

des taches et des bras des croix. Ceux-ci sont dirigés suivant deux axes quaternaires. Ces résultats sont en plein accord avec les expériences faites aux rayons X (Johansson & Linde, 1925, 1936; Wilson, 1943; MacGillavry & Strijk, 1946 *a*, *b*; Edmunds, Hinde & Lipson, 1947; Guinier & Griffoul, 1948). Cet aspect s'explique par l'existence des 'anti-phase domains' (Jones & Sykes, 1938) dont les limites sont parallèles aux plans (100), deux domaines voisins étant décalés par une translation $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}a$, 0; leurs épaisseurs se groupent autour d'une valeur de 5-6 a_{100} avec peu de dispersion. Au-dessus de 300° C. les taches diffuses en forme de croix deviennent plus petites jusqu'à disparaître à 360° C., c'est-à-dire que les domaines croissent continuellement. A 320° C. par exemple, la dimension des domaines est 8-9 a_{100} et à 335° C. à peu près 16 a_{100} . La Fig. 1 (*b*) est le diagramme d'un monocristal chauffé à 370° C. pendant 1 heure. L'alliage est totalement ordonné: les taches de surstructure sont alors aussi nettes que les taches normales. Notons que même dans l'alliage juste après la trempe, les taches de surstructure, bien que faibles, ont déjà une forme qui fait pressentir celle qu'elles prendront au-dessus de 200° C.: taches allongées et disques diffus à la place des croix. On peut en conclure

que même dans cet état d'ordre approché il y a déjà des plans de défauts parallèles aux plans (100).

Bibliographie

- BOETTCHER, A. (1942). *Kolloidzshr.* **100**, 228.
 EDMUNDS, I. G., HINDE, R. M. & LIPSON, H. (1947). *Nature, Lond.*, **160**, 304.
 EISENHUT, O. & KAUPP, E. (1931). *Z. Elektrochem.* **37**, 466.
 GERMER, L. H., HAWORTH, F. E. & LANDER, J. J. (1942). *Phys. Rev.* **61**, 614.
 GUINIER, A. & GRIFFOUL, R. (1948). *Rev. Metall.* **45**, 387.
 JOHANSSON, C. H. & LINDE, J. O. (1925). *Ann. Phys., Lpz.*, (4), **78**, 439.
 JOHANSSON, C. H. & LINDE, J. O. (1936). *Ann. Phys., Lpz.*, (5), **25**, 1.
 JONES, F. W. & SYKES, C. (1938). *Proc. Roy. Soc. A*, **166**, 376.
 MACGILLAVRY, C. H. & STRIJK, B. (1946*a*). *Physica, 's Grav.*, **11**, 369.
 MACGILLAVRY, C. H. & STRIJK, B. (1946*b*). *Physica, 's Grav.*, **12**, 129.
 WILSON, A. J. C. (1943). *Proc. Roy. Soc. A*, **181**, 360.
 WILSON, A. J. C. (1947). *Nature, Lond.*, **160**, 304.

Acta Cryst. (1951). **4**, 71

Sur la structure de l'acide *p*-chlorobenzoïque. Par J. TOUSSAINT, *Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Liège, Belgique*

(Reçu le 25 septembre 1950)

Les cristaux de cet acide organique appartiennent à la classe holoédrique du système triclinique avec les caractéristiques réticulaires suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 14.36, & b &= 6.23, & c &= 3.85 \text{ kX.;} \\ \alpha &= 91^\circ 38', & \beta &= 95^\circ 18', & \gamma &= 92^\circ 44'. \end{aligned}$$

La maille fondamentale pseudo-monoclinique est reliée à celle adoptée par Steinmetz (1914), sur la base de mesures goniométriques, par le changement d'axes:

$$\begin{aligned} a &= -A + B - C \\ b &= A + C & A & B & C & \text{Steinmetz} \\ c &= C & a & b & c & \text{Toussaint} \end{aligned}$$

Les cristaux sont allongés suivant *c* et aplatis suivant *a*. Les clivages (100) et ($\bar{1}11$) sont faciles. La maille élémentaire contient deux molécules d'acide *p*-chlorobenzoïque associées par un centre de symétrie.

L'interprétation des réflexions intenses ($\bar{1}11$), (012) et ($\bar{2}10$) fournit l'orientation approximative des molécules. Celles-ci sont quasi-parallèles au plan ($\bar{1}11$), l'axe Cl-COOH se trouvant dans le plan bissecteur du dièdre (010) \wedge (100).

Les coordonnées des atomes correspondant à l'orientation moléculaire ci-dessus sont suffisamment correctes pour amorcer le processus d'approximations successives de la série double de Fourier qui donne la densité électronique projetée sur (001). Étant donné la petitesse de l'axe *c*, c'est cette projection de la structure sur le plan (001) qui donne la meilleure vue de la molécule.

La Fig. 1 représente la troisième approximation; il ne reste plus que 5 facteurs de phase douteux sur un total de 164 termes. La seconde molécule de la maille-unité s'obtient par le centre de symétrie situé en ($\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$).

A ce stade de la recherche, plusieurs faits ressortent de

manière très nette et ne seront plus altérés essentiellement par des raffinements ultérieurs de la précision.

Le plan du noyau benzénique fait un angle de 20° avec (001).

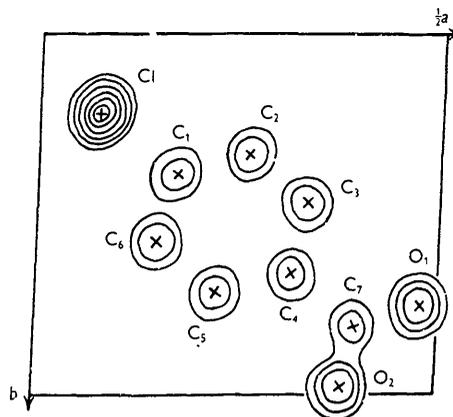


Fig. 1.

La distance entre atomes d'oxygène appartenant à des groupes carboxyles différents se trouvant vis-à-vis est de 2.62 ± 0.05 kX. Il faut donc admettre l'existence d'une liaison hydrogène entre ceux-ci. L'acide *p*-chlorobenzoïque se présente donc sous forme dimère à l'état solide; la bi-molécule résultant de l'association des groupes carboxyles COOH.

Si l'on admet que le groupe carboxyle se trouve dans le même plan que le noyau benzénique, on peut calculer pour les distances C-O les valeurs suivantes:

$$C_7-O_1 = 1.22 \pm 0.05, \quad C_7-O_2 = 1.24 \pm 0.05 \text{ kX.}$$

La distance C_4-C_7 est d'environ 1.50 kX. Dans l'état actuel de cette recherche, elle est donc inférieure à la distance caractérisant la liaison simple. Ce fait doit être rapproché de celui observé pour la liaison analogue dans la *p*-dichlorobenzophénone (Toussaint, 1948). Ceci provient du caractère double partiel conféré à cette liaison par le phénomène de mésomérie (Toussaint, 1948).

L'architecture des acides benzoïques *p*-bromé et *p*-iodé est une surstructure de celle du dérivé chloré. L'élément

de symétrie supplémentaire est le plan de symétrie (010) avec translation $\frac{1}{2}a$ et passant par les atomes d'halogène. Il en résulte le doublement de l'axe *a* et le groupe spatial est alors $P2_1/a$. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

Bibliographie

- STEINMETZ, H. (1914). *Z. Krystallogr.* **53**, 473.
TOUSSAINT, J. (1948). *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **1**, 10.

Acta Cryst. (1951). **4**, 72

Existence et structure d'une nouvelle phase dans le système Mo-B. Par F. BERTAUT et P. BLUM, *Institut Fourier, place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère, France*

(Reçu le 25 septembre 1950)

Deux borures de molybdène de formules Mo_2B et MoB ont été préparés par Weiss (1946) au moyen d'un procédé d'électrolyse ignée. Kiessling (1947) a réussi à réaliser leur synthèse directe et à trouver un troisième borure de formule idéale $MoB_{2,5}$ ou Mo_2B_5 dans lequel il y a, en général, un déficit de bore (de l'ordre de 10%). Dans son beau travail Kiessling a également étudié leurs structures dont nous ne rappelons que l'essentiel. La phase γ - Mo_2B possède la structure de Fe_2B ($D_{2h}^{18}-I4/mcm$), la phase δ - MoB a une structure originale ($D_{2h}^{19}-I4/amd$), et enfin la phase ϵ - $MoB_{2,5}$ ($D_{3d}^5-R\bar{3}m$) peut être décrite comme une structure en couches dans laquelle des plans *A*, *B* et *C* de molybdène, et *H* et *K* de bore se succèdent suivant l'axe ternaire d'après le schéma: *AHAKBHBKCHCK*.

En borurant électrolytiquement des fils de molybdène nous avons trouvé successivement les phases MoB et $MoB_{2,5}$ sans que la phase Mo_2B apparaisse. Dans la boruration de surfaces de molybdène, fraîchement polies et douées d'une très grande réactivité, nous avons obtenu des résultats différents. Il n'apparaît ni Mo_2B , ni MoB , mais une nouvelle phase qui correspond à la structure bien connue de AlB_2 . Nous lui attribuons donc la formule MoB_2 . Groupe d'espace D_{6h}^1-C6/mmm ; Mo en (0, 0, 0), B en $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$. Les paramètres sont: $a = 3,05, c = 3,113$ A.; $c/a = 1,02$. Les distances B-B sont de 1,76 A., donnant un rayon de bore normal de 0,88 A. La distance Mo-B est de 2,35 A. En admettant que le molybdène a son rayon normal de 1,33 A., celui du bore dans la direction B-Mo est de 1,02 A., donc considérablement plus grand que son rayon normal. Le même phénomène se retrouve dans Mo_2B (Kiessling, 1947) et dans un grand nombre d'autres borures tels que Fe_2B , XB_6 et UB_{12} (Bertaut & Blum, 1949); nous y reviendrons dans une autre étude. La relation structurale entre MoB_2 et $MoB_{2,5}$ est évidente, car MoB_2 , schématisé par *AHAHAH...* fournit l'élément de base à la structure de $MoB_{2,5}$.

La phase MoB_2 apparaît pendant les deux premières minutes de la boruration. Les raies Debye-Scherrer sont très larges et les cristallites n'ont pas le temps de croître, car il se forme aussitôt la phase ϵ - $MoB_{2,5}$ qui au bout de cinq minutes de boruration reste seule présente. Le fait que la phase MoB_2 n'apparaît pas du tout sur les fils borurés où l'on passe sans transition de MoB à la structure de $MoB_{2,5}$ dont les raies coexistent sur les diagrammes Debye-Scherrer, montre que MoB_2 ne doit pas être stable en présence de MoB . Nous expliquons son apparition fugace sur les diagrammes de surfaces borurées par le fait que la boruration ne passe même pas par le stade de MoB , mais qu'elle commence directement par MoB_2 . La structure de $MoB_{2,5}$ est probablement déjà stable pour une teneur en bore peu supérieure à celle correspondant à MoB_2 .

La structure du type AlB_2 se rencontre fréquemment. Elle a été prouvée exister dans les diborures de Cr, Nb, Ta, Zr (Kiessling, 1949 *a, b, c*), Ti (Ehrlich, 1947), V (Norton, Blumenthal & Sindeband, 1949), U (Daane & Baenziger, 1949) et enfin de Mo.

Bibliographie

- BERTAUT, F. & BLUM, P. (1949). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **229**, 666.
DAANE, A. & BAENZIGER, N. C. (1949). USAEC, Report ISC-53.
EHRlich, P. (1947). *Angew. Chem.* **59**, 163.
KIESSLING, R. (1947). *Acta chem. scand.* **1**, 893.
KIESSLING, R. (1949 *a*). *Acta chem. scand.* **3**, 90.
KIESSLING, R. (1949 *b*). *Acta chem. scand.* **3**, 595.
KIESSLING, R. (1949 *c*). *Acta chem. scand.* **3**, 603.
NORTON, J. T., BLUMENTHAL, H. & SINDEBAND, S. J. (1949). *J. Inst. Metals*, **1**, 749.
WEISS, G. (1946). *Ann. Chim. (Phys.)*, **1**, 446.

Acta Cryst. (1951). **4**, 72

The structure of hydroxyproline. BY J. ZUSSMAN, *Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England*

(Received 7 October 1950)

In a paper by Neuberger (1948) on the stereochemistry of amino-acids, it was suggested that an X-ray analysis of the crystal structure of naturally occurring hydroxyproline

would be of value. If the molecule were found to have the *trans* configuration, it would establish the configuration of the α carbon atom group relative to that of the other