

Structure Cristalline du Chlorhydrate de l'Acide Picolique

PAR A. LAURENT

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue (Seine et Oise), France

(Reçu le 20 juillet 1964)

Picolinic acid hydrochloride, $C_6H_5O_2N \cdot HCl$, crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pbnm$, with four molecules per unit cell. The cell parameters are

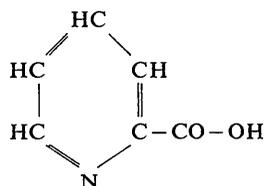
$$a = 7.76, \quad b = 13.85, \quad c = 6.65 \text{ \AA}.$$

The crystal structure has been solved by the heavy-atom method with three-dimensional data, Patterson and electron-density syntheses being calculated in different sections normal to the c axis. The final refinement by the three-dimensional least-squares method applied to 841 observed structure factors has led to a discrepancy index $R = 0.156$.

All the molecules are contained in the mirror planes $z = \frac{1}{2}$ and $z = \frac{3}{2}$ where they are linked together by hydrogen bonds $N-H \cdots Cl$ and $O-H \cdots Cl$ so as to form zigzag chains approximately parallel to the b axis. Two adjacent molecular planes are held together by van der Waals forces. The H-bond lengths are 3.10_5 \AA for $N-H \cdots Cl$ and 3.00_5 \AA for $O-H \cdots Cl$. A rather short length (1.17 \AA) has been found for the $C=O$ double bond of the carboxyl group.

Introduction

La molécule d'acide picolique s'écrit



Son chlorhydrate fait partie de la série des sels d'ammonium quaternaire contenant une liaison hydrogène $N-H \cdots Cl$ dont plusieurs termes ont déjà été étudiés (Rérat, 1960*b*, 1960*c*, 1962*a*, 1962*b*; Tsoucaris, 1961*a*). La présente étude apporte un élément de plus à l'étude générale de la liaison $N-H \cdots Cl$ en fonction de l'environnement de l'atome d'azote, en particulier de sa coordinence (Tsoucaris, 1961*c*).

Étude cristallographique préliminaire

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente de la solution aqueuse à la température ordinaire. Ils ont la forme de fines aiguilles pyramidales se clivant facilement suivant les plans perpendiculaires à l'axe de l'aiguille. Ils sont légèrement hygroscopiques et ont dû être protégés par une couche de vaseline durant l'enregistrement des clichés.

Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique. Des diagrammes de Weissenberg enregistrés à l'aide du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) sur des cristaux tournant autour des arêtes a ou c ont permis la détermination des paramètres de la maille à partir des réflexions $h00$, $0k0$ et $00l$.

$$a = 7.76 \pm 0.02, \quad b = 13.85 \pm 0.02, \quad c = 6.65 \pm 0.02 \text{ \AA}.$$

Le volume de la maille est donc de 715 \AA^3 . D'autre part, la masse moléculaire de $C_6H_5O_2N \cdot HCl$ étant de $159,5 \text{ g}$ on trouve, en supposant 4 molécules par maille, une densité théorique de $1,47 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$ qui s'accorde raisonnablement avec la densité mesurée par flottation ($D_m = 1,49 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$).

L'examen des diagrammes de Weissenberg des strates $hk0$, $hk1$ et $0kl$ du réseau réciproque montre qu'il y a extinction systématique des réflexions

$$h0l \text{ pour } h+l=2n+1$$

$$0kl \text{ pour } k=2n+1$$

ce qui conduit à l'un ou l'autre des groupes de recouvrement $Pbn2_1$ ou $Pbnm$. Les 4 molécules contenues dans la maille devraient se trouver en positions générales dans le premier cas et en positions spéciales dans les plans de symétrie $z = \frac{1}{2}$ et $z = \frac{3}{2}$ dans le deuxième cas. Etant donné qu'il est logique de supposer la molécule plane, on a adopté dès le départ la deuxième hypothèse (groupe $Pbnm$) qui s'est trouvée confirmée par la suite des calculs.

Détermination de la structure

On a d'abord essayé d'appliquer la méthode de l'atome lourd à la projection de la structure parallèlement à l'axe c , mais on n'est parvenu à déterminer ainsi que la position de l'atome de chlore. Cet échec a conduit à entreprendre l'étude du réseau réciproque dans tout l'espace accessible avec la radiation $K\alpha_1$ du cuivre.

Accessoirement, le calcul de la projection de la fonction de Patterson parallèlement à l'axe a a montré que tous les atomes de la maille sont contenus dans des plans $z = c^{te}$ distants de $c/2$, ce qui justifie le choix du groupe $Pbnm$.

A l'aide d'une chambre de Weissenberg réglée en équiinclinaison, on a enregistré les réflexions relatives

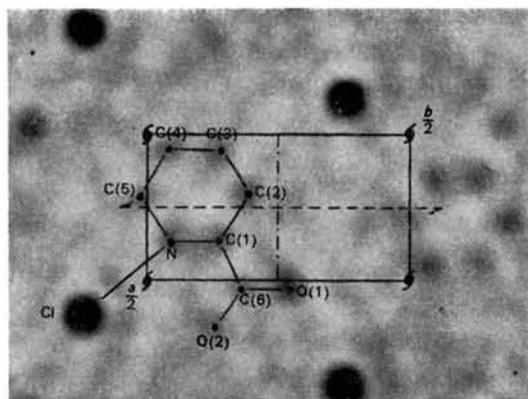


Fig. 1. Diagramme de la densité électronique dans un plan de symétrie $z = \frac{1}{4}$ ou $z = \frac{3}{4}$.

à 7 strates du réseau réciproque perpendiculaires à l'axe c et à 8 strates perpendiculaires à l'axe a . Les intensités de ces réflexions ont été mesurées par la méthode des films multiples et par comparaison visuelle avec une échelle de taches d'intensités relatives connues. On a appliqué à ces mesures la correction de Lorentz-polarisation mais la correction d'absorption a été négligée.

Le nombre des réflexions indépendantes observées est de 841 (dont 45 d'intensité nulle) sur 1080 réflexions possibles, soit une proportion de 78%.

Les réflexions qui ont pu être mesurées à la fois dans les deux séries de strates (perpendiculaires, respectivement, à l'axe c et à l'axe a) ont été utilisées pour ramener à une échelle commune l'ensemble des intensités mesurées en employant une méthode de moindres carrés due à Rollett & Sparks (1960).

En possession de ces données, on a pu appliquer la méthode de l'atome lourd dans l'espace.

Sections de la fonction de Patterson

Des diagrammes représentant les sections de la fonction de Patterson par les plans $z=0$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{8}$, et $\frac{1}{2}$ ont été obtenus à l'aide du photosommateur de von Eller (1955). Les coefficients des séries de Fourier correspondantes avaient été calculés au préalable sur une calculatrice CAB 500 au moyen du programme rédigé par Rérat & Rérat (1963a).

Les diagrammes montrent que les pics intenses sont tous localisés dans les plans $z=0$ et $z=\frac{1}{2}$, et permettent de déterminer les coordonnées du chlore et celles de trois atomes légers.

Sections de la densité électronique

En attribuant aux 841 facteurs de structure observés les signes des facteurs calculés à l'aide des 4 atomes trouvés précédemment, on a pu étudier la variation de la densité électronique dans des sections perpendiculaires à l'axe c . Les coefficients des séries de Fourier correspondant aux sections $z=\frac{1}{4}$, $z=\frac{3}{8}$, $z=\frac{1}{2}$ ont été calculés à l'aide de la machine CAB 500. Il se confirme

que les seuls coefficients qui ont des valeurs importantes sont ceux de la section $z=\frac{1}{4}$. On a alors établi le diagramme de la section $z=\frac{1}{4}$ de la densité électronique à l'aide du photosommateur de von Eller (1955). On distingue immédiatement sur ce diagramme les positions des 10 atomes de la molécule (Fig. 1).

Affinement des paramètres atomiques

Un premier essai d'affinement en deux dimensions des paramètres des atomes projetés sur le plan xOy a été effectué à l'aide du calculateur électronique CAB 500. Les coordonnées atomiques de départ étaient celles qu'avait fournies le diagramme de densité électronique de la section $z=\frac{1}{4}$. L'affinement a été effectué par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme rédigé par Rérat & Rérat (1963b) qui suppose négligeables tous les termes non diagonaux de la matrice des équations normales. On a pu ainsi faire passer la valeur du facteur d'accord

$$R = \frac{\sum |K|F_o| - |F_c|}{\sum |K|F_o|} \text{ de } 0,28 \text{ à } 0,17.$$

Toutefois, il est apparu que ce calcul d'affinement en deux dimensions ne pouvait fournir des valeurs exactes pour les coordonnées d'un des atomes de carbone dont la projection est presque superposée à celle d'un atome de chlore. Il a donc été nécessaire de poursuivre l'affinement en trois dimensions.

L'affinement en trois dimensions, toujours par la méthode des moindres carrés, a d'abord été effectué à l'aide du programme NYXR2 de Friedlander, Love & Sayre (1955) sur ordinateur IBM 704. Aucune pondération n'a été appliquée aux F_{obs} utilisés dans le calcul. Après 5 cycles d'affinement, le facteur d'accord R est passé de 0,225 à 0,195; les coordonnées des atomes sont stabilisées mais les facteurs de température B des atomes O(2) et C(3) ont nettement dépassé la valeur de 5 \AA^2 et ont tendance à croître encore.

Pour éviter que l'affinement ne soit perturbé par les interactions possibles entre facteurs de température, facteurs d'échelle et coordonnées atomiques, on a continué le calcul sur ordinateur IBM 704 en recourant au programme de Busing & Levy (1959) qui utilise la matrice complète des équations normales au lieu de se contenter, comme le précédent, de l'approximation diagonale. Dans ces conditions, le facteur R passe à 0,185 après 6 cycles d'affinement avec facteurs de température isotropes et à 0,156 après 2 nouveaux cycles avec facteurs de température anisotropes. En ne tenant pas compte des réflexions pour lesquelles $F_{obs}=0$, on trouve $R=0,147$.

Le Tableau 1 donne les valeurs finales des coordonnées atomiques en fractions de maille avec les erreurs quadratiques moyennes correspondantes. Par rapport aux résultats fournis par les 6 cycles d'affinement avec facteurs de température isotropes, les coordonnées de la plupart des atomes ont varié de moins de 0,001; seules les coordonnées des atomes O(2) et C(6) ont varié de 0,001 et 0,002 respectivement.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

	<i>x</i>	$10^4 \cdot \sigma(x)$	<i>y</i>	$10^4 \cdot \sigma(y)$
Cl	0-1285	4	0-1228	2
O(1)	0-0270	11	0-7214	6
O(2)	0-1558	14	0-8620	9
N	0-8610	13	0-9562	7
C(1)	0-8557	16	0-8607	9
C(2)	0-7039	16	0-8115	9
C(3)	0-5489	18	0-8635	10
C(4)	0-5550	17	0-9630	10
C(5)	0-7118	17	0-0112	9
C(6)	0-0312	16	0-8149	9

Les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope qui interviennent dans l'expression du facteur de température:

$$\exp \{ -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk) \}$$

sont rassemblés dans le Tableau 2. (Étant donné que les atomes sont situés dans des plans de symétrie perpendiculaires à l'axe *c*, on doit nécessairement avoir pour chacun d'eux $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$). Enfin, la moitié inférieure du même tableau donne les paramètres B_{ij} déduits des β_{ij} par

$$B_{ij} = 4\beta_{ij}/a_i^* \cdot a_j^* = 4\beta_{ij}a_i a_j.$$

Ces paramètres donnent une idée des valeurs des projections des déplacements atomiques sur les axes de la maille puisque

$$B_{ii} = 8\pi^2 \cdot \overline{u_i^2},$$

$\overline{u_i^2}$ étant la moyenne des carrés des projections des déplacements atomiques sur l'axe *i*.

La comparaison des trois valeurs B_{11} , B_{22} et B_{33} montre que, pour la plupart des atomes, et compte tenu des erreurs commises dans la détermination des β_{ij} , l'agitation thermique ne diffère pas sensiblement d'une agitation isotrope. Seul l'atome O(2) paraît affecté d'une agitation anisotrope que l'on peut caractériser par les valeurs quadratiques moyennes des dé-

placements atomiques parallèlement aux trois axes cristallins, soit

$$\sqrt{(B_{11}/8\pi^2)} = 0,23 \text{ \AA suivant l'axe } a,$$

$$\sqrt{(B_{22}/8\pi^2)} = 0,29 \text{ \AA suivant l'axe } b,$$

$$\sqrt{(B_{33}/8\pi^2)} = 0,44 \text{ \AA suivant l'axe } c.$$

Le paramètre B_{12} pour ce même atome étant pratiquement nul, on peut en conclure que l'ellipsoïde de vibration thermique est orienté de telle sorte que ses axes principaux sont parallèles aux axes cristallins.

Pour les autres atomes, si l'on attribue à chacun d'eux un coefficient B isotrope égal à la moyenne arithmétique des B_{ii} , on trouve des déplacements quadratiques moyens variant de 0,22 à 0,25 Å.

Il importe d'ailleurs de souligner que les résultats numériques relatifs à l'agitation thermique anisotrope ne doivent être utilisés qu'avec prudence car les coefficients β_{ij} ne sont traités au cours du calcul d'affinement que comme un moyen d'obtenir un meilleur accord entre les facteurs de structure observés et calculés. Ces coefficients risquent donc de refléter, dans une mesure difficile à préciser, les erreurs systématiques commises dans la détermination des F_{obs} et de ne donner qu'une image déformée de l'agitation thermique réelle.

Description de la structure

Molécule de chlorhydrate d'acide picolique

Liaisons covalentes (Fig. 2). Aux erreurs de mesure près, la molécule est plane. La Fig. 2 indique les valeurs des distances interatomiques et des angles valentiels.

Le noyau hexagonal apparaît un peu déformé: la chaîne N-C(1)-C(2) n'est pas symétrique de la chaîne N-C(5)-C(4), alors que la symétrie des chaînes correspondantes se trouve réalisée dans l'acide nicotinique (Wright & King, 1953) comme dans le chlorhydrate de

Tableau 2. *Coefficients d'agitation thermique anisotrope*

	$10^4 \cdot \beta_{11}$	$10^4 \cdot \sigma$	$10^4 \cdot \beta_{22}$	$10^4 \cdot \sigma$	$10^4 \cdot \beta_{33}$	$10^4 \cdot \sigma$	$10^4 \cdot \beta_{12}$	$10^4 \cdot \sigma$
Cl	176	6	57	2	263	8	-24	3
O(1)	171	15	63	5	302	25	20	8
O(2)	179	20	87	8	849	60	0,4	11
N	192	19	58	6	208	24	-2	9
C(1)	179	23	49	7	203	27	-2	10
C(2)	182	23	62	8	236	31	2	11
C(3)	203	26	67	9	278	35	12	12
C(4)	180	25	75	8	265	33	7	12
C(5)	193	25	60	7	251	33	14	11
C(6)	160	22	57	7	265	33	-15	10

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}
Cl	4,24 Å ²	4,37 Å ²	4,65 Å ²	-1,03 Å ²
O(1)	4,12 Å ²	4,84 Å ²	5,34 Å ²	0,86 Å ²
O(2)	4,31 Å ²	6,68 Å ²	15,00 Å ²	≈ 0
N	4,62 Å ²	4,45 Å ²	3,68 Å ²	-0,08 Å ²
C(1)	4,31 Å ²	3,76 Å ²	3,59 Å ²	-0,08 Å ²
C(2)	4,38 Å ²	4,76 Å ²	4,17 Å ²	0,08 Å ²
C(3)	4,89 Å ²	5,15 Å ²	4,91 Å ²	0,52 Å ²
C(4)	4,34 Å ²	5,76 Å ²	4,68 Å ²	0,30 Å ²
C(5)	4,61 Å ²	4,60 Å ²	4,44 Å ²	0,60 Å ²
C(6)	3,85 Å ²	4,37 Å ²	4,68 Å ²	-0,65 Å ²

pyridine (Rérat, 1962a). Connaissant les erreurs type sur les coordonnées des atomes (Tableau 1), on peut calculer les erreurs type sur les longueurs des côtés de l'hexagone qui s'expriment ici par

$$\sigma^2 = (\sigma_{x1}^2 + \sigma_{x2}^2) \cos^2 \alpha + (\sigma_{y1}^2 + \sigma_{y2}^2) \cos^2 \beta$$

où α et β représentent les angles formés par la direction de la liaison avec les axes x et y respectivement. On trouve ainsi $\sigma = 0,015$ à $0,020$ Å pour les six côtés de l'hexagone. Il semble, d'après cela, que N-C(5) soit significativement plus longue que N-C(1) et que sa valeur soit supérieure à celles trouvées dans la pyridine et l'acide nicotinique (1,32 à 1,37 Å); au contraire, l'accord entre les trois composés paraît satisfaisant en ce qui concerne les longueurs des liaisons C(2)-C(3), C(3)-C(4), C(4)-C(5).

La chaîne latérale, constituant le groupement carboxyle, a des dimensions voisines de celles trouvées pour l'acide nicotinique (Wright & King, 1953). La distance C(6)-O(2) (1,17 Å) révèle un net caractère de double liaison entre ces deux atomes. La valeur 1,29₅ Å entre C(6) et O(1) indique que l'atome d'hydrogène susceptible de former avec Cl⁻ une liaison hydrogène est lié à O(1), c'est-à-dire qu'il se trouve en position *trans* par rapport à l'azote (alors qu'il est en *cis* dans l'acide nicotinique).

La valeur 1,17 Å trouvée pour la longueur de la liaison C=O paraît exceptionnellement courte. Parmi les structures étudiées jusqu'à présent et qui contiennent des groupes carboxyles, il est très rare de trouver, pour ce type de liaison, une longueur inférieure à 1,20 Å. On peut cependant citer le cas de l'acide nicotinique: 1,18 Å (Wright & King, 1953) et celui de l'acide α -furoïque: 1,16 Å (Goodwin & Thomson, 1954).

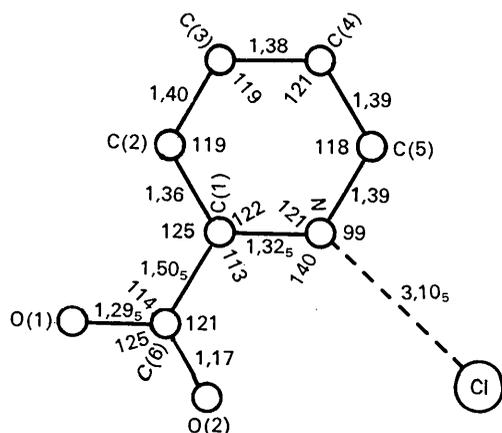


Fig. 2. Distances interatomiques (en Å) et angles valentiels (en degrés), de la molécule de chlorhydrate d'acide picolique.

Liaisons de l'ion Cl⁻ (Fig. 3). Chaque ion Cl⁻ se trouve à peu près à mi-distance entre deux molécules d'acide picolique situées dans le même plan. Il est relié par deux liaisons hydrogène à l'atome N de l'une des molécules, d'une part, et à l'atome O(1) de l'autre molécule, d'autre part.

La liaison N-H...Cl a pour longueur 3,10₅ Å ($\sigma = 0,01$ Å), nettement plus grande que celle du chlorhydrate de pyridine et égale, en moyenne, à celles du chlorhydrate de pipéridine (Tableau 3). D'après la relation signalée par Tsoucaris (1961c), la longueur de la liaison N-H...Cl dans les sels d'ammonium quaternaire diminue en même temps que la coordinence de l'ion Cl⁻ ou de l'atome N⁺. La liaison N-H...Cl du chlorhydrate de l'acide picolique étant du même type que celle du chlorhydrate de pyridine, où la coordinence de l'ion Cl⁻ est égale à 1, comme celle de l'atome N, on s'attendrait à trouver une distance N-Cl voisine de 2,95 Å. Mais comme on l'a indiqué ci-dessus, chaque ion Cl⁻ porte en réalité deux liaisons hydrogène différentes dirigées vers les atomes N et O(1); sa coordinence est donc 2, égale à celle qu'il possède dans le chlorhydrate de pipéridine et différente de celle de l'atome N. La distance de 3,10 Å entre N et Cl⁻ s'insère donc bien à sa place normale dans le Tableau 3.

Un cas analogue a été signalé récemment par Kupfer-Tsoucaris (1964): celui du chlorhydrate de β -pyridylcarbinol dans lequel chaque ion Cl⁻ est lié d'une part à un atome N, d'autre part à un atome O par deux liaisons hydrogène de longueurs 3,07 Å et 3,02 Å respectivement.

Par ailleurs, la direction N-Cl est assez fortement déviée par rapport au diamètre N-C(3) du cycle hexagonal (angle de 20°). L'atome d'H n'est donc probablement pas aligné avec les atomes N et Cl; la liaison N-H...Cl est plus ou moins coude.

La liaison O(1)-H...Cl a pour longueur 3,00₅ Å ($\sigma = 0,01$ Å), un peu supérieure à celles trouvées pour les liaisons analogues du chlorhydrate de pyridinoxyde (Tsoucaris, 1961b) (2,84 Å) et du chlorhydrate de triméthylaminoxyde (Rérat, 1960a) (2,94 Å), mais très voisine de celle du chlorhydrate de β -pyridylcarbinol (Kupfer-Tsoucaris, 1964) (3,02 Å).

L'angle de la direction O(1)-Cl avec la direction de la liaison C(6)-O(1) (115°,6) est voisin de celui trouvé dans les acides gras entre les directions homologues.

Assemblage des molécules

Molécules contenues dans le même plan de symétrie. Les ions Cl⁻, par l'intermédiaire de leurs deux liaisons hydrogène N-H...Cl et O-H...Cl, assurent les liaisons entre les molécules contenues dans un même plan de symétrie $z = \frac{1}{2}$ ou $z = \frac{3}{2}$. Il en résulte des chaînes

Tableau 3. Longueur de la liaison N-H...Cl dans divers chlorhydrates d'amines aromatiques

Substance	Type	Distance N-Cl	Référence
Phényléthylamine	(RNH ₃) ⁺ Cl ⁻	3,17-3,17-3,25	Tsoucaris (1961a)
Pipéridine	(R ₂ NH ₂) ⁺ Cl ⁻	3,08-3,13	Rérat (1960b)
Pyridine	(R ₃ NH) ⁺ Cl ⁻	2,95	Rérat (1962a)

ininterrompues, en zig-zag, dont l'orientation d'ensemble est parallèle à b (Fig. 3).

Entre deux chaînes voisines parallèles, les liaisons paraissent être seulement du type van der Waals. Toutefois on remarque entre les atomes O(2) et C(3) de deux molécules voisines une distance de 3,05 Å qui paraît difficilement compatible avec les valeurs couramment admises pour les rayons de van der Waals de l'hydrogène et de l'oxygène et pour la longueur de la liaison C(3)-H, l'atome d'hydrogène étant supposé situé sur le prolongement du diamètre N-C(3) (Fig. 4).

Des publications récentes ont déjà donné des exemples de distances C-O anormalement courtes entre le carbone d'un noyau hexagonal ou pentagonal et l'oxygène d'un groupement carbonyle: 3,01 Å dans l'indirubine (Pandraud, 1961), 3,12 Å et 3,05 Å dans le bromhydrate de 1-méthyluracile (Sobell & Tomita, 1964a), 2,95 Å dans le bromhydrate de 9-méthylguanine (Sobell & Tomita, 1964b). Par ailleurs, Sutor (1962) admet, dans un certain nombre de composés organiques, l'existence de liaisons hydrogène C-H...O entre un oxygène cétonique et le carbone d'un groupe CH, CH₂ ou CH₃ (distances C-O variant de 3,00 à 3,24 Å), bien que, dans plusieurs cas, la liaison apparaisse fortement coudée (angle C-H...O très inférieur à 180°).

Compte tenu des exemples précédents et du fait que l'angle C(6)-O(2)...H ne s'écarte pas trop de la valeur 120°, on peut donc invoquer la présence d'une liaison hydrogène C-H...O pour expliquer la courte distance C(3)-O(2). Mais on peut, par ailleurs, remarquer que l'atome O(2) est le seul pour lequel on ait trouvé une agitation nettement anisotrope avec déplacements particulièrement importants suivant la normale au plan de la molécule. Étant donné les réserves faites plus haut au sujet de la signification physique réelle des coefficients d'agitation thermique anisotrope déterminés au cours de l'affinement de la structure, on peut penser que la valeur élevée du coefficient de température B_{33} traduit le fait, non d'une agitation thermique anisotrope, mais d'une définition imparfaite de la coordonnée z de l'atome O(2). La valeur $z = \frac{1}{4}$ ou $z = \frac{3}{4}$ ne serait qu'une valeur moyenne, les atomes O(2) se trouvant en réalité, les uns au dessus, les autres au dessous du plan de symétrie, d'une façon désordonnée. La valeur 3,05 Å ne représenterait alors que la longueur de la projection de la véritable distance C(3)-O(2), ce qui ramènerait la distance O(2)-H à une valeur plus proche de la valeur minimale de 2,5 Å.

Molécules situées dans des plans différents. La distance entre deux plans de symétrie consécutifs est égale à $c/2 = 3,325 \pm 0,01$ Å. La plus courte distance entre atomes appartenant à deux de ces plans est Cl-C'(1) = 3,335 Å (Fig. 5). Même en tenant compte de l'erreur sur la mesure de c , cette distance paraît légèrement plus courte que la somme des rayons de van der Waals (1,80 + 1,70 = 3,50 Å).

Une cause possible de ce raccourcissement peut être cherchée dans le fait que les molécules de deux couches

adjacentes se disposent de telle sorte, par l'action des axes binaires hélicoïdaux, que les ions Cl⁻ de l'une des couches ont tendance à se placer au voisinage de la verticale passant par les atomes N, polarisés positive-

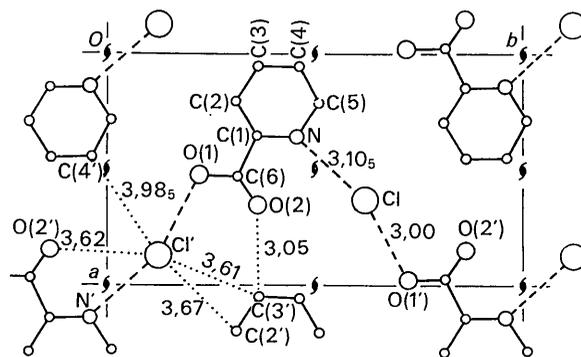


Fig. 3. Disposition des molécules dans un plan de symétrie $z = \frac{1}{4}$ ou $z = \frac{3}{4}$.

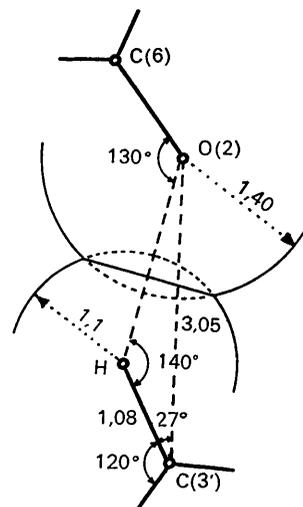


Fig. 4. Positions relatives des atomes O(2) et C(3).

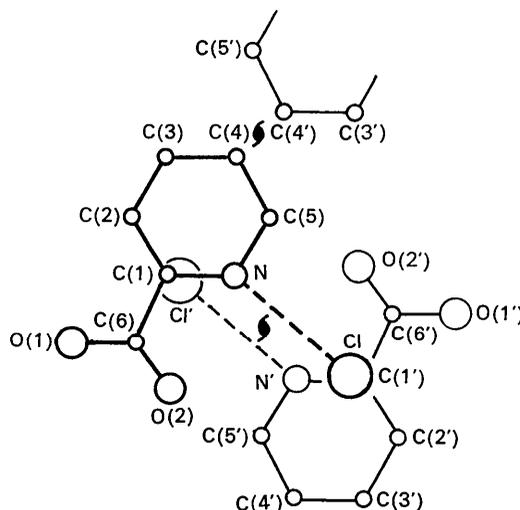


Fig. 5. Positions relatives de deux molécules situées dans deux plans de symétrie adjacents ($z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$).

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés

Table 4 (cont.)

Entrées supérieures: Facteurs observés.
Entrées inférieures: Facteurs calculés.

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		9.2 7.0		11.0 -11.4		6.6 6.3		3.0 2.9		
1		11.0 11.7	1.7 -2.6	19.5 -20.9	5.8 5.3	6.6 -7.3	9.3 11.7	6.4 8.5	2.6 1.7	0.0 0.7
2	2.4 -2.1	19.5 -25.5	11.5 -11.1	17.0 -15.2	6.0 -6.6	3.7 4.3	1.8 -2.0	2.5 2.7	0.0 -0.1	3.4 -2.1
3		14.5 -15.7	19.0 -18.5	13.5 12.8	3.5 2.4	3.2 3.6	4.0 4.1	3.4 -3.2	1.7 -1.4	0.0 -0.4
4	21.0 -20.8	0.0 -0.9	5.0 3.2	9.0 -7.3	14.8 17.2	2.1 2.4	2.7 -2.6	0.9 -0.5	3.5 -3.6	2.5 -1.2
5		15.5 -14.1	3.4 2.8	11.4 12.3	4.5 5.0	1.2 -1.1	3.2 -3.0	2.3 -2.2	0.0 -0.3	2.1 -1.2
6	14.2 12.8	1.7 3.1	3.0 -3.5	4.8 4.8	0.7 1.1	2.9 -3.3	0.6 0.3	3.7 -3.4	1.2 -0.6	2.0 1.5
7		10.5 10.1	6.4 6.9	6.0 -6.4	0.5 0.6	1.8 -2.1	0.9 -1.0	4.5 4.0	0.3 0.8	
8	11.0 12.4	0.7 0.3	2.0 -2.0	2.4 -3.0	7.4 -8.7	0.7 0.0	0.9 0.7	1.5 1.0	3.1 2.3	
9		1.6 -0.9	4.7 -6.2	4.8 -5.4	2.5 2.6	3.7 -3.6	3.5 2.7	2.0 1.4	1.2 0.7	
10	1.9 -2.1	4.6 -4.9	1.4 -1.6	7.5 -9.1	3.8 3.5	0.8 1.1	0.6 0.5	0.0 0.2		
11		0.9 -0.8	3.9 -4.0	9.1 10.4	2.2 1.9	2.5 2.1	3.9 2.8	3.0 -1.6		
12	8.8 -9.8	1.7 -0.1	2.0 -1.6	2.4 2.0	5.9 5.0	3.5 2.4	2.1 -0.8			
13		3.8 -3.8	2.3 2.5	2.5 1.6	0.7 0.1	0.5 0.7	3.8 -2.3			
14	0.0 0.2	4.8 4.1	0.7 0.4	1.8 1.4	0.6 0.2	3.0 -2.2	0.3 -0.2			
15		2.3 1.8	2.6 2.1	0.7 -0.7	0.6 0.0	2.7 -1.4				1 = 0
16	3.8 3.0	1.6 1.1	1.8 -0.8	0.4 -0.2	2.7 -1.7					
17		1.5 1.2	0.4 -0.6							

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	84.0 -80.6		6.3 -5.4		9.1 8.8		4.8 4.9		2.3 -2.5	
1		8.5 -8.4	4.1 3.2	14.0 15.4	4.4 -4.6	5.4 6.2	9.3 -10.2	8.2 -7.3	0.8 -1.3	0.0 -0.7
2	1.4 1.4	18.5 19.3	8.2 8.2	12.2 12.1	5.4 5.3	4.8 -4.5	1.0 1.6	2.2 -2.2	0.0 0.1	2.3 2.0
3		9.4 10.6	15.2 14.7	8.7 -9.1	3.6 -2.3	2.9 -3.2	4.0 -3.8	3.0 2.6	0.7 1.3	0.0 0.4
4	12.4 14.3	0.0 0.5	2.6 -2.1	6.1 5.6	13.1 -13.7	1.8 -1.8	2.0 1.9	0.7 0.4	2.8 3.2	1.1 1.1
5		9.2 10.6	3.8 -3.2	10.0 -9.6	3.7 -3.7	0.6 0.8	2.2 3.9	1.9 1.8	0.0 0.1	1.1 1.1
6	9.3 -9.3	2.7 -3.3	2.5 2.6	4.6 -4.3	0.6 -1.2	3.2 3.3	0.6 -0.1	3.4 2.9	0.0 0.5	1.5 -1.4
7		7.0 -7.7	6.3 -5.9	5.2 4.9		1.6 2.0	0.7 0.9	4.0 -3.4	0.0 -0.7	
8	9.0 -9.8	0.5 0.1	1.8 1.5	2.4 2.6	6.7 7.3	0.7 -0.2	0.6 -0.5	0.7 -0.8	2.3 -2.0	
9		1.0 0.6	5.1 5.8	4.5 4.6	2.5 -2.5	3.8 3.1	3.6 -2.4	1.2 -1.2		
10	0.5 1.4	4.3 4.4	1.0 1.5	7.3 7.9	3.3 -2.9	0.9 -1.2	0.6 -0.5	0.0 -0.2		
11		0.7 0.7	3.5 3.5	8.9 -8.8	2.0 -1.7	1.9 -1.9	3.3 -2.5	2.4 1.4		
12	7.6 8.4	0.0 -0.1	1.4 1.4	1.7 -1.7	5.7 -4.4	2.3 -2.0	1.3 0.6			
13		3.7 3.3	3.1 -2.4	2.3 -1.5	0.6 0.0	1.0 -0.7	2.8 2.1			
14	1.0 0.0	4.1 -3.7	0.7 -0.4	1.3 -1.2	0.6 -0.2	2.2 2.0				
15		2.0 -1.6	2.3 -1.8	0.4 0.6	0.5 0.0					
16	2.9 -2.6	1.2 -0.9	1.5 0.7	0.9 0.2						1 = 2
17		1.3 -1.1								

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		6.9 3.8		13.6 -11.8		6.0 6.0		1.2 1.3		3.8 -3.3
1		7.3 6.2	17.2 -18.7	8.7 8.5	0.4 -0.9	5.3 5.4	2.0 -1.6	2.6 1.8	0.0 -0.1	1.2 -1.4
2	20.0 15.2	12.3 11.6	1.6 0.7	8.8 8.7	4.6 5.2	4.6 2.1	2.4 2.3	2.7 -3.9	4.7 1.4	2.5 1.4
3		15.0 -17.8	16.2 18.3	10.8 -9.7	2.4 -1.9	2.7 2.2	3.9 -4.4	0.9 -1.1	2.3 1.3	0.0 -0.3
4	5.0 -3.7	17.7 20.6	7.8 7.6	3.2 3.3	2.2 -1.6	9.0 -9.4	0.6 -1.1	3.5 -3.3	0.7 0.6	0.7 1.1
5		7.8 8.1	9.0 8.3	1.5 -1.6	2.5 2.1	2.4 -2.4	6.1 -6.5	0.7 0.7	2.4 1.9	2.6 1.8
6	8.7 9.3	5.8 6.8	2.1 -2.2	1.6 -1.6	7.3 -8.8	0.6 0.7	1.0 -1.3	0.6 0.9	2.6 2.2	
7		6.0 6.6	9.8 -11.0	5.5 -5.7	0.7 -1.3	2.8 -2.9	0.9 0.9	3.6 3.9	0.6 -0.6	
8	14.0 14.4	7.8 -8.6	4.4 5.2	3.4 -4.2	2.0 -1.7	6.6 6.5	3.9 3.1	2.8 2.5	0.0 0.5	
9		4.2 -4.3	5.9 -6.8	5.6 -6.5	4.6 4.1	3.8 3.0	5.5 4.8	0.6 0.0	0.0 0.1	
10	5.7 -7.7	0.3 -0.9	0.7 -0.6	4.2 -4.2	0.5 0.8	0.7 0.7	0.6 -0.4	1.2 -0.8	1.7 -2.0	
11		2.6 -2.8	0.6 0.6	3.8 4.1	3.0 2.0	2.8 2.1	3.1 -2.3	1.7 -1.6		
12	0.7 -0.9	3.5 2.7	2.9 2.8	0.5 0.9	4.3 2.9	3.1 -2.1	1.8 -1.0	1.9 -1.2		
13		0.7 0.9	3.9 3.8	0.8 0.5	1.0 0.8	2.0 -1.3	0.4 -0.3			
14	0.0 -0.3	0.0 0.3	0.7 0.1	0.5 -0.1	4.2 -2.8	0.4 -0.7	0.8 -0.1			
15		2.2 1.9	3.2 -2.2	2.9 -2.4	0.6 -0.4	0.4 0.0				1 = 1
16	1.1 0.7	1.4 -1.1	0.5 0.0	3.0 -1.9	1.6 -0.8					
17		1.5 -1.0	2.1 -1.8							

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		3.6 -2.7		7.6 7.1		4.0 -3.5		1.1 -1.4		2.4 2.4
1		1.7 -2.5	9.7 9.6	7.3 -6.4	0.6 1.1	3.9 -3.7	1.7 1.4	1.9 -1.0	0.3 -0.2	0.4 1.0
2	4.1 -5.0	7.0 -6.1	1.6 -0.8	5.4 -5.2	4.9 -4.7	2.9 -2.9	1.6 -1.1	2.1 -1.6	3.4 3.0	1.9 -1.1
3		11.3 10.5	9.8 -9.9	4.7 5.0	0.6 0.6	1.9 -1.7	3.0 3.1	0.9 1.0	0.6 -0.8	
4	1.5 1.3	12.0 -11.2	4.4 -4.4	2.0 -2.3	1.7 1.4	5.8 6.1	0.6 0.8	2.9 2.7	0.6 -0.4	
5		6.0 -5.9	6.1 -5.1	2.8 2.4	1.8 -1.6	1.8 1.7	5.0 5.0	0.8 -0.8	2.0 -1.4	
6	7.1 -7.6	4.5 -4.8	1.8 1.7	0.5 1.1	6.2 6.9	0.7 -0.2	0.6 0.5	0.0 -0.8	1.8 -1.7	
7		3.9 -4.8	6.1 6.7	4.4 4.3	1.4 1.3	2.4 2.2	0.6 -0.6	3.4 -3.1		
8	9.1 -9.1	4.5 5.6	3.2 -3.6	2.5 3.0	1.1 1.2	5.4 -4.6	2.7 -2.2	2.3 -2.1		
9		3.5 3.5	4.7 5.2	3.8 4.3	3.0 -3.0	2.7 -2.3	5.1 -3.7	0.6 0.1		
10	5.1 6.1	1.2 1.1	0.7 0.2	3.3 3.3	0.7 -0.9	0.7 -0.8	0.6 0.4	1.2 0.7		
11		2.2 2.2	0.7 -0.1	3.4 -3.1	2.7 -1.9	2.3 -1.6	2.1 1.7	0.9 1.3		
12		2.7 -1.9	2.0 -2.0	0.5 -0.7	2.6 -2.1	2.0 1.5	1.0 0.7			
13		3.6 -3.0	0.5 -0.2	0.6 -0.6	1.4 1.0	0.1 0.2				
14		0.5 -0.1	0.4 0.0	2.9 2.2						1 = 3
15		1.7 -1.4	2.2 1.6	2.1 1.9	0.3 0.3					
16		1.2 0.9	0.4 0.0							

Table 4 (cont.)

h	0	1	2	3	4	5	6	7	8
k									
0	40.0 34.5		2.3 2.7		5.6 -5.1		1.8 2.6		2.0 1.8
1		4.2 4.0	4.0 -3.3	7.1 -7.7	3.2 3.0	4.3 -4.1	4.4 6.9	5.5 4.8	0.0 0.6
2	0.0 -0.2	11.2 -10.8	3.1 -4.0	7.0 -7.1	3.0 -3.0	4.9 3.9	0.1 -0.9	1.3 1.3	0.0 0.0
3		4.3 -4.8	8.2 -8.7	3.8 4.3	2.5 1.9	2.7 2.2	2.3 2.8	2.1 -1.6	1.2 -1.0
4	6.8 -6.7	0.0 0.0	0.7 0.6	-2.6 -3.1	7.7 8.0	0.8 0.8	0.3 -1.0	0.0 -0.3	-2.2 -2.2
5		4.9 -5.6	3.5 3.1	5.6 5.7	1.2 1.7	0.8 -0.4	1.9 -2.2	1.4 -1.1	
6	3.8 4.6	3.0 3.0	0.8 -1.2	3.0 3.1	0.7 1.0	3.2 -2.7	0.1 -0.1	2.2 -1.8	
7		3.5 4.1	3.9 4.0	-2.6 -2.7	1.0 0.2	1.9 -1.5	0.3 -0.6	2.8 2.1	
8	5.1 5.6	0.9 -0.5	0.7 -0.8	1.8 -1.9	5.1 -4.7	0.7 0.3	0.1 0.1	0.0 0.5	
9		0.0 -0.1	4.8 -4.5	3.3 -2.9	2.6 2.0	2.3 -2.0	1.7 1.8	0.9 0.8	
10	0.0 -0.6	3.2 -3.3	1.0 -1.2	5.9 -5.3	2.0 1.8	1.3 1.1	0.1 0.4		
11		0.6 -0.5	3.1 -2.4	5.4 5.6	1.0 1.1	1.4 1.3	1.1 1.7		
12	5.6 -5.5	0.5 0.3	1.2 -0.9	1.4 1.2	3.6 3.1	1.3 1.2			
13		2.7 -2.2	2.6 1.9	1.8 1.1	0.5 -0.1	0.3 0.5			
14		3.1 2.7	0.5 0.2	1.1 0.9	0.3 0.2				
15		0.8	1.5						

1 = 4

h	0	1	2	3	4	5	6	7
k								
0		1.4 1.6		3.4 -3.6		2.0 1.7		1.5 1.1
1		1.8 0.1	4.3 -4.2	3.8 3.7	0.9 -0.9	1.6 1.9	0.6 -1.0	0.0 0.5
2	0.9 0.6	2.2 2.5	0.5 0.7	2.2 2.4	3.6 3.3	1.3 1.6	0.6 0.4	0.9 0.9
3		5.0 -5.0	4.5 4.4	0.8 -1.8	0.7 0.1	0.9 1.1	1.7 -1.7	0.9 -0.7
4	0.0 -0.6	5.2 5.0	1.6 2.0	1.6 1.4	0.6 -1.0	3.1 -3.0	0.6 -0.4	1.7 -1.7
5		3.8 3.3	3.5 2.6	-2.4 -2.0	0.7 0.9	0.8 -1.0	3.5 -3.1	0.7 0.6
6	5.5 5.1	2.8 2.8	0.8 -0.9	0.7 -0.6	4.4 -4.2	0.6 -0.2	0.6 -0.1	0.0 0.5
7		2.9 2.8	3.0 -3.2	2.8 -2.6	1.0 -1.0	1.4 -1.3	0.4 0.3	1.9 2.0
8	4.2 4.6	2.7 -2.9	1.6 1.9	1.9 -1.7	0.7 -0.8	3.1 2.6	1.3 1.2	
9		2.5 -2.2	4.4 -3.1	2.2 -2.2	1.9 1.7	1.5 1.4	2.2 2.2	
10	3.5 -3.7	1.0 -0.9	0.7 0.1	2.1 -2.0	0.8 0.7	0.9 0.7		
11		1.7 -1.4	0.7 -0.2	2.0 1.8	1.5 1.3	0.8 1.0		
12		1.2 1.0	0.7 1.1	0.4 0.4	1.2 1.2			
13		0.0 0.6	2.1 1.8	0.3 0.1				
14		0.7 0.3						

1 = 5

Table 4 (cont.)

h	0	1	2	3	4	5	6	7
k								
0	11.9 -14.8		0.7 0.0		3.7 2.8		1.3 -1.2	
1		2.3 -2.0	2.8 2.3	3.1 3.6	1.3 -1.6	2.7 2.2	3.5 -3.7	2.1 -2.6
2	0.0 -0.2	5.2 -5.6	0.7 1.6	3.1 3.6	1.3 1.4	3.1 -2.5	0.4 0.4	
3		2.1 2.3	4.3 4.5	1.3 -1.8	1.3 -1.2	1.4 -1.2	2.0 -1.6	
4	3.5 3.3	0.0 -0.2	0.7 0.0	1.1 1.6	4.3 -4.0	0.6 -0.3	0.4 0.4	
5		3.0 2.6	2.0 -2.0	3.1 -3.1	0.7 -0.6	0.6 0.1	1.3 1.3	
6	1.3 -2.2	2.8 -1.9	0.7 0.5	-2.3 -1.8	-0.6 -0.6	2.3 1.6	0.3 0.1	
7		2.6 -1.8	2.6 -2.2	1.3 1.4	0.6 -0.1	0.4 0.9	0.3 0.3	
8	2.6 -2.8	0.0 0.4	0.7 0.3	0.9 1.1	3.0 2.5	0.4 -0.3		
9		0.0 -0.1	2.8 2.7	1.4 1.4	1.5 -1.2	0.3 1.1		
10	0.0 0.3	2.3 1.8	0.5 0.7	2.6 2.9	0.7 -1.0			
11			1.8 1.2	2.3 -3.0				
12	2.2 2.9		0.3 0.5					

1 = 6

h	0	1	2	3	4	5
k						
0		0.0 -0.9		1.2 1.5		0.8 -0.6
1		0.0 0.3	2.0 1.7	1.3 -1.6	0.6 0.5	0.4 -0.8
2	0.0 -0.1	0.0 -1.0	0.7 -0.4	0.5 -1.0	1.5 -1.6	0.4 -0.7
3		1.8 2.1	2.0 -1.9	0.4 0.7	0.6 -0.1	0.4 -0.6
4	0.0 0.4	2.0 -2.2	0.7 -0.8	0.4 -0.7	0.6 0.6	0.3 1.2
5		2.0 -1.5	1.1 -1.1	1.0 1.1	0.5 -0.5	0.6 0.5
6	1.5 -2.6	1.0 -1.4	0.5 0.3	0.4 0.3	1.3 1.9	
7		1.2 -1.4	0.5 1.3	1.0 1.2	0.3 0.5	
8	0.7 -2.0	0.0 1.3	0.4 -0.8	0.3 0.8		
9		1.0 1.0	1.4 1.5			
10	0.1 1.7					

1 = 7

h	0	1	2	3
k				
0	4.2 6.0		0.4 0.2	
1		0.0 0.9	0.8 -1.1	0.8 -1.5
2	0.0 0.2	1.8 -2.5	0.4 -0.6	0.8 -1.5
3		0.0 -1.0	1.1 -2.0	0.2 0.7
4	1.5 -1.4	0.0 0.1	0.4 -0.1	
5		0.0 -1.0	0.3 0.9	
6		0.5 0.8		

1 = 8

ment, de l'autre couche. Une attraction de type ionique peut donc intervenir dans les forces qui lient chaque couche de molécules à la voisine, bien que la distance $Cl-N' = 3,50 \text{ \AA}$ soit supérieure à la somme des rayons de van der Waals. Des dispositions analogues ont d'ailleurs été déjà signalées dans d'autres chlorhydrates d'amine: pipéridine (Rérat, 1960b) et pyridine (Rérat, 1962a) par exemple.

Entre les autres atomes appartenant à deux couches voisines on a trouvé des distances qui sont toutes supérieures à $3,6 \text{ \AA}$. Finalement la cohésion entre couches semble être assurée principalement par les forces de van der Waals, ce qui s'accorde d'ailleurs avec l'observation, sur les cristaux, d'un plan de clivage très aisé perpendiculaire à l'axe d'allongement c .

References

- BUSING, W. & LEVY, H. A. (1959). Oak Ridge National Laboratory, Central Files No. 59-4-37.
 FRIEDLANDER, P. H., LOVE, W. & SAYRE, O. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 732.
 GOODWIN, T. H. & THOMSON, C. M. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 166.
 KUPFER-TSOUCARIS, D. (1964). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **87**, 57.
 PANDRAUD, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 901.
 RÉRAT, C. (1960a). *Acta Cryst.* **13**, 63.
 RÉRAT, C. (1960b). *Acta Cryst.* **13**, 72.
 RÉRAT, C. (1960c). *Acta Cryst.* **13**, 459.
 RÉRAT, C. (1962a). *Acta Cryst.* **15**, 427.
 RÉRAT, C. (1962b). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **85**, 153.
 RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963a). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **86**, 194.
 RÉRAT, B. & RÉRAT, C. (1963b). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **86**, 287.
 ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 273.
 SOBELL, H. M. & TOMITA, K. (1964a). *Acta Cryst.* **17**, 122.
 SOBELL, H. M. & TOMITA, K. (1964b). *Acta Cryst.* **17**, 126.
 SUTOR, D. J. (1962). *Nature, Lond.* **195**, 68.
 TSOUCARIS, G. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 909.
 TSOUCARIS, G. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 914.
 TSOUCARIS, G. (1961c). *Acta Cryst.* **14**, 917.
 VON ELLER, G. (1955). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 WRIGHT, W. B. & KING, G. S. D. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 305.

Acta Cryst. (1965). **18**, 806

The Crystal and Molecular Structure of β -Alanine*

BY PARIMALA JOSE AND L. M. PANT

National Chemical Laboratory, Poona, India

(Received 31 March 1964 and in revised form 3 June 1964)

β -Alanine, $NH_2CH_2CH_2COOH$, crystallized from aqueous solution, is orthorhombic, space group $Pbca$ with eight molecules per unit cell of dimensions

$$a = 9.865, \quad b = 13.81, \quad c = 6.07 \text{ \AA}.$$

The structure was determined from the three Harker lines $P(U, \frac{1}{2}, 0)$, $P(0, V, \frac{1}{2})$ and $P(\frac{1}{2}, 0, W)$ and was refined with the help of general reflexions by the least-squares method.

The disposition of the hydrogen bonds around the nitrogen atom seems to indicate that the molecules in the crystal exist in the zwitterion form. The $N-H \cdots O$ hydrogen bonds tie the molecules into infinite double layers; each double layer is linked to the neighbouring double layers by van der Waals bonds.

Introduction

The structures of some metal complexes of β -alanine have recently been determined (Tomita, 1961; Jose, Pant & Biswas, 1964). In the present paper, the structure analysis of β -alanine is reported.

Experimental

Crystals were obtained from aqueous solution. They are orthorhombic and grow as plates parallel to the (100) face. The crystals show cleavage parallel to the (010) plane. The unit-cell dimensions are:

$$a = 9.865, \quad b = 13.81, \quad c = 6.07 \text{ \AA}.$$

The axial lengths were determined from high angle reflexions in zero layer Weissenberg photographs along the a and c axes. The cell dimensions reported by McCrone & Krc (1950) are:

$$a = 9.86, \quad b = 13.81, \quad c = 6.09 \text{ \AA}.$$

The observed density at $24^\circ C$, measured by the flotation method, is 1.423 g.cm^{-3} and the calculated density for eight molecules of $NH_2CH_2CH_2COOH$ per unit cell is 1.431 g.cm^{-3} . The observed density, measured by McCrone & Krc (1950) by the pycnometer method is 1.412 g.cm^{-3} .

From the systematic absences, the space group is uniquely determined as $Pbca$. The linear absorption coefficient μ for $Cu K\alpha$ radiation is 11.5 cm^{-1} . The dimensions of the specimens used were roughly 0.7 mm along the c axis, 0.6 mm along the b axis and 0.3 mm along the a axis. The intensity data were obtained with $Cu K\alpha$ radiation and the multiple film technique from zero to fourth layer equi-inclination Weissenberg photographs along the c axis and from zero to sixth layer photographs along the a axis. 240 independent reflexions were observed out of possible 917 within the $Cu K\alpha$ limiting sphere. Intensities were measured visually and corrected for the Lp factor

* Communication No. 666 from the National Chemical Laboratory, Poona 8, India.