

## Structure de la Forme C de la Naphtazarine

PAR CLAUDINE PASCARD-BILLY

Laboratoire de Chimie Cristallographique du C.N.R.S. 1, rue V. Cousin, Paris, France

(Reçu le 15 septembre 1961)

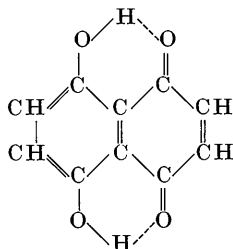
Naphtazarine C is monoclinic, space-group  $P2_1/n$ , with four molecules in a unit cell of dimensions:

$$a = 7,91, b = 7,32, c = 14,05 \text{ \AA}; \beta = 96^\circ 35'.$$

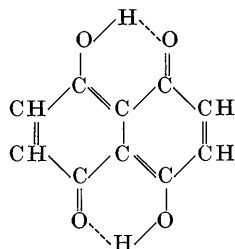
The structure, determined by study of the three-dimensional Patterson function, consists of two times two independent centrosymmetrical molecules. The precision of the refinement allows us to give to naphtazarine C the formula: 4-8 dihydroxy 1-5 naphtoquinone.

### Introduction

La formule de la naphtazarine a été déterminée chimiquement comme étant la 5-8 dihydroxy 1-4 naphtoquinone (Zahn & Ochweit, 1928).



La faible distance (2,6 Å) entre les oxygènes cétoniques et phénoliques a suggéré l'hypothèse d'une molécule centrée (liaison hydrogène symétrique ou disposition en 4-8 des groupements hydroxyles). Des travaux aux rayons X antérieurs ont porté sur deux phases cristallines A et B (Billy, 1955; Borgen, 1956). Les structures de ces deux formes ont été précisées (Pascard-Billy, 1960), et il paraît assuré que la naphtazarine possède bien une formule centrée: la 4-8 dihydroxy 1-5 naphtoquinone.



Le sujet de cette note porte sur la structure d'une troisième forme cristalline: la forme C.

### Techniques expérimentales

Toutes les taches de diffraction ont été enregistrées sur des diagrammes de Weissenberg, par la méthode

des films superposés (jusqu'à six pour une même strate), et à différents temps de pose, autour des trois axes a, b et c.

La mesure des intensités a été faite par comparaison visuelle avec une échelle de densité prise avec le même cristal. Le rapport de la tache la plus forte à la tache la plus faible est de 8.000.

Le nombre de réflexions observées dans une sphère de rayon  $\sin \theta/\lambda = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$  (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) est de 1.600.

Les paramètres ont été mesurés sur des clichés de cristal tournant, au moyen d'une chambre de grand rayon.

### Données cristallographiques

Les cristaux de naphtazarine C sont obtenus par évaporation d'une solution de naphtazarine A dans du chloroforme, (Pascard-Billy, 1960). Ils se présentent sous forme de prismes hexagonaux rouge vif, allongés suivant l'axe c. Leur densité mesurée est de 1,58.

Les paramètres sont les suivants:

$$a = 7,906 \pm 0,005, b = 7,324 \pm 0,005, c = 14,05 \pm 0,01 \text{ \AA}; \\ \beta = 96^\circ 35' \pm 6', V = 809 \pm 4 \text{ \AA}^3; \\ Z = 4 \text{ avec } d_x = 1,565 \text{ g.cm.}^{-3}.$$

Le cristal appartient au système monoclinique, et les extinctions suivantes sont observées sur les clichés:

$$h0l \text{ avec } h+l=2n+1, \\ 0k0 \text{ avec } k=2n+1.$$

Le groupe spatial  $P2_1/n$  est ainsi déterminé sans ambiguïté. Ce groupe, centrosymétrique, comporte quatre positions générales. Il y a donc une molécule de naphtazarine par unité asymétrique.

### Resolution de la structure

Le plan de la molécule est caractérisé par l'intensité très forte de la réflexion (423). Ce plan étant peu incliné ( $30^\circ$ ) sur le plan (0yz), une première étude a été faite sur les projections (0kl) et (h0l) de la fonction

de Patterson. Elle nous conduisait à une seule interprétation possible, qui donnait une représentation électronique plausible, mais qu'il a été impossible de raffiner.

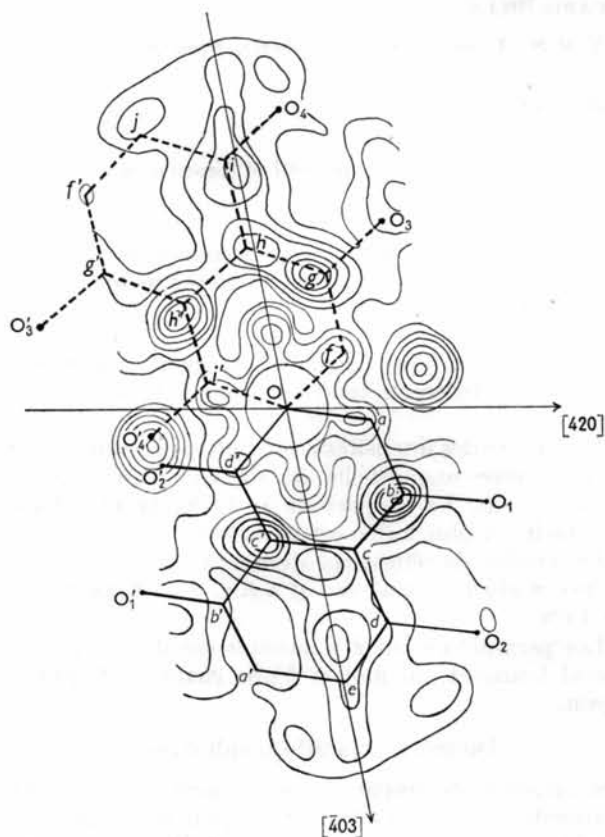


Fig. 1. Section par le plan  $(\bar{4}23)$  de la fonction de Patterson. Contours arbitraires.

Nous avons alors relevé la section par le plan  $(\bar{4}23)$  de la fonction de Patterson à trois dimensions. En superposant l'image vectorielle de la molécule sur ce plan, nous avons trouvé deux orientations possibles, que nous avons appelées I et II, et disposées à  $60^\circ$  l'une par rapport à l'autre (voir Fig. 1).

L'analyse quantitative autour de l'origine des pseudoatomes de la section de Patterson, a montré en outre que ces deux orientations existent simultanément dans la structure. Ce qui conduit à placer dans l'unité asymétrique deux demi-molécules parallèles entre elles.

Les quatre molécules de naphthazarine contenues dans la maille élémentaire, sont donc centrosymétriques, et situées aux centres de symétrie de la manière suivante:

2 molécules ayant l'orientation

I à :  $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ;

II à :  $\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

### Représentation électronique

La Fig. 2 représente la disposition des molécules projetées sur le plan  $(x0z)$ . Ce développement de Fourier a été obtenu au moyen du photosommateur de von Eller (1955). Le plan des molécules est très incliné sur le plan de projection, si bien qu'il est impossible de préciser la position des différents atomes.

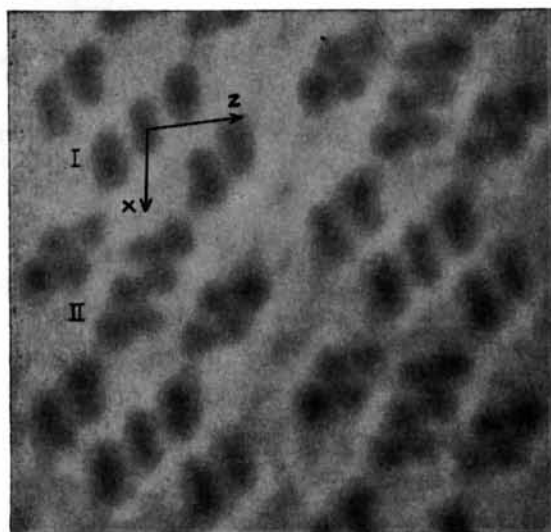


Fig. 2. Projection sur le plan  $(x0z)$  de la densité électronique.

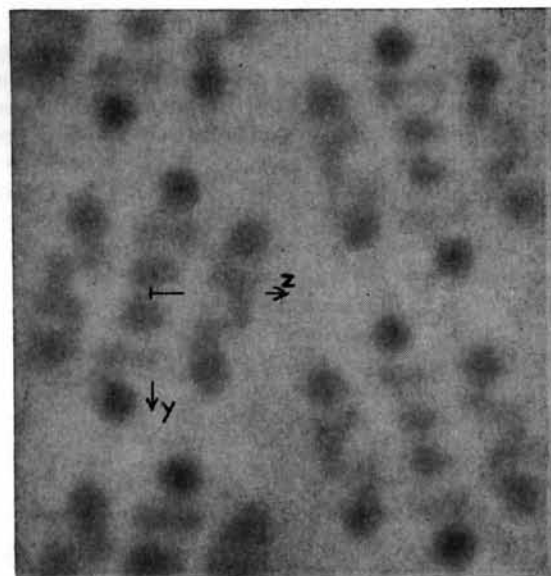


Fig. 3. Projection sur le plan  $(0yz)$  de la densité électronique.

Sur la Fig. 3 qui représente la projection  $(0yz)$ , les molécules, bien que peu inclinées, se superposent.

Nous avons alors utilisé la méthode des projections généralisées (Cochran, 1952). La projection généralisée de la Fig. 4 représente le développement de la fonction

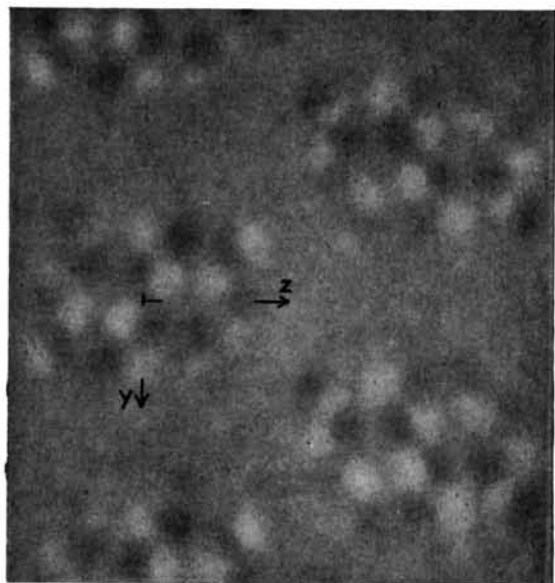


Fig. 4. Projection généralisée  $C_1(yz)$ . A l'origine: en noir la molécule I, en blanc la molécule II.

$C_1(yz)$ . Elle reproduit de façon frappante les deux anneaux de naphthalène superposés, d'orientation I et II, l'un en négatif, l'autre en positif. Les atomes absents ou peu nets sur cette projection se trouvent sur le développement  $S_1(yz)$ . Nous avons fait la moyenne des paramètres  $y$  et  $z$  obtenus à partir des différentes strates  $H$ , et nous avons opéré de même sur les strates  $K$  pour préciser les coordonnées  $x$  et  $z$ .

### Raffinement de la structure

Nous avons pu préciser les coordonnées atomiques à l'aide de l'ordinateur IBM 704, et, par la même occasion, le facteur de température particulier à chaque atome. Ces paramètres sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température*

Mol. I	$x$	$y$	$z$	$B$
A	-0,0540	0,1688	-0,1604	3,20
B	0,0406	0,2130	-0,0728	2,54
C	0,0464	0,0859	0,0081	2,26
D	0,1354	0,1245	0,0958	2,71
E	0,1400	-0,0068	0,1754	2,95
O <sub>1</sub>	0,1236	0,3667	-0,0644	4,20
O <sub>2</sub>	0,2243	0,2760	0,1164	3,75
Mol. II	$x$	$y$	$z$	$B$
F	0,6845	0,2380	0,0967	3,42
G	0,6102	0,2304	0,0022	2,74
H	0,5061	0,0737	-0,0340	2,18
I	0,4327	0,0633	-0,1274	2,60
J	0,3292	-0,0953	-0,1611	2,92
O <sub>3</sub>	0,6279	0,3691	-0,0564	4,55
O <sub>4</sub>	0,4440	0,1960	-0,1910	3,94

La Fig. 5 représente la projection partielle sur le plan  $(0yz)$  du contenu de la maille situé entre les plans  $x=a/4$  et  $x=3a/4$ . On voit clairement la molécule d'orientation II située à l'origine et la molécule d'orientation I située au centre de la maille.

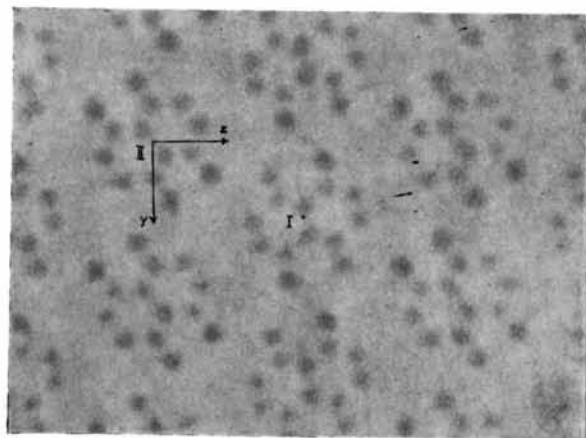


Fig. 5. Projection partielle (de  $x=a/4$  à  $x=3a/4$ ) sur  $(0yz)$ . A l'origine: molécule II. Au centre de la maille: molécule I.

### Description des molécules

Les équations des plans parallèles I et II des molécules sont données en coordonnées rectangulaires  $X', Y', Z'$ , exprimées en Å, par rapport aux axes orthogonaux  $a', b, c$ .

$$\text{Plan I: } -1,868X' + Y' + 0,901Z' = 0,$$

$$\text{Plan II: } -1,899X' + Y' + 0,855Z' + 7,457 = 0.$$

Tableau 2. *Ecart des atomes par rapport au plan moyen*

	Plan I		Plan II
A	+0,019 Å	F	+0,008 Å
B	+0,004	G	-0,008
C	+0,006	H	+0,013
D	+0,010	I	-0,012
E	0,000	J	+0,012
O <sub>1</sub>	-0,020	O <sub>3</sub>	+0,003
O <sub>2</sub>	+0,007	O <sub>4</sub>	-0,002

La distance entre les plans I et II est de 3,37 Å.

### Distances intermoléculaires

La Fig. 6 montre l'assemblage des molécules dans la maille, et les contacts de van der Waals assurant la cohésion de la structure. Il est intéressant de noter l'existence de deux distances oxygène-oxygène courtes:  $O_3-O'_1=3,11$ , et  $O_3-O'_2=3,05$  Å. La disposition particulière de ces liaisons de van der Waals laisse prévoir que l'hydrogène situé entre les deux oxygènes  $O'_1$  et  $O'_2$  puisse former un pont avec le troisième oxygène  $O_3$ .

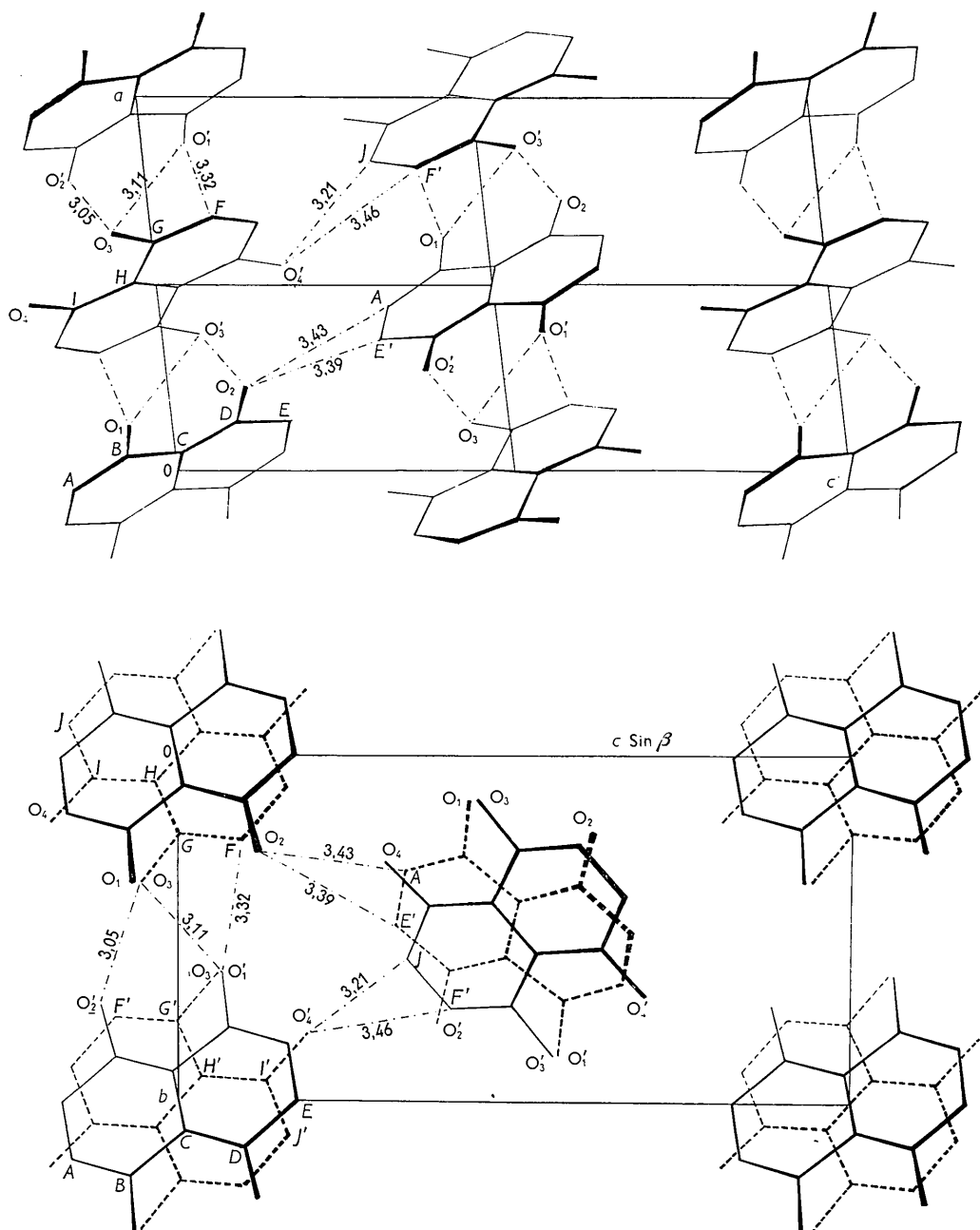


Fig. 6. Liaisons intermoléculaires: - - - - - contact de van der Waals, ———— molécules situées à  $x=0$  ou  $x=a$ ,  
 - - - - - molécules situées à  $x=a/2$ .

#### Configuration électronique

La Fig. 7(a) représente la distribution des coefficients de température  $B$  dans les deux molécules.

Les densités électroniques des atomes de la molécule moyenne sont données Fig. 7(b). Il n'y a pas de plan de symétrie dans la répartition électronique: les carbones extérieurs  $A$  et  $E$  possèdent une agitation thermique nettement supérieure à celle des carbones centraux, (phénomène dû à l'oscillation de la molécule

dans son plan autour de son centre de symétrie). Ceci explique également les forts coefficients de température des oxygènes. Les oxygènes  $O_1$  et  $O_2$  sont, de plus, nettement différents entre eux (différence de densité électronique:  $0,70 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ , précision:  $\sigma(\rho_0) = 0,20 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ ).

#### Distances intramoléculaires

Les distances intramoléculaires de deux molécules

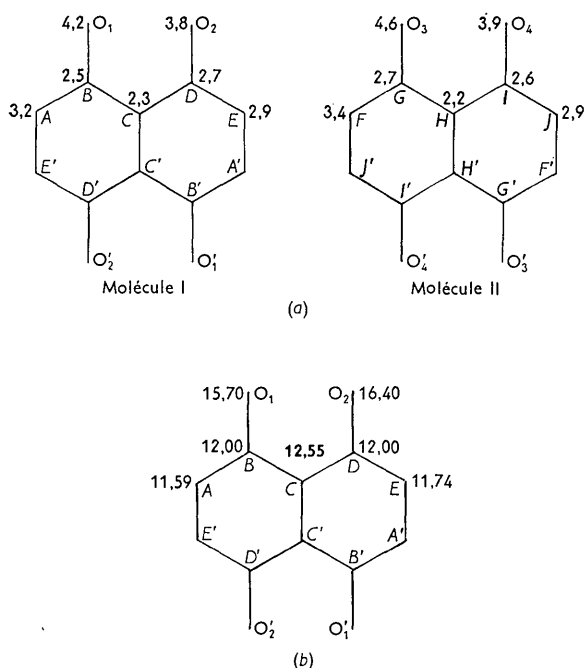


Fig. 7. (a) Coefficients d'agitation thermique ( $\text{\AA}^2$ ),  
(b) densités électroniques ( $\text{\AA}^{-3}$ ).

indépendantes sont représentées sur le schéma de la Fig. 8.

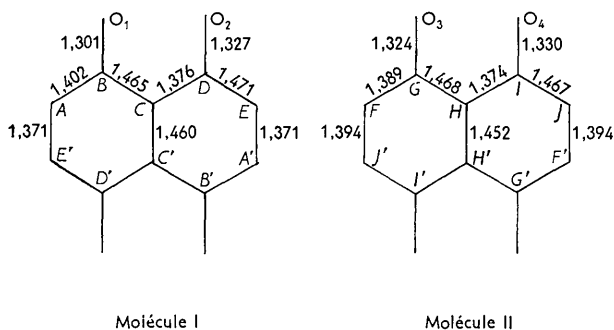


Fig. 8. Distances et angles intramoléculaires des deux molécules indépendantes.

L'écart quadratique moyen (Cochran, 1953):

$$\sigma(x) = \sigma(y) = \sigma(z);$$

est égal à 0,007  $\text{\AA}$  pour le carbone, et à 0,005  $\text{\AA}$  pour l'oxygène. Soit, pour une distance C-C, un écart-type de 0,010  $\text{\AA}$ , et pour une distance C-O, un écart de 0,009  $\text{\AA}$ .

Seules diffèrent d'une quantité supérieure à l'écart-type, les liaisons suivantes:  $AB$  et  $FG$  ( $\delta=0,017 \text{\AA}$ ),  $AE'$  et  $FJ'$  ( $\delta=0,026 \text{\AA}$ ),  $BO_1$  et  $GO_3$  ( $\delta=0,023 \text{\AA}$ ). Par ailleurs, le carbone  $A$  et l'oxygène  $O_1$  sont seuls à être situés assez en dehors du plan moyen de la molécule I. En effet, la superposition des molécules I et II est telle qu'il y a certainement répulsion entre  $O_1$  et  $O_3$ , et attraction du carbone  $A$  vers l'oxygène  $O_4$ .

La molécule moyenne de la naphazarine est représentée Fig. 9(a):

La molécule est bien centrosymétrique. La précision sur les distances (environ 0,01  $\text{\AA}$ ) montre bien qu'il ne peut s'agir d'une structure approchée. Cette précision, de même que l'absence de plan de symétrie dans le noyau de naphthalène, éliminent l'hypothèse d'une répartition statistique des molécules dans l'espace.

Le fait le plus frappant est la quasi égalité des longueurs des liaisons  $BO_1$  et  $DO_2$ , alors que les longueurs théoriques sont nettement différentes: 1,20  $\text{\AA}$  pour la liaison quinonique et 1,46  $\text{\AA}$  pour la liaison phénolique. Il y a par conséquent une très forte interaction entre les deux oxygènes par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène.

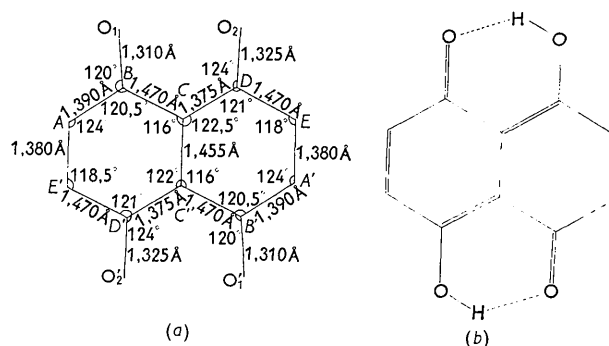


Fig. 9. (a) Distances et angles intramoléculaires de la molécule moyenne, (b) formule limite prépondérante de la naphazarine.

La répartition des longueurs des liaisons dans le noyau paraît donc en accord avec la formule représentée Fig. 9(b):  $AE'$  et  $CD$  sont évidemment des liaisons doubles, et  $BC$ ,  $DE$  et  $CC'$  des liaisons simples.

La liaison carbone-carbone  $AB$  est plus courte qu'elle ne le devrait suivant la Fig. 9(b), mais la forte interaction des liaisons  $C=O$  et  $C-OH$  laisse penser qu'il doit y avoir transfert d'électrons, non seulement de  $O_1$  vers  $O_2$ , mais encore de  $O_1$  sur le noyau.

### Conclusion

Ces résultats confirment et précisent la centrosymétrie de la molécule de naphazarine. Par suite, l'existence à l'état cristallin de la molécule centrée de 4-8 di-

## STRUCTURE DE LA FORME C DE LA NAPHTAZARINE

Table 3. Facteurs de structure observé et calculé

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 0 2	38.74	84.29	0 2 II	11.54	12.50	0 5 I	3.91	2.85
4	36.69	-46.61	12	2.45	-4.58	2	14.77	-12.70
6	19.76	13.01	13	n.o.	-1.21	3	n.o.	-5.54
8	13.50	-17.30	14	2.35	-4.83	4	8.51	-5.81
10	7.34	7.69	15	2.74	3.80	5	9.29	8.52
12	11.25	11.54	16	3.13	-3.01	6	6.16	-3.50
14	3.13	-0.82	0 3 I	16.24	9.29	7	17.02	-17.55
16	6.55	5.49	2	24.75	25.14	8	2.35	-0.14
0 1 I	35.22	59.81	3	18.75	16.74	9	16.63	-14.01
2	16.63	18.51	4	34.83	35.39	10	6.30	5.74
3	34.44	-45.28	5	15.07	-13.57	11	3.13	5.57
4	n.o.	2.49	6	6.95	-7.10	12	2.35	2.54
5	33.65	31.43	7	7.73	-5.28	0 6 0	16.63	-15.52
6	47.55	58.40	8	n.o.	-0.40	I	21.33	22.93
7	34.83	34.29	9	7.73	-7.25	2	17.41	-18.06
8	24.75	10.45	10	15.85	15.82	3	24.46	22.04
9	9.69	6.31	11	12.03	-12.83	4	5.38	-2.83
10	15.85	-20.25	12	2.35	-0.11	5	8.90	5.29
11	22.42	12.96	13	3.13	-6.27	6	4.70	-0.82
12	16.34	-16.37	14	10.47	-10.00	7	4.70	3.13
13	2.35	0.18	0 4 0	14.38	-9.53	8	16.24	-15.86
14	10.08	-10.39	I	20.15	-20.17	9	4.70	-4.87
15	6.95	-6.87	2	21.33	-16.28	10	5.77	-5.86
16	4.70	3.16	3	7.34	6.56	11	3.13	-2.04
0 2 0	42.26	-51.44	4	8.90	-6.13	12	n.o.	1.00
I	3.13	4.98	5	12.42	13.90	13	2.45	-2.19
2	15.07	-14.08	6	9.69	6.93	0 7 I	22.40	-18.88
3	31.80	-37.04	7	6.95	-6.51	2	12.42	14.44
4	23.97	16.26	8	13.50	12.39	3	15.16	-12.87
5	33.85	-36.09	9	10.47	10.51	4	7.34	-7.21
6	23.97	20.96	10	14.38	15.14	5	5.77	-5.16
7	2.74	0.07	11	5.77	5.85	6	7.73	-5.11
8	3.13	0.61	12	4.30	0.90	7	3.91	1.93
9	5.09	8.45	13	2.74	-4.16	8	2.35	0.42
10	17.41	-15.34	14	2.35	-2.49	9	3.52	1.10

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
I 6 0	10.57	7.61	I 9 C	3.13	3.14	I 2 4	5.48	-2.32
I	3.13	1.77	I	5.09	3.21	5	41.09	47.07
2	8.61	7.29	2	5.48	3.67	6	19.96	-18.74
3	8.22	-8.72	I C I	n.o.	1.38	7	15.96	+16.30
4	6.26	+7.09	3	10.76	10.08	8	7.83	5.91
5	2.74	4.90	5	26.02	-30.53	9	5.87	-5.05
6	6.26	-5.60	7	14.48	-13.77	10	3.91	-4.23
7	n.o.	1.14	9	2.35	0.52	11	13.70	13.00
8	n.o.	-0.85	11	15.85	19.70	12	14.87	-15.42
9	3.91	-4.59	13	25.63	16.70	13	5.87	6.31
10	2.74	0.04	15	6.26	-5.47	14	2.35	2.24
11	2.74	1.16	17	0.78	0.17	15	1.57	4.22
12	1.96	-1.19	I I I	n.o.	-0.98	16	1.57	-1.57
I 7 0	12.52	12.41	2	1.17	0.95	17	4.70	4.49
I	n.o.	-2.49	3	1.57	-2.27	I 3 I	n.o.	0.74
2	12.91	-16.59	4	8.22	10.06	2	3.13	-2.83
3	n.o.	2.36	5	18.00	-21.27	3	10.57	-10.65
4	3.52	-2.82	6	10.17	9.88	4	1.96	0.60
5	1.57	-1.29	7	15.26	-14.54	5	23.09	-20.64
6	12.13	11.20	8	6.26	-6.64	6	18.00	14.67
7	n.o.	-0.23	9	5.87	6.77	7	3.91	1.26
8	2.74	3.31	10	n.o.	0.54	8	3.13	-3.17
9	1.96	2.66	11	22.31	-22.56	9	2.35	1.60
I 8 0	5.48	-4.31	12	19.96	18.39	10	10.17	7.61
I	n.o.	-0.21	13	11.25	-8.34	11	7.83	1.09
2	n.o.	-1.24	14	5.48	6.08	12	1.57	3.18
3	5.87	-5.72	15	9.78	9.80	13	2.35	2.10
4	n.o.	-0.16	16	1.57	0.34	14	5.48	-4.66
5	n.o.	1.03	I 2 I	2.35	-0.09			
6	n.o.	1.68	2	1.96	-1.00			
7	1.57	-2.02	3	7.83	-5.53			

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 7 10	n.o.	-1.49	I I 15	1.57	2.60	I 3 14	n.o.	6 0.10
11	1.47	1.81	17	1.57	0.80	15	5.48	-4.70
0 8 0	6.16	2.76	I 2 0	5.09	3.10	16	7.44	6.08
I	n.o.	0.43	I	5.48	-5.14	I 4 0	10.96	-8.88
2	6.16	3.44	2	19.57	-21.19	I	18.39	-19.52
3	7.34	-4.93	3	9.39	8.30	2	26.61	-23.84
4	n.o.	-2.46	4	17.61	-19.28	3	2.35	-1.26
5	6.95	-6.91	5	23.48	20.40	4	15.26	-14.77
6	7.13	-6.45	6	n.o.	2.44	5	12.52	+12.03
7	1.37	2.83	7	8.22	-9.54	6	10.96	7.66
8	4.60	-2.95	8	6.65	6.04	7	12.52	-10.28
I 0 I	7.04	-5.63	9	18.39	21.76	8	24.65	-20.45
2	5.48	-8.20	10	18.78	-17.05	9	16.44	-16.16
3	23.48	-20.14	11	21.91	19.33	10	16.83	-12.66
4	2.74	-0.32	12	7.04	-6.87	11	7.04	-4.91
5	12.13	-11.26	13	6.65	-6.22	12	5.48	3.86
11	4.50	3.09	14	4.70	3.63	13	n.o.	-2.04
13	11.54	13.52	15	n.o.	-0.19	14	2.74	-3.63
15	4.89	4.91	16	5.48	-4.14	15	n.o.	1.56
17	7.04	4.25	I 3 0	3.91	-1.07	I 5 0	n.o.	0.69
I 1 I	12.52	-10.89	I	11.74	-10.38	I	n.o.	-0.89
2	6.25	6.28	2	28.96	-27.77	2	4.30	2.55
3	26.61	31.66	3	47.95	-53.11	3	3.13	2.37
4	4.30	4.66	4	20.35	19.39	4	2.35	1.43
5	25.05	20.05	5	20.74	-15.54	5	8.22	5.13
6	1.57	-2.36	6	6.26	6.53	6	9.39	-6.49
7	1.57	1.09	7	7.83	5.18	7	13.11	-8.90
8	1.96	3.15	8	9.00	-9.17	8	19.18	-18.41
9	9.78	-11.24	9	20.35	-19.67	9	9.78	-8.98
10	15.26	12.31	10	9.39	9.60	10	10.96	-9.14
11	21.52	-16.02	11	14.48	-13.98	11	7.04	5.33
12	9.78	8.77	12	3.13	-3.63	12	3.91	3.61
13	5.48	7.49	13	1.57	-5.81	13	1.96	4.90
14	0.78	-0.65				14	1.96	-2.81

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
I 4 I	n.o.	-1.11	I 6 4	11.65	13.72	2 0 2	33.30	-32.95
2	7.83	-4.20	5	5.48	-6.77	4	64.30	101.71
3	14.87	-13.55	6	n.o.	0.83	6	64.70	56.37
4	28.57	-26.68	7	13.31	+8.64	8	16.25	-12.35
5	16.04	-15.69	8	13.31	-12.24	10	5.42	-6.58
6	n.o.	1.28	9	8.22	-6.92	12	18.95	-19.23
7	3.91	+0.80	10	7.83	-10.76	14	3.49	-4.94
8	5.09	4.43	11	7.04	-7.42	16	10.05	5.61
9	5.09	-7.80	12	1.57	-1.89	2 1 0	61.05	-75.44
10	6.65	-4.56	13	3.13	9.19	I	20.35	-20.22
11	14.48	-10.81	I 7 I	n.o.	0.69	2	9.39	4.77
12	n.o.	-0.16	2	12.13	10.94	3	22.70	-24.51
13	7.83	-6.24	3	3.52	1.84	4	n.o.	-0.33
14	1.57	-2.43	4	4.70	-4.95	5	16.04	10.58
15	1.57	-5.43	5	1.57	3.36	6	19.57	17.67
I 5 I	5.87	-6.98	6	n.o.	2.26	7	6.65	-7.73
2	9.61	-5.86	7	n.o.	1.47	8	7.83	-4.65
3	8.22	-6.51	8	1.57	-0.93	9	6.26	9.21
4	22.31	-22.90	9	1.96	0.86	10	3.91	-6.72
5	3.91	3.58	I 8 I	5.48	6.84	11	7.44	4.26
6	n.o.	0.05	2	7.83	0.28	12	n.o.	-4.97
7	n.o.	0.10	3	3.13	-4.00	13	5.87	-5.87
8	4.30	5.12	4	7.44	-6.44	14	6.26	-5.97
9	13.31	-11.55	5	1.96	-2.01	15	5.48	3.77
10	20.74	-18.93	6	1.57	2.65	16	3.13	-2.81
11	9.78	-9.62	7	n.o.	-1.24	2 2 0	11.35	11.66
12	7.83	-4.91	8	10.57	7.73	I	42.26	47.96
13	2.74	-1.51	I 9 I	n.o.	0.51	2	23.48	19.06
14	5.48	0.11	2	n.o.	0.09	3	6.26	6.78
I 6 I	17.22	46.32	2 0 0	32.09	45.43	4	14.87	-10.61
2	2.35	-4.32	5	7.44	-8.26	5	7.44	-8.26
3	4.70	-5.65	6	14.48	-11.23	6	14.48	-11.23

Table 3 (cont.)

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2 2 7	5.48	-3.70	2 4 10	n.o.	0.24	2 7 8	1.57	1.95
8	16.04	14.26	11	n.o.	4.22	2 8 0	10.86	-11.01
9	16.44	-17.07	12	3.91	3.91	1	9.39	7.62
10	10.57	8.49	13	n.o.	-2.52	2	n.o.	-1.67
11	13.31	-16.43	14	8.61	9.34	3	n.o.	0.01
12	2.35	-4.06	2 5 0	8.61	5.00	4	5.87	2.85
13	2.74	-4.70	1	1.96	4.19	4	35.61	-33.65
14	4.70	-4.66	2	16.44	14.30	2	45.79	75.57
15	5.87	5.83	3	2.74	0.55	6	7.83	-11.24
2 3 0	16.83	-13.41	4	2.74	4.40	8	14.47	-11.46
1	1.96	0.88	5	3.52	3.76	10	1.56	1.39
2	17.22	-14.23	6	17.61	-15.07	12	22.30	24.53
3	34.44	36.15	7	11.74	-11.28	14	17.95	17.82
4	9.78	-8.96	8	5.48	-10.84	16	1.57	0.82
5	11.74	10.35	9	1.57	-1.84	2 1 1	61.77	89.40
6	6.26	4.82	2 6 0	1.57	-0.34	2	81.79	166.73
7	9.78	7.70	1	5.87	-2.61	3	47.05	52.78
8	27.78	31.76	2	8.61	-7.19	4	1.96	0.77
9	n.o.	-1.24	3	15.26	-14.01	5	7.04	6.59
10	11.74	11.84	4	4.30	-3.24	6	30.13	-34.79
11	6.26	-8.08	5	2.35	4.23	7	23.48	25.73
12	5.07	-5.85	6	8.61	-6.33	8	3.52	-5.70
13	n.o.	-2.58	7	12.13	9.93	9	4.30	1.44
14	1.96	0.92	8	5.48	-5.16	10	3.52	-0.05
2 4 0	12.52	-12.40	9	4.30	1.93	11	8.61	-11.02
1	9.39	-8.33	10	1.96	3.99	12	12.52	13.96
2	18.78	-18.37	2 7 0	19.37	19.78	13	n.o.	-1.13
3	14.48	16.48	1	10.78	-16.74	14	3.91	4.34
4	9.78	-6.56	2	4.30	2.96	2 1 1	7.04	9.32
5	11.35	-11.37	3	13.70	-10.27	2	32.09	24.93
6	14.47	-13.59	4	5.87	-6.86	3	7.83	11.92
7	1.96	-5.75	5	9.78	-6.86	4	14.87	-13.77
8	9.78	-9.57	6	5.48	5.73	5	3.52	-1.52
9	10.39	10.72	7	1.96	-2.97			

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
3 1 6	n.o.	1.46	3 3 10	9.78	8.62	3 6 0	7.83	-9.04
7	10.96	10.43	11	n.o.	0.63	1	10.96	-9.80
8	3.52	3.81	12	6.65	-6.64	2	3.91	-2.38
9	5.87	3.92	13	3.13	-0.62	3	n.o.	1.03
10	3.13	4.12	14	1.57	1.69	4	10.57	7.14
11	7.44	-8.83	3 4 0	n.o.	-0.28	5	6.26	3.20
12	4.30	4.23	1	16.04	12.44	6	7.83	5.71
13	1.96	-3.24	2	15.26	-15.77	7	n.o.	0.30
14	n.o.	1.39	3	23.48	21.55	8	6.65	5.50
15	5.09	-3.34	4	8.22	-7.29	9	3.91	-2.90
3 2 0	27.39	-27.14	5	16.04	-13.96	10	1.96	-2.13
1	32.48	-36.33	6	15.26	-13.60	11	5.48	-6.48
2	13.70	-12.36	7	12.91	-12.21	12	n.o.	-1.84
3	12.52	-9.92	8	22.70	-22.39	3 7 0	9.00	-7.96
4	12.13	11.97	9	10.96	9.73	1	n.o.	1.64
5	n.o.	-0.03	10	4.70	2.17	2	6.65	-7.55
6	5.09	-6.59	11	5.87	5.72	3	n.o.	0.75
7	2.35	-1.79	12	4.30	-0.41	4	6.65	5.57
8	18.50	-19.47	13	n.o.	1.08	5	3.13	-2.87
9	10.96	10.84	14	16.83	-7.29	6	n.o.	-0.25
10	16.83	-15.52	3 5 0	5.87	2.55	7	n.o.	2.08
11	3.42	-6.75	1	5.48	-6.13	8	1.96	0.19
12	n.o.	0.28	2	11.35	-11.44	9	n.o.	0.22
13	4.30	-4.10	3	3.91	-2.58	3 8 0	8.22	7.70
3 3 0	20.35	-16.23	4	2.74	0.15	1	n.o.	-3.16
1	29.74	-27.58	5	n.o.	0.16	2	4.70	4.48
2	3.91	5.46	6	2.74	-4.64	3	n.o.	1.26
3	9.00	-9.73	7	5.48	-4.48	4	6.26	-4.96
4	14.48	12.87	8	3.52	0.20	3 0 1	12.13	-14.43
5	4.70	4.86	9	3.91	1.05	3	n.o.	3.75
6	20.35	-21.38	10	1.57	-2.88	5	8.07	6.91
7	30.35	-29.85	11	3.13	0.75	7	19.37	23.21
8	1.57	1.10	12	4.70	-2.46	9	2.74	3.07
9	27.78	-26.54	13	7.83	-5.25			

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2 2 6	7.44	-7.85	2 4 10	9.39	-8.56	2 7 1	8.22	-10.02
7	29.74	34.27	11	10.17	8.89	2	9.00	-4.32
8	31.31	34.66	12	n.o.	0.09	3	7.44	4.68
9	20.35	19.13	13	n.o.	-2.25	4	1.57	-0.05
10	n.o.	-0.07	14	1.96	-3.05	5	8.61	5.52
11	10.96	9.39	15	5.87	-6.49	6	n.o.	-0.59
12	15.85	-15.63	2 5 1	n.o.	2.04	7	3.91	1.20
13	5.48	6.02	2	7.44	8.06	8	2.35	2.90
14	4.30	-6.09	3	34.85	-36.16	9	8.22	-7.93
15	5.87	-7.41	4	17.22	16.24	10	n.o.	-2.63
16	n.o.	-1.74	5	17.61	-13.78	11	6.26	-4.86
17	5.48	-6.47	6	11.74	8.36	2 8 1	9.00	-9.89
2 3 1	32.87	-30.03	7	1.96	1.25	2	1.96	-2.61
2	12.13	-12.67	8	7.44	5.82	3	3.52	-3.06
33	7.83	-3.95	9	9.00	-7.24	4	n.o.	0.94
4	4.70	0.62	10	15.26	12.99	5	5.09	-6.36
5	23.48	-23.23	11	4.70	5.61	6	6.65	-4.38
6	7.83	4.88	12	6.65	7.86	7	3.52	-4.90
7	2.35	-4.50	13	5.48	4.50	8	5.09	-3.07
8	3.91	-3.35	14	1.57	-2.02	3 0 1	18.78	23.75
9	10.96	10.14	2 6 1	12.91	10.09	3	27.59	25.13
10	4.30	-3.94	2	17.61	-15.52	5	n.o.	-0.76
11	n.o.	-0.17	3	17.61	17.72	7	n.o.	-3.00
12	5.48	-1.96	4	21.13	-21.10	9	7.63	-6.13
2 4 1	n.o.	0.65	5	5.87	4.45	11	8.80	10.64
2	12.52	9.44	6	1.57	1.63	13	4.89	5.62
3	n.o.	0.63	7	3.52	-1.88	15	3.52	-1.97
4	19.96	19.16	8	n.o.	-1.77	3 1 0	10.17	-11.63
5	8.61	10.05	9	9.00	-8.59	1	7.04	-6.29
6	16.04	13.39	10	1.96	-5.02	2	2.74	-5.19
7	10.57	-7.35	11	4.70	-3.66	3	15.26	14.45
8	5.09	-7.99	12	2.35	3.28	4	3.13	-1.65
9	5.87	4.32	13	1.96	3.51	5	3.52	1.14

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
3 0 11	3.52	-3.70	3 2 15	n.o.	1.25	3 5 2	13.70	14.43
13	30.92	30.08	16	3.52	5.45	3	13.70	-12.22
15	11.35	10.18	3 3 1	15.65	13.44	4	8.22	-5.32
3 1 1	4.70	-4.14	2	7.44	-7.83	5	n.o.	-1.66
2	1.57	2.06	3	n.o.	-1.77	6	20.74	-25.87
3	1.57	3.36	4	2.74	-0.78	7	n.o.	-0.48
4	n.o.	0.72	5	4.30	-2.55	8	7.04	6.86
5	n.o.	1.63	6	10.57	10.27	9	8.22	-6.79
6	10.57	7.70	7	7.04	8.46	10	4.30	4.40
7	28.96	-34.69	8	1.57	1.33	11	5.09	-6.65
8	9.78	9.87	9	8.22	4.87	12	6.26	-6.45
9	6.65	-5.86	10	n.o.	-1.13	13	5.09	-4.32
10	7.04	-6.31	11	2.35	3.79	3 6 1	n.o.	0.68
11	1.57	1.78	12	2.35	-3.02	2	9.00	-10.03
12	12.13	11.87	13	3.91	3.06	3	6.65	7.31
13	5.48	-4.59	14	4.30	-3.58	4	9.00	-8.39
14	19.96	17.82	15	2.35	2.86	5	12.13	-11.33
15	1.96	2.38	3 4 1	1.96	-2.97	6	n.o.	-1.31
2 2 1	5.87	-2.98	2	n.o.	-0.93	7	n.o.	-3.06
3	3.13	-2.26	3	n.o.	3.79	8	n.o.	1.95
4	1.57	-2.97	4	3.91	-2.97	9	1.96	2.01
5	5.09	+2.98	5	14.48	-14.70	10	3.13	-2.78
6	6.26	6.05	6	5.87	5.39	11	12.52	-11.08
7	14.87	-12.69	7	8.22	-7.88	12	10.17	-9.40
8	12.13	9.78	8	1.96	0.86	3 7 1	2.35	1.02
9	11.35	-11.78	9	7.44	6.96	2	3.52	4.70
10	4.70	-3.52	10	1.57	-3.21	3	2.35	1.39
11	1.57	1.76	11	n.o.	-0.13	4	2.35	1.60</

Table 3 (cont.)

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
7 9	4.70	4.06	4 2 0	9.69	-8.49	4 4 1	n.o.	-5.00	7 5 13	6.26	3.63	5 1 0	8.80	-9.74	5 3 5	23.77	-20.54
10	6.65	-8.95	1	21.43	24.25	2	16.34	16.87	6 1	n.o.	-0.03	1	15.65	-16.15	6	9.00	-5.29
5 8 1	5.09	5.55	2	9.69	7.96	3	4.30	-5.04	2	4.30	3.88	2	7.14	8.04	7	19.08	-17.18
2	3.91	4.37	3	n.o.	+3.88	4	7.55	-6.20	3	3.82	-1.30	3	3.53	3.92	8	16.63	13.86
3	5.09	5.14	4	n.o.	-2.81	5	13.99	-12.34	4	n.o.	-3.33	4	n.o.	-2.50	9	1.66	3.22
4	3.52	2.41	5	18.10	17.76	6	18.49	-21.75	5	9.29	-7.52	5	5.09	-4.21	10	n.o.	-0.08
5	n.o.	-0.31	6	17.61	16.56	7	3.03	5.13	6	4.30	0.26	6	7.73	-7.55	11	n.o.	2.75
4 0 0	25.24	-27.15	7	10.17	8.65	8	9.59	-9.95	7	4.21	-2.03	7	n.o.	-1.89	12	5.58	-3.49
2	n.o.	-2.53	8	16.04	15.95	9	4.89	5.16	8	3.33	3.38	8	6.26	-5.17	13	8.90	-3.85
4	28.57	22.10	9	7.04	-9.99	10	3.82	-3.81	9	2.05	1.77	9	8.12	-10.01	5 4 0	5.58	-6.10
6	3.44	-3.61	10	5.77	-5.05	11	5.48	-4.38	10	4.40	-3.61	10	n.o.	0.27	1	10.17	12.72
8	3.91	3.07	11	3.91	-5.26	12	2.84	-1.30	11	5.19	-6.13	11	n.o.	2.32	2	6.65	-4.14
10	n.o.	-5.92	12	n.o.	0.25	13	2.45	+1.36	12	n.o.	2.32	12	n.o.	2.32	3	3.03	-3.73
12	12.03	-10.68	13	3.03	-2.11	4 5 0	n.o.	0.04	13	2.84	2.37	4	n.o.	2.37	4	n.o.	-0.41
14	3.33	1.43	14	6.16	3.61	1	16.93	-18.28	5 2 0	11.74	-9.85	5	n.o.	-2.44	5	n.o.	-2.44
4 1 0	28.67	32.59	4 3 0	6.16	-4.22	2	2.64	-0.88	1	5.19	-5.63	6	12.91	-13.35	6	12.91	-13.35
1	12.82	12.52	1	n.o.	1.12	3	3.03	-1.69	4	2.25	-2.63	7	18.49	15.04	7	18.49	15.04
2	30.52	-29.69	2	n.o.	+0.36	4	n.o.	0.76	5	n.o.	0.70	8	10.27	-10.22	8	10.27	-10.22
3	27.88	25.29	3	7.63	-6.89	5	3.62	1.46	6	2.25	-3.89	9	1.66	1.91	9	1.66	1.91
4	37.86	-36.71	4	10.47	-11.12	6	7.34	4.83	7	4.753	-7.83	10	n.o.	0.82	10	n.o.	0.82
5	10.17	5.43	5	13.89	-12.55	7	6.46	-7.72	8	5.2074	-19.95	11	7.92	-3.58	11	7.92	-3.58
6	3.72	4.74	6	10.17	-8.57	8	8.80	8.92	9	5.58	-6.82	12	7.83	-3.58	12	7.83	-3.58
7	6.75	-5.06	7	17.61	18.34	9	n.o.	0.57	4	n.o.	1.44	8	6.65	-6.37	5 5 0	3.03	4.26
8	n.o.	-1.27	8	n.o.	-1.20	10	n.o.	-0.07	5	1.37	0.15	9	4.50	4.24	1	13.50	-11.62
9	7.14	-10.54	9	11.15	13.20	11	n.o.	1.50	6	2.25	2.25	10	4.30	-6.31	2	11.55	11.83
10	n.o.	0.18	10	1.37	-2.61	12	7.44	-8.28	11	n.o.	7.78	11	n.o.	0.87	3	7.63	5.55
11	14.67	-15.01	11	1.37	2.32	4 6 0	8.80	-7.47	12	3.23	2.47	12	3.62	-2.98	4	4.21	0.84
12	n.o.	1.46	12	6.46	6.01	1	7.34	-4.86	5	5.87	7.44	5 3 0	2.84	0.01	5	3.13	2.12
13	2.25	1.65	13	n.o.	0.82	2	10.76	-10.66	7	10.17	8.59	1	10.27	7.46	6	12.13	9.78
14	1.37	-0.62	14	7.53	5.13	3	10.17	-8.23	9	3.60	-2.72	2	n.o.	-2.20	7	6.85	-7.08
15	4.21	3.27	4 4 1	17.02	15.22	4	n.o.	1.85	11	n.o.	0.07	3	3.03	-3.07	8	2.05	1.93
									13	2.35	-2.27	4	17.22	-14.80	9	5.48	-5.98
															10	7.63	-4.62

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
4 6 5	n.o.	-0.09	4 1 5	n.o.	-2.14	4 3 5	12.42	-10.57	5 6 0	9.88	-9.30	5 1 7	15.19	-3.13	5 3 9	1.37	0.55
6	n.o.	1.12	6	6.75	-5.86	7	4.21	0.23	1	4.30	4.00	8	15.75	14.21	10	n.o.	0.21
7	n.o.	0.18	7	13.99	-13.90	8	n.o.	2.90	2	n.o.	0.68	9	3.62	-2.10	11	5.77	-5.01
8	27.25	2.25	8	3.23	2.49	9	18.49	18.72	3	n.o.	0.22	10	6.65	6.23	12	n.o.	0.45
9	3.03	4.27	9	n.o.	-2.25	10	18.00	19.92	4	n.o.	1.75	11	n.o.	+0.50	13	n.o.	0.74
10	4.39	6.06	10	4.99	-5.52	11	1.37	0.84	5	n.o.	-0.34	12	3.03	-3.05	14	5.09	-4.46
4 7 0	3.52	1.81	11	3.82	-3.03	12	8.51	7.01	6	n.o.	0.32	13	n.o.	-0.09	5 4 1	5.09	3.77
1	2.25	2.47	12	7.83	8.47	13	6.16	-4.62	7	n.o.	1.11	14	12.03	11.11	2	3.62	-1.97
2	n.o.	-0.43	13	3.62	-4.16	14	n.o.	-1.40	8	n.o.	1.28	15	6.95	8.23	3	9.10	8.18
3	3.23	-0.44	14	15.75	16.63	4 4 1	9.00	-6.02	9	2.45	-4.12	16	6.55	6.45	4	13.40	-13.42
4	8.32	5.51	15	2.45	3.25	2	n.o.	-0.35	5 7 0	n.o.	0.60	5 2 1	16.93	-17.29	5	6.55	5.31
5	5.07	-5.73	16	4.70	5.74	3	5.09	-3.47	1	2.74	1.05	2	12.42	10.35	6	6.36	3.74
6	7.83	6.42	4 2 1	19.57	19.16	4	20.25	-20.59	2	2.74	-1.46	3	10.47	-10.31	7	11.74	-9.54
7	n.o.	0.10	2	27.78	28.96	5	18.10	19.65	3	2.25	-0.09	4	1.66	3.09	8	12.23	12.76
8	3.82	1.49	3	55.47	68.35	6	20.70	-19.26	4	2.74	-1.50	5	1.66	3.28	9	2.25	2.49
4 8 0	11.94	-11.87	4	42.95	51.80	7	8.51	+4.12	5	2.74	2.88	6	n.o.	0.33	10	5.19	-4.90
1	n.o.	1.58	5	20.84	20.77	8	4.89	-4.38	7	2.84	2.02	11	9.59	8.27	11	9.59	8.27
2	2.45	1.37	6	14.28	-11.71	9	6.26	3.55	8	5.67	-6.77	12	1.66	-3.22	12	1.66	-3.22
3	n.o.	2.32	7	5.67	4.65	10	4.99	-4.59	9	5.28	-6.26	13	n.o.	1.00	13	n.o.	1.00
4	2.64	-3.95	8	5.77	-6.30	11	10.17	8.64	5 0 1	7.53	-9.96	10	n.o.	-1.42	14	2.25	0.47
4 0 2	23.77	-20.77	9	5.09	4.81	12	6.65	-5.63	3	3.13	3.40	11	4.30	-3.44	5 5 1	14.87	13.55
4	22.70	-26.02	10	12.33	9.00	4 5 1	6.07	-3.55	5	2.74	-3.09	12	n.o.	0.93	2	3.13	-4.31
6	12.82	14.78	11	2.05	-4.46	2	5.97	2.90	7	10.27	7.04	13	1.37	-1.52	3	6.16	-5.53
8	27.59	28.84	12	n.o.	-0.34	3	13.99	-12.00	9	28.18	27.36	14	5.97	5.91	4	10.17	10.62
10	8.41	10.12	13	1.37	0.30	4	22.40	20.61	11	2.35	-1.81	15	1.37	2.80	5	9.49	-8.18
12	8.41	-9.65	14	2.45	2.91	5	17.52	-15.27	13	5.87	4.67	5 3 1	n.o.	-0.51	6	5.58	-4.17
14	7.14	-9.88	15	1.96	2.49	6	21.13	19.88	15	17.61	16.91	2	n.o.	-0.31	7	n.o.	0.35
16	1.37	0.56	16	1.37	1.03	7	n.o.	1.81	3	18.69	23.35	3	n.o.	1.00	8	6.46	-6.29
4 1 1	17.41	21.06	4 3 1	21.62	-21.74	8	n.o.	0.56	4	13.70	-14.02	4	n.o.	1.65	9	n.o.	0.21
2	17.41	14.89	2	9.29	7.22	9	1.66	0.27	5	n.o.	-3.19	5	n.o.	-1.17	10	3.62	2.62
3	30.43	30.44	3	12.82	10.64	10	4.01	-3.18	6	n.o.	-0.91	6	n.o.	-0.65	11	0.98	0.44
4	18.59	16.53	4	n.o.	1.88	11	1.37	0.91	7	2.05	2.90	7	9.88	8.85	12	n.o.	-0.73
			5	7.34	5.87	12	n.o.	0.93	8	n.o.	1.25	8	9.10	-8.57	13	0.98	1.66



Table 3 (cont.)

h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>	h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>	h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>
5 6 1	n.o.	-2.87	6 1 5	12.42	11.62	6 4 6	7.43	7.83
2	4.50	3.39	6	10.27	8.25	7	n.o.	-2.65
3	n.o.	0.74	7	2.25	0.36	8	3.42	5.03
4	2.05	-1.94	8	5.38	-4.09	9	2.84	-2.53
5	2.45	-0.95	9	9.59	-10.87	6 5 0	14.28	-13.93
6	7.14	-6.07	10	2.74	3.02	1	5.87	-3.40
7	7.14	-7.45	6 2 0	9.10	10.33	2	1.37	-4.50
8	6.16	-5.90	1	19.18	-19.22	3	n.o.	0.31
9	0.98	-2.14	2	11.54	9.44	4	n.o.	-5.00
10	1.37	4.55	3	19.86	-19.39	5	5.87	-6.20
11	1.66	-4.03	4	2.25	-5.03	6	7.34	8.56
5 7 1	5.38	-4.29	5	7.53	8.20	7	n.o.	-1.30
2	3.91	3.48	6	6.95	7.72	8	7.44	7.71
3	1.66	-2.54	7	7.14	8.22	9	5.38	4.92
4	n.o.	0.12	8	n.o.	-2.08	6 6 0	9.20	-3.07
5	n.o.	-1.23	9	5.67	7.33	1	n.o.	2.00
6	4.21	-3.79	6 3 0	6.26	8.51	2	n.o.	1.17
7	4.40	-4.52	1	4.40	3.00	3	n.o.	-0.11
5 8 1	n.o.	0.31	2	4.89	-2.97	4	n.o.	-0.37
2	5.77	-5.51	3	10.09	-16.03	5	6.07	5.84
6 0 0	n.o.	1.85	4	14.09	-11.45	6	2.84	-2.94
2	13.50	-13.54	5	6.16	-4.40	7	4.79	5.12
4	n.o.	-0.11	6	7.34	-8.79	6 7 0	n.o.	1.82
5	n.o.	-3.23	7	7.34	7.64	6 0 2	21.03	21.84
8	9.39	-11.86	8	3.82	-4.66	4	n.o.	2.67
10	9.39	-7.97	9	3.91	-2.67	6	n.o.	-1.30
12	3.42	3.76	6 4 0	6.36	6.426	8	5.09	-4.55
6 1 0	9.10	10.55	1	4.40	-3.24	10	n.o.	-0.59
1	8.71	8.96	2	n.o.	0.70	12	n.o.	2.13
2	11.54	-8.52	3	1.37	2.60	14	9.78	-11.60
3	10.76	9.96	4	n.o.	1.51			
4	9.88	10.51	5	4.89	-5.98			

h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>	h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>	h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>
7 3 7	n.o.	-2.87	7 1 1	4.99	6.07	7 4 2	6.65	5.83
8	n.o.	2.31	2	10.57	-11.39	3	6.36	-6.20
9	5.87	-4.67	3	8.51	7.78	4	n.o.	-0.41
7 4 0	n.o.	44.28	4	8.32	-7.62	5	6.85	6.29
1	3.82	2.48	5	4.21	4.61	6	7.83	-7.55
2	6.46	4.90	6	n.o.	-0.49	7	5.09	4.29
3	1.37	3.08	7	n.o.	-2.00	8	4.30	3.93
4	n.o.	2.03	8	2.45	2.11	9	3.82	-3.52
5	11.74	9.95	9	2.84	2.54	7 5 1	5.87	7.90
6	9.20	-9.18	10	7.83	8.54	2	n.o.	-0.70
7	n.o.	0.44	11	4.40	6.99	3	5.87	5.68
8	7.34	-4.36	7 2 1	5.87	7.14	6 1	6.26	7.59
7 5 0	5.38	5.89	2	n.o.	2.67	2	n.o.	3.22
1	n.o.	1.29	3	n.o.	-1.43	2	n.o.	4.89
2	n.o.	-1.02	4	n.o.	-0.69	3	n.o.	0.19
3	n.o.	0.21	5	n.o.	-0.58	8 0 0	n.o.	9.01
4	6.55	5.90	6	n.o.	-1.39	2	7.53	14.32
5	10.37	-8.33	7	n.o.	1.13	4	16.83	14.32
6	8.80	9.18	8	3.82	3.77	6	3.91	-5.96
7 6 0	n.o.	-6.08	9	4.30	-4.23	8	5.87	-6.39
1	n.o.	0.68	10	5.09	6.89	8 1 0	n.o.	-0.51
2	n.o.	0.79	7 3 1	n.o.	-3.65	1	8.51	-9.10
3	1.66	-0.20	4	n.o.	-0.17	2	4.60	-4.17
4	n.o.	-1.19	5	5.87	1.02	3	n.o.	2.33
7 0 1	12.72	-14.48	4	5.58	1.02	4	7.34	6.86
3	18.39	-19.85	5	9.29	-8.82	5	5.77	4.44
5	1.96	-0.17	6	10.08	8.61	6	5.97	6.52
7	n.o.	-1.33	7	n.o.	0.08	7	4.60	-4.19
9	11.06	9.76	8	5.87	-5.22	8	3.91	4.83
11	6.45	8.12	9	6.75	6.89	8 2 0	4.50	4.17
13	3.91	-1.74	7 4 1	n.o.	-2.57	1	13.21	-12.32
			2	6.75	-8.22	2	6.75	-8.22

h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>	h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>	h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>
6 1 1	n.o.	1.14	6 3 5	21.23	23.22	7 0 1	7.04	6.28
2	5.98	-6.83	6	29.06	32.70	3	4.70	-4.39
3	10.27	-11.25	7	9.69	-9.21	5	4.50	-5.66
4	2.05	-1.46	8	7.14	5.71	7	8.22	-8.91
5	5.77	-7.26	9	6.65	-5.25	9	4.89	-5.25
6	3.91	5.45	6 4 1	6.26	6.17	7 1 0	4.79	4.60
7	3.91	-2.88	2	6.16	-5.64	1	n.o.	1.02
8	8.80	10.44	3	n.o.	-0.87	2	n.o.	-1.74
9	n.o.	0.63	4	4.01	-3.17	3	12.62	-12.23
10	7.34	8.78	5	18.78	17.78	4	13.50	-11.08
11	5.48	6.52	6	13.89	-13.45	5	15.46	-13.72
12	n.o.	-1.21	7	14.48	12.79	6	4.89	-3.97
13	n.o.	-0.40	8	-11.74	-11.70	7	n.o.	-1.19
14	1.66	-3.21	9	1.66	1.99	8	n.o.	-1.89
15	3.52	-3.92	6 5 1	4.21	-2.17	9	1.37	-1.97
6 2 1	n.o.	-1.41	2	3.82	4.57	7 2 0	n.o.	-1.69
2	11.06	-11.38	3	n.o.	-0.82	1	3.13	-0.75
3	15.36	16.28	4	4.89	-4.00	2	7.53	-7.79
4	12.72	13.69	5	n.o.	-2.88	3	15.36	-14.27
5	12.42	13.50	6	3.13	-1.42	4	14.38	-11.84
6	12.42	11.27	7	n.o.	0.38	5	10.57	-9.39
7	3.52	-4.35	8	3.82	-3.05	6	n.o.	0.90
8	2.45	-3.11	9	1.37	0.91	7	5.28	6.21
9	3.91	-5.18	6 6 1	5.28	-5.02	8	1.66	-0.44
10	n.o.	1.22	2	n.o.	-2.17	9	3.13	4.38
11	n.o.	-0.13	3	n.o.	-0.54	10	4.01	-4.00
12	2.45	-4.62	4	n.o.	0.36	7 3 0	n.o.	0.22
13	2.45	3.89	5	2.05	-2.31	1	n.o.	1.12
14	2.05	-1.53	6	2.74	2.90	2	4.60	-4.86
6 3 1	n.o.	-1.93	7	n.o.	0.02	3	n.o.	-3.67
2	7.04	-7.27	8	3.52	4.76	4	4.50	-4.08
3	14.48	15.47	9	5.87	-5.22	5	n.o.	-1.25
4	22.11	24.75	6 7 1	3.91	-4.27	6	4.21	2.53

h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>	h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>	h k l	P <sub>o</sub>	P <sub>c</sub>
8 2 3	5.97	-6.69	8 1 9	1.76	-0.019	9 1 0	2.80	-2.34
4	2.84	-3.08	10	1.96	-1.40	1	8.02	-7.83
5	1.37	1.05	8 2 1	n.o.	0.04	2	13.70	-11.45
6	n.o.	-0.95	2	n.o.	1.96	3	5.77	-5.59
7	n.o.	1.34	3	4.50	-5.88	4	6.26	-4.50
8	7.24	-6.82	4	3.13	-0.61	5	4.30	4.33
8 3 0	11.06	-9.35	5	3.13	-2.80	6	n.o.	-0.41
1	7.53	7.30	6	n.o.	-2.80	9 2 0	2.50	-3.09
2	n.o.	-1.66	7	5.09	3.89	1	3.13	-2.91
3	n.o.	-2.92	8	8.12	-9.69	2	3.13	-4.76
4	5.48	0.60	9	6.55	7.25	9 3 0	5.28	2.57
5	1.37	1.40	10	3.13	-2.14	1	3.62	2.22
6	2.84	3.12	11	3.13	4.78	1	1.57	2.60
7	4.70	-3.99	8 3 1	4.70	4.85	3	7.53	-9.48
8 4 0	n.o.	-3.16	2	5.19	5.03	5	9.98	-11.54
1	n.o.	1.35	3	4.79	-5.15	7	1.96	-2.60
2	n.o.	-0.33	4	n.o.	2.15	9	0.98	1.65
3	n.o.	-0.54	5	4.40	5.59	9 1 1	n.o.	1.42
4	n.o.	4.96	6	15.05	16.94	2	n.o.	-0.33
5	2.74	-2.70	7	n.o.	-1.61	3	4.40	-5.95
8 0 2	9.39	11.26	8	14.48	14.27	4	5.97	-7.41
4	n.o.	-1.60	9	10.17	-9.84	5	2.45	-3.09
6	5.09	-4.44	8 4 1	7.34	6.09	6	2.45	-1.97
8	2.74	-0.24	2	9.78	-8.65	7	1.37	-1.19
10	4.69	-6.81	3	1.76	1.12	9 2 1	n.o.	2.40
8 1 1	n.o.	-0.15	4	n.o.	0.08	2	n.o.	-0.39
2	n.o.	0.67	5	7.83	8.98	3	n.o.	1.22
3	3.03	2.61	6	12.72	14.15	4	3.13	-1.22
4	6.36	8.03	7	12.42	14.26	5	n.o.	-0.24
5	2.74	-2.99	8	6.65	6.08	6	3.62	-3.44
6	n.o.	-0.04	8 0 1	2.80	-2.34	7	5.09	5.88
7	n.o.	0.64	3	17.61	-16.27	8	n.o.	-1.61
8	1.76	-2.46	5	4.89	-4.50	3	4.21	4.63

hydroxy 1-5 naphthoquinone, conduit à envisager le cas où des forces de liaison intermoléculaire, même très faibles, mises en jeu dans le cristal, suffisent pour déformer la molécule. On peut ainsi prévoir que, si les différences d'énergie entre plusieurs configurations possibles d'une molécule sont de l'ordre des énergies de liaison intermoléculaire, la molécule tendra vers la configuration de plus haute symétrie pour former l'édifice cristallin le plus compact.

Ce travail a été effectué en grande partie à l'I.R. CH.A., dans le laboratoire de Monsieur J. Mering. L'auteur est particulièrement reconnaissant à Mademoiselle C. Stora, directeur du Laboratoire de Chimie Cristallographique, d'avoir mis à sa disposition le

photosommateur de von Eller, et les crédits nécessaires au raffinement de la structure.

### Références

- BILLY, C. (1955). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 887.  
 BORGES, O. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 867.  
 COCHRAN, W. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 634.  
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.* **78**, 157.  
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structure*, p. 288. London: Bell.  
 PASCARD-BILLY, C. (1960). Thèse Université Paris. Sous presse.  
 ZAHN, K. & OCHWEIT, P. (1928). *Ann.* **462**, 72.

*Acta Cryst.* (1962). **15**, 528

## Thermal Expansion of Magnesium Fluoride

BY K. V. KRISHNA RAO, S. V. NAGENDER NAIDU AND P. L. N. SETTY

*Physics Department Osmania University Hyderabad-7 India*

(Received 24 August 1961 and in revised form 28 September 1961)

A precision determination of the lattice constants of magnesium fluoride, in the temperature range 30 to 640 °C., has been made, using a Unicam 19 cm. high-temperature powder camera and Cohen's analytical method. From these data, the coefficients of thermal expansion,  $\alpha_{11}$  and  $\alpha_{12}$  have been evaluated by a graphical method. Both the coefficients are found to show a parabolic variation with temperature.

### Introduction

The thermal expansion of magnesium fluoride was studied by Klemm (1928) and Duncanson & Stevenson (1958) by the dilatometer method. No X-ray study of the thermal expansion of this substance seems to have been made so far. Though many investigators determined its cell constants, the accuracy of the values is not high. Hence, it is thought desirable to determine accurately the cell constants of magnesium fluoride at various temperatures and study the thermal expansion.

### Experimental

The powder photographs at temperatures, ranging from 30 to 640 °C., were taken by a Unicam 19 cm. high-temperature powder camera, using Cu  $K\alpha$  radiation from a Raymax 60 diffraction unit. To get sharp lines in the high-angle region, it was found necessary to pre-heat the powder to 900 °C. Temperature control to within 1 °C. was obtained with the use of a voltage stabiliser and a variac. Aluminium was used as a standard to estimate the specimen temperature. Fig. 1

shows the powder photographs of magnesium fluoride at various temperatures.

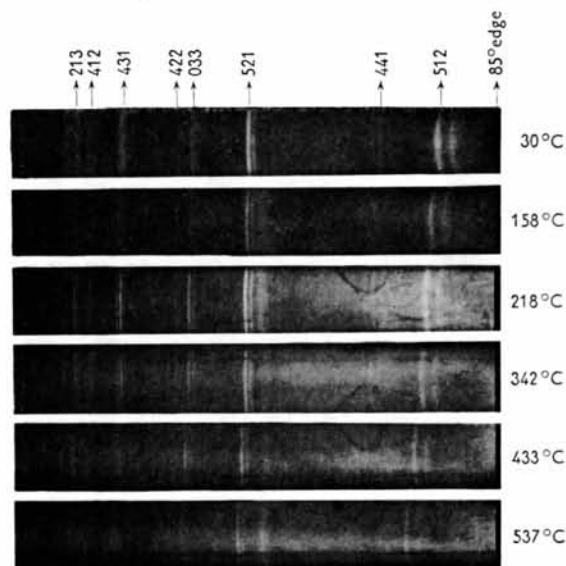


Fig. 1. Powder photographs of  $MgF_2$  at various temperatures.