

Finally, it was particularly difficult to determine the orientations of the cyanide groups in $\text{Cu}_3(\text{en})_2(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Williams, Larson & Cromer, 1972) because all of the groups formed linear bridges between Cu(I) ions and there was pseudosymmetry that might have permitted disorder. The results are shown in Table 7. The copper atoms were held fixed at 11.0 valence electrons. The only anomaly is C(8), in an ethylenediamine group, which appears to have too many electrons.

The application of a population parameter to the valence electrons of an atom appears to be an objective method for assigning identities to atoms in chemically ambiguous or initially unknown molecular structures. The method also requires only a single least-squares run as opposed to two or more in which atom identities are interchanged.

References

- CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 397–403.
 CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1052–1058.
 CROMER, D. T., LARSON, A. C. & ROOF, R. B. (1964). *Acta Cryst.* **19**, 192–197.
 HEHRE, W. J., STEWART, R. F. & POPLE, J. A. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**, 2657–2664.
 ROOF, R. B., LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 269–273.
 STEWART, R. F. (1969). *J. Chem. Phys.* **51**, 4569–4577.
 STEWART, R. F. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 205–213.
 WILLIAMS, R. J., CROMER, D. T. & LARSON, A. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1701–1706.
 WILLIAMS, R. J., LARSON, A. C. & CROMER, D. T. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 858–864.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 253

Polymorphisme du *p*-Chlorophénol. I. Structure Cristalline et Morphologie de la Forme Stable

PAR M. PERRIN ET P. MICHEL

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université Claude Bernard (Lyon I),
43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France*

(Reçu le 12 juillet 1972, accepté le 20 octobre 1972)

The phenomenon of polymorphism has been shown for *p*-chlorophenol. The α modification is monoclinic with unit-cell dimensions: $a = 8.840$, $b = 15.723$, $c = 8.788$ Å, $\beta = 92.63^\circ$. The space group is $P2_1/c$ with 8 molecules in the unit cell. The intensities were collected on an automatic three-circle diffractometer. Anisotropic block-diagonal least-squares refinement gave an R index of 0.067 for 1385 independent non-zero F values. The hydrogen bonding forms two chains in the unit cell, both parallel to the c axis.

Des études récentes de spectroscopie infrarouge et de résonance quadripolaire nucléaire sur les *p*-halogéno-phénols (Babushkin, Babushkina, Orlova, Sperantova & Semin, 1969) montrent l'existence de deux formes cristallines pour ces composés et en particulier pour le *p*-chlorophénol: $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$. Des cristaux de la forme stable (que nous appellerons forme α) ont été obtenus par évaporation de solutions saturées avec le benzène ou l'éther de pétrole. Ils se présentent sous forme de plaquettes losangiques. La forme métastable (forme β) cristallise en aiguilles allongées suivant l'axe a (Perrin & Michel, 1971).

Faciès des cristaux

Les plaquettes obtenues en solution ont été utilisées comme germes pour la préparation de gros monocristaux en bain fondu. La croissance a été réalisée en boîte à gants car ces composés sont très hygroscopiques. Les cristaux obtenus d'un volume de 1 à 2 cm³ ont le faciès suivant: une série de faces en zone pa-

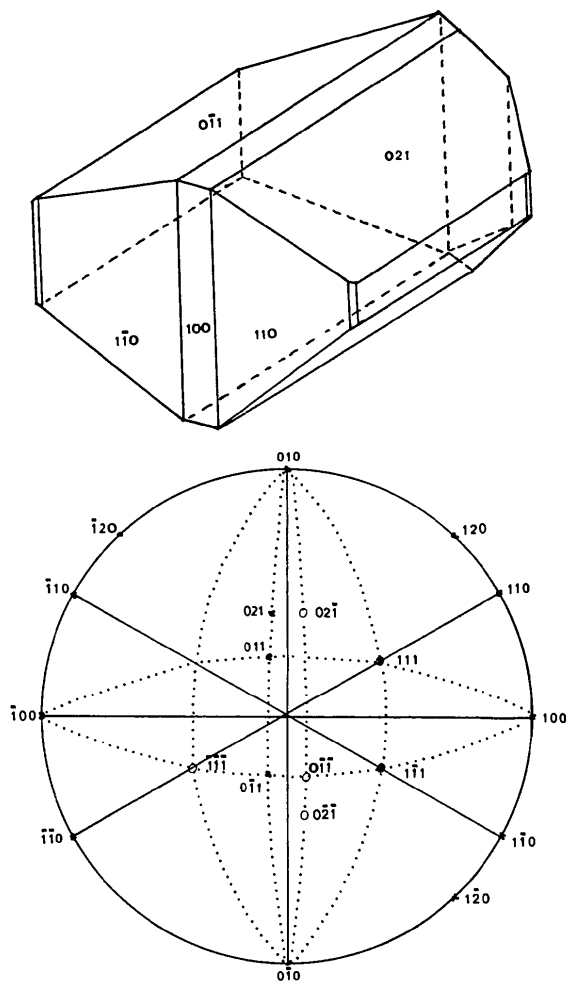
rallèles à l'axe c sont toujours présentes; les faces $\{0\bar{1}1\}$ et $\{021\}$ sont très développées tandis que la face $\{111\}$ n'apparaît que rarement. La Fig. 1 représente un tel cristal et sa projection stéréographique.

Données expérimentales

Les mesures nécessaires à la détermination de la structure ont été faites sur un monocristal enfermé dans un tube en verre de Lindemann de 0,2 mm de diamètre; 1896 réflexions indépendantes ont été mesurées avec le rayonnement du cuivre sur un diffractomètre automatique Siemens mis à notre disposition par le Laboratoire de Cristallographie de Bordeaux.

Les paramètres sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 8,841 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 15,726 \pm 0,002 \\ c &= 8,790 \pm 0,0015 \\ \beta &= 92,61^\circ \pm 0,02 \end{aligned}$$

Fig. 1. Cristal de *p*-chlorophenol (α) et sa projection stéréographique.Groupe spatial: $P2_1/c$ $F(000) = 528$. $Z = 8$, ce qui correspond à une densité théorique de $1,40 \text{ g cm}^{-3}$.

Détermination de la structure

La structure de ce composé a été déterminée par Wu (1968). Cet auteur a arrêté son étude à un facteur de reliabilité de 0,20; chaque atome était alors doté d'un coefficient d'agitation thermique isotrope. Nous avons repris ses positions atomiques et un coefficient d'agitation thermique moyen $B = 5 \text{ \AA}^2$. Quelques cycles

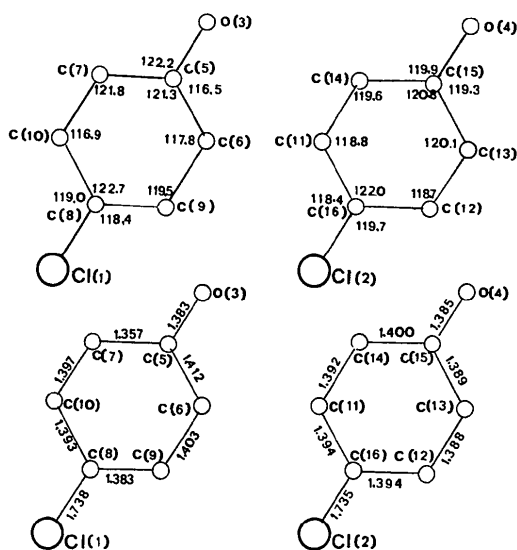
Fig. 2. Distances interatomiques (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$).

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont multipliés par 10^5 .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{13}	β_{12}	β_{23}
Cl(1)	0,177	-0,087	0,491	2359	707	2290	488	5	-904
Cl(2)	-0,299	0,886	0,089	1646	804	2314	-127	621	526
O(3)	0,525	0,205	0,282	1846	522	2057	-104	981	-362
O(4)	0,341	0,810	-0,005	1509	686	1880	129	1348	34
C(5)	0,446	0,134	0,329	1507	503	1457	-95	50	-222
C(6)	0,342	0,148	0,444	1773	611	1631	-83	1013	-284
C(7)	0,463	0,056	0,266	1498	523	1782	-84	315	87
C(8)	0,278	-0,001	0,425	1594	534	1576	22	-399	-391
C(9)	0,257	-0,078	0,491	2065	644	1650	84	796	-219
C(10)	0,379	-0,014	0,310	1693	593	1768	-32	-159	-96
C(11)	-0,034	0,807	0,159	1665	617	1589	20	342	197
C(12)	-0,040	0,900	-0,063	1728	555	1674	22	-43	111
C(13)	0,111	0,881	-0,085	2166	506	1555	59	656	104
C(14)	0,117	0,790	0,138	1626	600	1608	286	918	282
C(15)	0,190	0,827	0,017	1776	419	1509	18	479	144
C(16)	-0,110	0,863	0,059	1121	528	1633	-364	76	182
H(61)	0,307	0,201	0,488						
H(71)	0,521	0,048	0,188						
H(91)	0,160	0,085	0,565						
H(101)	0,377	-0,068	0,264						
H(111)	-0,093	0,783	0,240						
H(121)	-0,084	0,938	-0,131						
H(131)	0,168	0,905	-0,166						
H(141)	0,160	0,751	0,205						

POLY MORPHISME DU *p*-CHLOROPHENOL. I

Tableau 2 (suite)

(The table content is extremely faint and illegible in the provided image.)

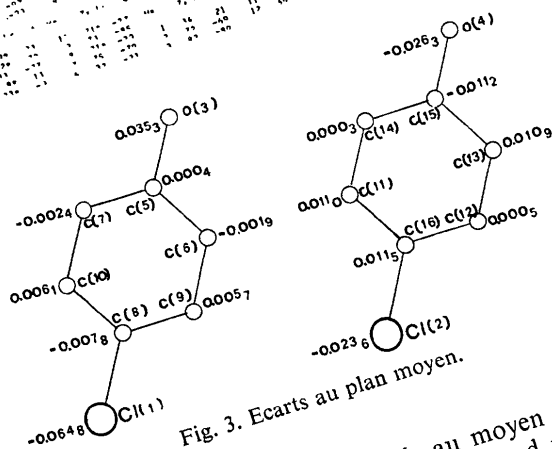


Fig. 3. Ecart au plan moyen.

d'affinement par moindres carrés au moyen du programme NRC 10 mis au point par Ahmed nous ont permis d'atteindre rapidement un coefficient de fiabilité de 0,07, l'agitation thermique étant alors anisotrope. La pondération choisie était la suivante:

$$\sqrt{w} = 1 \quad \text{si } |F_o| < P_1$$

$$\sqrt{w} = \frac{P_1}{|F_o|} \quad \text{si } |F_o| > P_1.$$

La constante P_1 est choisie de sorte que $\frac{P_1^2}{F_{\max}^2} = 0,1$.

A ce stade de l'affinement réalisé sur les 1385 réflexions indépendantes non nulles, nous avons entrepris la recherche des atomes d'hydrogène à partir de séries de différence. Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique B_{ij} sont donnés dans le Tableau 1. Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés dans le Tableau 2.

Discussion

Conformation moléculaire

Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés sur la Fig. 2. Leurs valeurs sont conformes à celles généralement trouvées dans la littérature. Les équations des plans moyens de chacune des mo-

lécules indépendantes ont été calculées à l'aide du programme NRC 22 de Ahmed dans le système d'axes orthonormé $Oxyz'$ (Ox parallèle à a , Oy parallèle à b et Oz' parallèle à C).

Ces équations sont les suivantes:

$$-0,6855x + 0,2163y - 0,6952z' = -4,160 \quad \text{Molécule I}$$

$$-0,2475x - 0,7769y - 0,5790z' = -10,591 \quad \text{Molécule II}$$

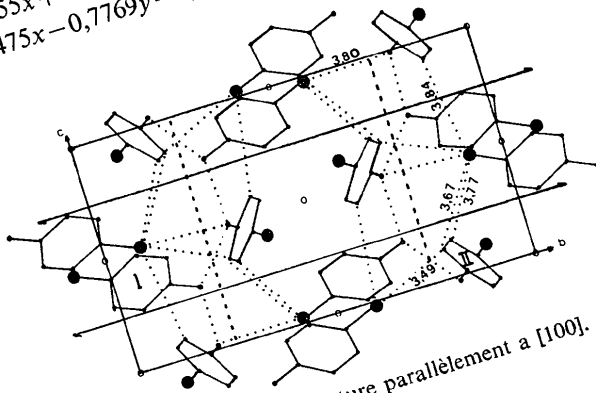


Fig. 4. Projection de la structure parallèlement à $[100]$.

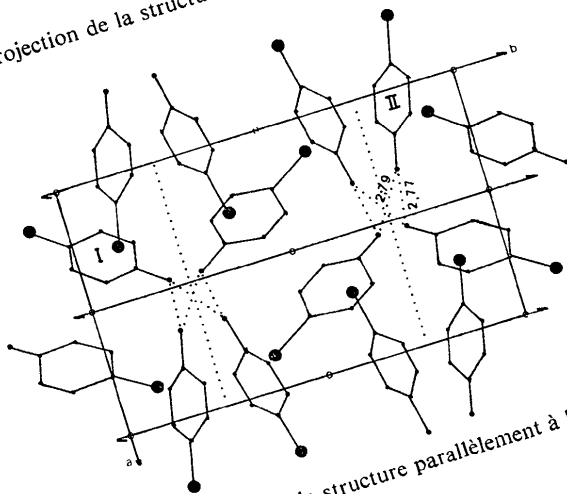


Fig. 5. Projection de la structure parallèlement à $[001]$.

Les écarts en Å des atomes au plan moyen pour chacune des molécules sont donnés Fig. 3.

Les tests de Student et de Pearson ont été appliqués et ont permis de conclure à la régularité et à la platitude des cycles benzéniques.

Relations intermoléculaires

Les Fig. 4 et 5 représentent les projections de la structure parallèlement à [100] et [001].

Les distances intermoléculaires inférieures à 4 Å sont données dans le Tableau 3; elles correspondent à différents types de liaisons: liaisons hydrogène, liaisons entre molécules déduites par centres de symétrie, enfin liaisons de van der Waals.

Liaisons hydrogène

La projection suivant [100] montre deux chaînes de molécules liées par liaisons hydrogène dont les longueurs respectives sont 2,77 et 2,79 Å. Les chaînes se forment entre les deux sortes de molécules indépendantes; elles sont perpendiculaires à l'axe binaire et parallèles à l'axe c. Cette disposition en chaînes se retrouve dans le phénol C_6H_5OH (Scheringer, Wehrhahn & Stackelberg, 1960; Gillier-Pandraud, 1967) ainsi que dans d'autres dérivés phénoliques lorsque l'encombrement du substituant au voisinage du groupe hydroxyle n'est pas trop important. Par contre, ces chaînes n'existent plus dans la forme métastable (Perrin & Michel, 1971).

Liaisons entre molécules déduites par centre de symétrie

Les superpositions de molécules parallèles se déduisant par les translations du réseau n'existent pas du fait des valeurs assez grandes des paramètres de la maille. Par contre, on trouve dans la structure des couples de molécules symétriques par rapport à un centre. Les distances entre les plans moyens de telles molécules sont de 3,57 Å pour la molécule I, et 3,25 Å pour la molécule II. Nous avons représenté sur la Fig. 6 la projection d'une molécule sur le plan moyen de l'autre. Nous voyons alors apparaître un recouvrement assez important des molécules I et I', le chlore de l'une étant voisin de l'oxygène de l'autre (distance O-Cl=3,73 Å). Les liaisons entre ces molécules sont assez importantes et il semble que ces 'dimères' assu-

rent la cohésion dans la direction [010] des chaînes de liaisons hydrogène parallèles à [001], une molécule du dimère appartenant à une chaîne, l'autre à la chaîne

Tableau 3. Distances intermoléculaires les plus courtes

$O_4(II+c) \cdots O_3(I'+b)$	2,77 Å
$O_4(II''+a) \cdots O_3(I)$	2,79
$O_4(II) \cdots Cl_3(II+a)$	3,47
$O_3(I) \cdots Cl_1(I')$	3,73
$C_5(I) \cdots Cl_1(I')$	3,71
$C_7(I) \cdots Cl_1(I')$	3,79
$C_8(I) \cdots C_5(I')$	3,81
$C_{10}(I) \cdots C_5(I')$	3,95
$C_{10}(I) \cdots C_6(I')$	3,82
$C_8(I) \cdots C_7(I')$	3,58
$C_{10}(I) \cdots C_7(I')$	3,98
$C_9(I) \cdots C_7(I')$	3,83
$C_{10}(I) \cdots C_8(I')$	3,74
$C_{10}(I) \cdots C_9(I')$	3,72
$C_{10}(I) \cdots C_{10}(I')$	3,90
$C_9(I) \cdots Cl_1(I'-a)$	3,85
$C_{16}(II) \cdots C_{12}(II')$	3,95
$C_{12}(II) \cdots C_{12}(II')$	3,40
$C_{13}(II) \cdots C_{12}(II')$	3,75
$C_{13}(II+c) \cdots Cl_1(I+b)$	3,84
$C_{14}(II) \cdots Cl_1(I+b)$	3,67
$C_{11}(II) \cdots Cl_1(I+b)$	3,77
$O_4(II+c) \cdots Cl_1(I')$	3,80
$C_{14}(II) \cdots Cl_1(I''-c)$	3,49
$C_{15}(II) \cdots Cl_1(I''-c)$	3,78
$C_{10}(I+b) \cdots Cl_2(II+a)$	3,86
$C_7(I) \cdots Cl_2(II+a-b)$	3,78
$C_9(I) \cdots Cl_2(II'-b+c)$	3,74
$C_5(I) \cdots Cl_2(II'-b)$	3,85
$C_7(I) \cdots Cl_2(II'-b)$	3,49
$O_3(I) \cdots Cl_2(II'')$	3,70
$C_6(I) \cdots Cl_2(II'')$	3,78
$C_{13}(II+c) \cdots O_3(I'+b)$	3,96
$C_{15}(II+c) \cdots O_3(I'+b)$	3,76
$C_{14}(II'') \cdots O_3(I)$	3,48
$C_{15}(II'') \cdots O_3(I)$	3,58
$C_{10}(I+b) \cdots O_4(II)$	3,92
$C_5(I) \cdots O_4(II'+a-b)$	3,60
$C_7(I) \cdots O_4(II'+a-b)$	3,61
$C_{14}(II'') \cdots O_4(II'-b)$	3,96
$C_5(I) \cdots O_4(II''+a)$	3,65
$C_6(I) \cdots O_4(II''+a)$	3,81
$C_{11}(II'') \cdots C_6(I)$	3,79
$C_{16}(II'') \cdots C_6(I)$	3,97
$C_{15}(II) \cdots C_{10}(I+b)$	3,91
$C_{11}(II'') \cdots C_{13}(II'-b)$	3,90
$C_{13}(II'') \cdots C_{14}(II'-b+c)$	3,62
$C_{14}(II'') \cdots C_{15}(II'-b)$	3,83

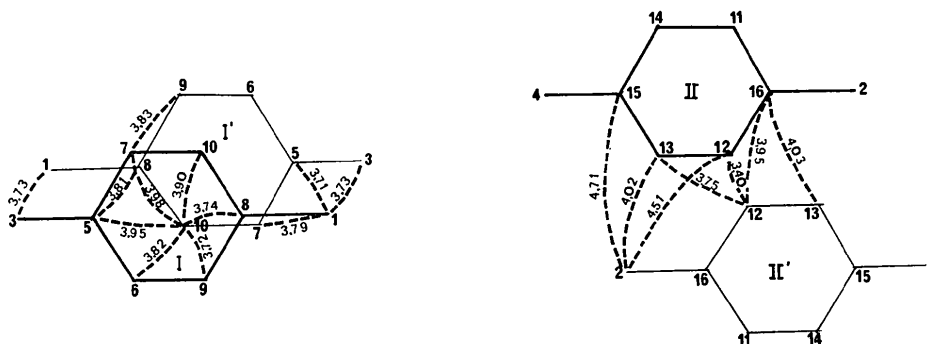


Fig. 6. Superposition des molécules.

voisine. Les molécules du type II ne se recouvrent pas et la distance chlore-oxygène est alors supérieure à 5 Å.

Liaisons de van der Waals

Elles s'établissent entre molécules d'une même chaîne, et entre molécules appartenant à des chaînes différentes. Dans ce cas, d'une part, elles renforceront les liaisons par 'dimères' entre chaînes dans la direction [010] et d'autre part, permettront les liaisons entre chaînes dans la direction [100]. Ces différentes liaisons sont représentées sur les Figs. 4 et 5.

Cet arrangement des molécules de *p*-chlorophénol montre dans la direction [100] un empilement irrégulier des molécules de type I; ces molécules sont distantes soit de 3,57 Å et se recouvrent en partie (molécules I et I') soit de 2,49 Å (molécules I' et I+a) (Fig. 7), ces dernières ne se recouvrent pratiquement plus mais la distance entre leurs deux chlores est de 4,16 Å (distance que l'on retrouve dans la forme métastable suivant la direction *a*). Les différentes molécules parallèles font avec la direction [100] un angle égal à 46°43'. L'étude de la forme métastable β met en évidence un empilement suivant [100] dû à la faible valeur du paramètre dans cette direction (Perrin & Michel, 1971). La comparaison de ces deux structures doit nous ap-

porter des éléments utiles pour l'étude du phénomène de polymorphisme des *p*-halogénophénols.

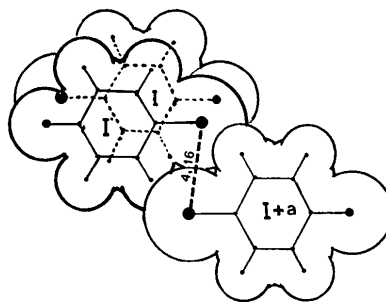


Fig. 7. Empilement des molécules de type I.

Références

- BABUSHKIN, A. A., BABUSHKINA, T. A., ORLOVA, E. A., SPERANTOVA, I. B. & SEMIN, G. K. (1969). *Russ. J. Phys. Chem.* **43**, 1122-1126.
 GILLIER-PANDRAUD, H. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 1988-1995.
 PERRIN, M. & MICHEL, P. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 408-410.
 SCHERINGER, C., WEHRHAHN, O. J. & STACKELBERG, M. (1960). *Z. Elektrochem.* **64**, 381-386.
 WU, V. Y. (1968). *Z. Kristallogr.* **126**, 66-75.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 258

Polymorphisme du *p*-Chlorophénol. II. Structure Cristalline à Basse Température de la Forme Métastable (Forme β)

PAR M. PERRIN ET P. MICHEL

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université Claude Bernard (Lyon I),
43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 12 juillet 1972, accepté le 20 octobre 1972)

The structure of the β modification of *p*-chlorophenol has been determined at -10°C by a three-dimensional X-ray analysis with photographic data and refined by the least-squares method on an IBM 360 computer. The crystals are monoclinic with unit-cell dimensions $a=4.14$, $b=12.85$, $c=23.20$ Å, $\beta=93^\circ$. The space group is $P2_1/c$ with 8 molecules in the unit cell. Although the hydrogen atom positions have not been determined, it is believed that they are tetramers with hydrogen bonds between their hydroxyl groups. The structure consists of piles of parallel tetramers.

Nous avons noté l'existence de la forme métastable β du *p*-chlorophénol (Perrin, 1968). Les aiguilles obtenues à partir d'un bain fondu en amorçant la cristallisation à basse température peuvent se transformer en forme α , soit spontanément, soit par contact avec un germe du cristal stable. Le point de fusion des cristaux β est égal à 34.3°C .

Données expérimentales

Les cristaux de la forme β sont des aiguilles transparentes de section inférieure à $0,1\text{ mm}^2$. Ces aiguilles

sont très hygroscopiques et ont été enfermées dans des tubes de Lindemann pour l'étude aux RX.

Les paramètres sont les suivants:

$$a = 4,14 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 12,85 \pm 0,02$$

$$c = 23,20 \pm 0,03$$

$$\beta = 93^\circ \pm 0,5^\circ$$

Groupe spatial: $P2_1/c$

Densité calculée: $1,38\text{ g cm}^{-3}$ pour

$Z=8$ molécules dans la maille.

$$F(000) = 528$$