

Furusaki & Nitta, 1969) and that the mirror plane perpendicular to the molecular plane in carbazole is approximately retained in this compound. The carbazolyl moieties on opposite ends of the diacetylenic rod are rotated with respect to each other, giving a propeller-like shape to the molecule. The dihedral angle between the carbazolyl planes is $85.2 (2)^\circ$.

The projection of the structure on the *ab* plane is shown in Fig. 2. The molecules pack in stacks along the short *c* axis. The carbazolyl rotation mentioned above has the effect of reducing the perpendicular distance between carbazolyl groups along the stack to 3.427 \AA and makes it unnecessary for the molecules to pack in the slipped manner associated with 1,4-addition polymerization. In Baughman's (1974) notation, γ_1 , the angle between the molecular and stacking axes, is 90° . As a direct consequence of this, the potentially reacting carbon atoms, C(2) and its twofold rotationally related counterpart in the next molecule along the stack, are $5.977 (3) \text{ \AA}$ apart. Since the two atoms must approach to within $\sim 4 \text{ \AA}$ of each other in order to react (Wegner, 1977) it is unlikely that, in the absence of a high-temperature phase transition, the process occurring at 240°C is a topochemical 1,4-addition polymerization

such as described by Wegner (1969) for other diacetylenes. Differential thermal analysis has shown no evidence for a phase transition between room temperature and 240°C (Barrall, 1977).

References

- BARRALL, E. M. II (1977). Unpublished results.
 BAUGHMAN, R. H. (1974). *J. Polym. Sci.* **12**, 1511–1535.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HANSON, A. W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 831–834.
International Tables for X-ray Crystallography (1969). Vol. I, p. 104. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
 KURAHASHI, M., FUKUYO, M., SHIMADA, A., FURUSAKI, A. & NITTA, I. (1969). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2174–2179.
 MAYERLE, J. J. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 916–919.
 MAYERLE, J. J. & CLARKE, T. C. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 143–147.
 MOROSIN, B. & HARRAH, L. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1760–1764.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 WEGNER, G. (1969). *Z. Naturforsch. Teil B*, **24**, 824–832.
 WEGNER, G. (1977). *Pure Appl. Chem.* **49**, 443–454.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1376–1378

Etude de la Forme Cristalline du Benzonitrile à 198 K

PAR G. FAUVET, M. MASSAUX ET R. CHEVALIER

Laboratoire de Physique des Matériaux, UER Sciences, Université de Clermont-Ferrand II, Les Cézeaux, BP 45, F 63170 Aubière, France

(Reçu le 14 novembre 1977, accepté le 7 décembre 1977)

Abstract. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, tetragonal, space group $P4_12_12$ (or $P4_32_12$) $a = 6.361 (5)$, $c = 14.24 (1) \text{ \AA}$, $V = 576.04 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Single crystals were grown in sealed Lindemann-glass capillaries directly on the goniometer by a zone-melting technique. Intensity data were measured on an automatic diffractometer with $\text{Mo K}\alpha$ radiation; $\mu = 0.73 \text{ cm}^{-1}$. The final *R* index is 0.061 for 233 observed reflexions.

Introduction. Un monocristal a été obtenu par la méthode de zone fondue décrite par Renaud & Fourme (1966) à l'aide de dispositifs permettant la croissance de monocristaux sur tête goniométrique à partir de corps organiques liquides à température ordinaire. Le liquide contenu dans un tube capillaire scellé (0,2 à 0,3 mm de diamètre) est refroidi par un jet d'azote. Une spire chauffante placée dans le gaz froid produit le

gradient de température convenable. La progression lente à vitesse constante du tube capillaire à travers cette spire conduit à l'obtention du monocristal. Des supports de spires adaptés à différents diffractomètres automatiques sont décrits dans une publication à paraître.

Le benzonitrile utilisé est présenté dans la qualité 'puriss' par la firme Fluka et exempt d'aniline. Ce composé fond à 260 K, il présente une surfusion de 30 K et, pour réduire le plus possible l'agitation thermique, les enregistrements ont été réalisés à 198 K, un point de transition ayant été décelé à 190 K environ.

Pour simplifier la résolution de la structure, nous avons supposé connue la forme de la molécule et adopté comme modèle celui de Casado, Nygaard & Sørensen (1971) qui résulte d'une étude de la phase liquide par microondes.

Tableau 1. C_6H_5CN : coordonnées réduites ($\times 10^4$)

	x	y	z
C(1)	4114 (12)	1792 (13)	-434 (5)
C(2)	2595 (13)	263 (11)	-430 (5)
H(1)	5484 (138)	1228 (123)	-743 (55)
H(2)	3008 (143)	-791 (137)	-794 (56)
C(3)	-903 (12)	-903	0
C(4)	654 (11)	654	0
C(5)	3746 (12)	3746	0
H(5)	4875 (157)	4875	0
N	-2168 (11)	-2168	0

Les mesures des intensités ont été faites sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius type CAD-4, l'enregistrement ayant été limité aux réflexions $h > k$ du fait de la symétrie; 233 réflexions non nulles et indépendantes ont été mesurées jusqu'à un angle de Bragg $\theta = 40^\circ$. Un contrôle d'intensité intervient au bout de 3600 s et arrête les mesures si l'intensité tombe à 80% de l'intensité de départ pour trois réflexions de contrôle; un contrôle d'orientation a lieu au bout de 100 réflexions mesurées avec une erreur permise égale à 0,3°. Ces réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'étude complète a été effectuée à 198 K, la température n'ayant pas varié de ± 1 K.

Le groupe spatial $P4_12_12$ contient au maximum huit positions équivalentes et pour quatre molécules par maille, les coordonnées de ces positions se réduisent à: $x, x, 0$; $\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}$. Ceci implique que les molécules de benzonitrile doivent placer leur axe de symétrie suivant l'axe 2 aux cotes $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$.

Une première projection a été faite selon (001), la symétrie est alors $P4g$. La détermination du pic de rotation et la réalisation du Patterson synthétique à partir de la forme élémentaire $\phi(36)-C(6)-N(7)$ de la molécule de benzonitrile ont permis de reconstituer exactement la carte obtenue au photosommateur de Von Eller, l'origine ayant été prise au centre de gravité du modèle choisi: $x = 0,225$ en fraction de maille.

Le Tableau 1 donne pour chaque atome, les coordonnées réduites, ainsi que les déviations standard entre parenthèses.*

Discussion. Le calcul des distances et des angles à l'intérieur de la molécule (Fig. 1) a été effectué par le programme *ORFFE3* (Busing, Martin & Levy, 1964). Il a également permis d'obtenir les distances intermoléculaires et les caractéristiques des ellipsoïdes de vibration thermique.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33242: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

L'inclinaison du plan moyen de la molécule par rapport au plan (001) est de $22,53^\circ$. Les écarts des positions atomiques à ce plan sont toujours inférieures aux incertitudes expérimentales; le cycle aromatique est plan. Le calcul des caractéristiques des ellipsoïdes de vibration (Tableau 2) a montré la faible anisotropie des atomes d'azote et des atomes de carbone C(3) et C(4), elle ne devient notable que pour les atomes de carbone du cycle aromatique C(1), C(2), C(5), C(6) et C(7).

Il était possible, *a priori*, d'envisager dans cette structure des liaisons hydrogène dont la distance serait de l'ordre de celles qui existent dans l'acide cyanhydrique CNH; 3,18 Å, ou 2,2 Å environ pour la distance N-H; mais l'examen des résultats obtenus et de la position relative des atomes d'hydrogène et d'azote, appartenant respectivement à deux molécules distinctes, ne permet pas de retenir cette hypothèse.

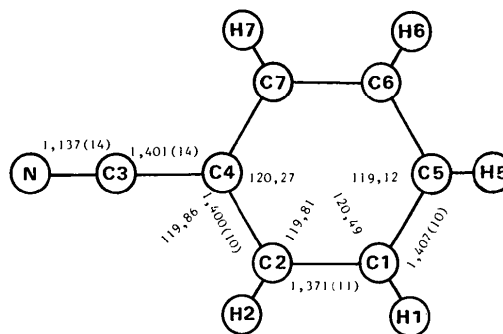


Fig. 1. Distances intramoléculaires (Å) et angles de valence (°).

Tableau 2. Caractéristiques des ellipsoïdes de vibration

	Axe principal	Amplitude (Å)	Angles avec les axes cristallographiques		
			a	b	c
N	1	0,2129 \pm 0,0161	125,2	54,8	54,5
	2	0,2294 \pm 0,0137	135,0	135,0	90,0
	3	0,2522 \pm 0,0133	65,8	114,2	35,5
C(3)	1	0,1771 \pm 0,0177	45,0	45,0	90,0
	2	0,1813 \pm 0,0183	133,3	46,6	76,1
	3	0,2177 \pm 0,0145	80,2	99,8	13,9
C(4)	1	0,1611 \pm 0,0161	74,2	105,8	22,6
	2	0,1683 \pm 0,0164	135,0	135,0	90,0
	3	0,1742 \pm 0,0172	130,7	49,3	67,4
C(5)	1	0,1568 \pm 0,0249	62,5	117,5	40,7
	2	0,1726 \pm 0,0184	135,0	135,0	90,0
	3	0,2733 \pm 0,0144	122,4	57,6	49,3
C(1)	1	0,1656 \pm 0,0144	37,0	114,7	64,3
	2	0,1835 \pm 0,0129	55,4	73,3	140,5
	3	0,2380 \pm 0,0105	78,6	30,4	62,2
C(2)	1	0,1594 \pm 0,0109	82,4	100,6	13,1
	2	0,1839 \pm 0,0116	72,5	158,2	102,5
	3	0,2148 \pm 0,0107	19,2	71,2	93,9

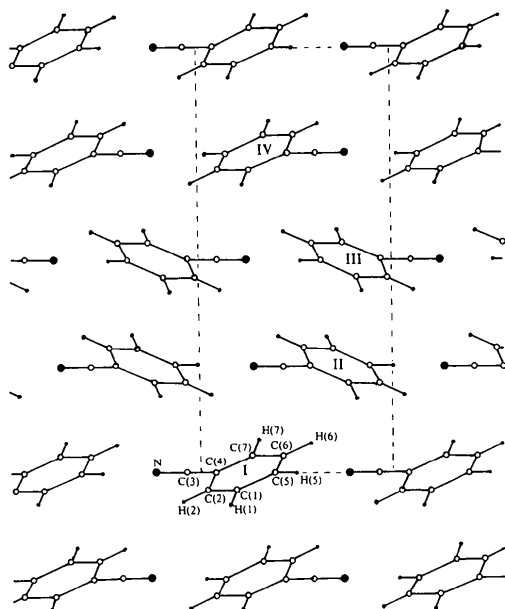


Fig. 2. Projection (100).

La caractéristique essentielle de la structure est l'empilement des molécules autour des axes hélicoïdaux d'ordre 4; les contacts de van der Waals s'effectuent

entre atomes d'azote et d'hydrogène (2,67 Å) (Fig. 2). Toutes les autres distances intermoléculaires sont supérieures à la somme des rayons de van der Waals. On peut donc prévoir, à plus basse température, une seconde phase plus compacte et de symétrie moins élevée. On note simplement la longueur de la liaison $C\equiv N$ [1,137 (14) Å] inférieure aux valeurs données pour l'état liquide par d'autres auteurs: 1,156 (1) Å (Casado *et al.*, 1971) et 1,159 (2) Å (Bak, Christensen, Dixon, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen, 1962) et nettement supérieure à la moyenne des données bibliographiques pour des composés de coordination cristallisés: 1,11 (7) Å (Massaux & Le Bihan, 1976).

Références

- BAK, B., CHRISTENSEN, D., DIXON, W. B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 2027–2031.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CASADO, J., NYGAARD, L. & SØRENSEN, G. O. (1971). *J. Mol. Struct.* **8**, 211–224.
- MASSAUX, M. & LE BIHAN, M. T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2032–2039.
- RENAUD, M. & FOURME, R. (1966). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **89**, 243–245.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1378–1380

Pyridinium 2,2,5,5-Tetrathio-cyclo-di(phosphadithianate), [(Pyridine)₂H]₂²⁺[P₂S₈]₂²⁻

BY PETER C. MINSHALL AND GEORGE M. SHELDRICK

University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England

(Received 12 September 1977; accepted 8 December 1977)

Abstract. $C_{20}H_{22}N_4P_2S_8$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 10.677$ (8), $b = 12.048$ (8), $c = 12.399$ (8) Å, $\beta = 114.76$ (6)°, $U = 1448$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.461$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 45.35$ cm⁻¹. The structure was solved by direct methods and refined to an R of 0.047 for 1641 unique diffractometer data. The cation consists of two pyridine moieties linked by an approximately linear hydrogen bond, with twofold disorder of the H atom position. The anion contains a (PSS)₂ six-membered ring in a chair conformation, and lies on a crystallographic centre of symmetry.

Introduction. The sample was isolated from the reaction of P₄S₁₀ with pyridine (possibly in the presence

of a trace of moisture), and an X-ray crystal structure determination was undertaken when spectroscopic methods proved uninformative. Both the cation and anion are found to have novel structures.

P₄S₁₀ (1 g) was refluxed for 3 h in pyridine (20 ml, dried over solid KOH) and the deep-orange solution allowed to cool slowly. After several days irregular yellow crystals had formed. Intensities were determined with a Syntex P2, four-circle diffractometer, Cu $K\alpha$ radiation, a graphite monochromator, and a crystal of approximate dimensions 0.5 × 0.06 × 0.06 mm sealed in a Lindemann-glass capillary tube. 2537 reflexions were measured; after application of Lp and empirical absorption corrections, equivalent reflexions were