

crystals. The results obtained are summarized in Table 1. The calculations are similar to those described by Lasheen & Ibrahim (1975) and Lasheen & Abdeen (1972).\*

### Conclusion

It is clear from Table 1, which shows the comparison between the molecular refractivities and molecular susceptibilities of crystals of several molecules, that strong magnetic anisotropy ( $\Delta\kappa$ ) is always associated with strong optical anisotropy ( $\Delta r$ ), in good agreement with that predicted by Krishnan, Guha & Banerjee (1933). It is also clear that the optical anisotropy of each of the molecules investigated divided by that of the benzene molecule is smaller than the corresponding ratio for the magnetic anisotropy; this is due to the fact that the induced magnetic dipoles do not interact appreciably whereas the optically induced dipoles are very strong and exert a considerable interaction on one another (cf. Lasheen & Ibrahim, 1975).

It may be noticed that organic substances containing double bonds have higher average refractive indices than

\* Full details of the calculations have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 34818 (11 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

*Acta Cryst.* (1980). **A36**, 328–329

**Etude des défauts d'empilement dans un cristal moléculaire  $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$ .** Par A. GOURDON et Y. JEANNIN, *Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Equipe de Recherche Associée n° 608, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France*

(Reçu le 26 mars 1979, accepté le 27 septembre 1979)

### Abstract

Bis(benzonitrile)trichloromonooxovanadium(V),  $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$ , crystallizes in the tetragonal system with  $a = b = 10.18 \pm 0.02$  Å,  $c = 31.58 \pm 0.04$  Å,  $Z = 8$ . In this crystal, stacking faults ( $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ )/2 occur, giving diffraction lines with  $h + k = 2n + 1$ .

La présence de fautes d'empilement a souvent été constatée dans le cas de cristaux métalliques. Elle est néanmoins beaucoup plus rare dans le cas de cristaux moléculaires. L'objet de cette note est de montrer son existence dans le cas du composé moléculaire  $[V(C_6H_5CN)_2Cl_3O]$ .

L'étude des conditions de cristallisation du bis(benzonitrile)trichloromonooxovanadium (Daran, Gourdon & Jeannin, 1980) a montré l'existence de deux types de cristaux. La résolution de la structure de la première variété, de type monoclinique, a permis de déterminer l'environnement du métal: l'atome de vanadium a un environnement octaédrique déformé très voisin de celui du niobium dans  $[Nb(CH_3CN)_2Cl_3O]$  (Chavant, Daran, Jeannin, Constant &

0567-7394/80/020328-02\$01.00

singly linked compounds and the refractive index for light vibrating along the double bond is higher than for other directions, thus the molecular refractivities and anisotropy are related to the bond character and constitution; and in the case of aromatic compounds they are strongly influenced by substitution, which markedly decreases the anisotropy.

In some special cases small experimental errors in the refractive indices could lead to very large errors in the molecular refractivities and anisotropies of the crystals; these probable errors were calculated in this work for all the substances investigated.

### References

- KRISHNAN, K. S., GUHA, B. C. & BANERJEE, S. (1933). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **231**, 235–262.  
 LASHEEN, M. A. (1964). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **256**, 357–387.  
 LASHEEN, M. A. (1966). *Acta Cryst.* **A20**, 926–927.  
 LASHEEN, M. A. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 289–295.  
 LASHEEN, M. A. & ABDEEN, A. M. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 245–249.  
 LASHEEN, M. A. & IBRAHIM, I. H. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 136–141.  
 LASHEEN, M. A. & TADROS, S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 287–288.  
 LONSDALE, K. & KRISHNAN, K. S. (1936). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **156**, 597–613.  
 WALLEY, D. (1967). Private communication.

Moranco, 1975). Ce composé est préparé par addition sous atmosphère inerte du benzonitrile au trichlorure oxyde de vanadium. Le précipité obtenu, porté à 308 K sous une pression de 0,3 mm de mercure dans un doigt de sublimation, donne lieu en quelques minutes à la formation de cristaux pyramidaux sur la paroi froide maintenue à 295 K. Un microdosage élémentaire du vanadium, du chlore, du carbone et de l'hydrogène conduit à la même formule brute  $VOCl_3 \cdot 2C_6H_5CN$  que celle du composé de maille monoclinique.

Les clichés de précession (Fig. 1) de ce composé montrent l'existence d'une part d'un réseau de taches bien définies et d'autre part de lignes continues de diffraction. La Fig. 2 représente le réseau réciproque tel qu'il peut être construit à partir de ces clichés. Les 'lignes' de diffraction sont parallèles à l'axe  $\mathbf{c}^*$  et passent par le centre des mailles. Si l'on considère le système qui fait intervenir ce réseau et les intersections des 'lignes' de diffraction avec les plans  $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$ , la maille élémentaire obtenue à partir de la maille réciproque  $ABCD A'B'C'D'$  est quadratique, avec:  $a = b = 10,18 \pm 0,02$  Å,  $c = 31,58 \pm 0,04$  Å,  $Z = 8$ ,  $d_m = 1,51 \pm 0,03$ ,  $d_x = 1,54$  Mg m<sup>-3</sup>.

© 1980 International Union of Crystallography

Dans ce système les réflexions sont de types  $h + k = 2n$ , les lignes vérifiant la condition  $h + k = 2n + 1$ . Notons qu'il existe en outre une condition d'existence  $00l, l = 4n$ .

La densité a été mesurée par flottation dans un mélange tétrachlorure de carbone-hexane.

Une certaine analogie avec les clichés de composés présentant un défaut d'empilement hexagonal compact-cubique faces centrées permet de supposer qu'il s'agit d'un défaut d'empilement des mailles de vecteur  $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ . Nous noterons par la suite (A) les mailles non décalées de ce vecteur et (B) les mailles translattées de ce vecteur par rapport à une origine. Soulignons que l'observation au microscope de ces cristaux a permis de constater l'existence de stries perpendiculaires à l'axe  $\mathbf{c}$ .

Le facteur de structure peut s'écrire

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \exp 2\pi j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_i):$$

- pour les mailles de type A,  $\mathbf{r}_{Ai} = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c}$ , où  $x_i, y_i, z_i$  sont les coordonnées des atomes dans la maille.

- pour les mailles de type B,  $\mathbf{r}_{Bi} = \mathbf{r}_{Ai} + (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ .

Le facteur de structure d'une maille de type B s'écrit donc:

$$F_B = \exp [2\pi j(h + k)/2] \cdot F_A. \quad (1)$$

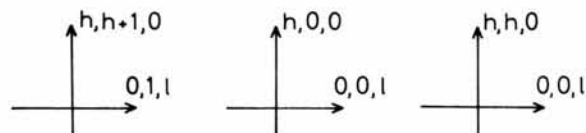
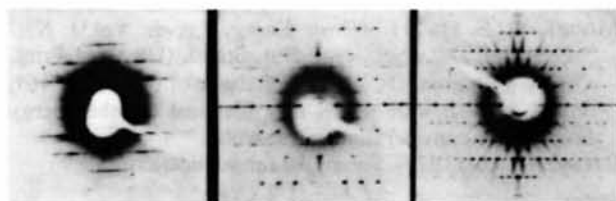


Fig. 1. Clichés de précession. L'indexation correspond à la maille construite sur les nœuds et les rangées diffuses.

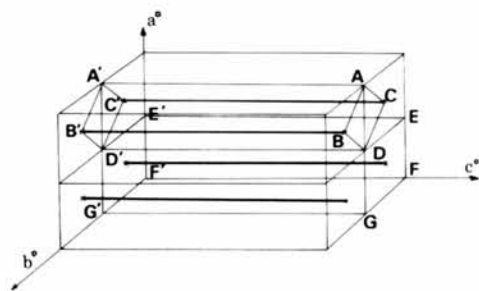


Fig. 2. Réseau réciproque:  $a^*, b^*, c^*$  correspondent à la maille construite sur les nœuds en ignorant les rangées diffuses.

Or, l'intensité diffractée le long d'une rangée  $|hkl|$  avec  $h$  et  $k$  constants s'écrit (Guinier, 1963):

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 / V_c \sum_{m=-N}^{m=N} (1 - |m|/N) y_m \exp 2\pi jlm,$$

avec: 1: ordonnée le long de cette rangée exprimée en unités  $1/c$ ;  $|F|^2 y_m$  est la valeur moyenne des produits  $F_n F_{n+m}^*$  des facteurs de structure de deux mailles élémentaires séparées par la distance  $mc$  dans la direction  $\mathbf{c}$ ;  $m$  variant de  $-N$  à  $+N$ , où  $N$  est le nombre total de plans dans la direction  $\mathbf{c}^*$ ;  $V_c$ : volume cristal;  $I_{hkl}$ : intensité diffractée le long de la rangée  $hkl$ .

On peut introduire la probabilité  $P_m$  pour que deux mailles séparées par la distance  $mc$  dans la direction  $\mathbf{c}$  soient de même type, d'où

$$y_m |F|^2 = \frac{1}{2} F_A |P_m F_A^* + (1 - P_m) F_B^*| + \frac{1}{2} F_B |P_m F_B^* + (1 - P_m) F_A^*|;$$

d'après (1):

$$F_A F_B^* + F_B F_A^* = 2 F_A F_A^* \cos 2\pi(h + k)/2;$$

d'où l'on tire:

$$I_{hkl} = F_A F_A^* / V_c \sum_{-N}^{+N} \{ \cos 2\pi(h + k)/2 + P_m [1 - \cos 2\pi(h + k)/2] \} (1 - |m|/N) \times \exp 2\pi jlm.$$

Considérons deux types de réflexions:

(1)  $h + k = 2n$ :

$$I_{hkl} = F_A F_A^* / V_c \sum_{-N}^{+N} (1 - |m|/N) \exp 2\pi jlm;$$

$I_{hkl}$  devient indépendante de  $P_m$ .

C'est l'intensité diffractée par le cristal s'il était parfait. Les réflexions telles que  $h + k = 2p$  ne sont donc pas affectées par le défaut d'empilement: elles permettent de résoudre la structure, c'est à dire de positionner le motif dans la maille.

(2)  $h + k = 2n + 1$ :

$$I_{hkl} = F_A F_A^* / V_c \sum_{-N}^{+N} (2P_m - 1)(1 - |m|/N) \exp 2\pi jlm;$$

$I_{hkl}$  dépend du défaut d'empilement.

L'enregistrement des intensités le long des rangées  $h + k = 2n + 1$  permet de calculer  $P_m$  en fonction de  $m$ , c'est à dire la répartition des deux types de maille l'un par rapport à l'autre.

### Références

CHAVANT, C., DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1818-1832.  
 DARAN, J. C., GOURDON, A. & JEANNIN, Y. (1980). A paraître.  
 GUINIER, A. (1963). *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. New York: Freeman.