1960).

On admet généralement que l'absorption intense

dans le visible et le moment dipolaire important des mérocyanines semblables à celles étudiées ici sont dus principalement à une résonance entre les deux formes limites:



Cette hypothèse implique un allongement de la distance entre atomes du carbonyle, allongement peu vraisemblable si on se réfère à des mesures de la fréquence de vibration C=O de ces molécules dans l'infra-rouge (Nys & Janssen, 1958).

Il nous a semblé intéressant de déterminer, par diffraction des RX , les longueurs de liaison dans ces deux mérocyanines afin de tenter de préciser la structure électronique de ces molécules.

Données expérimentales

Les cristaux, de couleur jaune, se présentent sous forme de prismes orthorhombiques allongés. Point de fusion: 133 °C. La section du cristal utilisé était de $0,15 \times 0,08$ mm.².

Les paramètres du réseau ont été mesurés sur des diagrammes de rotation et de Weissenberg fournis par un cristal tournant autour de la direction d'allongement:

$$a = 13,36 \pm 0,03, \quad b = 16,40 \pm 0,03, \quad c = 5,47 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Le spectre d'un fil d'argent a servi d'étalon ($a = 4,078 \text{ \AA}$).

La densité calculée, pour 4 molécules par maille, est de $1,51 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Dans une caméra de Weissenberg munie du dispositif intégrateur de Wiebenga & Smits (1950), nous avons enregistré, suivant la technique des films superposés, les strates hkl pour l variant de 0 à 5, avec des temps d'exposition de 24 hr. et 2 hr. 30'. La radiation incidente était Cu $K\alpha$ (filtre Ni).

Seuls les groupes spatiaux $P2_12_12$ et $P2_12_12_1$ sont compatibles avec les extinctions systématiques observées (extinctions sur la rangée $h00$ pour $h = 2n + 1$ et sur la rangée $0k0$ pour $k = 2n + 1$). Malgré l'absence de données sur les intensités des réflexions $00l$, la symétrie rencontrée dans la fonction tridimensionnelle de Patterson nous a permis d'écarter $P2_12_12$ et de fixer univoquement le groupe spatial.

Les intensités de quelque 1300 réflexions observables ont été estimées visuellement à l'aide d'une échelle de noircissement. Ces intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Une détermination approchée du facteur d'échelle absolue et d'un coefficient de température global a été effectuée par la méthode de Wilson (1942).

Détermination de la structure

1. Coordonnées x et y

Nous avons d'abord étudié la projection de la structure sur le plan (001). La fonction de Patterson $P(uv)$ a été calculée à partir des coefficients $F^2(hk0)f_s^{-2}(hk0)t^{-2}(hk0)$ où f_s et t désignent respectivement le facteur de forme atomique du soufre et le facteur de température $\exp -B(\sin \theta/\lambda)^2$ dans lequel $B = 2,9 \text{ \AA}^2$.

L'interprétation de cette fonction de Patterson nous a permis de localiser les atomes de soufre. Un calcul de facteurs de structure pour ces trois atomes a donné un coefficient d'accord $R(hk0)$ entre facteurs calculés et observés égal à 0,54.

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}.$$

Une fonction minimum M_4 , suivant la terminologie de Buerger (1959), a ensuite été obtenue graphiquement par superposition des deux fonctions M_2 , résultant elles-mêmes des superpositions du Patterson après des translations suivant des vecteurs S-S. On voit à la Fig. 1(d) que la position des atomes légers apparaît bien dans la fonction M_4 .

Les coordonnées x et y ainsi trouvées ont servi de point de départ à un premier affinement par synthèses de Fourier successives jusqu'à ce que l'indice $R(hk0)$ atteigne 0,30. La Fig. 1(e) représente l'ultime synthèse de Fourier de ce calcul.

2. Coordonnées z

L'excellente résolution de la structure en projection a permis d'identifier sans peine les pics intéressants, dus à l'interaction soufre-soufre, dans la fonction tridimensionnelle de Patterson et dans les sections de Harker $P(uv0)$ et $P(uv\frac{1}{2})$. Les coordonnées z des trois atomes de soufre étant ainsi déterminées, nous avons assimilé la molécule à un plan. L'équation de ce plan a donné la troisième coordonnée (z) des atomes légers.

Les facteurs de structure calculés à partir de ces coordonnées (les atomes du groupement allyle et les hydrogènes étant exceptés) ont donné le coefficient d'accord global $R(hkl) = 0,27$.

L'étape suivante a été le calcul d'une série de Fourier tridimensionnelle qui a précisé davantage les coordonnées et a fait apparaître clairement la position exacte des carbones C_8 , C_9 et C_{10} du groupement allyle. La Fig. 2 représente cette synthèse de Fourier.

Le calcul des facteurs de structure tenant compte de la contribution de tous les atomes (les hydrogènes étant exceptés) a donné un indice $R(hkl) = 0,21$.

3. Affinement des paramètres

Les coordonnées ont été précisées par la méthode des moindres carrés. On trouvera en appendice les indications générales du programme mis au point sur

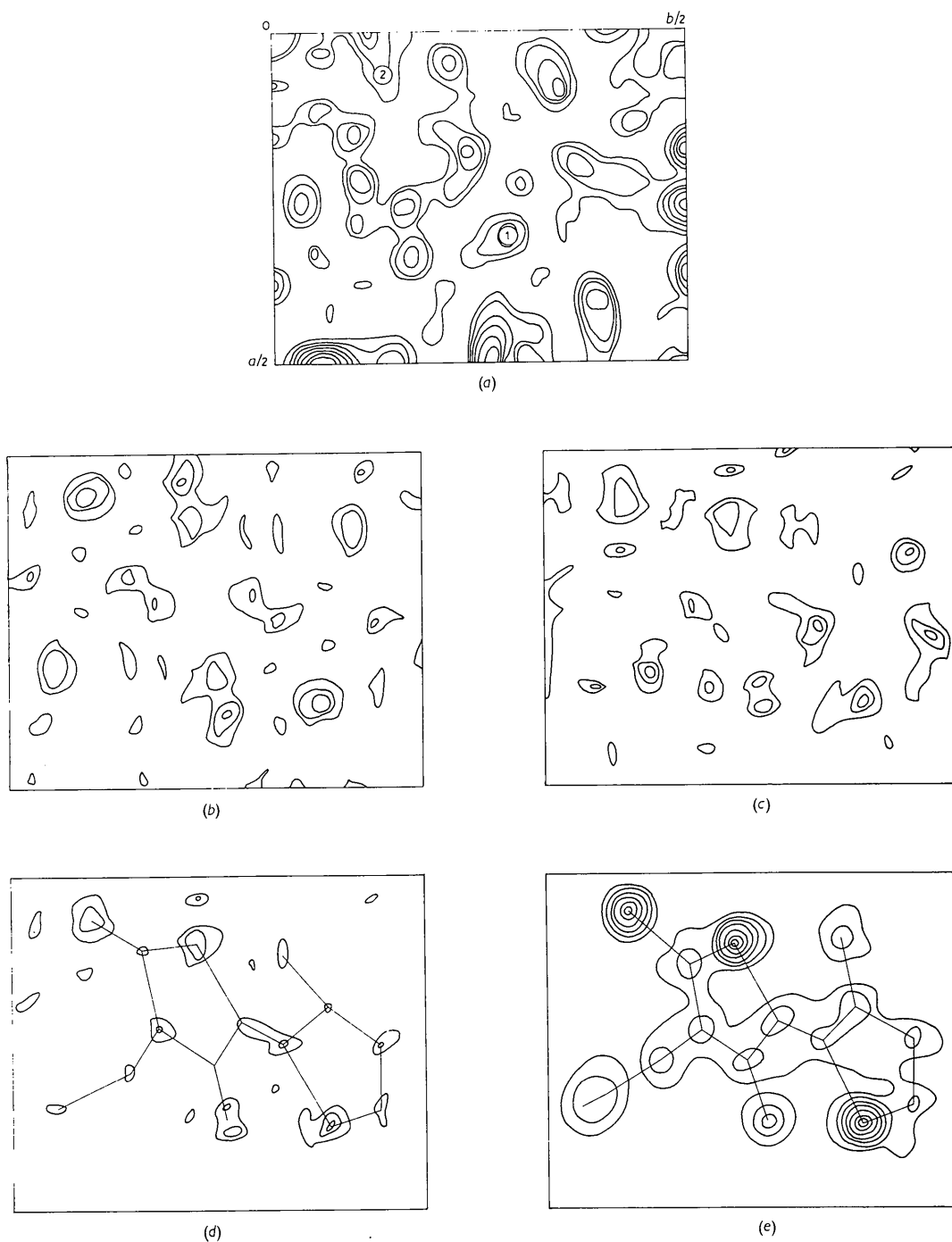


Fig. 1. Détermination de la structure projetée sur (001). (a) Synthèse de Patterson 'sharpened'; les pics marqués 1 et 2 sont les extrémités de vecteurs S-S. (b) et (c) Fonctions M_2 obtenues en déplaçant l'origine de la fonction de Patterson sur 1 et 2 respectivement. (d) M_4 provenant de la superposition des M_2 . (e) Synthèse de Fourier.

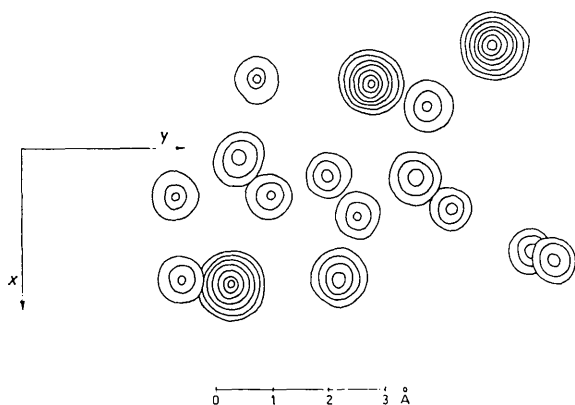
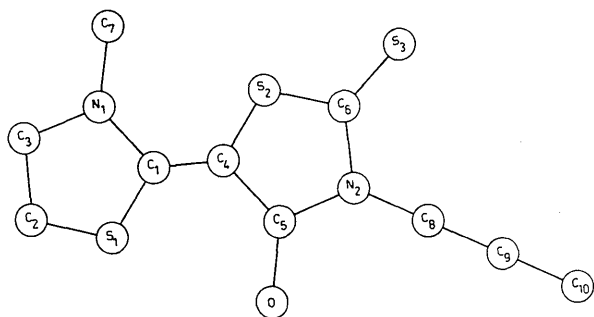


Fig. 2. Synthèse de Fourier tridimensionnelle. Echelle arbitraire. Courbes de niveau équidistantes.

une calculatrice WEGEMATIC 1000. Dans cette partie du problème, nous avons admis un facteur de température indépendant mais isotrope pour chacun des atomes.

Tableau I. Coordonnées (fractions de paramètres), constantes de température (\AA^2) et écarts à la planéité (\AA)



	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	Δ
C ₁	0,0610	0,2708	0,3789	4,3	-0,021
C ₂	0,1705	0,1711	0,1356	5,4	-0,398
C ₃	0,0593	0,1637	0,0730	3,8	0,214
C ₄	0,0305	0,3297	0,5315	4,0	-0,004
C ₅	0,0922	0,3620	0,7219	4,2	0,009
C ₆	0,9445	0,4413	0,7778	5,1	0,005
C ₇	0,9067	0,2506	0,1440	5,1	0,193
C ₈	0,0890	0,4667	0,0687	5,3	0,077
C ₉	0,1452	0,5420	0,9861	4,9	-2,125
C ₁₀	0,1560	0,5676	0,7561	5,2	-3,916
N ₁	0,0131	0,2342	0,2011	3,9	0,008
N ₂	0,0401	0,4247	0,8614	4,5	0,048
O	0,1767	0,3419	0,7906	4,0	0,115
S ₁	0,1836	0,2283	0,4096	3,4	0,000
S ₂	0,9132	0,3804	0,5358	3,4	0,000
S ₃	0,8697	0,5108	0,8989	3,7	0,000

Les coordonnées finales et les valeurs des constantes de température *B* sont consignées au Tableau I. On y trouve également les écarts Δ , exprimés en \AA , entre les positions réelles des différents atomes et les positions qu'ils occuperaient dans le plan

$$2,3497x + 5,6176y - 1,7358z = 1$$

passant par les trois sulfures, tout en gardant des coordonnées *x* et *y* identiques.

Le Tableau 2 donne les facteurs de structure observés et calculés à partir des valeurs du Tableau 1. Les facteurs de forme atomiques utilisés dans ces calculs sont ceux de Berghuis *et al.* introduits sous forme de développement en fonctions de Gauss par Vand *et al.* (1957). La comparaison des facteurs observés et calculés conduit à un indice $R(hkl) = 0,151$. Dans le calcul de cette valeur, nous tenons compte de toutes les réflexions en attribuant à celles dont l'intensité est inférieure au seuil d'observation, un facteur observé égal au minimum observable.

La précision des positions atomiques a été estimée en appliquant la formule de Cruickshank (1949-1954). Nous trouvons pour les déviations standards:

$$\begin{aligned}\sigma(\text{S}) &= 0,006 \text{ \AA} \\ \sigma(\text{O}) &= 0,014 \\ \sigma(\text{N}) &= 0,018 \\ \sigma(\text{C}) &= 0,022\end{aligned}$$

Discussion de la structure

Nous discuterons, dans ce paragraphe, la structure de la mérocyanine C₁₀H₁₂S₃N₂O, que nous désignerons désormais par mérocyanine I, et nous la comparerons à la structure d'une mérocyanine semblable C₉H₁₂S₃N₂O dans laquelle le groupement allyle est remplacé par un groupement éthyle (mérocyanine II) et à la structure de la rhodanine.

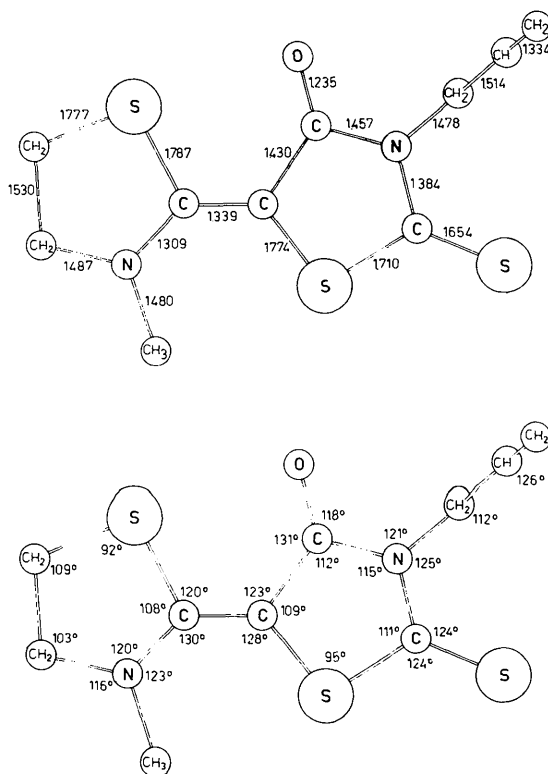


Fig. 3. Longueurs des liaisons et angles de valence.

Les longueurs de liaison et les angles de valence sont indiqués sur la Fig. 3. La précision des longueurs de liaison déduite par les formules habituelles de la précision des positions atomiques, sont les suivantes:

$$\begin{aligned}\sigma(\text{C-S}) &= 0,023 \text{ \AA} \\ \sigma(\text{C-O}) &= 0,026 \\ \sigma(\text{C-N}) &= 0,028 \\ \sigma(\text{C-C}) &= 0,031\end{aligned}$$

Les déviations standards sur les angles valent:

$$\begin{aligned}\sigma(\text{C-S-C}) &1^\circ \\ \sigma(\text{autres angles}) &2^\circ\end{aligned}$$

Les écarts des positions atomiques par rapport au plan passant par les trois atomes de soufre sont

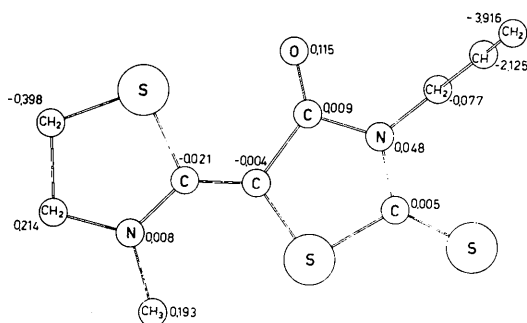


Fig. 4. Ecart en Å, par rapport à un plan passant par les trois atomes de soufre.

donnés en Å dans la Fig. 4. On y voit que le cycle rhodanine est plan aux erreurs d'expérience près: nous ne saurions tenir pour significatif l'écart de 0,048 Å de l'atome d'azote de ce cycle. L'autre cycle, au contraire, indique un défaut de planéité très net pour les deux méthylènes. Ce défaut de planéité de la molécule n'avait pu être mis en évidence dans la mérocyanine étudiée précédemment. En effet, dans celle-ci, les plans des molécules sont quasi parallèles au plan (100) et la structure a été déterminée à partir des seules réflexions *0kl* et *1kl*. Les coordonnées *x* sont par conséquent fort imprécises et permettent difficilement de déceler des écarts de cet ordre. Le groupement allyle se dispose dans un plan sensiblement perpendiculaire au plan du cycle rhodanine. Cette disposition avait déjà été observée pour le groupement éthyle dans la mérocyanine II. Enfin, l'oxygène du groupement carbonyle et le méthyle lié à un des atomes d'azote s'écartent respectivement de 0,1 et 0,2 Å environ du plan général de la molécule.

Dans les mérocyanines I et II, les deux atomes de soufre cycliques occupent la position *trans* par rapport à la double liaison médiane.

En comparant les longueurs de liaison dans les deux mérocyanines, (Fig. 5) on remarque que les valeurs se recouvrent si on admet une erreur en plus ou en moins, égale à la déviation standard. Pour les liaisons qui se retrouvent dans les deux molécules, la précision étant du même ordre de grandeur, nous avons estimé qu'une moyenne arithmétique des longueurs observées

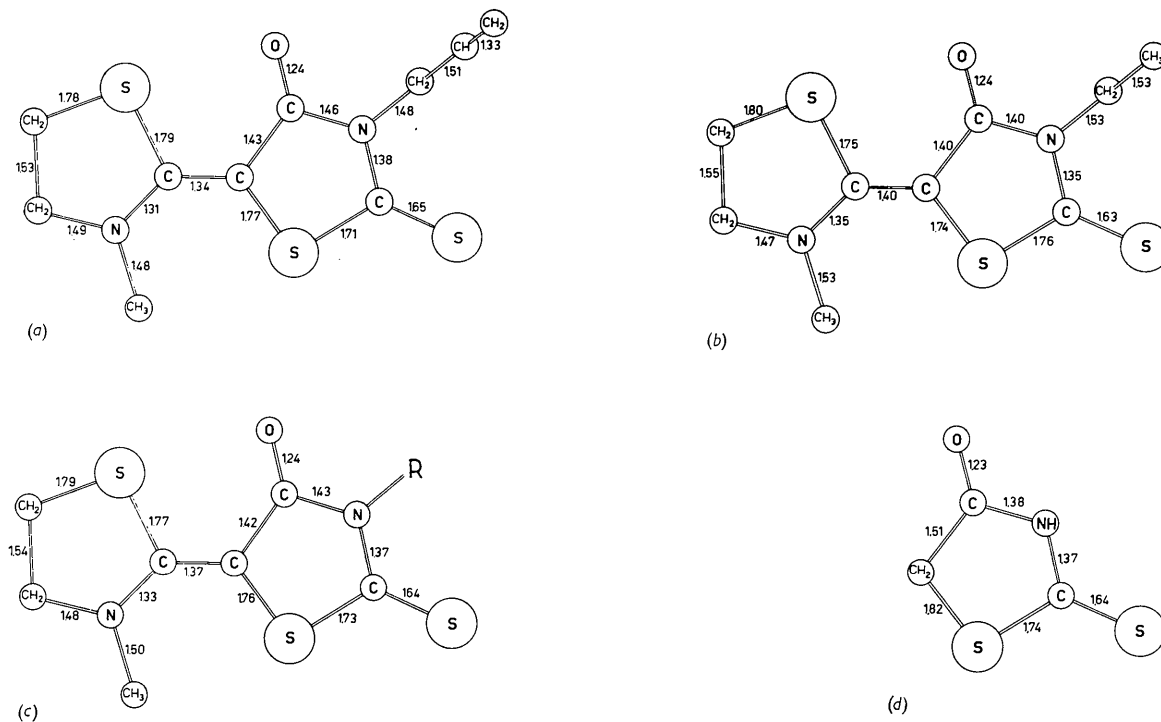


Fig. 5. Comparaison des distances interatomiques dans les mérocyanines I (a) et II (b) avec celles de la rhodanine (d). Les distances marquées sur (c) sont les moyennes de (a) et (b).

dans I et II donnerait une image plus précise de la structure réelle des molécules. Cette façon de procéder se justifie par l'absence de conjugaison entre, d'une part, les groupements éthyle et allyle qui font la différence entre ces deux molécules, et d'autre part, le cycle rhodanine. Cette absence de conjugaison est indiquée par les valeurs caractéristiques de liaison simple observées entre l'azote du cycle rhodanine et le carbone du CH₂. On peut estimer que la déviation standard sur les longueurs de liaison moyennes indiquées à la Fig. 5(c) est de $\pm 0,02 \text{ \AA}$.

La comparaison de ces longueurs moyennes avec les distances observées dans la rhodanine montre une grande analogie entre les trois molécules. Cependant, dans la rhodanine, les distances du carbone méthylénique au soufre cyclique et au carbone du carbonyle, distances qui valent respectivement 1,82 et 1,51 \AA , sont sensiblement plus fortes que les distances correspondantes dans les mérocyanines (1,76 et 1,42 \AA). Ces derniers raccourcissements s'expliquent facilement par une conjugaison de ces liaisons avec la double liaison centrale et les atomes d'azote et de soufre du second cycle. La différence de longueur observée sur la liaison entre le carbone du carbonyle et l'azote (1,38 \AA dans la rhodanine contre 1,43 \AA dans les mérocyanines) n'est peut-être pas très significative. On pourrait l'expliquer par une faible conjugaison entre le C=O et l'atome d'azote dans la rhodanine alors que, dans les mérocyanines, la résonance du carbonyle devrait plutôt s'exercer vers la double liaison centrale de l'azote du second cycle.

De toute manière, il semble cependant certain que le groupement carbonyle n'est que faiblement conjugué. Les mesures des longueurs de cette liaison sont remarquablement concordantes dans les trois substances (mérocyanine I: 1,24 \AA ; mérocyanine II: 1,235 rhodanine: 1,23 \AA) et donnent une distance

caractéristique d'une liaison double. De plus, ces mesures sont en accord avec la longueur 1,235 que l'on peut tirer de la fréquence de vibration longitudinale du carbonyle (1650 cm.⁻¹) dans les spectres IR(Nys) en utilisant la corrélation entre fréquence et longueur de liaison proposée par Margoshes *et al.* (1954).

Il semble bien que le groupement C=S soit conjugué au soufre et à l'azote adjacents et que cette conjugaison s'étende même vers l'azote de l'autre cycle.

Les longueurs de liaison seront comparées dans une publication prochaine aux distances calculées théoriquement par une méthode utilisant les orbitales moléculaires.

La Fig. 6 montre la disposition des molécules dans la maille et indique les principales distances intermoléculaires.

APPENDICE

La plupart des calculs ont été effectués sur un ordinateur WEGEMATIC 1000, une copie suédoise de la machine américaine ALWAC IIIIE, installé au laboratoire de recherches physiques de la S. A. Photo-Produits Gevaert. Des détails sur la machine ont été publiés par De Kerf (1960). La programmation est décrite par Klein *et al.* (1957).

Les fonctions de Patterson, les sections de Harker et les séries de Fourier à deux dimensions ont été calculées au moyen d'une méthode similaire à celle décrite par Bennett & Kendrew (1952). Une table des fonctions trigonométriques, pour x ou $y=0, (\frac{1}{60}), \frac{1}{4}$ et $h, k=0, (1), 31$, est dressée préalablement au moyen d'un sous-programme Alwac et mise en mémoire. Les sommations sont effectuées par consultation directe de cette table. Avant de faire sortir les résultats, ceux-ci sont multipliés par un facteur de normalisation, réduisant leur maximum absolu à un nombre de trois chiffres. Finalement ces résultats sont imprimés sous forme de grille, en rouge ou en noir selon leur signe. De telle façon on obtient une représentation directe de la configuration, ceci facilitant la mise en diagramme des contours. Le temps de calcul, l'impression des résultats y comprise, est d'environ 15 à 20 minutes. Le calcul des séries à trois dimensions est réduit au précédent en faisant d'abord les sommations sur l pour $z=0, (\frac{1}{20}), \frac{1}{2}$.

Le programme pour le calcul des facteurs de structure est scindé en deux. La première partie calcule les facteurs atomiques

$$f_i = A_i \exp(-a_i \sin^2 \theta) + B_i \exp(-b_i \sin^2 \theta),$$

multipliés par un facteur de température isotropique global

$$t = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2).$$

La deuxième partie calcule à partir de ces produits, pour un système de coordonnées proposé, les facteurs de structure

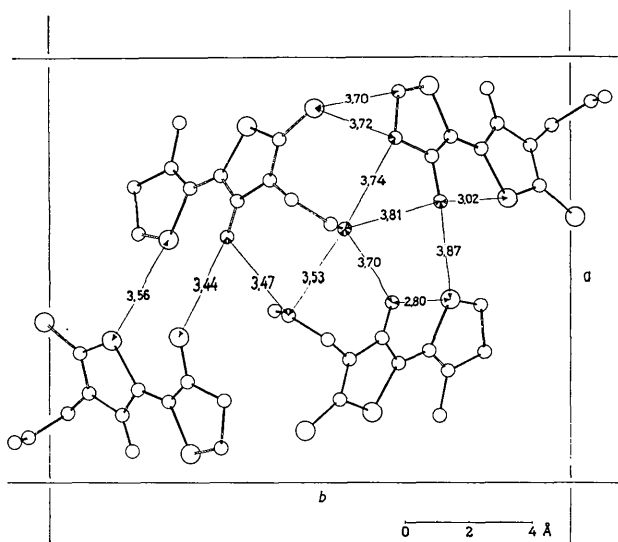


Fig. 6. Disposition des molécules dans la maille et principales distances intermoléculaires.

Tableau 2. Facteurs de structure observés (F_o) et calculés (F_c)

A' = F_o cos α B' = F_o sin α

h	F _o	F _c	A'	B'	h	F _o	F _c	A'	B'	h	F _o	F _c	A'	B'	h	F _o	F _c	A'	B'	h	F _o	F _c	A'	B'	h	F _o	F _c	A'	B'																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
												<u>h17,0</u>				<u>h31</u>				<u>h81</u>																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
2	212	207	212		10	5	3	5		16	11	8	8	11-	11	58	49	56	14	12	54	43	10	53	13	5	6	2-	4	14	5	8	3-	4-	15	23	15	23-	5-																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
4	293	249	293-		11	25	22		25-	1	51	45	51		0	5	2	5		1	234	272	233-	25	2	188	196	181	49-	3	31	30	14	27-	4	74	92	37-	64	0	12	11	12		1	70	61	58-	39	2	53	51	11	52-	3	49	39	7	48	4	80	72	9	79	5	59	57	6-	59	6	26	25	16	20-	7	67	60	66-	10	8	60	53	27	53-	9	42	38	29	30-	10	25	27	13	21-	11	5	7	3	4-	12	17	13	12-	12	13	26	18	26-	5-	14	38	31	1-	38	15	5	8	4	3-																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
6	33	30	33		12	20	21	20-		2	5	9	5		1	234	272	233-	25	2	188	196	181	49-	3	31	30	14	27-	4	74	92	37-	64	0	12	11	12		1	70	61	58-	39	2	53	51	11	52-	3	49	39	7	48	4	80	72	9	79	5	59	57	6-	59	6	26	25	16	20-	7	67	60	66-	10	8	60	53	27	53-	9	42	38	29	30-	10	25	27	13	21-	11	5	7	3	4-	12	17	13	12-	12	13	26	18	26-	5-	14	38	31	1-	38	15	5	8	4	3-																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
8	105	96	105-		13	54	43		54-	3	30	30		30	3	31	30	14	27-	4	74	92	37-	64	0	12	11	12		1	70	61	58-	39	2	53	51	11	52-	3	49	39	7	48	4	80	72	9	79	5	59	57	6-	59	6	26	25	16	20-	7	67	60	66-	10	8	60	53	27	53-	9	42	38	29	30-	10	25	27	13	21-	11	5	7	3	4-	12	17	13	12-	12	13	26	18	26-	5-	14	38	31	1-	38	15	5	8	4	3-																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
10	18	15	18		14	13	10	13		4	16	10	16--	5	5	6	5-	5	100	123	100	9	6	78	75	5-	78	7	63	62	7-	63	8	75	71	25	71-	9	16	15	15-	5	10	28	16	10-	26-	11	34	33	26	22	12	35	24	18	30-	13	24	16	21-	12	14	32	27	12-	30-	15	19	16	9-	16-	16	32	20	4-	32	17	17	15	16-	16	18	32	20	4-	32	19	22	26		22	20	126	133	126		21	114	142	5	114	22	234	266	84-	218-	23	100	115	100	9	24	67	66	66-	13-	25	85	95	78	34-	26	81	81	80	11	27	62	55	10-	61-	28	44	35	6-	44-	29	22	26	17	14-	30	62	46	21	58	31	84	68	4	84	32	35	26	30	18-	33	5	7	4-	3	34	16	10	10-	12	35	18	17	7	17-	36	5	6	3	4-	37	5	6	3	4-	38	2	19	20		39	67	77		67	40	116	139		116	41	27	32	27-	27-	42	106	124	73-	77-	43	124	138	25	121	44	119	144	119	2-	45	51	51	38	33	46	72	78	71	14	47	117	116	54-	104-	48	71	64	1	71-	49	37	29	8	36	50	33	34	25-	22	51	49	49	43	33	52	49	48	48-	9	53	35	29	29	20	54	17	19	3-	17-	55	15	12	3-	17-	56	12	10	10-	6	57	33	28	4	33	58	33	28	4	33	59	9	9	9	9	60	9	9	9	9	61	9	9	9	9	62	9	9	9	9	63	9	9	9	9	64	9	9	9	9	65	9	9	9	9	66	9	9	9	9	67	9	9	9	9	68	9	9	9	9	69	9	9	9	9	70	9	9	9	9	71	9	9	9	9	72	9	9	9	9	73	9	9	9	9	74	9	9	9	9	75	9	9	9	9	76	9	9	9	9	77	9	9	9	9	78	9	9	9	9	79	9	9	9	9	80	9	9	9	9	81	9	9	9	9	82	9	9	9	9	83	9	9	9	9	84	9	9	9	9	85	9	9	9	9	86	9	9	9	9	87	9	9	9	9	88	9	9	9	9	89	9	9	9	9	90	9	9	9	9	91	9	9	9	9	92	9	9	9	9	93	9	9	9	9	94	9	9	9	9	95	9	9	9	9	96	9	9	9	9	97	9	9	9	9	98	9	9	9	9	99	9	9	9	9	100	9	9	9	9

Tableau 2 (cont.)

h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'
h73 10 36 26 11- 34 11 12 7 9 8 12 28 22 23 15 13 14 7 14 2 14 8 11 7- 4	5 22 22 18 13- 6 28 28 27- 9- 7 30 23 22 20- 8 18 16 18 4 9 10 10 9- 4 10 27 26 27 3- 11 19 17 15- 12	14 10 9 7- 8 h24 0 22 19 22 1 53 61 39- 36- 2 20 32 13- 15- 3 20 19 3- 20- 4 59 58 6 59- 5 36 37 31 18 6 18 16 5 17 7 34 27 14- 31 8 70 63 57- 41 9 10 1 9 3- 10 16 12 7 14 11 33 27 15- 30- 12 24 23 22 10- 13 11 5 10- 5- 14 7 9 5- 5	7 10 15 9- 4 8 9 11 9 1 9 27 29 9 26- 10 18 18 18 3- 11 5 7 3 4- 12 15 15 11- 10-	2 26 20 6- 25 3 34 29 4- 34 4 5 6 3 4- 5 23 17 7 22- 6 16 15 3- 16 7 19 18 6 18-	6 5 7 4 3- 7 19 13 6 18- 8 21 19 6- 20 9 12 10 11- 4 10 8 12 4- 7 11 28 21 11 26
h83 0 80 81 80 1 49 49 20- 45- 2 74 81 43- 60 3 28 27 20- 17 4 59 61 48- 34 5 51 45 3 51 6 24 26 23 6- 7 19 19 2- 19- 8 27 26 15- 23- 9 15 15 9- 12- 10 32 23 27 18- 11 15 14 1 15 12 12 10 8 9 13 12 12 1 12- 14 17 14 14- 10	h14,3 0 5 9 5 1 19 20 19- 4 2 24 17 21 11- 3 20 21 20- 1- 4 23 24 21- 9- 5 8 10 2- 8 6 26 16 26- 2 7 7 11 3 6- 8 31 28 30 8 9 10 13 8 5- 10 7 5 0 7	h34 0 55 66 55 1 68 73 67- 9- 2 28 34 24 14- 3 34 40 19 28- 4 50 53 43 26- 5 21 21 5- 20 6 36 35 20- 30 7 53 46 20 49 8 5 7 2- 5 9 24 21 7 23- 10 18 16 15 9 11 36 27 36- 2- 12 13 9 13- 3 13 15 16 1 15	h84 0 17 24 17- 1 40 28 23 33- 2 21 22 17 12- 3 25 23 20 16- 4 20 23 17 11 5 29 25 26 12 6 32 28 30- 10- 7 9 12 6 6- 8 9 14 7- 5- 9 27 27 27- 0 10 13 14 13 1- 11 17 16 2- 17 12 15 15 15 3-	h15,4 0 26 21 26 1 17 11 12 12 2 7 9 3 6- 3 5 6 2 5- 4 5 7 5- 1- 5 5 4 5- 2 6 14 16 2- 14 7 13 20 9- 10	h55 0 58 49 58 1 26 23 17 20- 2 30 27 27- 13 3 28 29 28- 2 4 25 23 25- 1- 5 19 17 14 13 6 17 10 17- 1 7 30 29 25 17- 8 18 14 10 15- 9 5 9 3 4- 10 11 10 8 8
h93 0 5 9 5- 1 36 25 9 35- 2 36 35 36 1 3 50 44 47- 18- 4 91 91 91 8 5 43 43 39- 18- 6 19 25 19- 3 7 15 17 4- 14- 8 5 8 5- 1- 9 36 33 11 34 10 31 30 29 12- 11 20 16 15 13 12 38 27 33- 19- 13 17 16 9 15-	h15,3 0 36 32 36 1 18 14 17 7 2 39 33 37 12 3 19 21 2 19 4 33 27 23- 24- 5 5 9 3- 4 6 16 16 3- 16- 7 22 22 3 22- 8 8 3 8 1 9 5 9 1 5	h94 0 31 25 31- 1 5 9 4- 3- 2 12 15 12 2- 3 26 21 17 20 4 9 8 8- 4- 5 43 30 31 30 6 13 16 10- 8 7 5 2 1 5- 8 23 23 1- 23 9 9 9 2- 9- 10 21 18 3 21- 11 14 12 3 14- 12 20 16 4- 20-	h17,4 0 13 19 13- 1 26 37 26- 2 56 69 56 3 5 9 5 4 47 44 47- 5 35 30 35 6 9 15 9 7 17 11 17 8 5 9 5 9 5 3 5- 10 12 5 12- 11 17 14 17- 12 9 10 9	h16,4 0 7 9 7 1 5 2 3 4 2 9 12 2 9- 3 13 14 13 1 4 12 15 0 12 5 16 17 11 12	h65 0 31 29 31 1 34 39 34- 3 2 25 14 24 6 3 13 14 13- 1 4 17 21 17 3- 5 27 27 15 22- 6 45 39 27- 36- 7 13 14 10- 8- 8 9 3 1- 9 9 8 6 7 3 10 25 20 12 22
h10,3 0 5 7 5 1 55 57 9 54- 2 47 40 46 8 3 62 61 46 42 4 8 11 5- 6- 5 59 51 51 29 6 5 7 5- 0 7 5 5 3- 4 8 40 41 40 4 9 17 16 16- 6 10 26 27 26- 2 11 5 1 5 2- 12 19 19 18- 5 13 13 12 13 2	h16,3 0 35 37 35 1 24 24 6- 23- 2 18 20 10- 15 3 25 21 15- 20 4 19 24 18- 7 5 10 6 8- 5 6 5 5 3 4- 7 5 8 2 5 8 7 10 3- 6-	h44 0 94 108 94- 1 20 23 3- 20 2 18 24 0 18- 3 74 68 67- 31- 4 65 66 58 30 5 38 31 6- 38 6 30 21 26 15- 7 84 71 83 10 8 26 16 15 21- 9 22 20 7 21- 10 21 17 20- 6 11 5 8 2 5 12 18 14 7- 16- 13 5 6 3 4-	h10,4 0 5 21 5- 1 29 24 3- 29- 2 5 12 1 5- 3 29 31 2 29 4 39 33 18 34- 5 20 17 14 14 6 20 25 12- 16 7 5 3 2 4 8 21 20 16- 13 9 18 15 17- 6- 10 13 12 11 7- 11 12 12 6- 10-	h17,4 0 13 19 13- 1 26 37 26- 2 56 69 56 3 5 9 5 4 47 44 47- 5 35 30 35 6 9 15 9 7 17 11 17 8 5 9 5 9 5 3 5- 10 12 5 12- 11 17 14 17- 12 9 10 9	h75 0 9 8 9- 1 15 20 9 12 2 13 11 13 2 3 13 14 3 13 4 19 20 9- 17- 5 50 44 50- 2 6 27 19 9- 25- 7 9 8 9 2- 8 18 14 10- 15 9 19 19 14 12- 10 14 10 14- 0
h11,3 0 23 16 23 1 26 22 24 10 2 20 24 20 1- 3 30 22 16 26- 4 65 61 64- 12 5 30 30 2 30- 6 34 30 10- 33 7 17 17 16 6 8 24 16 23 7 9 11 15 3 11 10 10 9 1 10- 11 14 13 14- 3 12 13 12 6 12-	h17,3 0 5 4 5 1 26 30 11 24 2 10 7 2 10- 3 7 8 3- 6 4 19 17 18 6- 5 22 21 16- 16- 6 17 16 14- 10	h54 0 15 19 15 1 71 67 39 60- 2 56 48 50 26 3 41 38 13- 39- 4 37 42 21- 31- 5 39 36 33 21 6 46 40 16 43- 7 5 13 5- 1- 8 29 34 25 14 9 9 13 9- 1- 10 9 7 1 9- 11 32 26 31 8- 12 5 4 1- 5- 13 5 2 5- 2-	h11,4 0 55 44 55 1 10 18 10- 1 2 24 26 23 5- 3 18 26 7 16- 4 16 14 10 12- 5 29 28 28 8- 6 23 21 20- 11 7 5 14 0 5 8 25 17 22- 13- 9 24 20 19- 15- 10 11 9 2 11	h12,4 0 47 39 47- 1 35 31 30- 17- 2 26 28 9- 24- 3 35 32 34- 8- 4 37 34 29 23 5 24 20 5- 23 6 11 15 11 2- 7 11 12 3 11- 8 7 6 5- 5- 9 7 9 5 5-	h5 0 20 30 21 1 20 35 17 11- 2 28 29 14 24- 3 23 28 13- 19- 4 35 28 33 12 5 25 27 24- 6- 6 49 40 5 49 7 13 13 10 9 8 23 24 16- 17- 9 29 25 21 20 10 14 10 11- 9 11 11 5 7- 9
h12,3 0 24 32 24 1 5 5 5 0 2 59 49 45- 38- 3 5 6 5- 1- 4 24 28 21- 12- 5 5 4 4- 3- 6 36 35 34 13- 7 23 23 3 23- 8 5 2 4- 2- 9 19 18 14- 13- 10 8 11 0 8 11 19 16 4- 19	h18,3 0 12 8 12- 1 5 6 5 1- 2 7 8 6 3- 3 5 11 4 3- 4 5 6 1- 5	h64 0 10 0 10 1 63 57 56- 28 2 59 47 7 59 3 28 27 22- 17 4 36 36 33 15 5 41 34 12 39- 6 5 11 1- 5 7 39 29 33- 21- 8 43 41 36- 24- 9 5 3 1 5 10 30 26 12 28- 11 9 9 4- 8 12 19 17 7 18 13 19 15 1- 19	h13,4 0 5 0 5 1 28 30 8- 27- 2 20 19 3 20 3 5 12 4 3- 4 23 21 8- 22- 5 14 17 1- 14 6 46 40 17- 43- 7 5 6 5- 2 8 9 9 0 9 9 15 13 1 15	h25 0 31 37 31- 1 23 9 0 23 2 20 22 20- 3 3 20 13 5 19 4 20 18 13 15 5 13 11 5 12- 6 59 58 32 50- 7 9 6 6- 7- 8 13 13 13 1 9 15 13 14- 6 10 32 32 13- 29 11 12 8 12- 2-	h85 0 9 9 9 1 37 24 18 32- 2 50 40 11- 49 3 30 25 28- 10- 4 13 11 12- 6 5 40 29 6- 40 6 5 2 5- 2- 7 46 37 38 26 8 8 5 6- 6 9 12 17 11- 5
h13,3 0 5 2 5- 1 19 19 9- 17 2 19 15 19- 0 3 30 25 22- 20 4 12 9 2- 12-	h14 0 26 30 26- 1 28 45 8- 27- 2 50 50 47 17- 3 23 22 23- 3 4 10 18 7 7- 5 86 81 47 72 6 35 25 25 24 7 23 18 23 2 8 38 32 4 38 9 29 31 3 29- 10 35 30 30- 19- 11 17 15 16 5- 12 22 21 1- 22- 13 13 14 9- 10	h74 0 41 40 41 1 38 29 37- 7- 2 5 3 1 5- 3 39 35 15 36- 4 9 9 8- 5- 5 42 31 40- 14- 6 43 34 34- 27	h11,5 0 5 1 5- 1 9 7 3- 9- 2 9 2 9 0 3 20 11 10 17- 4 18 14 16- 8- 5 18 18 18- 1- 6 8 4 6 6 7 11 15 9 6 8 11 12 5 10	h10,5 0 37 29 37- 1 30 29 30- 2 2 13 13 1- 13 3 9 7 8 4- 4 26 20 17 19 5 31 26 31 3- 6 11 15 6 10- 7 13 13 12- 5- 8 11 10 10 5- 9 11 10 5- 10	h11,5 0 5 1 5- 1 9 7 3- 9- 2 9 2 9 0 3 20 11 10 17- 4 18 14 16- 8- 5 18 18 18- 1- 6 8 4 6 6 7 11 15 9 6 8 11 12 5 10

Tableau 2 (cont.)

h F _p F _c A' B'	h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'	h F _o F _c A' B'				
h13,1 0 17 12 17 1 45 46 39-22 2 34 34 34-15 3 54 51 52 15 4 18 17 18 1- 5 18 15 6 17- 6 30 35 26-14- 7 5 12 5 0 8 29 30 7-28- 9 17 8 2-17- 10 26 25 23 13 11 28 25 28-1 12 36 28 24-27 13 11 10 8 7-	2 5 5 1- 5- 3 14 16 12 8 4 14 19 4- 14- 1 5 h02 2 13 19 13 3 27 34 27- 4 65 66 65- 5 39 41 39 6 63 64 63- 7 52 70 52 8 5 9 5- 9 97 92 97- 10 23 16 23 11 17 15 17- 12 17 4 17 13 42 39 42 14 5 4 5 15 13 10 13- 16 10 2 10-	11 42 36 18-38- 12 38 26 29-25- 13 23 18 22 6- 14 21 13 18-11 15 27 17 26- 6 16 16 13 16 0 0 50 h52 1 53 50 51 13- 2 96 115 94-21 3 67 69 1- 67- 4 77 79 13 76- 5 59 58 41 42- 6 27 30 6 26- 7 71 59 63-33 8 70 67 44 55 9 64 55 60-23 10 63 56 61 14- 11 17 16 16 6 12 23 17 20-11- 13 31 24 15-27- 14 31 24 11-29 15 30 23 4-30- 0 36 h62 1 113 135 107-38 2 77 84 69 34 3 97 100 92-30- 4 36 36 21 29- 5 27 40 13 24- 6 28 27 1-28 7 40 32 19-35- 8 45 41 38 24- 9 17 8 4-16- 10 62 52 30-54- 11 17 12 5-16 12 40 30 26-30 13 5 11 4 2 14 18 14 14 12 15 18 14 18 3	12 33 28 3 33- 13 13 7 6-12 14 29 23 17 23 0 55 h10,2 1 52 48 41-32- 2 15 12 12 8 3 35 39 6-34- 4 71 60 20-68- 5 61 59 46 40 6 53 48 8-52 7 42 38 8 41 8 24 16 3-24 9 5 16 4-3- 10 44 34 12 42- 11 15 19 6-14- 12 28 22 11 26 13 23 17 10 21- 0 79 h11,2 1 36 37 33-14- 2 55 48 36 42- 3 23 26 23 0 4 70 66 49 50- 5 23 22 22 6- 6 30 23 9 29 7 5 7 4-3- 8 24 21 20-14- 9 41 31 6-41 10 23 18 18-14 11 5 5 5 1- 12 5 4 5-1- 13 23 16 5 23-	1 16 20 16 3 0 5 h16,2 1 23 24 13-19 2 23 21 3 23- 3 32 21 21 24 4 27 24 9-25 5 30 26 24 18- 6 14 13 12-7 7 23 14 23-2- 8 11 11 2 11- 9 17 14 7-16 10 11 12 8 8- 0 52 h33 1 48 57 19-44 2 43 54 42 10- 3 36 36 1 36- 4 37 35 32-18 5 34 35 2 34- 6 40 34 29-28 7 86 76 25 82 8 55 46 38 40 9 5 10 4 3 10 31 30 29 10 11 21 19 21-4- 12 8 8 7-4- 13 17 12 7-16- 14 22 23 22-0- 15 32 26 9 31-	7 47 48 46-10- 8 37 33 26 26 9 52 47 48-20 10 17 18 1-17 11 19 12 18-3- 12 14 10 14-2- 13 26 26 12 23 14 5 3 2 4 15 19 19 14 13- 0 52 h33 1 48 57 19-44 2 43 54 42 10- 3 36 36 1 36- 4 37 35 32-18 5 34 35 2 34- 6 40 34 29-28 7 86 76 25 82 8 55 46 38 40 9 5 10 4 3 10 31 30 29 10 11 21 19 21-4- 12 8 8 7-4- 13 17 12 7-16- 14 22 23 22-0- 15 32 26 9 31-	7 30 27 13-27- 8 54 53 38-39 9 67 57 54-40- 10 55 47 14-53- 11 5 11 4 3- 12 49 43 8 48- 13 43 31 38-19 14 34 25 33 8 15 18 8 11 14 16 22 18 11 19 0 15 h22 1 136 159 134-24- 2 68 75 17 66- 3 68 73 57-37- 4 54 53 38-38- 5 88 92 75 46 6 17 14 5-16- 7 23 19 13 19 8 5 5 5-5- 9 50 36 35 35- 10 23 16 16 16 11 24 21 8-23- 12 5 9 2 4 13 23 20 10 21- 14 15 13 14 4- 15 26 22 24 9 16 5 3 5-0 0 51 h32 1 78 91 20-75- 2 68 68 68 6- 3 118 129 101 60- 4 52 68 2 52- 5 5 10 1 5- 6 5 7 5-2- 7 28 28 27 7 8 63 66 43-46 9 77 73 22 74 10 44 37 43-8 11 49 41 38-31 12 34 30 21 27- 13 23 19 6 22- 14 15 10 15 3 15 13 8 11-6- 16 5 7 2 5	0 50 h72 1 45 45 32-31 2 101 103 43-92- 3 82 88 48 66 4 126 124 108-65- 5 35 36 27-22 6 72 62 9-72 7 36 34 15-33- 8 40 31 39 7 9 38 30 34 16- 10 5 5 2-5- 11 17 16 17 4- 12 5 12 1-5- 13 26 16 26 2 14 28 16 26-11- 15 13 12 9-9 0 63 h82 1 48 43 17 45 2 54 53 7-54- 3 14 15 1 14- 4 108 108 49-96 5 39 38 32 22- 6 35 27 34-7 7 16 22 14 7 8 34 30 26-21- 9 76 63 76-1 10 17 17 4 16 11 17 19 17-1- 12 22 17 17 14- 13 31 27 27 15 14 16 16 2 16 0 46 h92 1 79 74 65-44 2 60 49 39 45 3 66 57 12-65 4 5 17 4 3- 5 52 53 51 12 6 23 17 2-23- 7 23 19 8-22- 8 82 76 4-82 9 38 31 28-26- 10 24 21 11-21- 11 5 11 5 1	0 42 h14,2 1 17 21 1-17 2 24 20 20-14- 3 38 39 15-35- 4 30 24 14 27- 5 17 18 11 13- 6 28 22 17 22 7 39 34 34 19- 8 21 16 8 19- 9 14 9 8-11- 10 21 22 0 21- 11 23 16 3-23 0 24 h15,2 1 17 12 16 5 2 34 32 28-19- 3 29 23 3 29 4 17 15 11-13- 5 16 12 16 3 6 27 19 16 22 7 33 27 28-18- 8 18 13 18 0 9 21 15 16-14 10 15 7 12 8	0 11 h18,2 1 18 17 8 16- 2 18 17 6 17- 3 5 7 5-2- 4 24 19 8-23- 5 5 6 3-4 6 14 16 7-12 0 11 h19,2 1 5 7 5-1- 2 15 10 5-14- 3 5 2 1-5- 4 13 16 11 8- 5 11 15 11 1- 0 11 h20,2 1 16 11- 1 8 12 8-2- 2 15 21 2-15- 1 8 h03 2 63 86 63 3 64 68 64 4 58 61 58 5 73 75 73 6 55 55 55- 7 67 62 67- 8 81 67 81- 9 85 74 85- 10 30 25 30- 11 53 47 53 12 17 13 17- 13 15 10 15- 14 7 7 15 5 8 5- 0 29 h53 1 51 45 44-25 2 35 27 6-34- 3 69 68 21-66 4 36 25 24 27- 5 36 23 31 19 6 41 45 41-0- 7 48 38 36 31- 8 34 30 22 26- 9 5 15 2 5 10 59 52 59 8 11 20 20 18-10 12 30 24 27-12 13 13 14 12-5- 14 20 17 19-6- 0 31 h63 1 51 42 42-29- 2 71 67 67 23- 3 67 78 37-56 4 30 27 27-13 5 5 5 5 1 6 72 62 70-18- 7 38 40 25 28- 8 25 28 24 6 9 12 17 12 2- 10 33 27 6-32 11 14 14 3 14 12 5 8 1-5- 13 17 16 8-15 14 21 19 20 7-

$$F_c = (A^2 + B^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$A = \sum f_i t \cos 2\pi \left(hx_i - \frac{h-k}{4} \right) \\ \times \cos 2\pi \left(ky_i - \frac{k-l}{4} \right) \cos 2\pi \left(lz_i - \frac{l-h}{4} \right)$$

$$B = -\sum f_i t \sin 2\pi \left(hx_i - \frac{h-k}{4} \right) \\ \times \sin 2\pi \left(ky_i - \frac{k-l}{4} \right) \sin 2\pi \left(lz_i - \frac{l-h}{4} \right).$$

Ce mode de travail est avantageux car la première partie du programme ne doit pas être répétée pour les approximations successives. Le programme est supprimé automatiquement pour les h, k, l donnant une forme quadratique $Q > 4$. Les fonctions exponentielles et les fonctions trigonométriques sont évaluées au moyen de sous-programmes Alwac. Le temps de calcul s'élève à environ une minute par facteur de structure.

L'affinement de la structure est effectué en suivant la méthode des moindres carrés de Hughes (1941). Comme fonction minimalisée nous avons choisi $r = \sum w(|F_o| - b_L |F_c|)^2$, où w est le poids usuel attribué à chaque terme et b_L est le facteur d'échelle $\sum |F_o| / \sum |F_c|$ attribué à chaque strate: $L=0, (1), 5$. Le calcul des facteurs de structure est incorporé dans le programme, mais à ce stade un facteur de température isotropique individuel est attribué à chaque atome. Ceci donne en tout 64 paramètres à définir, la contribution des atomes d'hydrogène étant négligée. Afin de diminuer le temps de calcul, le sous-programme Alwac pour les fonctions trigonométriques est remplacé par une série de Hastings (1955), donnant une approximation relative $\varepsilon = 0,0001$. Cette précision est considérée comme amplement suffisante. Les systèmes d'équation sont résolus par la méthode dite de diagonalisation, c'est-à-dire en négligeant les termes non diagonaux. Les facteurs d'échelle b_L sont recalculés après chaque itération. Nous obtenons successivement:

	r	R
0	0,0530	0,2117
1	0,0421	0,1513
2	0,0560	0,1806

où R est le facteur de reliabilité usuel

$$\frac{\sum |F_o| - b_L |F_c|}{\sum |F_o|}.$$

Il n'a pas été appliqué de facteur de 'damping'. La

première itération donnant un minimum pour r et R , les paramètres obtenus par cette itération sont finalement adoptés comme les plus exacts (cf. Tableau 1). Le temps de calcul revient à environ 50 heures par itération.

Les temps de calcul sont assez longs, mais peuvent être améliorés considérablement en connectant le lecteur et la perforatrice de ruban à grande vitesse. (L'installation de ces unités a été réalisée entretemps.)

Ce travail a été réalisé grâce au soutien financier de l'Institut pour l'encouragement à la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture et de la S. A. Photo-Produits Gevaert.

Nous remercions le Prof. A. Van Dormael et le Dr. J. Nys d'avoir suivi ce travail avec intérêt et Monsieur J. Bertels (S. A. Photo-Produits Gevaert) pour sa précieuse collaboration dans l'exécution des calculs.

L'un de nous (P. P.) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat de chargé de recherches qui lui a été accordé.

Références

- BENNETT, J. M. & KENDREW, J. C. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 109.
 BUEGGER, M. J. (1959). *Vector Space*. New York: Wiley.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 154.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 519.
 DE KERF, J. L. F. (1960). *Computers and Automation*, **9**, (4), 25.
 GERMAIN, G., PIRET, P., VAN MEERSSCHE, M. & DE KERF, J. (1961). *Bull. Soc. Chim. France*, 1407.
 HASTINGS, C. (1955). *Approximations For Digital Computers*, p. 138. Princeton: University Press.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 KLEIN, M. L., WILLIAMS, F. K. & MORGAN, H. C. (1957). *Instrum. and Aut.* **30**, 671.
 MARGOSHES, M., FILLWALK, F., FASSEL, V. A. & RUNDLE, R. E. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 381.
 NYS, J. (Communication privée).
 NYS, J. & JANSSEN, R. (1958). *Meded. Vlaamse Chem. Ver.* **20**, 65.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
 VAN DER HELM, D., LESSOR, A. E. & MERRITT, L. L. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1050.
 WIEBENGA, E. H. & SMITS, D. W. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 265.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.