

## References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., HUBER, C. P. & PIPPY, M. E. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd Edition, Appendix p. 52.
- ASHER, J. D. M. & SIM, G. A. (1965). *J. Chem. Soc.* p. 1584.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142.
- CLUNIE, J. S. & ROBERTSON, J. M. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 4382.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 754.
- HALL, S. R. & AHMED, F. R. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 337.
- HAMILTON, J. A., HAMOR, T. A., ROBERTSON, J. M. & SIM, G. A. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 5061.
- HAMILTON, J. A., MCPHAIL, A. T. & SIM, G. A. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 708.
- HAMILTON, W. C., ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 129.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP: A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794, Revised.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PHILBIN, E. M. & WHEELER, T. S. (1958). *Proc. Chem. Soc.* p. 167.
- SANTAVY, F., KAUL, J. L., HRUBAN, L., DOLEJS, L., HANUS, V., BLAHA, K. & CROSS, A. D. (1965). *Coll. Czech. Chem. Comm.* **30**, 3479.
- SHAMMA, M., WEISS, J. A., PFEIFER, S. & DÖHNERT, H. (1968). *Chem. Comm.* p. 212.
- SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Supplement 1956-1959. London: The Chemical Society.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 380

## Structure Cristalline et Moléculaire du (Dinitro-2',4'-phényl)-1-chloro-4-pyrazole

PAR J. L. GALIGNÉ ET J. FALGUEIRETTES

*Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, Faculté des Sciences de Montpellier, France*

(Reçu le 25 mars 1969)

The crystal structure of 1-(2',4'-dinitrophenyl)-4-chloropyrazole has been determined from three-dimensional data collected on a single-crystal diffractometer with Cu  $K\alpha$  radiation. The crystals are orthorhombic, space group  $Pna2_1$  with  $a = 15.21 \pm 0.02$ ;  $b = 13.59 \pm 0.02$ ;  $c = 5.20 \pm 0.01$  Å;  $Z = 4$ . The structure was refined by least-squares methods and the final  $R$  is 0.051 for 822 reflexions. The only significant difference from the structure of 1-(2',4'-dinitrophenyl)-4-bromopyrazole is in the three bonds lengths C(3)-N(4), C(7)-N(5) and C(10)-N(14). The small displacements from the plane of the phenyl ring are similar in the two compounds.

Dans une précédente communication nous avons donné la structure cristalline du (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole (Galigné & Falgueirettes, 1969). La détermination de la structure du (dinitro-2',4'-phényl)-1-chloro-4-pyrazole a été entreprise en vue de préciser certains détails concernant la déformation du cycle benzénique et la géométrie du noyau pyrazole.

La synthèse et l'étude chimique de ces produits ont été réalisées dans le laboratoire de M. le Professeur Jacquier (Elguero, Jacquier & Tien Duc, 1966).

### Partie expérimentale

La préparation des cristaux, les mesures des intensités des réflexions à l'aide d'un diffractomètre à compteur ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour le (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole. Nous avons utilisé les intensités des réflexions pour lesquelles  $\sigma/N$  était inférieur à 3% [ $\sigma = \text{écart type}$ ,  $N = N(\text{pic}) - N(\text{fond continu})$ ]. Sur un total de 1081 réflexions possib-

les, 822 avaient une intensité répondant à cette condition.

### Données cristallographiques

$a = 15,21 \pm 0,02$  Å

$b = 13,59 \pm 0,02$

$c = 5,20 \pm 0,01$

Groupe spatial  $Pna2_1$

$Z = 4$

$V = 1082$  Å<sup>3</sup>

Densité mesurée  $D_m = 1,63 \pm 0,04$  g.cm<sup>-3</sup>

Densité calculée  $D_c = 1,65$  g.cm<sup>-3</sup>

Coefficient linéaire d'absorption  $\mu_l = 24,68$  cm<sup>-1</sup>

### Détermination de la structure

Les deux structures étant isotopes, les coordonnées et paramètres d'agitation thermique obtenus en fin d'affinement avec agitation thermique isotrope du (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole ont été utilisés com-

Table 1. Paramètres de position et d'agitation thermique du (dinitro-2',4'-phenyl)-1-chloro-4-pyrazole  
 Les écarts types donnés entre parenthèses portent sur la dernière décimale. Le facteur de température est de la forme  $\exp [-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .

	X/a	Y/b	Z/c	10 <sup>4</sup> .β <sub>11</sub>	10 <sup>4</sup> .β <sub>22</sub>	10 <sup>4</sup> .β <sub>33</sub>	10 <sup>4</sup> .β <sub>12</sub>	10 <sup>4</sup> .β <sub>13</sub>	10 <sup>4</sup> .β <sub>23</sub>
Cl(1)	0,4799 (1)	0,6127 (2)	0	53 (1)	81 (1)	550 (11)	4 (1)	85 (3)	-22 (4)
C(2)	0,4074 (4)	0,6417 (4)	0,2443 (16)	40 (3)	49 (3)	313 (30)	5 (2)	29 (9)	-23 (9)
C(3)	0,3907 (5)	0,7344 (5)	0,3499 (22)	62 (4)	41 (4)	746 (51)	-4 (3)	86 (12)	-7 (12)
N(4)	0,3304 (4)	0,7316 (3)	0,5222 (15)	64 (3)	27 (3)	600 (30)	-6 (2)	66 (10)	-11 (9)
N(5)	0,3080 (3)	0,6351 (3)	0,5428 (12)	41 (2)	22 (2)	369 (22)	-3 (2)	14 (7)	-18 (7)
C(6)	0,3547 (4)	0,5792 (4)	0,3701 (15)	32 (3)	39 (3)	327 (27)	1 (2)	26 (7)	-17 (9)
C(7)	0,2481 (4)	0,6038 (4)	0,7274 (12)	31 (3)	27 (3)	273 (22)	-1 (2)	-3 (6)	-9 (7)
C(8)	0,1875 (4)	0,6666 (4)	0,8398 (12)	31 (3)	24 (3)	320 (24)	-2 (2)	8 (6)	10 (7)
C(9)	0,1328 (4)	0,6381 (4)	0,0418 (13)	33 (3)	33 (3)	307 (25)	-1 (2)	5 (7)	-17 (8)
C(10)	0,1368 (4)	0,5413 (4)	0,1138 (12)	37 (3)	35 (3)	225 (21)	-5 (2)	0 (6)	11 (7)
C(11)	0,1934 (4)	0,4752 (4)	0,0037 (13)	37 (3)	31 (3)	300 (25)	-3 (2)	3 (7)	20 (8)
C(12)	0,2499 (4)	0,5069 (4)	0,8317 (13)	39 (3)	27 (3)	364 (26)	2 (2)	8 (8)	-7 (8)
N(13)	0,1754 (3)	0,7688 (4)	0,7535 (12)	33 (2)	30 (3)	408 (26)	-1 (2)	20 (8)	5 (7)
N(14)	0,0814 (3)	0,5088 (4)	0,3291 (11)	37 (2)	58 (3)	225 (21)	-7 (2)	2 (7)	3 (7)
O(15)	0,1460 (4)	0,7819 (3)	0,5411 (12)	87 (3)	52 (3)	459 (24)	-2 (2)	-51 (6)	66 (8)
O(16)	0,1910 (4)	0,8333 (3)	0,9061 (11)	84 (3)	28 (2)	437 (22)	-5 (2)	40 (7)	-39 (6)
O(17)	0,0344 (3)	0,5693 (4)	0,4267 (10)	45 (2)	68 (3)	403 (22)	-7 (2)	45 (6)	-17 (7)
O(18)	0,0865 (3)	0,4232 (4)	0,3893 (11)	69 (3)	49 (3)	450 (23)	-4 (2)	23 (7)	77 (7)
H(1)	0,422	0,810	0,303						
H(2)	0,350	0,518	0,397						
H(3)	0,088	0,687	0,164						
H(4)	0,292	0,455	0,765						
H(5)	0,196	0,404	0,098						

B = 3 Å<sup>2</sup>

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	
0 1 0	14,15	15,08	16,04	0,0	8 10 0	15,81	15,08	15,05	0,0	1 1 1	3,22	5,63	-4,91	-2,78	
0 2 0	22,10	23,28	23,20	0,0	8 11 0	9,39	10,28	-10,28	0,0	1 1 2	2,37	7,01	-3,06	-7,19	
0 3 0	23,16	23,56	23,56	0,0	8 12 0	11,17	8,85	-8,85	0,0	1 1 3	1,17	6,67	-6,67	-0,58	
0 4 0	41,16	42,48	42,47	0,0	8 13 0	8,95	8,81	-8,81	0,0	1 1 4	1,01	15,38	-13,27	-1,63	
0 5 0	4,02	6,68	-6,68	0,0	9 1 0	6,96	6,13	8,13	0,0	1 1 5	1,02	18,10	-1,85	-18,91	
0 6 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 2 0	44,50	49,60	-49,60	0,0	1 1 6	1,14	56,55	17,01	56,07	
0 7 0	6,25	6,17	6,16	0,0	9 3 0	10,33	10,89	-10,89	0,0	1 1 7	1,13	12,58	15,11	6,05	12,75
0 8 0	5,62	5,48	5,47	0,0	9 4 0	45,20	45,47	-45,47	0,0	1 1 8	1,14	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 9 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 5 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 9	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 10 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 6 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 10	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 11 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 7 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 11	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 12 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 8 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 12	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 13 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 9 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 13	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 14 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 10 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 14	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 15 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 11 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 15	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 16 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 12 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 16	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 17 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 13 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 17	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 18 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 14 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 18	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 19 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 15 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 19	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 20 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 16 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 20	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 21 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 17 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 21	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 22 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 18 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 22	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 23 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 19 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 23	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 24 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 20 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 24	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 25 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 21 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 25	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 26 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 22 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 26	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 27 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 23 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 27	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 28 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 24 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 28	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 29 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 25 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 29	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 30 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 26 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 30	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 31 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 27 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 31	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 32 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 28 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 32	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 33 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 29 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 33	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 34 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 30 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 34	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 35 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 31 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 35	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 36 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 32 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 36	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 37 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 33 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 37	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 38 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 34 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 38	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 39 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 35 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 39	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 40 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 36 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 40	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 41 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 37 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 41	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 42 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 38 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 42	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 43 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 39 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 43	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 44 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 40 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 44	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 45 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 41 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 45	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 46 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 42 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 46	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 47 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 43 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 47	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 48 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 44 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 48	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 49 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 45 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 49	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 50 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 46 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 50	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 51 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 47 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 51	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 52 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 48 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 52	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 53 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 49 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 53	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 54 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 50 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 54	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 55 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 51 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 55	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 56 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 52 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 56	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 57 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 53 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 57	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 58 0	10,28	10,22	10,21	0,0	9 54 0	10,12	10,57	10,57	0,0	1 1 58	1,13	14,14	-14,14	-14,14	14,14
0 59 0	10,28														

Tableau 2 (suite)

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	A	B		
3 2	16,46	15,66	1,26	15,00	12 4	9,58	9,29	7,01	-0,07	7 10	4,11	4,26	-1,54	-3,76	5 6	8,06	8,06	5,37	-9,96	5 6	8,06	8,06	5,37	-9,96		
3 4	15,52	15,02	1,10	15,00	12 7	10,07	9,84	9,35	-2,28	7 11	3,12	3,22	7,62	-0,93	7 11	3,12	3,22	7,62	-0,93	7 11	3,12	3,22	7,62	-0,93		
3 6	16,25	15,86	1,10	16,02	12 7	10,07	9,84	9,35	-2,28	7 11	3,12	3,22	7,62	-0,93	7 11	3,12	3,22	7,62	-0,93	7 11	3,12	3,22	7,62	-0,93		
3 8	7,42	7,42	0,00	7,42	12 9	8,16	8,16	0,00	0,00	8 2	4,26	4,26	0,00	0,00	8 2	4,26	4,26	0,00	0,00	8 2	4,26	4,26	0,00	0,00		
3 10	6,30	6,30	0,00	6,30	12 11	6,81	6,30	-0,11	1,51	8 3	2,42	2,42	25,52	23,43	5 11	4,35	4,35	0,74	-0,12	5 11	4,35	4,35	0,74	-0,12		
3 12	17,41	16,46	1,15	16,11	13 2	8,16	8,16	0,00	0,00	8 3	2,42	2,42	18,33	16,61	6 0	12,70	12,57	1,44	12,48	6 0	12,70	12,57	1,44	12,48		
3 14	13,16	12,47	13,12	-6,10	13 2	8,16	8,16	0,00	0,00	8 3	2,42	2,42	10,46	-10,46	6 2	10,44	10,86	4,34	-9,96	6 2	10,44	10,86	4,34	-9,96		
3 16	11,45	11,45	0,00	11,45	13 4	9,28	9,28	0,00	0,00	8 3	2,42	2,42	6,96	14,17	6 4	6,96	6,96	0,00	0,00	6 4	6,96	6,96	0,00	0,00		
4 0	13,93	12,45	12,58	-0,55	13 10	2	5,47	5,50	-0,38	1,15	8 4	2,42	2,42	4,42	1,11	6 4	4,42	4,42	0,00	0,00	6 4	4,42	4,42	0,00	0,00	
4 2	31,45	28,10	6,79	27,10	14 0	11,36	11,32	0,41	0,39	8 4	2,42	2,42	7,77	0,55	6 4	7,77	7,77	0,00	0,00	6 4	7,77	7,77	0,00	0,00		
4 4	5,13	5,13	0,00	5,13	14 2	6,50	6,14	-0,12	0,68	8 4	2,42	2,42	4,67	0,0	6 4	4,67	4,67	0,0	0,0	6 4	4,67	4,67	0,0	0,0		
4 6	10,22	9,21	-0,71	9,30	14 2	6,50	6,14	-0,12	0,68	8 4	2,42	2,42	5,41	4,85	6 4	5,41	5,41	4,85	-2,30	6 4	5,41	5,41	4,85	-2,30		
4 8	24,51	22,01	11,02	-11,17	14 2	6,50	6,14	-0,12	0,68	8 4	2,42	2,42	16,17	13,01	6 10	4,08	4,08	4,17	4,12	6 10	4,08	4,08	4,17	4,12		
4 10	2,45	2,45	0,00	2,45	14 7	8,52	8,33	1,00	4,51	9 1	3,12	3,12	4,02	4,02	6 10	4,08	4,08	4,17	4,12	6 10	4,08	4,08	4,17	4,12		
4 12	5,45	5,45	0,00	5,45	15 2	4,81	4,20	-0,54	-0,24	9 2	2,42	2,42	4,02	4,02	7 4	8,96	9,03	-0,04	0,71	7 4	8,96	9,03	-0,04	0,71		
4 14	10,52	10,52	0,00	10,52	15 6	2	5,37	4,37	0,0	0,24	9 2	2,42	2,42	5,07	1,02	7 4	6,93	6,93	-0,24	0,28	7 4	6,93	6,93	-0,24	0,28	
4 16	16,45	12,45	4,53	12,33	15 6	2	5,37	4,37	0,0	0,24	9 2	2,42	2,42	20,44	18,47	7 4	4,83	4,83	7,08	-1,19	7 4	4,83	4,83	7,08	-1,19	
4 18	16,52	15,93	-1,59	-10,81	16 0	6,26	6,34	-0,91	4,01	9 2	2,42	2,42	2,22	-5,20	8 0	5,17	5,17	-3,10	10,53	8 0	5,17	5,17	-3,10	10,53		
4 20	9,25	9,25	0,00	9,25	16 2	9,02	9,52	-0,52	-0,39	9 2	2,42	2,42	5,43	5,03	8 0	5,17	5,17	-3,10	10,53	8 0	5,17	5,17	-3,10	10,53		
4 22	5,23	4,24	-3,27	3,01	16 2	9,02	9,52	-0,52	-0,39	9 11	3	2,45	8,51	-6,51	-0,19	8 4	14,47	15,73	-11,99	-10,53	8 4	14,47	15,73	-11,99	-10,53	
4 24	20,45	20,45	0,00	20,45	16 4	9,28	9,28	0,00	0,00	10 0	3	2,45	20,05	11,45	-18,48	8 4	5,99	5,99	0,00	0,00	8 4	5,99	5,99	0,00	0,00	
4 26	4,04	4,04	0,00	4,04	1 1	30,07	27,80	26,98	7,02	10 1	3	2,45	4,68	-6,52	-2,18	8 6	4,08	4,08	0,00	0,00	8 6	4,08	4,08	0,00	0,00	
4 28	51,05	49,58	39,87	-29,58	1 1	31,91	31,07	31,7	-31,04	10 2	3	10,54	12,15	-1,25	-12,08	8 7	5,05	5,21	4,26	2,99	8 7	5,05	5,21	4,26	2,99	
4 30	15,53	15,74	14,95	0,40	1 1	31,91	31,07	31,7	-31,04	10 2	3	10,54	12,15	-1,25	-12,08	8 10	4,48	4,48	0,00	0,00	8 10	4,48	4,48	0,00	0,00	
4 32	25,00	27,38	-22,09	-17,40	1 4	20,30	19,52	16,08	-11,04	10 3	3	2,41	3,38	5,12	1,03	9 1	4,48	4,48	0,00	0,00	9 1	4,48	4,48	0,00	0,00	
4 34	16,45	16,45	0,00	16,45	1 6	9,50	10,00	-3,71	9,29	10 3	3	2,42	5,83	-6,73	0,51	9 5	6,93	6,93	0,00	0,00	9 5	6,93	6,93	0,00	0,00	
4 36	12,45	12,45	0,00	12,45	1 6	9,50	10,00	-3,71	9,29	10 3	3	2,42	5,83	-6,73	0,51	9 5	6,93	6,93	0,00	0,00	9 5	6,93	6,93	0,00	0,00	
4 38	15,13	12,43	-2,86	-12,14	1 6	14,34	14,00	-13,93	1,22	10 6	3	2,45	4,45	7,27	-0,17	9 9	3,43	3,43	-0,26	-0,96	9 9	3,43	3,43	-0,26	-0,96	
4 40	6,45	6,45	0,00	6,45	1 10	11,89	11,17	-0,51	-11,15	10 10	2	2,41	3,22	3,90	-0,32	10 0	5,44	5,59	0,84	5,53	10 0	5,44	5,59	0,84	5,53	
4 42	46,03	48,70	-10,17	-55,19	1 11	11,11	10,99	9,46	5,57	11 1	3	2,42	4,68	1,17	3,16	10 2	6,41	7,08	2,06	6,44	10 2	6,41	7,08	2,06	6,44	
4 44	20,45	18,59	9,78	10,61	1 12	3	27,76	28,55	-20,90	-19,51	11 1	3	2,42	4,68	1,17	3,16	10 4	8,41	8,48	5,33	6,59	10 4	8,41	8,48	5,33	6,59
4 46	11,45	11,45	0,00	11,45	2 0	10,75	10,75	0,00	0,00	11 1	3	2,42	4,68	1,17	3,16	10 4	8,41	8,48	5,33	6,59	10 4	8,41	8,48	5,33	6,59	
4 48	11,45	11,45	0,00	11,45	2 2	10,75	10,75	0,00	0,00	11 1	3	2,42	4,68	1,17	3,16	10 6	4,95	4,95	0,00	0,00	10 6	4,95	4,95	0,00	0,00	
4 50	6,50	6,50	0,00	6,50	2 2	10,75	10,75	0,00	0,00	11 1	3	2,42	4,68	1,17	3,16	10 6	4,95	4,95	0,00	0,00	10 6	4,95	4,95	0,00	0,00	
4 52	25,00	28,11	16,02	22,60	2 0	8,86	8,79	-7,59	1,74	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 2	7,45	6,13	-3,02	-3,33	11 2	7,45	6,13	-3,02	-3,33	
4 54	15,02	15,02	0,00	15,02	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 56	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 58	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 60	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 62	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 64	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 66	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 68	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 70	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 72	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 74	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 76	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 78	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 80	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 82	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	11 4	8,41	8,41	0,00	0,00	
4 84	12,45	12,45	0,00	12,45	2 8	15,02	15,02	0,00	0,00	11 5	3	2,42	4,31	1,98	-8,00	11 4	8,41	8,41								

Le Tableau 2 donne la liste des facteurs de structure calculés et observés.

### Description de la structure et comparaison avec celle du (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole

#### Précision des résultats

Bien que les mesures et affinements aient été effectués dans les mêmes conditions que pour le composé bromé, le facteur d'accord et les écarts types sont plus faibles ici. Nous pensons que ceci est dû à la présence d'un atome moins lourd et au fait que le fond continu était systématiquement plus faible pour le dérivé chloré (de 40 % environ) ce qui donne une meilleure précision sur l'ensemble des mesures.

Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations étaient nettement inférieures aux écarts types pour les paramètres de position ( $0,05\sigma$  à  $0,4\sigma$ ) et comprises entre  $0,1\sigma$  et  $\sigma$  pour les  $\beta_{ij}$ .

Les écarts types sur les positions atomiques,  $\sigma(r)$ , sont ici de  $0,0015 \text{ \AA}$  pour l'atome de chlore, de  $0,010 \text{ \AA}$  pour les atomes du cycle pyrazole autres que N(5), de  $0,007$  pour les autres atomes (excepté les hydrogènes). Les écarts types sur les longueurs de liaison sont donc

de  $0,014 \text{ \AA}$  pour C(2)–C(3), C(2)–C(6) et C(3)–N(4), de  $0,012 \text{ \AA}$  pour N(5)–C(6) et N(5)–C(4) et de  $0,01 \text{ \AA}$  pour les autres liaisons. Les écarts types sur les angles de valence sont de l'ordre de  $0,7^\circ$  pour le cycle pyrazole,  $0,6^\circ$  pour les autres angles.

#### Géométrie de la molécule

Les distances interatomiques et angles de valence sont reportés sur la Fig. 1. Le Tableau 3 donne les équations des différents plans moyens et les angles de ces plans avec le plan du noyau phényl. Les angles et longueurs de liaisons donnés entre parenthèses dans ce qui suit, sont relatifs au (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole. L'angle du plan des deux cycles est de  $21^\circ 36'$  ( $22^\circ 10'$ ) celui du  $\text{NO}_2$  en position *ortho* avec le noyau phényl est de  $65^\circ 15'$  ( $65^\circ 36'$ ), le  $\text{NO}_2$  *para* étant encore dans le plan de ce noyau. Les seules longueurs de liaison ayant varié de façon significative sont C(3)–N(4),  $1,28_4 \text{ \AA}$  ( $1,33_2$ ), C(7)–N(5),  $1,39 \text{ \AA}$  ( $1,36_4$ ) et C(10)–N(14),  $1,47 \text{ \AA}$  ( $1,44_2$ ). La déformation du cycle benzénique se retrouve ici encore. Le Tableau 4 donne les écarts au plan moyen des atomes du cycle et des atomes directement liés. On remarque que les atomes 7-9-10-12 ne s'écartent de leur plan moyen que de  $0,005 \text{ \AA}$

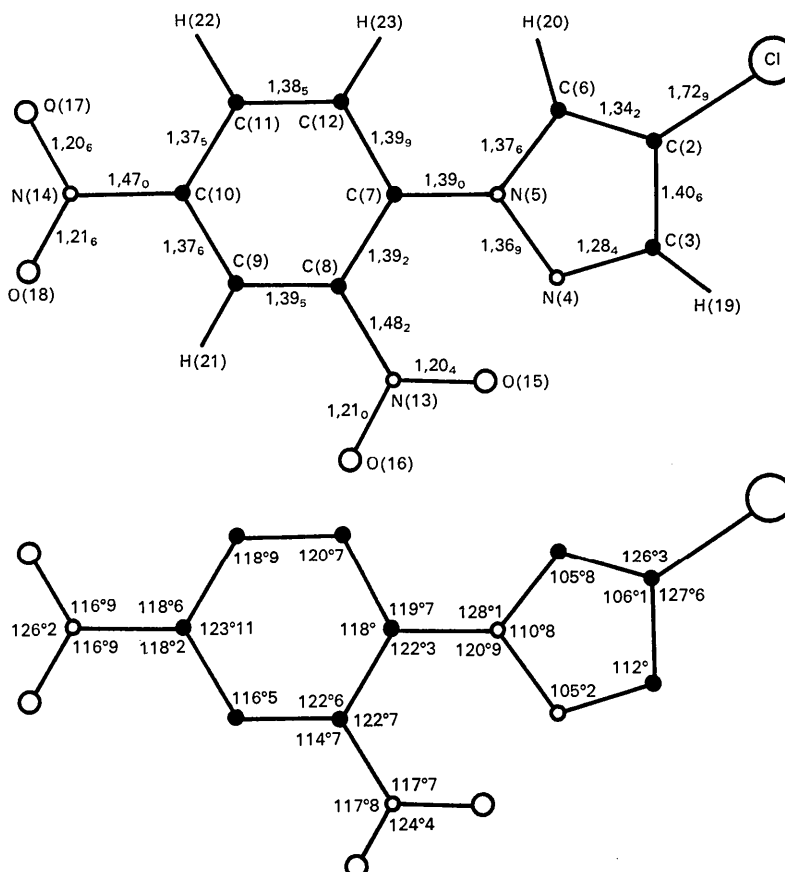


Fig. 1. Distances interatomiques et angles de valence.

et que les atomes 8 et 11 se situent à  $-0,044$  et  $-0,012$  Å de ce plan, donnant au cycle une forme légèrement 'bateau', ces deux atomes étant déviés de  $3^{\circ}30$  et  $1^{\circ}$ . Bien que le deuxième de ces écarts paraisse non significatif, cette déformation est identique à celle trouvée pour le (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole et elle se rencontre fréquemment dans le cas où plusieurs groupements volumineux sont liés au cycle benzénique: Gramaccioli, Destro & Simonetta (1968), trinitro-phénétole; Cady (1967), 2,4,6-trinitroaniline; Cady & Larson (1965), 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène; Dickinson, Stewart & Holden (1966), 2,3,4,6-tétra-nitroaniline. Dans tous ces exemples les écarts varient de  $0,020$  Å à  $0,050$  Å. Avec ces déformations on observe que les atomes liés au cycle s'écartent du plan moyen de façon importante. Ici les écarts sont de  $0,070$  pour N(5),  $0,071$  pour N(14) et  $0,154$  pour N(13), ils sont plus importants que dans le dérivé bromé et correspondent à des déplacements angulaires de  $2$  et  $4^{\circ}$ . La déformation du plan du cycle benzénique se rencontre également dans le cas de benzènes substitués en *para*; on peut la relever par exemple dans les résultats donnés par Mak & Trotter (1965) pour *N,N*-diméthyl-*p*-nitroaniline pour lequel des écarts sont de  $0,020$  Å pour deux des atomes voisins des carbones portant les substituants.

Tableau 4. *Écarts au plan moyen du noyau phényl*

Écarts		Écarts	
C(7)	0,009	N(5)	0,092
C(8)	-0,023	N(13)	-0,120
C(9)	0,019	N(14)	0,069
C(10)	-0,001	O(17)	0,110
C(11)	-0,013	O(18)	0,064
C(12)	0,009		

Dans le cas du perchlorate de plomb hexa-antipyrine (Vijayan & Viswamitra, 1966) le cycle benzénique est monosubstitué et la déformation porte uniquement sur un des atomes voisins du carbone substitué. Ces derniers exemples semblent indiquer que les déformations observées peuvent être en partie dues à la rotation d'un substituant, entraînant une torsion du cycle.

On remarque ici encore le manque de planéité du  $\text{NO}_2$  *ortho*, l'atome d'azote étant à  $0,030$  Å du plan des trois atomes qui lui sont liés.

#### Organisation de la structure

Elle est très voisine de celle du (dinitro-2',4'-phényl)-1-bromo-4-pyrazole. Les Figs. 2 et 3 représentent les projections de la structure sur les plans  $xOy$  et  $yOz$ . Le Tableau 5 contient les distances interatomiques intermoléculaires les plus courtes faisant intervenir les atomes de chlore ou d'oxygène.

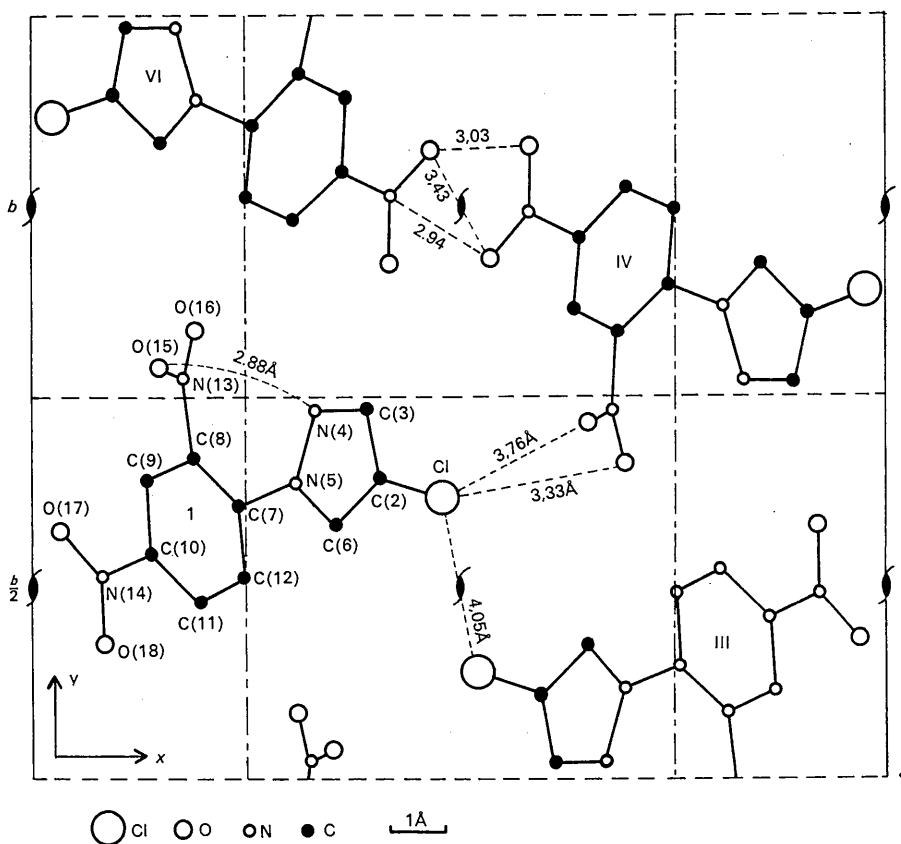


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan  $xOy$ , les distances interatomiques sont données pour la molécule IV translétée de  $c$ .

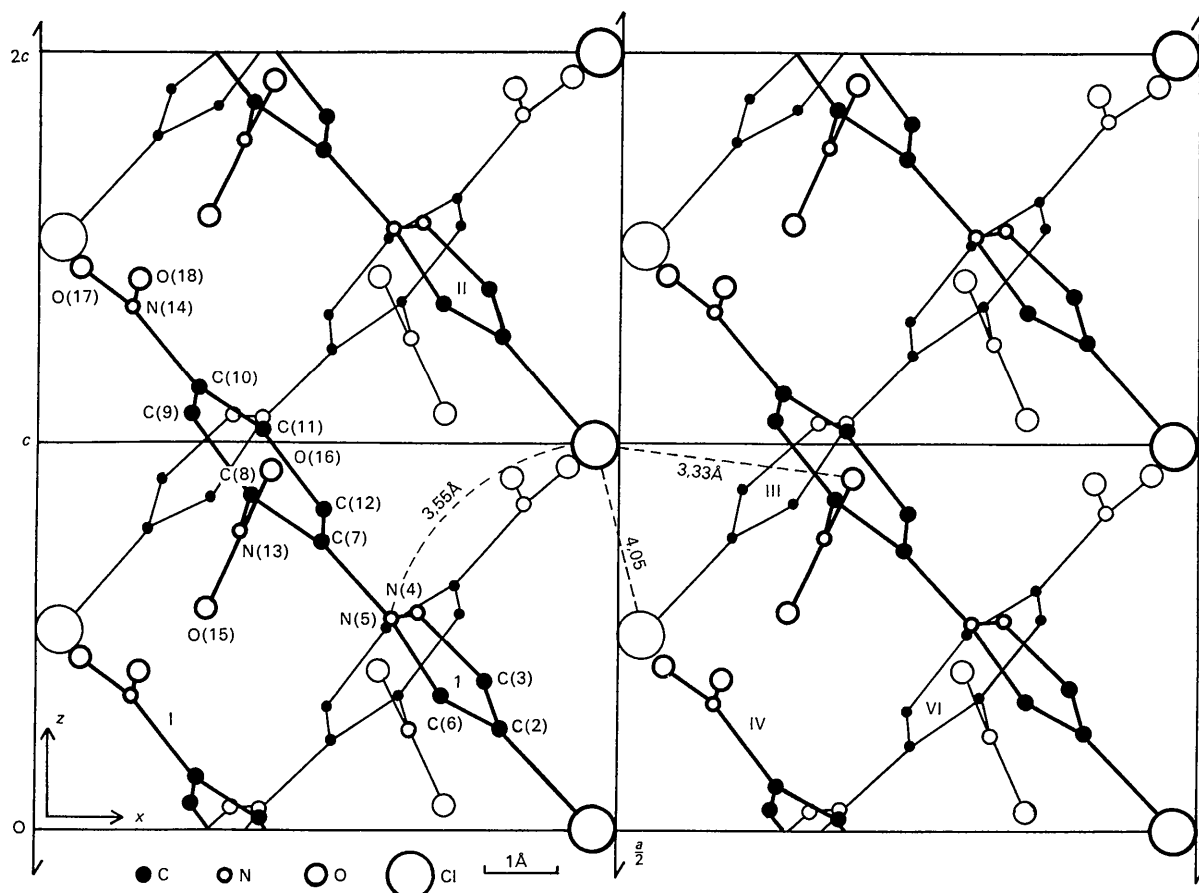
Fig. 3. Projection de la structure sur le plan  $yOz$ .

Tableau 5. Distances interatomiques intermoléculaires les plus courtes, faisant intervenir un atome de chlore ou d'oxygène

Le premier atome est pris dans la molécule I des Figs. 2 et 3. Les positions équivalentes utilisées sont définies par :

I	$x$	$y$	$z - 1$
II	$x$	$y$	$z + 1$
III	$-x$	$1 - y$	$\frac{1}{2} + z$
IV	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{3}{2} - y$	$z - 1$
V	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y$	$z - \frac{1}{2}$
VI	$-x$	$1 - y$	$z - \frac{1}{2}$

## Distances

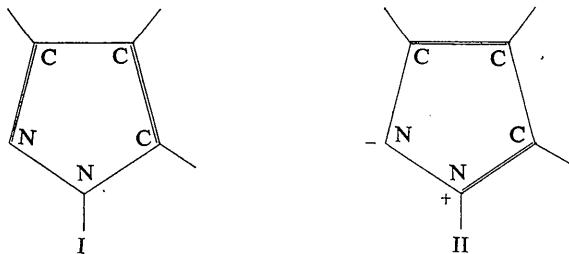
Cl—Cl	4,05 Å
Cl—C(6,I)	3,81
Cl—N(4,I)	3,74
Cl—N(5,I)	3,55
Cl—O(15,IV)	3,76
Cl—O(16,IV)	3,33
O(18)—O(17,III)	3,34
O(18)—O(17,VI)	3,03
O(17)—O(17,III)	3,43
O(17)—C(10,III)	3,16
O(17)—N(14,III)	2,94
O(17)—C(8,II)	3,44
O(16)—C(11,V)	3,35
O(16)—O(15,II)	3,44
O(15)—O(17,I)	3,42

La seule différence observée dans les contacts intermoléculaires, résulte de la variation de volume de l'halogène. Dans les deux cas, la distance halogène — halogène est de 4,05 Å. Cette valeur est voisine du diamètre de van der Waals du brome (3,90 Å), mais elle est supérieure à celui du chlore (3,60 Å). Les autres contacts sont voisins de ceux de van der Waals, notons que la rotation du cycle pyrazole et du NO<sub>2</sub> en position *ortho* sont telles que la distance N(4)—O(15) corresponde à la somme des rayons de van der Waals (2,89 Å dans les deux structures).

## Conclusion

La conformation moléculaire du (dinitro-2', 4'-phényl)-1-chloro-4-pyrazole nous permet de confirmer certains détails observés dans la molécule du dérivé bromé. Ainsi l'angle des plans des deux cycles, la coplanéité du NO<sub>2</sub> situé en *para* et du cycle benzénique, la rotation et la déformation du deuxième NO<sub>2</sub>, la déformation du cycle benzénique sont pratiquement identiques. Trois longueurs de liaison ont varié de façon significative: les deux C—N situés suivant l'axe de la molécule ont augmenté de 0,026 et 0,028 Å, la liaison C(3)—N(4) du cycle pyrazole a diminué de 0,048 Å.

Cette dernière variation n'affecte cependant pas fondamentalement la conformation du noyau pyrazole qui dans les deux cas se rapproche beaucoup plus de la forme (I) que de la forme (II) proposée par Ehrlich



(1960) pour la molécule de pyrazole.

*Acta Cryst.* (1970). B26, 386

## Crystal Structure of Ettringite

By A. E. MOORE

*Cement & Concrete Association Research & Development Laboratories, Slough, Bucks., England*

AND H. F. W. TAYLOR

*Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen, Scotland*

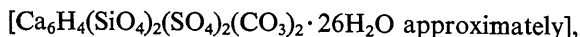
(Received 17 March 1969)

Ettringite ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  approximately) has a structure based on columns of empirical composition  $[\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ , which run parallel to the *c* or needle axis; between them lie the sulphate ions and remaining water molecules. The structure analysis was made on crystals having the space group  $P31c$ ; the hexagonal symmetry which has commonly been reported is attributed to disorder or twinning, in either case affecting mainly the intercolumn material. Within each column  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  octahedra alternate with triplets of calcium ions disposed around a triad axis; each calcium ion is 8 coordinated, by four hydroxyl ions and four water molecules. The columns are nearly cylindrical in cross-section, and their net positive charge is probably distributed among the hydrogen atoms of the water molecules of which their surfaces are composed. In the trigonal crystals studied, there is some disorder affecting the intercolumn water molecules, but none affecting the sulphate ions or the column material.

### Introduction

Ettringite ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  approximately) occurs as a natural mineral, and is technically important because of its formation as a hydration product of Portland and super-sulphated cements, and its use, as Satin White, as a coating material for paper. The crystals are hexagonal prisms, often highly elongated. Bannister, Hey & Bernal (1936) made the first single-crystal X-ray study; they found a hexagonal unit-cell with  $a=11.26$ ,  $c=21.48$  Å, space-group  $P6_3/mmc$ ,  $Z=2$ . From general crystal chemical reasoning and the observed behaviour on dehydration, they suggested that the structure was based on chains of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  ions, between which were  $\text{SO}_4^{2-}$  ions and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules.

Welin (1956) determined the crystal structure of a related mineral, thaumasite



which he found to be based on chains of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SiO}_4^{4-}$  ions with the remaining ions and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in between. In contrast Bezjak & Jelenić (1966) proposed a structure for ettringite, derived from an X-ray powder study, which contained layers of linked Ca-O and Al-O polyhedra perpendicular to *c*. X-ray and other evidence indicates very close similarities between the two minerals and it appeared most unlikely that both these results could be correct. Preliminary results of X-ray structure determinations of ettringite, based on single-crystal evidence, were reported almost simultaneously and independently by Courtois, Dusau-

### Références

- CADY, H. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 601.  
 CADY, H. H. & LARSON, A. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 485.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in Crystal Structure Analysis*. Oxford: Pergamon Press.  
 DICKINSON, C., STEWART, J. M. & HOLDEN, J. R. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 663.  
 EHRLICH, H. W. W. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 946.  
 ELGUERO, J., JACQUIER, R. & TIEN DUC, H. C. N. (1966). *Bull. Soc. chim. Fr.* p. 3727.  
 GALIGNÉ, J. L. & FALGUEIRETTES, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1637.  
 GRAMACCIOLI, C. M., DESTRO, R. & SIMONETTA, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 129.  
 MAK, T. C. W. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 68.  
 VIJAYAN, M. & VISWAMITRA, M. A. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 522.