

the equal values of the lattice constants (Giese & Kerr, 1965). In Table 4 the *hkl* values of the reflexions are given which might be observed in the powder patterns of a pyrite, ullmanite and a cobaltite structure. In the

case of the compound CoAsS very few lines allow a distinction between the cobaltite and the ullmanite structure type. In the case of PtGeSe the splitting of the cubic powder pattern corresponding to the orthorhombic distortion could be easily observed. Examples for the two other variants with low symmetry have not yet been found.

Table 4. *The hkl values of the reflexions which might be observed in the powder patterns of a pyrite, ullmanite and a cobaltite structure*

Pyrite	Ullmanite	Cobaltite
—	—	010
—	110	110
111	111	111
200	200	200
		020
		002
210	210	210
		120
		201
		012
211	211	211
		121
		112
220	220	220
		202
		022
—	—	030
221	221	221
		212
		122
310	310	310
		130
311	311	311
		131
		113
222	222	222

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. A. (1971). *ORFFE3, Crystallographic Function and Error Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. J. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS3, Crystallographic Structure Factor Least Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- EL-BORAGY, M. & SCHUBERT, K. (1971). *Z. Metallk.* **62**, 667–675.
- GIESE, R. F. JR & KERR, P. F. (1965). *Amer. Min.* **50**, 1002–1014.
- HOHNKE, D. & PARTHÉ, E. (1968). *Z. Kristallogr.* **127**, 164–172.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Tables 3.3.1A, 3.3.2C. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- PARTHÉ, E. & HOHNKE, D. (1970). *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*. pp. 220–222. Amsterdam: North Holland.
- TAKEUCHI, Y. (1957). *Mineral. J. Japan*, **2**, 90–102.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1560

Structure Cristalline de l'Iodure de Chrome: CrI₂

PAR F. BESREST ET S. JAULMES

Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, Avenue de l'Observatoire, 75006-Paris, France

(Reçu le 21 février 1973, accepté le 23 mars 1973)

CrI₂ crystallizes in space group *Cmc*₂. The unit-cell dimensions are $a = 3.915$, $b = 7.560$, $c = 13.553$ Å. There are four formula units per unit cell. Least-squares refinement was made with a final *R* of 11%. The structure shows layers of deformed octahedra CrI₆ due to the Jahn–Teller effect.

La structure de l'iodure de chrome CrI₂ a été étudiée par Tracy, Gregory, Stewart & Lingafelter (1962).

Après avoir essayé de nombreux cristaux, dont certains présentaient des taches de diffraction supplémentaires, ces auteurs ont décrit la structure du cristal donnant le diagramme le plus simple. Mais l'existence d'autres phases n'était pas exclue.

Guen, Alléaume, Eholie & Flahaut (1972) ont repris la préparation du composé selon la méthode indiquée par Tracy *et al.*, et en employant également d'autres

méthodes. Tous les produits ainsi obtenus ont conduit au même diagramme de diffraction de rayons X.

Ce diagramme ne pouvait être interprété à partir de la maille monoclinique décrite par Tracy *et al.*, et correspondait donc à une phase différente, dont nous avons entrepris l'étude.

Préparation

L'iodure de chrome est préparé à partir des éléments pris en proportions stoechiométriques. Le mélange est

placé dans une ampoule de silice scellée sous vide. Après chauffage à 550° pendant 3 à 4 jours, on laisse refroidir lentement. On obtient des cristaux rouges brun en forme d'aiguille.

Signalons également que des cristaux identiques sont obtenus par sublimation de CrI₂ sous vide vers 600°C, ou sous une pression d'argon de 25 cm de mercure à 825°C.

Cependant, quelle que soit la méthode employée, nous n'avons jamais obtenu de phase monoclinique correspondant à celle étudiée par Tracy *et al.*

Données expérimentales

Le composé CrI₂ étant très hygroscopique, il doit être monté sous capillaire de Pyrex. La plupart des cristaux de la préparation étaient inutilisables pour une étude structurale, car ils conduisaient à des intensités diffractées beaucoup trop faibles. Nous avons finalement retenu un cristal en forme d'aiguille, de dimensions 80 × 40 × 30 μ. Il faut cependant signaler que les taches de diffraction données par ce cristal n'étaient pas rigoureusement homogènes.

La maille est orthorhombique. Les paramètres sont donnés dans le Tableau 1.

La masse volumique expérimentale, égale à 5,02 g cm⁻³, est en bon accord avec la masse volumique

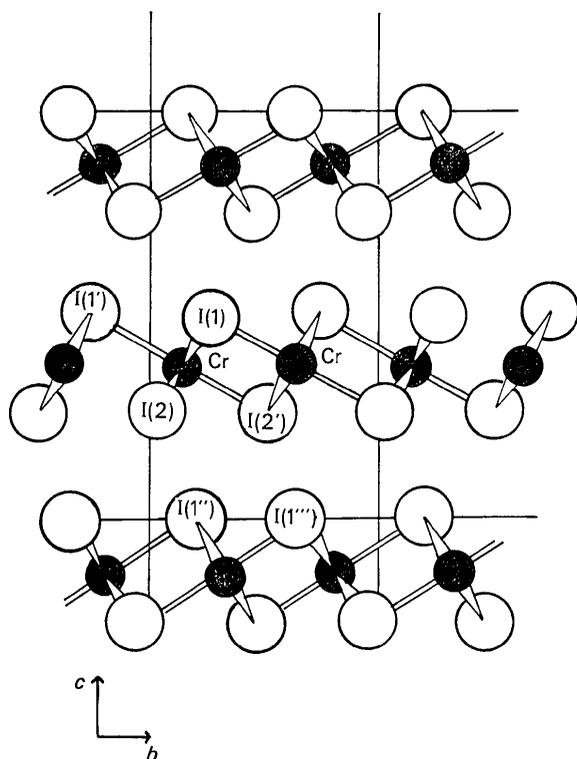


Fig. 1. Structure de CrI₂, phase orthorhombique. Cercles noirs: Cr, cercles blancs: I. Les atomes sont en $x=0$ ou $x=\frac{1}{2}$. $a=3,915$, $b=7,560$, $c=13,553$ Å.

Tableau 1. Tableau de comparaison des paramètres dans les phases monoclinique et orthorhombique

Maille monoclinique (Tracy <i>et al.</i>)	Maille orthorhombique
$a=7,545 \pm 0,004$ Å	$b=7,560 \pm 0,006$ Å
$b=3,929 \pm 0,004$	$a=3,915 \pm 0,003$
$c=7,505 \pm 0,004$	$c=13,553 \pm 0,012$
$\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=115^\circ 31'$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$Z=2$	$Z=4$

calculée 4,95 g cm⁻³ pour 4 masses formulaires par maille.

Les conditions de réflexion:

$$h+k=2n \text{ pour } hkl$$

$$l=2n \text{ (} h=2n \text{) pour } h0l$$

correspondent à 3 groupes spatiaux possibles:

$$Cmcm, C2cm, Cmc2_1.$$

Les clichés d'intégration des strates 0kl, 1kl, 2kl, 3kl sont obtenus sur films superposés à l'aide d'une chambre de Weissenberg utilisée en équi-inclinaison, avec la radiation K α du molybdène.

L'observation des clichés montre que les réflexions 0kl et 2kl ont des intensités semblables pour les mêmes valeurs de k et l. La même relation est établie entre les réflexions des strates 1kl et 3kl. Ceci indique que tous les atomes doivent se trouver dans des plans séparés par $x=\frac{1}{2}$; or la période d'identité selon a étant de 3,91 Å et le rayon d'un atome d'iode de l'ordre de 2 Å, on en déduit que les atomes d'iode se trouvent nécessairement en $x=0$ et $x=\frac{1}{2}$. Puisque les atomes sont tous à $x=0$ et à $x=\frac{1}{2}$, dans des plans de symétrie normaux à Ox, le groupe C2cm est exclu.

Il reste Cmc2₁ et Cmcm, qui se différencient selon Buerger (1967). La présence de pics élevés sur les axes x00 et 0y0 et dans le plan $xy\frac{1}{2}$, leur absence dans le plan x0z, permet de choisir le groupe Cmc2₁.

Les coordonnées y et z du premier atome d'iode sont déterminées en étudiant la fonction de Patterson tridimensionnelle. Puis les autres atomes sont placés successivement par la méthode de l'atome lourd: la densité électronique calculée avec les phases du premier atome d'iode permet de placer le second atome d'iode, puis finalement le chrome.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont affinés par le programme de Busing, Martin & Levy (1962).

Les facteurs de diffusion du chrome et de l'iode, utilisés pour le calcul de facteurs de structure sont ceux que donnent Cromer & Waber (1965).

Après cinq cycles d'affinement sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope, $R=0,11$ sur 130 réflexions.*

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No SUP 30098). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Cette valeur peut sembler relativement élevée, mais compte tenu des difficultés expérimentales dues à la mauvaise qualité du cristal, il a été impossible d'obtenir un meilleur résultat, et une valeur inférieure de l'indice R .

A partir du cristal utilisé, peu de réflexions avaient, sur les clichés d'intégration, une intensité assez forte pour être mesurée. Néanmoins le nombre de réflexions utilisées (130) est suffisamment élevé par rapport au nombre de paramètres variables (12) pour que les résultats que nous obtenons soient assurés avec une bonne précision (Tableau 2).

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope avec leurs écarts-types

	x	y	z	β
I(1)	0	$0,207 \pm 0,001$	0	$1,0 \pm 0,2$
I(2)	0,5	$0,030 \pm 0,001$	$0,259 \pm 0,001$	$0,9 \pm 0,2$
Cr	0,5	$0,164 \pm 0,003$	$0,380 \pm 0,002$	$1,1 \pm 0,3$

Description de la structure et discussion

Comme dans la structure du composé décrit par Tracy *et al.*, l'atome de chrome est entouré de six atomes d'iode, formant un octaèdre déformé, comportant 4 distances courtes de 2,73 Å et 2 longues de 3,23 Å.

Les voisins à courtes distances sont aux sommets d'un quadrilatère rectangle presque plan, de côté $3,91 \times 3,82$ Å. Cette déformation de l'octaèdre est caractéristique de l'effet Jahn-Teller qui apparaît ici sous sa forme la plus fréquente (4 distances courtes, 2 longues), ce qui donne la configuration la plus stable (Öpik & Pryce, 1957).

Notons d'ailleurs que l'octaèdre déformé possède à peu près les mêmes dimensions que celui décrit par Tracy *et al.*

La distance moyenne des contacts entre atomes d'iode (4,25 Å), à l'intérieur d'un octaèdre ou d'un octaèdre à l'autre, est de l'ordre de grandeur de ce qui

Tableau 3. Distances et angles

	Maille monoclinique	Maille orthorhombique
Cr—I(2)	2,740 Å	$2,75 \pm 0,02$ Å
Cr—I(1)	2,740	$2,72 \pm 0,03$
Cr—I(2')	3,237	$3,22 \pm 0,03$
Cr—I(1')	3,237	$3,24 \pm 0,03$
I(1)—I(2)	3,821	$3,82 \pm 0,01$
I(1)—I(2')	4,229	$4,21 \pm 0,01$
I(1)—I(1')	4,253	$4,26 \pm 0,01$
I(1'')—I(2')		$4,23 \pm 0,01$
I(1'')—I(2'')		$4,28 \pm 0,01$
Cr—Cr'		$4,256 \pm 0,003$
Angles I(1)—Cr—I(1')		$90,6^\circ \pm 0,8^\circ$
I(2)—Cr—I(2')		$90,6^\circ \pm 0,8^\circ$

Angles des normales aux plans:

I(2) ($x=0$), I(2) ($x=1$), Cr et

I(1) ($x=0$), I(1) ($x=1$), Cr.

$177^\circ \pm 2^\circ$

est observé d'habitude comme distance I—I dans les composés similaires: 4,32 à 4,40 Å (Pauling, 1960). Du calcul de cette moyenne sont exclues les distances iode-iode concernant des atomes rapprochés du chrome par l'effet Jahn-Teller. Celles-ci, de 3,87 Å en moyenne sont beaucoup plus faibles que les précédentes (Tableau 3).

Les octaèdres se relient les uns aux autres en mettant une face en commun, et forment ainsi un feuillet infini qui s'étend parallèlement au plan xOy (Fig. 1). La hauteur de chaque motif octaédrique est égal à la période d'identité de la maille selon a , c'est-à-dire 3,91 Å.

Mais à la différence de la structure décrite par Tracy *et al.* (Fig. 2), il apparaît deux types de feuillets qui se distinguent par une orientation différente des octaèdres. D'un feuillet au suivant, l'axe 2_1 perpendiculaire au plan xOy change l'orientation de la direction d'allongement des octaèdres.

Cette structure peut être décrite comme constituée d'une alternance de feuillets A, B, A, B, \dots dont les octaèdres sont orientés différemment, alors que celle décrite par Tracy *et al.* est constituée de feuillets A, A, A, A, \dots dont les octaèdres ont tous la même orientation.

Pour la structure avec feuillets A, B, A, B, \dots nous observons que le paramètre c de la maille orthorhombique est sensiblement égal à la hauteur de deux mailles monocliniques (feuillets A, A, A, A, \dots):

$$2 \times c_{\text{monoclinique}} \times \sin(115^\circ 31') = 13,54 \text{ \AA}$$

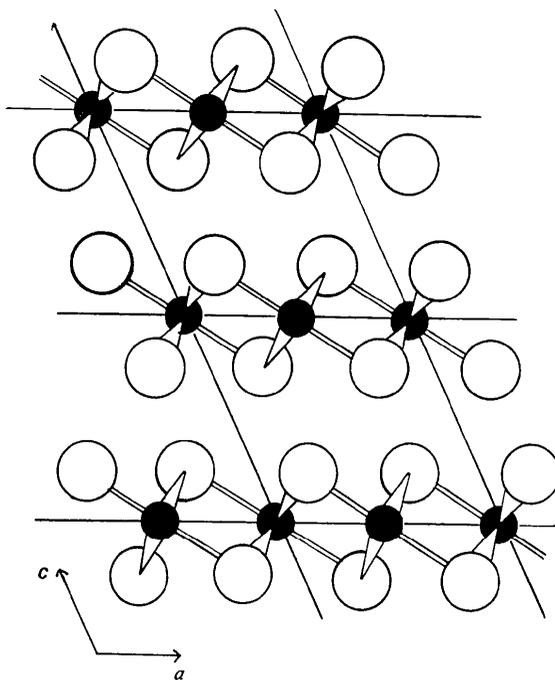


Fig. 2. Structure de CrI_2 , phase monoclinique décrite par Tracy *et al.* Cercles noirs: Cr, cercles blancs: I. Les atomes sont en $y=0$ ou $y=\frac{1}{2}$. $a=7,545$, $b=3,929$, $c=7,505$ Å, $\beta=115^\circ 31'$.

qui correspond à la valeur de $c_{\text{orthorhombique}} = 13,55 \text{ \AA}$.

Tracy *et al.* signalent que tous les cristaux issus de leur préparation n'étaient pas identiques. Certains avaient les mêmes paramètres que ceux du cristal étudié, mais pour d'autres, des réflexions supplémentaires sur les rangées avec h et k constants conduisaient à un paramètre c plus grand. D'ailleurs, le nombre de ces réflexions supplémentaires était variable d'un cristal à l'autre. Il est possible que Tracy *et al.* n'aient pas rencontré un seul type de cristal, mais peut être une série de polytypes dus à des irrégularités dans l'empilement des feuillettes. Mais à partir de la préparation de Guen *et al.*, nous avons toujours obtenu le même type orthorhombique que nous décrivons ici.

Conclusion

Dans les composés analogues CrF_2 , CrCl_2 , CrBr_2 , on retrouve la présence d'octaèdres CrX_6 déformés par l'effet Jahn-Teller. Ceci est dû à la présence de l'ion Cr^{2+} . Ils présentent tous 4 distances courtes (l) et 2 longues (L). La déformation de l'octaèdre qui peut être mesurée par le rapport l/L est du même ordre de grandeur dans chacun de ces composés (Tracy, Gregory & Lingafelter, 1962).

	l	L	l/L
CrF_2	1,98 Å	2,43 Å	0,82
CrCl_2	2,39	2,92	0,82
CrBr_2	2,54	3,00	0,82
CrI_2	2,74	3,24	0,85

La présence de cet octaèdre déformé explique la différence de structure entre l'iodure de chrome et les iodures MI_2 des autres éléments de transition (du titane au zinc).

Les ions divalents de ces éléments ne peuvent présenter d'effet Jahn-Teller en champ faible (excepté pour le cuivre, mais il n'existe pas d'iodure de cuivre divalent). Les atomes de ces éléments de transition se trouvent alors au centre d'octaèdres d'atomes d'iode, caractérisés par six distances M-I égales. Ils possèdent de ce fait des structures d'empilement compact d'anions, type CdI_2 ou CdCl_2 , ce qui est exclu pour l'iodure de chrome.

Références

- BUERGER, M. J. (1967). *Vector Space*, p. 204. New York; John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- GUEN, L., ALLÉAUME, M., EHOIE, R. & FLAHAUT, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 111-114.
- ÖPICK, R. T. & PRYCE, M. L. (1957). *Proc. Roy. Soc. A* **238**, 425-447.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 514. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- TRACY, J. W., GREGORY, N. W. & LINGAFELTER, E. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 672-674.
- TRACY, J. W., GREGORY, N. W., STEWART, S. M. & LINGAFELTER, E. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 460-463.

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1563

The Crystal Structure of Dendrocrepine Hydrobromide

BY ANNE-MARIE PILOTTI AND ANNE-CHARLOTTE WIEHAGER

Institute of Inorganic and Physical Chemistry, University of Stockholm, S-104 05 Stockholm, Sweden

(Received 14 November 1972; accepted 19 March 1973)

A three-dimensional X-ray study of the alkaloid dendrocrepine, $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3$, has been carried out using the hydrated hydrobromide, $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$. The crystals are monoclinic, space group Pn , with $a = 15.720$, $b = 8.933$, $c = 11.837 \text{ \AA}$, $\beta = 96.97^\circ$, and two formula units per cell. Bromine was used as a phase-determining heavy atom and the structure was refined to an R value of 0.046. Dendrocrepine possesses a dimeric structure and is optically inactive although it contains several asymmetric carbon atoms. The compound exists as a *d,l*-structure and not as a *meso* form. The X-ray diffraction result indicates the presence of an interesting network of hydrogen bonds in the crystal.

Introduction

Dendrocrepine, $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3$, has been isolated from the orchid *Dendrobium crepidatum* Lindl. together with four closely related alkaloids (Elander, Leander, Rosénblom & Ruusa, 1973). Chemical and spectroscopic studies revealed some functional groups but all attempts

to determine the skeletal structures therefrom have been unsuccessful. The X-ray structure determination of one of these alkaloids, crepidine (Pilotti, 1971), elucidated the structures of all the related alkaloids. Dendrocrepine, however, possesses a dimeric structure and is optically inactive, although it contains several asymmetric carbon atoms. The X-ray analysis of this