

motion of the oxygen atoms about the c axis was being displayed on the ϱ^* map.

We have computed ϱ^* maps using our F_{obs} as coefficients. In the first case, we restricted the summation to the twenty independent terms used by SVD. The map is shown in Fig. 2. In agreement with the SVD observation, there is some indication of reniform character, of curvature of the contours about the origin.

The calculation was then repeated with all fifty (Mo $K\alpha$ +Cu $K\alpha$) F_{obs} 's as coefficients, and these results are shown in Fig. 3. Reniform character of the electron density contours is not detectable; its presence in Fig. 2 and in the SVD map is probably a computational artifact arising from the use of an insufficient number of terms in the summation.

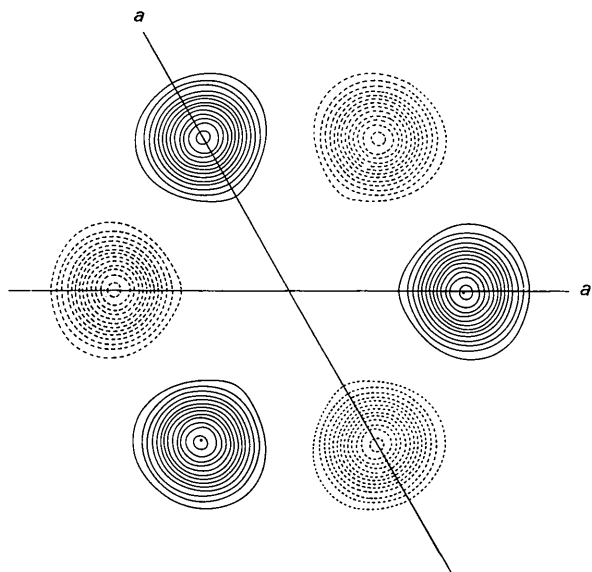


Fig. 3. $\varrho(xy\frac{1}{2}) - \varrho(xy\frac{3}{2})$: 50 terms

Acta Cryst. (1965). **18**, 693

Localisation des Atomes d'Hydrogène dans l'Acide Adipique $\text{COOH}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$

PAR J. HOUSTY ET M. HOSPITAL

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 14 mars 1964)

The crystal structure of adipic acid has been recomputed to determine the positions of hydrogen atoms. Crystals of $\text{COOH}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$ are monoclinic, space group $P2_1/c$, 2 molecules in a unit cell with lattice constants $a = 10.01$, $b = 5.15$, $c = 10.06$ Å, $\beta = 136^\circ 45'$. Least-squares refinement on 380 visually estimated intensities was used to obtain optimum values for positional and thermal parameters. The value of R is 8%.

Introduction

Nous nous proposons d'étudier les propriétés physiques des monocristaux de diacides saturés jusqu'à l'acide tétradécanedioïque ($\text{COOH}[\text{CH}_2]_{12}\text{COOH}$). Dans le

In the present work efforts have also been made to determine the shape and orientation of the thermal ellipsoid of the oxygen atom in calcite as a function of temperature. One principal axis of the ellipsoid (r_{I}) coincides with the a axis of the unit cell by symmetry. The other two principal axes (r_{II} and r_{III}) lie in the plane normal to a . To specify their orientation, an angle α is defined as the angle which the long axis of the ellipsoid makes with the c axis. This measurement is made from the positive c direction towards the negative b^* direction.

The magnitudes of the principal axes of the ellipsoid at three temperatures are listed in Table 4. In view of the anomalous behavior of b_{11} at 130°K, and the large error in b_{11} at other temperatures, little can be said about the variation of (r_{I}) with temperature. (r_{II}) and (r_{III}) increase in length with increasing temperature, as expected. The angle α appears to increase slightly between 130°K and room temperature. The C–O bond length does not change significantly in the temperature range studied.

References

- BRAGG, W. L. (1914). *Proc. Roy. Soc. A*, **89**, 68.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). *A Crystallographic Least Squares Refinement Program for the IBM 704*. ORNL-59-4-37, Oak Ridge National Laboratory.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A FORTRAN Crystallographers Least Squares Program*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory.
 ELLIOTT, N. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1380.
 SASS, R. L., VIDALE, R. & DONOHUE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 567.
 SCHIEBOLD, E. (1919). *Abh. sächs. Ges. (Akad.) Wiss. Math.-Phys. Kl. Nr. 2*, 68.
 VOIGT, W. (1928). *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig & Berlin: Teubner.
 WYCKOFF, R. W. G. (1920). *Amer. J. Sci.* **50**, 317.

cadre de cette étude nous avons déterminé la structure cristalline des acides subérique et azélaïque. (Housty & Hospital, 1964).

La structure de l'acide adipique a déjà été faite par MacGillavry (1928) puis reprise par Morrison & Ro-

bertson (1949); ces auteurs ont donné les positions des atomes de carbone et d'oxygène. Mais, dans le meilleur des cas le coefficient de reliabilité R est supérieur à 0,20 pour tout l'espace réciproque.

Il nous a paru intéressant de reprendre cette structure pour déterminer la position des hydrogènes et pour en améliorer la précision.

Partie expérimentale

Cristallisation

On a obtenu des plaquettes monocristallines par lente évaporation à température constante (40 °C) d'une solution d'acide adipique dans l'eau. Les cristaux ainsi obtenus présentent un clivage (010) facile. Ce clivage nous a permis de tailler un prisme allongé suivant la rangée [100].

Paramètres de la maille et groupe spatial

Les clichés de diffraction ont été réalisés avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Les paramètres de la maille sont:

$$a_o = 10,01 \pm 0,01, \quad b_o = 5,15 \pm 0,01, \quad c_o = 10,06 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta = 136^\circ 45'$$

Le groupe spatial est $P2_1/c$. La densité observée est égale à 1,360; la densité calculée avec deux molécules dans la maille est $d = 1,355$.

Mesure des intensités

Les taches de diffraction ont été obtenues à l'aide d'un rétigraphe de De Jong. le cristal tournant autour de sa rangée [100]. On a déterminé l'intensité des taches par comparaison avec une échelle d'intensités photographiques. Après correction par le facteur de Lorentz-polarisation on a obtenu les valeurs des 380 facteurs de structure observés pour l'espace réciproque.

Affinement de la structure

Pour commencer ce travail nous avons pris les positions publiées par Morrison & Robertson, avec un facteur d'agitation thermique $B = 3$. (Tableau 1).

Tableau 1. Coordonnées atomiques de Morrison & Robertson

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,057	0,206	-0,021
C(2)	0,202	-0,162	0,045
C(3)	0,334	-0,087	0,027
O(1)	0,293	0,105	-0,071
O(2)	0,470	0,251	0,100

Première partie

Durant la première partie de l'affinement la contribution des atomes d'hydrogène a été négligée. Notre programme de calcul nous a permis de déterminer un facteur d'échelle propre à chaque plan réciproque ainsi qu'un facteur d'agitation thermique moyen ($B = 4,2$). Le coefficient de reliabilité a été ainsi ramené à la valeur de 0,13. Un autre programme nous a permis d'affiner la structure en faisant varier, à la fois, les positions et les agitations thermiques pour chaque atome, le coefficient R a atteint alors 0,10.

Deuxième partie

A partir de ce stade de l'affinement nous avons introduit dans le calcul les contributions des atomes d'hydrogène. Les positions de départ des hydrogènes ont été déterminées en tenant compte du fait qu'ils doivent être distants de 1 Å environ de l'atome de carbone, et, placés de telle façon que la coordinance

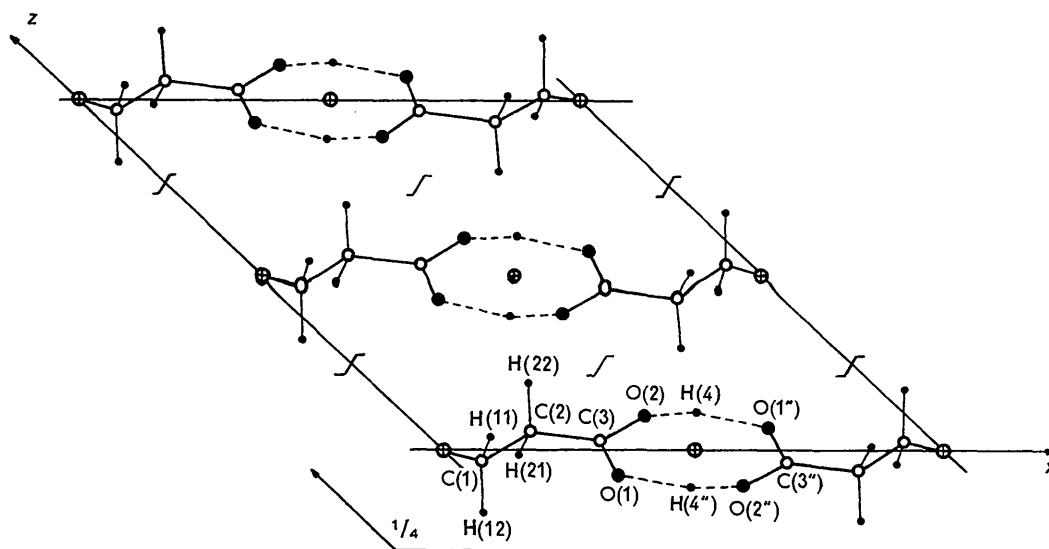


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe Oy .

des carbones soit tétraédrique. L'hydrogène H(4), lié à l'oxygène, a été placé à 1 Å de celui-ci et sur la droite liant l'oxygène d'une molécule à celui de l'autre molécule.

Après quelques cycles d'affinement les positions des hydrogènes se sont stabilisés sur des valeurs correspondant à des distances normales C-H ou O-H. La valeur finale du coefficient de reliabilité est descendue jusqu'à 0,08.

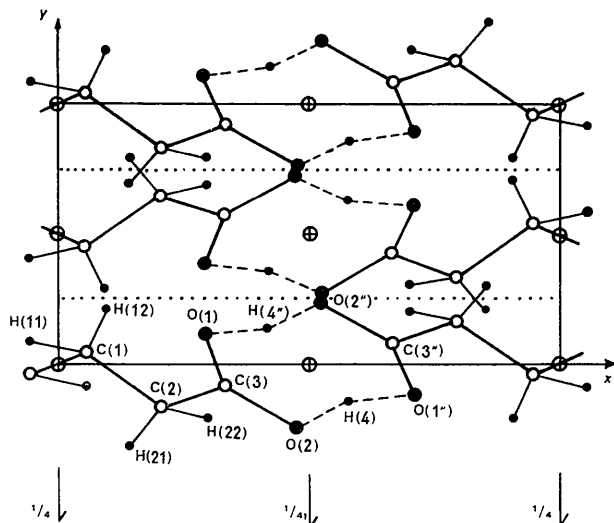


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à l'axe Oz.

Tableau 2. Paramètres et coefficient de Debye-Waller (B)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i>
C(1)	0,0520	0,0392	-0,0252	3,95
C(2)	0,2056	-0,1624	0,0493	3,85
C(3)	0,3310	-0,0907	0,0236	4,10
O(1)	0,2961	0,1013	-0,0707	4,95
O(2)	0,4746	-0,2450	0,1023	5,30
H(11)	0,090	0,210	0,010	4,60
H(12)	-0,055	0,080	-0,175	4,60
H(21)	0,140	-0,325	-0,030	4,60
H(22)	0,300	-0,200	0,195	4,60
H(4)	0,580	-0,150	0,100	4,60

Tableau 3. Liaisons et angles

Liaisons		Angles	
C(1')-C(1)	1,507 ± 0,005 Å	C(1')-C(1)-C(2)	110° 30'
C(1)-C(2)	1,524 ± 0,005 Å	C(1)-C(2)-C(3)	114° 45'
C(2)-C(3)	1,500 ± 0,005 Å	C(2)-C(3)-O(1)	121° 45'
		C(2)-C(3)-O(2)	116°
C(3)-O(1)	1,231 ± 0,005 Å	O(1)-C(3)-O(2)	122°
C(3)-O(2)	1,291 ± 0,005 Å		
C(1)-H(11)	0,90 Å	H(11)-C(1)-C(2)	116°
C(1)-H(12)	1,05 Å	H(11)-C(1)-C(1')	110°
		H(12)-C(1)-C(2)	116°
		H(12)-C(1)-C(1')	108°
C(2)-H(21)	1,00 Å	H(21)-C(2)-C(3)	102°
C(2)-H(22)	1,05 Å	H(21)-C(2)-C(1)	110°
		H(22)-C(2)-C(3)	106°
O(2)-H(4)	1,15 Å	H(22)-C(2)-C(1)	113°
		H(11)-C(1)-H(12)	94°
		H(21)-C(2)-H(22)	112° 30'

O(2)-O(1') = 2,64 Å
O(2)-H(4)-O(1') = 162°

Tableau 4. Facteurs de structures observés et calculés

L'abréviation (N.O.) caractérise les taches de la zone aveugle du rétigraphe.

2	0,0, <i>l</i>		0	0,4, <i>l</i>		-5	1,2, <i>l</i>		-3	1,4, <i>l</i>	
4	64,12	68,50	1	2,77	-2,53	-4	6,26	6,49	-2	< 1,40	-0,60
	5,90	3,71		< 2,00	0,91		10,30	-11,07		3,50	4,25
			2	4,04	-3,50	-3	7,38	8,39	-1	4,00	-4,52
			3	2,67	1,80	-2	2,20	-1,78	0	< 1,20	-0,93
			4	3,81	-2,49	-1	3,42	2,75	1	2,82	-3,42
1	0,1, <i>l</i>			0,5, <i>l</i>		0	21,00	21,70	2	< 1,20	0,55
2	61,11	63,22	1	3,32	-2,83	1	1,65	1,31	3	< 1,30	-0,69
3	44,28	42,55	2	2,83	1,74	2	12,80	11,59	4	3,22	3,26
4	20,46	20,42		1,0, <i>l</i>		3	2,50	2,00		1,5, <i>l</i>	
5	18,50	18,94	-6	9,90	-10,55	4	< 1,30	0,74	3	4,60	4,26
6	4,04	2,96	-4	15,94	16,37	5	3,85	3,67	2	< 1,30	0,09
6	4,12	3,37	-2	1,20	-1,32				1	4,40	4,00
			0	16,00	-17,32	-6	1,3, <i>l</i>		0	2,30	-2,02
			1	6,07	-5,86	-5	5,00	5,63	1	< 1,20	1,36
			2	17,10	16,66	-4	2,65	2,31	2	2,90	-3,29
			3	4,55	5,72	-3	3,00	2,79		2,0, <i>l</i>	
			4	20,32	21,49	-2	< 1,20	-0,34	-4	8,15	-9,98
			5	8,47	10,15	-1	8,60	-9,16	-2	10,38	-10,81
			6	9,40	11,25	0	4,12	4,24	0	5,90	-5,27
			7	3,36	4,00	2	6,00	-6,16	2	8,08	-7,90
				1,1, <i>l</i>		3	7,62	6,36	4	3,35	-4,27
				3,52	3,65	-2	5,83	5,00		2,1, <i>l</i>	
				< 1,90	-1,40	-1	3,86	4,19	-6	6,16	6,93
				4,00	3,57	0	4,70	4,21	-5	5,16	5,21
				12,90	13,96	1	3,23	3,29	-4	5,87	4,67
				2,00	-2,26	2			-3	1,60	1,20
				31,20	33,23	3			-2	4,66	-5,38
				2,54	2,01	4					
				12,40	13,77	5					
				8,10	7,25						
				11,80	-12,09						
				7,94	7,39						

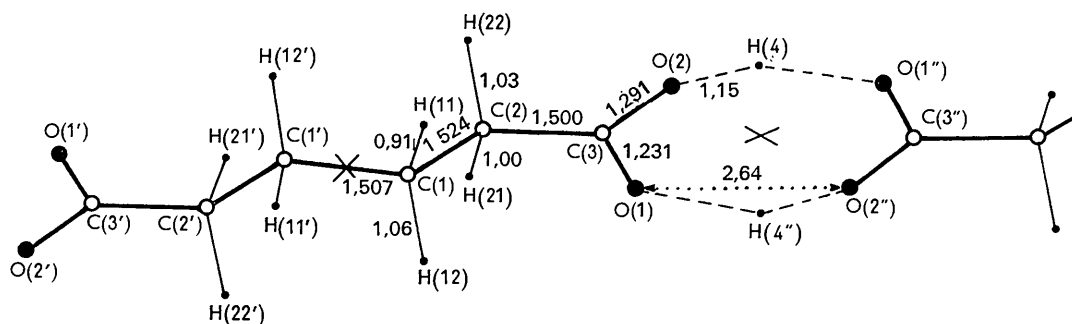


Fig. 3. Longueurs des liaisons et angles de la molécule.

Tableau 4 (suite)

-8	8,0, l		-3	8,1, l		-10	9,0, l		-6	9,1, l	
-6	3,44	2,32	-2	9,96	-9,58	-8	3,13	-3,77	-5	6,08	-5,55
-4	(N.O.)	6,86	-2	2,54	-2,70	-6	6,56	-6,51	-4	<0,70	0,54
-2	17,78	-17,25				-4	2,96	-3,10	-9	4,27	-3,97
	12,39	-12,84		8,2, l		-2	3,42	2,70	-7	9,2, l	
			-9	3,16	3,61		1,97	2,01	-8	1,86	-1,74
	8,1, l		-8	4,92	-5,08				-7	3,02	2,84
-8	4,11	4,42	-7	6,89	6,78		9,1, l		-6	3,50	-3,44
-7	3,37	-3,86	-6	4,57	-4,39	-11	1,47	-1,98	-5	2,90	2,29
-6	11,29	11,01	-5	5,66	5,61	-10	1,61	2,02	-4	2,76	-3,02
-5	9,62	-9,23				-9	1,87	-2,45	-3	1,49	-1,30
-4	6,17	5,60		8,3, l		-8	0,81	-0,91	-2	9,3, l	
			-8	2,38	2,94	-7	0,95	-1,09	-1	3,26	-2,96

Résultats et discussion

Le Tableau 2 présente les coordonnées finales et les agitations thermiques des atomes; les Figs 1 et 2 les projections de la structure parallèlement aux axes Oy et Oz .

Les distances C-C, bien que plus courtes que la longueur théorique de 1,54 Å, sont tout à fait normales pour ce type de produit (Morrison & Robertson, 1949; Broadley, Cruickshank, Morrison, Robertson & Shearer, 1959). La distance C=O de 1,23 Å est tout à fait correcte et nettement plus courte que la distance C-OH... de 1,29 Å.

Les atomes C(2), C(3), O(1), O(2) sont dans un même plan car la somme des angles entourant le carbone C(3) est égale à 360°. Le résultat est conforme à ce que nous avons déjà trouvé pour l'acide subérique.

Le plan moyen (déterminé par la méthode des moindres carrés) des deux groupes carboxyles de deux molécules voisines a pour équation:

$$x - 7,17y - 11,13z - 5 = 0$$

Nous avons calculé la distance de chaque atome à ce plan. Elle n'excède jamais 0,025 Å. Nous pouvons en conclure que l'ensemble des deux groupements est

pratiquement plan. Toutefois il faut noter que l'atome d'hydrogène de la liaison hydrogène est situé à 0,17 Å en dehors de ce plan.

Les distances C-H sont tout à fait normales, la distance O(2)-O(1'') de 2,64 Å permet de classer cette liaison parmi les liaisons fortes. L'atome H(4) est situé un peu en dehors de la liaison O(2)-O(1'') [l'angle O(2)-H(4)-O(1'') = 162°] et la distance O(2)-H(4) = 1,15 Å semble un peu longue, mais une telle distance a déjà été rencontrée par Rabinowitz (1964) dans le myoinositol.

Les calculs cristallographiques et l'affinement de cette structure ont été effectués sur ordinateur IBM 1620.

Références

- BROADLEY, J. S., CRUICKSHANK, D. W. J., MORRISON, J. D., ROBERTSON, J. M., & SHEARER, H. M. M. (1959). *Proc. Roy. Soc. A*, **251**, 441.
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1964). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **258**, 1551.
 MACGILLAVRY, C. H. (1928). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 605.
 MORRISON, J. D. & ROBERTSON, J. M. (1949). *J. Chem. Soc.* p. 987.
 RABINOWITZ, I. N. & KRAUT, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 159.